



HAL
open science

Synthèse de polyhydroxyuréthanes biosourcés par extrusion réactive : élaboration de matériaux aux propriétés originales

Fiona Magliozzi

► **To cite this version:**

Fiona Magliozzi. Synthèse de polyhydroxyuréthanes biosourcés par extrusion réactive : élaboration de matériaux aux propriétés originales. Polymères. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0290 . tel-02890242

HAL Id: tel-02890242

<https://theses.hal.science/tel-02890242>

Submitted on 6 Jul 2020

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.

THÈSE PRESENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : Polymères

Par Fiona MAGLIOZZI

**Synthèse de polyhydroxyuréthanes biosourcés par extrusion
réactive : élaboration de matériaux aux propriétés originales**

**Bio-based polyhydroxyurethanes synthesized through reactive extrusion: application to
materials with specific features**

Sous la direction de : Pr Henri CRAMAIL

Co-encadrant : Dr Etienne GRAU

Soutenue le 9 décembre 2019

Devant la commission d'examen formée de :

M. Sylvain CAILLOL	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M. Christophe DETREMBLEUR	Directeur de recherche, FNRS	Rapporteur
M. Sébastien LECOMMANDOUX	Professeur, Bordeaux INP	Président
Mme Sophie GUILLAUME	Directrice de recherche, CNRS	Examinatrice
M. Damien MONTARNAL	Chargé de recherche, CNRS	Examineur
M. Guillaume CHOLLET	Docteur, ITERG	Examineur
M. Henri CRAMAIL	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. Étienne GRAU	Maître de conférences, Université de Bordeaux	Co-encadrant

A mes grands-parents,

REMERCIEMENTS

Les travaux de thèses réalisés au cours de ces 3 années sont le fruit de nombreux échanges, collaborations, et discussions avec de nombreuses personnes, sans lesquelles ce projet n'aurait pu voir le jour.

Tout d'abord je tiens à remercier M. Christophe Detrembleur, directeur de recherche eu FNRS ainsi que M. Sylvain Caillol, directeur de recherche au CNRS pour avoir accepté de juger mes travaux et d'en avoir été les rapporteurs. Par ailleurs, je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M. Sébastien Lecommandoux, Professeur à l'université de Bordeaux et directeur du LCPO, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. De plus, je voudrais remercier Mme. Sophie Guillaume, également directrice de recherche au CNRS et M. Damien Montarnal, chargé de recherche au CNRS, d'avoir pris part à mon jury de thèse. Enfin, un grand merci également à Guillaume Chollet, représentant l'ITERG à la fois pour avoir participer au jury ainsi que pour son suivi pendant tout le déroulement de ma thèse.

De plus, je voudrais adresser ma reconnaissance aux financeurs de ce projet, l'ITERG (Centre technique et industriel des corps gras) et la région Nouvelle Aquitaine, sans qui cette thèse n'aurait pu voir le jour.

Je voudrais également remercier l'ensemble du personnel administratif du LCPO, Claude, Corinne, Dominique, Séverine, Ellena qui veillent au bon fonctionnement du laboratoire au quotidien.

De plus je voudrais adresser un grand merci à l'ensemble du personnel technique du LCPO, en commençant par Anne-Laure pour la RMN, merci pour ta confiance et ta patience pour répondre à toutes mes interrogations ! Merci également à Amélie pour la SEC, je crois que tu dois être celle que j'ai le plus embêtée avec mes doutes et mes questions, encore merci pour ton aide. Merci à Cédric Le Coz pour les analyses thermomécaniques, Loïc pour la gestion des produits et tous les petits tracas du quotidien au laboratoire.

Je tiens également à remercier des personnes extérieures au LCPO qui m'ont apporté une aide très précieuse pour différentes analyses comme Brice Kauffmann de l'IECB pour les analyses DRX, Christelle Absalon et Cybille Rossy pour les analyses MALDI et HR-MAS respectivement, au sein du CESAMO. Merci également à Monsieur Cédric Lebot pour nos discussions sur les modèles de mécanique des fluides. Je voudrais également remercier tout particulièrement, Damien de nous avoir reçus dans son laboratoire à Lyon, pour nos longues analyses sur le rhéomètre, ainsi que pour tout le temps passé à s'occuper de nous.

Par ailleurs, tous nos échanges ont toujours été pour moi grandement formateurs, j'ai énormément appris sur le comportement et caractérisation des matériaux grâce à son aide et son savoir.

J'adresse également ma sincère reconnaissance à Henri, qui m'a fait confiance pour mener à bien ce projet. J'ai toujours eu peur de ne pas être à la hauteur et de décevoir, mais la confiance ainsi placée en moi a été le moteur de ma motivation pendant ces trois années. Merci également de m'avoir laissé cette liberté de poursuivre sans contraintes ni sans limites les axes de recherches amorcés parfois un peu de manière fortuite, c'était vraiment très stimulant intellectuellement, et j'ai pu réellement m'épanouir à travers ces différents sous-projets. Enfin, je vous remercie également de m'avoir permis de présenter mon travail dans de nombreux congrès nationaux et internationaux, ainsi qu'au travers de publications scientifiques.

Un très grand merci à Etienne qui a su toujours me guider. Je crois qu'en bonne émule d'Océane j'ai certainement dû frapper à sa porte un bon millier de fois, mais il a toujours su prendre le temps de m'écouter et de me rassurer, en effaçant mes doutes et mes problèmes et en renforçant ma confiance en moi. Comme le disait Océane et comme tu le dis aussi souvent, tu as parfois des idées certes « cheloues », mais aujourd'hui je suis assez fière de d'avoir pu te montrer que la plupart de tes idées fonctionnent quand on y est met toute l'énergie nécessaire, et la preuve est que sinon je n'aurais même pas la moitié des résultats ma thèse.

Je souhaiterai par ailleurs adresser mes remerciements à Thomas Vidil pour son aide sur différents sujets, allant de la bibliographie à la caractérisation thermomécanique des matériaux.

Je tiens également à remercier monsieur Christophe Schatz pour m'avoir prise en stage de fin d'étude au sein de l'équipe 3 du LCOP, de m'avoir ainsi donné goût à la recherche et enseigné la rigueur scientifique. J'ai grâce à lui acquis des compétences d'organisation, de planification et d'analyse qui m'ont beaucoup servi pendant ma thèse.

Je voudrais aussi souligner l'implication exemplaire de mon stagiaire Arthur Scali (alias l'homme aux mille paires de chaussures) qui a fait un travail remarquable pendant 6 mois et même bien au-delà lorsque j'en avais besoin. Bravo pour ta rigueur et ta motivation, sans toi ces mémoires de forme n'auraient pas été aussi performants !

J'adresse également ma plus grande reconnaissance à ceux qui pendant ces trois années m'ont donné envie de me lever le matin, ceux qui font du LCPO une vraie famille ; tous les amis Martin (Barouin), Christopher, Jérémy, Anne, Stéphanie, Jessie, Jérémy, Manon, Flo B,

Florian A, Coralie, Pierre L, Tim, Martin F, Boris, Jamie, Michèle, Esra, Marie R, Victor, Guillaume, Cindy, Lauriane, Alizée, Solène, Ariana, Nicoletta, Hanaé, Valentin, David, Wafa, Erwan, Peter, Amélie, Thaïssa...

Mais également les plus anciens, QP, PL, Hélène, Etienne, Leïla, Laura, Rosine, Gaëlle, Ariane, Louis, Quentin S, Berto, Cédric et sans oublier mon modèle Océane, qui m'a beaucoup appris et impressionnée par son travail. Durant tes travaux de thèse tu as mi la barre très haut et pendant ces trois années ma motivation a été de donner la meilleure suite possible à ton travail. Merci pour tous tes conseils, tu as toujours été là même depuis la Normandie lorsque j'en avais besoin !

Sans oublier mes anciennes camarades de stage Aliénor et Jessica qui m'ont fait aimer le LCPO dès le départ ! Merci pour ces moments inoubliables.

Une mention toute spéciale pour mes sauveurs, Pauline, Péroline, Léa et Nicolas, ceux sans qui je ne serais jamais arrivée au bout. Je ne trouverai jamais assez de mots pour dire comment je vous dois tout. Merci infiniment d'avoir toujours été là, et pour votre motivation sans faille, aussi bien dans le sport que les soirées et autres divertissements :D #teamtriathlon, #teamKB, #teampausegoûter, #JPP #Baladez-vous #Parcelle, #Poke, #N1-36, #Saboteurs #Onenagros !

Et surtout => Code A22 <= <3

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Véro, Vincent, Francine et Patrick, Emma et Seb pour leur soutien et leurs encouragements, dans le travail comme dans le sport ! Merci de m'avoir presque adoptée et jamais oubliée, quelle que soit la situation. Merci pour l'intérêt que vous avez toujours porté à mon travail ; grâce à vous j'ai vraiment pu travailler dans les meilleures conditions et je vous dois énormément.

Enfin, un merci tout particulier aux Nous<3, cette équipe de génies qui depuis les années lycée m'a toujours poussée vers l'excellence (et ce malgré nos super notes en élec Arthur^^). Plus de 11 années qu'on se connaît maintenant et jamais rien n'a changé et je vous en remercie, merci d'être ce que vous êtes et de m'avoir soutenue jusqu'au bout.

<3 Aurore, Elise, Anissa, Emie, Manon, Pauline, Camille, Guillaume, Damien, Arthur, Thibaut, Jordan, Elie, Maxime, Antoine, Nicolas, et bien sur mon petit Paule <3

Sans oublier un immense merci à ma famille, Papa, Maman et Jodie, pour qui mon travail a consisté à faire revenir des macarons à la vie mais qui m'ont toujours apporté soutien sans faille et malgré les hauts et les bas =). Un grand merci également à Tintin et Richard

et bien sur Cicy pour le soutien et le réconfort quand j'en ai eu vraiment besoin. Sans oublier Jade et Louis mes petits chimistes en herbe !

Enfin, je dédie ma dernière pensée à mes grands-parents, Jacqueline et Lucas, partis bien trop tôt mais je suis sûre que de là-haut, ils sont très fiers de leurs petits-enfants.

Synthèse de polyhydroxyuréthanes biosourcés par extrusion réactive : élaboration de matériaux aux propriétés originales

Résumé graphique

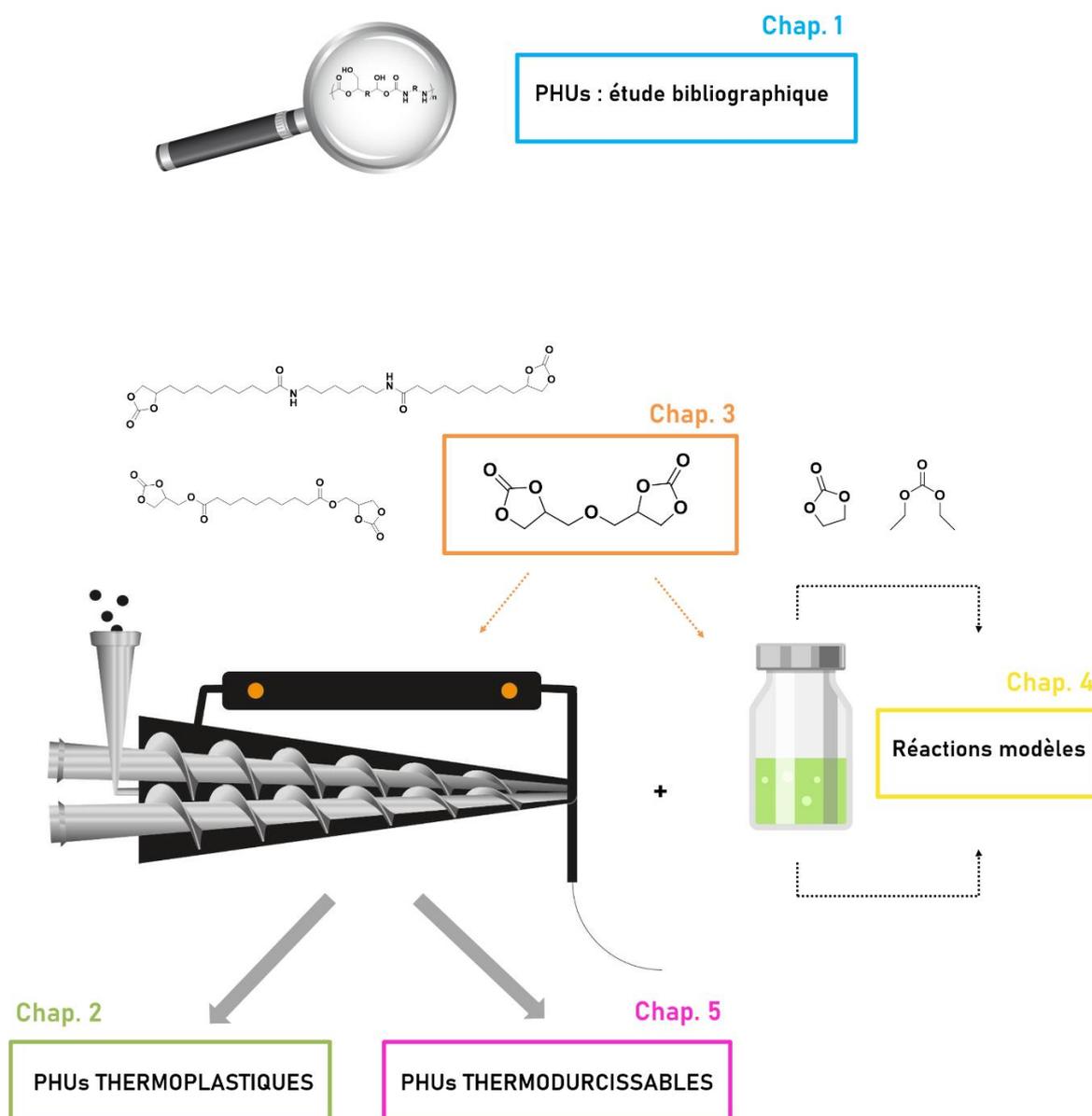


TABLE DE MATIÈRES

Liste des abréviations	11
Productions scientifiques	13
Introduction générale	14

Chapitre 1. Polyhydroxyuréthanes : des limitations de la synthèse en milieux dilués vers les procédés en masse et l'extrusion réactive

INTRODUCTION	22
I. Des Polyuréthanes aux Polyhydroxyuréthanes	23
1. Les PUs bio-sourcés	25
2. Les NIPUs : Non Isocyanates Poly(Uréthane)s	26
3. Les PHUs : Poly(HydroxyUréthane)s	29
II. Les limitations à la synthèse de PHUs	30
1. Constat : Les conséquences de ces limitations	30
2. Une des premières idées : l'importance de la stœchiométrie.....	32
3. Limitations liées à la réactivité des monomères et stratégies adoptées.....	34
a. Augmentation de la taille du cycle carbonate.....	34
b. Comparaison de la réactivité entre carbonate interne et externe.....	36
c. Catalyse.....	39
d. Activation chimique	41
e. Influence des paramètres extérieurs : Température, concentration et solvant.....	43
4. Limitations liées aux réactions secondaires.....	46
5. Limitations liées à la présence de liaisons hydrogènes.....	48
6. Stratégies diverses pour améliorer les propriétés thermomécaniques.....	49
a. Ajout de fonctions complémentaires à la fonction uréthane.....	49
b. Nano-séparation de phase.....	51
c. Stratégie du pré-polymère.....	52

d. Choix de l'amine : déterminant pour moduler les propriétés.....	54
e. Stratégies diverses	55
7. Limitations liées à l'implémentation.....	56
III. La polymérisation en masse : une stratégie qui s'impose.....	57
1. Polymérisation en masse pour la synthèse de PHUs thermoplastiques.....	57
2. Polymérisation en masse pour la synthèse de PHUs thermodurcissables.....	60
a. Les PHUs pour des applications d'adhésifs.....	61
b. Mousses.....	62
c. Réseaux reprocessables et auto-réparants.....	64
d. Matériaux intelligents, applications de haute technologies et réseaux divers.....	69
3. Nouvelles limitations émanant de la polymérisation en masse.....	71
IV. Le procédé d'extrusion réactive.....	74
1. Principe de l'extrusion réactive.....	74
a. De l'extrusion à l'extrusion réactive.....	74
b. L'extrusion réactive.....	75
c. Principaux avantages et inconvénients de l'extrusion réactive.....	76
2. Exemples d'application de l'extrusion réactive.....	79
a. Pour des systèmes divers.....	79
b. Pour des systèmes polymères.....	80
3. L'extrusion réactive pour la synthèse de PHUs.....	81
CONCLUSION.....	87
RÉFÉRENCES.....	88

Chapitre 2. Synthèse de Polyhydroxyuréthanes par extrusion réactive.

INTRODUCTION.....	103
I. Présentation de procédé d'extrusion réactive et de la mini-extrudeuse.....	104
II. Synthèse par extrusion de réactive de PHUs thermoplastique à partir du DGDC.....	106
1. Polymérisation par extrusion réactive du DGDC et caractérisation des PHUs.....	107
2. Comparaison avec les procédés classiques de mélangeage par agitation magnétique ou mécanique.....	111

3. Discussion autour de la détermination des masses molaires	113
III. Versatilité du procédé d'extrusion réactive : synthèse de PHUs à partir du Seb-bCC-ester et différentes diamines.....	114
1. Synthèse du Seb-bCC-ester.....	114
2. Polymérisation par extrusion réactive et caractérisation structurale des PHUs.....	115
3. Caractérisation thermique des PHUs et comparaison.....	117
IV. Extrusion réactive appliquée à des bisCC non-activés.....	120
1. Synthèse de l'Und-6DA-bisCC	120
2. Extrusion réactive pour la synthèse de PHUs à partir de l'Und-6DA-bisCC.....	122
3. Caractérisation thermique des PHUs synthétisés à partir de l'Und-6DA-bisCC.....	125
CONCLUSION	126
RÉFÉRENCES.....	128
ANNEXES	130

Chapitre 3. Étude de l'impact de la stéréochimie du glycérol sur les propriétés physicochimiques du dicarbonate de diglycérol et application à la synthèse de PHUs

INTRODUCTION	155
1. Généralités sur la synthèse du DGDC	155
2. Sous-produits et purification	156
3. Etat de l'art de la synthèse du DGDC et son utilisation dans la synthèse de PHUs...	157
4. Curiosités	159
5. Modification du protocole de purification.....	160
II. Caractérisation des deux formes cristallines.....	162
1. Caractérisation structurale.....	162
2. Propriétés thermiques et diagrammes de phase	168
III. Protocole de séparation	174
1. Recristallisation à froid	175
2. Méthode du « bon / mauvais » solvant.....	177
IV. Application à la synthèse de PHUs.....	179

1. Étude de la réactivité : réactions modèles.....	179
2. Synthèse de PHUs	180
CONCLUSION.....	184
RÉFÉRENCES	185
ANNEXES	186

Chapitre 4. Réactions modèles hors extrudeuse : réactions secondaires et liaisons hydrogène

INTRODUCTION	197
I. Mise en évidence de la formation d'urée et des paramètres influents	198
1. La formation d'urée dans les systèmes PHUs : rappels concernant la littérature	198
2. Synthèse et caractérisation d'un polymère témoin	201
3. Réactions modèles hors extrudeuse et étude cinétique	204
a. A partir du DGDC	204
b. A partir de carbonates monofonctionnels	209
i. Mono-carbonate Cyclique : le carbonate d'éthylène (CE)	209
ii. Mono-carbonate linéaire : le carbonate de diéthyle	210
c. A partir du Seb-bCC-ester	211
d. A partir d'amines secondaires	215
4. Stabilité temporelle et thermique des PHUs envers la formation d'urée	217
a. Suivi cinétique de la stabilité thermique de PHUs sans excès d'amine.....	217
b. Suivi cinétique de la stabilité thermique de PHUs en présence d'excès d'amine	221
5. Aparté. Une autre réaction parallèle : la transuréthanisation.....	224
II. Mise en évidence de la présence de liaisons Hydrogène dans les PHUs	228
1. Synthèse et caractérisation de la molécule modèle et choix du solvant.....	229
2. Influence de la concentration.....	231
3. Influence de la concentration et de la température	233
4. Validation en conditions de solvant apolaire et anhydre	235
a. Caractérisation de HU-m dans le TCE et gamme d'échantillon	236
b. Résultats des analyses RMN ¹ H en température et à différentes concentrations.....	237

CONCLUSION.....	243
RÉFÉRENCES	244
ANNEXES.....	246

Chapitre 5. Synthèse par extrusion réactive et caractérisation de systèmes polyhydroxyuréthanes réticulés

INTRODUCTION	260
I. Étude préliminaire.....	260
1. PHUs réticulés synthétisés à partir du DGDC et de la TAEA.....	260
2. PHUs réticulés synthétisés à partir du DGDC, de la TAEA et de la TMAEA.....	267
II. Définition et caractérisation de la gamme de PHUs étudiée.....	269
1. Synthèse de la série de PHUs et optimisation du procédé.....	270
a. Suivi de la réticulation par rhéologie.....	270
b. Quantification de la différence de réactivité entre les deux triamines.....	271
c. Optimisation du temps de cuisson par DSC et IRTF.....	274
2. Caractérisation structurale et thermique des réseaux PHUs.....	276
3. Stabilité des PHUs dans l'eau et à l'air	279
a. Influence de l'air.....	279
b. Comportement des PHUs dans l'eau.....	280
III. Propriété de mémoire de forme : théorie et caractérisation.....	286
1. Théorie, principe et mise en lumière bibliographique.....	286
a. Principe de la propriété de mémoire de forme.....	286
b. Les matériaux polymères à mémoire de forme thermosensibles	288
i. Propriété de mémoire de forme dans des mélanges et divers copolymères.....	289
ii. Propriétés de mémoire de forme dans les PUs.....	290
iii. Propriétés de mémoire de forme dans les PHUs.....	291
c. Caractérisation de la propriété de mémoire de forme.....	291
2. Protocole de caractérisation de la gamme de PHUs.....	293

a. Principe de la méthode.....	293
b. Protocole optimisé.....	294
3. Résultats pour la gamme principale DGDC.....	297
a. Mise en évidence : caractérisation qualitative.....	297
b. caractérisation quantitative.....	298
4. Synthèse de deux nouvelles gammes de PHUs.....	312
IV. Perspective : vers des réseaux recyclables.....	315
1. Le concept de vitrimère : rappels.....	315
2. Protocole de remise en forme.....	316
3. Résultats.....	316
CONCLUSION.....	321
RÉFÉRENCES.....	322
ANNEXES.....	325
Conclusion générale.....	329
Matériels et méthodes.....	333

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Techniques analytiques.

ATG. Analyse Thermogravimétrique

ATG-MS. Analyse Thermogravimétrique couplée d'une analyse par spectrométrie de masse

COSY. Spectroscopie de corrélation ^1H - ^1H ("Correlation spectroscopy »)

DSC. Calorimétrie différentielle à balayage

MALDI. Désorption Ionisation par impact laser assistée par matrice (« Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation »)

HMBC. « Heteronuclear multiple bond correlation »

HR-MAS NMR. Résonance magnétique nucléaire haute résolution par rotation à l'angle magique ("High-resolution magic angle spinning nuclear magnetic resonance").

HSQC. Spectroscopie de corrélation ^1H - ^{13}C ("Heteronuclear multiple bond correlation")

IRTF. Infrarouge à transformée de Fourier

RMN. Résonance magnétique nucléaire

SEC. Chromatographie d'exclusion stérique

Produits Chimiques.

4DA. 1,4-diaminobutane

6DA. 1,6-diaminohexane (ou hexaméthylène diamine)

10DA. 1,10-diaminodécane

12DA. 1,12-diaminododécane

BisCC. Bis carbonate cyclique

CDCl_3 . Chloroforme deutéré

CH_2Cl_2 . Dichlorométhane (DCM)

D_2O . Oxyde de deutérium

DBTL. Dilaurate de dibutylétain

DGDC. Carbonate de diglycérol

DMC. Carbonate de diméthyle

DMF. N,N-Diméthylformamide

DMSO. Diméthylsulfoxyde

DMSO- d_6 . Diméthylsulfoxyde deutéré

HFIP. 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol

IPDA. Isophorone diamine

L-Lysine. Acide 2,6-diaminohexanoïque

m-CPBA. Acide métachloroperbenzoïque

m-xylylène DA. Méta xylylènediamine.

MeOH. Méthanol

NIPU. Polyuréthane sans isocyanate (« Non Isocyanate Polyurethane »)

PCL. Poly(caprolactone)

PEBD. Polyéthylène basse densité

PHU. Polyhydroxyuréthane

PLA. Poly(acide lactique)

PU. Polyuréthane.

Seb-bCC-ester. Bis-carbonate cyclique synthétisé à partir du chlorure de sébacoyl, activé ester.

TAEA. Tris[2-aminoethyl]amine

TBaBr. Bromure de tétra-n-butylammonium

TCE. 1,1,2,2-Tétrachloroéthane

TCE-d2. 1,1,2,2-Tétrachloroéthane deutéré

THF. Tétrahydrofurane

TMAEA. Tris[2-(methylamino)ethyl]amine

Und-6DA-bisCC. Bis carbonate cyclique synthétisé à partir du l'undecenoate de méthyle et de la 6DA.

Termes relatifs à la caractérisation des polymères.

D. Dispersité. $D = M_w/M_n$

M_n. Masse molaire moyenne en nombre

M_w. Masse molaire moyenne en masse

T_{d5%}. Température jusqu'à laquelle moins de 5% de la masse a été perdue

T_m. Température de fusion des zones cristallines

T_g. Température de transition vitreuse

Divers.

ΔP. Perte de charge

MFI. Indice d'écoulement (« Melt Flow Index »)

RPM. Tours par Minutes. (« Rounds per minutes »)

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

2016 - 2019

PUBLICATIONS

Magliozzi, F.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Benefit of the Reactive Extrusion in the Course of Polyhydroxyurethanes Synthesis by Aminolysis of Cyclic Carbonates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019.

COMMUNICATIONS

Posters

F. Magliozzi, G. Chollet, E. Grau, H. Cramail, *Synthèse de polyuréthanes bio-sourcés et sans isocyanates par extrusion réactive.*

- 20^{ème} Journée de l'école Doctorale des Sciences Chimiques (EDSC), Talence, France, April 24, 2018
- BPC2018, Bordeaux, France, 28-31 Mai, 2018

Communications orales

F. Magliozzi, E. Grau, H. Cramail, G. Chollet. *Synthèse de polyuréthanes bio-sourcés et sans isocyanates par extrusion réactive.*

- GFP SUD OUEST, Guéthary, France, 5-6 April, 2018
- MACRO 2018, Cairns, Australie, 1-5 Juillet, 2018
- JEPO 2018, Gif sur Yvette, France, 23-28 Septembre, 2018
- "10th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry", Karlsruhe, Allemagne, 17 Mars, 2019
- ISGC2019, La Rochelle, 13-17 mai 2019

DISTINCTIONS

- Prix Jean Marc Jey, Catégorie thèse, Pôle Développement Durable et Responsabilité Sociétale (DDRS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Biologie et Physique (ENSCBP)

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les polymères représentent aujourd'hui une classe de matériaux incontournable, que l'on retrouve dans différents domaines et pour des applications très diverses, couvrant les secteurs de l'emballage, du textile, de l'automobile, de la construction, de l'aéronautique, du médical, des sports et loisirs, etc... De fait, à l'heure actuelle, la dépendance de l'industrie chimique envers les ressources fossiles est considérable. En exemple, la matière première nécessaire à la production de 'plastiques' revient à 7 % des ressources pétrolières extraites sur une année.¹ Face à l'épuisement, à terme, de ces ressources fossiles et aux fluctuations régulières du prix du baril, un des enjeux est aujourd'hui de réduire l'utilisation du pétrole, en se tournant vers des alternatives plus durables. Dans cette optique, la biomasse apparaît comme une ressource renouvelable d'intérêt car le renouvellement du carbone produit se compte seulement en dizaines d'années, contre plusieurs milliers d'années pour le carbone d'origine fossile.²

Parmi les grandes familles de polymères, les Polyuréthanes (PUs), utilisés sous la forme de thermoplastiques ou thermodurs, représentent une classe toujours en forte croissance et ces derniers sont considérés comme des matériaux de « spécialité ». On les retrouve principalement sous la forme de mousses rigides et flexibles, mais également comme élastomères thermoplastiques, dans les formulations de certaines peintures, d'adhésifs et de revêtements. Selon les chiffres fournis par Plastic Europe, la production de PUs a avoisiné les 4 millions de tonnes en 2017.³ Les PUs sont classiquement obtenus par polyaddition de poly(alcool)s et poly(isocyanate)s. Cette réaction est extrêmement compétitive à l'échelle industrielle et l'emploi de catalyseurs spécifiques la rendent extrêmement sélective et efficace.⁴ Les poly(isocyanate)s impliqués peuvent présenter des structures de type aromatique, aliphatique ou polycyclique. Les polyols généralement employés sont de type polyéther ou polyester et leur grande diversité conduit à une large palette de propriétés possibles pour les PUs, conférant à ces derniers une adaptabilité pour de nombreuses applications. Néanmoins, les isocyanates sont des composés hautement toxiques, cancérigènes et produits à partir du phosgène, un gaz inodore et mortel. La mise en place de réglementations visant une meilleure protection de l'Homme et de l'environnement (REACH en Europe) ainsi que la demande forte des consommateurs incite les grands groupes chimiques à travailler sur des solutions, alternatives à l'emploi de ces composés, plus durables.

Depuis plusieurs années, la recherche s'intensifie dans le développement de voies de synthèse de PUs sans isocyanates, communément appelés NIPUs, pour 'Non-Isocyanate PolyUrethanes'. Parmi ces voies de synthèse possibles, la polyaddition entre polycarbonates cycliques et polyamines est la plus étudiée. L'aminolyse des carbonates cycliques conduit à la formation de Polyhydroxyuréthanes (PHUs), ainsi dénommés en raison de l'apparition de groupements hydroxyle (primaire ou secondaire) sur la chaîne principale, résultant de l'ouverture des cycles carbonate. Cette chimie, travaillée depuis de nombreuses années n'est pas encore industrialisable, faute de performances suffisantes pour les systèmes polymères obtenus et la difficulté d'adaptabilité des procédés de synthèse à l'échelle industrielle. Ces performances insuffisantes sont en général liées à une cinétique relativement lente, des conversions en fonctions réactives rarement totales et l'occurrence de réactions secondaires, qui empêchent l'obtention de masses molaires moyennes élevées dans des temps courts, acceptables à l'échelle industrielle. Cette cinétique lente est en particulier observée dans le cas des carbonates cycliques à 5 chaînons (5CCs) ; ces composés qui présentent l'avantage de pouvoir être obtenus à partir de précurseurs biosourcés par fixation de CO_2 ,^{5,6} sont caractérisés par une réactivité modérée due à une grande stabilité du cycle. Afin de pallier ces limitations, les auteurs ont œuvré suivant différentes stratégies allant de la catalyse de polymérisation, à l'optimisation du procédé de synthèse (température, concentration, dispositif de mélange...) en passant par l'activation chimique des carbonates.

Cependant, quels que soient les résultats obtenus par ces méthodes, l'industrialisation de cette chimie suppose un procédé de polymérisation en masse ; en effet, les solvants couramment employés dans les synthèses de PHUs à l'échelle du laboratoire sont souvent problématiques car ils sont caractérisés par de hauts points d'ébullition et présentent une certaine toxicité. Ainsi, avec l'objectif d'évaluer l'impact de systèmes de mélangeage performants dans cette chimie des NIPUs en masse, ces travaux de thèse portent sur l'évaluation du bénéfice que peut apporter le procédé d'extrusion réactive.

Ce projet de thèse a ainsi été mené au Laboratoire de Chimie des Polymères organiques (LCPO), et cofinancé par le Centre Technique Industriel des Huiles et Corps Gras (ITERG) et la région Nouvelle Aquitaine.

Ce manuscrit est divisé en 5 chapitres. Le premier chapitre détaille à travers une étude bibliographique les différentes limitations recensées dans la synthèse des PHUs et les principaux freins à son industrialisation. Ainsi, dans une première partie sont explicitées les différentes conséquences de ces limitations observées sur les PHUs synthétisés, en particulier par des procédés en solvant. En parallèle, l'éventail de stratégies mises en œuvre par les

auteurs pour y remédier ou les contourner sont discutées. Dans une seconde partie, les nouvelles limitations et problématiques inhérentes à la polymérisation en masse de polycarbonates cycliques et polyamines sont mises en avant, en corrélation avec les méthodes recensées dans la littérature pour y remédier. Finalement, l'extrusion ainsi que le procédé d'extrusion réactive sont présentés, en détaillant avantages et inconvénients de cette technique.

Le second chapitre présente la synthèse par extrusion réactive ainsi que la caractérisation de systèmes PHUs thermoplastiques. En poursuivant les travaux d'Océane Lamarzelle,⁷ la stratégie d'activation chimique de 5CCs a été sélectionnée pour répondre au problème de faible réactivité de ces monomères. Ainsi, deux bisCC 'activé ester et éther' sont testés en polymérisation par extrusion réactive, en présence de différentes diamines. Ces deux monomères sont synthétisés à partir de précurseurs biosourcés que sont le diglycérol et le carbonate de glycérol. Ensuite, le procédé d'extrusion réactive est évalué sur des bisCCs non-activités, comportant de surcroît des liens amide. Ce chapitre comporte également un court aparté détaillant la compréhension du procédé d'extrusion réactive dans le cas de la mini extrudeuse de laboratoire fonctionnant avec un canal de recirculation. En particulier, la mesure de la perte de charge et son lien avec la viscosité du matériau en circulation sont discutés.

Le troisième chapitre décrit l'étude spécifiquement menée autour d'un bisCC particulier : le dicarbonate de diglycérol (DGDC), précédemment étudié pour la synthèse de PHUs.⁸⁻¹¹ Une attention particulière portée sur son mode de purification a permis de développer un protocole de séparation des isomères de ce composé, lesquels ont été caractérisés par différentes techniques et comparés dans la polyaddition avec plusieurs diamines.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit est divisé en deux volets. Par une série de réactions modèles conduites hors extrudeuse, la première partie se concentre sur la mise en évidence de la formation de motifs urée lors de l'aminolyse de carbonates cycliques. En effet, l'occurrence des réactions secondaires comme la formation d'urée ou d'amide sont souvent tenues responsables des faibles masses molaires obtenues pour les PHUs. Après une caractérisation précise de la fonction urée par différentes méthodes analytiques, l'étude présentée vise à définir les conditions propices à l'apparition de cette réaction secondaire et ainsi les précautions à prendre pour l'éviter. La deuxième s'applique à la mise en évidence de la présence des liaisons hydrogène dans les systèmes PHUs, ainsi qu'à la détermination de leur nature et de leur force. Par la gêne stérique qu'elles créent, ces interactions sont également suspectées d'être à l'origine des conversions incomplètes en fonctions réactives.

Enfin, le chapitre 5 propose d'appliquer l'extrusion réactive à la synthèse de PHUs thermodurcissables. En utilisant à nouveau le DGDC ainsi que différentes proportions de deux triamines, une gamme de 5 PHUs ont été synthétisés et les propriétés de mémoire de forme de ces matériaux évaluées.

RÉFÉRENCES

- (1) Mülhaupt, R. Green Polymer Chemistry and Bio-Based Plastics: Dreams and Reality. *Macromol. Chem. Phys.* 2013, *214* (2), 159–174.
- (2) Okkerse, C.; Bekkum, H. Van. From Fossil to Green. 1999, No. April, 107–114.
- (3) PlasticsEurope. The Facts 2018. *PlasticsEurope* 2018.
- (4) Engels, H. W.; Pirkel, H. G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013, *52* (36), 9422–9441.
- (5) Gennen, S.; Grignard, B.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. CO₂-Sourced Non-Isocyanate Poly(Urethane)s with PH-Sensitive Imine Linkages. *Adv. Synth. Catal.* 2019, *361* (2), 355–365.
- (6) Gennen, S.; Grignard, B.; Tassaing, T.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. CO₂-Sourced α -Alkylidene Cyclic Carbonates: A Step Forward in the Quest for Functional Regioregular Poly(Urethane)s and Poly(Carbonate)s. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, *56* (35), 10394–10398.
- (7) Lamarzelle, O.; Durand, P.-L.; Grau, E.; Chollet, G.; Wirocius, A.-L.; Cramail, H. Activated Lipidic Cyclic Carbonates for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* 2016, *7* (7), 1439–1451.
- (8) Tryznowski, M.; Wierska, A.; Zołek-Tryznowska, Z.; Gołofit, T.; Parzuchowski, P. G. Facile Route to Multigram Synthesis of Environmentally Friendly Non-Isocyanate Polyurethanes. *Polymer (Guildf)*. 2015, *80*, 228–236.
- (9) Van Velthoven, J. L. J.; Gootjes, L.; Van Es, D. S.; Noordover, B. A. J.; Meuldijk, J. Poly(Hydroxy Urethane)s Based on Renewable Diglycerol Dicarboxylate. *Eur. Polym. J.* 2015, *70*, 125–135.
- (10) Bossion, A.; Aguirresarobe, R. H.; Irusta, L.; Taton, D.; Cramail, H.; Grau, E.; Mecerreyes, D.; Su, C.; Liu, G.; Müller, A. J.; et al. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(Hydroxyurea-Urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* 2018, *51* (15), 5556–5566.
- (11) Schimpf, V.; Max, J. B.; Stolz, B.; Heck, B.; Mülhaupt, R. Semicrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes as Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers and Their Use in 3D Printing by Fused Filament Fabrication. *Macromolecules* 2019, *52* (1), 320–331.

Chapitre 1.

Polyhydroxyuréthanes :
des limitations de la synthèse en milieu
dilués vers les procédés en masse et
l'extrusion réactive



Chapitre 1. Polyhydroxyuréthanes : des limitations de la synthèse en milieu dilué vers les procédés en masse et l'extrusion réactive

INTRODUCTION	22
I. Des Polyuréthanes aux Polyhydroxyuréthanes	23
1. Les PUs bio-sourcés	25
2. Les NIPUs : Non Isocyanates PolyUréthanes.....	26
3. Les PHUs : PolyHydroxyUréthanes	29
II. Les limitations à la synthèse de PHUs	30
1. Constat : Les conséquences de ces limitations	30
2. Une des premières idées : l'importance de la stœchiométrie	32
3. Limitations liées à la réactivité des monomères et stratégies adoptées.....	34
a. Augmentation de la taille du cycle carbonate	34
b. Comparaison de la réactivité entre carbonate interne et externe	36
c. Catalyse	39
d. Activation chimique	41
e. Influence des paramètres extérieurs : Température, concentration et solvant.....	43
4. Limitations liées aux réactions secondaires.....	46
5. Limitations liées à la présence de liaisons hydrogènes	48
6. Stratégies diverses pour améliorer les propriétés thermomécaniques.....	49
a. Ajout de fonctions complémentaires à la fonction uréthane	49
b. Nano-séparation de phase	51
c. Stratégie du pré-polymère.....	52
d. Choix de l'amine : déterminant pour moduler les propriétés.....	54
e. Stratégies diverses.....	55
7. Limitations liées à l'implémentation	56
III. La polymérisation en masse : une stratégie qui s'impose	57
1. Polymérisation en masse pour la synthèse de PHUs thermoplastiques.....	57
2. Polymérisation en masse pour la synthèse de PHUs thermodurcissables	60
a. Les PHUs pour des applications d'adhésifs.....	61
b. Mousses.....	62
c. Réseaux <i>reprocessables</i> et auto-réparants	64

d. Matériaux intelligents, systèmes pour des applications de haute technologies et réseaux divers.....	69
3. Nouvelles limitations émanant de la polymérisation en masse : résumé, stratégies et perspectives.....	71
IV. Le procédé d'extrusion réactive.....	74
1. Principe de l'extrusion réactive.....	74
a. De l'extrusion à l'extrusion réactive.....	74
b. L'extrusion réactive.....	75
c. Principaux avantages et inconvénients de l'extrusion réactive.....	76
2. Exemples d'application de l'extrusion réactive.....	79
a. Pour des systèmes divers.....	79
b. Pour des systèmes polymères.....	80
3. L'extrusion réactive pour la synthèse de PHUs.....	81
CONCLUSION.....	87
RÉFÉRENCES.....	88

Chapitre 1. Synthèse des Polyhydroxyuréthanes : des limitations vers le procédé d'extrusion réactive

INTRODUCTION

En 2017, selon *Plastic Europe*, la production mondiale de 'plastiques' a avoisiné les 350 millions de tonnes, avec une contribution de 18,5 % pour le continent européen.¹ L'ensemble de cette production consomme 7 % des ressources pétrolières extraites sur une année² (sans compter l'énergie nécessaire à la fabrication de ces matériaux). Ces plastiques sont employés dans de nombreux domaines comme l'automobile, le bâtiment, les sports et loisirs, l'agriculture, avec une part majeure pour l'emballage. Ce dernier secteur représente plus de 39 % de la consommation des plastiques sur une demande totale de 51,2 millions de tonnes, soit près de 20 millions de tonnes produites chaque année pour le conditionnement de nos produits. Le terme générique de « plastiques » très largement utilisé dans le langage courant, rassemble tous les matériaux fabriqués à partir de polymères, englobant aussi bien les polymères dits thermoplastiques, et ceux qualifiés de thermodurcissables. Parmi les polymères les plus représentés sur le marché des plastiques, se retrouvent en tête de liste le Polypropylène (PP), les Polyéthylènes basse et haute densités (PEBD et PEHD), le Poly(chlorure de vinyle) (PVC), suivis par les Polyuréthanes (PU), juste devant le Poly(téréphtalate d'éthylène), connu sous l'acronyme PET. Depuis leur découverte dans les années 1930 par le célèbre chimiste allemand Otto Bayer³, la production de PU n'a fait qu'augmenter, pour atteindre en 2017 près de 4 millions de tonnes en Europe, soit 7,7 % de la demande totale en polymères. Cette exploitation exponentielle des PUs s'explique par la diversité des applications dans lesquelles les PUs sont employés : des adhésifs aux peintures et élastomères, en passant par les mousses (souples et rigides), lesquelles représentent plus de 68 % du marché des PUs⁴. Industriellement, les PUs sont fabriqués par polyaddition de polyols sur des poly(isocyanate)s⁵ comme schématisé en Figure 1. Ces derniers, hautement toxiques, sont produits à partir du phosgène, un gaz mortel.

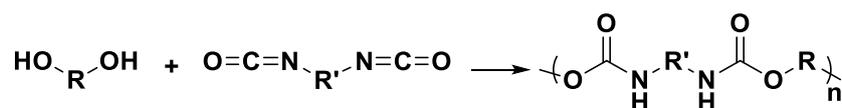


Figure 1. Voie industrielle classique de synthèse des Polyuréthanes

A cela s'ajoute le caractère pétro-sourcé des réactifs utilisés, qu'il s'agisse des isocyanates ou des alcools, même si, à l'heure actuelle, de nombreux efforts sont à souligner en matière de substitution des alcools pétro-sourcés par des analogues bio-sourcés.^{6,7} Aujourd'hui, la raréfaction des ressources fossiles combinée à la mise en place de la réglementation REACH, qui impose aux industries de trouver des alternatives inoffensives pour l'Homme et l'environnement aux composés chimiques et aux procédés dangereux, représente un obstacle majeur à la pérennité de la chimie polyols – isocyanates pour la synthèse des PUs et ouvre la voie à des alternatives 'plus vertes'. Parmi ces dernières, la plus étudiée aujourd'hui est la polyaddition entre polycarbonates cycliques et polyamines, conduisant à l'obtention de Poly(Hydroxyuréthane)s, PHUs.

Après une rapide introduction détaillant l'évolution des méthodes de synthèse des PUs, la première partie de ce chapitre sera dédiée à la description des caractéristiques de la chimie des PHUs et des limitations qui lui sont inhérentes. Les différentes stratégies imaginées pour remédier à ces limitations seront détaillées. Dans un second temps, l'étude sera centrée sur la polymérisation en masse, appliquée à la fois à la synthèse de PHUs thermoplastiques et thermodurcissables, soulignant de nouvelles limitations et contraintes à prendre en compte. Enfin, la dernière partie de ce chapitre bibliographique détaillera la technique et l'historique du procédé d'extrusion réactive. L'accent sera mis sur ses avantages et inconvénients, en terminant par les prémices de son application possible dans l'élaboration des PHUs.

I. Des Polyuréthanes aux Polyhydroxyuréthanes

Les Polyuréthanes, aussi connus aujourd'hui sous les acronymes PU, PUR ou encore TPU pour les polyuréthanes thermoplastiques, ont vu le jour dans les années 1930. Grâce à leurs propriétés mécaniques remarquables, les PUs se sont imposés dans divers domaines d'application, si bien que nous les côtoyons quotidiennement dans les mousses de matelas, les sièges de voitures, certaines peintures, ou encore les semelles de chaussures, pour ne citer que ces seuls exemples (Figure 2). Actuellement, la synthèse de ces polymères résulte de la polyaddition entre des poly(isocyanate)s et polyols (Figure 1). Ces isocyanates sont aujourd'hui pointés du doigt en raison de leur très haute et incontestable toxicité, ajoutée à celle de leur précurseur, le phosgène. Pour rappel, le phosgène est un gaz mortel, classé parmi les armes de guerre et gaz de combat. Combiné au dichlore, il forme une vague gazeuse meurtrière ; des milliers de victimes ont ainsi été gazées durant la Première Guerre mondiale. De plus, des études ont montré que les isocyanates dans nos matelas ou nos

peintures, présents à l'état de traces, représentent des allergènes non négligeables pour l'Homme. A cela s'ajoute un danger majeur pour l'environnement ainsi que pour l'ensemble du personnel travaillant dans les usines de fabrications des PUs, mais aussi dans celles de production des précurseurs.⁸ En mémoire de tous les acteurs de la chimie des PUs, le dramatique accident de Bhopal en Inde (1984), ayant fait 6495 victimes (selon les chiffres officiels), suite à l'échappement de 40 tonnes d'isocyanate de méthyle d'une usine de pesticides.^{9,10} De fait, l'enjeu majeur aujourd'hui pour cette industrie colossale est le remplacement des isocyanates toxiques par des réactifs moins dangereux, comme le préconise la réglementation REACH.

Cependant, face aux enjeux environnementaux et économiques de demain le défi est aussi de substituer l'ensemble de ces réactifs issus de ressources pétrolières par des analogues dérivant de ressources renouvelables. En effet, nul ne peut prétendre aujourd'hui ignorer le changement climatique que subit notre planète ainsi que de l'épuisement de ses ressources fossiles, que l'humanité exploite démesurément depuis plusieurs décennies. Plusieurs équipes de recherche ont, dans ce sens, investigué la faisabilité de nouvelles voies de synthèses de PUs impliquant des réactifs non pétro-sourcés.

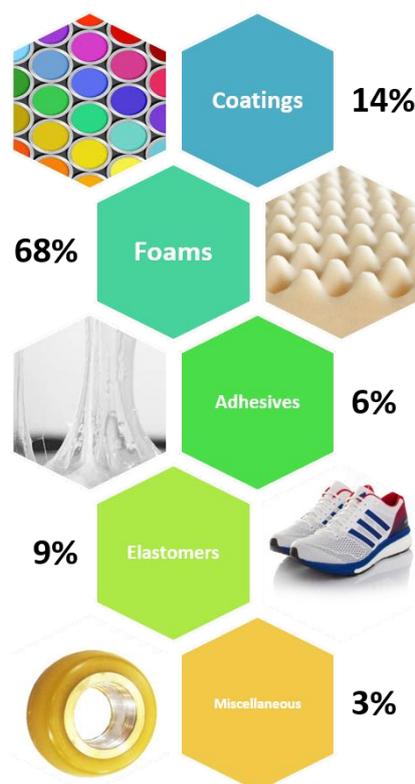


Figure 2. Application des PUs. Sources ADEME 2014.¹¹

Parmi les ressources non fossiles disponibles sur notre planète, la biomasse apparaît comme une des plus riches sources de carbones renouvelables¹². On appelle biomasse l'ensemble

de la matière organique d'origine végétale, animale, bactérienne ou fongique, qui peut être valorisée thermiquement pour produire de l'énergie, ou bien chimiquement afin de servir de plateforme de molécules pour la chimie organique. Son renouvellement nécessite quelques dizaines d'années, contre des millions d'années pour les ressources fossiles. Parmi les différents types de biomasses, se trouvent par exemple les polysaccharides, la lignine, les terpènes ou encore les huiles végétales. Ces dernières, majoritairement composées de triglycérides, constituent une palette intéressante de précurseurs pour la synthèse de molécules bio-sourcées. Une fois raffinées, les huiles végétales sont trans-estérifiées pour conduire à des esters d'acides gras, accompagnés de glycérol. Ces esters d'acide gras sont ensuite modifiés chimiquement afin de créer des monomères fonctionnels et ainsi conduire à des polymères bio-sourcés. Notre équipe, qui œuvre depuis plusieurs années sur la synthèse et le développement de polymères bio-sourcés, a évalué le potentiel des huiles végétales pour la synthèse de précurseurs de divers polymères comme les polycarbonates¹³, les polyesters¹⁴, les polyuréthanes¹⁵⁻²⁰.

1. Les PUs bio-sourcés

Les réactifs entrant en jeu dans la synthèse des PUs, à savoir les isocyanates ou les poly(alcools), peuvent être synthétisés à partir de précurseurs bio-sourcés. La synthèse de polyols dérivant de ressources renouvelables a été largement rapportée dans la littérature^{6,7,21-24}, avec une grande partie concernant des polyols issus de la transformation et de la modification d'huiles végétales. Il existe une grande variété d'huiles végétales communément exploitées comme l'huile de tournesol, les huiles de soja, de ricin, de colza, ou bien l'huile de palme ou bien certaines huiles exploitées de façon plus anecdotiques comme l'huile de lesquerella. A l'exception de l'huile de ricin et de l'huile de lesquerella, les huiles végétales ne comportent pas de groupement hydroxyle sur la chaîne grasse. Avant de pouvoir être employées en tant que polyols pour la synthèse de PUs, elle doivent donc être modifiées chimiquement, *via* leurs insaturations. Ces doubles liaisons carbone-carbone peuvent, par exemple, subir une époxydation suivie d'une ouverture du cycle par des acides halohydriques ou des amines conduisant à des OH secondaires, ou bien une hydroformylation qui consiste à générer un aldéhyde puis à l'hydrogéner pour former le groupement hydroxyle.⁶ Des polyols peuvent aussi être obtenus à partir des huiles végétales par transestérification, transamidation, méthathèse, ou encore ozonolyse. Ces dernières méthodes conduisent à la formation d'OH primaires plus réactifs que les OHs secondaires.

Ces différentes voies d'obtention de polyols à partir de triglycérides sont résumées dans la Figure 3.

Une autre bio-ressource très intéressante pour l'obtention de polyols sont les polysaccharides. En sont dérivés par exemple le xylitol ou le xylose⁶. Récemment Konieczny *et al.* ont rapporté la synthèse de PUs entièrement biosourcés par polyaddition d'un polysaccharide disponible commercialement, la dextrine, avec deux isocyanates dérivés de la Lysine.²⁵

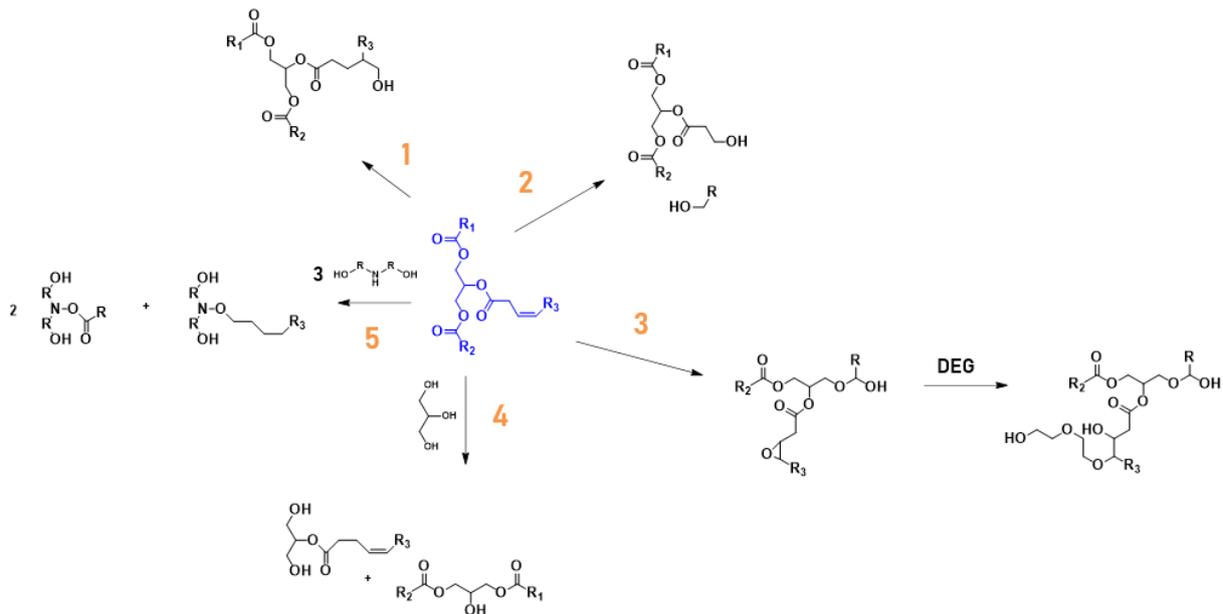


Figure 3. Modification possibles d'un triglycéride pour obtenir un polyol. 1. Hydroformylation suivie d'une hydrogénation. 2. Ozonolyse suivie d'une hydrogénation. 3. Epoxidation suivie par l'ouverture de l'oxirane par le diéthylène glycol (DEG). 4. Transestérification. 5. Transamidation. Schéma adapté de Furtwengler *et al.*⁶

Ce dernier exemple illustre les efforts qui ont aussi été mis en œuvre pour synthétiser des poly(isocyanate)s bio-sourcés. Outre la Lysine, des poly(isocyanate)s ont également été synthétisés à partir d'huiles végétales¹⁹ ou encore d'isosorbides.⁶ Toutefois, les isocyanates obtenus à partir d'huiles végétales comportent des structures aliphatiques, qui sont bien moins réactives que leurs analogues aromatiques pétro-sourcés. Ces réactifs conduisent à l'obtention de PUs qui, à cause de leurs propriétés mécaniques limitées, sont exclusivement réservés à des applications de types peintures ou revêtements.²⁶

2. Les NIPUs : Non Isocyanates PolyUréthanes

Les efforts déployés pour limiter la dépendance au pétrole des PUs, notamment par les diverses solutions brièvement explicitées dans la partie précédente, n'enlèvent en rien la toxicité inhérente aux isocyanates. En effet, il est important de rappeler que le caractère bio-

sourcé d'une molécule est complètement décorrélé de sa toxicité. C'est pourquoi, parallèlement, un grand nombre de travaux sont menés dans l'optique d'élaborer des voies de synthèse de PUs qui n'emploient pas d'isocyanates, qu'ils soient bio-sourcés ou non. Ces polyuréthanes sans isocyanates ou « Non-Isocyanate PolyUrethanes » en anglais, sont communément appelés NIPUs. Selon la littérature, il existe 4 voies de synthèse donnant accès aux NIPUs (Figure 4), comme le détaillent différentes revues.²⁷⁻³⁰

(1) Les NIPUs obtenus par des réactions de polycondensation. On trouve notamment les réactions entre :

- Des polyamines et des dérivés d'esters tels que : (i) des polychloroformiates ($R(O-CO-Cl)_n$) ou (ii) des polycarbonates ($R(O-CO-OR')_n$).

- Des polyols et des dérivés de carbamoyles tels que : (i) des chlorures de polycarbamoyles ($R(NH-CO-Cl)_n$) ou (ii) des polycarbamates ($R(NH-CO-OR')_n$).

Lorsqu'elle implique les polycarbamates et les polyols, la réaction de polycondensation est aussi communément appelée transuréthanisation.³¹ Si ces stratégies de synthèse ne nécessitent pas d'isocyanates, elles présentent cependant d'autres inconvénients majeurs. Par exemple, les précurseurs dérivés d'ester et de carbamoyle sont généralement obtenus à partir du phosgène, tout comme les isocyanates. De plus, dans le cas des précurseurs chlorés *eg.* les polychloroformiates et les chlorure de polycarbamoyles, la polycondensation s'accompagne de la libération de chlorure d'hydrogène, un gaz toxique et hautement corrosif.

Il est intéressant de noter qu'il existe une autre voie de synthèse de NIPUs par réaction de polycondensation qui ne conduit qu'à la libération de molécules d'eau (non représentée dans la Figure 4). Elle repose sur la réaction entre des polycarbamates primaires ($R(O-CO-NH_2)_n$) et des polyaldéhydes. Cette dernière méthode de synthèse des NIPUs apparaît comme l'une des plus viables, mais n'a toutefois été que très peu étudiée.³²

(2) Les NIPUs obtenus par réaction de réarrangement de molécules polyfonctionnelles. La particularité de cette voie de synthèse est qu'elle repose sur la production in-situ d'isocyanates. Ces derniers réagissent directement avec les polyols présents et ne peuvent être isolés. Cette méthodologie s'apparente donc à la voie classique de synthèse des PUs (Polyaddition entre polyalcools et poly(isocyanate)s), en évitant cependant tout risque d'exposition aux isocyanates toxiques ainsi que toute contamination environnementale. Parmi les molécules décrites dans la littérature comme précurseurs de NIPUs et capables de se réarranger pour former des isocyanates, il est possible de citer les acyl azides

(réarrangement de Curtius), les carboxiamides (réarrangement d'Hoffman) ou encore les acides hydroxyamiques (Réarrangement de Lossen). Cependant, l'inconvénient de ces trois précurseurs est leur très grande toxicité.

(3) Les NIPUs obtenus après polymérisation par ouverture de cycle. Des NIPUs peuvent être synthétisés par ouverture d'aziridines activées en milieu acide et en présence de CO_2 ou par homopolymérisation de carbamates cycliques. Néanmoins, ces deux voies de synthèse ne pallient pas réellement au problème de toxicité liée à la voie isocyanates-alcool puisque non seulement, les carbamates cycliques sont généralement obtenus à partir du phosgène, tout comme les isocyanates mais les aziridines sont des molécules tout aussi dangereuses que les isocyanates.

(4) Les NIPUs obtenus par réaction de polyaddition. Enfin, il existe une voie de synthèse de NIPUs opérant par polyaddition entre poly(carbonate)s cyclique et poly(amine)s. Cette voie de synthèse conduit à ce que l'on appelle des PolyHydroxyUréthanes, aussi connus sous l'acronyme « PHUs ».

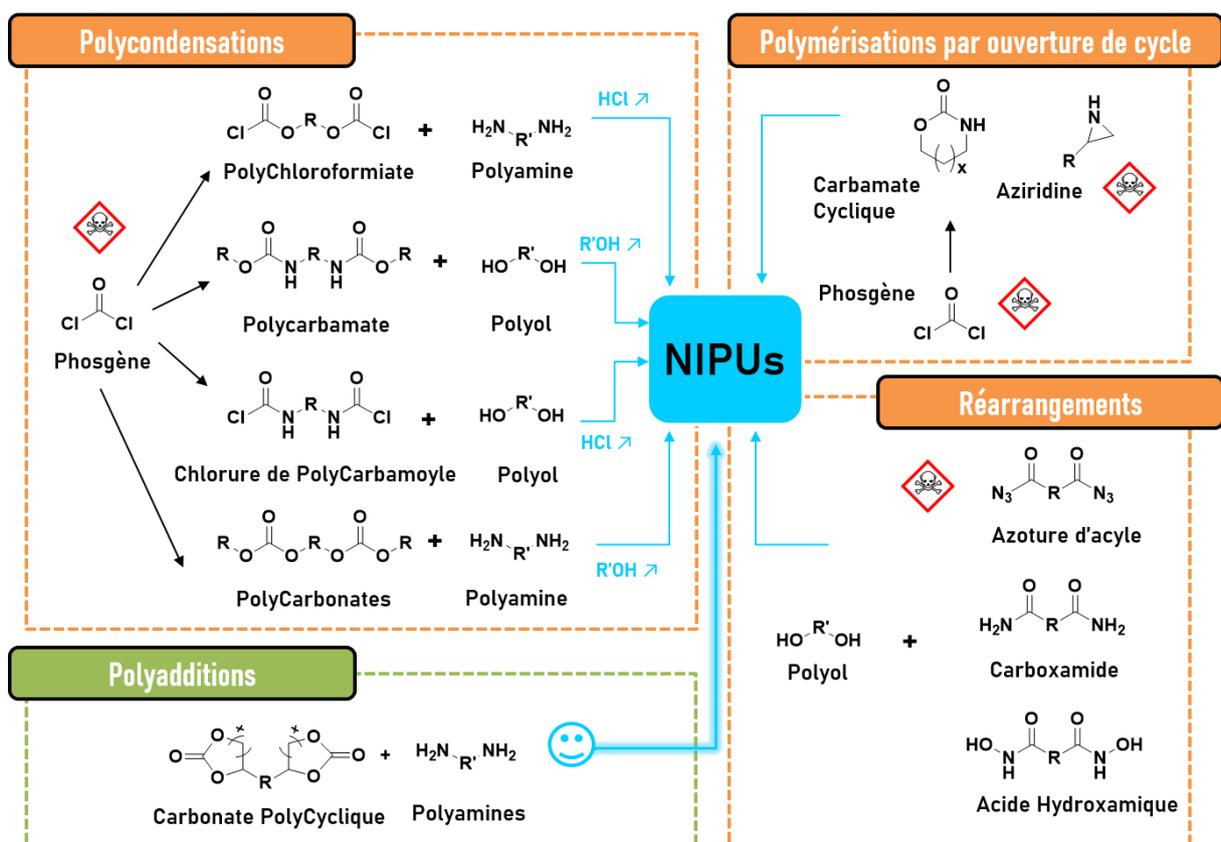


Figure 4. Différentes voies possibles conduisant à la synthèse de polyuréthanes sans Isocyanates (NIPUs).

3. Les PHUs : PolyHydroxyUréthanes

Les Poly(HydroxyUréthane)s, qui seront par la suite nommés PHUs, sont issus de la polyaddition entre poly(carbonate)s cycliques et poly(amine)s. Cette réaction, schématisée en Figure 5 est aussi appelée aminolyse des carbonates. Le bis-carbonate représenté en Figure 5 est un carbonate cyclique à 5 atomes (3 carbones et 2 oxygènes), Il s'agit du cas le plus courant dans la littérature, mais cette chimie peut aussi opérer sur des cycles de plus grande taille, comportant 6, 7 ou encore 8 atomes. (Dans la suite de ce chapitre les bis-carbonates cycliques seront nommés de la façon suivante : xCC, avec x correspondant à la taille du cycle). A la différence des PUs classiques, la réaction entre poly(isocyanate)s et poly(amine)s s'accompagne, en plus de la formation d'une liaison uréthane, d'une autre fonction chimique hétéroatomique : les groupements hydroxyles. A l'issue de la polymérisation, ils constituent des groupements fonctionnels pendants le long de la chaîne polymère. Dans le cas des cycles à 5, des hydroxyles primaires et secondaires peuvent être créés, mais toutes les études s'accordent pour dire que les hydroxyles secondaires, dont l'obtention est thermodynamiquement favorisée, sont obtenus majoritairement.^{26,33-38}

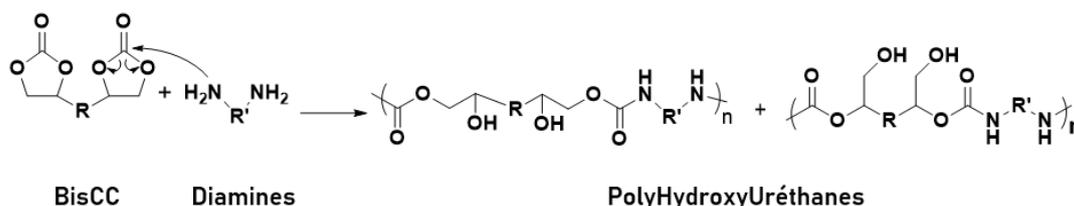


Figure 5. Synthèse des PolyHydroxyUréthanes (PHUs) par polyaddition de diamines et de bis carbonates cycliques

Ces groupements hydroxyle, dont la post-fonctionnalisation n'a que peu été étudiée³⁹, donnent lieu à la formation de liaisons hydrogènes inter-chaines qui permettent d'améliorer la résistance aux solvants ainsi que les propriétés mécaniques des PHUs. De plus, les PHUs sont par exemple plus hydrophiles que la moyenne des PUs^{33,40}.

Un autre avantage que les auteurs relèvent pour les PHUs comparativement aux PUs est leur stabilité thermique améliorée. En effet, pendant la polyaddition d'isocyanates et d'alcools des réactions secondaires conduisent à la formation de biurées et d'allophanates,^{5,41} deux fonctions chimiques connues pour se dégrader à faible température, respectivement aux alentours de 150 °C et 120 °C.⁴²⁻⁴⁴ A l'inverse, les biurées et les allophanates ne sont pas formés au cours de la polyaddition de carbonate cycliques et d'amine. Les PHUs ne contiennent donc pas de fonctions chimiques connues pour se dégrader à si faible température.

Finalement, un avantage fondamental des PHUs résultants de la polyaddition entre poly(carbonate)s cycliques et poly(amine)s, par rapport aux PUs obtenus par polyaddition d'isocyanates et d'alcools, est l'innocuité des monomères mis en jeu. En effet, les carbonates cycliques présentent généralement des seuils de toxicité largement inférieurs aux isocyanates. Ils sont par ailleurs, obtenus à partir de précurseurs peu toxiques, contrairement aux isocyanates qui sont obtenus à partir du phosgène. La chimie des PHUs permet donc de respecter l'un des principes fondateurs de la chimie verte, à savoir l'utilisation de substances faiblement ou non toxiques pour les êtres vivants et sans conséquences sur l'environnement (principe n°3). Sur cette base, c'est naturellement que les travaux dédiés à la synthèse de PHUs se sont orientés vers des voies de synthèse permettant de respecter un autre principe fondamental de la chimie verte, à savoir l'utilisation de matières premières renouvelables (principe n°7), autrement dit biosourcées. En proportion, la littérature dédiée à la synthèse de PHUs biosourcés est plus riche que la littérature dédiée à la synthèse de PUs biosourcés. Ainsi, de nombreuses études sont consacrées à la synthèse de précurseurs de PHUs biosourcés, aussi bien des poly(carbonate)s cycliques que des poly(amine)s.^{30,45} Parmi les bio-ressources d'intérêt, différents types de dérivés de la biomasse sont valorisés, comme les huiles végétales, la lignine, les polyols (e.g. glycérol, pentaerythritol, triméthylolpropane), les terpènes ou encore le cardanol issu de l'écorce des noix de cajou.

II. Les limitations à la synthèse de PHUs

La chimie des PHUs est étudiée en laboratoire depuis maintenant plus de 60 ans, mais son industrialisation semble pourtant n'être encore qu'un projet utopique. En effet, bien que la preuve de concept du fonctionnement de cette chimie pour l'obtention d'une structure polymère similaire aux PUs a été démontrée il y a plusieurs décennies, des limitations perdurent concernant les propriétés des PHUs obtenus, qui ne sont pas encore en mesure de rivaliser avec celles des analogues PUs.

1. Constat : Les conséquences de ces limitations

Parmi les inconvénients majeurs inhérents à la synthèse des PHUs, les auteurs sont nombreux à rapporter les trop faibles masses molaires obtenues.^{27,35,53,54,42,46-52} Il s'agit là du principal challenge identifié par les groupes de recherche qui tentent de développer la chimie des PHUs. En effet, les propriétés thermomécaniques d'un polymère thermoplastique sont en

général proportionnelles à sa masse molaire, M . Plus M est élevée, plus le module élastique et la température d'écoulement seront élevés. En 2015 par exemple, Besse *et al.* dédient une étude complète à la compréhension de l'origine de ces faibles masses molaires. Leurs travaux, qui seront détaillés dans la suite de ce chapitre, démontrent l'existence de réactions secondaire (à savoir la formation d'urée, d'amide ou encore d'oxazolidone).⁴⁶ Plus récemment, Blain *et al.* consacrent un article à la compréhension du rôle joué par les liaisons hydrogène dans cette problématique de faibles masses molaires.⁴⁹ En effet, pour répondre aux standards de l'industrie dans l'élaboration de matériaux avec des performances mécaniques quelles qu'elles soient, les PHUs ayant des masses trop faibles sont, en général, des candidats peu recevables. En outre, un autre obstacle de taille à l'industrialisation des PHUs réside dans les cinétiques de polymérisation, souvent extrêmement longues, parfois de l'ordre du jour.

Concernant les causes qui peuvent expliquer ces résultats insuffisants, plusieurs hypothèses sont couramment évaluées et explicitées par les auteurs. La trop faible réactivité des carbonates envers les amines est une des hypothèses les plus avancées, en particulier dans le cas des carbonates cycliques à 5 chaînons, pour expliquer la lenteur des cinétiques de polymérisation. Dans une moindre mesure, l'occurrence de certaines réactions secondaires est aussi pointée du doigt. En effet, la formation des sous-produits entraîne une consommation des monomères (poly(amine)s en particulier) induisant un écart à la stœchiométrie entre ces monomères, responsable des conversions incomplètes déplorées pour les polymérisations.

Néanmoins, il convient de relativiser ce jugement eu égard aux faibles valeurs de masses moléculaires. D'une part, les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux finaux, bien que dépendant fortement des masses molaires des polymères utilisés, vont être exigées de façons très différentes selon les applications visées. En d'autres termes, un PHU avec une masse molaire jugée arbitrairement faible, pourrait en réalité, parfaitement convenir pour des applications qui requièrent des polymères à faible T_g , comme dans la formulation de peintures et revêtements par exemple⁵³. C'est pourquoi, depuis plusieurs années, les auteurs ont fait preuve de beaucoup d'imagination pour mettre en place des stratégies permettant l'obtention de PHUs avec des propriétés qui peuvent s'avérer intéressantes, selon des points de vues particuliers, et ce malgré des masses molaires relativement faibles et des conversions de monomères incomplètes.

Les différents axes développés dans la suite de cette partie détaillent la façon dont les auteurs décrivent les limitations propres à la synthèse des PHUs et quelles sont les différentes

stratégies mises en œuvre pour y remédier. Partant de la mise en évidence de l'importance du rapport stœchiométrique dans la polyaddition des bis-carbonates avec les polyamines, les différentes approches menées pour remédier à la faible réactivité des monomères seront détaillées. De l'influence de la taille du cycle carbonate, en passant par la catalyse, l'activation chimique des carbonates, l'évaluation de l'influence du solvant et de la température ou encore le choix du solvant, les divers facteurs pertinents seront mis en évidence. Dans un troisième temps, les réactions secondaires observées et souvent désignées coupables des faibles masses molaires obtenues seront présentées avec les précautions nécessaires pour les éviter. Puis, sera évoqué l'impact des liaisons hydrogène dans cette polymérisation ainsi que comment il est possible de s'en abstenir. Seront ensuite explicitées certaines démarches originales proposées par les auteurs, afin d'obtenir des PHUs avec des propriétés intéressantes malgré de faibles masses molaires. Enfin, dans une dernière partie, sera discutée une limitation à la compétitivité des PHUs qui ne réside pas dans l'insuffisance de leurs caractéristiques moléculaires ou de leurs propriétés mécaniques mais plutôt dans la difficulté à implémenter leur synthèse à l'échelle industrielle.

2. Une des premières idées : l'importance de la stœchiométrie

Comme explicité dans les « Principes de Polymérisation » publié par G. Odian, en polyaddition comme dans toutes les réactions de polycondensation en général, atteindre des conversions très élevée (>98 – 99 %) est primordial si l'on souhaite obtenir des polymères de hautes masses molaires.⁵⁵ Outre un équilibre favorable et une absence de cyclisations ou autres réactions secondaires, la présence en quantités stœchiométriques parfaites des réactifs impliqués est une nécessité absolue. Cette exigence a été mise en évidence par les pionniers de la synthèse des PHUs dès les années 2000. Kim *et al.* font partie des premiers à décrire la polymérisation d'un bis-carbonate cyclique issu de l'éther diglycidique du bisphénol S (DGEBS) avec plusieurs diamines en jouant sur des rapports stœchiométriques bis-carbonate cyclique : diamine allant de 1:1 à 1:7. Lors de l'aminolyse avec la diamine aliphatique de courte chaîne (hexaméthylène diamine), le rapport 1:1 donne de loin les meilleurs résultats en termes de masse molaire, avec une masse molaire moyenne en nombre de 12900 g/mol contre 7500 pour le rapport 1:7. Toutefois, pour les 4 autres diamines employées, qui sont des diamines pluri-cycliques ou pluri-aromatiques très encombrées, la variation du rapport stœchiométrique représente une influence bien moindre, avec même des masses légèrement plus élevées pour les rapports supérieurs à 1. Les auteurs expliquent ce résultat par l'importante gêne stérique induite par ces molécules, qui inhibe fortement la

réaction, quelles que soient les proportions utilisées.⁵⁶ Le groupe de Mülhaupt publie en 2012 une étude sur la transformation du limonène en bis-carbonate cyclique par époxydation suivie d'une carbonatation de ses deux doubles liaisons. Afin d'évaluer la capacité de ce monomère bio-sourcé à former des PHUs, les auteurs étudient sa polyaddition avec différentes diamines, allant de la 1,4-butanediamine à la 1,12-dodecane diamine en passant par l'hexaméthylène diamine et l'isophorone diamine (IPDA), et ce, en testant les proportions 1:2, 2:1 ou 1:1. Ils expliquent que, de toute évidence, lorsqu'un excès de diamine est employé, un PHU comportant des bouts de chaîne amine sera formé et inversement pour un excès de carbonate, la longueur de la chaîne formée étant, comme prédit par les équations de Carothers, définie par la valeur de l'excès. Les résultats qu'ils obtiennent valident cette théorie puisque des valeurs de masses obtenues pour le rapport 1:1 sont proches du double de celles obtenues pour chacun des excès, à l'exception du cas de l'IPDA, où les masses molaires demeurent faibles ; cela peut à nouveau s'expliquer par un problème de gêne stérique inhérent à cette molécule cyclique.⁴³ Plus récemment, Carré *et al.* ont rapporté la synthèse de PHUs impliquant des bis-carbonates cycliques issus de dimères d'acide gras, étude dans laquelle les auteurs évaluent l'influence du ratio stœchiométrique, (avec des écarts modérés cette fois : 1.1 :1 ; 1 :1 ; 1 :1.1) en comparant les propriétés mécaniques des différents PHUs obtenus. Par analyse mécanique dynamique (DMA), les auteurs montrent ainsi qu'un plateau caoutchoutique n'est obtenu que pour le rapport stœchiométrique 1 :1. Dans les deux autres cas, le module élastique chute rapidement, démontrant l'extrême faiblesse de ces matériaux. De plus, les auteurs montrent qu'un excès d'amine entraîne une augmentation de la réaction secondaire d'amidification, se produisant sur les liens ester des molécules mises en jeu.⁵⁷ Enfin, Sheng *et al.* démontrent en 2015 que l'emploi d'un complexe à base de fer, [N,N'-bis-2-pyridinylmethyl-cyclohexane-1,2-diamine]Fe(II) ou encore [Fe(BPMCDAC)], en combinaison avec TBABr (Tetra Butyl Ammonium Bromide) présente une activité catalytique intéressante lors de la conversion de bis-époxydes en bis-carbonates cycliques par insertion de CO₂, conduisant ainsi à des conversions totales des fonctions époxydes. Ils défendent l'intérêt de cette méthode en prônant l'obtention finale d'un carbonate de haute pureté, ce qui permet d'assurer le respect de la stœchiométrie lors de leur aminolyse avec une grande précision. Cette méthode a été appliquée à différents bis-époxydes, conduisant, dans certains cas, à une conversion totale en seulement 4 h à 100 °C. Les bis-carbonates obtenus ont été testés pour la synthèse de PHUs avec la 1,2-éthane diamine, la 1,3-propane diamine ou encore l'hexaméthylène diamine. Les masses molaires déterminées sont relativement intéressantes, (25400, 27900 et 30200 g/mol respectivement), malgré des dispersités faibles pour une polymérisation par étape (autour de 1.2).⁵⁸ L'ensemble des résultats précédemment

détaillés concernant l'importance du rapport stœchiométrique dans la réaction de polyaddition entre (poly)carbonates et (poly)amines démontre d'une part, comme expliqué au début de cette partie, que la considération de la stœchiométrie est cruciale pour atteindre des masses molaires élevées et, d'autre part, que cela n'est pas le seul facteur qui gouverne l'efficacité de la synthèse des PHUs.

3. Limitations liées à la réactivité des monomères et stratégies adoptées

La chimie des PUs classiques est essentiellement basée sur la grande réactivité de la fonction isocyanate envers les alcools, réaction qui ne requiert que peu d'énergie même à température ambiante. Toutefois, cette très grande réactivité ne se retrouve pas entre les monomères analogues utilisés pour la synthèse des PHUs, que sont les bis carbonates cycliques et les polyamines^{41,44}. Cette trop faible réactivité décelée pour ces réactifs est souvent évoquée par les auteurs comme responsable des faibles conversions obtenues lors de leur polymérisation, conduisant aux faibles performances des PHUs précédemment énumérées.^{27,42,47,48,51,54,59-62}

a. Augmentation de la taille du cycle carbonate

Les carbonates cycliques à 5 chaînons (5CCs) sont les plus répandus et les plus utilisés pour la synthèse des PHUs, notamment parce qu'ils présentent l'avantage d'être issus des précurseurs époxydes par simple fixation de CO₂, méthodologie qui s'insère parfaitement dans une démarche écologique. Toutefois, leur grande stabilité leur confère une réactivité relativement faible, notamment pour la réaction d'aminolyse, rendant nécessaire de chauffer et de faire perdurer les polymérisations sur des temps relativement longs (jusqu'à plusieurs jours) pour obtenir des conversions correctes. Dès le début des années 2000, l'équipe de Endo propose de comparer la réactivité de ces 5CCs avec leurs homologues à 6 carbones (6CCs).⁶³ Leur étude démontre non seulement que la cinétique d'aminolyse des 6CCs est plus rapide que celle des 5CCs mais que ces composés conduisent à l'obtention de masses molaires plus élevées. Peu de temps après, le même groupe étudie la réactivité du même type de bis-carbonate, mais contenant cette fois-ci 7 carbones dans le cycle (7CCs).⁶⁰ Les auteurs estiment la constante de vitesse de réaction des 7CCs en réaction modèle avec l'hexylamine (DMSO, 30 °C, 0,1 M) à 48,5 L.mol⁻¹.h contre 1,19 et 0,02 L.mol⁻¹.h pour les 6CCs et 5CCs respectivement, démontrant ainsi la réactivité exacerbée des 7CCs. Ces monomères ont permis l'obtention de masses molaires allant jusqu'à 35700 g/mol, après 6 h de réaction. Cette réactivité, augmentant avec la taille du cycle carbonate, s'explique par des différences importantes de tension de cycle entre les différents composés. Autrement dit, les carbonates

cycliques sont d'autant moins stables que la taille de leur cycle est importante, les rendant ainsi plus à même de s'ouvrir. En 2011, He *et al.* utilisent cette différence significative de réactivité entre les 6CCs et 5CCs pour créer des agents de couplages di-fonctionnels, par l'intermédiaire d'un bis-carbonate portant à la fois un 5CC d'un côté et un 6CC de l'autre, aussi appelé 56CC.⁶⁴ En 2013, Besse *et al.* confirment ces résultats concernant la réactivité supérieures des 6CCs par rapport aux 5CCs, ajoutant à la comparaison un dithiocarbonate à 5 chaînons.⁵³ En réagissant avec une amine, le dithiocarbonate forme ce que l'on appelle des poly(thio)uréthanes, comportant un groupement SH pendant fonctionnalisable. Bien que les conditions réactionnelles ne soient pas réellement comparables, une conversion complète après 16 h dans le THF est mentionnée par les auteurs pour le dithiocarbonate, contre 24 h et 90 h dans le DMF à 60 °C pour les 5CCs et le 6CC respectivement. Toutefois, la polyaddition impliquant le 6CC conduit à la plus haute masse molaire, 20400 g/mol. Cette comparaison est reprise en 2017 par Cornille *et al.* qui, cette fois, proposent une étude complète *via* des réactions modèle en conditions comparables de plusieurs mono 5CC, 6CC et un thiocarbonate (Cs) avec l'EDR-148 comme diamine. Après 2 h de réaction, un taux de 54 % de conversion est obtenu avec le Cs contre respectivement 19 % et 6 % pour les structures comparables en 6CC et 5CC, soit une constante de vitesse plus de 6 fois et 20 fois plus élevée.⁵⁸ En 2014, Maisonneuve *et al.* rapportent la synthèse et la polymérisation de deux bis 6CCs issus de l'undécénoate de méthyle. Dans un premier temps, un suivi cinétique par RMN dans le DMSO-d6 à 50 °C, est réalisé *in-situ* sur des réactions modèles impliquant les mono-carbonates suivants : Ethylène Carbonate (5CC simple), carbonate de triméthylène (6CC simple), Und-6CC (6CC couplé d'une chaîne aliphatique à 9 carbones terminée par une insaturation) et le Dec-5CC (équivalent du Und-6CC), avec l'hexylamine comme comonomère. De façon cohérente avec les résultats précédemment discutés, le carbonate de triméthylène ainsi que le Und-6CC montrent des réactivités respectivement 2,5 et 31 fois plus importantes que leurs homologues à 5 carbones (respectivement le carbonate d'éthylène et le Dec-5CC) comme détaillé dans la Figure 6. Toutefois, un autre résultat intéressant ici est la comparaison entre les carbonates simples et leurs homologues portant une chaîne aliphatique. En effet la réactivité de ces derniers est nettement diminuée, en particulier dans le cas des 5CCs, en raison de l'effet inductif donneur (+I) de la chaîne aliphatique.

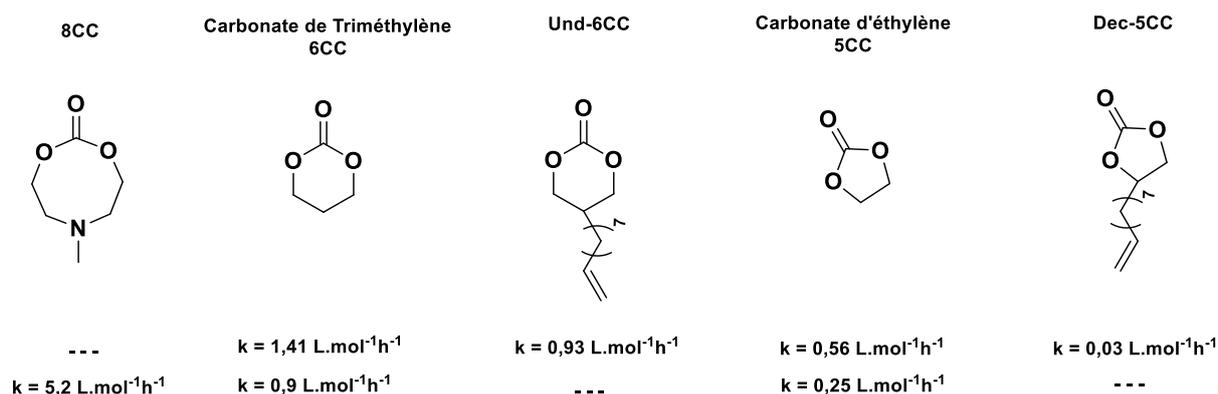


Figure 6. Différents mono-carbonates 5CCs et 6CCs testés en réactions modèles dans le DMSO-d6 à 50 °C et constantes de vitesses associées. Valeurs du haut : obtenues d'après Maisonneuve et al.⁶⁵ Valeurs du bas : déterminée par Yuen et al.⁶⁶

Dans un second temps, les deux bis 6CCs ont été testés en polyaddition avec la 1,12-dodécane diamine (12DA), dans le DMF, à 50 °C et 30 °C donnant des PHUs de masses molaires allant jusqu'à 22600 et 14300 g/mol respectivement.⁶⁵ En 2016, Yuen *et al.* publient une étude comparative similaire impliquant les 5CC, 6CC simples, mais cette fois-ci en ajoutant au panel un 8CC. Suivant la tendance précédemment décrite, le 8CC est démontré comme étant le plus réactif, avec une constante de vitesse 20 et 5 fois plus élevée que ces homologues 5CCs et 6CCs respectivement (voir Figure 6). L'ensemble des résultats explicités ci-dessus démontrent que la réactivité des CCs envers les amines augmente d'autant plus que leur cycle est contraint c'est-à-dire lorsque sa taille augmente. Toutefois, travailler avec des CCs de taille supérieure à 5 chaînons n'apparaît pourtant pas comme une solution toujours viable, et ce pour deux raisons principales. La première est que la synthèse de ces CCs de grande taille nécessite généralement des composés chlorés comme le phosgène ou encore l'alkyl chloroformate, qui sont des composés hautement toxiques. La deuxième est que l'accroissement de la réactivité de ces espèces s'accompagne d'une diminution de leur stabilité, ce qui représente une contrainte de taille pour un stockage en vue d'une application industrielle.

b. Comparaison de la réactivité entre carbonate interne et externe

Afin de s'inscrire dans une démarche de substitution des réactifs pétro-sourcés, la tendance actuelle est à l'utilisation de la biomasse comme ressource renouvelable et en particulier à la valorisation des huiles végétales, qui représentent une plateforme d'intérêt pour la synthèse de molécules.^{67,68} Parallèlement, les carbonates cycliques sont en général obtenus par époxydation d'une double liaison suivie de sa carbonatation par insertion de CO₂. Toutefois, la plupart des insaturations contenues dans les huiles végétales sont situées à l'intérieur de la chaîne grasse, conduisant à des fonctions carbonates internes, comme dans les carbonates issus de l'huile de soja par exemple.⁶⁹ Impactés par un phénomène de gêne stérique, ces

carbonates présentent une réactivité bien moindre que celle de leurs homologues externes. Cette théorie a été vérifiée en 2010 par Boyer *et al.* à travers une étude comparative impliquant deux carbonates issus des époxydes IEFAD et TEFAD (Internal/Terminal Ester of Fatty Acid) synthétisés à partir de « oleic fatty acid methyl ester », directement extrait de l'huile de tournesol. Par une (dimérisation de l'ester) ou deux (clivage au niveau de la double liaison puis dimérisation de l'ester) étapes préalables à l'époxidation, des monomères comportant deux époxydes internes ou terminaux sont obtenus (détails Figure 7).⁷⁰ La carbonatation des deux espèces précédentes donne l'ICFAD et le TCFAD. Par polymérisation avec l'éthylène diamine (EDA) et l'IPDA à différentes températures, des PHUs sont obtenus.

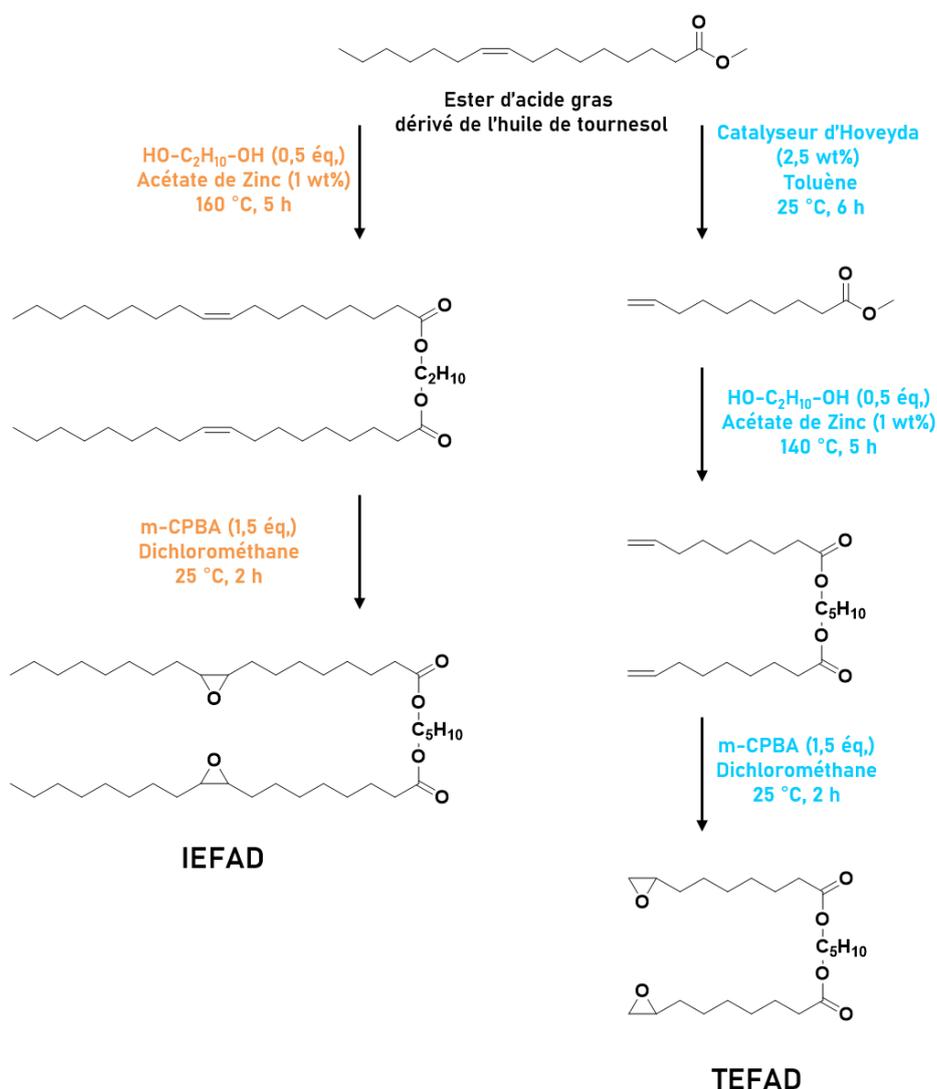


Figure 7. Synthèse multi-étapes des bis-Epoxydes Internes et Externes à partir de l'ester de méthyl oléique.⁷⁰

Quelles que soient les conditions, les polyadditions impliquant les 5CC internes sont gouvernées par une cinétique plus lente. Par exemple, la conversion totale à 70 °C est obtenue au bout de 20 h pour ICFAD contre 12 h pour le TCFAD. Par ailleurs, l'ensemble des masses molaires obtenues avec le TCFAD sont plus élevées que celles obtenues avec le ICFAD. Bien que l'obtention de bis-carbonates externes à partir de dérivés d'huiles végétales soit possible moyennant une ou plusieurs étape(s) de synthèse supplémentaire(s), ce qui peut représenter une contrainte non négligeable, une autre stratégie a récemment été imaginée par Mokhtari *et al.* afin de contourner ce problème de carbonates internes. Dans une publication parue en 2019, les auteurs proposent de remplacer la voie époxydation/carbonatation par une réaction thiol-ène entre un acide carboxylique terminé SH et les insaturations contenues dans l'huile de jojoba et l'huile de ricin (figure 8).⁵⁹ Une substitution nucléophile est ensuite opérée entre les acides carboxyliques pendants obtenus et le carbonate de glycérol, pour conduire à l'obtention de fonctions carbonates cycliques pendants, le long de la chaîne grasse. Les monomères ainsi obtenus présentent des fonctionnalités moyennes de 2, 3 ou 6, ce qui permet aux auteurs de synthétiser une série de PHUs thermoplastiques et thermodurs en jouant sur différents ratios entre les carbonates afin de moduler les propriétés finales des polymères.

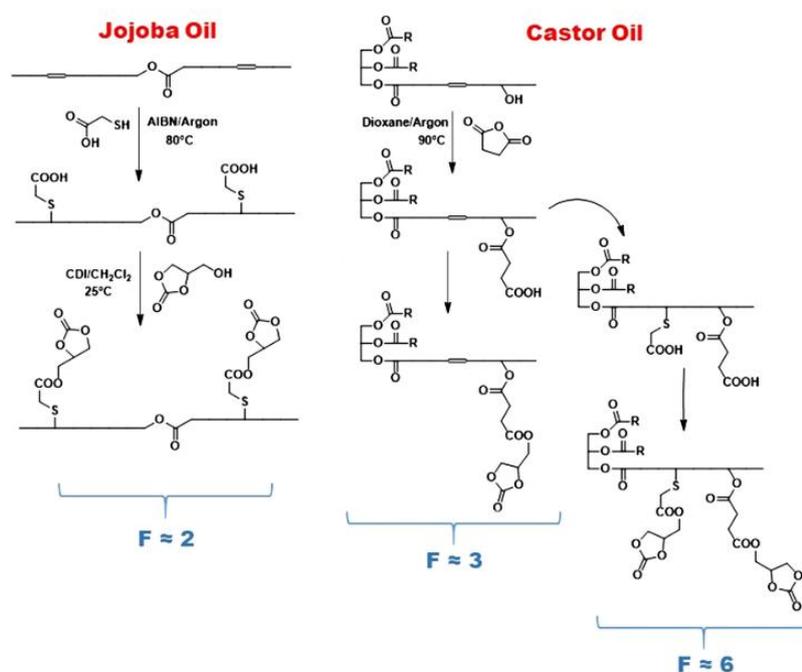


Figure 8. Stratégie de synthèse des monomères comportant des groupements carbonates cycliques pendants à partir de l'huile de Jojoba et de l'huile de ricin, élaborée par Mokhtari et al.⁵⁹

c. Catalyse

De façon à accélérer la cinétique de réaction des monomères carbonates envers les amines et en particulier celle des 5CCs, qui sont les moins réactifs - comme largement discuté précédemment -, de nombreuses études ont évalué l'efficacité de différents catalyseurs. Les types de catalyseurs employés pour la synthèse de PHUs se classent en 3 groupes : les catalyseurs organométalliques, les catalyseurs organiques et les sels.³¹

Parmi les dérivés organométalliques, des catalyseurs à base de zinc^{42,71}, ou d'étain^{71,72}, ont par exemple été employés pour accélérer l'ouverture des CCs par des amines⁴². Concernant les catalyseurs de nature organique, essentiellement des bases fortes sont utilisées comme la 4-pyrrolidino pyridine, le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7ène (DBU)^{73,74}, des guanidines (TBD, MTBD)⁷⁴⁻⁷⁶, le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)^{77,78}, des composés de type thio-urée^{62,73}, la pipérazine ou encore la triéthylamine (TEA)^{47,54,72}. Les thio-urées sont des catalyseurs donneurs d'hydrogène, qui vont ainsi activer le réactif électrophile.^{62,74,75} Dans une moindre mesure, des acides de Bronsted peuvent aussi catalyser la réaction carbonate/amine, comme l'acide méthane sulfonique ou encore l'acide acétique glacial⁷². Différents sels combinant un métal alcalin ou un cation ammonium avec des anions comme OH⁻, CO₃²⁻, Br⁻, Cl⁻ ou bien une base forte se sont aussi révélés efficaces eu égard à l'aminolyse des carbonates cycliques.⁷² Enfin, des acides de Lewis composés d'un métal alcalin sont aussi utilisés, comme LiCl, LiBr ou LiF par exemple.^{15,47,72,77,79-81}

Les nombreux catalyseurs testés pour l'aminolyse des carbonates cycliques et rapportés dans la littérature sont rassemblés dans le schéma présenté en Figure 9. Ces différents systèmes de catalyse ont été précisément détaillés dans la revue publiée en 2015 par Maisonneuve *et al.*, de laquelle le schéma est inspiré, après actualisation.³¹

En 2013, Lambeth *et al.* publient une étude cinétique comparative basée sur des réactions modèles entre mono-carbonates cycliques et l'hexylamine, en évaluant l'efficacité de différents systèmes catalytiques comme le TBD, la TEA, le LiCl, le DBU, un composé thio-urée.⁴⁷ Bien que l'ensemble des catalyseurs induisent une accélération de la réaction comparée au contrôle (réaction sans catalyseur), une efficacité nettement remarquable est démontrée pour le TBD. Plus tard, le même groupe reprend cette étude en se tournant cette fois vers un mono 6CC pour la réaction modèle (TMC) et en ajoutant différents phénols, substitués ou non dans le panel de systèmes catalytiques. En effet, les phénols sont une classe intéressante de catalyseurs donneurs d'hydrogènes qui sont à la fois aisément disponibles et peu coûteux.

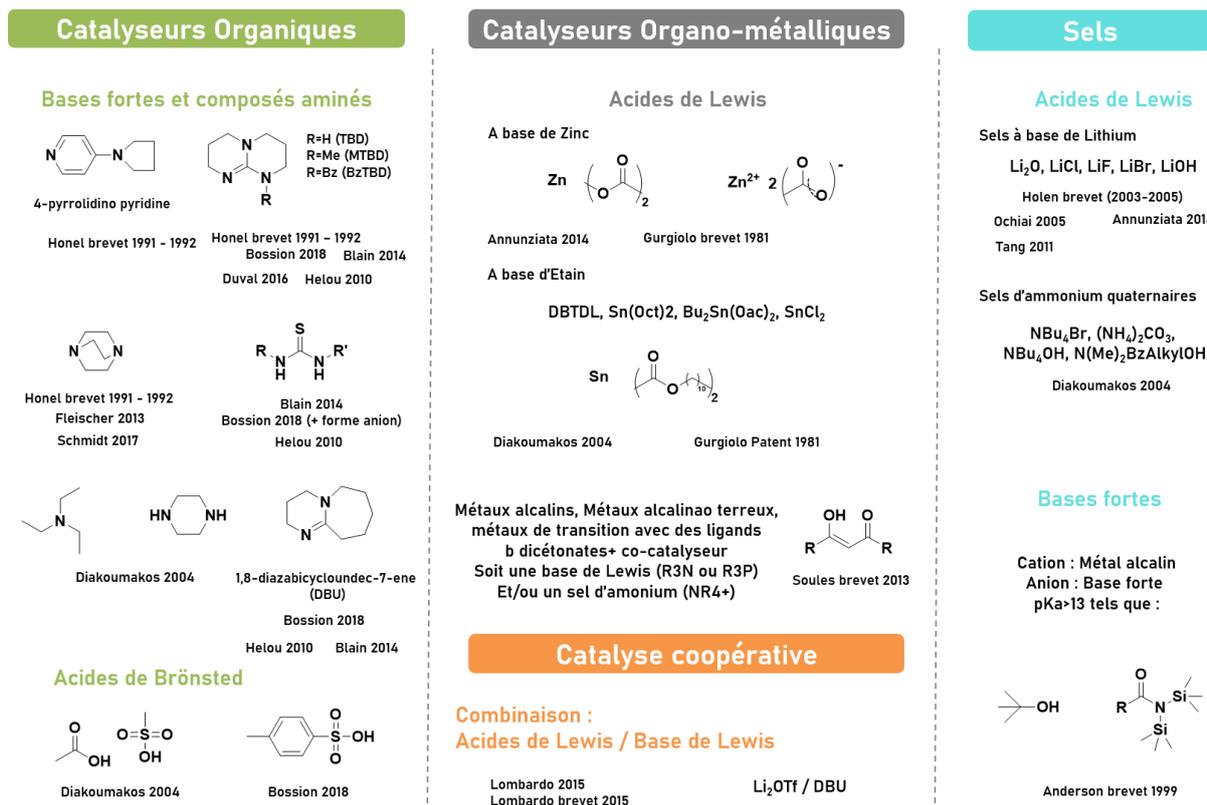


Figure 9. Différents catalyseurs testés lors de la réaction entre carbonates cycliques et amines.

L'ensemble des phénols ont amené une augmentation de la cinétique de la réaction, bien que seuls le TBD et le DBU ont conduit à une conversion complète après 14 h de réaction.⁴⁷ Une autre approche intéressante proposée par Lombardo *et al.*⁶¹ et désignée par « catalyse coopérative » consiste à utiliser une combinaison Acide de Lewis/Base de Lewis, de façon à activer à la fois l'électrophilie du carbonyle et la nucléophilie de l'amine. En particulier, dans le cas de la réaction modèle à température ambiante entre le carbonate de Glycérol benzylique et la benzylamine, un mélange entre des sels de Lithium (LiOTf) et 1,8-diazabicycloundec-7-ene (DBU) a permis d'obtenir une conversion totale en 35 min, contre 1440 min en l'absence de tout catalyseur et 120 minutes avec le DBU seul.

Enfin, très récemment, Bossion *et al.* publient une étude décrivant les activités catalytiques de différents systèmes, allant du TBD à l'acide para-toluène sulfonique (PTSA), en passant par le DBU, deux composés thio-urée (forme neutre et forme anionique) et une espèce nommée P4 (base phosphazène)⁷⁵. Les catalyseurs sont testés sur une réaction entre le dicarbonate de diglycérol et la Jeffamine ED2003 à 120 °C. Les différents systèmes induisent une augmentation de la cinétique de réaction (non significative dans le cas du PTSA) et une conversion totale obtenue en 48 h avec le P4, le TBD et la forme anionique du composé thio-urée. Toutefois, les analyses IRTF réalisées à différents temps montrent qu'en présence de ces trois derniers catalyseurs, la bande correspondant à la vibration d'élongation de la

fonction uréthane disparaît au profit de celle appartenant à une fonction urée, et ce après 10 h de réaction. Ce phénomène n'est pas observé dans les autres conditions catalytiques.

La combinaison des différents résultats détaillés dans cette partie démontre qu'il est possible de rendre totale l'aminolyse des CCs en des temps raisonnables, grâce à différents systèmes catalytiques. Toutefois, l'efficacité indéniable de ces catalyseurs peut parfois être entravée par l'accélération parallèle des réactions conduisant à la formation de sous-produits.

d. Activation chimique

Une autre stratégie intéressante visant à augmenter la réactivité du couple carbonate/amine, outre l'augmentation de la taille du cycle ou l'ajout de catalyseurs, repose sur une activation chimique des réactifs par ajout de substituants, dans la structure même de ces composés. En général, ces substituants sont situés en position alpha ou beta du cycle. Selon les effets électroniques induits, qui vont varier en fonction de la nature des groupements introduits, l'électrophilie du carbonyle peut être exacerbée, conduisant à une augmentation directe de la réactivité du composé envers les espèces nucléophiles.

En 2001 paraît la première publication discutant de l'effet des substituants portés par les CCs sur leur réactivité ainsi que sur la sélectivité lors de l'ouverture du cycle.⁸² Les groupements substituants envisagés par les auteurs sont les suivants : CF₃, PhOCH₂, Ph, H et Me (détail Figure 10). L'effet de ces différents groupements est évalué *via* une série de réactions modèles à partir des mono carbonates et de l'hexylamine dans le DMSO-d₆ ou le toluène-d₈, à 70 °C. Les différentes constantes de vitesses ont été calculées sur des temps de réaction allant de 1 h à 50 jours.

Lorsqu'elles sont classées par ordre croissant, la hiérarchie suivante est obtenue pour les constantes de vitesse : $k(\text{CF}_3) > k(\text{PhOCH}_2) > k(\text{Ph}) > k(\text{H}) > k(\text{Me})$, conduisant à la conclusion immédiate que la réactivité d'un CC augmente d'autant plus qu'il est substitué par un groupement plus électro-attracteur. En exemple, une conversion totale a été obtenue en 1 h pour le CC substitué CF₃ ; le Fluor étant l'élément le plus électro-négatif selon l'échelle de Pauling⁸³, ce groupement présente le caractère électro-attracteur le plus prononcé. Peu de temps après, ces résultats ont été confirmés par Garipov *et al.*, qui, au travers d'une étude cinétique montrent que la présence d'un méthyle ou d'une chaîne alkyle accolée à un CC, c'est-à-dire un groupement avec un effet électronique donneur (+I) ralentissait la cinétique globale de la réaction avec une amine.⁸⁴

Plus récemment, Lamarzelle *et al.* ainsi que Cornille *et al.* publient deux études approfondies de cinétiques modèles en comparant cette fois à la fois des 5CCs, des 6CCs avec une simple chaîne alkyle ou bien une activation éther, ester ou OPh en position alpha du cycle.^{51,85} De façon similaire, dans des conditions comparables le composé activé ester (groupement le plus électroattracteur) est toujours plus réactif que son homologue éther, lui-même plus réactif que le composé comportant la chaîne alkyle.

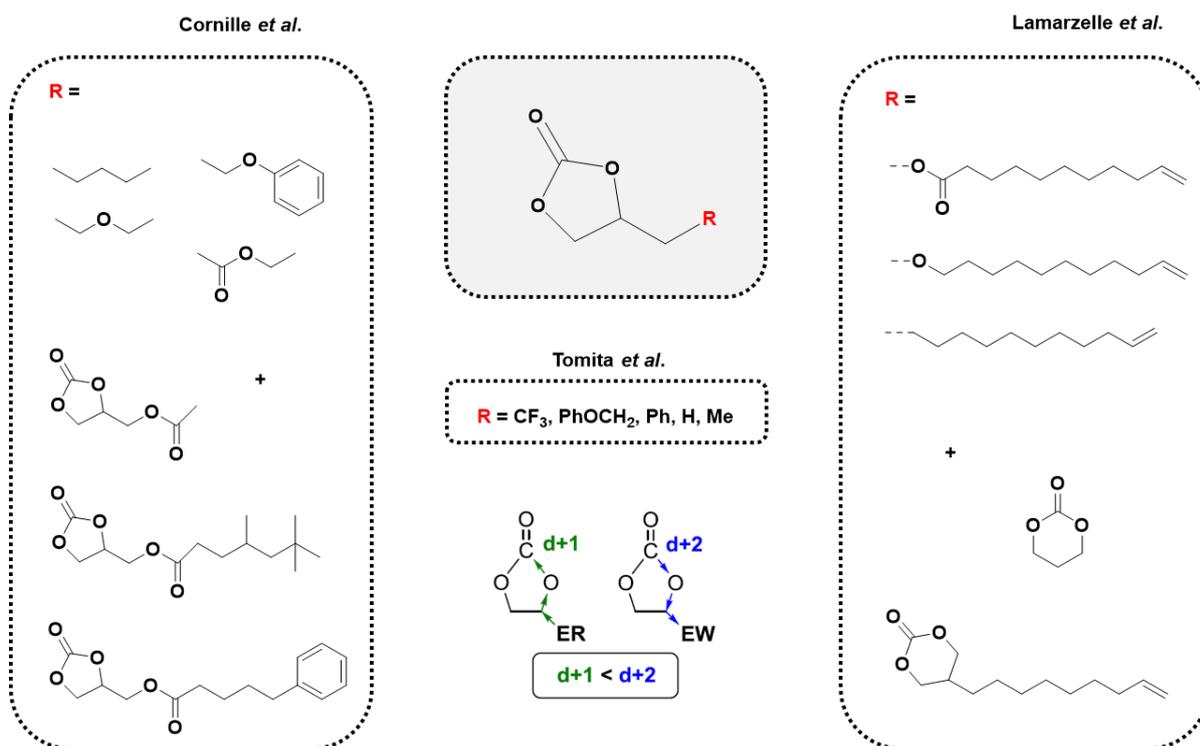


Figure 10. Ensemble des substituants des CCs testés en cinétiques modèles par Tomita et al., Lamarzelle et al. ainsi que Cornille et al. Effet sur le carbonyle d'un substituant électrodonneur ou électroattracteur^{51,82,86}

Les conclusions précédemment élucidées convergent vers le postulat suivant : la présence d'un groupe à caractère électro-attracteur en position alpha du CC, par une délocalisation de la charge du carbonyle rendant celui-ci plus électrophile, conduit à un accroissement de la réactivité du CC et augmente ainsi la cinétique globale de réaction. Toutefois, lorsque cette théorie est appliquée aux composés bisCC en polyaddition avec des diamines, les masses molaires obtenues ne sont pas pour autant significativement augmentées.

Récemment, des travaux ont également montré une réactivité exacerbée pour des carbonates cycliques comportant une double liaison en position alpha du cycle.^{87,88} Ainsi, l'ouverture du cycle de ces carbonates par une amine secondaire est suivie de la formation d'un énoïl qui se réarrange rapidement pour former la forme tautomérique la plus stable, conduisant à un β -oxo-uréthane, permettant ainsi un contrôle de la régio-sélectivité de l'aminolyse.^{88,89}

e. Influence des paramètres extérieurs : Température, concentration et solvant

Finalement, dans tous les cas, qu'il soit possible ou non d'activer les carbonates chimiquement, de travailler avec des cycles de plus grande taille et lorsque le ratio stœchiométrique est déjà respecté, il est possible de jouer sur différents paramètres extérieurs, de façon à moduler les cinétiques réactionnelles. Le paramètre le plus évident est la température, bien connue pour être un facteur cinétique dans la grande majorité des réactions chimiques. De nombreuses études consacrées à la synthèse de PHUs ont montré l'effet cinétique induit par la température sur l'aminolyse des bis-carbonates cycliques.^{37,42,50,54,90} En des temps égaux, les conversions en fonctions réactives calculées sont d'autant plus élevées que la température est élevée, ce qui se répercute directement sur les masses molaires obtenues. En 1993, Kihara *et al.* étudient différentes réactions de polymérisation entre bisCC et diamines, conduites à la fois à 70 °C et 100 °C⁹⁰. Les auteurs montrent que la conversion totale des fonctions est atteinte plus rapidement à 100 °C et que dans une grande partie des cas, les masses molaires sont plus élevées à cette température. Toutefois, certains de leurs exemples révèlent une tendance contraire, que les auteurs expliquent par une exacerbation des réactions secondaires à 100 °C. Ils évoquent en particulier la formation d'une urée cyclique, favorisée dans le cas des amines aliphatiques de courtes chaînes (2 ou 3 carbones) et pour une température de 100 °C. Lorsque cette urée cyclique se forme *via* les groupements amine en bout de chaîne, il se produit alors une réaction de terminaison, affectant de toute évidence les masses molaires finales. En 2003, Garipov *et al.* rapportent les résultats d'une série de réactions modèles menées sur plusieurs couples de CCs/amines, montrant que pour une même réaction, une augmentation de 20 °C conduit dans la plupart des cas à une multiplication par deux de la constante de vitesse.⁸⁴ Une étude comparable est proposée en 2005 par Prömpers *et al.*; la même polymérisation est conduite dans le THF à la fois à 25, 45 ou 65 °C, les plus hautes masses molaires étant obtenues à 65 °C.³⁷ Bien qu'obtenant une différence de masse molaire peu significative, (1700 contre 1340 g/mol), un résultat similaire est obtenu par He *et al.* en 2011, pour deux polymérisations menées dans le DMF à 90 °C et 70 °C.⁵⁰ Plus tard, en 2014 et 2017, Annunziata *et al.* ainsi que Lambeth *et al.*, étudient dans des conditions réactionnelles identiques différentes polymérisations menées chacune à 3 températures différentes, respectivement 25, 50, 80 °C ainsi que 30, 50 et 70 °C.^{42,54} Dans l'étude d'Annunziata *et al.*, l'ensemble des résultats (polymérisation d'un PEG bisCC avec des *Jeffamines* de masses molaires différentes) obtenus démontrent des conversions ainsi que des masses molaires d'autant plus élevées que la température est élevée, avec donc des maxima pour les expériences menées à 80 °C.⁴² Les auteurs ont ainsi obtenu des masses allant jusqu' 68000 g/mol. Dans l'article de Lambeth *et al.*, la tendance

précédente n'est précisément relevée que dans le cas particulier des polymérisations sans catalyseurs. En effet, la tendance s'inverse en présence de ces derniers, phénomène que les auteurs attribuent à nouveau à la formation exacerbée de sous-produits lors de l'élévation de température.

Les exemples de résultats détaillés ci-dessus démontrent, de toute évidence, que bien que la température soit un facteur cinétique avéré et facile à moduler pour accroître les conversions et donc les masses molaires, l'effet de ce paramètre doit être modulé, car il contribue aussi à l'occurrence de réactions secondaires.

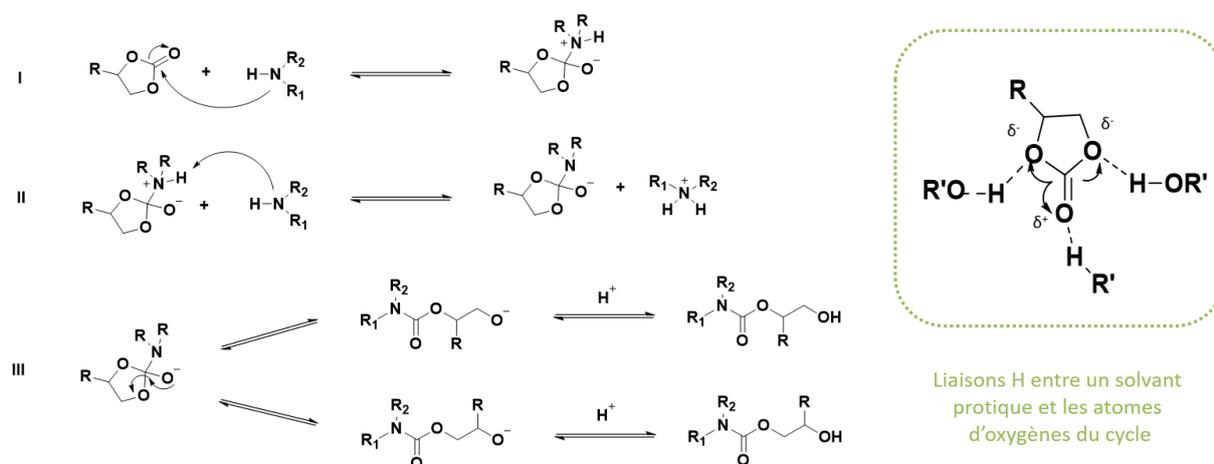


Figure 11. Mécanisme réactionnel de synthèse d'un PHU, selon Garipov et al.⁸⁴

Un second paramètre testé par de nombreux auteurs sur l'aminolyse des CCs est le solvant de réaction employé ainsi que la concentration en réactif. En effet, bien qu'un solvant soit défini comme chimiquement inerte, il peut toutefois stabiliser ou déstabiliser certains états d'une réaction, et modifier ainsi la cinétique ; c'est ce qui est appelé effet de solvant. A nouveau, le groupe de Endo, pionnier dans la chimie des PHUs, publie dans un article (déjà mentionné dans la partie concernant l'activation chimique des CCs), une étude de réactions modèles à 70 °C, effectuées de façon similaire à la fois dans le DMSO et le toluène, à une concentration fixe de 1 M.⁸² Tous deux sont des solvants aprotiques mais respectivement polaires et apolaires. Les auteurs ne relèvent aucune différence significative pour les résultats obtenus dans chacun des cas. En prenant comme modèle la réaction entre le carbonate d'éthylène et la cyclohexylamine dans différents solvants, Garipov *et al.*, ont établi un lien entre la constante diélectrique du solvant et la constante de vitesse de la réaction.⁸⁴ Dans le cas des solvants aprotiques, la constante de vitesse évolue dans le même sens que la constante diélectrique, mais cette tendance s'inverse dans le cas des solvants protiques. Ce même groupe propose un mécanisme réactionnel pour la formation des PHUs, qui repose sur 3 étapes (Figure 11). Partant de ce postulat, les auteurs expliquent que dans le cas d'un

solvant aprotique, l'attaque nucléophile de l'amine sur le carbonyle, conduisant à la formation d'un intermédiaire tétraédrique, constitue l'étape limitante du mécanisme global. Au contraire, dans le cas d'un solvant protique, les liaisons hydrogène formées entre le solvant et les atomes d'oxygène du cycle contribuent à l'augmentation de l'électrophilie du carbonyle, favorisant l'attaque nucléophile de l'amine. Dans ce cas, c'est la deuxième étape, c'est-à-dire la déprotonation qui devient limitante. Outre l'effet de la température, Prömpers *et al.* ont aussi évalué l'influence de différents solvants et concentrations en effectuant la polymérisation modèle du D-manitol-1,2 :5,6-dicarbonate avec la 6DA à la fois dans le THF, le dioxane, le diglyme et le DMAc (diméthylacétamide), à 0,1 ou 0,2 mol/L.³⁷ Les résultats obtenus après caractérisation des PHUs, démontrent que les solvants très polaires (DMAc, diglyme) conduisent aux masses molaires les plus faibles, et inversement, les solvants les moins polaires (THF et Dioxane) produisent les PHUs avec les plus hautes masses molaires. Par ailleurs, à température et solvant fixes, les masses molaires sont largement augmentées lorsque la concentration en réactifs est doublée. En effet, dans le cas précis étudié par les auteurs, lors de la polymérisation à la concentration la plus élevée (0,2 mol/L), le polymère formé précipite, déplaçant ainsi l'équilibre réactionnel. Dans ces conditions optimisées (THF, 65 °C, 0,2 mol/L), la masse molaire moyenne en masse maximale obtenue est de 87 000 g/mol, après 20 h de réaction. Toutefois, Carré *et al.* mentionnent une tendance contraire et semblent observer que la cinétique de formation de pré-polymères terminés par des fonctions carbonate et synthétisés à partir du TPbisCC (bis carbonate cyclique issu de l'acide téréphtalique) et différentes diamines est accélérée pour des plus faibles concentrations dans le DMF.⁹¹

L'article déjà cité plus haut et publié par He *et al.* propose aussi des polymérisations impliquant différents solvants (CHCl₃, THF, DMAc, DMF). Toutefois l'absence de conditions opératoires comparables (notamment de température) empêche toute conclusion sur les différences d'effet de ces solvants, mais l'étude prouve, tout de même, la faisabilité et l'adaptabilité d'une même polymérisation dans ces différentes conditions. Enfin, un avancement important concernant les effets des solvants sur la polyaddition bisCC/amines ainsi que leur compréhension, émane d'une étude publiée en 2017 par Cornille *et al.*⁴² Reprenant le mécanisme et les conclusions exposés par Garipov *et al.* et désireux de compléter cette étude, le groupe de Caillol propose une nouvelle étude cinétique modèle entre un 5CC et une amine, menée à température ambiante dans différents solvants aprotiques (DMF-d₆, CDCl₃ et THF-d₇) en comparant avec un solvant protique (méthanol-d₄). Les résultats démontrent une réactivité nettement amplifiée dans le cas du méthanol, avec une conversion en fonctions réactives de 80 % atteinte au bout de seulement 6 h, contre

25 % dans le DMF-d7 et le CDCl_3 , et uniquement 3 % dans le THF-d8. Les auteurs attestent d'une absence de réactions secondaires dans ces conditions de solvant protique. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par O. Larmazelle durant ces travaux de thèse.⁹² En effet, une étude cinétique par l'intermédiaire de réactions modèles, réalisée avec l'UndCC-ester (carbonate dérivé de l'undécénoate de méthyle, activé ester) dans des solvants de polarité différentes avait montré la possibilité d'atteindre 100 % de conversion dans l'éthanol-d6, à 25 °C. Parallèlement, la cinétique la plus lente, associées au taux final de conversion des fonctions carbonates le plus bas a été obtenues dans le solvant le moins polaire (benzène). Par ailleurs, les observations concernant l'effet bénéfique du méthanol sont confirmées en 2018 par Ke *et al.* Dans leur étude, les auteurs démontrent qu'outre le fait de favoriser la première étape de réaction, l'interaction entre les solvants protiques et les oxygènes permet aussi de limiter la formation de liaisons H intra/inter moléculaires entre les chaînes PHUs créées, réduisant la gêne stérique et accroissant ainsi la mobilité. Toutefois, ces résultats encourageants sont contrebalancés par la formation d'urée en présence du méthanol à 50 °C, sous-produit non observé en l'absence de ce solvant protique, contrairement à ce qui a été constaté par Cornille *et al.* à température ambiante.

A l'instar des conclusions tirées à la fin des parties précédentes, les différents paramètres externes sur lesquels il est possible de jouer lors de la mise en œuvre d'une polymérisation peuvent permettre de catalyser celles-ci et, lorsqu'ils sont bien optimisés, d'obtenir des résultats satisfaisants en termes de relation conversion - masse molaire/temps. Toutefois, à nouveau, certains de ces paramètres comme l'utilisation d'un solvant protique par exemple, peut avoir un effet néfaste en favorisant la production de produits secondaires.

4. Limitations liées aux réactions secondaires

Bien que reposant sur une réaction de polyaddition, c'est-à-dire une réaction qui par définition, contrairement à la polycondensation, ne génère pas de coproduits dans la réaction principale (i.e. pas de produit non désiré dans le bilan réactionnel), l'aminolyse des carbonates cycliques peut, malgré tout, donner lieu à des réactions parasites.^{27,31,45} Les sous-produits possibles sont schématisés en Figure 12. Les différentes parties précédemment détaillées ont montré que ces réactions secondaires peuvent apparaître suite à l'ajout de catalyseurs, par élévation de la température, ou l'utilisation d'un solvant protique et qu'elles conduisent à des écarts de masses molaires entre la tendance attendue et les résultats observés. En général relevés à des taux relativement faibles, les sous-produits ne représentent pas nécessairement un inconvénient majeur en tant que tel, mais sont indésirables parce qu'ils induisent un écart au ratio stœchiométrique entre les monomères.

En effet, au vu des conclusions tirées au début de cette partie concernant l'influence du rapport stœchiométrique sur les masses molaires finales, il apparaît évident qu'éviter la formation de ces sous-produits lors de la polymérisation est d'une importance capitale.

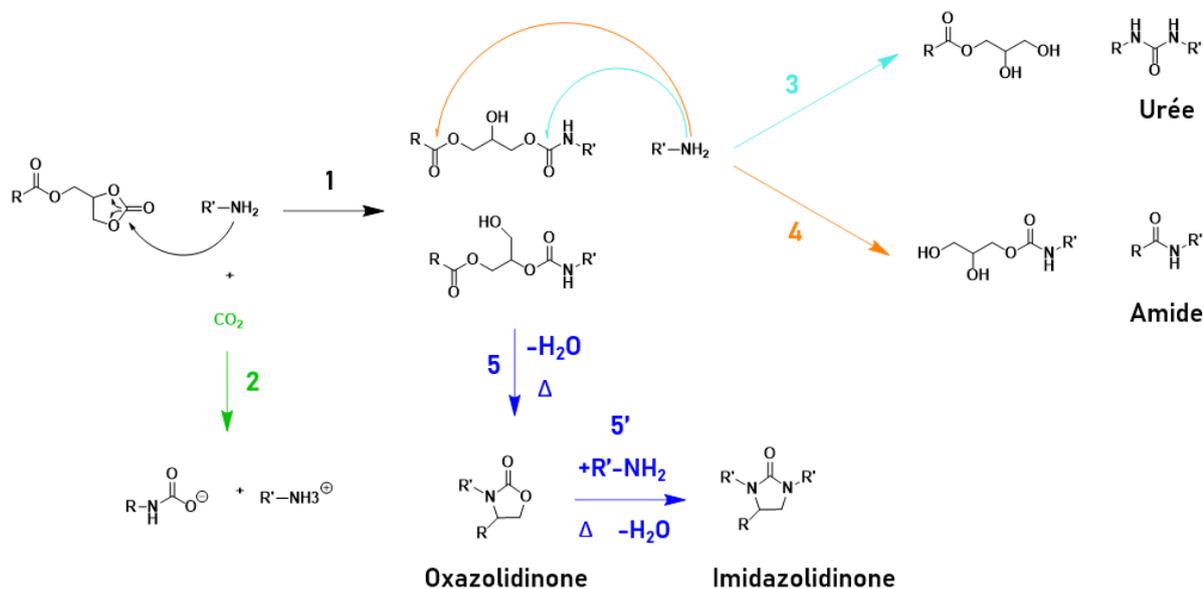


Figure 12. Différentes réactions secondaires possibles lors de la polyaddition entre bisCCs et diamines. 1. Réaction principale formant deux isomères polyhydroxyuréthanes. 2. Carbonatation de l'amine avec le CO₂ de l'air. 3. Addition nucléophile de l'amine sur l'uréthane conduisant à la formation d'urée et d'un diol. 3. Addition nucléophile de l'amine sur l'ester, conduisant à la formation d'un amide et d'un diol. 5. Cyclisation dans le cas où une amine primaire est initialement impliquée, et conduisant à la formation d'eau et d'une oxazolidinone. 5' en présence d'un excès d'amine primaire la réaction pour se poursuivre dans les mêmes conditions pour former une imidazolidinone. Schéma inspiré de Cornille *et al.*²⁷ ainsi que Clements *et al.*⁹³

Le sous-produit majeur et le plus souvent observé lors de la synthèse des PHUs est l'urée, créée par attaque nucléophile de l'amine sur le carbonyle de l'uréthane déjà formé. Dans un article paru en 2015, Besse *et al.* relèvent la formation d'urée ainsi que d'oxazolidinone lors de la réaction entre deux CCs (carbonate de glycérol et le « carbonate de benzylglycidyl éther ») et l'hexylamine, à seulement 80 °C.⁴⁶ Les auteurs désignent ces différents sous-produits comme responsables des faibles masses molaires obtenues de façon générale pour les PHUs. Par ailleurs, cette dernière réaction de cyclisation, conduisant aux oxazolidinones a été décrite par Clements *et al.* et observée sans catalyseur.⁹³ En 2002, l'équipe de Macosko rapporte l'ensemble des réactions qui peuvent intervenir sur un carbamate modèle, en testant notamment la réactivité d'amines primaires et secondaires envers les liens uréthanes, comparativement à d'autres fonctions comme les époxydes, les acides, les hydroxyles etc.⁹⁴ L'étude démontre la formation d'alkyl-alkyl urée à une température de 200 °C dans le cas de l'amine primaire par la présence d'un signal à 5.72 ppm en RMN ¹H, ainsi que par l'apparition d'une bande entre 1614 et 1629 cm⁻¹ en analyse IRTF. Par ailleurs, les auteurs attestent de la réactivité supérieure des amines primaires et secondaires envers la fonction

uréthane par rapport aux autres groupes testés. Récemment, la formation d'urée durant la synthèse de PHUs a été identifiée par différents auteurs.^{49,65,75,95} De façon générale, il semble que des conditions de température relativement élevées (supérieures à 100 °C) soient nécessaires, et que la présence de catalyseurs comme le TBD, par exemple, accroisse la formation de ce sous-produit.⁷⁵ Enfin, dans le cas où les bisCCs comportent des fonctions ester, en tant que groupement activant ou bien internes à la chaîne aliphatique, comme dans le cas des huiles végétales par exemple, l'amine peut aussi attaquer le carbonyle de l'ester, donnant lieu à la formation de liens amide.^{57,69,70,86,91,96}

5. Limitations liées à la présence de liaisons hydrogènes

L'existence de liaisons hydrogène entre les carbonyles des fonctions uréthane et les hydroxyles générés par l'ouverture des cycles carbonate, a été identifiée très tôt par les pionniers de la synthèse des PHUs, et très vite tenue responsable d'une augmentation de la viscosité dans le milieu réactionnel lors de la polymérisation.⁹⁷ Cependant, ces liaisons H n'ont été perçues comme limitante à l'efficacité de la synthèse des PHUs que très récemment.

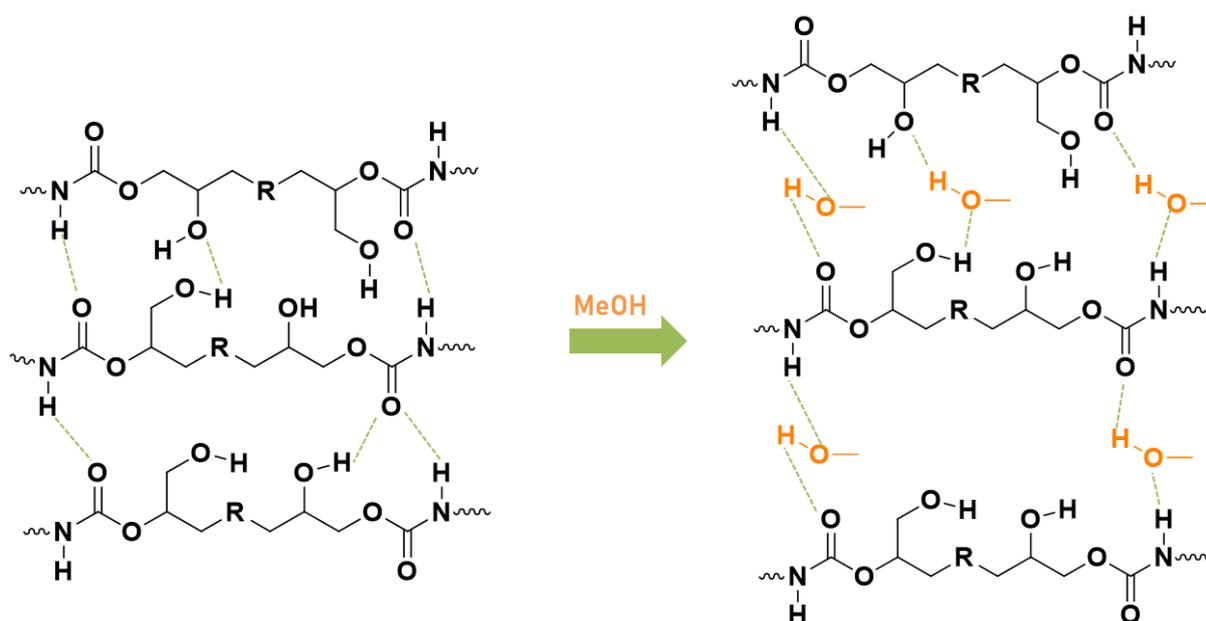


Figure 13. Liaisons hydrogènes entre les chaînes PHUs en l'absence de solvant protique (gauche) et liaisons hydrogène générées entre le solvant protique MeOH et les chaînes PHUs. Schéma adapté de l'article de Cornille et al.⁵¹

En 2017, Blain *et al.* relèvent par une étude DSC/RMN la présence d'une seconde enthalpie de réaction lors d'une réaction entre bisCC et amine, qu'ils attribuent à une nouvelle barrière énergétique causée par ces interactions hydrogène créées, ajoutée à la formation d'urée.⁴⁹ En effet, par ajout de plastifiants venant casser les liaisons hydrogènes dans le milieu réactionnel, comme le glycérol par exemple, les enthalpies de réactions s'en trouvent

diminuées et comparativement, la deuxième enthalpie est moins importante. Enfin, afin d'attester de façon certaine qu'il s'agit bien de ce type d'interactions, les auteurs ont réalisé une série de réactions modèles dans différents solvants protiques et non protiques. Les résultats obtenus démontrent une cinétique accélérée dans le cas du MeOH. En effet, la création de liaisons H entre les molécules et le solvant, vient remplacer les interactions carbonyles/hydroxyles inter-chaînes responsables d'un blocage de la mobilité et potentiellement des faibles masses molaires (Figure 13). Ces observations corrént parfaitement avec celles obtenues la même année par Cornille *et al.* et confirmées plus tard par Ke *at al.*^{51,95}, comme précédemment explicité dans la partie concernant l'effet des solvants.

6. Stratégies diverses pour améliorer les propriétés thermomécaniques

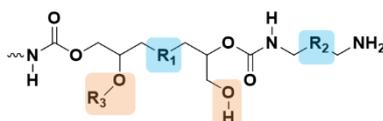
La relation masse molaire - propriétés mécaniques, dans le sens où une masse molaire plus élevée va entraîner une T_g plus élevée n'est vraie qu'avec des structures comparables. En effet, la longueur de la chaîne polymère, liée à la caractérisation de la masse molaire, n'est pas le seul facteur influant sur la température de transition vitreuse des polymères et plus généralement sur leurs propriétés mécaniques. De ce fait, faute de pouvoir drastiquement augmenter les degrés de polymérisation et donc les masses molaires, certains auteurs se sont tournés vers d'autres stratégies, pour améliorer les propriétés thermo mécaniques des PHUs, ou bien conférer à ces polymères des propriétés nouvelles sans passer nécessairement par un allongement des chaînes. Ces différentes stratégies peuvent être regroupées en sous-familles. La première catégorie parmi ces stratégies d'amélioration repose sur l'ajout de fonctions complémentaires à la fonction uréthane, stratégie qui peut s'opérer soit par fonctionnalisation des OHs pendants, conduisant à des fonctions branchées sur la chaîne principale, ou bien par ajout de ces fonctions directement sur la chaîne principale.

a. Ajout de fonctions complémentaires à la fonction uréthane

L'ensemble des travaux illustrant cette stratégie sont résumés dans le schéma de la Figure 14. Concernant la première sous-catégorie, la littérature comporte plusieurs exemples d'utilisation des hydroxyles générés comme points d'encrages de nouvelles fonctions d'intérêt. Par exemple, Ochiai *et al.* proposent une uréthanisation de PHUs par réaction des OHs pendants avec des groupements isocyanate, ce qui a permis d'augmenter la T_g (jusqu'à 30 °C de différence) comparativement au PHU initial.⁹⁸ Les auteurs expliquent ce phénomène par une possible augmentation de l'enchevêtrement et de la cohésion inter-chaînes, grâce aux nouveaux groupements uréthane. En 2015, le même groupe publie deux travaux relatant de la fonctionnalisation des hydroxyles d'un même PHU. Dans une première approche, par

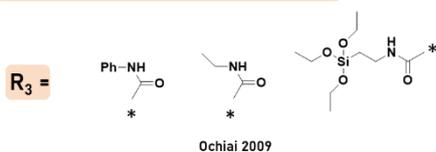
une chloro-acétylation suivie d'une quaternisation, les auteurs substituent les OHs pendants sur la chaîne PHU, dans le but de générer des films polymères aux propriétés antibactériennes.⁹⁹ Dans un second temps, le même PHU est rendu plus hydrosoluble par fonctionnalisation avec de l'anhydride succinique, substituant ainsi les OHs par des acides carboxyliques (hydrophiles par déprotonation grâce à l'ajout de NaHCO_3).¹⁰⁰ Enfin, en 2017, Beniah *et al.* ont montré que la fonctionnalisation par des groupements bien choisis des OHs peut induire une perte de la séparation de phase dans les PHUs, impactant directement leurs propriétés.¹⁰¹ L'étude de la nanoséparation de phase sera discutée dans la partie suivante.

Ajout de fonctions complémentaires à la fonction uréthane



Stratégie 1 : Fonctionnalisation des OHs pendants

Fonctionnalisation par des isocyanates

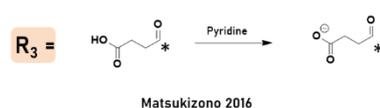


Fonctionnalisation par des anhydrides

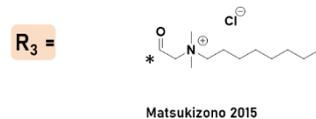
Via l'anhydride acétique



Via l'anhydride succinique

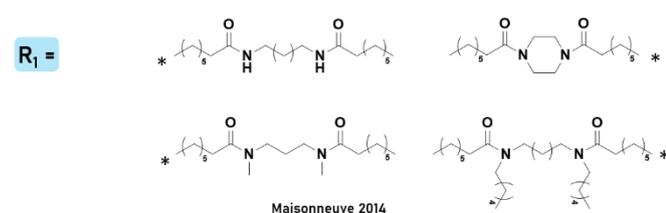


Fonctionnalisation par Chlorure de chloroacétyle

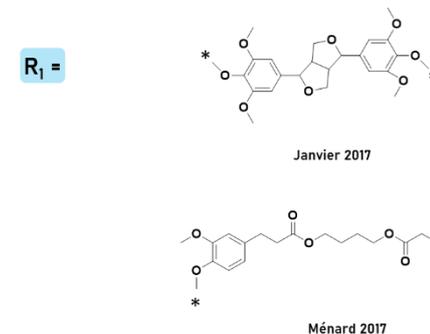


Stratégie 2 : Insertion de groupements d'intérêt directement dans la chaîne

Introduction de fonctions amides



Introduction de cycles aromatiques



Introduction de groupements silylés

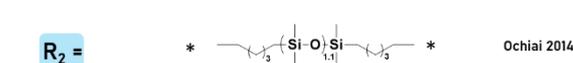


Figure 14. Stratégies d'ajout de fonctions complémentaires à la fonction uréthane, soit part fonctionnalisation des groupements hydroxyles (Orange) soit par insertion directe dans la chaîne principale (Bleu).

Une autre stratégie conceptuellement simple à mettre en place lorsque l'on souhaite moduler ou renforcer les propriétés thermomécaniques des PHUs est l'introduction dans la chaîne d'une nouvelle fonction, qui jouera un rôle complémentaire à l'uréthane. En exemple, des fonctions amide peuvent être introduites, car par leur caractère hautement cohésif elles vont permettre de renforcer la mécanique des matériaux formés et induire des T_g s plus

élevées.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Suivant cette stratégie, Maisonneuve *et al.* ont synthétisé une série de bisCCs comptant deux liens amide et conduisant à des PHUs avec des T_g s allant jusqu'à 55 °C, malgré des conditions expérimentales rudes (140 °C et plusieurs jours).¹⁰² Un autre exemple possible est l'implantation de groupements aromatiques dans la chaîne polymère, afin, à nouveau, de conférer des propriétés mécaniques intéressantes. Un exemple récent d'utilisation de cette méthode est décrit dans une publication de Janvier *et al.* où l'emploi d'un bisCC issu du syringaresinol a permis d'obtenir des PHUs avec des T_g s relativement hautes, jusqu'à 98 °C, malgré des M_n s faibles, dues à des conversions incomplètes.³⁵ Suivant cette même stratégie, Ménard *et al.* incorporent des groupements aromatiques en utilisant des carbonates issus de l'acide férulique et obtiennent des T_g s du même ordre de grandeur.¹⁰⁵ Toutefois, certaines applications comme la fabrication d'adhésifs par exemple, peuvent nécessiter l'emploi de matériaux flexibles, donc avec des T_g s relativement faibles ainsi que d'une bonne résistance à l'eau. Dans l'objectif d'améliorer l'hydrophobie des PHUs, Ochiai *et al.* ont proposé en 2014 une démarche originale consistant à introduire des groupements silylés dans la chaîne polymère, réduisant nettement l'absorption en eau de ces PHUs, sans impact sur leur stabilité thermique.⁴⁰ Enfin, une autre approche possible, est de profiter de la haute stabilité thermique naturelle inhérente à certains bio-composés, comme la lignine par exemple, pour octroyer des caractéristiques similaires aux PHUs synthétisés.³⁸

b. Nano-séparation de phase

A l'instar des élastomères thermoplastiques de PUs, qui sont définis comme des copolymères à blocs segmentés, contenant à la fois un segment rigide et un segment souple, et qui sont employés dans de nombreuses applications¹⁰⁶, différentes équipes ont essayé de révéler ce comportement dans les analogues PHUs. En 2015, Nanclares *et al.* ont rapporté la synthèse d'un PHU élastomère, dont les segments rigides sont constitués par un bisCC dérivé du bisphénol-A et un segment souple synthétisé à partir d'un PEG de masse 1000 g/mol.¹⁰⁷ La séparation de phase au sein des différents PHUs créés est attestée par la mesure de deux T_g s, avec des valeurs de l'ordre de -40 °C pour la phase souple et supérieures à l'ambiante pour la phase rigide. Par ailleurs, des élongations à la rupture très importantes, jusqu'à près de 2500 %, sont relevées pour ces PHUs, comportement assimilable aux élastomères. En 2016 et 2017, le groupe de Torkelson publie une série de travaux traitant de la séparation de phase dans les PHUs et des propriétés remarquables qu'il est possible d'en tirer. Les auteurs détaillent l'importance du choix du segment souple dans la modulation de la séparation de

phase en comparant deux systèmes ; un dont les segments souples sont constitués du poly(oxyde de tétraméthylène), (PTMO) et l'autre par un bloc polybutadiène-co-acrylonitrile (PBN).¹⁰⁸ Par suppression des interactions hydrogène, le bloc PBN permet une définition très nette de l'interface entre les domaines souples et rigides. Au contraire, pour les PHUs comportant le bloc PTMO, l'interface apparaît de façon beaucoup moins nette. Toutefois, cette région inter-faciale très large confère aux PHUs des propriétés intéressantes pour des applications d'isolation sonore, par amortissement acoustique.⁵² Cette propriété se traduit par une valeur de $\tan\delta \geq 0,3$ sur une gamme de température de 60 °C.

En outre, les auteurs avancent en 2017 une théorie qui démontre et justifie les résultats précédemment cités : les groupements hydroxyle jouent un rôle capital dans la séparation de phase au sein des PHUs. En effet, lorsqu'ils sont portés par les segments rigides, les OHs interagissent par l'intermédiaire de liaisons H avec les éthers des segments souples (si groupements éther il y a), induisant ainsi une compatibilisation partielle des domaines, générant une interphase large et mal définie. Ceci explique pourquoi un PHU comportant une seule phase est obtenu dans le cas où un bloc PEO est utilisé comme segment souple, qu'une interface large se dessine dans le cas du PTMO, (analogue du PEO mais avec une nette dilution des groupements éther) et enfin qu'une interphase nette et bien définie sépare deux domaines distincts dans le cas du PBN, qui ne comporte pas de fonctions pouvant donner lieu à des liaisons H. Finalement, le même groupe démontre que l'introduction de la diamine-diamide (DDA) comme extenseur de chaîne permet d'accentuer encore nettement le niveau de ségrégation de phase, voire même de générer de la séparation de phase dans les systèmes PEO, améliorant ainsi les propriétés thermomécaniques des élastomères PHUs synthétisés.¹⁰⁹

c. Stratégie du pré-polymère

Afin de contrecarrer la faible réactivité des couples CCs/amines ainsi que les propriétés insuffisantes connues pour les PHUs, certains auteurs ont opté pour une technique intéressante aussi appelée technique du pré-polymère. Le principe, théoriquement simple, repose sur la synthèse préliminaire d'un précurseur PHU téléchélique (amine ou carbonate) et de le faire ensuite réagir en polyaddition avec, respectivement, un bisCC ou une diamine.

Dans certains cas, cette méthode s'est révélée relativement efficace pour obtenir des masses molaires élevées. Par exemple, en 2011, Helou *et al.* procèdent à la polymérisation par ouverture de cycle du TMC, amorcée par le carbonate de glycérol (GC) ou le propanediol,

et suivie d'une modification chimique avec l'anhydride succinique, pour obtenir des pré-polymères bisCCs téléchéliques, contenant aussi des fonctions carbonates aliphatiques. Par polyaddition avec la 6DA, des PHUs ayant des masses molaires jusqu'à 68 000 g/mol sont obtenus.¹¹⁰ Suivant une stratégie similaire, Annunziata *et al.* modifient des PEG de différentes masses avec le carbonate de glycérol tosylé pour conduire à des PEG-bisCCs téléchéliques. Cette fois-ci, la polyaddition est effectuée avec différentes *Jeffamines* et plusieurs températures sont évaluées. Au final, une masse de 68000 g/mol a aussi été obtenue au maximum.⁴² Dans une démarche un peu différente, Carré *et al.* ainsi que Ke *et al.* ont choisi comme pré-polymère un hydroxycarbamate téléchélique, autrement dit un oligomère de PHU.^{91,95} Dans l'idée d'introduire à la fois un segment plutôt souple et un segment rigide afin de moduler les propriétés des PHUs synthétisés, Carré *et al.* proposent de polymériser le bisCC issu de l'acide téréphtalique avec une diamine de longue chaîne, introduite en défaut. Dans une seconde étape, la polyaddition du bisCC téléchélique est induite par une diamine jouant le rôle de segment rigide (voir Figure 15).

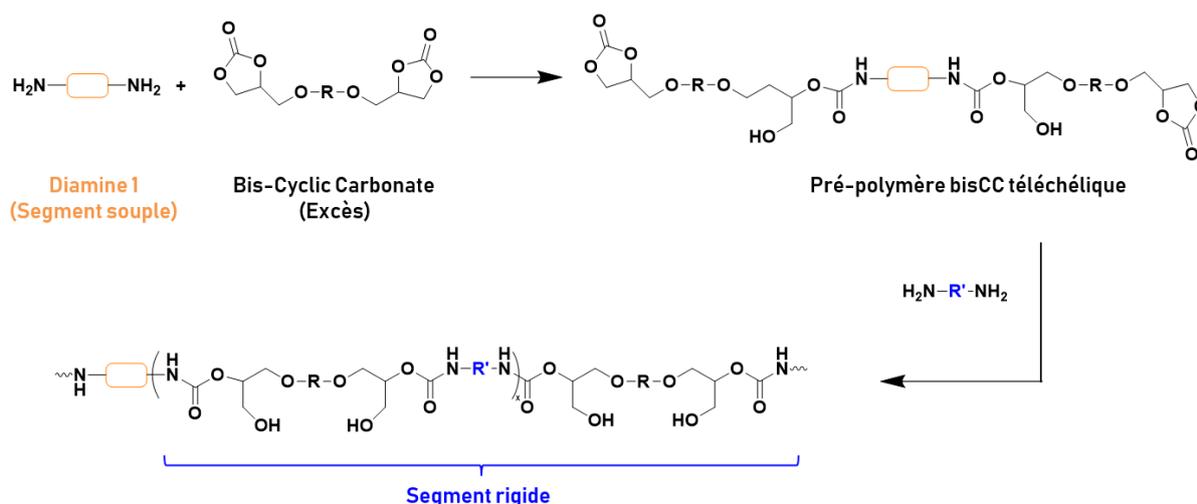


Figure 15. Stratégie de synthèse d'un PHU par l'intermédiaire d'un pré-polymère bisCC téléchélique, par Carré *et al.*⁹¹

Bien que des masses molaires relativement faibles aient été calculées pour les PHUs finaux, des valeurs d'allongements à la rupture allant jusqu'à 600 % ont pu être déterminées par analyses mécaniques.⁹¹ Suivant une méthode plus originale, Wang *et al.* préparent une série de différents NIPUs aux propriétés thermomécaniques modulables, obtenus après polycondensation de plusieurs acides carboxyliques différents sur un oligomère de PHU. Ce dernier est synthétisé par ouverture de cycle du carbonate d'éthylène avec la 1,10-diaminodécane.¹¹¹ En évaluant l'influence de différents modes de synthèses ; méthode tout en un, méthode en sens direct (défaut d'amine et ajout progressif de carbonate) ou méthode en sens inverse (défaut de fonctions carbonates et ajout progressif de ce dernier), Ke *et al.* démontrent l'importance de l'ordre d'ajout des réactifs dans la stratégie du pré-polymère.⁹⁵

Les auteurs relèvent un taux d'urée générée plus faible dans le cas de la méthode en sens direct, résultat cohérent avec la plus haute masse molaire calculée pour le PHUs synthétisé *via* ce procédé. Ce résultat atteste ainsi qu'un ajout progressif de l'amine, gardant celle-ci constamment en défaut par rapport au CC pourrait être une stratégie face aux faibles masses molaires.

d. Choix de l'amine : déterminant pour moduler les propriétés

Déjà discuté dans plusieurs revues et articles, la structure de l'amine employée en tant que co-monomère a une influence considérable à la fois sur la cinétique de polymérisation ainsi que sur les propriétés finales des PHUs.^{27,29,31,45,72} De façon générale, il semble que la réactivité d'une diamine ou polyamine soit gouvernée d'une part par sa structure et d'autre part par sa masse molaire. En effet, ces deux grandeurs vont déterminer sa nucléophilie ainsi que sa mobilité, et son accessibilité. Tout d'abord, les auteurs s'accordent sur le fait qu'à structures égales, les amines primaires sont nettement plus réactives que les secondaires. Camara *et al.* ont, dans ce sens, étudié l'attaque nucléophile d'amines secondaires sur un bisCC modèle, attestant de la faisabilité de celle-ci, à partir d'une certaine température.¹¹² Ensuite, il apparaît que la présence de substituants tels que des groupements aromatiques, cycliques ou encore d'hétéroatomes dans la structure des amines peuvent aussi amoindrir leur réactivité.^{72,113} Enfin, concernant les diamines aliphatiques, c'est la longueur de la chaîne qui va déterminer la réactivité. Plus la chaîne comporte de carbones et moins la diamine sera réactive.⁸⁴

Outre l'influence sur la réactivité, et donc directement sur la cinétique d'aminolyse des CCs, la structure de l'amine va avoir un impact sur les propriétés des polymères finaux. Par exemple, à degré de polymérisation égaux, plus la chaîne aliphatique d'une diamine va être longue et plus la masse molaire finale du polymère va être élevée, mais plus sa T_g va être faible. En effet, l'allongement des segments entre les ponts uréthane va induire une augmentation du volume libre inter-chaînes, facilitant la mobilité des chaînes et réduisant ainsi naturellement la température nécessaire pour induire la transition vitreuse. Cette tendance a été démontrée en 2003 par Ubaghs *et al.*¹¹⁴

Finalement, choisir l'amine appropriée pour la synthèse d'un PHU relèverait d'un compromis à trouver entre réactivité (et donc cinétique) et propriétés finales souhaitées. Toutefois, choisir avec soin ce co-monomère est un point stratégique à ne pas manquer lors de l'élaboration du plan de synthèse d'un PHU destiné à une application bien ciblée. A cela vont s'ajouter, comme pour le choix des carbonates, différentes considérations liées à la toxicité ou au caractère bio-sourcé.

e. Stratégies diverses

Enfin, la littérature autour des PHUs et des différentes stratégies mises en œuvre par les auteurs pour pallier cet incontournable problème des faibles masses molaires, comporte quelques exemples insolites. Par exemple, en 2009, le groupe de Endo étudie le potentiel des liquides ioniques comme milieu solvatant de différents couples bisCCs/diamines.¹¹⁵ A noter que l'assistance de quelques traces de DMF ou DMSO a été toutefois nécessaire à la solvatisation complète des réactifs. Bien que les produits obtenus soient sous la forme de composites liquides ioniques/PHUs, des conversions supérieures à 99 % sont obtenues produisant des masses molaires allant jusqu'à 20800 g/mol. Les auteurs ont parallèlement testé un mélange avec de l'eau, mais ce dernier a conduit à des résultats bien plus décevants. En 2011, He *et al.* publient une étude qui a consisté à tirer profit de la différence de réactivité entre 5CCs et 6CCs pour synthétiser des agents de couplage di-fonctionnels (comportant à la fois un 5CC et un 6CC, Figure 16).⁵⁰ En réagissant sélectivement sur le côté 6CC, des amines comme la *Jeffamine M1000*, ou la dodécylamine vont permettre la création d'agents de couplage hydrophiles et hydrophobes respectivement, qui pourront ensuite être utilisés en polyaddition avec des pré-polymères amino-télécheliques, à des fins de post-fonctionnalisation des bouts de chaînes par exemple. De la même façon, l'addition de la 3-diméthylamino-1-propylamine sur le 5CC, suivi de l'ajout d'iodométhane conduit à l'obtention sélective d'un agent de couplage ionique difonctionnel portant un 5CC.

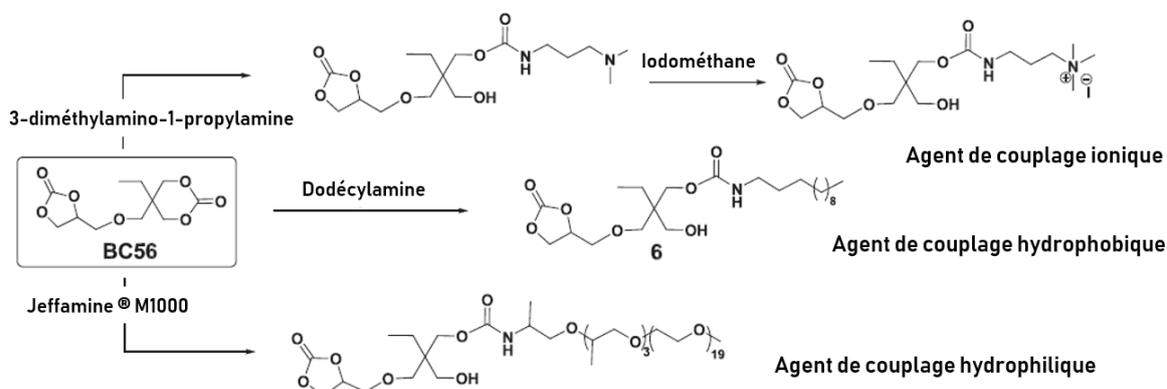


Figure 16. Stratégie de synthèse d'agents de couplage fonctionnels à partir d'un bis-carbonate cyclique comportant à la fois un 5CC et un 6CC, d'après He et al.⁶⁴

Par ailleurs, Besse *et al.* investiguent le potentiel d'un bisCC original : un dithiocarbonate. Bien que s'étant montré plus réactif qu'un 6CC analogue en réaction modèle, la polymérisation du composé n'a pas donné de plus haute masse molaire (7000 g/mol contre 20400 g/mol pour le bis6CC).⁵³ En 2013, l'équipe de Mulhaupt publie une étude dans laquelle des PHUs sont synthétisés à partir de mélange entre bisCCs di-fonctionnels et tri-fonctionnels.⁷⁷ Les

différents systèmes combinatifs ont permis d'obtenir des PHUs avec des propriétés thermiques et mécaniques nettement améliorées, comparées aux polymères analogues issus d'un seul bisCC ou triCC.

7. Limitations liées à l'implémentation

Que ce soit pour pallier la trop faible réactivité inhérente au couple carbonate/amine, la formation de sous-produits ou bien pour conférer aux systèmes PHUs des propriétés d'intérêt, les auteurs ont, ces dernières décennies, multiplié les stratégies de synthèse, en modulant l'ensemble des paramètres influents sur l'aminolyse des CCs. Bien que des résultats très intéressants aient pu être obtenus, que ce soit en termes de conversion des fonctions réactives, de masses molaires ou bien de propriétés nouvelles, la plupart des stratégies évoquées présentent une limitation incontestable : l'emploi de solvants organiques.

En général, pour éviter d'engendrer des réactions secondaires lors des polymérisations en solution, les solvants protiques ou nucléophiles sont à proscrire. De plus, des solvants à points d'ébullition relativement hauts sont nécessaires, étant donné que les synthèses de PHUs requièrent une température d'au moins 80 °C. De ce fait, parmi les seuls solvants polaires aprotiques usuels qui remplissent ce critère, on trouve essentiellement le DMSO et le DMF. En effet, parmi les différents solvants utilisés dans les polymérisations recensées précédemment, nombreux sont les auteurs qui utilisent le DMF^{36,39,104,108,109,116–118,51–53,56,65,85,91,99} ou le DMSO^{47,54,60,98,113,119}. Dans une moindre mesure, sont aussi utilisés des solvants tels que le THF^{37,51,53,104}, le DMAc^{37,51,53,104}, le NMP^{40,80}, le diglyme³⁷, le chloroforme⁵¹ ou le dichlorométhane⁵¹ ou bien encore le dioxane^{37,40}.

Quels que soient les résultats en termes de conversions, masses molaires ou propriétés mécaniques, l'industrialisation de ces polymérisations en solvant ne représente pas une méthode viable, et ce pour différentes raisons. Le premier obstacle est de toute évidence la très haute toxicité de ces solvants, en particulier pour le DMF, un composé cancérigène, mutagène et reprotoxique avéré.¹²⁰ En toute logique, substituer les isocyanates pour proposer une chimie plus verte et moins dangereuse ne doit pas être accompagné de l'emploi d'autres composés tout aussi nocifs. De plus, les solvants comme le DMF ou le DMSO ont des points d'ébullition extrêmement élevés (153 °C et 190,85 °C respectivement), leur extraction après polymérisation est très complexe et coûteuse en énergie. Même si une précipitation dans le méthanol est parfois envisagée^{47,110}, ce dernier étant aussi un solvant toxique et cette fois-ci très volatil, la viabilité de cette purification est loin d'être validée. Enfin,

la dernière raison, et non des moindre, réside dans le fait qu'actuellement, les PUs sont industriellement synthétisés en masse^{4,5} et que l'utilisation de solvants pour leur remplacement potentiel par des PHUs impliquerait de changer et de repenser intégralement les installations industrielles, induisant un surcoût considérable, ajouté au coût des solvants eux-mêmes et de leur extraction.

III. La polymérisation en masse : une stratégie qui s'impose

L'ensemble des auteurs travaillant sur les PHUs l'ont bien compris ; à moins qu'il ne s'agisse d'une preuve de concept ou de l'étude d'une cinétique particulière et considérant les différentes problématiques liées à l'utilisation de solvants, effectuer la polyaddition bisCC/amine en masse est une nécessité absolue. Toutefois, malgré les bénéfices tirés de cette méthode qui permettent de s'abstenir de l'utilisation de solvants toxiques et non bio-sourcés, de nouveaux défis relatifs à ce procédé sont à relever.

L'étude bibliographique proposée dans ce sous-chapitre recensera, dans un premier temps, les exemples où la polymérisation en masse a été appliquée à la synthèse de PHUs thermoplastiques, en relevant les principales limitations et problématiques émergeant de ce procédé. Dans un deuxième temps, un rapide état de l'art concernant les avancées récentes en termes de synthèse de systèmes PHUs réticulés sera présenté. En effet, une grande partie des travaux réalisés dans ce projet de thèse concerne la synthèse et la caractérisation de matériaux PHUs thermodurcissables ; il convient de fait d'éclairer le contexte et l'avancement dans ce domaine. En parallèle, les principaux obstacles rencontrés par les auteurs inhérents à la polymérisation en masse ou bien empêchant complètement celle-ci seront énumérés. Finalement, l'ensemble des stratégies déployées par les auteurs pour faire face à ces obstacles sera détaillé.

1. Polymérisation en masse pour la synthèse de PHUs thermoplastiques

Un polymère est qualifié de thermoplastique lorsque celui-ci voit sa viscosité diminuer lors d'une élévation de la température ; il peut donc être 'fondu', s'apparenter à un système fluide et ainsi s'écouler. Ce phénomène étant complètement réversible dans le cas des thermoplastiques, ces matériaux peuvent ensuite être durcis à nouveau par refroidissement. Les polymères thermoplastiques sont donc *reprocessables* aisément et, *a priori*, recyclables, ceci expliquant le grand intérêt pour cette classe de matériaux.

Les travaux traitant de la polyaddition en masse entre CCs et amines sont globalement très récents. Parmi les tous premiers, Diakoumakos *et al.* ainsi que Ochiai *et al.* exploitent la réaction en masse de différents bisCCs modèles avec des mono-amines.^{72,121}

Ce n'est qu'à partir de 2010 que cette méthode de synthèse, sans solvant, s'est vraiment développée pour la polymérisation de bisCCs et diamines, commençant par Boyer *et al.* en 2010⁷⁰, suivis de l'équipe de Mulhaupt en 2012⁴³. Dans leur étude relatant de la synthèse de PHUs à partir du dicarbonate de limonène, Bähr *et al.* relèvent plusieurs difficultés liées à la polymérisation en masse. Tout d'abord, lors de la polyaddition avec des diamines comme la 6DA ou la 1,4-butanediamine (hautes pressions de vapeur saturante et point d'ébullition/sublimation relativement faibles), les auteurs commencent la réaction à seulement 60 °C pour éviter une sublimation directe de celles-ci. Toutefois, une fois la polymérisation commencée (les amines sont alors bien « piégées » dans le milieu réactionnel) et afin d'assurer une agitation constante et efficace, la température est augmentée par paliers de 20 °C, jusqu'à 120 °C, en raison de la forte augmentation de viscosité du système. Finalement, les auteurs statuent sur l'incapacité de la polyaddition dans les proportions stœchiométriques à augmenter les masses molaires, en raison d'un problème d'agitation, lié à cette prise en masse. Dès l'année 2014, avec au moins trois articles recensés^{42,96,102}, le nombre de travaux relatant de la polymérisation en masse de PHUs thermoplastiques n'a cessé de croître Annunziata *et al.* décrivent la synthèse en masse de PHUs à partir de pré-polymères téléchéliques de type polyesters (PPG ou le PEG) ou de polyoléfines (Polybutadiène). Afin de limiter l'augmentation en viscosité des systèmes réactifs, les auteurs discutent la nécessité d'écourter les polymérisation de 48 h à 16 h.⁴² En 2015, au moins 6 articles sont parus ; Lombardo *et al.* étudient une méthode de catalyse coopérative appliquée à la polyaddition en masse entre bisCCs et diamines⁶¹, suivis de Sheng *et al.* qui testent un catalyseur à base de fer pour la production de bisCCs à partir d'époxydes⁵⁸, bisCCs qu'ils polymérisent ensuite en masse avec différentes diamines. La même année, Nanclares *et al.* rapportent la synthèse de PHUs segmentés via cette méthode de polymérisation¹⁰⁷, Carré *et al.* proposent la synthèse en masse de PHUs à partir de carbonates synthétisés à base d'acides gras⁵⁷. De façon intéressante, les auteurs précisent ici que les diamines issues de dimères d'acides gras sont des réactifs d'intérêt car leur structure contenant de longues chaînes pendantes leur confère une faible T_g et une faible viscosité, « ce qui est requis pour la polymérisation en masse ». Cette affirmation démontre ainsi les difficultés couramment rencontrées par les auteurs dans la mise en œuvre de ce type de procédé sans solvant. De plus, Tryznowski *et al.* ainsi que J. van Velthoven *et al.* mettent en place la polyaddition en masse du dicarbonate de diglycérol.^{122,123} De la même façon, en 2016 au moins 5 articles sont

publiés avec ce procédé de polymérisation ; l'équipe de Detrembleur investigate les propriétés de PHUs synthétisés à partir d'huile de soja carbonatée¹²⁴, Wang *et al.* proposent la synthèse en masse de poly(ester-uréthane)s¹²⁵. Dans ce dernier article, les auteurs évoquent un problème constaté lors de la polymérisation en masse ; l'effet Weissenberg. Ce phénomène traduit le fait que la viscosité du mélange réactionnel atteint au bout d'un certain temps une valeur limite à partir de laquelle la matière, agitée de façon mécanique par une pale tournante commence à « grimper » en s'enroulant autour de celle-ci (Figure 17). Wang *et al.* dans leur étude, décident ainsi d'arrêter les polymérisations lorsque ce phénomène se produit, car l'homogénéisation n'est alors plus efficace. Ce phénomène, pourtant rarement décrit, représente une problématique rencontrée lors des polymérisations en masse par agitation mécanique. De façon très intéressante, Rix *et al.* comparent la polymérisation de PHUs en masse avec une même polymérisation conduite en mini-émulsion. Ainsi, de plus faibles masses molaires sont obtenues en mini-émulsion comparée à la polymérisation en masse.¹²⁶



Figure 17. Illustration de l'effet Weissenberg ; le fluide visqueux grimpe sur la pale d'agitation tournante. Images tirées du site « Interesting Engineering ».¹²⁷

Toujours en 2016, Leitsch *et al.* synthétisent en masse différents PHUs dans le but de pouvoir les comparer à leurs analogues PUs et d'identifier le rôle joué par les OHs dans la séparation de phase au sein de PHUs segmentés (déjà détaillé précédemment).¹²⁸ De plus, Zhang *et al.*, préparent et investiguent dans une étude très complète les propriétés mécaniques de poly(amide-hydroxyuréthane)s bio-sourcés.¹⁰³ Les auteurs commencent les réactions à une température relativement faible (70 °C), afin de faire fondre et pré-mélanger les réactifs tout en minimisant la sublimation de ceux-ci, en particulier dans le cas des amines. En outre, l'étude précise que la 12DA a finalement été préférée à la 6DA, afin de pallier à nouveau le problème de sublimation qui, de toute évidence, est un problème majeur concernant le respect des ratios stœchiométriques.¹⁰³ Ce type de problématique liée à une sublimation potentielle des réactifs à certaines températures est propre à la polymérisation en masse. En

effet, la solubilisation en solvant prévient complètement ce problème. Enfin, de 2017 à 2019, la majorité des synthèses de PHUs publiées (autres que des preuves de concepts particulières) concerne des polyadditions en masse. Janvier *et al.* proposent des PHUs synthétisés à partir du syringaresinol, (article dans lequel les auteurs mentionnent aussi l'augmentation de la température comme une stratégie pour réduire la viscosité)³⁵, Bossion *et al.* préparent en masse différents poly(hydroxyurée-urethane)s⁷³, Mokhtari *et al.* partent de l'huile de jojoba et ricin⁵⁹. Mulhaupt et coll., quant à eux, mettent en œuvre la polymérisation en masse de différents carbonates *via* un nouveau procédé qui sera détaillé à la fin de cette partie.^{78,129}

2. Polymérisation en masse pour la synthèse de PHUs thermodurcissables

On appelle thermodurcissable un polymère réticulé par des liens covalents, formant ainsi un réseau chimique. A l'inverse des polymères thermoplastiques, les systèmes dits thermodurcissables, encore qualifiés de réticulés, ne peuvent être ni solubilisés ni fondus et, de fait, ne sont pas recyclables.

Faute de pouvoir obtenir des systèmes PHUs thermoplastiques de très hautes masses molaires et donc avec des propriétés thermiques et mécaniques comparables aux PUs, les auteurs se penchent aujourd'hui sur la formation de systèmes PHUs réticulés. En effet, la création de ponts covalents ou non-covalents inter-chaînes a pour conséquence d'augmenter drastiquement la résistance des matériaux synthétisés, sur les plans chimique, thermique et mécanique. Cette précédente observation, ajoutée au fait qu'une grande partie des PUs classiquement synthétisés sont des thermodurcissables, motive d'autant plus la recherche dans ce domaine. Parmi les applications connues pour les PUs qui nécessitent généralement la mise en œuvre de réseaux polymères, se trouvent principalement les adhésifs et les mousses. Testée pour la première fois en 2011 par Tang *et al.*, l'aminolyse en masse pour la production de systèmes PHUs réticulés s'est, depuis, largement démocratisée.⁸¹

Récemment, suite à l'émergence sur divers marchés de nouveaux matériaux dits intelligents (« smart materials »), ou bien pour des applications dans des technologies de pointe, les études relatives aux PHUs se sont aussi tournées vers ce type de spécificités, avec par exemple la propriété de mémoire de forme ou encore la capacité pour ces matériaux à être reprocessables ou à s'auto-réparer.

a. Les PHUs pour des applications d'adhésifs

La quantité de PUs utilisée dans la fabrication d'adhésifs représente environ 6 % de la production totale, d'après une étude de l'ademe.¹¹

Malgré le fait qu'un grand nombre d'articles précédemment cités aient mentionné des propriétés d'adhésion intéressantes et ciblé des perspectives d'applications potentielles dans ce domaine, peu d'auteurs se sont réellement penchés sur la synthèse et la caractérisation d'adhésifs PHUs. Les premiers à rapporter en 2016 une étude sur les propriétés d'adhésion inhérentes aux PHUs sont Cornille *et al.*⁴⁸. En proposant de polymériser en masse différents bisCCs comme le TMPTC (trifonctionnel) ou deux PPOBC (Bis carbonate d'oxyde de polypropylène) (difonctionnels, de masses 380 ou 640 g/mol), avec l'EDR-148, les auteurs ont pu obtenir des propriétés d'adhésion relativement intéressantes avec une force d'adhésion de 15 MPa relevée pour un substrat de type bois, 3 MPa sur une surface en aluminium recouverte d'une couche de peinture de type époxy et enfin, lors du test avec un substrat en verre, la rupture de ce dernier a été atteinte avant la rupture d'adhésion. En comparant ces propriétés avec celles d'analogues PUs, les auteurs démontrent une résistance comparable dans le cas du substrat aluminium et une adhésion supérieure induite avec le système PHU dans le cas du bois. En 2017, les propriétés d'adhésion remarquables des PHUs envers le bois ont aussi été démontrées par Tryznowski *et al.* via un système DGDC/3DA polymérisé en masse.¹³⁰ Pointant du doigt une très rapide prise en viscosité empêchant une homogénéisation et une agitation correcte du milieu réactionnel, les auteurs se voient dans l'obligation d'augmenter la température de réaction de 45 °C à 80 °C puis progressivement jusqu'à 150 °C, afin d'obtenir un système plus fluide et donc plus facile à homogénéiser. Enfin Panchireddy *et al.* publient en 2017 et 2018 trois travaux relatant la synthèse de réseaux PHUs et leur capacité à générer de l'adhésion. Dans un premier temps, le renfort apporté par l'ajout de nano-charges ZnO vierges ou fonctionnalisées par des groupements CC ou époxyde aux propriétés mécaniques est quantifié. Les auteurs ont ainsi démontré que, même si les groupements époxyde sont à même de réagir lorsqu'ils sont en présence d'amines, de meilleurs résultats sont obtenus dans le cas de la fonctionnalisation par des CCs. En effet, l'ajout de liens nouveaux via ces fonctions réactives entraîne une augmentation du degré total de réticulation de la matrice, directement corrélée avec l'amélioration des propriétés mécaniques. Ainsi, des forces d'adhésion allant jusqu'à 16,3 MPa sont obtenues par rapport à des surfaces en aluminium.¹³¹ L'ensemble des polymérisations mentionnées dans cet article sont réalisées sans solvant, à 60 °C. Dans un second temps, le même groupe propose une stratégie originale et bio-inspirée : l'imitation de l'adhésion propre aux moules par fonctionnalisation des PHUs synthétisés à partir du TMPTC et de la 6DA, avec des

groupements catéchol. Selon cette méthode, la force d'adhésion a pu être augmentée par rapport au cas précédent, atteignant cette fois-ci la valeur de 24,1 MPa, toujours sur une surface en aluminium.¹³² Enfin, dans un troisième temps, les auteurs réappliquent la stratégie initiale de renfort par nano-charges fonctionnalisées par des groupements CCs, mais cette fois-ci à la polyaddition de l'huile de soja carbonatée avec des diamines de structures différentes comme la 6DA, l'IPDA ou encore la xylylène diamine. Cette fois-ci, une force d'adhésion maximale de 11,3 MPa est relevée pour les surface en Al et de 10,1 Mpa pour celles en acier inoxydable.¹³³ A nouveau dans ce cas, la polymérisation est réalisée en masse par un pré-mélange initial à 50 °C pendant 3 min, avant l'étape de cuisson. Très récemment, Lambeth *et al.* proposent d'évaluer les propriétés adhésives de systèmes hybrides époxy-PHUs.¹³⁴ Les auteurs démontrent ainsi que la formulation comportant un ratio 50/50 époxy/carbonate conduit aux meilleures propriétés d'adhésion (> 25 MPa).

b. Mousses

Les mousses, que ce soit les mousses flexibles (matelas, sièges de voitures) ou encore rigides (matériaux d'isolation), représentent plus de 68 % de l'utilisation des PUs.¹¹ Toutefois, la littérature autour des PHUs ne contient que très peu d'articles décrivant la synthèse de mousses *via* la polyaddition entre carbonates et amines. En effet, la génération de mousses au sein de matrices PHUs est plus complexe que dans le cas des PUs. Classiquement, les mousses PUs sont produites grâce à la création *in-situ* de CO₂ suite à l'addition d'eau au mélange polyols/polyisocyanates, induisant une hydrolyse partielle des isocyanates, mis en léger excès. Au contraire, la réaction de synthèse des PHUs ne permet pas de produire de CO₂ de façon simple (sans considérer la décarboxylation, qui de toute évidence est une réaction de dégradation non souhaitée). De fait, la fabrication de mousses *via* un système PHU requiert, en général, l'introduction d'un agent de moussage externe ; cette nécessité représente la limitation majeure à l'emploi des PHUs pour cette application. Parmi les différents agents de moussage recensés dans la littérature et employés pour la synthèse de mousses PHUs, on trouve par exemple des hydrocarbures fluorés¹³⁵⁻¹³⁷ ou chlorofluorés^{136,137}, des poly(alkylhydrogénéosiloxane)s¹³⁶⁻¹³⁹ ou encore le CO₂, à l'état supercritique¹⁴⁰ ou bien potentiellement généré *in situ* via des réactions secondaires¹⁴¹. Outre les caractérisations structurales et thermomécaniques propres à tout polymère réticulé, l'étude d'une mousse suppose aussi le calcul de sa densité, ainsi que potentiellement la mesure des conductivité et diffusivité thermiques, grandeurs qui sont intéressantes dans le cas d'applications comme matériaux isolants thermiques. Concernant la densité, deux grandeurs sont définies : la densité apparente (masse réelle de la pièce d'échantillon considérée, ramené à son volume) et la densité relative (rapport de la densité apparente sur la densité initiale de la matière avec

laquelle la mousse a été synthétisée). Ainsi dans les travaux de Cornille *et al.*, deux études de synthèse de mousses PHUs *via* un système combinant bis et triCCs, la *Jeffamine EDR 148* et un poly(méthylhydrogénosiloxane) comme agent de moussage, des densités apparentes comprises entre 96 et 303 kg.m³ sont obtenues.^{138,139} Par ailleurs, comparativement à une mousse de référence en PU classique, des valeurs de diffusivité thermique nettement inférieures ont été obtenues, ce qui est encourageant pour des applications d'isolation thermique, malgré des valeurs de conductivité thermique plus importantes que celles déterminées pour la référence PU (de l'ordre de 100 mWmK⁻¹ contre 67 mWmK⁻¹ pour la référence PU). Toutefois, l'agent moussant utilisé est un composé inflammable, nocif pour la couche d'ozone et qui réagit avec les amines pour former du dihydrogène (H₂), gaz hautement inflammable, compromettant l'industrialisation de ce procédé. Par ailleurs, dans les deux cas, les polymérisations sont effectuées en masse, et l'ajout de catalyseurs a été nécessaire, malgré des temps de cuisson de plusieurs heures à des températures parfois élevées (80 °C à 120 °C). Dans l'idée de pallier le problème de la nocivité des agents de moussage, Blattmann *et al.* proposent la synthèse de mousses PHUs à partir de TMPGC (éther diglycidique de triméthylolpropane) ou EO-TMPGC (éther diglycidique de triméthylolpropane éthoxylé), deux carbonates trifonctionnels bio-sourcés, avec la 6DA en présence d'un hydrocarbure fluoré (Solkane 365/227) comme agent moussant, dérivé non inflammable et non nocif pour la couche d'ozone.¹³⁵ Des densités de mousses comparables à celles obtenues par l'équipe de Caillol ont été obtenues par les auteurs. Une grande rigidité de mousse est obtenue dans le cas des systèmes comportant le TMPGC seul, rigidité qui peut être modulée par l'ajout en proportions diverses du EO-TPMGC. Finalement, dans l'objectif d'utiliser un agent moussant encore plus inoffensif et bio-sourcé, Grignard *et al.* ainsi que Clark *et al.* rapportent la synthèse de mousses PHUs gonflées par du CO₂. Dans le premier cas, un protocole de moussage par solubilisation du CO₂ supercritique/dépressurisation est mis en place, après une synthèse de PHUs en masse à 120 °C.¹⁴⁰ En effet, les PHUs ne sont pas solubles dans le CO₂ supercritique mais peuvent en être imprégnés. Les réactifs initiaux, l'huile de soja carbonatée ou le PEG bisCC sont copolymérisés avec une oligo-amine téléchélique, en masse à 120 °C, en présence d'un catalyseur. Des densités apparentes de mousses comprises entre 110 et 176 kg.m³ sont rapportées, valeurs du même ordre de grandeur que les résultats précédemment explicités. Cette fois-ci cependant, des valeurs de conductivité thermique plus faibles sont mesurées, de l'ordre 60 mW.m.K⁻¹. Dans le second cas, Clark *et al.* synthétisent en masse à 100 °C des PHUs à partir d'un bisCC dérivé du sorbitol et de la penthaméthylène diamine (encore appelée cadavérine, obtenue par décarboxylation de la L-Lysine).¹⁴¹ Immédiatement, une mousse se

forme en même temps que la matrice PHU. Les auteurs ont démontré que le gaz formé est du CO_2 , mais que celui-ci ne provient pas d'une décarboxylation. L'étude propose l'apparition d'une réaction secondaire, une cyclisation *via* les groupements hydroxyle primaires pour redonner une structure de type isosorbide et générant ainsi du CO_2 *in-situ* (Figure 18).

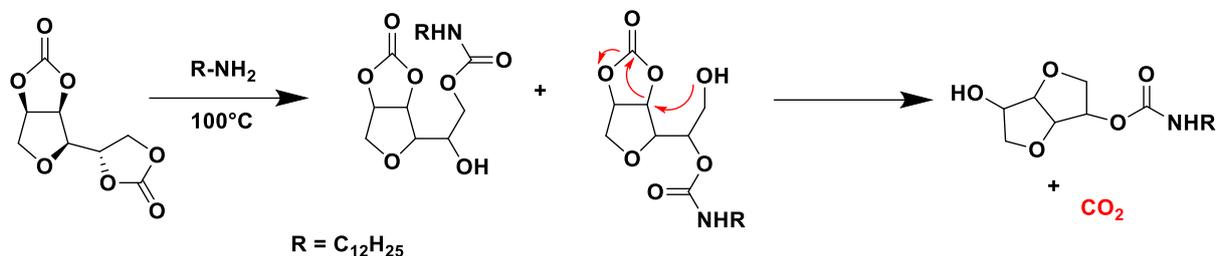


Figure 18. Génération *in-situ* de CO_2 lors de la polyaddition du bisCC dérivé du sorbitol, par réaction secondaire entre OH (I) et le cycle du carbonate, supposée par Clark et al.¹⁴¹

Dans la majeure partie des exemples de polymérisation présentés ci-dessus, pour pallier l'importante viscosité des systèmes due à la prise en masse rapide des systèmes réticulés, le protocole de synthèse des mousses inclut une étape initiale de pré-mélange très rapide (quelques minutes), avant l'introduction du mélange dans un moule, pour finir par une ou plusieurs étapes de cuisson, généralement extrêmement longues. Dans cette dernière étape, c'est l'agent de moussage qui va générer, par sa dégradation, sa sublimation ou encore son expansion, une certaine agitation dans le système; Figovski *et al.* qualifient ce phénomène de micro-agitation et expliquent qu'il permet ainsi de redonner de la mobilité aux réactifs, conduisant à une homogénéisation améliorée du système.²⁹

c. Réseaux *reprocessables* et auto-réparants

Les systèmes polymères thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique accrue par rapport aux systèmes thermoplastiques mais ne sont malheureusement pas recyclables. Étant donné les problématiques environnementales auxquelles notre société doit faire face à l'heure actuelle, un intérêt particulier est aujourd'hui porté sur la recherche de matériaux polymères recyclables et/ou *reprocessables*.

Les systèmes polymères réticulés de façon covalente qui présentent la capacité d'être *reprocessables* sont appelés « vitrimères ». Le concept de vitrimère est proposé pour la première fois en 2011 par Montarnal *et al.*¹⁴² L'équipe de Leibler définit ainsi les vitrimères comme des matériaux capables de combiner à la fois d'excellentes propriétés mécaniques aux températures d'utilisation et une certaine malléabilité à des températures élevées, moyennant des liaisons capables de subir des réactions d'échange de type associatif plutôt que dissociatif, c'est-à-dire sans entraîner de dépolymérisation. Dans ce type de système (associatif), une liaison chimique n'est rompue que lorsqu'une nouvelle est créée ; la densité

de points de réticulation demeure donc constante, leur conférant ainsi une insolubilité totale à tout instant et à toute température. La structuration particulière de ces matériaux se caractérise ensuite par une chute graduelle de viscosité avec l'élévation de température, comportement à mettre en opposition avec celui des thermoplastiques, qui eux subissent une chute abrupte de la viscosité au-delà de la température de transition vitreuse. Cette dernière propriété rend les matériaux vitrimères aisément et rapidement *reprocessables*.¹⁴³ Dans cette optique à nouveau, étant donné que les polymères dits thermodurcissables ne sont pas solubles, toute réaction ou procédé associé à leur recyclage et remise en forme doit nécessairement s'effectuer en masse.

En 2015, Fortman *et al.* démontrent que le concept de vitrimères est adaptable aux réseaux PHUs.¹⁴⁴ En effet, par une réaction de transcarbomoylation, c'est-à-dire une addition nucléophile entre les groupements hydroxyle pendants sur la chaîne et les fonctions carbamates, les systèmes PHUs étudiés peuvent être *reprocessés*, moyennant 4M Pa de pression à 160 °C pendant au moins 8 h. La preuve qu'il s'agit bien de ce phénomène, et non d'une dépolymérisation, connue dans les PUs pour se produire à des températures élevées et conduisant à la formation d'isocyanates et alcools, est apportée par différents éléments. Premièrement, les PHUs sont synthétisés à partir d'un bis6CC et deux triamines : la tris(2-aminoéthyl)amine (TAEA), une triamine primaire ainsi que la tris(2-méthylaminoéthyl)amine (TMAEA), son homologue secondaire (Figure 19, a). A cause du groupement méthyle qui se retrouve sur la fonction carbamate, les PHUs synthétisés avec cette dernière ne peuvent structurellement pas former d'isocyanates. Or une énergie d'activation similaire à celle obtenue pour les PHUs synthétisés avec la triamine primaire est calculée lors de la relaxation, démontrant ainsi qu'il ne s'agit pas d'une dépolymérisation. Par ailleurs, par des tests de gonflement, le PHU synthétisé à partir de la triamine primaire s'est montré insoluble dans un solvant inerte (Ph_2O) à 180 °C, alors qu'au contraire, une dissolution totale est mentionnée après 4 h dans le tétraéthylène glycol, confirmant ainsi la prédominance de la réaction de transcarbomoylation dans ces conditions de température. Par ailleurs, le fait que la vitesse de réaction dans les PHUs soit supérieure à celle calculée pour les modèles démontre aussi la participation de l'activation mécanique à la relaxation.¹⁴⁴ En 2017, le même groupe propose une étude relativement similaire, en s'attachant cette fois-ci à la compréhension de l'influence de la structure des PHUs sur la stabilité thermique, le comportement en relaxation de contrainte ainsi que la *reprocessabilité* des matériaux synthétisés (Figure 19, b). Les auteurs évaluent, par exemple, la faisabilité de vitrimères potentiels avec des PHUs synthétisés à partir de 5CCs et démontrent que ceux-ci subissent une dégradation à une température inférieure à celle nécessaire pour induire la

transcarbamoxylation. A cela s'ajoute le fait que des OHs secondaires sont majoritairement obtenus à partir des 5CCs et sont, pour des raisons d'encombrement stérique, moins nucléophiles que les OHs primaires. Par la suite, les auteurs ont examiné l'impact de la densité de réticulation sur la *reprocessabilité* des PHUs, en modifiant la structure du bisCC (ponts éther, chaînes de différentes longueurs, ratios diamine/triamine). L'étude démontre que, curieusement, l'énergie d'activation associée à la transcarbamoxylation est la plus faible dans les deux cas extrêmes où les systèmes sont les plus ou les moins densément réticulés. Ici, la synthèse des PHUs est effectuée après solubilisation des réactifs dans le dichlorométhane. Ensuite, 48 h à 90 °C et une pression réduite ont été nécessaires pour retirer le solvant des films formés, avant la cuisson.¹⁴⁵ Cette étude est complétée en 2019 par la mise en évidence, par le même groupe, de l'effet de certains allongeurs de chaînes, à la fois sur la morphologie, la densité de réticulation, ainsi que leur influence sur l'efficacité de la remise en forme.¹⁴⁶

Par la suite, le groupe de Torkelson re-étudie la possibilité de créer des vitrimères PHUs à partir de bis5CCs. Les auteurs confirment qu'avec ce type de carbonates, la réaction d'échange associative de transcarbamoxylation est concurrencée par un mécanisme dissociatif, autrement dit une dépolymérisation induite par la réversibilité de la fonction carbamate, reformant des CCs et des amines. Cette réaction inverse est catalysée par la température et la pression. Moyennant cette réaction d'aminolyse réversible, une température de 140 °C, 11 MPa de pression pendant 1 h, un maintien des propriétés mécaniques a pu être observé après 3 cycles de remise en forme, sur des systèmes PHU réticulés à partir du THPMTC et de la *Jeffamine D-400*. Concernant l'autre système évalué (PPGDC/TAEA), une chute non négligeable des propriétés a été relevée au fil des cycles, due à une diminution de la densité de réticulation. Ce phénomène s'explique par une perte de la TAEA générée lors la réaction de dépolymérisation par évaporation à 140 °C, empêchant ainsi les CCs reformés de réagir à nouveau pour recréer les ponts détruits. De ce fait, lorsque les molécules générées par l'aminolyse réversible ne peuvent réagir à nouveau pour former de nouvelles liaisons (à cause de la perte d'une des espèces par évaporation dans ce cas), cette réaction devient irréversiblement dissociative et ne peut donc contribuer à la *reprocessabilité*. Dans le cas du PPGDC, les polymérisations sont entièrement effectuées en masse, à 80 °C. Toutefois, dans le cas du THPTMC, une pré-solubilisation et pré-réaction dans le DMF ont été nécessaires pendant 5 h à 80 °C.¹⁴⁷

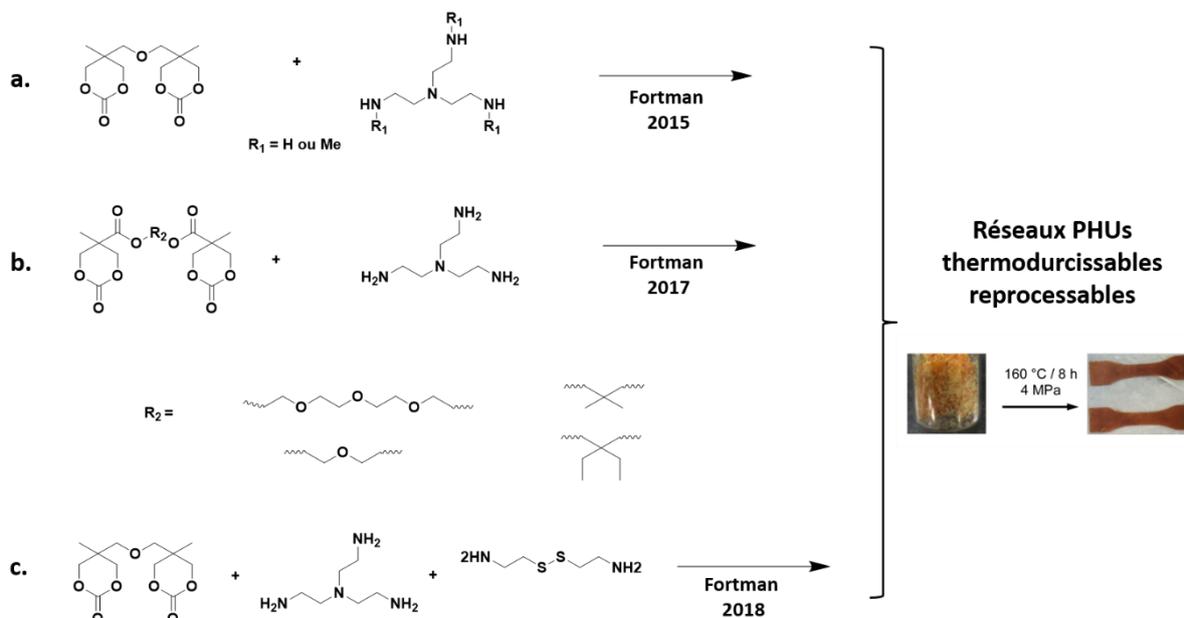


Figure 19. Stratégies développées par l'équipe de Dichtel dans le but de développer et améliorer la reprocessabilité de systèmes PHUs réticulés.^{144,145,148} Image illustrant le protocole de reprocessabilité d'un matériau PHUs, tirée de Fortman et al.¹⁴⁴

Malgré les résultats intéressants obtenus en termes de *reprocessabilité* des systèmes PHUs réticulés, les conditions utilisées sont en général extrêmement rudes, des températures allant jusqu'à 160 °C et/ou des temps extrêmement longs, jusqu'à 8 h. Afin de remédier à cet inconvénient, Fortman *et al.*, proposent l'introduction de ponts disulfure dans la matrice PHUs, en combinant différents ratios de TAEA et de cystamine comme co-monomères d'un bis6CC (Figure 19, c). Les résultats montrent d'une part que l'énergie d'activation liée à la réaction de relaxation est d'autant plus faible que la proportion en cystamine est faible, ayant pour conséquence une augmentation des temps de relaxation. D'autre part, l'augmentation de la fraction en triamine TAEA (et donc la diminution du taux de liens disulfure) a aussi pour conséquence directe une augmentation de la densité de réticulation, ce qui contribue également à ralentir la cinétique de relaxation. Ainsi, les auteurs ont pu prouver la *reprocessabilité*, en gardant des propriétés mécaniques constantes, d'un PHU en seulement 30 min à 150 °C. Ce dernier résultat est très prometteur pour l'avenir en terme de recyclage de systèmes PHUs thermodurcissables, mis à part qu'à nouveau ici, la polyaddition a été effectuée dans le dichlorométhane à température ambiante avant que le solvant ne soit retiré pendant 48 h sous vide, avant la cuisson à 150 °C.¹⁴⁸ Enfin, très récemment, l'équipe de Torkelson a multiplié les études concernant la viabilité de la *reprocessabilité* des systèmes PHUs. En 2019, Hu *et al.* proposent cette fois-ci d'utiliser des tricarbonates et diamines entièrement bio-sourcés que sont l'huile de soja carbonatée (CSBO), le carbonate d'éther de sorbitol (SEC) ainsi que la *Priamine 1074* et la DGBE (diéthylène glycol bis(3-

aminopropyl)éther). Les auteurs démontrent ainsi l'existence d'un troisième mécanisme possible induisant la *reprocessabilité* outre la transcarbamoxylation et la réversibilité de l'aminolyse : la transestérification. Encore une fois cependant, les auteurs précisent que pour des raisons de forte viscosité, l'ajout de DMF a été nécessaire pour mener à bien la polymérisation.¹⁴⁹ La même année, Chen *et al.* ont aussi montré que l'introduction dans différentes matrices polymères comme le poly(diméthylsiloxane) (PDMS), le polybutadiène (PB) ou bien le poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO), de liens hydroxyuréthanes pouvait permettre la *reprocessabilité* de celles-ci. Une recouvrance complète des propriétés mécaniques est obtenue dans le cas du PB et du PTMO, alors qu'une baisse du module au plateau caoutchoutique est observée dans le cas du PDMS. A nouveau, la mise en œuvre des synthèses de PHUs a nécessité l'emploi de solvants comme le THF ou le DMF.¹⁵⁰ Cependant, il convient de préciser que l'ensemble des protocoles de recyclage par remoulage des PHUs précédemment détaillés ont été réalisés en masse.

Parallèlement, la littérature autour des systèmes PHUs réticulés de façon réversible propose d'autres stratégies en termes de mécanisme. Par exemple, en 2018, Matsukizono *et al.* synthétisent des films PHUs réticulés à partir de DTMPC (dicarbonate de triméthylolpropane) ou d'hexa-DTMPC, qui comportent des groupements acétal. Les films générés constituent des réseaux qui gonflent dans le DMF ou le méthanol mais, introduits dans l'eau et en présence d'acide, ces films se dissolvent. Les auteurs ont ainsi mis en évidence que les fonctions acétal s'hydrolysent en phase aqueuse acide, provoquant la dissolution du système, phénomène réversible par évaporation de l'eau.¹⁵¹ Par ailleurs, une autre réaction chimique réversible bien connue est la réaction de Diels-Alder, accompagnée de la rétro Diels-Alder. C'est précisément de cette réaction que Zhang *et al.* tirent profit afin de développer des systèmes PHUs réticulés réversiblement.¹⁵²

Suivant cette démarche de synthèse de matériaux combinant recyclabilité et bonne tenue mécanique, Bossion *et al.* élaborent des réseaux de PHUs thermodurcissables réticulés par des liens non-covalents et présentant la propriété remarquable d'être auto-réparants. Les PHUs étudiés sont synthétisés à partir d'un mélange de dicarbonate de diglycérol et d'un bis8CC comportant des fonctions azote tertiaires, polymérisé en masse (80 °C, 48 h) avec une diamine-PDMS. Les blocs ainsi choisis permettent d'apporter à la fois une partie hydrophile, une partie hydrophobe tout en utilisant des amines tertiaires comme émulsifiant, créant ainsi une dispersion dans un mélange eau/acétone (Figure 20). Par ajout de différents acides carboxyliques di- ou tri-fonctionnels, la génération *in-situ* de fonctions carboxylates engendre la formation d'interactions ioniques entre les groupes COO⁻ et les protons labiles

des uréthanes, formant ainsi un réseau réticulé physiquement et capable de constituer des films. Ces derniers ont montré d'excellentes propriétés d'autoréparation en des temps très raisonnables (quelques minutes à 1 h) et à différentes températures allant de l'ambiante à 80 °C.¹⁵³

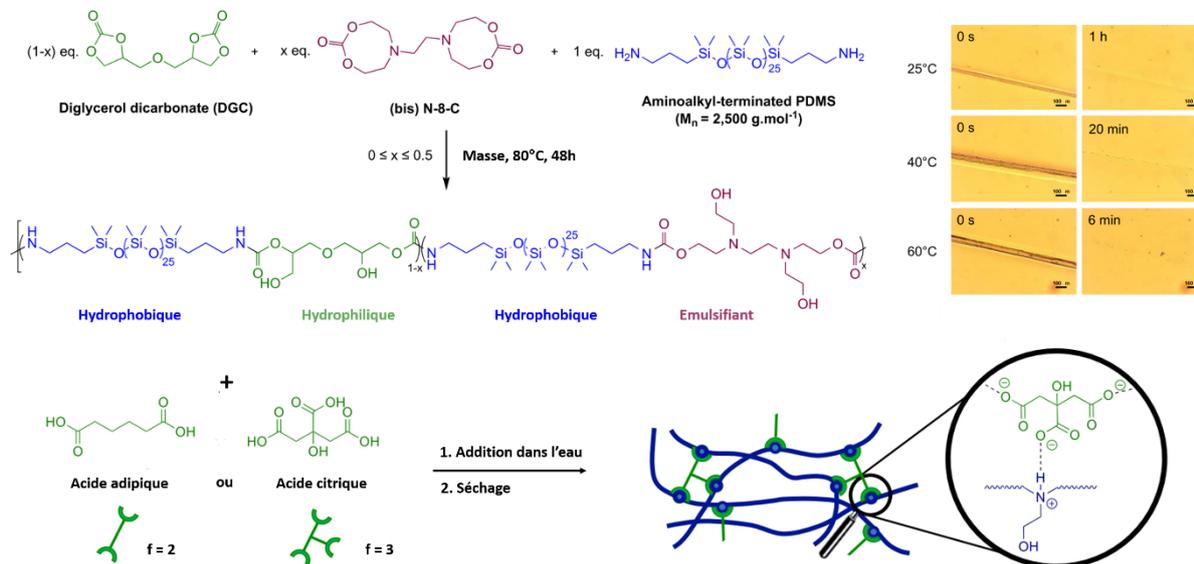


Figure 20. Stratégie de synthèse d'un réseau PHU réticulé par des liens non-covalents et ayant des propriétés d'autoréparation, proposée par Bossion *et al.* Illustrations démontrant l'autoréparation à différentes températures.¹⁵³

d. Matériaux intelligents, systèmes pour des applications de haute technologies et réseaux divers

Les paragraphes précédents démontrent que la littérature relative aux PHUs relate de plus en plus d'études proposant la synthèse et la caractérisation de systèmes réticulés, moyennant différentes stratégies et visant des applications diverses. Cependant outre les adhésifs, les mousses et les systèmes reprocessables, cette littérature témoigne aussi d'autres stratégies imaginées par les chercheurs visant à faire de ces matériaux PHUs des concurrents sérieux aux PUs 'classiques'. On trouve notamment divers systèmes hybrides, c'est-à-dire des systèmes comportant des fonctions hydroxyuréthanes combinées soit à d'autres fonctions chimiques, soit couplées à une matrice de nature autre que PU. Par exemple, il existe des systèmes fonctionnalisés avec des groupements acrylates en vue d'une post réticulation et employés comme composants de résines destinées à l'impression 3D,¹⁵⁴ ou bien visant des applications de type enduits ou adhésifs.¹⁵⁵ Par ailleurs, un certain nombre d'études se sont appliquées à la préparation et la caractérisation de systèmes PHUs divers pour des applications de revêtement de surface.¹⁵⁶⁻¹⁶⁰ Ces dernières applications permettent aussi de mettre en lumière l'existence d'autres types de systèmes hybrides comme des systèmes PHU-Epoxy^{134,159,161-166} ou bien PHU-POSS (Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes).¹⁶⁰ En particulier,

les systèmes hybrides développés par Figovsky *et al.* sont actuellement industrialisés sous le nom commercial de « Green Polyurethanes™ »¹⁶⁷ et constituent la première application industrielle des systèmes PHUs. Malheureusement dans le cas des revêtements de surface, encore couramment appelés « coatings », le passage par un solvant est obligatoire pour atteindre des viscosités suffisamment faibles permettant l'étalement en couches minces (centaines de microns), des systèmes polymères sur des substrats. Récemment, Ecochar *et al.* proposent de combiner flexibilité et résistance mécanique, en synthétisant des systèmes hybrides PHUs à partir de carbonate comportant une structure de type siloxane.¹⁶⁸ Parallèlement, plusieurs exemples relatent aussi de la préparation d'hydrogels *via* des réseaux PHUs.^{169,170} Ces systèmes trouvent leur place dans des applications diverses, comme dans le domaine biomédical à des fins de relargage contrôlé de principes actifs, pour des lentilles souples ou encore dans des domaines divers comme les couches jetables, la rétention d'eau pour l'arrosage des plantes, etc.

L'équipe de Mulhaupt a aussi récemment proposé un système PHUs entrant dans la catégorie des matériaux dits intelligents, grâce à des propriétés de mémoire de forme.¹⁷¹ Un matériau à mémoire de forme est un matériau pour lequel, la forme initiale dans laquelle il est synthétisé (généralement dénommée forme A, forme donnée par la procédé) peut être modifiée de façon mécaniquement forcée et dans certaines conditions (de température par exemple) pour donner une nouvelle forme généralement appelée forme B. Cette nouvelle forme va perdurer tant que les conditions sont maintenues constantes et ce, même si la contrainte mécanique est relâchée, puis, sous l'action d'un stimulus extérieur, le polymère va spontanément re-adopter sa forme initiale.¹⁷² Enfin, il existe une série d'autres études proposant la synthèse de divers PHUs thermodurcissables, notamment par valorisation de réactifs bio-sourcés.^{43,59,69,105,173-175}

Des études mentionnées ci-dessus font à nouveau émerger certaines limitations liées à la polymérisation en masse de systèmes PHUs réticulés. Par exemple, pour faire face à un point de gel intervenant trop rapidement (< 1 min) lors de la synthèse de PHUs par polyaddition du SEC (Carbonate d'éther de sorbitol) et/ou du STC (Sorbitol Tricarbonate) et empêchant le moulage d'échantillons, Schmidt *et al.* ont remplacé les diamines aliphatiques primaires et très réactives par des diamines aux structures plus encombrées comme l'IPDA par exemple.¹⁷⁴ Cette même stratégie est aussi employée par Blatmann *et al.*¹⁶⁰ Les mêmes auteurs évaluent par ailleurs la réduction de la viscosité apportée par la combinaison entre une diamine primaire très réactive (HMDA), conduisant à des « durées de vie en pot » très courtes, avec des β -amino-alcools bi-, tri-, ou tétrafonctionnels dont la réactivité est réduite par la

présence du groupement OH électroattracteur, diminuant ainsi la nucléophilie de l'amine.¹⁷³ Parallèlement, le même groupe rapporte des problèmes dus à la prise en masse trop importante des systèmes réactionnels, induisant une augmentation drastique de la viscosité, impactant le déroulement de la polymérisation. Dans un premier cas, lors du développement de systèmes hybrides hydroxy-uréthanes méthacrylates (méthacryloyle de carbonate de glycérol) polymérisé avec différentes diamines), les auteurs précisent qu'afin d'assurer un mélangeage correct du système réactionnel, la température a dû être augmentée jusqu'à 100 °C.¹⁵⁴ Dans l'étude rapportant de la synthèse de systèmes PHUs à mémoire de forme, les mêmes auteurs ont opté pour une stratégie différente, afin de contourner ce problème d'accroissement de la viscosité : la combinaison du carbonate principal tétra-fonctionnel (carbonate d'éther glycidique de pentaerythritol) avec un carbonate monofonctionnel, le carbonate de propylène. Ce dernier permet simplement de réduire la densité de réticulation globale (temps de gels plus élevés), agissant comme un « diluant réactif », conduisant ainsi à une réduction de la viscosité et facilitant la mise en forme des systèmes réticulés obtenus.¹⁷¹ Cette même limitation causée par l'augmentation brutale de viscosité, inhérente à la polymérisation en masse et décuplée dans le cas des polymères réticulés est aussi mentionnée par l'équipe de Detrembleur. Lors de la polymérisation entre un PEGbisCC, une diamine et la tris(2-aminoéthylamine), TAEA, les auteurs relèvent un temps de gel très long, accompagné par la persistance de fonctions carbonate et des taux de gels qui ne dépassent pas les 80 %, même après 24 h de cuisson. Ces problèmes sont attribués à la trop forte prise en masse du milieu réactionnel, réduisant la mobilité des réactifs perturbant ainsi l'homogénéisation du système et induisant un écart à la stœchiométrie.¹⁶⁹

Toutefois, Poussard *et al.* ainsi que Grignard *et al.*, bien que s'attaquant à la polymérisation en masse de l'huile de soja carbonatée (CSBO) avec différents diamines (aliphatiques de courtes chaînes ou bien des oligo-amines téléchéliques), ne mentionnent aucun problème lié à une prise en masse du système.^{124,140} En effet, les auteurs utilisent un mélangeur très puissant, (Bradbender Plastograph) permettant une agitation performante et une homogénéisation correcte du système.

3. Nouvelles limitations émanant de la polymérisation en masse : résumé, stratégies et perspectives

Si la polymérisation en masse est une nécessité absolue dans la perspective d'une industrialisation potentielle des PHUs, notamment pour des raisons environnementales et

combinées à un besoin de sécurité, eu égard à la toxicité des solvants organiques, elle ne va pas sans amener de nouvelles problématiques.

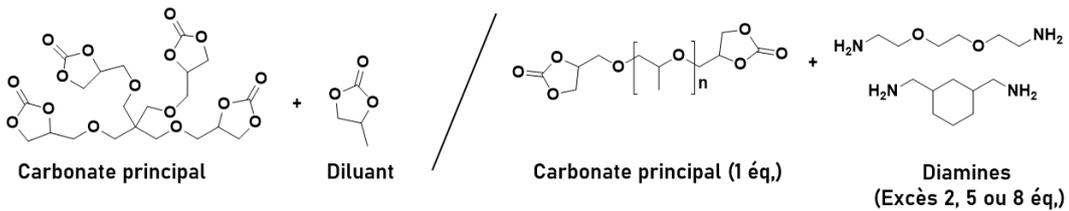
Les parties précédentes ont évoqué en particulier deux contraintes majeures inhérentes à ce procédé : la perte d'un ou plusieurs des réactifs par sublimation, à cause d'une température trop élevée, et une très grande viscosité du milieu réactionnel, inhibant fortement la diffusion correcte des espèces réactives et conduisant à un ralentissement ou arrêt de la polymérisation ou une perte d'homogénéisation. En effet, effectuer une réaction sans solvant suppose de se placer à une température supérieure à la température de fusion de l'ensemble des réactifs impliqués. Dans certains cas, la température nécessaire à la polymérisation peut se trouver très élevée pour l'une des espèces, induisant sa sublimation ou son évaporation. Dans ce cas, afin d'assurer une incorporation efficace, il peut être nécessaire d'effectuer une étape d'initialisation à une température plus faible que celle souhaitée, ou bien substituer un des réactifs lorsque cela n'est pas possible.¹⁰³ De plus, dans de nombreux cas, en particulier lors de la polymérisation en masse de systèmes réticulés, une prise en masse extrêmement rapide et conduisant à une viscosité très importante est relevée. Ces changements radicaux en termes de viscosité ont pour conséquence un ralentissement de la diffusion des espèces réactives et entraînent aussi une forte inhibition des transferts thermiques, allongeant les temps de chauffe nécessaires, ce qui peut parfois conduire à une dégradation des matériaux. Pour faire face à ce dernier problème, les auteurs ont imaginé différentes stratégies ; outre une augmentation de la température conduisant à une fluidification du système, on trouve également des procédures comportant une brève étape de pré-solubilisation en solvant ou pré-mélange très rapide avant cuisson. Par ailleurs, dans les cas où la rapide prise en masse initiale gênait très fortement l'homogénéisation, les auteurs ont dû recourir à deux types de stratégies principales : diminuer la densité de réticulation ou bien ralentir la cinétique globale de réticulation. Procéder ainsi a de fait nécessité une reconsidération des réactifs impliqués, par exemple en ajoutant un agent diluant (monomère monofonctionnel) afin de réduire la densité totale de ponts covalents, ou encore substituer une diamine primaire aliphatique très réactive par une diamine avec une structure plus encombrée ou combinée à une diamine secondaire, afin de retarder la cinétique de prise en masse. Ces stratégies sont résumées dans la Figure 21. Enfin, parmi toutes les méthodes testées, la stratégie qui semble la plus efficace est l'utilisation de système de mélange et d'agitation extrêmement performant comme des mixeurs, malaxeur, ou encore extrudeuse. C'est sur cette dernière technique, à savoir l'extrusion réactive, que va se focaliser l'ultime partie de l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre.

Stratégies palliatives à l'augmentation de la viscosité lors de la polymérisation en masse de PHUs réticulés



1 Diminuer la densité de réticulation

→ Ajout d'un réactif monofonctionnel/ou d'un réactif en excès



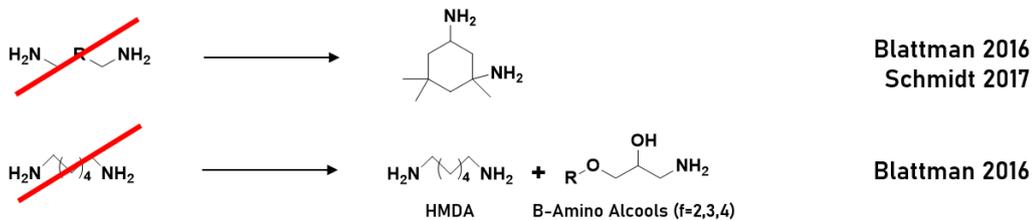
Schimpf 2017

Cornille 2017



2 Ralentir la cinétique de réticulation

→ Remplacer diamines aliphatiques primaires par amines moins réactives



Blattman 2016
Schmidt 2017

Blattman 2016



3 Fluidifier le système

→ Travailler à haute température

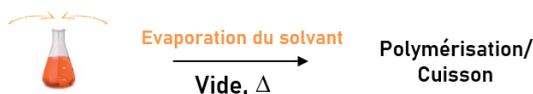


Tryznowski 2017
Schimpf 2019



4 Pré-solubilisation en solvant

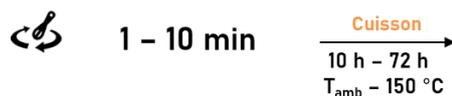
→ Pré-mélange par solubilisation d'un ou des réactifs dans le DMF, THF...



Fortman 2017 & 2018
Chen 2017 & 2019
Hu 2019



5 Pré-mélange initial rapide/Temps de cuisson très longs



Cornille 2016
Blattmann 2016
Panchireddy 2018



6 Système de mélange/agitation performants

→ Pétrisseur, mixeur, extrudeuse

Grignard 2016
Poussard 2016

Figure 21. Résumé des différentes stratégies recensées dans la littérature et imaginées par les auteurs pour faire face à l'augmentation drastique de la viscosité lors de la synthèse en masse de PHUs réticulés.

IV. Le procédé d'extrusion réactive

1. Principe de l'extrusion réactive

a. De l'extrusion à l'extrusion réactive

Le principe de l'extrusion réactive suppose, comme son nom l'indique, qu'une réaction est effectuée, en masse, au sein d'une extrudeuse. Classiquement, il existe deux types principaux d'extrudeuses ; les extrudeuses mono-vis, et les extrudeuses bavis. Une extrudeuse à bavis co-rotatives, encore appelé « Extrudeur bavis » est une machine constituée de deux vis identiques, co-pénétrantes et tournant dans le même sens, dans l'alésage d'une enveloppe fixe régulée en température, appelée fourreau. Les extrudeuses classiquement utilisées en industrie sont en général caractérisées par 3 grandeurs : le rapport des diamètres D_o/D_i avec D_o le diamètre extérieur, D_i le diamètre intérieur, le couple spécifique M_d/a^3 avec M_d le couple et à la distance centre à centre entre les deux vis, ainsi que la vitesse de rotation, donnée en tours par minute (rpm), comme explicité dans la Figure 21. La zone représentée en rouge correspond au volume libre disponible pour la matière à convoyer. Par modulation des différentes valeurs caractéristiques, les constructeurs peuvent fournir des appareils avec différents volumes libres ou des couples spécifiques particuliers.

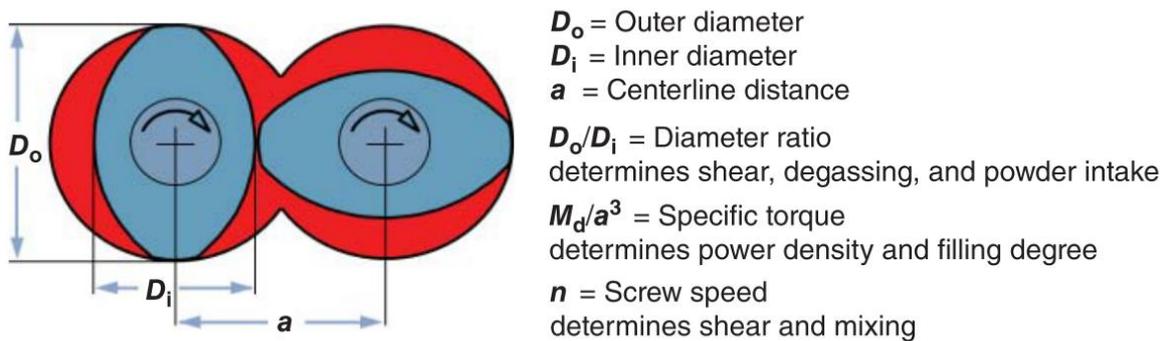


Figure 22. Dimensions caractéristiques d'extrudeuse bavis. Schéma provenant de Coperion GmbH.

Par ailleurs, les extrudeuses industrielles sont en général composées d'une série d'unités opérationnelles comportant différents éléments de vis, chacun remplissant des fonctions particulières. Il existe trois types d'éléments : les éléments pour le convoyage, les éléments pour le broyage (qui vont faire fondre, disperser en fines particules et homogénéiser la matière) ainsi que les éléments de mélange distributifs. On trouve parfois aussi des éléments spécifiques pour la décharge (voir illustration Figure 23).^{176,177} Ainsi, chaque unité opérationnelle remplit une fonction bien précise comme le remplissage (qui peut intervenir au début ou en milieu de procédé pour l'ajout d'un additif par exemple), la fonte des matières

premières, le transfert d'énergie thermique ou mécanique, le mélange, le dégazage ou la décharge. Ces différentes opérations peuvent être modulées via les dimensions des éléments qui les composent.¹⁷⁸ Ainsi, les procédés industriels mettant en œuvre ce type de machines comportant des unités de remplissage automatiques et de décharge, sont des procédés dits continus, par opposition aux procédés en batch (réacteurs classiques).

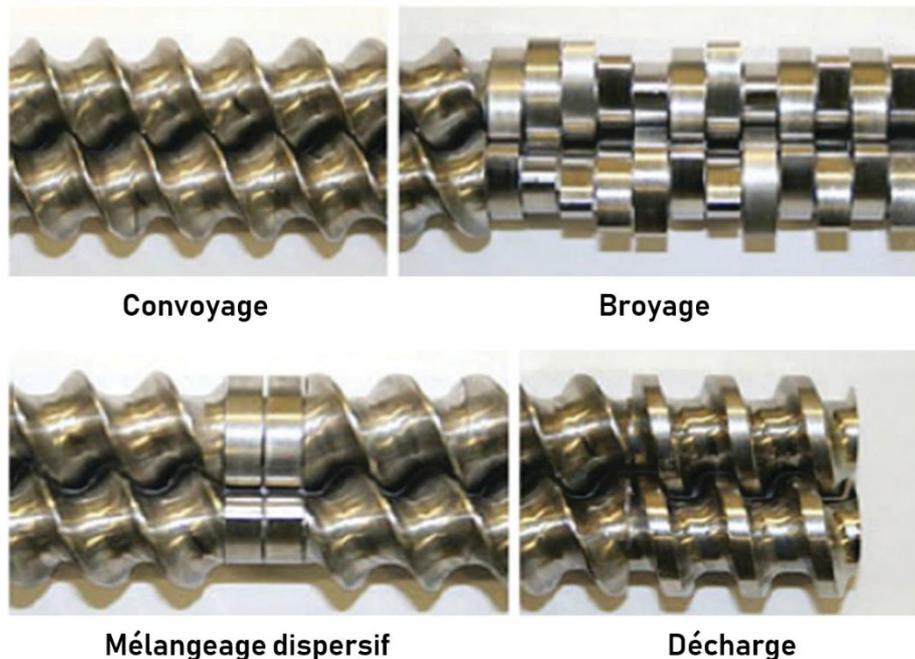


Figure 23. Technologie d'extrusion bivis : les différentes fonctions remplies par les divers types d'éléments de vis. ¹⁷⁷

Le premier système d'extrusion comprenant deux bi-vis co-rotatives a vu le jour en 1957. Nommés ZSK et développés par la société Coperion, ces systèmes étaient initialement conçus pour la mise en forme de matières plastiques, intervenant donc post-polymérisation. Communément, c'est la fonction principale généralement associée à l'extrusion. En effet, l'encyclopédie Universalis définit l'extrudeuse comme : « une machine qui forme les matières plastiques par extrusion ». Toutefois, ce procédé intervient aussi largement dans le domaine pharmaceutique ou encore dans l'industrie agroalimentaire. L'entreprise Cletral, un des leaders dans le domaine de l'extrusion, fournit toute une gamme de technologies d'extrusion pour des procédés industriels de transformation des aliments, comme les céréales, les pâtes ou le couscous par exemple.¹⁷⁹ Cependant, ces applications n'impliquent que des phénomènes thermomécaniques et tout processus de nature chimique y est proscrit *a priori*.

b. L'extrusion réactive

Toutefois, de par leurs capacités de mélange remarquables et adaptables, pouvant convenir aussi bien à des fluides peu visqueux qu'à des systèmes polymères de haute viscosité, ajoutée à la possibilité de mettre en place un procédé continu, les extrudeuses sont apparues comme

un outil intéressant pour servir de berceau à des réactions chimiques, autrement dit pour effectuer de l'« extrusion réactive ». L'extrudeuse devient alors un véritable réacteur chimique, siège de transformations chimiques induites de façon volontaire.¹⁸⁰ En effet, comme déjà discuté dans les parties précédentes, une des principales limitations à la polymérisation en masse effectuée dans des conditions classiques, c'est-à-dire au sein d'un réacteur de type batch (discontinu) est la très forte prise en masse induisant un changement rapide de la viscosité et de la rhéologie du système. De fait, les systèmes deviennent très difficiles à homogénéiser de façon efficace, limitant ainsi à la fois la diffusion thermique au sein du réacteur mais aussi celle des réactifs, conduisant à des taux de conversion faibles. Utiliser l'extrusion réactive pourrait ainsi permettre de pallier cette problématique.

c. Principaux avantages et inconvénients de l'extrusion réactive

En 2019, l'organisation IUPAC classe l'extrusion réactive dans le top 10 des technologies émergentes en chimie, c'est-à-dire les 10 découvertes majeures du 21^{ème} siècle ayant le « potentiel de changer le monde ».¹⁸¹ Parmi ces 10 innovations technologiques se trouvent aussi les nanopesticides, les batteries à l'état solide, la catalyse organique énantio-sélective, la chimie en flux continu ou l'impression 3D de tissus biologiques. L'extrusion réactive est ainsi décrite comme un procédé très prometteur dans l'industrialisation efficace de réactions chimiques sans solvants.

La littérature rapporte en effet de nombreux avantages liés à l'utilisation de ce procédé. Ces avantages, contrebalancés par certaines limitations, sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous. Le premier et principal avantage qui est cité dans la majorité des ouvrages est la possibilité d'effectuer de façon efficace les réactions sans solvant, ce qui représente un réel bénéfice que ce soit d'un point de vue de la sécurité (solvants organiques souvent toxiques), de l'environnement (solvants nocifs pour les milieux naturels et non bio-sourcés) ou encore du coût.^{178,180-182} Ce dernier bénéfice concernant le coût est aussi repris dans le fait que les infrastructures liées à la mise en place d'un tel procédé sont relativement peu coûteuses, accompagnées d'économies d'énergie et allant avec une installation compacte des équipements, qui permet aussi de gagner de la place au sol.¹⁸³ Sont aussi mentionnés des avantages liés au procédé, comme une capacité de mélange remarquable ou encore le fait que l'extrusion réactive permette la mise en place d'un procédé continu par exemple, ce qui engendre à la fois un gain de temps et donc de productivité par rapport aux réacteurs en batch classiques, mais assure aussi une qualité constante du produit.¹⁸³ Par ailleurs, la grande capacité de mélange combinée à la modulation possible des éléments permet une

adaptation à tous les profils de viscosité le long des vis, allant des monomères aux polymères.¹⁷⁸

Tableau 1. Avantages et limitations liés au procédé d'extrusion réactive selon la littérature.

AVANTAGES	LIMITES
Pas de solvants ^{178,180-182}	Bonne comptabilisation des réactifs nécessaire ¹⁸² <i>(Car pas de solvant pour assurer la miscibilité)</i>
Isolation facile des produits ¹⁸² <i>(Dégazage possible, extrusion directe, pas de solvants donc pas purification)</i>	Températures élevées parfois nécessaires ^{180,182} <i>(Afin d'engendrer la fusion de l'intégralité des réactifs)</i>
Procédé continu ¹⁸²	Dégradation des polymères possibles ¹⁸²
Temps de réactions raccourcis ¹⁸²	Temps de réactions courts ¹⁸⁰ <i>(Temps de séjour de quelques secondes à quelques minutes, se limite à des réactions chimiques rapides)</i>
Coûts d'infrastructures relativement faibles ¹⁸²	Capacité de mélange limitée en cas de système de très faible viscosité ¹⁸⁰
Couvre une large gamme de viscosité : des monomères aux polymères ^{178,180}	Refroidissement difficile ¹⁸⁰ <i>(Extrusion réactive limité aux systèmes réactifs dont la chaleur dégagée peut être maîtrisée)</i>
Capacités de mélange excellentes	Maitrise de la réaction chimique et de l'optimisation du procédé. ¹⁷⁸ <i>(Combiner l'ensemble de ces connaissances est difficile à rassembler dans une seule entreprise)</i>
Permet des économies d'énergie	
Sécurité renforcée pour les opérateurs ¹⁸³ <i>(Confinement de la matière et pas de solvants)</i>	
Grande capacité de transport de matière ¹⁸⁰	
Grande capacité de décharge de la matière ¹⁸⁰	
Peut fonctionner sous pression élevée ¹⁸⁰ <i>(Injection de gaz possible ou vide poussé)</i>	
Raccourcit la chaîne du procédé (de la synthèse de polymère à sa mise en forme) ¹⁷⁸ <i>(Voir figure 23)</i>	

Finalement, à la fin de l'extrusion le polymère est pressé dans une filière afin de former des joncs qui peuvent ensuite être découpés en granulés, ou bien, des feuilles et/ou films peuvent

être directement extrudés, ce qui représente l'avantage considérable de raccourcir drastiquement la chaîne du procédé régissant la synthèse à la mise en forme. (Figure 24). En effet, dans un procédé en batch discontinu classique, le polymère doit être dans un premier temps synthétisé puis introduit dans une extrudeuse afin d'être préparé à sa mise en forme, en étant éventuellement additivé, et ensuite seulement il sera moulé pour lui donner la forme finale souhaitée. Ces dernières opérations peuvent ainsi représenter 2 à 3 étapes alors qu'une seule suffit avec les procédé d'extrusion réactive, ce qui représente un gain de temps de productivité remarquable. Parmi les différentes limitations inhérentes au procédé d'extrusion réactive, les auteurs expliquent par exemple que l'absence de solvant peut parfois être un obstacle à la bonne comptabilisation des réactifs¹⁸². Est aussi soulevé le fait que, pour une réaction donnée, des températures plus élevées peuvent être nécessaires en extrusion réactive comparativement à la polymérisation en batch, étant donné qu'il convient d'assurer la fusion complète de l'intégralité des réactifs, ce qui peut engendrer aussi la formation de sous-produits, ou bien induire une dégradation prématurée du polymère. A cela s'ajoutent que des temps de séjours relativement courts (quelques secondes à quelques heures), induisent la nécessité de réactions chimiques très rapides, ce qui représente aussi un facteur limitant non négligeable.¹⁸⁰ De plus, dans l'article publié dans « Sciences et Techniques de l'ingénieur » Berzin, et Hu expliquent par un bilan thermique précis qu'au sein d'une extrudeuse, le refroidissement s'effectue plus lentement que dans un réacteur classique, ce qui limite la gamme de réactions possibles aux systèmes réactifs dont la chaleur dégagée peut être facilement maîtrisée.¹⁸⁰ Ces mêmes auteurs s'attaquent aussi à un aspect très important de ce procédé ; une extrudeuse fonctionne d'autant mieux que la viscosité du système est élevée. Ainsi, l'excellente capacité de mélange largement attribuée dans la littérature à ce type d'appareil, permettant l'homogénéisation de systèmes particulièrement visqueux, est contrebalancée par le fait qu'à l'inverse de beaucoup de réacteurs classiques, si la viscosité est trop faible (forces de gravité plus négligeables devant celles de cisaillement) la continuité et la stabilité de l'écoulement ne sont plus assurées. Finalement, un dernier obstacle à la généralisation de ce procédé est relevé par Hopmann *et al.*¹⁷⁸ Les auteurs expliquent en effet que malgré le fait que l'extrusion réactive rassemble en une seule étape l'ensemble des phases allant de la synthèse du polymère à la mise en forme de matériaux, ce qui peut apparaître comme un avantage remarquable, peut être parfois un frein majeur pour certaines entreprises. En effet, cela suppose que celles-ci maîtrisent d'une part tous les aspects liés à la synthèse du polymère (paramètres influents, profils cinétiques, réactions secondaires, catalyse etc.) et d'autre part l'optimisation d'un procédé d'extrusion et la gestion de la mise en forme des matériaux finaux.¹⁷⁸

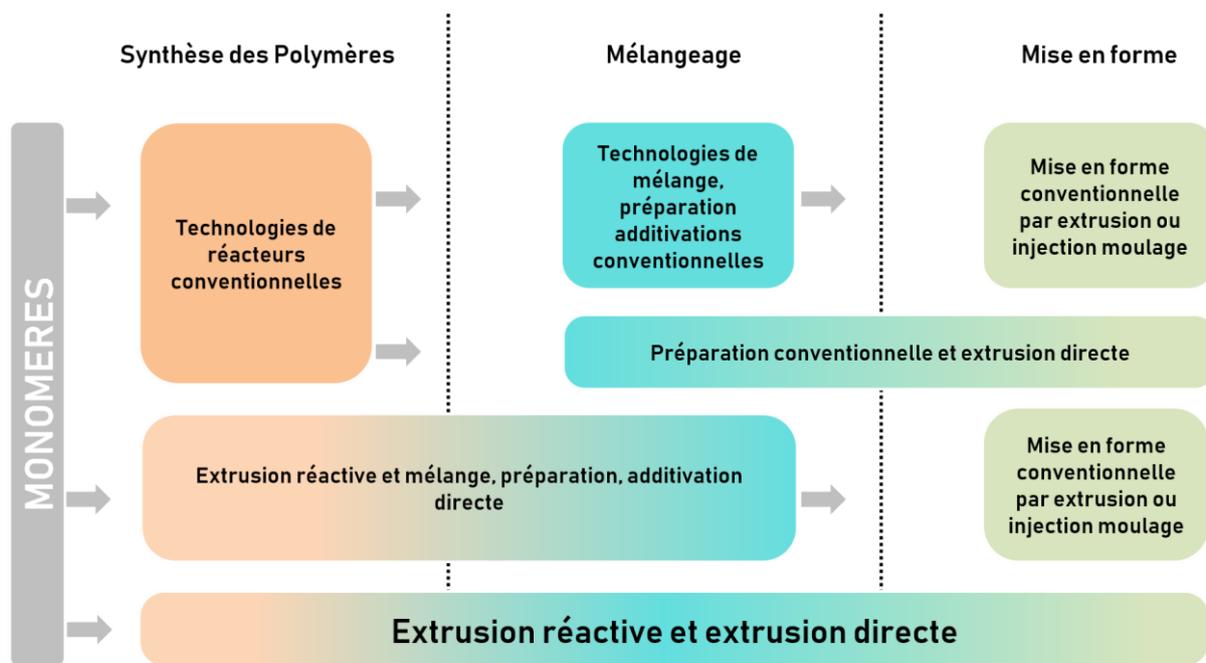


Figure 24. Des monomères aux matériaux plastiques finaux via les technologies conventionnelles ou l'extrusion réactive. Adapté de Hopmann et al.¹⁷⁸

Finalement, les avantages précédemment évoqués pour l'extrusion réactive induisent un réel bénéfice à l'emploi de ce procédé et, dans beaucoup de cas, certaines des limitations mentionnées peuvent être facilement évitées, comme en témoignent les nombreux exemples d'application qui sont détaillés ci-après. Enfin, un avantage non directement mentionné par les auteurs mais qui apparaît évident lorsque l'on compare l'extrusion réactive au dispositif de mélangeage couramment utilisé en laboratoire, à savoir l'agitation mécanique par pale tournante par exemple, est l'absence dans ce cas d'effet Weissenberg, grâce au confinement de la matière dans le réacteur.

2. Exemples d'application de l'extrusion réactive

a. Pour des systèmes divers

Tout comme le procédé d'extrusion classique, l'extrusion réactive peut trouver sa place dans différents domaines, au sein de chaînes de production et de procédés très variés, comme par exemple dans le domaine pharmaceutique.^{176,184} Dans ce même domaine, l'extrusion réactive est employée pour la synthèse de cocristaux.^{177,185-187}

Parallèlement, l'extrusion réactive est utilisée pour la synthèse de solvants dits de « nouvelle génération » que sont les solvants eutectiques profonds,¹⁸⁸ ou encore utilisé pour la production de systèmes communément appelés « Metal Organic Framework ». Ces systèmes sont exploités pour le stockage et la purification de gaz, les applications de

séparation ou encore la catalyse hétérogène. Dans ce dernier cas, l'extrusion réactive a permis de réduire les temps de réaction de plusieurs jours à quelques minutes.¹⁸⁹

Par ailleurs, très récemment, Yeboue *et al.* ont démontré la faisabilité de la synthèse sans solvant de peptides par extrusion réactive. Par optimisation de la température, de la vitesse de rotation des vis et temps de séjours, des rendements relativement élevés sont obtenus, comparativement aux procédés classiquement utilisés tels le « ball-milling » (procédé de mécano-chimie dans lequel le mélangeage est assuré par des milliers de petites billes métalliques, en mouvement libre dans un réacteur tournant) ou encore les procédés utilisant des solvants.¹⁹⁰

En outre, le procédé d'extrusion réactive est aussi très largement employé dans le prétraitement de la biomasse végétale (lignocellulose, canne à sucre, amidon, etc) que ce soit par simple prétraitement thermomécanique^{191,192}, ou bien en combinant celui-ci avec la voie enzymatique (bio-extrusion).¹⁹³⁻¹⁹⁵

b. Pour des systèmes polymères

Selon une revue publiée en 2017 par D. E. Crawford, il existe 5 types de réaction de polymérisation pour lesquelles l'extrusion réactive a été appliquée ; les réactions de branchement, la fonctionnalisation, la dégradation contrôlée, le mélangeage réactif et enfin, la plus répandue, la polymérisation en masse, incluant les polymérisations vivantes, les polymérisations radicalaires ainsi que les réactions de polyaddition et polycondensation.¹⁸⁹

Par exemple, le procédé d'extrusion réactive est largement exploité depuis de nombreuses années pour le branchement ou la fonctionnalisation de polyoléfines comme le polyéthylène ou le polypropylène.^{182,196-199} L'objectif ainsi est de rendre ces polyoléfines plus polaires par greffage chimique de groupements de type anhydride maléique, ou différents acrylates, afin par exemple d'accroître les possibilités d'adhésion sur leur surface.

Concernant l'utilisation de l'extrusion réactive dans l'objectif d'effectuer la dégradation contrôlée d'un polymère, on trouve par exemple le cas du polypropylène, dégradé à l'aide de peroxydes, afin de réduire et de contrôler la distribution des masses molaires,^{200,201} ou encore dans le recyclage du PET, utilisé par exemple dans les bouteilles en plastiques.^{178,202}

En outre, l'extrusion est aussi grandement employée à des fins de mélangeage réactif ou encore de compatibilisation réactive. En effet, combiner deux ou plusieurs polymères aux propriétés complémentaires dans un même système formant ainsi un mélange ou un alliage, est une stratégie très intéressante, qui évite d'avoir à synthétiser un unique polymère ayant l'ensemble des propriétés spécifiquement visées. Toutefois, la façon dont les polymères sont

mélangés est d'une importance capitale sur les propriétés finales du matériau, dans le sens où les composants doivent être répartis de manière homogène, sans générer de séparation de phase ; en d'autres termes ils doivent être compatibles. Lorsqu'elle n'est pas initialement thermodynamiquement favorisée, cette compatibilisation peut être forcée par deux procédés : l'ajout d'un agent de compatibilisation, ou bien le mélangeage réactif. Dans le premier cas, l'agent de compatibilisation est en général un copolymère à blocs dont chacun des deux blocs présente une structure identique ou démontrant une affinité particulière avec chaque phase du mélange en présence. Le procédé de mélangeage réactif, quant à lui, repose sur la formation *in-situ* d'un copolymère ou d'un polymère capable d'interagir avec les phases à compatibiliser. En général, l'extrusion réactive est sélectionnée pour effectuer ce genre de compatibilisation.²⁰³ A titre d'exemple, Gurunathan *et al.* ont récemment réalisé la compatibilisation par mélangeage réactif du PLA avec un PU.²⁰⁴

Par ailleurs, différents polymères ont été synthétisés dans un système d'extrusion industriel. L'ouvrage proposé par J. Fink et intitulé « Reactive Polymers : fundamentals and applications » reprend l'ensemble des polymérisations conduites *via* un tel procédé.²⁰⁵ On trouve notamment le polystyrène^{206,207}, les polyamides^{208,209}, les poly(acide lactique)s²¹⁰, et les polyuréthanes thermoplastiques. Ces derniers sont de loin les polymères les plus produits par extrusion réactive, à l'échelle industrielle, et ce, dès l'apparition et la commercialisation des premières extrudeuses industrielles.¹⁷⁸ En effet, Hopmann *et al.* expliquent dans un ouvrage dédié à l'extrusion réactive que, durant les 50 dernières années, le leader du marché de ce type d'appareillage a vendu plus de 80 extrudeuses de part le monde, pour des usines exclusivement dédiées à la production de PUs thermoplastiques (TPUs).¹⁷⁸ Réciproquement, la quasi-totalité de la production de TPUs s'effectue par extrusion réactive, comme explicité par M. Sonnenschein et W. Konce dans leur ouvrage dédié aux PUs¹⁰⁶ comme en témoignent différents brevets déposés par les acteurs principaux de l'industrie des PUs et des polymères en général.²¹¹⁻²¹³

3. L'extrusion réactive pour la synthèse de PHUs

Malgré les avantages précédemment alloués au procédé d'extrusion réactive combinés au fait que les PUs classiques sont industriellement produits par cette même méthode, la littérature relative aux PHUs ne comporte que deux publications relatant de la synthèse de tels polymères par extrusion réactive. Ces deux articles ont été rapportés entre 2017 et 2019 par l'équipe allemande du professeur Rolf Mulhaupt (Université de Freiburg). Il convient de préciser toutefois, que, dans les deux exemples qui vont être décrits, l'extrudeuse employée est une mini-extrudeuse *bivis* de laboratoire, comportant un canal de recirculation afin de

permettre des temps de séjours plus longs ; ce système ne constitue donc pas un procédé continu. Dans un premier article paru en 2017, Schmidt *et al.* détaillent la synthèse et la polymérisation en extrusion réactive du bis carbonate d'érythritol (BDC), en évaluant, d'une part l'influence de divers additifs comme le catalyseur DABCO ou encore différents antioxydants, sur les masses molaires des PHUs synthétisés et, d'autre part, l'influence de la structure de la diamine employée sur les propriétés finales des polymères.⁷⁸

Dans une première étude cinétique, les auteurs ont démontré l'effet catalytique apporté par le mélange Irgafos168/Irganox1010 (50/50) sur la réaction entre le BDS et la diamine souple DFS-1,6-AA (synthétisée à partir d'un ester d'acide gras) entraînant une augmentation des masses molaires (Figure 25). Les antioxydants utilisés sont couramment employés dans l'industrie de la plasturgie pour prévenir les dégradations liées aux contraintes mécaniques imposées par les procédés ; l'Irgafos168, est un stabilisant à base de phosphite et l'Irganox1010, un antioxydant phénolique. Le mélange synergique de ces deux antioxydants en proportion 50/50 est aussi évalué par les auteurs. Les résultats révèlent une croissance comparable en termes de M_w durant le temps où la température au sein de l'extrudeuse est maintenue à 80 °C (40 premières minutes), alors qu'une masse molaire moyenne en masse nettement supérieure est calculée dans le cas de la polymérisation additivée du mélange synergique, durant la fin de la polymérisation menée à 100 °C (plus de 45000 g/mol dans ce dernier cas contre moins de 30000 g/mol pour les trois autres PHUs). Les auteurs expliquent ce résultat encourageant par le fait que, la présence d'anti-oxydants, notamment en proportion 50/50, permet d'éviter à haute température et sur des temps longs la dégradation des groupements amine, induisant la conservation du ratio stœchiométrique bisCC/diamine.

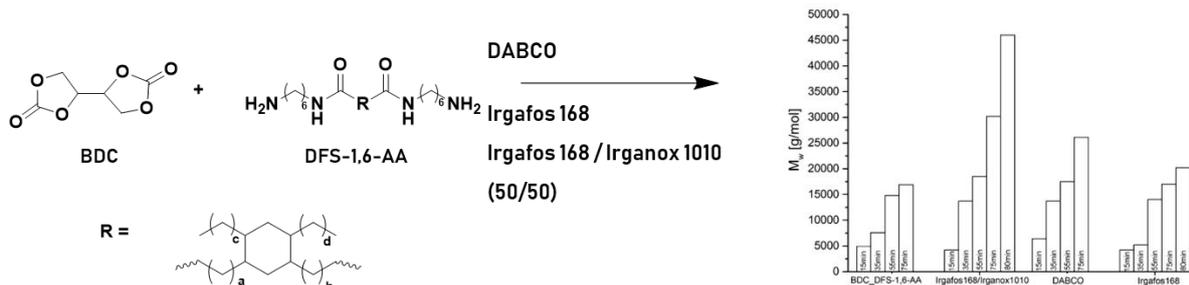


Figure 25. Suivi cinétique réalisé lors de la polymérisation en extrusion réactive du BDC avec la DFS-1,6-AA, sans additifs, ou bien avec 0.5 wt. % de DABCO (catalyseur), Irgafos168 ou du mélange 50/50 entre Irgafos168 et Irganox1010 et effet sur les masses molaires en fonction du temps. A noter que T = 80 °C pendant 40min et ensuite T = 100 °C pendant 50 min. Étude réalisée par Schmidt *et al.*⁷⁸

Dans une seconde partie, l'étude propose la polymérisation par extrusion réactive du BDC, additivé à 0.5 wt. % du mélange d'anti-oxydants, avec différents ratios massiques de diamines aux structures rigides comme l'IPDA ou la 2,2,4-triméthylhexaméthylènediamine (TMHMDA)

combinées à la diamine très souple précédemment employée, la DFS-1,6-DA (Figure 26). Ainsi, les analyses thermomécaniques effectuées sur les différents PHUs synthétisés démontrent que la T_g augmente d'autant plus que la fraction en diamine rigide augmente, et qu'il en est de même pour les propriétés mécaniques (modules d'Young et élongation à la rupture). Par cette cohérence de la relation structure/propriétés, les auteurs prouvent ainsi la versatilité du procédé d'extrusion réactive sur différents systèmes bisCCs/diamines.

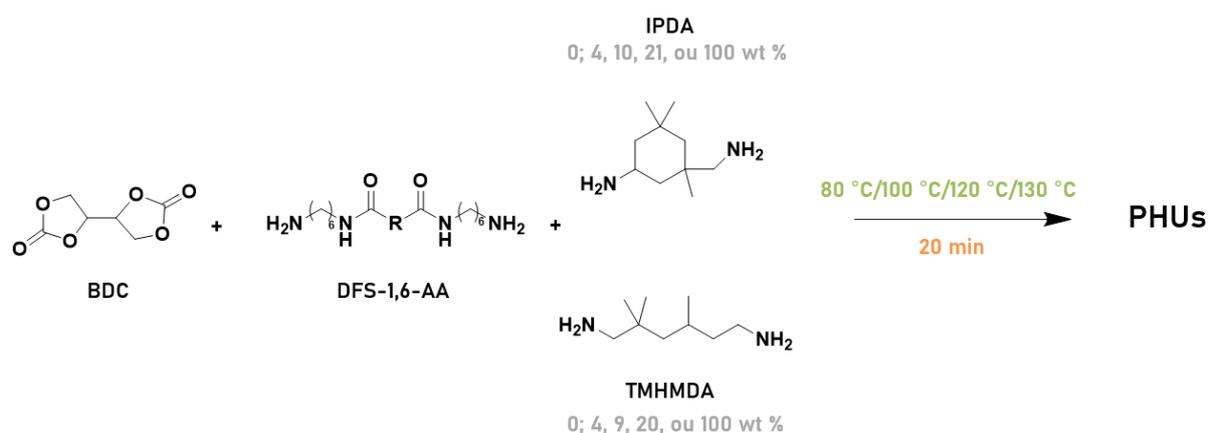


Figure 26. Polymérisation en extrusion réactive du BDC, avec la DFS-1,6-AA et différents ratios de diamines rigides, l'IPDA ou la TMHMDA. Note : Lorsque le couple atteint 3000 N au sein de l'extrudeuse, la température de polymérisation est augmentée par paliers de 20 °C, jusqu'à 130 °C.⁷⁸

Par ailleurs, avec la TMHAMDA, un PHU de masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 12400 g/mol a été obtenu en seulement 20 min de polymérisation, ce qui représente un temps extrêmement court comparé aux synthèses de PHUs précédemment détaillées, démontrant à nouveau le bénéfice apporté par le procédé d'extrusion réactive.⁷⁸

En 2019, le même groupe rapporte la polymérisation en extrusion réactive de 7 bisCCs différents, avec la 12DA (1,12-diaminodécane) mais cette fois-ci sans catalyseurs ni additifs, excepté dans un cas, où du TBD a été ajouté lors de la polymérisation à 110 °C. Dans ce dernier cas, les auteurs ont relevé une diminution des masses molaires en présence du catalyseur, comportement qu'ils attribuent à la formation de sous-produits, ce qui confirme la théorie de Bossion *et al.* détaillée plus haut dans ce chapitre.⁷³

Chaque bisCC est synthétisé par carbonatation du bis-époxyde correspondant en présence de TBABr à des températures allant de 120 °C à 140 °C, et purifié par précipitation à froid (-20 °C ou 7 °C) dans différents mélanges de solvants. L'aminolyse de ces différents bisCCs est ensuite réalisée en masse, au sein d'une mini-extrudeuse, dans les conditions schématisées dans la Figure 26. A noter que le bisCC nommé « e » est en réalité le dicarbonate de diglycérol (DGDC). Excepté dans le cas du bisCC « d », c'est-à-dire celui comportant une structure aromatique, des PHUs semi-cristallins sont obtenus, avec des températures de

fusion multiples entre 40 °C et 120 °C. Les auteurs ont étudié cette cristallinité de façon très approfondie. En prenant l'exemple du PHU synthétisé à partir du bisCC « a », l'étude confirme par une série d'analyses DSC que la vitesse de chauffe et la température de cuisson préalable sont des facteurs très importants sur les températures de fusion et de cristallisation des PHUs. En effet, la vitesse de chauffe la plus faible (1 K/min) conduit à l'observation de fusions multiples, accompagnées d'un exotherme démontrant l'apparition d'une cristallisation intermédiaire, expliquée par la cinétique lente de montée en température, laissant le temps aux chaînes de se réarranger et donc de recristalliser. Au contraire, lors de l'expérience avec la vitesse la plus rapide (30 K/min), un seul pic de fusion est relevé. Par ailleurs, la température de fusion mesurée est d'autant plus élevée que la température de cuisson préalable est élevée (temps de cuisson égaux). A nouveau, cela s'explique par le fait que plus l'apport d'énergie thermique est important, meilleur sera le réarrangement des chaînes, formant ainsi des cristallites d'autant plus gros.

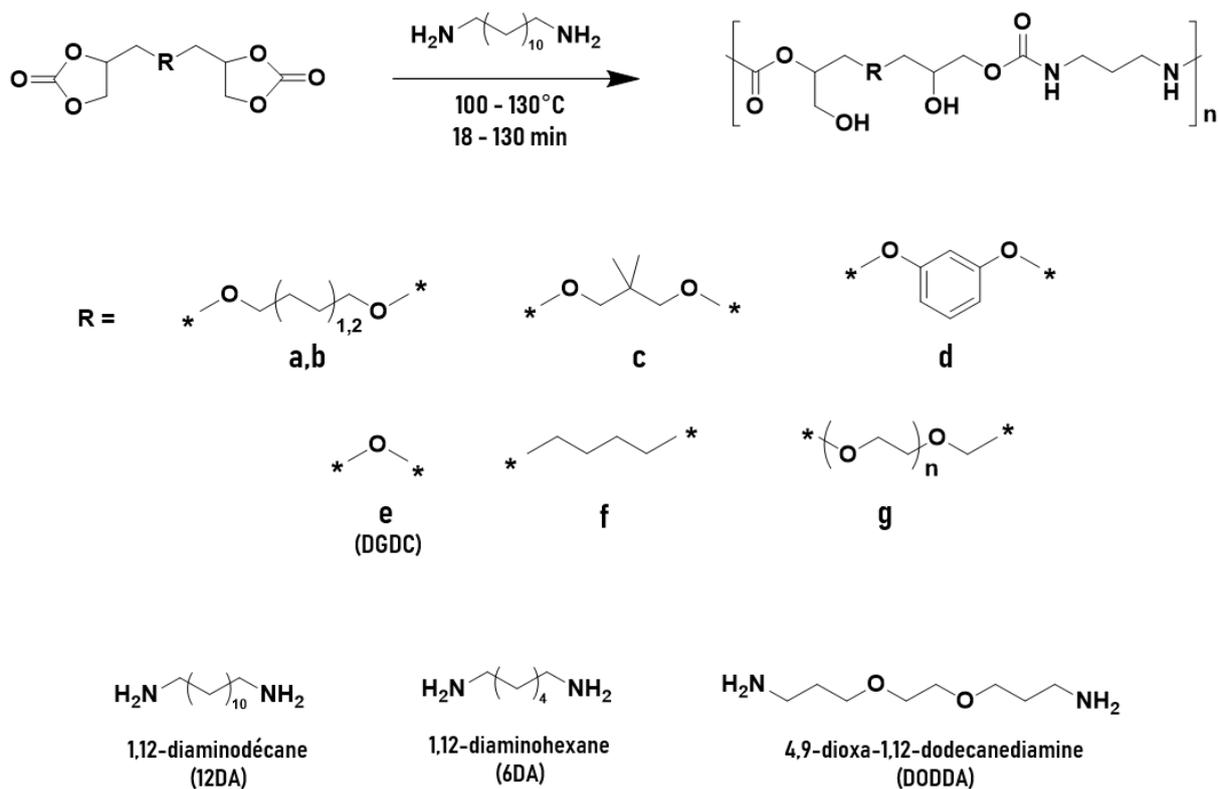


Figure 27. Synthèses de PHUs avec la 12DA et différents bisCCs proposées par Schimpf *et al.*, différentes diamines utilisées et conditions de polymérisation au sein de la mini-extrudeuse.¹²⁹

Par ailleurs, par remplacement de la 12DA par la 6DA ou bien par la 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamine (DODDA, analogue de la 12DA mais comportant deux fonctions éther dans la chaîne, voir Figure 27), des PHUs totalement amorphes sont obtenus, confirmant le fait que la présence de groupements éther ou bien une chaîne de diamine trop courte

peuvent inhiber ou rendre impossible toute cristallisation. Dans un second temps, les auteurs discutent la préparation de PHUs de type élastomère thermoplastique. Pour ce faire, un segment souple (pré-polymère) est préparé à partir du bisCC « g » ainsi que de la DODDA. Parallèlement, un autre pré-polymère est synthétisé à partir de « e » et de la 12DA. Ces deux réactions ont été réalisées sous agitation mécanique. Toutefois, les auteurs spécifient qu'en raison d'un problème de viscosité entraînant des perturbations d'agitation, l'addition des deux pré-polymères a été effectuée par extrusion réactive, de 100° à 130 °C pendant 130 min. (Figure 28). Par des analyses thermiques et mécaniques, les auteurs démontrent la nano-séparation de phase au sein du PHU final, pour lequel les zones cristallines ($T_f = 60 - 90$ °C) servent de nœuds de réticulation thermiquement réversibles, assurant la stabilité du matériau jusqu'à des températures de 60 °C.

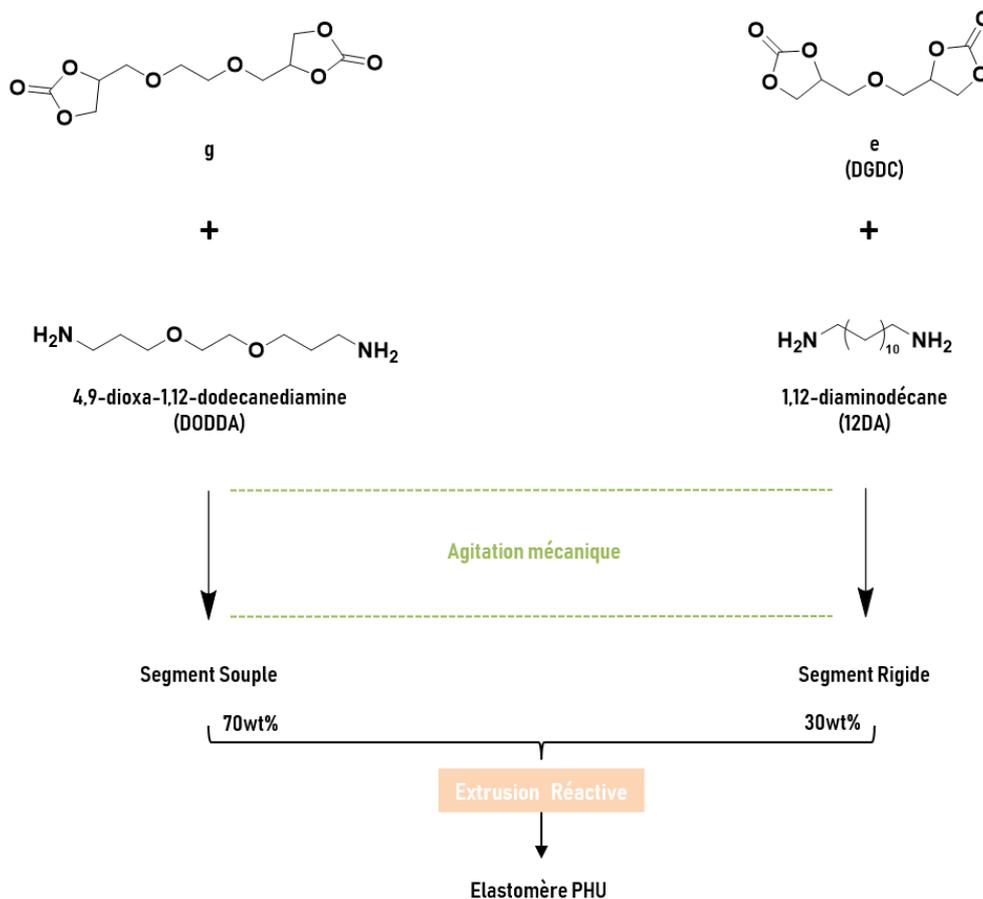


Figure 28. Synthèse d'un PHU de structure type élastomère thermoplastique. Préparation du segment souple avec le bisCC « g » et la DODDA (gauche) et préparation du segment rigide à partir du bisCC « e » et de la 12DA. Etapes préliminaires effectuée sous agitation mécanique et étape finale réalisée en extrusion réactive.¹²⁹

Finalement, les auteurs ont testé un des systèmes PHUs semi-cristallins synthétisés (« e » - 12DA, $T_c = 67$ °C et $T_f = 60-90$ °C) comme matériau pour l'impression 3D. Un filament de ce PHUs a été synthétisé par extrusion réactive, puis introduit dans une imprimante 3D, générant ainsi des brins qui peuvent être accolés pour former une structure compacte (Figure 29). De

plus, par comparaison à une structure réalisée avec des brins de PLA, l'étude démontre par imagerie AFM que les brins en PHU génèrent un système plus compact que celui créé à partir du PLA ; observation expliquée par l'adhésion supplémentaire générée par les groupements hydroxyle contenus dans les PHUs (comparaison Figure 28). Ainsi, contrairement aux systèmes classiques qui font parfois apparaître des phénomènes de retrait après cristallisation, problèmes qui peuvent être résolus par ajout d'agents d'adhésion, le système PHU n'a requis aucun additif pour permettre l'obtention d'une structure imprimée compacte et stable.



Figure 29. Impression 3D d'un système PHU semi cristallin (gauche) et comparaison entre le positionnement des brins PHU et ceux en PLA (droite). Extrait de Schimpf *et al.*¹²⁹

En résumé, les deux études menées par le groupe de Mülhaupt détaillées ci-dessus permettent de tirer différentes conclusions. L'article de Schmidt montre d'une part qu'il est possible, par ajout d'anti-oxydants d'éviter la dégradation des monomères et polymères au sein de l'extrudeuse, dégradation liée aux températures élevées et aux forts taux de cisaillement impliqués. D'autre part, cette étude prouve la versatilité et l'adaptabilité du procédé à différents types de monomères, *via* la cohérence de la relation structure-propriétés, avec les différentes diamines testées. Cette adaptabilité du procédé d'extrusion réactive est confirmée dans le second article du groupe, écrit par Schimpf, au travers cette fois-ci de la mise à l'épreuve de bisCCs aux structures diverses. En effet, des PHUs de masses molaires relativement élevées (12,6 à 32,9 kg/mol) sont obtenues, en des temps de polymérisation courts (de 39 à 115 minutes). De plus, cette deuxième étude démontre la possibilité de polymériser de façon efficace des systèmes de très haute viscosité (cas du PHU élastomère). Par ailleurs, la dernière partie décrite dans cette publication démontre la capacité de l'extrudeuse à servir dans un même temps de réacteur chimique et d'outil à la mise en forme de la matière créée, ici par génération directe de filaments pour impression 3D après polymérisation. Enfin, grâce à la mise en œuvre de ce procédé, des systèmes PHUs très performants sont synthétisés, allant des PHUs « classiques » de haute masses molaires synthétisés en moins de deux heures, à des systèmes semi-cristallins directement employables pour des applications d'impression 3D, en passant par des structures de type élastomères thermoplastiques.

CONCLUSION

Si les polyuréthanes sont à l'heure actuelle une classe incontournable de polymères que l'on retrouve dans des applications très variées, leur synthèse à l'échelle industrielle soulève deux problèmes majeurs : d'une part la toxicité liée aux isocyanates et d'autre part le caractère généralement pétro-sourcé des réactifs utilisés. Motivés par la volonté de diminuer cette dépendance au pétrole, chercheurs et industriels ont développé des voies de synthèse de PUs à partir de bio-ressources, répondant ainsi seulement à la deuxième partie du problème. Toutefois, dans l'objectif de remplacer réellement les isocyanates toxiques, de nouvelles voies ont été explorées afin de développer des NIPUs, et parmi celles-ci, la plus en vogue est la polyaddition entre carbonates cycliques et polyamines, conduisant à la formation de poly(hydroxyuréthane)s. Cette chimie, pourtant étudiée depuis de nombreuses années, n'est pas encore développée industriellement en raison de plusieurs limitations, conduisant à des matériaux non compétitifs en regard de leurs analogues PUs. En cause, un problème de faible réactivité entre les fonctions carbonate et amine, des réactions secondaires, ou encore l'existence de liaisons hydrogène entre les unités monomères, ayant pour principales conséquences, des conversions incomplètes et des masses molaires trop faibles. Malgré l'envergure des stratégies investiguées par les scientifiques, comme l'augmentation de la taille du cycle carbonate, la catalyse, l'activation chimique des carbonates, la modulation de certains paramètres extérieurs ainsi que différentes méthodes pour conférer aux polymères des propriétés intéressantes sans nécessiter des masses molaires élevées, un obstacle reste toujours à contourner : l'emploi de solvant dans les polymérisations. En effet, quels que soient les résultats obtenus, l'industrialisation de ce type de procédé demeure impossible, ajoutée au fait que les solvants organiques mis en jeu sont en général extrêmement toxiques. Ainsi, la polymérisation en masse est une stratégie qui s'impose à l'heure où l'on essaie d'envisager un avenir pour ces systèmes PHUs. Toutefois, l'étude réalisée dans ce chapitre a mis en évidence au travers de nombreuses contributions, les nouvelles problématiques qui émergent lorsque l'on applique cette méthode de polymérisation sans solvant, avec essentiellement un problème de prise en masse. Cette augmentation drastique de la viscosité induit ensuite des difficultés de mélangeage, une homogénéisation imparfaite du milieu réactionnel, ce qui génère un problème de diffusion des réactifs et de transfert thermique, avec pour conséquences, une cinétique ralentie, voire des réactions incomplètes. A nouveau, les auteurs ont proposé différentes méthodes pour pallier ce problème, mais la technique qui semble la plus viable est l'emploi d'outils de mélangeages très performants comme des mixers, malaxeurs ou encore, des extrudeuses.

RÉFÉRENCES

- (1) PlasticsEurope. The Facts 2018. *PlasticsEurope* 2018.
- (2) Mühlaupt, R. Green Polymer Chemistry and Bio-Based Plastics: Dreams and Reality. *Macromol. Chem. Phys.* 2013, *214*(2), 159–174.
- (3) Polymerisationsverfahrens, C. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). 1947, No. 9.
- (4) Engels, H. W.; Pirkl, H. G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013, *52*(36), 9422–9441.
- (5) Berthier, J. Polyuréthanes PUR. *Tech. l'ingénieur* 2016, *33*(0).
- (6) Furtwengler, P.; Avérous, L. Renewable Polyols for Advanced Polyurethane Foams from Diverse Biomass Resources. *Polym. Chem.* 2018, *9*(32), 4258–4287.
- (7) Sawpan, M. A. Polyurethanes from Vegetable Oils and Applications: A Review. *J. Polym. Res.* 2018, *25*(8).
- (8) Heederik, D.; Henneberger, P. K.; Redlich, C. A. Primary Prevention: Exposure Reduction, Skin Exposure and Respiratory Protection. *Eur. Respir. Rev.* 2012, *21*(124), 112–124.
- (9) Broughton, E. The Bhopal Disaster and Its Aftermath: A Review. *Environ. Heal. A Glob. Access Sci. Source* 2005, *4*, 1–6.
- (10) Yves GAUTIER. BHOPAL ACCIDENT CHIMIQUE DE (2-3 décembre 1984) <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/accident-chimique-de-bhopal/>.
- (11) Tessier, S.; Fleury, M.; Roche, S. Panorama Du Marché Du Polyuréthane et État de l'art de Ses Techniques de Recyclage. *Ademe* 2014.
- (12) Okkerse, C.; Bekkum, H. Van. From Fossil to Green. 1999, No. April, 107–114.
- (13) Durand, P. L.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Versatile Cross-Linked Fatty Acid-Based Polycarbonate Networks Obtained by Thiol-Ene Coupling Reaction. *RSC Adv.* 2019, *9*(1), 145–150.
- (14) Lebarbé, T.; Grau, E.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. Synthesis of Fatty Acid-Based Polyesters and Their Blends with Poly(L-Lactide) as a Way to Tailor PLLA Toughness. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015, *3*(2), 283–292.
- (15) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfos, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. Novel Green Fatty Acid-Based Bis-Cyclic Carbonates for the Synthesis of Isocyanate-Free Poly(Hydroxyurethane Amide)s. *RSC Adv.* 2014, *4*(49), 25795–25803.
- (16) Lebarbé, T.; More, A. S.; Sane, P. S.; Grau, E.; Alfos, C.; Cramail, H. Bio-Based Aliphatic Polyurethanes Through ADMET Polymerization in Bulk and Green Solvent. 2014, 479–483.
- (17) Palaskar, D. V.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Alfos, C.; Cramail, H. Synthesis of Biobased Polyurethane from Oleic and Ricinoleic Acids as the Renewable Resources via the AB-Type Self-Condensation Approach. *Biomacromolecules* 2010, *11*(5), 1202–1211.
- (18) More, A. S.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. AB Type Polyaddition Route to Thermoplastic Polyurethanes from Fatty Acid Derivatives. *Polym. Chem.* 2012, *3*(6), 1594–1605.

- (19) More, A. S.; Lebarbé, T.; Maisonneuve, L.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. Novel Fatty Acid Based Di-Isocyanates towards the Synthesis of Thermoplastic Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* 2013, *49*(4), 823–833.
- (20) Lamarzelle, O.; Durand, P. L.; Wirotius, A. L.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Activated Lipidic Cyclic Carbonates for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* 2016, *7*(7), 1439–1451.
- (21) Petrovic, Z. S. Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polym. Rev.* 2008, *48*(1), 109–155.
- (22) LI, Y.; LUO, X.; HU, S. *SPRINGER BRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE Bio-Based Polyols and Polyurethanes*, 2015.
- (23) Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Sustainable Routes to Polyurethane Precursors. *Green Chem.* 2013, *15*(6), 1431–1455.
- (24) Meier, M. A. R. Plant-Oil-Based Polyamides and Polyurethanes: Toward Sustainable Nitrogen-Containing Thermoplastic Materials. *Macromol. Rapid Commun.* 2019, *40*(1), 1–10.
- (25) Konieczny, J.; Loos, K. Bio-Based Polyurethane Films Using White Dextrins. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, *136*(20), 10–13.
- (26) Nohra, B.; Candy, L.; Guerin, C.; Raoul, Y. From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes. 2013.
- (27) Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Perspective Approach to Sustainable Routes for Non-Isocyanate Polyurethanes. 2017, *87*, 535–552.
- (28) Rokicki, G.; Parzuchowski, P. G.; Mazurek, M. Non-Isocyanate Polyurethanes: Synthesis, Properties, and Applications. *Polymers for Advanced Technologies*. 2015, pp 707–761.
- (29) Figovsky, O.; Cornille, A.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. Environment Friendly Polyurethanes : Nonisocyanate Synthesis. 2016, 1–39.
- (30) Ghasemlou, M.; Daver, F.; Ivanova, E. P.; Adhikari, B. Bio-Based Routes to Synthesize Cyclic Carbonates and Polyamines Precursors of Non-Isocyanate Polyurethanes: A Review. *Eur. Polym. J.* 2019.
- (31) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly (Hydroxy Urethane) S. 2015.
- (32) Majeed, M. Ambient Temperature Curable Isocyanates-Free Compositions for Preparing Cross-Linked Polyurethanes. 2011, *1*(61), 2010–2012.
- (33) Steblyanko, A.; Choi, W.; Sanda, F.; Endo, T. Addition of Five-Membered Cyclic Carbonate with Amine and Its Application to Polymer Synthesis. 2000, *38*, 2375–2380.
- (34) Ubaghs, L.; Fricke, N.; Keul, H.; Höcker, H. Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, *25*(3), 517–521.
- (35) Janvier M., Paul-Henri Ducrot, and F. A. Isocyanate-Free Synthesis and Characterization of Renewable Poly(Hydroxy)Urethanes from Syringaresinol. 2017.
- (36) Benyahya, S.; Desroches, M.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B. Synthesis of Glycerin Carbonate-Based Intermediates Using Thiol-Ene Chemistry and Isocyanate Free Polyhydroxyurethanes Therefrom. *Polym. Chem.* 2011, *2*(11), 2661–2667.

- (37) Prömpers, G.; Keul, H.; Höcker, H. Polyurethanes with Pendant Hydroxy Groups: Polycondensation of D-Mannitol-1,2:5,6-Dicarbonate with Diamines. *Des. Monomers Polym.* 2005, *8*(6), 547–569.
- (38) Xie, H.; Zhao, Z. K.; Bao, M.; Chen, Q.; Gao, K.; Peng, C. Preparation of Lignin/Glycerol-Based Bis(Cyclic Carbonate) for the Synthesis of Polyurethanes. *Green Chem.* 2015, *17*(9), 4546–4551.
- (39) Matsukizono, H.; Endo, T. Synthesis and Hydrolytic Properties of Water-Soluble Poly(Carbonate-Hydroxyurethane)s from Trimethylolpropane. *Polym. Chem.* 2016, *7*(4), 958–969.
- (40) Ochiai, B.; Kojima, H.; Endo, T. Synthesis and Properties of Polyhydroxyurethane Bearing Silicone Backbone. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2014, *52*(8), 1113–1118.
- (41) Delebecq, E.; Pascault, J.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane / Urea Bonds: Reversibility, Blocked. *Chem. Rev.* 2013, *113*, 80–118.
- (42) Annunziata, L.; Diallo, A. K.; Fouquay, S.; Michaud, G.; Simon, F.; Brusson, J. M.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M. α,ω -Di(Glycerol Carbonate) Telechelic Polyesters and Polyolefins as Precursors to Polyhydroxyurethanes: An Isocyanate-Free Approach. *Green Chem.* 2014, *16*(4), 1947–1956.
- (43) Bähr, M.; Bitto, A.; Mülhaupt, R. Cyclic Limonene Dicarboxylate as a New Monomer for Non-Isocyanate Oligo- and Polyurethanes (NIPU) Based upon Terpenes. *Green Chem.* 2012, *14*(5), 1447–1454.
- (44) Figovsky, O.; Shapovalov, L.; Leykin, A.; Birukova, O.; Potashnikova, R. Advances in the fields of nonisocyanate polyurethanes 2. Brief Description of Recent Works in the Field of NIPU. *Chem. Chem. Technol.* 2013, *7*(1), 79–87.
- (45) Carré, C.; Ecochard, Y.; Caillol, S.; Averous, L. From the Synthesis of Biobased Cyclic Carbonate to Polyhydroxyurethanes: A Promising Route towards Renewable Nonsocyanate Polyurethanes. *ChemSusChem* 2019, *cssc.201900737*.
- (46) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. How to Explain Low Molar Masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* 2015, *71*(September), 1–11.
- (47) Lambeth, R. H.; Henderson, T. J. Organocatalytic Synthesis of (Poly)Hydroxyurethanes from Cyclic Carbonates and Amines. *Polymer (Guildf).* 2013, *54*(21), 5568–5573.
- (48) Cornille, A.; Michaud, G.; Simon, F.; Fouquay, S.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. Promising Mechanical and Adhesive Properties of Isocyanate-Free Poly(Hydroxyurethane). *Eur. Polym. J.* 2016, *84*, 404–420.
- (49) Blain, M.; Cornille, A.; Boutevin, B.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Andrioletti, B.; Caillol, S. Hydrogen Bonds Prevent Obtaining High Molar Mass PHUs. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, *134*(45), 44958.
- (50) He, Y.; Keul, H.; Möller, M. Synthesis, Characterization, and Application of a Bifunctional Coupler Containing a Five- and a Six-Membered Ring Carbonate. *React. Funct. Polym.* 2011, *71*(2), 175–186.
- (51) Cornille, A.; Blain, M.; Auvergne, R.; Andrioletti, B.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Study of Cyclic Carbonate Aminolysis at Room Temperature: Effect of Cyclic Carbonate Structures and Solvents on Polyhydroxyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* 2017, *8*(3), 592–604.
- (52) Beniah, G.; Liu, K.; Heath, W. H.; Miller, M. D.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Novel Thermoplastic Polyhydroxyurethane Elastomers as Effective Damping Materials over Broad Temperature Ranges. *Eur. Polym. J.* 2016, *84*, 770–783.

- (53) Besse, V.; Foyer, G.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. Access to Nonisocyanate Poly(Thio)Urethanes: A Comparative Study. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2013, *51*(15), 3284–3296.
- (54) Lambeth, R. H.; Mathew, S. M.; Baranoski, M. V. H.; Housman, K. J.; Tran, B.; Oyler, J. M. Nonisocyanate Polyurethanes from Six-Membered Cyclic Carbonates: Catalysis and Side Reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, *134*(45), 1–7.
- (55) Odian, G. *Principle of Polymerization*, 2004; Vol. 58.
- (56) MI-RA KIM, HOOI-SUNG KIM, CHANG-SIK HA, DAE-WON PARK, J.-K. L. Syntheses and Thermal Properties of Poly(Hydroxy)Urethanes by Polyaddition Reaction of Bis(Cyclic Carbonate) and Diamines. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, *81*(11), 2735–2743.
- (57) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. Solvent- and Catalyst-Free Synthesis of Fully Biobased Nonisocyanate Polyurethanes with Different Macromolecular Architectures. *RSC Adv.* 2015, *5* (121), 100390–100400.
- (58) Sheng, X.; Ren, G.; Qin, Y.; Chen, X.; Wang, X.; Wang, F. Quantitative Synthesis of Bis(Cyclic Carbonate)s by Iron Catalyst for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Green Chem.* 2015, *17*(1), 373–379.
- (59) Mokhtari, C.; Malek, F.; Manseri, A.; Caillol, S.; Negrell, C. Reactive Jojoba and Castor Oils-Based Cyclic Carbonates for Biobased Polyhydroxyurethanes. *Eur. Polym. J.* 2019, *113* (December 2018), 18–28.
- (60) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition of Bis(Seven-Membered Cyclic Carbonate) with Diamines: A Novel and Efficient Synthetic Method for Polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2001, *39* (23), 4091–4100.
- (61) Lombardo, V. M.; Dhulst, E. A.; Leitsch, E. K.; Wilmot, N.; Heath, W. H.; Gies, A. P.; Miller, M. D.; Torkelson, J. M.; Scheidt, K. A. Cooperative Catalysis of Cyclic Carbonate Ring Opening: Application towards Non-Isocyanate Polyurethane Materials. *European J. Org. Chem.* 2015, *2015* (13), 2791–2795.
- (62) Blain, M.; Jean-Gérard, L.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Caillol, S.; Andrioletti, B. Rational Investigations in the Ring Opening of Cyclic Carbonates by Amines. *Green Chem.* 2014, *16*(9), 4286–4291.
- (63) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition Behavior of Bis(Five- and Six-Membered Cyclic Carbonate)s with Diamine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2001, *39*(6), 860–867.
- (64) He, Y.; Goel, V.; Keul, H.; Möller, M. Synthesis, Characterization, and Selectivity of Bifunctional Couplers. *Macromol. Chem. Phys.* 2010, *211*(22), 2366–2381.
- (65) Maisonneuve, L.; Wirotius, A. L.; Alfos, C.; Grau, E.; Cramail, H. Fatty Acid-Based (Bis) 6-Membered Cyclic Carbonates as Efficient Isocyanate Free Poly(Hydroxyurethane) Precursors. *Polym. Chem.* 2014, *5*(21), 6142–6147.
- (66) Yuen, A.; Bossion, A.; Gómez-Bengoia, E.; Ruipérez, F.; Isik, M.; Hedrick, J. L.; Mecerreyes, D.; Yang, Y. Y.; Sardon, H. Room Temperature Synthesis of Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs) Using Highly Reactive N-Substituted 8-Membered Cyclic Carbonates. *Polym. Chem.* 2016, *7*(11), 2105–2111.
- (67) Kayode, F. A Review of Vegetable Oil-Based Polymers: Synthesis and Applications. *Open J. Polym. Chem.* 2015, *5*(August), 34–40.
- (68) Xia, Y.; Larock, R. C. *Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications*; Elsevier Ltd., 2010; Vol. 12.

- (69) Javni, I.; Hong, D. P.; Petrovic, Z. S. Polyurethanes from Soybean Oil, Aromatic, and Cycloaliphatic Diamines by Nonisocyanate Route. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, *128*(1), 566–571.
- (70) Boyer, A.; Cloutet, E.; Tassaing, T.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. Solubility in CO₂ and Carbonation Studies of Epoxidized Fatty Acid Diesters: Towards Novel Precursors for Polyurethane Synthesis. *Green Chem.* 2010, *12*(12), 2205–2213.
- (71) Gurgiolo. United States Patent. 1981, 2(12).
- (72) Diakoumakos, C. D.; Kotzev, D. L. Non-Isocyanate-Based Polyurethanes Derived upon the Reaction of Amines with Cyclocarbonate Resins. *Macromol. Symp.* 2004, *216*, 37–46.
- (73) Bossion, A.; Taton, D.; Sardon, H.; Müller, A. J.; Cramail, H.; Grau, E.; Aguirresarobe, R. H.; Liu, G.; Su, C.; Ecerreyes, D.; et al. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(Hydroxyurea-Urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* 2018, *51*(15), 5556–5566.
- (74) Helou, M.; Miserque, O.; Brusson, J. M.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M. Organocatalysts for the Controlled “Immortal” Ring-Opening Polymerization of Six-Membered-Ring Cyclic Carbonates: A Metal-Free, Green Process. *Chem. - A Eur. J.* 2010, *16*(46), 13805–13813.
- (75) Bossion, A.; Aguirresarobe, R. H.; Irusta, L.; Taton, D.; Cramail, H.; Grau, E.; Mecerreyes, D.; Su, C.; Liu, G.; Müller, A. J.; et al. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(Hydroxyurea-Urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* 2018, *51*(15), 5556–5566.
- (76) Duval, C.; Kébir, N.; Jauseau, R.; Burel, F. Organocatalytic Synthesis of Novel Renewable Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2016, *54*(6), 758–764.
- (77) Fleischer, M.; Blattmann, H.; Mülhaupt, R. Glycerol-, Pentaerythritol- and Trimethylolpropane-Based Polyurethanes and Their Cellulose Carbonate Composites Prepared via the Non-Isocyanate Route with Catalytic Carbon Dioxide Fixation. *Green Chem.* 2013, *15*(4), 934–942.
- (78) Schmidt, S.; Gatti, F. J.; Luitz, M.; Ritter, B. S.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Erythritol Dicarboxylate as Intermediate for Solvent- and Isocyanate-Free Tailoring of Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* 2017, *50*(6), 2296–2303.
- (79) Ochiai, B.; Inoue, S.; Endo, T. Salt Effect on Polyaddition of Bifunctional Cyclic Carbonate and Diamine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2005, *43*(24), 6282–6286.
- (80) Ochiai, B.; Inoue, S.; Endo, T. One-Pot Non-Isocyanate Synthesis of Polyurethanes from Bisepoxide, Carbon Dioxide, and Diamine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2005, *43*(24), 6613–6618.
- (81) Tang, C. N.; Nulwala, H. B.; Damodaran, K.; Kaur, P.; Luebke, D. R. Tunable Poly(Hydroxyl Urethane) from CO₂-Based Intermediates Using Thiol-Ene Chemistry. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2011, *49*(9), 2024–2032.
- (82) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Model Reaction for the Synthesis of Polyhydroxyurethanes from Cyclic Carbonates with Amines: Substituent Effect on the Reactivity and Selectivity of Ring-Opening Direction in the Reaction of Five-Membered Cyclic Carbonates with Amine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2001, *39*(21), 3678–3685.
- (83) Haissinsky, M. Échelle Des Électronégativités de Pauling et Chaleurs de Formation Des Composés

- Inorganiques. *J. Phys. le Radium* 1946, 7(1), 7–11.
- (84) Garipov, R. M.; Sysoev, V. A.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, A. I.; Deberdeev, R. Y.; Irzhak, V. I.; Berlin, A. A. Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. *Dokl. Phys. Chem.* 2003, 393 (1–3), 289–292.
- (85) Lamarzelle, O.; Durand, P. L.; Wirotius, A. L.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Activated Lipidic Cyclic Carbonates for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* 2016, 7(7), 1439–1451.
- (86) Lamarzelle, O.; Durand, P.-L.; Grau, E.; Chollet, G.; Wirotius, A.-L.; Cramail, H. Activated Lipidic Cyclic Carbonates for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* 2016, 7(7), 1439–1451.
- (87) Michaud, G.; Stéphane, F.; Frédéric, S. New Hydrocarbon Polymers with Exo-Vinylene Cyclocarbonate End Groups, 2019.
- (88) Gennen, S.; Grignard, B.; Tassaing, T.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. CO₂-Sourced α -Alkylidene Cyclic Carbonates: A Step Forward in the Quest for Functional Regioregular Poly(Urethane)s and Poly(Carbonate)s. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, 56(35), 10394–10398.
- (89) Gennen, S.; Grignard, B.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. CO₂-Sourced Non-Isocyanate Poly(Urethane)s with PH-Sensitive Imine Linkages. *Adv. Synth. Catal.* 2019, 361(2), 355–365.
- (90) Kihara, N.; Endo, T. Synthesis and Properties of Poly(Hydroxyurethane)s. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1993, 31(11), 2765–2773.
- (91) Carré, C.; Zoccheddu, H.; Delalande, S.; Pichon, P.; Avérous, L. Synthesis and Characterization of Advanced Biobased Thermoplastic Nonisocyanate Polyurethanes, with Controlled Aromatic–Aliphatic Architectures. *Eur. Polym. J.* 2016, 84, 759–769.
- (92) Lamarzelle, O. Design of Original Vegetable Oil-Based Cyclic Carbonates and Amines towards Poly (HydroxyUrethane) S, 2016.
- (93) Clements, J. H. Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42(4), 663–674.
- (94) Lu, Q. W.; Hoye, T. R.; Macosko, C. W. Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes: Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2002, 40(14), 2310–2328.
- (95) Ke, J.; Li, X.; Jiang, S.; Liang, C.; Wang, J.; Kang, M.; Li, Q.; Zhao, Y. Promising Approaches to Improve the Performances of Hybrid Non-Isocyanate Polyurethane. *Polym. Int.* 2019, 68(4), 651–660.
- (96) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. Original Biobased Nonisocyanate Polyurethanes: Solvent- and Catalyst-Free Synthesis, Thermal Properties and Rheological Behaviour. *RSC Adv.* 2014, 4(96), 54018–54025.
- (97) Rokicki, G.; Łaziński, R. Polyamines Containing B-hydroxyurethane Linkages as Curing Agents for Epoxy Resin. *Die Angew. Makromol. Chemie* 1989, 170(1), 211–225.
- (98) BUNGO OCHIAI, SHIN-ICH SATO, T. E. Synthesis and Properties of Polyurethanes Bearing Urethane Moieties in the Side Chain. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2009, 47, 2304–2317.
- (99) Matsukizono, H.; Endo, T. Synthesis of Polyhydroxyurethanes from Di(Trimethylolpropane) and Their Application to Quaternary Ammonium Chloride-Functionalized Films. *RSC Adv.* 2015, 5(87), 71360–71369.
- (100) Matsukizono, H.; Endo, T. Synthesis and Hydrolytic Properties of Water-Soluble Poly(Carbonate-

- Hydroxyurethane)s from Trimethylolpropane. *Polym. Chem.* 2016, 7(4), 958–969.
- (101) Beniah, G.; Heath, W. H.; Torkelson, J. M. Functionalization of Hydroxyl Groups in Segmented Polyhydroxyurethane Eliminates Nanophase Separation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2017, 55(20), 3347–3351.
- (102) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfos, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. Novel Green Fatty Acid-Based Bis-Cyclic Carbonates for the Synthesis of Isocyanate-Free Poly(Hydroxyurethane Amide)s. *RSC Adv.* 2014, 4(49), 25795–25803.
- (103) Zhang, K.; Nelson, A. M.; Talley, S. J.; Chen, M.; Margareta, E.; Hudson, A. G.; Moore, R. B.; Long, T. E. Non-Isocyanate Poly(Amide-Hydroxyurethane)s from Sustainable Resources. *Green Chem.* 2016, 18(17), 4667–4681.
- (104) Keul, H.; Mommer, S.; Möller, M. Poly(Amide Urethane)s with Functional/Reactive Side Groups Based on a Bis-Cyclic Bio-Based Monomer/Coupling Agent. *Eur. Polym. J.* 2013, 49(4), 853–864.
- (105) Ménard, R.; Caillol, S.; Allais, F. Chemo-Enzymatic Synthesis and Characterization of Renewable Thermoplastic and Thermoset Isocyanate-Free Poly(Hydroxy)Urethanes from Ferulic Acid Derivatives. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5(2), 1446–1456.
- (106) Sonnenschein, M. F.; Konce, W. Polyuréthanes. 2015, No. Figure 3.
- (107) Nandares, J.; Petrovic, Z. S.; Javni, I.; Ionescu, M.; Jaramillo, F. Segmented Polyurethane Elastomers by Nonisocyanate Route. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132(36), 7–14.
- (108) Beniah, G.; Uno, B. E.; Lan, T.; Jeon, J.; Heath, W. H.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Tuning Nanophase Separation Behavior in Segmented Polyhydroxyurethane via Judicious Choice of Soft Segment. *Polymer (Guildf)*. 2017, 110, 218–227.
- (109) Beniah, G.; Fortman, D. J.; Heath, W. H.; Dichtel, W. R.; Torkelson, J. M. Non-Isocyanate Polyurethane Thermoplastic Elastomer: Amide-Based Chain Extender Yields Enhanced Nanophase Separation and Properties in Polyhydroxyurethane. *Macromolecules* 2017, 50(11), 4425–4434.
- (110) Helou, M.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M. Poly(Carbonate-Urethane): An Isocyanate-Free Procedure from α,ω -Di(Cyclic Carbonate) Telechelic Poly(Trimethylene Carbonate)s. *Green Chem.* 2011, 13(2), 266–271.
- (111) Wang, Z.; Zhang, X.; Zhang, L.; Tan, T.; Fong, H. Nonisocyanate Biobased Poly(Ester Urethanes) with Tunable Properties Synthesized via an Environment-Friendly Route. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4(5), 2762–2770.
- (112) Camara, F.; Benyahya, S.; Besse, V.; Boutevin, G.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. Reactivity of Secondary Amines for the Synthesis of Non-Isocyanate Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* 2014, 55, 17–26.
- (113) Bürgel, T.; Fedtke, M.; Franzke, M. Reaction of Cyclic Carbonates with Amines: Linear Telechelic Oligomers. *Polym. Bull.* 1993, 30(2), 155–162.
- (114) Ubaghs, L.; Fricke, N.; Keul, H.; Höcker, H. Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25(3), 517–521.
- (115) BUNGO OCHIAI, YURIKO SATOH, T. E. Polyaddition of Bifunctional Cyclic Carbonate with Diamine in Ionic Liquids: In Situ Ion Composite Formation and Simple Separation of Ionic Liquid. *J. Polym. Sci. Part A Polym.*

- Chem.* 2009, *47*, 2304–2317.
- (116) Benyahya, S.; Boutevin, B.; Caillol, S.; Lapinte, V.; Habas, J. P. Optimization of the Synthesis of Polyhydroxyurethanes Using Dynamic Rheometry. *Polym. Int.* 2012, *61*(6), 918–925.
- (117) Lamarzelle, O.; Hibert, G.; Lecommandoux, S.; Grau, E.; Cramail, H. A Thioglycerol Route to Bio-Based Bis-Cyclic Carbonates: Poly(Hydroxyurethane) Preparation and Post-Functionalization. *Polym. Chem.* 2017, *8*(22), 3438–3447.
- (118) Bigot, S.; Daghrrir, M.; Mhanna, A.; Boni, G.; Pourchet, S.; Lecamp, L.; Plasseraud, L. Undecylenic Acid: A Tunable Bio-Based Synthone for Materials Applications. *Eur. Polym. J.* 2016, *74*, 26–37.
- (119) Chen, Q.; Gao, K.; Peng, C.; Xie, H.; Zhao, Z. K.; Bao, M. Preparation of Lignin/Glycerol-Based Bis(Cyclic Carbonate) for the Synthesis of Polyurethanes. *Green Chem.* 2015, *17*(9), 4546–4551.
- (120) Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehadeh, S.; Dunn, P. J. CHEM21 Selection Guide of Classical- and Less Classical-Solvents. *Green Chem.* 2015, *18*(1), 288–296.
- (121) Ochiai, B.; Matsuki, M.; Miyagawa, T.; Nagai, D.; Endo, T. Kinetic and Computational Studies on Aminolysis of Bicyclic Carbonates Bearing Alicyclic Structure Giving Alicyclic Hydroxyurethanes. *Tetrahedron* 2005, *61*(7), 1835–1838.
- (122) Van Velthoven, J. L. J.; Gootjes, L.; Van Es, D. S.; Noordover, B. A. J.; Meuldijk, J. Poly(Hydroxy Urethane)s Based on Renewable Diglycerol Dicarboxylate. *Eur. Polym. J.* 2015, *70*, 125–135.
- (123) Tryznowski, M.; Świdarska, A.; Zolek-Tryznowska, Z.; Golofit, T.; Parzuchowski, P. G. Facile Route to Multigram Synthesis of Environmentally Friendly Non-Isocyanate Polyurethanes. *Polymer (Guildf)*. 2015, *80*, 228–236.
- (124) Poussard, L.; Mariage, J.; Grignard, B.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; Calberg, C.; Heinrichs, B.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Raquez, J. M.; et al. Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. *Macromolecules* 2016, *49*(6), 2162–2171.
- (125) Wang, Z.; Zhang, X.; Zhang, L.; Tan, T.; Fong, H. Nonisocyanate Biobased Poly(Ester Urethanes) with Tunable Properties Synthesized via an Environment-Friendly Route. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, *4*(5), 2762–2770.
- (126) Rix, E.; Grau, E.; Chollet, G.; Cramail, H. Synthesis of Fatty Acid-Based Non-Isocyanate Polyurethanes, NIPUs, in Bulk and Mini-Emulsion. *Eur. Polym. J.* 2016, *84*, 863–872.
- (127) Interesting Engineering. The Weissenberg Effect <https://interestingengineering.com/video/watch-a-liquid-climb-a-rod-in-what-is-known-as-the-weissenberg-effect>.
- (128) Leitsch, E. K.; Beniah, G.; Liu, K.; Lan, T.; Heath, W. H.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Nonisocyanate Thermoplastic Polyhydroxyurethane Elastomers via Cyclic Carbonate Aminolysis: Critical Role of Hydroxyl Groups in Controlling Nanophase Separation. *ACS Macro Lett.* 2016, *5*(4), 424–429.
- (129) Schimpf, V.; Max, J. B.; Stolz, B.; Heck, B.; Mühlaupt, R. Semicrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes as Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers and Their Use in 3D Printing by Fused Filament Fabrication. *Macromolecules* 2019, *52*(1), 320–331.
- (130) Tryznowski, M.; Świdarska, A.; Golofit, T.; Zolek-Tryznowska, Z. Wood Adhesive Application of

- Poly(Hydroxyurethane)s Synthesized with a Dimethyl Succinate-Based Amide Backbone. *RSC Adv.* 2017, 7 (48), 30385–30391.
- (131) Panchireddy, S.; Thomassin, J. M.; Grignard, B.; Damblon, C.; Tatton, A.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Reinforced Poly(Hydroxyurethane) Thermosets as High Performance Adhesives for Aluminum Substrates. *Polym. Chem.* 2017, 8(38), 5897–5909.
- (132) Panchireddy, S.; Grignard, B.; Thomassin, J.-M.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Catechol Containing Polyhydroxyurethanes as High-Performance Coatings and Adhesives. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6(11), 14936–14944.
- (133) Panchireddy, S.; Grignard, B.; Thomassin, J. M.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Bio-Based Poly(Hydroxyurethane) Glues for Metal Substrates. *Polym. Chem.* 2018, 9(19), 2650–2659.
- (134) Lambeth, R. H.; Rizvi, A. Mechanical and Adhesive Properties of Hybrid Epoxy-Polyhydroxyurethane Network Polymers. *Polymer (Guildf)*. 2019, 121881.
- (135) Blattmann, H.; Lauth, M.; Müllhaupt, R. Flexible and Bio-Based Nonisocyanate Polyurethane (NIPU) Foams. *Macromol. Mater. Eng.* 2016, 301(8), 944–952.
- (136) O. Figovsky, L. Shapovalov, R. Potashnikov, Y. Tzaid, J. Bordado, D. Letnik, A. D. S. Foamable Photo-Polymerized Composition, US 6960619B2, 2005.
- (137) O. Figovsky, R. Potashnikov, A. Leykin, L. Shapovalov, S. S. Method for Forming a Sprayable Nonisocyanate Polymer Foam Composition CA2840738A1, 2014.
- (138) Cornille, A.; Guillet, C.; Benyahya, S.; Negrell, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Room Temperature Flexible Isocyanate-Free Polyurethane Foams. *Eur. Polym. J.* 2016, 84(July), 873–888.
- (139) Cornille, A.; Dworakowska, S.; Bogdal, D.; Boutevin, B.; Caillol, S. A New Way of Creating Cellular Polyurethane Materials: NIPU Foams. *Eur. Polym. J.* 2015, 66, 129–138.
- (140) Grignard, B.; Thomassin, J. M.; Gennen, S.; Poussard, L.; Bonnaud, L.; Raquez, J. M.; Dubois, P.; Tran, M. P.; Park, C. B.; Jerome, C.; et al. CO₂-Blown Microcellular Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) Foams: From Bio- and CO₂-Sourced Monomers to Potentially Thermal Insulating Materials. *Green Chem.* 2016, 18(7), 2206–2215.
- (141) Clark, J. H.; Farmer, T. J.; Ingram, I. D. V.; Lie, Y.; North, M. Renewable Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams from Lysine and Sorbitol. *European J. Org. Chem.* 2018, 2018(31), 4265–4271.
- (142) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials From. *Science* 2011, 334 (November), 965–968.
- (143) Denissen, W.; Droesbeke, M.; Nicola, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Chemical Control of the Viscoelastic Properties of Vinylogous Urethane Vitrimers. *Nat. Commun.* 2017, 8.
- (144) Fortman, D. J.; Brutman, J. P.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137(44), 14019–14022.
- (145) Fortman, D. J.; Brutman, J. P.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R. Structural Effects on the Reprocessability and Stress Relaxation of Crosslinked Polyhydroxyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134(45), 1–11.
- (146) Chen, X.; Li, L.; Torkelson, J. M. Recyclable Polymer Networks Containing Hydroxyurethane Dynamic Cross-

- Links: Tuning Morphology, Cross-Link Density, and Associated Properties with Chain Extenders. *Polymer (Guildf)*. 2019, 178 (June), 121604.
- (147) Chen, X.; Li, L.; Jin, K.; Torkelson, J. M. Reprocessable Polyhydroxyurethane Networks Exhibiting Full Property Recovery and Concurrent Associative and Dissociative Dynamic Chemistry: Via Transcarbamoylation and Reversible Cyclic Carbonate Aminolysis. *Polym. Chem.* 2017, 8(41), 6349–6355.
- (148) Fortman, D. J.; Snyder, R. L.; Sheppard, D. T.; Dichtel, W. R. Rapidly Reprocessable Cross-Linked Polyhydroxyurethanes Based on Disulfide Exchange. *ACS Macro Lett.* 2018, 7(10), 1226–1231.
- (149) Hu, S.; Chen, X.; Torkelson, J. M. Bio-Based Reprocessable Polyhydroxyurethane Networks: Full Recovery of Cross-Link Density with Three Concurrent Dynamic Chemistries Bio-Based Reprocessable Polyhydroxyurethane Networks: 2019.
- (150) Chen, X.; Li, L.; Wei, T.; Torkelson, J. M. Reprocessable Polymer Networks Designed with Hydroxyurethane Dynamic Cross-links: Effect of Backbone Structure on Network Morphology, Phase Segregation, and Property Recovery. *Macromol. Chem. Phys.* 2019, 1900083, 1900083.
- (151) Matsukizono, H.; Endo, T. Reworkable Polyhydroxyurethane Films with Reversible Acetal Networks Obtained from Multifunctional Six-Membered Cyclic Carbonates. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140(3), 884–887.
- (152) Zhang, L.; Michel, F. C.; Co, A. C. Nonisocyanate Route to 2,5-bis(Hydroxymethyl)Furan-based Polyurethanes Crosslinked by Reversible Diels–Alder Reactions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2019, pola.29418.
- (153) Bossion, A.; Olazabal, I.; Hernandez, R.; Marina, S.; Martin, J.; Irusta, L.; Taton, D.; Sardon, H. Synthesis of Self-Healable Waterborne Isocyanate-Free Poly(Hydroxyurethane)-Based Supramolecular Networks by Ionic Interactions. *Polym. Chem.* 2019.
- (154) Schimpf, V.; Asmacher, A.; Fuchs, A.; Bruchmann, B.; Müllhaupt, R. Polyfunctional Acrylic Nn-Isocyanate Hydroxyurethanes as Photocurable Thermosets for 3D Printing. *Macromolecules* 2019, acs.macromol.9b00330.
- (155) Cornille, A.; Ecochard, Y.; Blain, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Synthesis of Hybrid Polyhydroxyurethanes by Michael Addition. *Eur. Polym. J.* 2017, 96, 370–382.
- (156) Dai, J.; Wu, Z.; Tang, L.; Qu, J. Preparation of Five-Membered Bis(Cyclic Carbonate)s at Atmospheric Pressure for Polyhydroxyurethane Coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 47957, 1–9.
- (157) Kalinina, F. E.; Mogonov, D. M.; Radnaeva, L. D. Poly(Hydroxy Urethane) Coatings Prepared from Copolymers of 3-(2-Vinyloxyethoxy)-1,2-Propylene Carbonate and N-Phenylmaleimide. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008, 81(7), 1302–1304.
- (158) Yu, A. Z.; Setien, R. A.; Sahouani, J. M.; Docken, J.; Webster, D. C. Catalyzed Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) Coatings from Bio-Based Poly(Cyclic Carbonates). *J. Coatings Technol. Res.* 2019, 16(1), 41–57.
- (159) Wazarkar, K.; Kathalewar, M.; Sabnis, A. Development of Epoxy-Urethane Hybrid Coatings via Non-Isocyanate Route. *Eur. Polym. J.* 2016, 84, 812–827.
- (160) Blattmann, H.; Müllhaupt, R. Multifunctional POSS Cyclic Carbonates and Non-Isocyanate Polyhydroxyurethane Hybrid Materials. *Macromolecules* 2016, 49(3), 742–751.

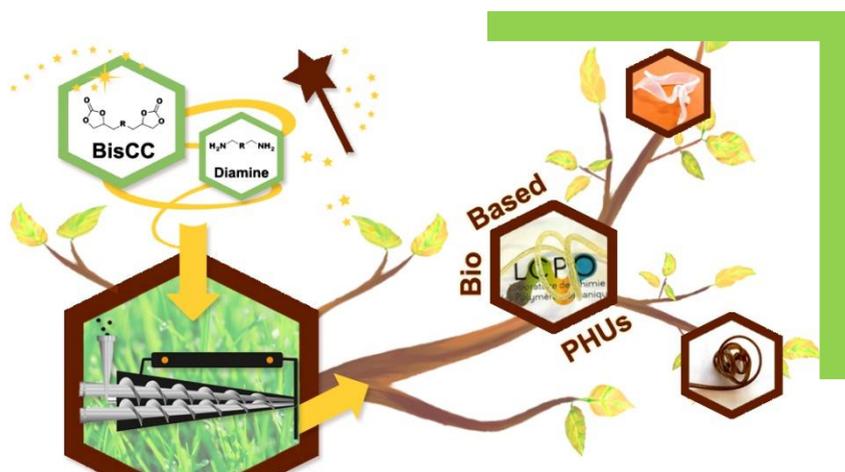
- (161) Ke, J.; Li, X.; Wang, F.; Kang, M.; Feng, Y.; Zhao, Y.; Wang, J. The Hybrid Polyhydroxyurethane Materials Synthesized by a Prepolymerization Method from CO₂-Sourced Monomer and Epoxy. *J. CO₂ Util.* 2016, *16*, 474–485.
- (162) Cornille, A.; Serres, J.; Michaud, G.; Simon, F.; Fouquay, S.; Boutevin, B.; Caillol, S. Syntheses of Epoxyurethane Polymers from Isocyanate Free Oligo-Polyhydroxyurethane. *Eur. Polym. J.* 2016, *75*, 175–189.
- (163) Figovsky, O. . Hybrid Nonisocyanates Polyurethanes Network Polymers and Composites Formed Therefrom. Patent WO 1999/065969.
- (164) O.L Figovsky. Preparation of Oligomeric Cyclocarbonates and Their in Nonisocyanate or Hibrid Nonisocyanate Polyurethanes. Patent WO2003028644A2.
- (165) O.L Figovsky. Method of Synthesis of Polyaminofunctional Hydroxyurethane Oligomers and Hybride Polymers Formed Therefrom. Patent EP001070733A1, 2001.
- (166) Michaud, G.; Cornille, A.; Fouquay, S.; Simon, F.; Serres, J.; Caillol, S.; Boutevin, B. Syntheses of Epoxyurethane Polymers from Isocyanate Free Oligo-Polyhydroxyurethane. *Eur. Polym. J.* 2015, *75*, 175–189.
- (167) NanotechIndustries, Green Polyurethanes™ <https://nanotechindustriesinc.com/GPU.php> (accessed Sep 20, 2007).
- (168) Ecochard, Y.; Leroux, J.; Boutevin, B.; Auvergne, R.; Caillol, S. From Multi-Functional Siloxane-Based Cyclic Carbonates to Hybrid Polyhydroxyurethane Thermosets. *Eur. Polym. J.* 2019, *120*, 109280.
- (169) Gennen, S.; Grignard, B.; Thomassin, J. M.; Gilbert, B.; Vertruyen, B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Polyhydroxyurethane Hydrogels: Synthesis and Characterizations. *Eur. Polym. J.* 2016, *84*, 849–862.
- (170) Bourguignon, M.; Thomassin, J.-M.; Grignard, B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Fast and Facile One-Pot One-Step Preparation of Nonisocyanate Polyurethane Hydrogels in Water at Room Temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, *accsuschemeng.9b02624*.
- (171) Schimpf, V.; Heck, B.; Reiter, G.; Mühlaupt, R. Triple-Shape Memory Materials via Thermoresponsive Behavior of Nanocrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* 2017, *50*(9), 3598–3606.
- (172) Behl, M.; Lendlein, A. Shape-Memory Polymers. *Mater. Today* 2007, *10*(4), 20–28.
- (173) Blattmann, H.; Mühlaupt, R. Multifunctional β -Amino Alcohols as Bio-Based Amine Curing Agents for the Isocyanate- and Phosgene-Free Synthesis of 100% Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermosets. *Green Chem.* 2016, *18*(8), 2406–2415.
- (174) Schmidt, S.; Göppert, N. E.; Bruchmann, B.; Mühlaupt, R. Liquid Sorbitol Ether Carbonate as Intermediate for Rigid and Segmented Non-Isocyanate Polyhydroxyurethane Thermosets. *Eur. Polym. J.* 2017, *94*(April), 136–142.
- (175) Salanti, A.; Zoia, L.; Mauri, M.; Orlandi, M. Utilization of Cyclocarbonated Lignin as a Bio-Based Cross-Linker for the Preparation of Poly(Hydroxy Urethane)s. *RSC Adv.* 2017, *7*(40), 25054–25065.
- (176) Jwst, X. Y. Z.; Jwst, A. B. C.; March, D. *Hot-Melt Extrusion: Pharmaceutical Applications*, 2012.
- (177) Ross, S. A.; Lamprou, D. A.; Douroumis, D. Engineering and Manufacturing of Pharmaceutical Co-Crystals: A Review of Solvent-Free Manufacturing Technologies. *Chem. Commun.* 2016, *52*(57), 8772–8786.

- (178) Günter Beyer; Hopmann, C. *Reactive Extrusion*, 2018.
- (179) Clextral <https://www.clextral.com/fr/>.
- (180) Françoise BERZIN, G.-H. H. Procédés d' Extrusion Réactive. 2004, 33(0).
- (181) Gomollón-bel, F. Ten Chemical Innovations Hed That Will Change Our World. *Chem. Int* 2019, No. June, 12–17.
- (182) Moad, G. *Synthesis of Polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion*, 1999; Vol. 24.
- (183) Clextral - Extrusion Réactive.
- (184) Maniruzzaman, M.; Boateng, J. S.; Snowden, M. J.; Douroumis, D. A Review of Hot-Melt Extrusion: Process Technology to Pharmaceutical Products. *ISRN Pharm*. 2012, 2012, 1–9.
- (185) Daurio, D.; Medina, C.; Saw, R.; Nagapudi, K.; Alvarez-Núñez, F. Application of Twin Screw Extrusion in the Manufacture of Cocrystals, Part I: Four Case Studies. *Pharmaceutics* 2011, 3(3), 582–600.
- (186) Moradiya, H. G.; Islam, M. T.; Scoutaris, N.; Halsey, S. A.; Chowdhry, B. Z.; Douroumis, D. Continuous Manufacturing of High Quality Pharmaceutical Cocrystals Integrated with Process Analytical Tools for In-Line Process Control. *Cryst. Growth Des*. 2016, 16(6), 3425–3434.
- (187) Daurio, D.; Nagapudi, K.; Li, L.; Quan, P.; Nunez, F. A. Application of Twin Screw Extrusion to the Manufacture of Cocrystals: Scale-up of AMG 517-Sorbic Acid Cocrystal Production. *Faraday Discuss*. 2014, 170, 235–249.
- (188) Crawford, D. E.; Wright, L. A.; James, S. L.; Abbott, A. P. Eutectic Solvents by Twin Screw Extrusion †. *Chem. Commun*. 2016, 1(c).
- (189) Crawford, D. E. Extrusion – Back to the Future : Using an Established Technique to Reform Automated Chemical Synthesis. 2017, 65–75.
- (190) Yeboue, Y.; Gallard, B.; Le Moigne, N.; Jean, M.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Métro, T.-X. Peptide Couplings by Reactive Extrusion: Solid-Tolerant and Free from Carcinogenic, Mutagenic and Reprotoxic Chemicals. *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2018, accsuschemeng.8b04509.
- (191) Kuster Moro, M.; Sposina Sobral Teixeira, R.; Sant'Ana da Silva, A.; Duarte Fujimoto, M.; Albuquerque Melo, P.; Resende Secchi, A.; Pinto da Silva Bon, E. Continuous Pretreatment of Sugarcane Biomass Using a Twin-Screw Extruder. *Ind. Crops Prod*. 2017, 97, 509–517.
- (192) Duque, A.; Manzanares, P.; Ballesteros, M. Extrusion as a Pretreatment for Lignocellulosic Biomass: Fundamentals and Applications. *Renew. Energy* 2017, 114, 1427–1441.
- (193) Gatt, E.; Rigal, L.; Vandenbossche, V. Biomass Pretreatment with Reactive Extrusion Using Enzymes: A Review. *Ind. Crops Prod*. 2018, 122(May), 329–339.
- (194) Lee, S. H.; Inoue, S.; Teramoto, Y.; Endo, T. Enzymatic Saccharification of Woody Biomass Micro/Nanofibrillated by Continuous Extrusion Process II: Effect of Hot-Compressed Water Treatment. *Bioresour. Technol*. 2010, 101(24), 9645–9649.
- (195) Zheng, J.; Choo, K.; Rehmann, L. The Effects of Screw Elements on Enzymatic Digestibility of Corncobs after Pretreatment in a Twin-Screw Extruder. *Biomass and Bioenergy* 2015, 74, 224–232.
- (196) Graebing, D. Synthesis of Branched Polypropylene by a Reactive Extrusion Process. *Macromolecules* 2002,

- 35 (12), 4602–4610.
- (197) Sha, K. E.; Li, D.; Li, Y.; Ai, P.; Liu, X.; Wang, W. E. I.; Xu, Y.; Wang, S.; Wu, M.; Zhang, B. A. O.; et al. Melt Grafting of Polymethyl Methacrylate onto Poly(Ethylene-Co-1-Octene) by Reactive Extrusion: Model Compound Approach. 2006, 3393–3399.
- (198) Wang, X.; Tzoganakis, C.; Rempel, G. L. Chemical Modification of Polypropylene with Peroxide/Pentaerythritol Triacrylate by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, *61*(8), 1395–1404.
- (199) Rakotonirina, M. D.; Baron, M.; Siri, D.; Gaudel-Siri, A.; Quinebeche, S.; Flat, J.-J.; Gigmès, D.; Cassagnau, P.; BEYOU, E.; Guillaneuf, Y. Acyloxyimide Derivatives as Efficient Promoters of Polyolefins C-H Functionalization: Application in the Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene. *Polym. Chem.* 2019.
- (200) Berzin, F.; Vergnes, B.; Cerdazd, E. Mode I in g of Peroxide In It la t Ed Co Nt Ro I Led Degradation of Polypropylene in a Twin Screw Extruder. 2000, *40*(2), 344–356.
- (201) Kim, B. J.; White, J. L. Thermal/Peroxide Induced Degradation and Maleation of Polypropylene by Reactive Extrusion. *Int. Polym. Process.* 2013, *10*(3), 213–220.
- (202) Mohsin, M. A.; Abdulrehman, T.; Haik, Y. Reactive Extrusion of Polyethylene Terephthalate Waste and Investigation of Its Thermal and Mechanical Properties after Treatment. *Int. J. Chem. Eng.* 2017, *2017*, 1–10.
- (203) Su, B.; Zhou, Y.; Dong, B.; Yan, C. Effect of Compatibility on the Foaming Behavior of Injection Molded Polypropylene and Polycarbonate Blend Parts. *Polymers (Basel)*. 2019, *11*(2), 300.
- (204) Gurunathan, T.; Chung, J. S.; Nayak, S. K. Reactive Compatibilization of Biobased Polyurethane Prepolymer Toughening Polylactide Prepared by Melt Blending. *J. Polym. Environ.* 2016, *24*(4), 287–297.
- (205) Fink, J. K. *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*, 2013.
- (206) Shishuang, G.; Ying, Z.; Anna, Z.; Xiao, H. Polystyrene Prepared by Reactive Extrusion: Kinetics and Effect of Processing Parameters. *Polym. Adv. Technol.* 2004, *15*(4), 185–191.
- (207) Michaeli, W.; Höcker, H.; Berghaus, U.; Frings, W. Reactive Extrusion of Styrene Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, *48*(5), 871–886.
- (208) Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization Behavior of Poly(ϵ -Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, *116*(5), 2658–2667.
- (209) Wollny, A.; Nitz, H.; Faulhammer, H.; Hoogen, N.; Mühlaupt, R. In Situ Formation and Compounding of Polyamide 12 by Reactive Extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, *90*(2), 344–351.
- (210) Jacobsen, S.; Fritz, H. G.; Degée, P.; Dubois, P.; Jérôme, R. Single-Step Reactive Extrusion of PLLA in a Corotating Twin-Screw Extruder Promoted by 2-Ethylhexanoic Acid Tin(II) Salt and Triphenylphosphine. *Polymer (Guildf)*. 2000, *41*(9), 3395–3403.
- (211) Bonk, H. W.; Chen, A. T.; Ehrlich, B. S.; Ellerbe, L. W. Melt Polymérisation Process for Making Polyuréthanes. Patent CA2019877A1.
- (212) Michael, E.; Hanno, V. der W.; Henri, G.; Sonnenschein, M. F.; Douglas, W.; Steven, W. Extrusion Réactive de Polymères Liquides Pouvant Être Fractionnés Sur Mesure. Patent CA2303381A1.
- (213) René, S.-L.; Jérôme, G.; Henri, S. Procédé de Préparation de Granules de Polyuréthanes Thermoplastique. Patent CA2963839A1.

Chapitre 2.

Synthèse de Polyhydroxyuréthanes par extrusion réactive.



Magliozzi, F.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Benefit of the Reactive Extrusion in the Course of Polyhydroxyurethanes Synthesis by Aminolysis of Cyclic Carbonates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019.

Chapitre 2. Synthèse de Polyhydroxyuréthanes par extrusion réactive.

INTRODUCTION	103
I. Présentation de procédé d'extrusion réactive et de la mini-extrudeuse	104
II. Synthèse par extrusion de réactive de PHUs thermoplastique à partir du DGDC	106
1. Polymérisation par extrusion réactive du DGDC et caractérisation des PHUs.....	107
2. Comparaison avec les procédés classiques de mélangeage	111
3. Discussion autour de la détermination des masses molaires	113
III. Versatilité du procédé d'extrusion réactive : synthèse de PHUs à partir du Seb- bCC-ester et différentes diamines.....	114
1. Synthèse du Seb-bCC-ester.....	114
2. Polymérisation par extrusion réactive et caractérisation structurale des PHUs	115
3. Caractérisation thermique des PHUs et comparaison.....	117
IV. Extrusion réactive appliquée à des bisCC non-activés	120
1. Synthèse de l'Und-6DA-bisCC	120
2. Extrusion réactive pour la synthèse de PHUs à partir de l'Und-6DA-bisCC.....	122
3. Caractérisation thermique des PHUs synthétisés à partir de l'Und-6DA-bisCC	125
CONCLUSION.....	126
RÉFÉRENCES.....	128
ANNEXES.....	130

INTRODUCTION

L'étude bibliographique a montré que le remplacement des isocyanates, dans la synthèse des PUs ainsi que la substitution des réactifs pétro-sourcés par des alternatives plus vertes est un défi que de nombreux scientifiques s'attachent aujourd'hui à relever. Par ailleurs, parmi les différentes voies permettant l'obtention de NIPUs, l'aminolyse des carbonates cycliques semble être la plus prometteuse, malgré un certain nombre de limitations.

Parmi celles-ci, la cinétique relativement lente de la synthèse de ces NIPUs, laissant cours à l'occurrence de réactions secondaires, représente un obstacle majeur au développement de cette chimie. Par ailleurs, l'augmentation drastique de la viscosité du système réactif, phénomène connu des polymérisations en masse, est un autre aspect entraînant un ralentissement des cinétiques de réaction pouvant également générer des problèmes d'homogénéité au sein des matériaux formés. Dans leurs études concernant la polymérisation en masse de l'huile de soja carbonatée avec différentes diamines, Poussard *et al.* ainsi que Grignard *et al.* utilisent un système de mélangeage mécanique très performant et ne mentionnent pas de problèmes liés à une prise en viscosité.^{1,2} A l'instar de cette stratégie, notre équipe a souhaité évaluer le bénéfice potentiel de l'extrusion réactive appliquée à la synthèse de PHUs.

En outre, la raréfaction des ressources fossiles oriente la recherche vers la valorisation d'autres ressources, renouvelables et disponibles, comme la biomasse, pour la production de monomères et molécules bio-sourcés. De fait, un atout non négligeable qui peut être alloué à la synthèse des PHUs comme substituts aux PUs classiques est la facilité d'élaboration de carbonates cycliques bio-sourcés. Ces derniers peuvent notamment être synthétisés à partir de dérivés d'huiles végétales époxydés et carbonatés par fixation de CO₂.³⁻⁵

Comme détaillé dans le chapitre précédent, la dimension des cycles carbonate peut varier de 5 à 8 chaînons ; la stabilité de ceux-ci diminuant avec la taille. Les cycles de plus grande taille subissent une tension élevée qui les rend plus vulnérables à l'ouverture par une espèce nucléophile. Malgré leur plus faible réactivité, les 5CCs sont les plus utilisés, notamment parce que leur stabilité facilite leur stockage. Néanmoins, de façon à faire face à cette faible réactivité, plusieurs approches sont envisageables comme la catalyse ou la modulation de différents paramètres réactionnels. En poursuivant le travail et les résultats établis au sein de notre équipe, c'est la stratégie d'activation chimique des carbonates qui a été sélectionnée. En effet, Lamarzelle *et al.* ont montré que l'introduction d'un groupement chimique capable d'induire un effet électronique attracteur, en position beta du cycle, avait pour conséquence

l'augmentation de l'électrophilie du carbonyle, rendant plus favorable l'attaque d'un nucléophile (l'amine) sur celui-ci.⁶

Dans l'étude présentée dans ce chapitre, 3 bisCCs bio-sourcés ont été synthétisés et testés en extrusion réactive pour la synthèse de PHUs. Les deux premiers, à savoir le carbonate de diglycérol (DGDC), comportant une activation de type éther et le Seb-bCC-ester, activé par une fonction ester, ont été synthétisés respectivement à partir du diglycérol et du carbonate de glycérol. Ces deux monomères seront également polymérisés au moyen des procédés classiques de mélangeage tels que l'agitation mécanique ou magnétique, afin de comparer les résultats avec ceux obtenus en extrusion réactive.

De plus, afin d'évaluer le potentiel de l'extrusion réactive appliquée à la polymérisation de bisCCs non activés, l'Und-6DA-bisCC a été synthétisé à partir de l'undécénoate de méthyle. Ce bis carbonate non-activé comporte également deux liens amide. Ces groupements amide permettant d'obtenir des PHUs aux propriétés mécaniques améliorées, rendent ce monomère difficilement polymérisable, notamment en raison de son point de fusion élevé (114 °C) et de sa faible solubilité dans de nombreux solvants organiques.

I. Présentation de procédé d'extrusion réactive et de la mini-extrudeuse

Les polymérisations en extrusion réactive présentées dans cette étude ainsi que dans les chapitres suivants sont effectuées au sein d'une mini-extrudeuse de laboratoire. Commercialisée par la société thermoscientific, et autrement nommée « miniLab », cette mini extrudeuse est composée de deux vis coniques de 10,9 cm de long, disposées au sein d'une partie creuse appelée fourreau. Contrairement aux systèmes industriels constitués de vis de plusieurs mètres de long et opérant en mode continu, l'extrudeuse de laboratoire comporte un canal de recirculation, permettant de mener des expérimentations sans limites de temps. Ainsi, la matière arrivant en fin du système bi-vis est réinjectée, par l'intermédiaire du canal de recirculation, en entrée du réacteur. La fin du système bi-vis est connectée au canal par un système de ByPass, qui peut être actionné de façon à conduire à l'extrusion de la matière. La contenance totale du réacteur (fourreau + canal de recirculation) est de 7 cm³. Le système bi-vis est utilisé en mode corotatif.

Une photographie du système extrudeuse – presse vue de l’extérieur accompagnée d’une vue de l’intérieur du réacteur est présentée Figure 1. Comme le montre la photographie, l’extrudeuse et la presse sont disposées sous une hotte aspirante.

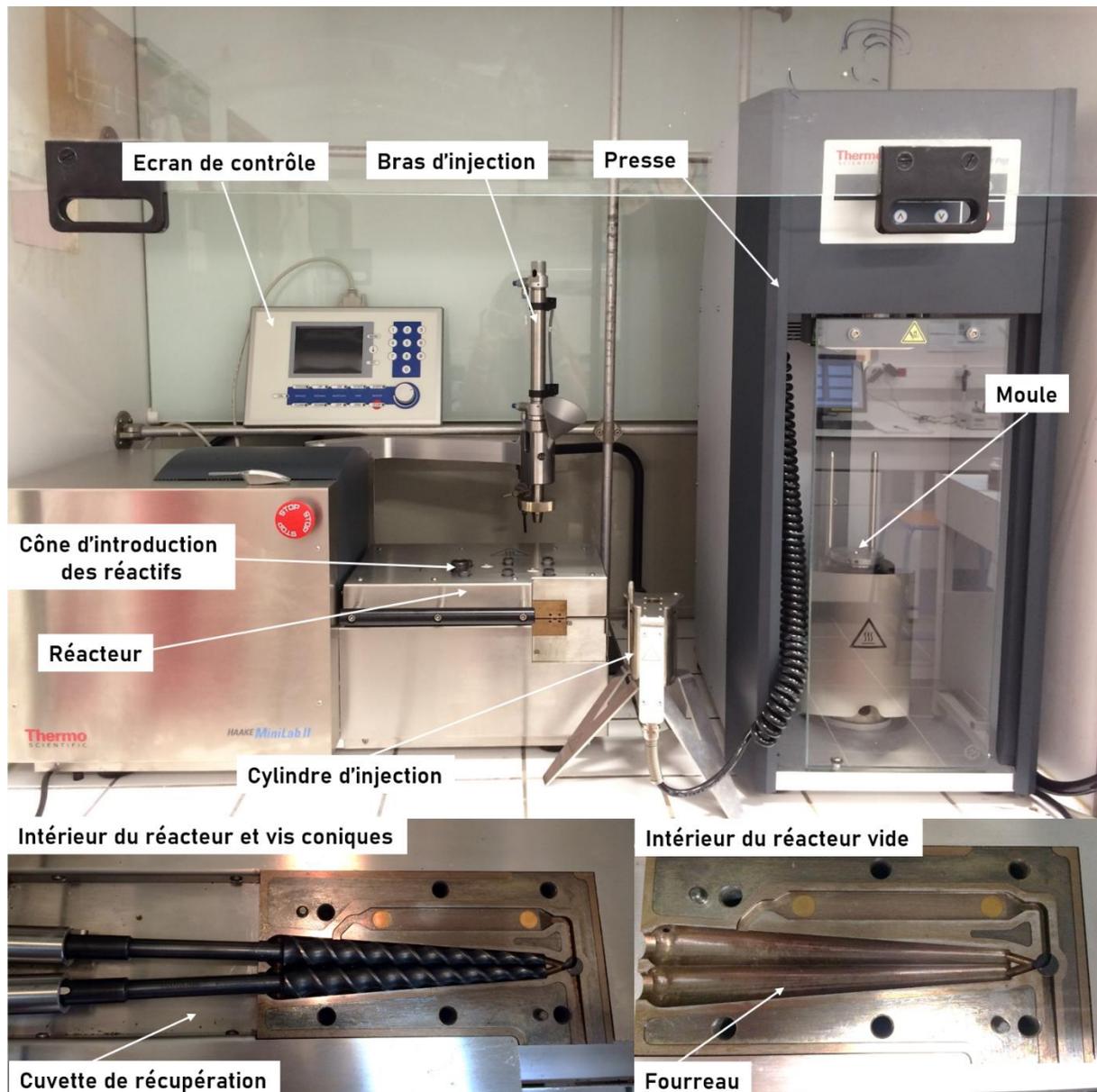


Figure 1. Photographie du système extrudeuse-presse vue de l’extérieur (haut). Photographie de l’intérieur de réacteur contenant les deux vis coniques (bas, gauche) et ensemble du fourreau vu sans les vis (bas, droite).

Par ailleurs, deux capteurs de pression (p-D1 et p-D3) sont disposés à chacune des extrémités du canal de recirculation (Schéma Figure 2). Ces capteurs permettent de mesurer la différence de pression entre l’entrée et la sortie du canal. Cette grandeur est appelée, selon les termes propres à la mécanique des fluides, « perte de charge » et notée ΔP . La perte de charge est directement liée à l’augmentation de la viscosité dans le canal, elle-même corrélée à l’avancement de la polymérisation. La dépendance entre ces différentes grandeurs est

discuté dans l'annexe A1. Les différents paramètres modulables sur l'extrudeuse sont : la température, la vitesse de rotation des vis et indirectement le temps de séjour. La charge du réacteur est également un facteur à ne pas négliger. En effet, si le réacteur n'est que partiellement rempli, la circulation correcte de la matière n'est plus assurée et l'homogénéisation de celle-ci est compromise. Par conséquent, l'avancement s'en trouve impacté, tout comme l'homogénéité des échantillons polymères finaux. A l'inverse, si trop de matière est introduite dans le réacteur, l'intégralité ne peut être déversée dans le fourreau et une certaine quantité est perdue dans la cuvette de récupération, pouvant entraîner un écart au rapport stœchiométrique souhaité. Des photographies de la presse, du pistolet d'injection et d'un moule sont également disponibles en annexe A1, figure A1.8

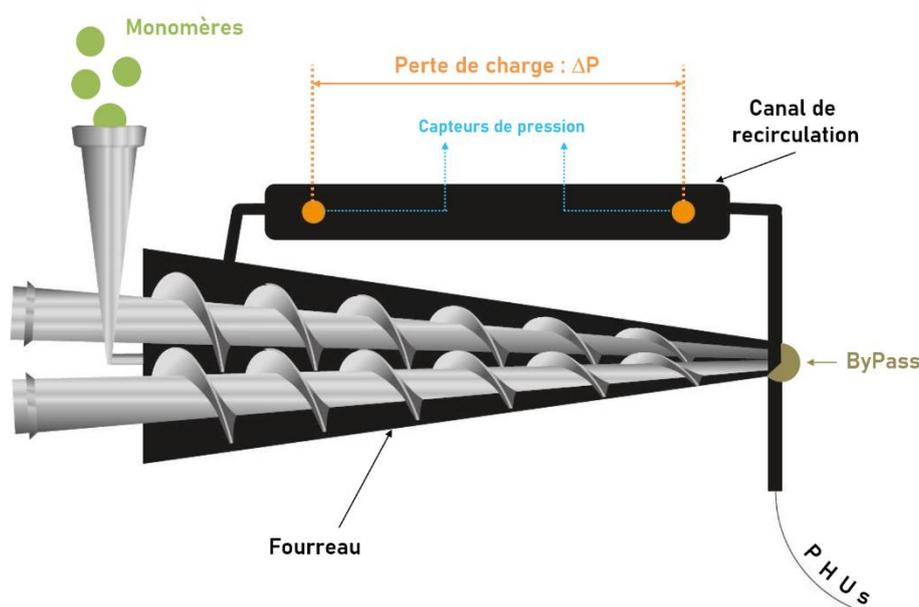


Figure 2. Schéma simplifié du système d'extrusion.

II. Synthèse par extrusion de réactive de PHUs thermoplastique à partir du DGDC

Le premier bis carbonate activé et bio-sourcé testé dans cette étude est le DGDC (DiGlycérol DiCarbonate). Ce monomère est synthétisé en seule étape à partir du diglycérol et du carbonate de diméthyle, selon un protocole adapté des travaux de Van Velthoven *et al.*⁷ et commun à l'étude de Bossion *et al.*⁸ (Figure 3). Après purification par recristallisation dans MeOH, le DGDC est obtenu avec un rendement de 40 % sous la forme d'une poudre blanche, caractérisée par une température de fusion de 62-69 °C. La synthèse et la purification de ce composé est discutée en détail dans le chapitre 3.

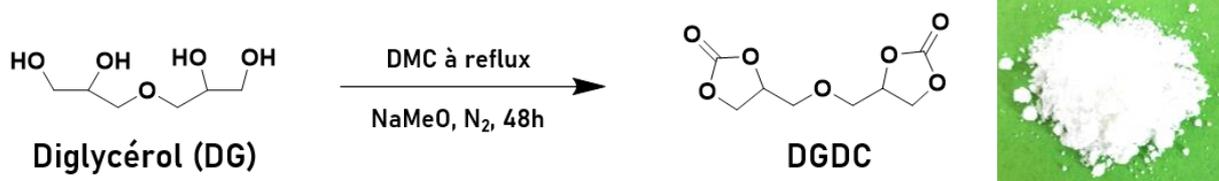


Figure 3. Synthèse du DGDC à partir du diglycérol et du carbonate de diméthyle.

1. Polymérisation par extrusion réactive du DGDC et caractérisation des PHUs

Dans un premier temps, le DGDC a été polymérisé par extrusion réactive avec deux diamines aliphatiques de longueur de chaîne différentes ; l'hexaméthylène diamine (6DA, $x=4$) et la 1,10-diaminodécane (10DA, $x=8$), comme explicité dans la Figure 4. La vitesse de rotation des vis est établie à 100 rpm et maintenue constante pendant toute la durée de la polymérisation. Le détail de la méthode de polymérisation par extrusion réactive est donné dans le chapitre 'matériels et méthodes'. Dans les deux cas, les PHUs sont extrudés après 4 h de réaction et sont nommés respectivement PHU₁ et PHU₂. L'avancement de la réaction est suivi par l'intermédiaire de la perte de charge mesurée dans le canal de recirculation, enregistrée au cours de temps.

Concernant la température de polymérisation, Benyahya *et al.* ont montré que la température optimale pour la synthèse des PHUs est proche de 80 °C et ne doit pas dépasser les 120 °C.⁹ En effet, plusieurs études ont montré que la formation d'urée, sous-produit le plus couramment observé dans la synthèse des PHUs, apparaît lorsque la température dépasse les 100 °C.¹⁰⁻¹² Un examen des conditions d'apparition de ce sous-produit ainsi que de son identification est proposé dans le chapitre 4.

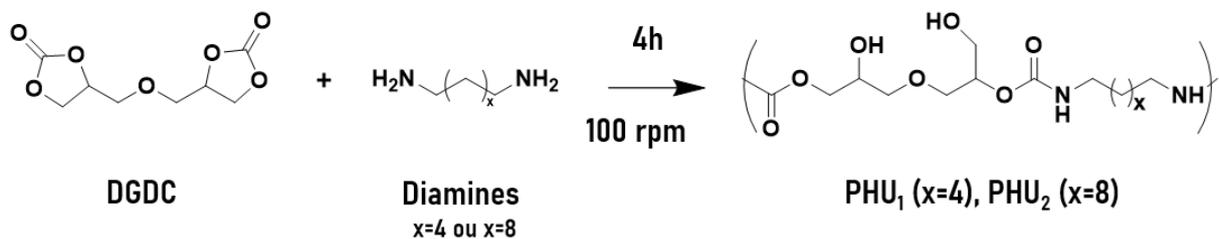


Figure 4. Polymérisation du DGDC avec la 6DA et la 10DA en extrusion réactive conduisant aux PHU₁ et PHU₂.

De ce fait, dans chacun des cas, les températures de polymérisation ont été choisies en tenant compte de ces dernières observations, ajoutée à la nécessité d'opérer à des températures supérieures aux points de fusion des réactifs impliqués. Dans le cas de la polymérisation du DGDC avec la 6DA, la température a été établie à 80 °C et conservée constante tout au long

de la polymérisation. Néanmoins, dans le cas de la polymérisation du DGDC avec la 10DA, le protocole de polymérisation a dû être optimisé. En effet, dans ce cas, un polymère semi-cristallin est formé, conduisant à la solidification de celui-ci au sein même du réacteur à 80 °C (photographie Figure 5). Pour faire face à ce problème, le programme de température suivant a été établi et imposé à l'aide du logiciel de pilotage de la machine : 45 min à 80 °C/15 min à 85 °C/15 min à 90 °C/165 min à 95 °C (Figure 6, graphe de droite, PHU₂). Ce protocole permet ainsi de conserver un système à l'état fondu à l'intérieur du réacteur tout au long de la polymérisation. Cependant, dans ce cas particulier et malgré la connaissance de ce phénomène de cristallisation, la température de réaction est initialement imposée à une valeur la plus basse possible, pour 3 raisons principales ; minimiser la formation d'urée, assurer une circulation efficace du polymère en cours de synthèse au sein du réacteur et éviter la sublimation de la 10DA. Débuter la réaction à une température aussi élevée que 95 °C pourrait conduire à une perte de 10DA par sublimation, une diamine dont la pression de vapeur saturante est relativement faible, compromettant ainsi le respect du rapport stœchiométrique. En effet, lorsque le réacteur est préchauffé à 95 °C, l'ensemble des parois métalliques atteint cette température ; ainsi lorsque l'amine sous forme de poudre est injectée par l'intermédiaire du conduit d'injection, elle se retrouve au contact des parois très chaudes et peut être directement sublimée.



Figure 5. Photographie de l'intérieur du réacteur de l'extrudeuse comportant un PHU synthétisé à partir du DGDC et de la 10DA en cours de cristallisation à 80 °C.

Par ailleurs, lorsque la matière au sein du réacteur est très liquide (ce qui est le cas lorsque la polymérisation est initiée à 95 °C par exemple) la pression exercée par les vis est moins importante, ce qui entrave la circulation correcte de la matière dans le réacteur et par conséquent son homogénéisation. Ce point est notamment discuté dans un article dédié aux procédés d'extrusion réactive, dans lequel les auteurs précisent « qu'une extrudeuse fonctionne d'autant mieux que la viscosité est élevée ».¹³

La Figure 6 illustre l'évolution de la température imposée ainsi des pertes de charges enregistrées en fonction du temps lors de la synthèse des PHU₁ (graphe de gauche) et PHU₂ (graphe de droite). Dans le cas du PHU₁, le plateau, atteint après 3 h de polymérisation, signifie que la viscosité n'augmente plus dans le réacteur et laisse supposer que la polymérisation est arrêtée.

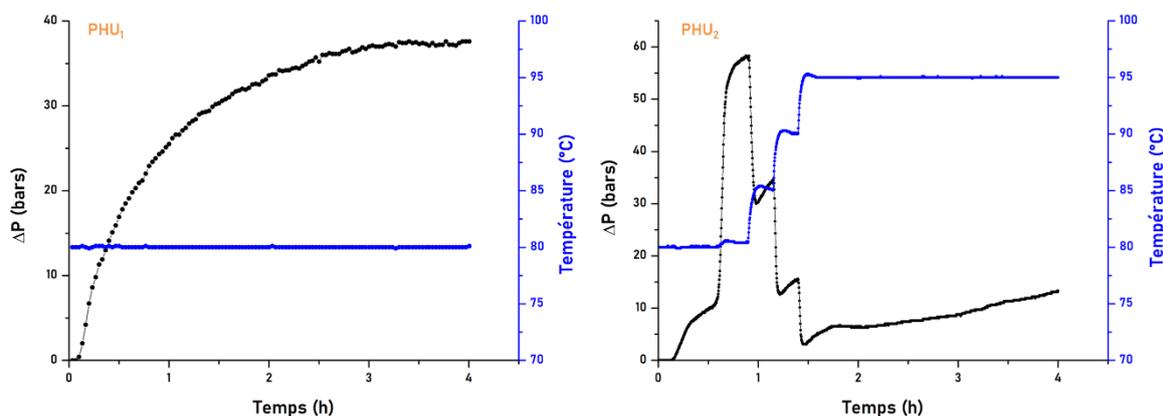


Figure 6. Pertes de charge enregistrées (ΔP) et températures imposées en fonction du temps lors des polymérisations des PHU₁ (gauche) et PHU₂ (droite).

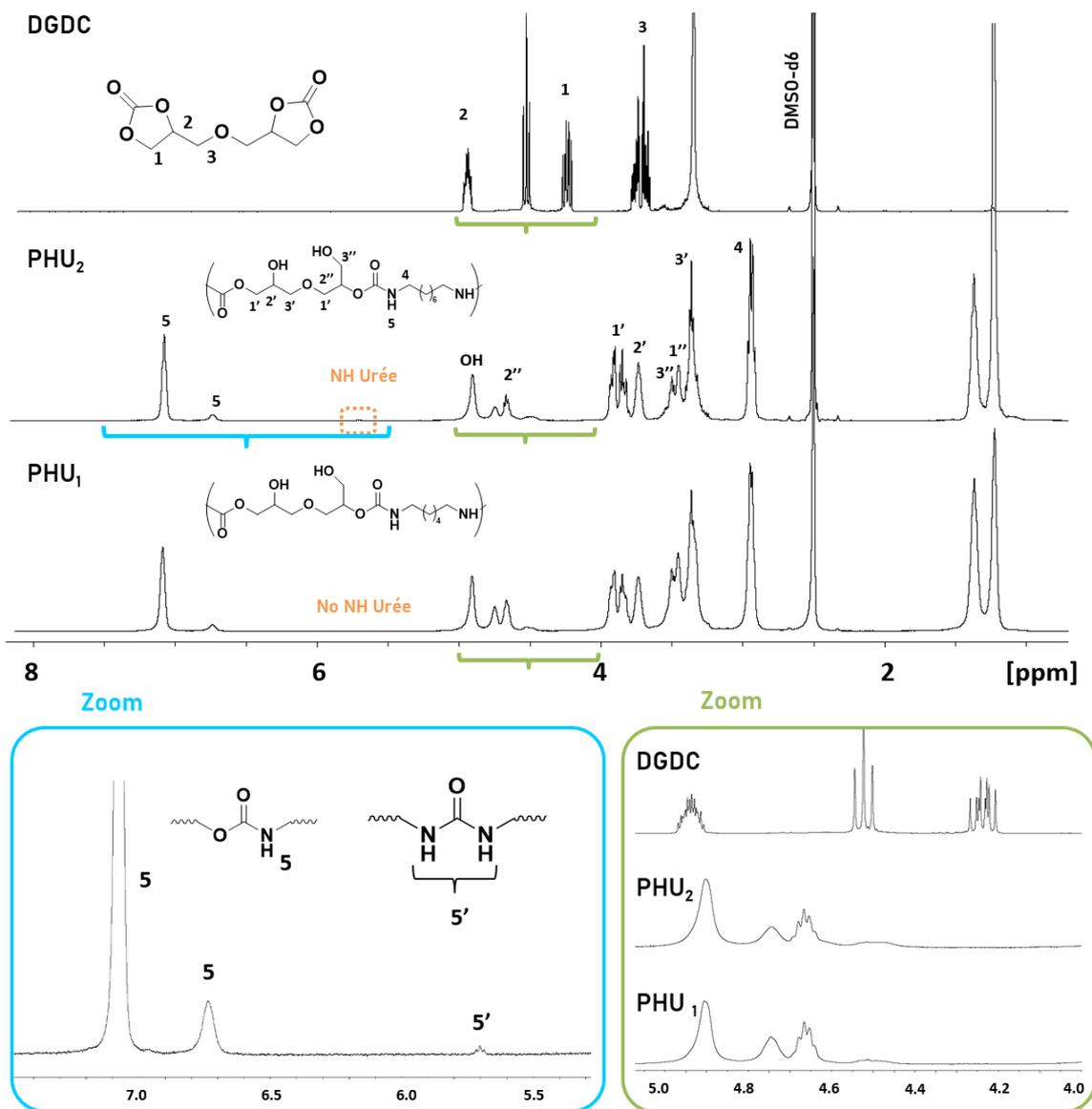
Cependant, dans le cas du PHU₂, malgré le fait que la perte de charge continuait d'augmenter durant les deux dernières heures, la polymérisation a été stoppée afin, d'une part de conserver des temps de réaction « raisonnables » et, d'autre part, de permettre la comparaison avec le PHU₁. Par ailleurs, les chutes des valeurs de perte de charge dans le cas du PHU₂ démontrent que la viscosité de celui-ci diminue fortement lorsque la température augmente ; il s'agit là d'un comportement caractéristique pour les polymères thermoplastiques.

Après extrusion, les PHU₁ et PHU₂ ont été analysés par RMN ¹H afin de connaître notamment le taux de conversion des fonctions carbonate. La Figure 7 rassemble une superposition des spectres RMN¹H du DGDC (haut), du PHU₂ (milieu) et du PHU₁ (bas). Dans les deux cas, la conversion des fonctions carbonate, calculée par intégration des signaux correspondant aux protons du carbonate résiduel (4,2 - 4,3 ppm), est estimée à plus de 99 %. Afin de confirmer ce taux de conversion élevé, des analyses RMN ¹H supplémentaires ont été effectuées, en accumulant 1024 scans de façon à certifier l'absence totale de fonctions carbonate résiduelles (annexe A2, figures A2.1 et A2.2), ainsi qu'une analyse IRTF des PHUs (annexe A2 figure A2.3). Pour rappel, les spectres RMN ¹H classiques présentés dans ces travaux de thèse sont effectués par accumulation de 64 scans.

En outre, les spectres RMN ¹H démontrent l'absence d'urée dans le cas du PHU₁ (synthétisé à 80 °C, avec la 6DA). Cependant, l'apparition d'un faible signal à 5,7 ppm correspondant à

ce sous-produit^{10,11,14} est identifiable sur le spectre du PHU₂. L'intégration de ce pic rapporté à celui de la fonction uréthane indique que des motifs urée sont présents à hauteur de 1,1 % dans le système final. En effet, la polymérisation de ce dernier se termine par une étape de 165 min à 95 °C, température relativement élevée et s'approchant de la température favorable à la formation de ces sous-produits. Néanmoins, ce taux calculé après 4 h de polymérisation demeure relativement faible.

De plus, les propriétés thermiques des PHUs ont été caractérisées au moyen d'analyses DSC et ATG.



Dans le cas du PHU₁ synthétisé à partir du DGDC et de la 6DA, le polymère final se trouve être totalement amorphe. Par ailleurs, le PHU semi cristallin obtenu avec la 10DA se caractérise par des températures de fusion et de cristallisation de 103 °C et 95 °C, respectivement. Cette dernière valeur confirme la nécessité de se placer au minimum à 95 °C en fin de polymérisation par extrusion réactive (dernière étape de programme de température) afin d'assurer la circulation correcte d'un système à l'état fondu. Parallèlement, les T_gs relevées pour les PHU₁ et PHU₂ sont respectivement de 16 °C et 5 °C. Finalement, grâce aux analyses ATG, des stabilités thermiques jusqu'à 204 °C et 216 °C ont été mesurées pour les PHU₁ et PHU₂ respectivement, *via* les T_{d5%}. L'ensemble de ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 1 ci-après.

2. Comparaison avec les procédés classiques de mélangeage par agitation magnétique ou mécanique

Afin d'évaluer le bénéfice de l'extrusion réactive, des polymérisations ont été conduites, dans les mêmes conditions de temps et température, mais cette fois-ci au moyen de dispositifs de mélangeage classiques à savoir par agitations mécanique et magnétique, au sein d'un tube Schlenk. Les PHU₃ et PHU₄, (Tableau 1) ont été synthétisés à partir du DGDC, de la 6DA et de la 10DA respectivement, par agitation magnétique. Après 4 h de réaction, les PHUs ont été analysés par SEC et RMN ¹H. Les taux de conversion des fonctions carbonate calculés pour PHU₃ et PHU₄ sont de 48,7 % et 40,9 % respectivement. Les spectres RMN ¹H sont présentés en annexe A2 figure A2.4. Ces résultats démontrent sans surprise l'inefficacité de l'agitation magnétique pour la polymérisation en masse. En effet, malgré le fait que les réactifs initialement à l'état fondu aient été correctement pré-mélangés (agitation magnétique efficace sur des liquides), à partir d'un certain temps, en raison de l'augmentation de la viscosité dans le système, le barreau magnétique se bloque et l'homogénéisation du système n'est plus assurée. De ce fait, la forte limitation de diffusion des espèces réactives ralentit la cinétique de polymérisation.

Simultanément, ces deux polymérisations ont été répliquées à l'aide d'un dispositif d'agitation mécanique, et toujours dans les mêmes conditions de temps et de température (Tableau 1, PHU₅ et PHU₆). Les réactions sont ainsi conduites dans un tube Schlenck, agité par une pale tournante, connectée à un moteur (photographies en annexe A2, figure A2.5). Dans ces deux derniers cas, après 4 h de polymérisation, la conversion des fonctions carbonate a également atteint les 99 %. (Spectres RMN ¹H disponibles en annexe A2 figure A2.6). Ce résultat est donc comparable à ceux obtenus par extrusion réactive. Dans le

cas de ces polymérisations par agitation mécanique au moyen d'une pale tournante, un effet Weissenberg a été constaté. Pour rappel, l'effet Weissenberg décrit l'enroulement d'un système visqueux autour de la pale d'agitation. Lorsque le polymère se retrouve ainsi collé sur la pale, il n'est de fait plus cisailé, ni correctement homogénéisé.

Tableau 1. PHUs synthétisés à partir du DGDC par extrusion réactive, agitation mécanique ou magnétique.

	P H U	DA	T (°C)	Durée (h)	CC conversion (%) ^a	Ratio Urée / Uréthane ^a	M _n [Đ] (g/mol)		T _g (°C) ^d	T _{d5%} (°C) ^e
							Shodex ^b	Asahipack ^c		
AGITATION MAGNETIQUE	3	6DA	80	4	49	0 / 100	16 100 [1,5]	2 100 [2,6]	8	Nd
	4	10DA	RP	4	41	0 / 100	16 300 [1,3]	1 700 [1,9]	5	189
AGITATION MECANIQUE	5	6DA	80	4	> 99	0 / 100	22 800 [1,3]	3 700 [2,3]	19	207
	6	10DA	RP	4	> 99	0,3 / 99,7	17 100 [1,4]	3 100 [2,0]	5	209
EXTRUSION RÉACTIVE	1	6DA	80	4	> 99	0 / 100	34 400 [1,4]	5 000 [2,5]	16	206
	2	10DA	RP	4	> 99	1,1 / 98,9	35 600 [1,3]	5 600 [1,9]	5	219

^a Calculée en RMN ¹H par intégration des signaux correspondants à la disparition des fonctions carbonates. ^b Déterminée en SEC dans le DMF au moyen de colonne en PS réticulé (Shodex), avec des sels de LiBr, du toluène comme Flow marqueur et comparativement à des standards de PS. ^c Déterminée en SEC dans le DMF au moyen de colonne en polyalcool vinylique (Asahipack), avec des sels de LiBr, du toluène comme Flow marqueur et comparativement à des standards de PS. ^d Calculée par DSC, second cycle de chauffe à 10 °C/min. ^e Déterminée par analyse ATG sous N₂ à 10 °C/min.

Par ailleurs, l'absence totale d'urée est relevée pour l'ensemble des polymérisations conduites à 80 °C (à savoir avec la 6DA) et un taux de 0,3 % est obtenu dans le cas du PHU₆ (10DA, agitation mécanique), soit une quantité légèrement inférieure à celle obtenue par extrusion réactive, mais supérieure aux taux calculés par agitation mécanique (PHU₄, 0 % d'urée). Ce résultat démontre que malgré tout, le taux d'urée formée dans les systèmes augmente avec l'efficacité du système de mélangeage employé. A titre comparatif, les chromatogrammes obtenus par analyse SEC dans le cas des PHU₁, PHU₃ et PHU₅, à savoir des polymères synthétisés à partir de la 6DA par extrusion réactive, agitation mécanique et mécanique respectivement, sont retracés en Figure 8. Une comparaison similaire impliquant les PHU₂, PHU₄ et PHU₆, synthétisés avec la DGDC et la 10DA par l'intermédiaire des différents procédés est disponible en annexe A2, figure A2.7. Le chromatogramme représenté en rouge correspondant au PHU₃ démontre la présence de nombreux oligomères. Au moyen de l'agitation mécanique (chromatogramme représenté en noir), la présence d'oligomères est toujours détectable mais l'intensité des pics montre que leur quantité est nettement plus faible que dans le cas de la polymérisation menée avec l'agitation magnétique. Finalement,

si des oligomères sont encore présents dans le cas de la polymérisation menée par extrusion réactive, leur quantité est encore plus faible que dans les cas précédents et le chromatogramme fait état de masses molaires plus élevées.

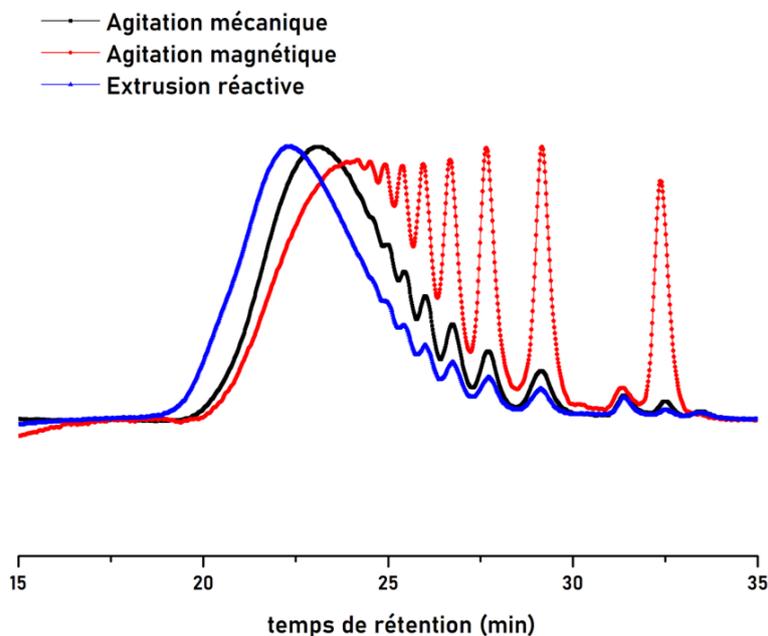


Figure 8. Chromatogrammes obtenus par analyse SEC dans le DMF, 50 °C pour les PHU₁ (bleu), PHU₃ (rouge) et PHU₅ (noir) synthétisés à partir du DGDC et de la 6DA. Colonnes ASAHIPACK.

BILAN. Les résultats précédemment détaillés confirment, comme attendu, que la conservation d'une homogénéisation optimale du système durant la polymérisation en masse est un moyen efficace pour obtenir des taux de conversion élevés. En effet, un mélangeage adéquat permet d'augmenter la diffusion des espèces réactives dans un système très visqueux. De plus, obtenus par extrusion réactive, les matériaux polymères peuvent être aisément récupérés et extrudés (simple actionnement du ByPass) et obtenus sous forme de joncs homogènes ou injectés directement dans la presse afin d'être mis en forme. Au contraire, lors de la polymérisation par agitation mécanique au moyen d'une pale tournante, l'effet Weissenberg apparaît lorsqu'un système trop visqueux est formé, compromettant l'homogénéisation de celui-ci.

3. Discussion autour de la détermination des masses molaires

Les masses molaires des PHUs₁₋₆ précédemment synthétisés ont été déterminées par SEC dans le DMF au moyen de deux systèmes de colonnes différents. Dans les deux cas, les masses molaires sont calculées à partir d'une courbe de calibrage établie au moyen

d'échantillons standard de polystyrène. Les colonnes constituant le premier système sont composées d'une phase gel de polystyrène réticulé par du divinylbenzène (Shodex). Par ces colonnes, les masses calculées pour les PHU₁ et PHU₂ sont respectivement de 34 400 g/mol et 35 600 g/mol, avec des valeurs de dispersité autour de 1,2 – 1,3. Ces faibles valeurs de dispersité ne sont pas en accord avec les conversions élevées des fonctions carbonate déterminées par RMN ¹H. Considérant cette dernière observation, les PHUs ont été analysés *via* un deuxième système de colonnes en poly(alcool vinylique) (Asahipak). Dans ce cas, les masses molaires et dispersités obtenues pour les PHU₁ et PHU₂ sont respectivement de 5000 g/mol avec $\bar{D} = 2,5$ et 5600 g/mol et $\bar{D} = 1,9$. Ces valeurs de dispersité sont de fait plus cohérentes avec la théorie de Carothers. Cependant, dans ce dernier cas, les masses molaires calculées sont sous-estimées. En effet, en considérant ces valeurs, le degré de polymérisation calculé pour les PHUs₁₋₂ serait alors voisin de 16, valeur qui semble ainsi sous-estimée.

Ces différentes observations démontrent ainsi combien il est difficile d'estimer de façon précise la valeur des masses molaires des PHUs au moyen de la chromatographie d'exclusion stérique, en particulier par une méthode conventionnelle. De ce fait, dans ce chapitre ainsi que la suite de ces travaux de thèse, seulement des comparaisons entre chromatogrammes ou valeurs de masse molaire moyenne seront présentées, sans réellement se concentrer sur les valeurs absolues de ces dernières. Dans tous les cas, il convient de noter que, quel que soit le jeu de colonnes employé, les valeurs des masses molaires sont relatives puisqu'obtenues en fonction d'une courbe établie au moyen d'étalons PS.

III. Versatilité du procédé d'extrusion réactive : synthèse de PHUs à partir du Seb-bCC-ester et différentes diamines

1. Synthèse du Seb-bCC-ester

Dans l'objectif d'évaluer la versatilité de l'extrusion réactive appliquée à la synthèse des PHUs, un second bisCC, le Seb-bCC-ester, a été synthétisé et testé en polymérisation *via* ce procédé. Au contraire du DGDC précédemment employé, qui comportait une activation chimique de type éther, ce bisCC est activé par une fonction ester en β des cycles carbonate.

En suivant le protocole proposé par Carré *et al.*, le Seb-bCC-ester a été synthétisé en une étape à partir du carbonate de glycérol et du chlorure de sébacoyl, dans les conditions décrites dans le schéma Figure 9.¹⁵



Figure 9. Synthèse du Seb-bCC-ester à partir du carbonate de glycérol.

Après 2 h de réaction à température ambiante, le bisCC est purifié par différents lavages, séché et récupéré sous la forme d'une poudre caractérisée par une température de fusion de 84 °C et obtenu selon un rendement d'environ 70 %. Le spectre RMN ^1H du bisCC obtenu est présenté Figure 10.

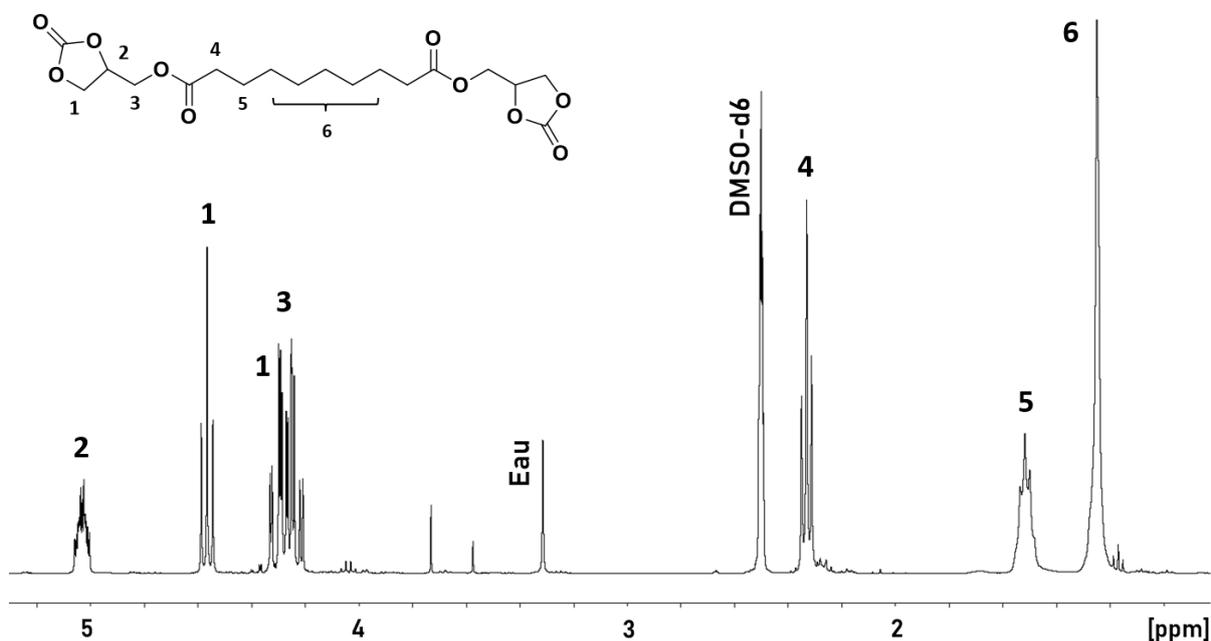


Figure 10. Spectre RMN ^1H du Seb-bCC-ester, dans le DMSO- d_6 à 25 °C.

2. Polymérisation par extrusion réactive et caractérisation structurale des PHUs

Différentes diamines, aliphatiques (4DA, 6DA, 10DA, 12DA) ont été testées dans la réaction d'aminolyse du Seb-bCC-ester par extrusion réactive. La température de polymérisation a été fixée à 90 °C et la vitesse de rotation des vis établie à 100 rpm. L'activation ester en position β dans le Seb-bCC-ester confère au cycle carbonate une plus grande réactivité envers une espèce nucléophile en comparaison de l'activation éther (DGDC). Cependant, l'inconvénient principal avec ce type d'activation est la possibilité de former une fonction amide⁶ en réaction secondaire, en plus de l'urée également observable lors de l'aminolyse des CCs. Les conditions de formation de ce sous-produit ainsi que sa caractérisation seront détaillées dans le chapitre 4. En raison de ces différentes particularités, le protocole de synthèse par extrusion réactive de PHUs à partir du Seb-bCC-ester est légèrement différent de celui décrit précédemment avec le DGDC. En effet, la polymérisation du Seb-bCC-ester par extrusion

réactive conduit rapidement à l'obtention d'un système hautement visqueux, entraînant des pressions extrêmement élevées au sein du réacteur de l'extrudeuse. Par ailleurs la mini-extrudeuse est programmée pour s'arrêter automatiquement lorsqu'une valeur seuil de pression (ou de couple) est atteinte. De ce fait, les polymérisations sont laissées jusqu'au blocage de celle-ci, après quoi le réacteur est ouvert et la matière récupérée sous forme de barreau directement moulé dans le canal de recirculation. La température n'a pas été augmentée au-delà de 90 °C afin d'éviter la formation d'une quantité trop importante de produits secondaires.

Les PHUs ainsi synthétisés n'ont pu être solubilisés dans la plupart des solvants organiques classiques comme le DMSO ou le DMF ; leur caractérisation par RMN ou SEC s'est avérée difficilement réalisable. Néanmoins, la structure des PHUs a été analysée par spectroscopie IRTF. Sur la superposition des spectres présentés en Figure 11, est visible la bande d'absorption correspondant à la liaison uréthane (1690 cm^{-1}), dans laquelle l'épaule (autour de 1730 cm^{-1}) correspond à la bande d'absorption de la fonction ester. Par ailleurs, la bande d'absorption à 3400 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison NH. De plus, l'absence d'une bande d'absorption à 1690 cm^{-1} démontre que l'intégralité des fonctions carbonate a réagi durant la polymérisation. Ce résultat confirme ainsi que le mélange réactionnel a été correctement homogénéisé pendant la réaction, jusqu'au blocage de l'extrudeuse.

Dans l'objectif d'expliquer l'insolubilité des PHUs₉₋₁₂ dans la majorité des solvants organiques classiques, trois hypothèses ont été envisagées ; une quantité considérable d'amide et/ou d'urée a été générée, les systèmes sont partiellement réticulés ou bien les masses molaires sont élevées.

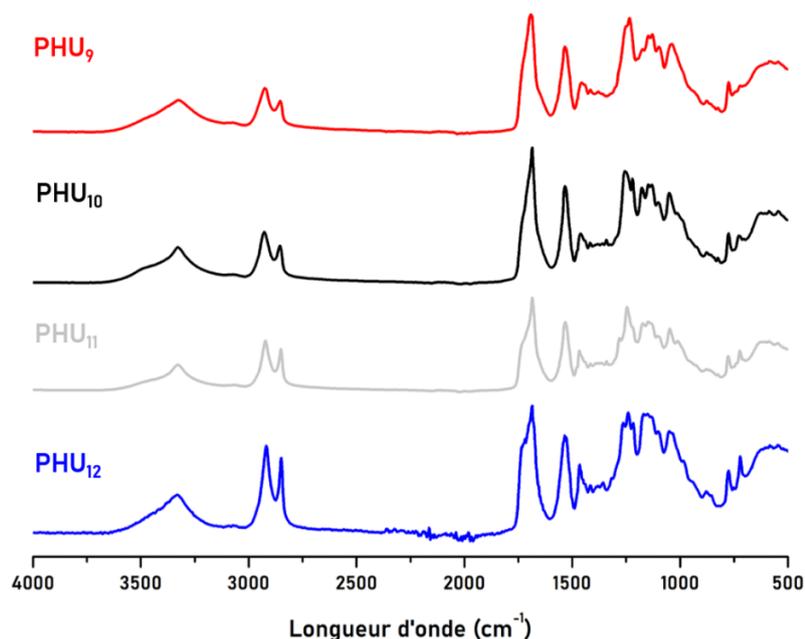


Figure 11. Superposition des spectres IRTF des PHUs₉₋₁₂ synthétisés en extrusion réactive à partir du Seb-bCC-ester.

Concernant, la quantité de sous-produits éventuellement formés dans les PHUs, les ratios amide/uréthane/urée ont été calculés sur l'exemple du PHU₁₀. En effet, immergés dans un solvant comme le DMSO-d₆, les PHUs forment une fraction insoluble (gel) ainsi qu'une fraction soluble, pouvant être analysées en HR-MAS RMN et RMN¹H, respectivement. Une comparaison des spectres obtenus est disponible en annexe A3, figure A3.1 Ainsi, l'intégration des signaux associés aux protons labiles de l'amide, de l'uréthane et de l'urée a permis de calculer les ratios suivants : 5,5/92,8/1,7 pour la fraction insoluble et 5,6/94,4/0 pour la fraction soluble. Ces résultats démontrent que le taux de sous-produits dans les PHUs synthétisés à partir du Seb-bCC-ester demeure très faible et ne sont pas la cause de l'insolubilité des systèmes. Par ailleurs, les PHUs₉₋₁₂ ont pu être intégralement solubilisés dans le HFIP prouvant ainsi l'absence de réticulation dans les polymères. Il est de ce fait probable que la fraction insoluble dans le DMSO soit composée de chaînes de masses molaires élevées.

3. Caractérisation thermique des PHUs et comparaison

Les propriétés thermiques des PHUs ont ensuite été caractérisées par analyses DSC et ATG. Les valeurs des T_g , T_m et autres $T_{d5\%}$ sont consignées dans le Tableau 2. Les valeurs ainsi déterminées pour ces différentes grandeurs démontrent que celles-ci évoluent avec la longueur de la chaîne de la diamine employée ; la stabilité thermique des PHUs augmente lorsque la longueur de la diamine augmente et, à l'inverse, la T_g diminue. En effet, plus la diamine est longue, plus le volume libre est grand et l'énergie nécessaire au passage de la transition vitreuse plus faible ; en conséquence de quoi la T_g s'en trouve d'autant diminuée. Cette tendance a déjà été discutée dans la littérature, notamment dans les travaux d'Ubaghs *et al.* et de Benyahya *et al.*^{16,17} En outre, les diamines sont d'autant plus stables thermiquement que leur chaîne est longue, la $T_{d5\%}$ des PHUs croît dans le même sens. Cette tendance est illustrée par les deux courbes représentant la T_g et la $T_{d5\%}$ en fonction n (longueur de la chaîne de la diamine) Figure 12.

Tableau 2. Propriétés thermiques des PHUs₉₋₁₂ synthétisés à partir du Seb-bCC-ester.

PHU	Diamine	Durée	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)
9	4DA	1 h 26	8	--	217
10	6DA	1 h	4	--	222
11	10DA	21 min	0	54/78	239
12	12DA	1 h 05	-1	58/89	250

Ainsi les PHUs₉₋₁₂ ont été obtenus avec des stabilités thermiques allant jusqu'à 250 °C et des T_g s comprises entre -0,9 °C et 19 °C. Les superpositions des courbes obtenues par DSC (second cycle de chauffe) et pertes de masse enregistrées en ATG sont présentées en annexe A3, figures A3.2 et A3.3.

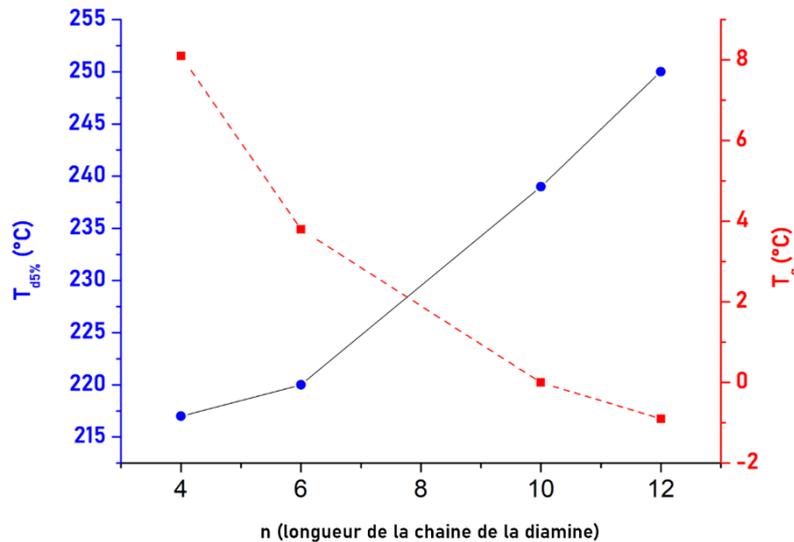


Figure 12. Evolution de la T_g et de la $T_{d5\%}$ en fonction de la longueur de la chaîne de la diamine employée dans la synthèse des PHUs₉₋₁₂ à partir du Seb-bCC-ester.

Ces derniers résultats démontrent que le procédé d'extrusion réactive peut être efficacement appliqué à la synthèse des PHUs et adapté à divers monomères tout en conservant les tendances attendues en termes de propriétés.

Finalement, de façon à confirmer les conclusions tirées dans la partie précédente avec le DGDC, le PHU₁₀ (Seb-bCC-ester/6DA/90 °C/1 h) a été répliqué au moyen d'autres systèmes d'homogénéisation à savoir l'agitation magnétique et mécanique (PHU₁₃ et PHU₁₄, voir Tableau 3).

Tableau 3. PHUs synthétisés à partir du Seb-bCC-ester et de la 6DA à 90 °C par agitation magnétique ou mécanique et propriétés thermiques associées.

PHU	Process	Diamine	Durée	T_g (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)
13	Agitation magnétique	6DA	1 h	-10	235
14	Agitation mécanique	6DA	1 h	-3	242

Une superposition des thermogrammes obtenus par analyse DSC (second cycle de chauffe) sur les PHU₁₀, PHU₁₃, PHU₁₄ est présentée en Figure 13. La comparaison des thermogrammes

confirme ainsi que les deux plus hautes T_g s correspondent aux PHU₁₀ et PHU₁₄ synthétisés respectivement par extrusion réactive et agitation mécanique.

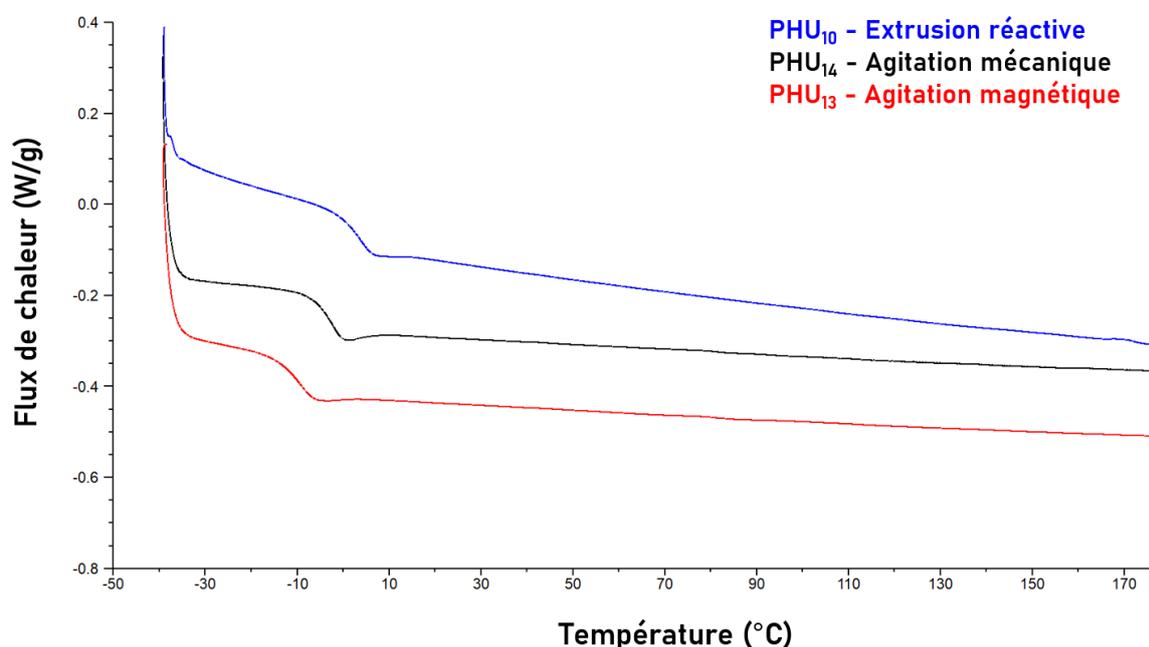


Figure 13. Superposition des thermogrammes DSC, second cycle de chauffe à 10 °C/min de -40 °C à 180 °C, des PHU₁₀, PHU₁₃ et PHU₁₄.

De plus, les PHUs synthétisés par les procédés d'agitation mécanique et magnétique ont pu être solubilisés dans des solvants organiques classiques comme le DMSO ou le DMF. Les spectres RMN ¹H associés ainsi que les chromatogrammes obtenus par SEC ajoutés au spectres IRTF sont présentés en annexe A3, figures A3.4-7.

Si l'allure des chromatogrammes obtenus par SEC dans le DMF ne permet pas de calculer des masses molaires de façon correcte, les analyses RMN ¹H combinées aux spectres IRTF prouvent que la conversion des fonctions carbonate est incomplète dans le cas de ces systèmes. Par ailleurs, la solubilité de ces PHUs dans le DMSO ou le DMF peut être hypothétiquement attribuée à des masses molaires plus faibles. Cette observation est également cohérente avec la théorie de Flory Fox concernant la relation entre M_n et T_g pour un polymère donné.

En conclusion, les résultats précédemment détaillés concernant la polymérisation du Seb-bCC-ester démontrent qu'un mélangeage et une homogénéisation efficace sont nécessaires durant l'intégralité de la durée de la polymérisation pour atteindre une totale conversion des fonctions carbonate. En effet, dans le cas de la polymérisation en masse de bisCCs avec des diamines, un système hautement visqueux est formé ; l'apport d'un cisaillement puissant permet une meilleure diffusion et ainsi une conversion maximale des fonctions réactives. En

effet, lors de la polymérisation par agitation mécanique au moyen de la pale tournante, l'effet Weissenberg a été observé, entraînant une grande partie du PHU autour de la pale.

De plus, à la capacité remarquable de l'extrusion réactive pour solutionner les problématiques liées à la viscosité dans les cas des polymérisations en masse de systèmes très denses, s'ajoute la possibilité d'obtenir directement et aisément des matériaux polymères homogènes, sous forme de barreaux ou de joncs, directement caractérisables. Ce dernier aspect est un atout non négligeable qui peut être mis à profit dans l'étude des PHUs.

IV. Extrusion réactive appliquée à des bisCC non-activés

1. Synthèse de l'Und-6DA-bisCC

Finalement, le procédé d'extrusion réactive a été testé dans le cadre de la polymérisation d'un bis carbonate-amide non activé, l'Und-6DA-bisCC. Substitué par une longue chaîne alkyle, ce carbonate est par conséquent moins réactif que les 5CCs chimiquement activés par un groupement électroattracteur, comme le sont le DGDC et le Seb-bCC-ester. En effet, Garipov *et al.* ont montré qu'une chaîne aliphatique en position alpha d'un carbonate cyclique induit un effet électronique donneur, diminuant ainsi l'électrophile du carbonyle du cycle et par conséquent la réactivité globale du monomère carbonate.¹⁸

Cette étude fait suite aux travaux menés au sein de notre équipe, dans lesquels une série de bisCC amide ont été polymérisés en masse avec différentes diamines.¹⁹ L'Und-6DA-bisCC est synthétisé à partir de l'undécénoate de méthyle et la 6DA pour donner l'Und-6DA. Cette première étape a été réalisée par l'ITERG. En suivant, l'Und-6DA est transformé en Und-6DA-bisCC par l'intermédiaire des étapes détaillées en Figure 14, à savoir une époxydation suivie d'une carbonatation, étapes adaptées du protocole décrit par Maisonneuve *et al.*¹⁹ L'époxydation est conduite en 24 h à température ambiante, au moyen du m-CPBA comme catalyseur. A ce niveau, une optimisation du protocole de synthèse a été nécessaire. En effet, le protocole retranscrit par Maisonneuve *et al.* préconise l'emploi de 4,5 équivalents de m-CPBA, dans les conditions citées ci-dessus. Par ailleurs, les quantités de monomères nécessaires lors de la polymérisation par extrusion réactive sont conséquentes ; environ 6-7 g par expérience, sans possibilité de réduire celles-ci. Par conséquent, les bis-carbonates doivent être synthétisés dans des quantités importantes, nécessitant ainsi d'importantes quantités de précurseurs. Par exemple, pour réaliser la synthèse de l'Und-6DA-bisCC à partir de 50 g d'Und-6DA, au moyen de 4,5 équivalents de m-CPBA, 87 g de ce dernier sont nécessaires. Afin d'évaluer dans quelle mesure un tel excès de m-CPBA est réellement utile,

une série de tests a été effectuée, sur 24 h de réaction à température ambiante, au moyen de 4,5 ; 4 ; 3 ; 2 équivalents du catalyseur peracide.

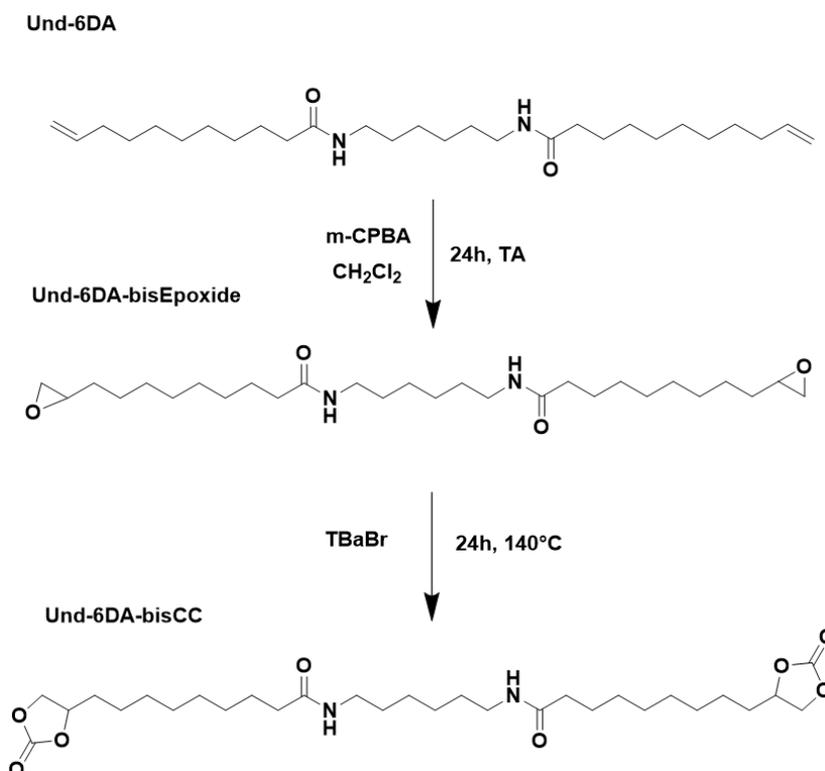


Figure 14. Etapes de synthèse de l'Und-6DA-bisCC à partir de l'Und-6DA par époxydation suivie d'une carbonatation.

La conversion des doubles liaisons en fonctions époxyde a été calculée par RMN ^1H et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4. A titre indicatif, la masse de catalyseur nécessaire pour 50 g de Und-6DA est donnée, mais les expériences de tests ont été réalisées à partir d'1 g d'Und-6DA. Finalement, excepté dans le cas de l'essai 4 dans lequel 2 équivalents de m-CPBA ont été utilisés, l'ensemble des essais a permis d'obtenir la conversion totale des doubles liaisons en fonctions époxyde en 24 h. Un exemple de comparaison des spectres RMN ^1H de l'Und-6DA de départ et de l'Und-6DA-bisEpo est disponible en annexe A4, figure A4.1.

Tableau 4. Essai d'époxydation sur une base de 1 g de Und-6DA, moyennant différentes proportions de m-CPBA. Conversions des doubles liaisons calculées par RMN ^1H après 24 h de réaction.

Essai	Nombre d'équivalents de m-CPBA	Masse correspondante /50 g de Und-6DA (g)	Conversion après 24 h (%)
1	4,5	87	>99
2	4	77	>99
3	3	58	>99
4	2	38	60

Par conséquent, seulement 3 équivalents de m-CPBA ont été employés dans la suite pour la synthèse de l'Und-DA-bisCC, et la conversion totale des doubles liaisons en fonctions époxyde

à bien été observée après 24 h, même sur des quantités importantes (50 g d'Und-6DA). Outre le gain financier engendré par cette optimisation du protocole, la réduction de la quantité de m-CPBA employée permet également de faciliter les opérations de purification, puisque ce catalyseur doit être retiré en fin de réaction. De telles considérations sont importantes à prendre en compte pour des montées en échelle.

Dans un second temps, l'Und-6DA-bisEpo obtenu est carbonaté par fixation de CO₂. Après ajout de 3 % en masse de TBABr, le bis-époxyde est placé dans un réacteur, sous une pression de 50 bars, et chauffé à 140 °C pendant 24 h (homogénéisation par agitation magnétique). La carbonatation est, de fait, réalisée en masse. Le spectre RMN ¹H du l'Und-6DA-bisCC est présenté Figure 15.

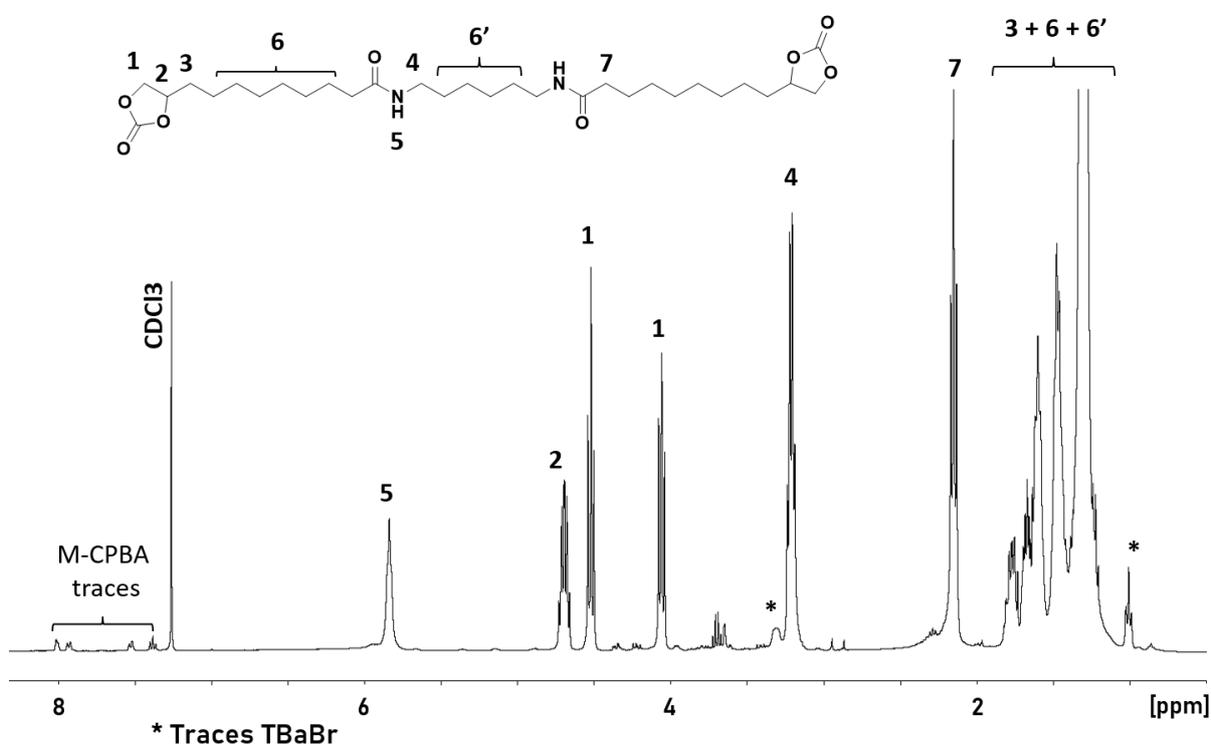


Figure 15. Spectre RMN ¹H du Und-6DA-bisCC, dans le CDCl₃, à 25 °C.

2. Extrusion réactive pour la synthèse de PHUs à partir de l'Und-6DA-bisCC

La présence des deux groupements amide dans la structure de l'Und-6DA-bisCC, ajoutée à l'absence d'activation chimique, font de ce bisCC un monomère difficile à polymériser. En effet, si les fonctions amide sont des groupements intéressants pour introduire de la rigidité et une certaine tenue mécanique dans les PHUs, ils rendent les composés difficilement solubles dans les solvants usuels et sont responsables de points de fusion relativement élevés. L'Und-6DA-bisCC est par exemple caractérisé par une température de fusion de 114 °C.

L'Und-6DA-bisCC a été polymérisé avec différentes diamines aliphatiques comme la 10DA ou la 6DA, une diamine aromatique avec la m-xylylène diamine, ou possédant une structure particulière comme la L-Lysine. La L-Lysine (également appelée acide 2,6-diaminohexanoïque) est un acide aminé dont l'énantiomère L est l'un des 9 acides aminés essentiels pour l'Homme. Les PHUs correspondants sont notés respectivement PHU₁₅, PHU₁₆, PHU₁₇ et PHU₁₈ (Figure 16). Dans les trois premiers cas, les polymérisations en extrusion réactive sont conduites à 120 °C afin de se placer au-dessus de la T_m du l'Und-6DA-bisCC et dans le cas de la L-Lysine (T_m = 215 °C), la température de début de réaction a dû être établie à 220 °C. Afin d'éviter d'atteindre des pressions trop importantes dans le réacteur, pouvant compromettre la circulation correcte des PHUs en cours de synthèse, un programme de température dépendant de la pression a été mis en place, moyennant la consigne suivante : si la pression sur le capteur p-D1 dépasse 100 bars, la température doit être augmentée de 5 °C. De ce fait, dans le cas des PHU₁₅ et PHU₁₇ la pression n'a jamais dépassé les 100 bars au niveau du capteur p-D1 et la température a donc été maintenue à 120 °C. Néanmoins, la température a été augmentée jusqu'à 135 °C dans le cas du PHU₁₆. Concernant le PHU₁₈, la température a été également augmentée mais étant donné l'impact mineur de ces augmentations sur la pression et considérant le fait que la température était déjà très élevée, une limite a été fixée à 230 °C.

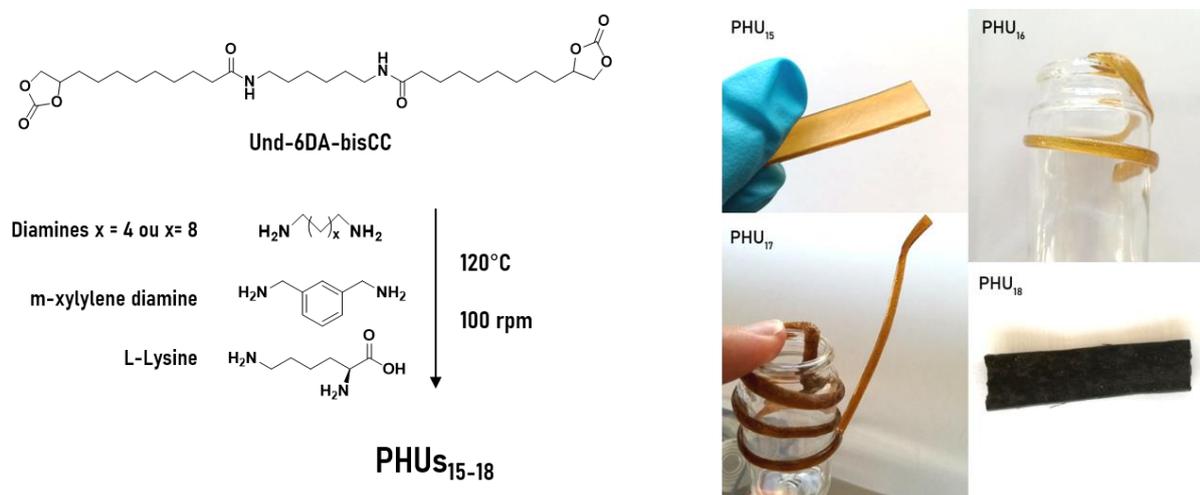


Figure 16. Synthèse des PHUs₁₅₋₁₈ en extrusion réactive à partir de l'Und-6DA-bisCC et photographies des systèmes extrudés.

Parallèlement, la Figure 17 retrace les profils $\Delta P=f(t)$ enregistrés pour chaque PHU lors de sa synthèse en extrusion réactive. Dans l'ensemble des cas, la vitesse de rotation des vis est fixée à 100 rpm. Les valeurs de pression atteintes lors de la polymérisation de l'Und-6DA-bisCC sont ainsi très élevées, jusqu'à plus de 40 bars pour les PHUs₁₅₋₁₇ et jusqu'à 120 bars pour le PHU₁₈. Ces pertes de charge extrêmement élevées démontrent l'importante prise en viscosité lors des polymérisations menées avec ce bisCC. Cette viscosité est liée à la rapide prise en

masse des PHUs, combinée au caractère fortement cohésif des fonctions amide. Les graphes représentant l'évolution de la perte de charge en fonction du temps, corrélée aux variations de température sont disponibles en annexe A4 figure A4.2.

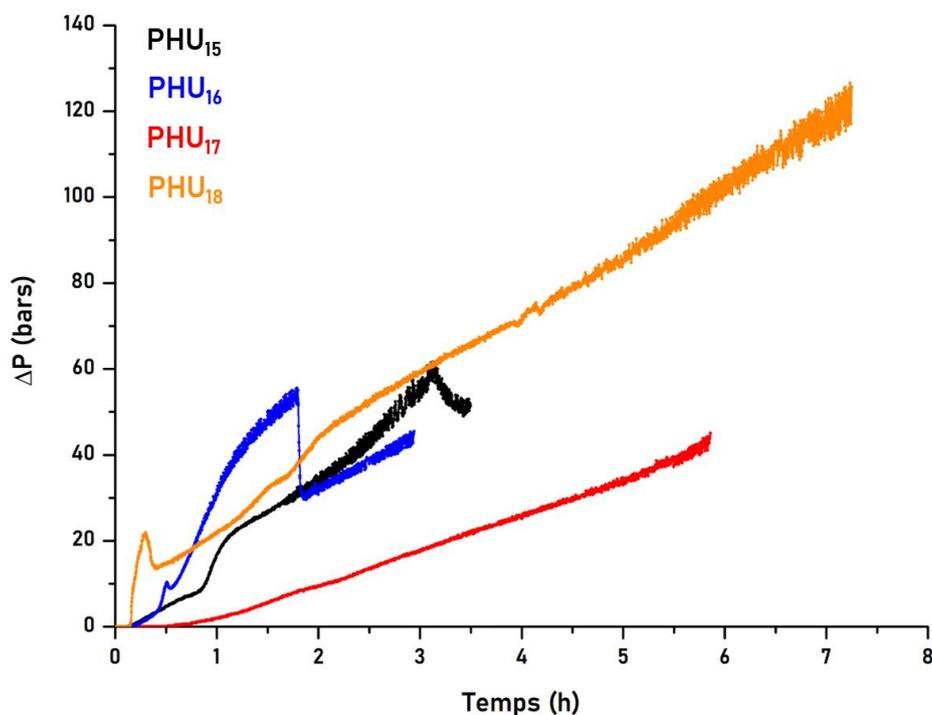


Figure 17. Profils $\Delta P = f(t)$ enregistrés lors de la synthèse par extrusion réactive des PHUs₁₅₋₁₈.

Etant donné les difficultés rencontrées lors des essais de solubilisation des PHUs₁₅₋₁₈ dans des solvants organiques classiques, la spectroscopie IRTF a été utilisée pour analyser la structure des PHUs synthétisés. La superposition des spectres IRTF présentée en Figure 18 démontre une conversion totale des fonctions carbonate dans le cas du PHU₁₅, synthétisé à partir de la 10DA, et des quantités résiduelles très faibles de ces fonctions (bande d'absorption à 1790 cm^{-1}) dans les autres cas. De plus, la bande d'absorption caractéristique de la liaison uréthane (1690 cm^{-1}) ainsi que celle associée à la fonction amide (1630 cm^{-1}) sont également clairement visibles sur chacun des spectres.

Comme explicité précédemment, les PHUs synthétisés à partir de l'Und-6DA-bisCC sont très difficilement solubles dans les solvants organiques classiques, empêchant leur analyse par SEC. En outre, une étude récente menée par Zhang *et al.* explique que les PHUs comportant des liens amide peuvent interagir avec les colonnes de chromatographie, prévenant la caractérisation de ce type de composé par cette méthode.²⁰

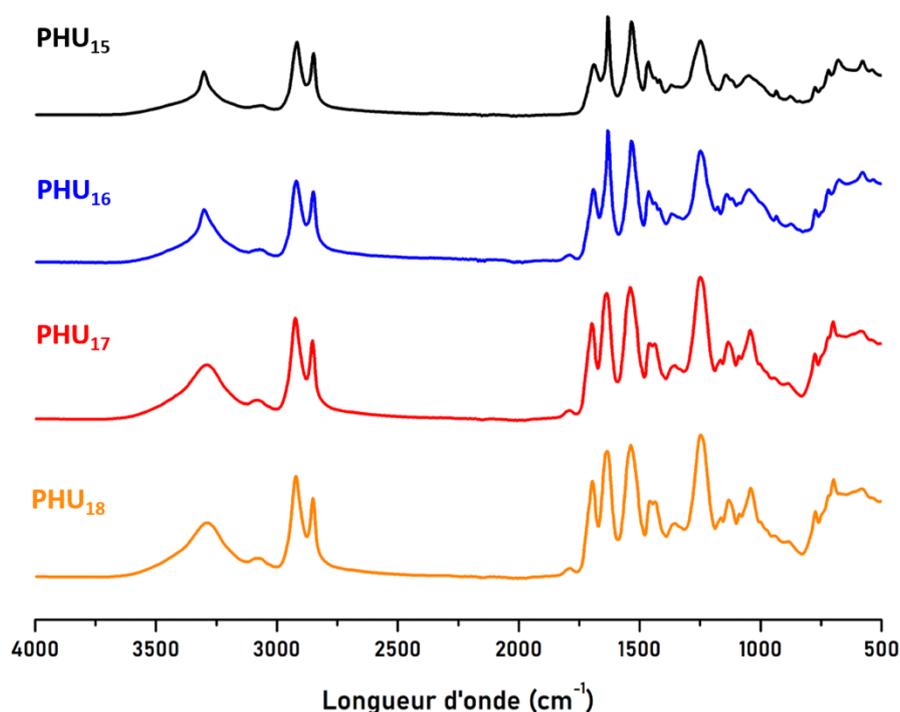


Figure 18. Superposition des spectres IRTF des PHU₁₅₋₁₈ synthétisés en extrusion réactive à partir de l'Und-DA-bisCC.

3. Caractérisation thermique des PHUs synthétisés à partir de l'Und-6DA-bisCC

Finalement, les PHU₁₅₋₁₈ ont été caractérisés du point de vue de leurs propriétés thermiques, par analyses ATG et DSC. Le Tableau 5 rassemble les valeurs des T_g s et T_m s déterminées ainsi que des stabilités thermiques, estimées à partir de la détermination des $T_{d5\%}$. Dans une revue parue en 2013, Delebecq *et al.* expliquent que les effet électroniques attracteurs induits par des substituants en position α ou β d'un cycle carbonate permettent non seulement d'augmenter l'électrophile du carbonyle et de fait la réactivité des CCs, mais diminuent également la stabilité thermique de ceux-ci.²¹ Cette conclusion justifie les stabilités thermiques élevées obtenues pour les PHUs synthétisés à partir de l'Und-6DA-bisCC (de 263 à 325 °C) comparativement à celles calculées pour les PHUs précédemment formés à partir des carbonates activés. Comme attendu, les fonctions amide contenues dans ce bisCC contribuent à l'augmentation de la rigidité dans les PHUs ; de par leur caractère hautement cohésif, elles engendrent de plus hautes valeurs de T_g s (jusqu'à 36 °C) déterminées pour ce type de PHUs. Les courbes DSC et ATG des PHU₁₅₋₁₈ sont présentées en annexe A4, figures A4.3 et A4.4.

Tableau 5. Propriétés thermiques et temps de réactions associés au PHUs₁₅₋₁₈ synthétisés à partir de l'Und-6DA-bisCC.

PHU	Diamine	Temps	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{d5%} (°C)
15	10DA	3 h 30	17	100/140	263
16	6DA	3 h	22	95	266
17	m-xylylène	6 h	32	--	265
18	L-Lysine	7 h 15	36	--	325

Par ailleurs, les plus hautes valeurs de T_g et de T_{d5%} ont été obtenues pour le PHU₁₈, synthétisé à partir de la L-Lysine, une diamine relativement difficile à polymériser en masse à cause de son point de fusion très élevé, mais qui présente toutefois un caractère complètement bio-sourcé et non toxique extrêmement intéressant. Ce résultat démontre à nouveau un intérêt particulier à employer l'extrusion réactive pour la polymérisation de ce type de composés.

En somme, les PHUs ont pu être synthétisés, extrudés et récupérés directement sous forme de matériaux (Figure 16) en des temps de réaction relativement courts comparativement à ceux décrits par Maisonneuve *et al.* Dans cette étude, une série de bicCCs-amide similaires à l'Und-6DA-bisCC ont été polymérisés en masse avec différentes diamines, à des températures comprises entre 120 °C et 140 °C, soit des températures comparables dans le cas des PHUs₁₅₋₁₇. Toutefois, afin d'atteindre des taux de conversion des fonctions carbonate élevés, des temps de réaction allant de 5 h à 7 jours ont été nécessaires. Cette cinétique lente est expliquée par l'absence de mobilité des espèces réactives, piégées dans les systèmes hydroxyuréthane-amides extrêmement cohésifs et visqueux. Finalement, ces derniers résultats démontrent la possibilité, grâce au procédé d'extrusion réactive, de synthétiser en des temps de réaction relativement courts des PHUs issus de carbonates non-activés et comportant des fonctions d'intérêt, avec des diamines de structures diverses.

CONCLUSION

Différents PHUs ont été synthétisés par extrusion réactive à partir de biscarbonate bio-sourcés activés et non activés que sont le DGDC, le Seb-bCC-ester ainsi que l'Und-6DA-bisCC, ainsi que différentes diamines. Les différentes polymérisations menées ont permis d'obtenir une conversion complète des fonctions carbonate dans le cas du DGDC et du Seb-bCC-ester, en des temps de réaction relativement courts (< 4 h, contre plusieurs jours).

Par ailleurs, les conditions expérimentales optimisées pour ce procédé et dans le cas de ces deux systèmes ont permis de conserver une température de réaction inférieure à 100 °C. Ces conditions relativement douces combinées aux temps de réaction courts ont permis de limiter la formation de sous-produits dans les systèmes PHUs puisque aucune trace d'urée n'est détectée dans le cas de la polymérisation du DGDC avec la 6DA et un taux de seulement 1,1 % est obtenu dans le cas du DGDC-10DA. Des taux très faibles ont également été calculés pour les PHUs synthétisés à partir du Seb-bCC-ester. Par ailleurs, la polymérisation du Seb-bCC-ester avec différentes diamines a conduit à l'obtention d'une série de PHUs dont les propriétés thermiques suivent la tendance attendue par rapport à l'augmentation de la longueur de la chaîne amine, confirmant ainsi la versatilité du système. En outre, cette étude démontre la possibilité de synthétiser en masse des PHUs à partir de monomères bis carbonate non-activés, peu réactifs et de haut point de fusion, comme l'Und-6DA-bisCC, en des temps beaucoup plus courts que ceux employés dans des travaux antérieurs.¹⁹

L'extrusion réactive apparaît ainsi comme un outil très intéressant dans l'étude de la polymérisation en masse de PHUs, à partir de systèmes très visqueux, peu réactifs, difficiles à solubiliser dans des solvants classiques et présentant de hauts points de fusion. En permettant ainsi de se soustraire à toute limitation liée à la viscosité dans la polymérisation en masse des bis carbonates et diamines, ce procédé permet ainsi d'étudier et de jauger dans les meilleures conditions du potentiel d'un système PHU pour substituer un analogue PU pour une application ciblée.

Finalement, il convient de souligner à nouveau que l'extrudeuse employée dans cette étude, équipée d'un système de bis-vis coniques et d'un canal de recirculation n'est pas réellement représentative des équipements utilisés en industrie. En effet, à l'échelle industrielle les extrudeuses utilisées mesurent plusieurs mètres de long, ne possèdent pas de canal de recirculation et opèrent selon un procédé en continu. De ce fait, en général les temps de réaction sont très courts (quelques minutes) contrairement à ceux explicités dans cette étude (plusieurs heures). Néanmoins, les résultats présentés dans cette étude ainsi que dans les chapitres suivants ont pour objectif de montrer la plus-value apportée par l'extrusion réactive sur la synthèse de PHUs en masse. En effet, ce procédé permet de faire abstraction de tout problème lié à la viscosité. Cependant, les temps de réaction conditionnent les propriétés des polymères finaux et peuvent ainsi être ajustés en fonction des caractéristiques souhaitées pour une application visée. Toutefois, une optimisation ultérieure du procédé de polymérisation est nécessaire, afin d'adapter les protocoles aux équipements industriels.

RÉFÉRENCES

- (1) Grignard, B.; Thomassin, J. M.; Gennen, S.; Poussard, L.; Bonnaud, L.; Raquez, J. M.; Dubois, P.; Tran, M. P.; Park, C. B.; Jerome, C.; et al. CO₂-Blown Microcellular Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) Foams: From Bio- and CO₂-Sourced Monomers to Potentially Thermal Insulating Materials. *Green Chem.* 2016, *18* (7), 2206–2215.
- (2) Poussard, L.; Mariage, J.; Grignard, B.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; Calberg, C.; Heinrichs, B.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Raquez, J. M.; et al. Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. *Macromolecules* 2016, *49* (6), 2162–2171.
- (3) Carré, C.; Ecochard, Y.; Caillol, S.; Averous, L. From the Synthesis of Biobased Cyclic Carbonate to Polyhydroxyurethanes: A Promising Route towards Renewable Nonisocyanate Polyurethanes. *ChemSusChem* 2019, cssc.201900737.
- (4) Gennen, S.; Grignard, B.; Tassaing, T.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. CO₂-Sourced α -Alkylidene Cyclic Carbonates: A Step Forward in the Quest for Functional Regioregular Poly(Urethane)s and Poly(Carbonate)s. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017, *56* (35), 10394–10398.
- (5) Gennen, S.; Grignard, B.; Jérôme, C.; Detrembleur, C. CO₂-Sourced Non-Isocyanate Poly(Urethane)s with PH-Sensitive Imine Linkages. *Adv. Synth. Catal.* 2019, *361* (2), 355–365.
- (6) Lamarzelle, O.; Durand, P.-L.; Grau, E.; Chollet, G.; Wirotius, A.-L.; Cramail, H. Activated Lipidic Cyclic Carbonates for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* 2016, *7* (7), 1439–1451.
- (7) Van Velthoven, J. L. J.; Gootjes, L.; Van Es, D. S.; Noordover, B. A. J.; Meuldijk, J. Poly(Hydroxy Urethane)s Based on Renewable Diglycerol Dicarboxate. *Eur. Polym. J.* 2015, *70*, 125–135.
- (8) Bossion, A.; Aguirresarobe, R. H.; Irusta, L.; Taton, D.; Cramail, H.; Grau, E.; Mecerreyes, D.; Su, C.; Liu, G.; Müller, A. J.; et al. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(Hydroxyurea-Urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* 2018, *51* (15), 5556–5566.
- (9) Benyahya, S.; Boutevin, B.; Caillol, S.; Lapinte, V.; Habas, J. P. Optimization of the Synthesis of Polyhydroxyurethanes Using Dynamic Rheometry. *Polym. Int.* 2012, *61* (6), 918–925.
- (10) Blain, M.; Cornille, A.; Boutevin, B.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Andrioletti, B.; Caillol, S. Hydrogen Bonds Prevent Obtaining High Molar Mass PHUs. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, *134* (45), 44958.
- (11) Bossion, A.; Taton, D.; Sardon, H.; Müller, A. J.; Cramail, H.; Grau, E.; Aguirresarobe, R. H.; Liu, G.; Su, C.; Mecerreyes, D.; et al. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(Hydroxyurea-Urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* 2018, *51* (15), 5556–5566.
- (12) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. How to Explain Low Molar Masses in PolyHydroxyurethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* 2015, *71*, 1–11.
- (13) Françoise BERZIN, G.-H. H. Procédés d'Extrusion Réactive. 2004, *33* (0).
- (14) Rokicki, G.; Piotrowska, A. A New Route to Polyurethanes from Ethylene Carbonate, Diamines

- and Diols. *Polymer (Guildf)*. 2002, *43* (10), 2927–2935.
- (15) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. Original Biobased Nonisocyanate Polyurethanes: Solvent- and Catalyst-Free Synthesis, Thermal Properties and Rheological Behaviour. *RSC Adv*. 2014, *4* (96), 54018–54025.
- (16) Ubaghs, L.; Fricke, N.; Keul, H.; Höcker, H. Polyurethanes with Pendant Hydroxyl Groups: Synthesis and Characterization. *Macromol. Rapid Commun*. 2004, *25* (3), 517–521.
- (17) Benyahya, S.; Habas, J. P.; Auvergne, R.; Lapinte, V.; Caillol, S. Structure-Property Relationships in Polyhydroxyurethanes Produced from Terephthaloyl Dicyclocarbonate with Various Polyamines. *Polym. Int*. 2012, *61* (11), 1666–1674.
- (18) Garipov, R. M.; Sysoev, V. A.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, A. I.; Deberdeev, R. Y.; Irzhak, V. I.; Berlin, A. A. Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. *Dokl. Phys. Chem*. 2003, *393* (1–3), 289–292.
- (19) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfos, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. Novel Green Fatty Acid-Based Bis-Cyclic Carbonates for the Synthesis of Isocyanate-Free Poly(Hydroxyurethane Amide)s. *RSC Adv*. 2014, *4* (49), 25795–25803.
- (20) Zhang, K.; Nelson, A. M.; Talley, S. J.; Chen, M.; Margareta, E.; Hudson, A. G.; Moore, R. B.; Long, T. E. Non-Isocyanate Poly(Amide-Hydroxyurethane)s from Sustainable Resources. *Green Chem*. 2016, *18* (17), 4667–4681.
- (21) Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds. *Chem. Rev*. 2013, *113* (1), 80–118.
- (22) Agassant, J.-F.; Pierre, A.; Sergent, J.-P.; Vergnes, B.; Vincent, M. *La Mise En Forme Des Matières Plastiques*, TEC&DOC, L., Ed.; 1996.
- (23) Marechal, P. Polyéthylènes Basse Densité PE-BD et PE-BDL Polyéthylènes Basse Densité PE-BD et PE-BDL. 2011, *33* (0).

ANNEXES

Annexe A1. Procédé d'extrusion réactive : appareillage, considération rhéologiques et notions de mécanique des fluides.

I. Position du problème

1. Compréhension des relations grandeurs / paramètres

Lors d'une polymérisation par extrusion réactive, différents paramètres sont modifiables sur l'extrudeuse : la température, la vitesse de rotation des vis ainsi qu'indirectement, le temps de séjour. Par ailleurs, deux grandeurs sont directement mesurables : le couple moteur (M , en N.cm) ainsi que les pressions relevées sur les deux capteurs disposés aux deux extrémités du canal de recirculation, dont la différence est appelée perte de charge (ΔP , en bars). Ces deux dernières grandeurs sont complètement dépendantes de la viscosité de la matière qui circule dans le réacteur, grandeur qui elle-même dépend du niveau d'avancement de la réaction de polymérisation (Figure A1.). Afin de comprendre comment ces différentes grandeurs sont liées et d'évaluer quelles informations il est possible de tirer des valeurs accessibles durant la polymérisation, une ébauche d'étude a été mise en place en combinant considérations liées à la rhéologie ainsi qu'à la mécanique des fluides.

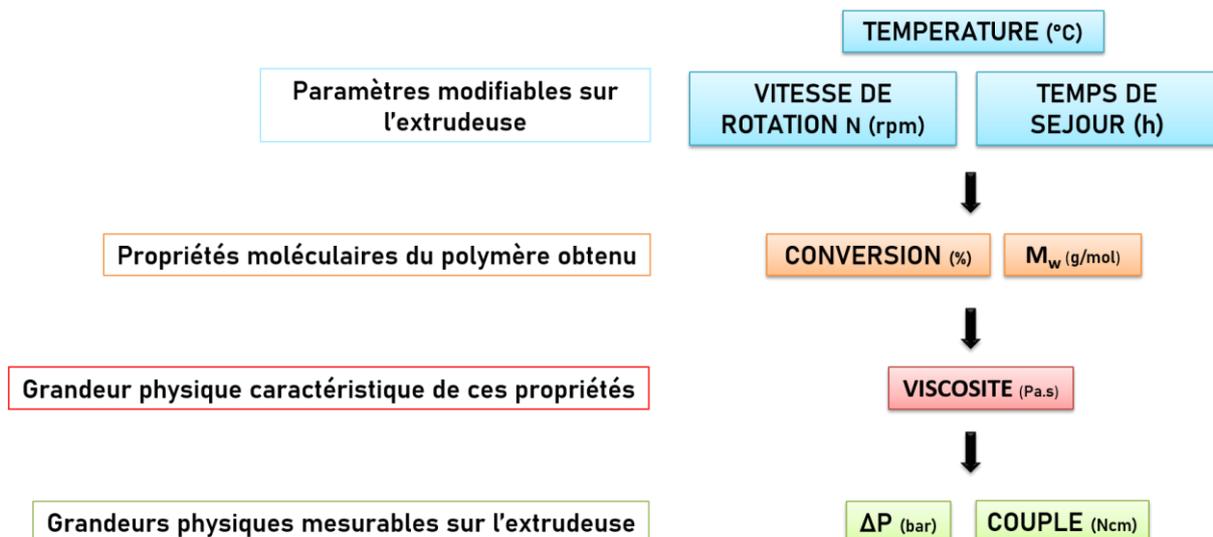


Figure A1.1. Des paramètres directement mesurables sur l'extrudeuse aux paramètres modifiables : lien avec les propriétés des polymères.

2. Modélisation du problème

a. Modélisation du système dans son ensemble : Logiciel *Ludovic*®

Dans l'objectif d'établir un modèle numérique simple du réacteur de la mini-extrudeuse et son système bis-vis le logiciel *Ludovic*® a été testé. Ce logiciel est une plateforme de modélisation des procédés d'extrusion et d'extrusion réactive. Moyennant la connaissance des paramètres de l'extrudeuse (géométrie, dimension des vis, etc) ainsi que les caractéristiques des matériaux mis en jeu, il est possible d'obtenir une simulation précise afin d'évaluer les valeurs de nombreuses grandeurs (température, pression, viscosité) ainsi que les bilans énergétiques dans le procédé. Toutefois, après avoir réalisé quelques essais et s'être renseigné auprès de l'entreprise qui commercialise *Ludovic*®, il s'est avéré qu'il est impossible de modéliser un système bis-vis coniques avec ce logiciel. De tout évidence, les propriétés de la matière sont très différentes en fin d'un système bis-vis coniques comparées à celles en fin d'un système bi-vis classiques. Cet axe de recherche n'a donc pas abouti.

b. Modélisation du canal de recirculation et modèles issus de la mécanique des fluides

Étant donné la difficulté précédemment évoquée pour obtenir une modélisation complète du système d'extrusion bi-vis, il a été décidé de ne se concentrer que sur le canal de recirculation. Ce canal comporte deux capteurs de pression. De forme rectangulaire, il est caractérisé par sa longueur L , sa largeur w ainsi que sa hauteur h (Figure A1.2). Le premier modèle considéré est issu de la mécanique des fluides et consiste à modéliser le canal en une cellule d'écoulement, de résistance hydrodynamique R_h , subissant un écoulement de débit Q et induisant une perte de charge ΔP (schéma de gauche dans la Figure A1. et colonne de gauche dans le Tableau A6). Dans un second temps, le modèle de l'écoulement de Poiseuille Plan a été envisagé. Ce modèle définit un écoulement entre deux plaques parallèles fixes de longueur L et distantes de h . L et w (distance selon (Oz)) sont grandes devant h .

Une différence de pression ΔP est définie entre l'entrée ($x=0$) et la sortie ($x=L$). Le modèle comprend la condition aux limites suivante : le fluide visqueux adhère aux parois (la vitesse du fluide au niveau de la paroi est nulle). Afin d'essayer d'appréhender de façon empirique et sur un cas simple ces relations et ainsi d'évaluer si ces modèles peuvent effectivement s'appliquer à notre cas, une série de tests a été mise en place avec un polymère commercial, le PEBD (Polyéthylène basse densité).

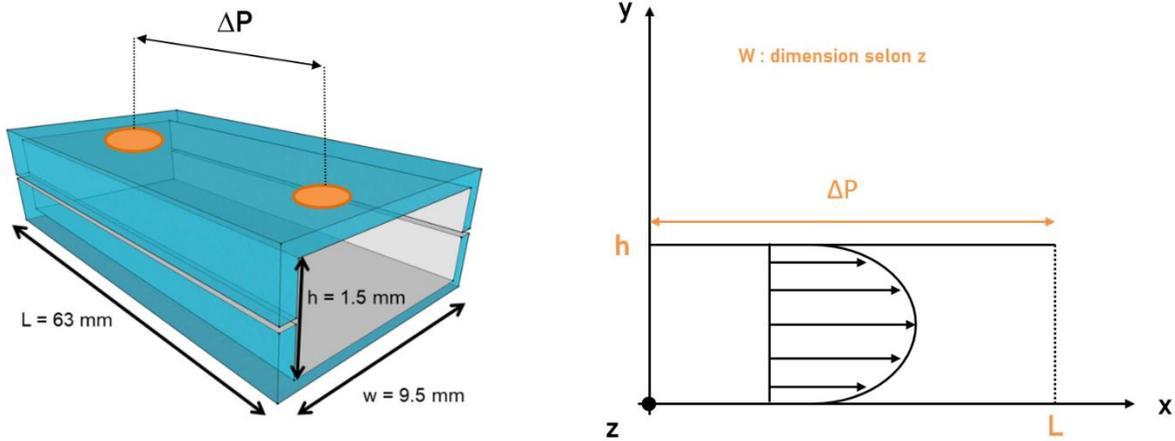


Figure A1.2. Modélisation du canal d'écoulement soit en cellule de dimensions L, h, w (gauche, modèle issu de la micro fluidique). Modélisation du canal de recirculation selon le modèle de Poiseuille plan (droite, écoulement selon l'axe (Ox), de longueur L et hauteur h. w dimension selon (Oz)).

Remarque : Il existe deux type de perte de charge :

- Perte de charge singulière : elle est due à la géométrie de l'écoulement (étranglement...)
- Perte de charge régulière : elle est due à la viscosité, déterminée par la loi de Poiseuille $\Delta P = \alpha v^2$ (avec $\alpha = \mu/K$, K dépend des dimensions du conduit)

Dans le canal de recirculation de l'extrudeuse, parfaitement rectangulaire, il n'existe pas de perte de charge singulière et uniquement une perte de charge de type régulière.

Tableau A6.1. Comparaison des modèles issus de la micro fluidique (cellule d'écoulement) et de la mécanique des fluide (écoulement de Poiseuille plan)

	Modèle issu de la micro-fluidique	Écoulement de Poiseuille plan ²²
Loi	$\Delta P = R_h \times Q$	$\Delta P = (12\eta L \times Q)/(w \times h^3)$
Grandeurs	$R_h = (12\eta L / (1 - 0.63h/w)) \times (1 / (w \times h^3))$ R_h : résistance (Pa.s/m ³) Q : débit (m ³ /s) η : viscosité (Pa.s) ΔP : perte de charge (Pa)	Q : débit (m ³ /s) η : viscosité (Pa.s) ΔP : perte de charge (Pa)
Hypothèses	<ul style="list-style-type: none"> - Écoulement stationnaire - Régime laminaire $Re \ll 1$ Re : nombre de Reynolds	<ul style="list-style-type: none"> - Écoulement stationnaire - Régime établi - Écoulement selon l'axe (Ox) - Perte de charge selon l'axe (Ox)
Problème	Les deux modèles (très proches) donnent $\Delta P = f(\eta ; Q)$ Mais $Q = f(N)$ et $\eta = f(N)$, avec N la vitesse rotation des vis en rpm Deux grandeurs manquantes : η et Q.	

La loi connue en micro-fluidique et la résolution des équations de Stokes pour l'écoulement de Poiseuille plan donne les expressions de ΔP mentionnées dans le Tableau A6. Dans chacun des deux modèles (qui sont finalement très proches), l'expression de la perte de charge obtenue est une fonction de la viscosité et du débit. Cependant ces deux grandeurs sont inconnues dans le cas qui nous concerne.

II. Premiers tests avec le PEBD

Afin dans un premier temps de poser le problème sur un cas simple, le PEBD commercial a été choisi en tant que matériau test. En effet, le PEBD est très employé dans les procédés d'extrusion et ne risque pas d'être dégradé sur la plage de vitesse de rotation et température testée. Le PEBD commercial utilisé est caractérisé par un MFI de 25 g/10min (190 °C/2.16 kg indice d'écoulement), et une densité de 925 kg/m³. Par ailleurs, le PEBD est un polymère thermoplastique et rhéofluidifiant.²³

1. Protocole mis en œuvre

Le réacteur de l'extrudeuse est chauffé à 120 °C et chargé (6,98 g) de PEBD. La vitesse initiale de rotation des vis est établie à 20 rpm. Par la suite, cette vitesse est augmentée jusqu'à 320 rpm par paliers de 20 rpm. Pour chaque vitesse, la perte de charge induite et le couple sont mesurés. L'opération est ensuite répétée aux températures suivantes ; 125 °C ; 130 °C ; 135 °C ; 150 °C ; 200 °C ; 250 °C.

2. Résultats qualitatifs sur le couple et la perte de charge

L'évolution du couple et de la perte de charge en fonction de la vitesse de rotation, pour chaque température est présentée Figure A1.3. Ainsi, chacune de ces grandeurs voit sa valeur augmenter avec la vitesse de rotation N et diminuer avec la température. Pour rappel, la définition du couple moteur dans le cas d'un solide tournant autour d'un axe fixe est $M = P/\omega$, avec P la puissance à fournir (en Watt) et ω la vitesse de rotation (en rad.s⁻¹). Par ailleurs, l'augmentation de N induit naturellement une augmentation du débit dans la section, cohérent avec l'augmentation de ΔP (relation linéaire entre ces deux grandeurs d'après le modèle de l'écoulement de Poiseuille plan).

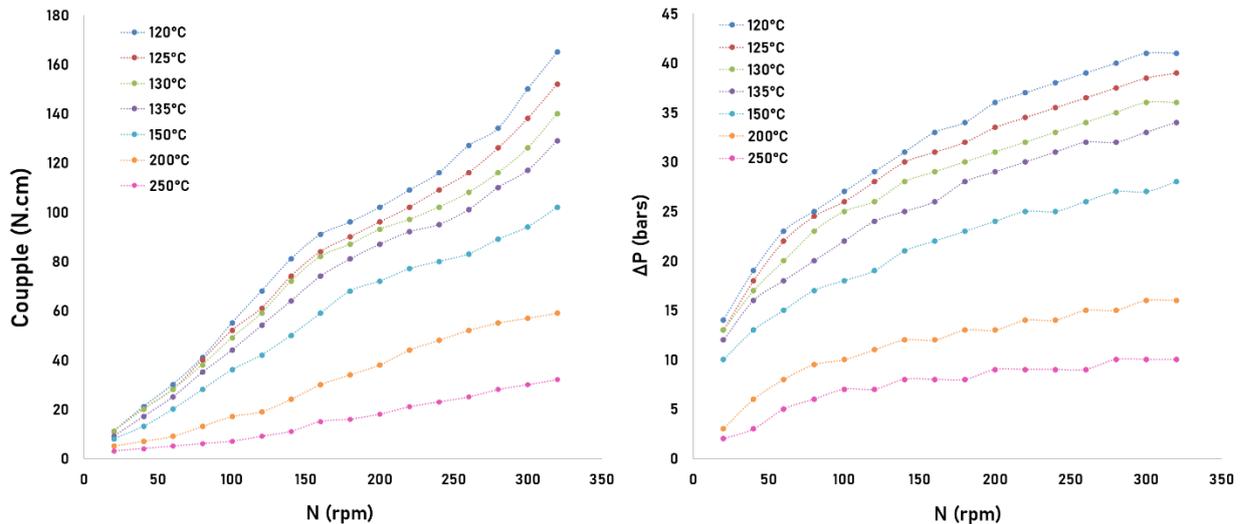


Figure A1.3. Evolution du couple (gauche) et de la perte de charge (droite) mesurés avec le PEBD, sur une plage de température allant de 120°C à 250°C et une gamme de vitesse de rotation allant de 20 à 320 rpm.

De ces premiers résultats émanent deux conclusions : premièrement l'augmentation de M et ΔP avec la diminution de la température confirment le caractère thermoplastique du PEBD. En effet, un polymère thermoplastique voit sa viscosité diminuer avec la température. Deuxièmement, le caractère rhéofluidifiant n'est pas mis en évidence. Un polymère rhéofluidifiant est caractérisé par une chute de sa viscosité sous cisaillement. Hors dans le cas présent, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis induit nécessairement une augmentation du taux de cisaillement. Ainsi, cette dernière observation indique que, la diminution de la viscosité avec N est surcompensée par l'accroissement du débit, responsable de l'augmentation de ΔP . Cette caractéristique ne peut donc être mise en évidence simplement avec la perte de charge et le couple.

3. Evaluation de la viscosité

- a. Validation des hypothèses du modèle Poiseuille Plan et résolution de l'équation donnant l'expression de ΔP .

Afin de pouvoir appliquer le modèle de l'écoulement de Poiseuille plan sur le polymère circulant dans le canal de l'extrudeuse de dimensions L , h , w , un certain nombre d'hypothèses doivent être validées.

Première hypothèse sur l'expression de la vitesse du fluide dans le canal :

$$\vec{v} = u \vec{x} + v \vec{y}$$

L'équation de Navier Stokes s'écrit alors :

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{v}) \right] = -\overrightarrow{\text{grad}}(P) + \mu \Delta \vec{v}$$

Hypothèse simplificatrice :

$$\text{- Ecoulement stationnaire} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} = 0$$

Cette hypothèse est vérifiée dans le cas où le réacteur est idéalement rempli, à vitesse de rotation constante et lorsque la circulation est stabilisée, l'écoulement ne varie pas avec le temps dans le canal.

$$\text{- Régime établi} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x} = 0$$

En effet, entre les deux capteurs de pression ($x=0$ et $x=L$) l'écoulement, et donc le profil de vitesse (\vec{v}) est le même en tout x .

$$\text{- Ecoulement selon l'axe (Ox)} \Rightarrow \mathbf{v} = \mathbf{w} = \mathbf{0} \Rightarrow \vec{v} = v(x)\vec{x}$$

En effet, l'écoulement s'effectue de façon complètement parallèle à l'axe (Ox).

$$\text{- Perte de charge selon l'axe (Ox)} \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0$$

De la même façon, la section du canal est rectangulaire donc la perte de charge d'effectue selon l'axe (Ox).

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial P}{\partial z} = 0$$

Finalement après simplification il reste l'équation suivante :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right] = \text{Constante}$$

Remarque : La partie à gauche du signal égal est une fonction de x alors que la partie à droite est une fonction de y , d'où chaque partie est une constante.

Après résolution et simplification au moyen des conditions aux limites, l'équation suivante est obtenue pour $u(y)$:

$$u(y) = \frac{\Delta P}{2\eta L} y(y - h)$$

Et de fait, l'expression du débit en fonction de la perte de charge s'écrit ;

$$Q = \frac{\Delta P}{12\eta L} h^3 w$$

b. Détermination manuelle du débit et calcul de la viscosité

Le réacteur de l'extrudeuse est chargé en PEBD et les débits massiques sont calculés pour différentes valeurs de vitesses et de température selon la méthode suivante. De façon à respecter l'hypothèse du régime établi, des échantillons de polymères sont extrudés sur une durée très courte (10 s jusqu'à 100 rpm et 5 s au-delà) et pesés en suivant. En effet, cette précaution permet d'éviter que le débit ne varie de façon conséquente lorsque la charge totale du réacteur est diminuée. (La masse extrudée doit rester négligeable devant la masse totale contenue dans le réacteur). Pour chaque couple vitesse/température, les valeurs des masses pesées sont moyennées sur trois échantillons. Toutefois, la masse d'échantillon extrudée durant les 10 s permet de calculer directement le débit selon la filière de sortie de l'extrudeuse (de section rectangulaire 4×1 mm). Afin de calculer le débit réel dans le canal de recirculation (de section rectangulaire 9,5×1,5 mm), il convient d'appliquer le principe de conservation du débit à savoir que pour un fluide incompressible circulant avec un débit Q_a au travers d'un canal de section S_a puis avec un débit Q_b dans un section S_b alors : $S_a Q_a = S_b Q_b$ (équation de continuité). Les valeurs déterminées sont rassemblées dans le Tableau A1.7, accompagnées des viscosité correspondantes, données en Pa.s et calculées selon la relation émanant du modèle issus de la microfluidique ainsi que du modèle de Poiseuille plan.

Tableau A1.7. Valeurs de débits calculées manuellement pour le PEBD chargé dans l'extrudeuse à 150 °C, 175 °C et 150 °C et pour différentes vitesses de rotation imposées. Les valeurs de viscosité sont calculées au moyen de l'expression établie selon le modèle de l'écoulement de Poiseuille plan.

Température (°C)	N (rpm)	Q (m ³ .s ⁻¹)	η (Pa.s)	
			Modèle microfluidique	Modèle Poiseuille
190	20	9,65 E-09	2370	2630
	40	1,67 E-08	2010	2240
	60	2,47 E-08	1620	1800
175	20	9,39 E-09	3210	3570
	220	4,21 E-08	1110	1850
150	20	9,14 E-09	3760	4180
	40	1,16 E-08	2900	3230
	100	2,38 E-08	2020	2240
	200	4,77 E-08	1280	1420
	280	6,34 E-08	1040	1160

c. Comparaison des valeurs obtenues manuellement et via un rhéomètre

Dans l'objectif d'évaluer dans quelle mesure l'ordre de grandeur des viscosités obtenues peut être réaliste, la viscosité d'une pastille de PEBD a été déterminée à l'aide d'un rhéomètre (géométrie de 8 mm de diamètre, mode plan / plan, selon un balayage en fréquence de 0,01

à $1000 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$), à $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $175 \text{ }^\circ\text{C}$ et $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Les valeurs obtenues sont présentées en fonction de la fréquence dans les courbes Figure A1. (schéma de droite) et comparées à celles obtenues manuellement avec l'extrudeuse, en fonction de la vitesse de rotation (schéma de gauche).

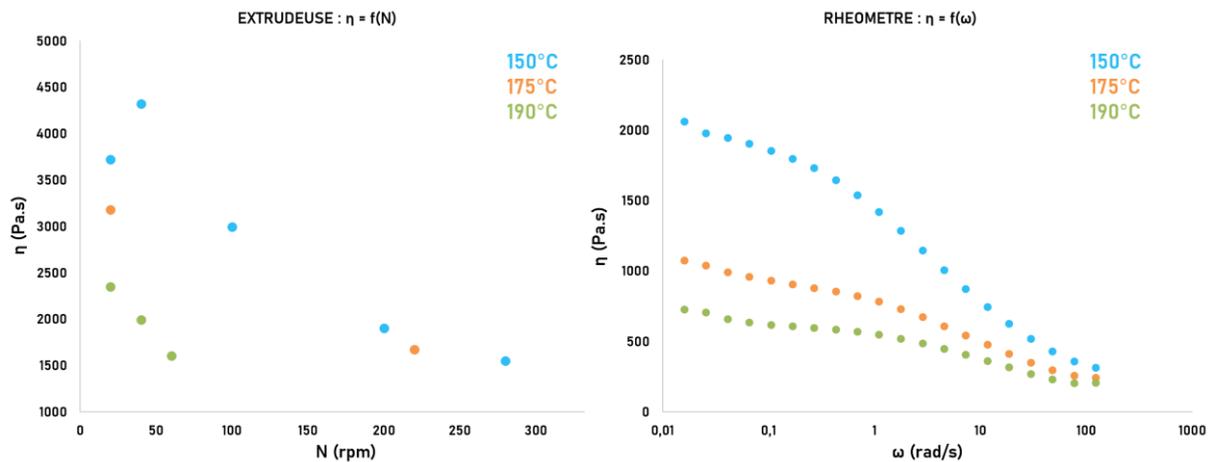


Figure A1.4. Évolution de la viscosité du PEBD à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (bleu), $175 \text{ }^\circ\text{C}$ (orange) et $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (vert) selon les valeurs calculées manuellement (gauche) et via un rhéomètre (droite).

Les valeurs de viscosité ainsi déterminées avec le rhéomètre (bien que la correspondance entre n et ω ne soit pas établie) sont plus faibles que celle calculées manuellement selon le modèle de l'écoulement de Poiseuille plan. Néanmoins, l'ordre de grandeur de ces valeurs demeurent cohérent.

III. Cas d'un PHU

Un PHU a été synthétisé en extrusion réactive à partir du DGDC et de la 10DA. Après 4 h de polymérisation, la variation du couple ainsi que de la perte de charge sont évaluées selon 3 températures en fonction de la vitesse de rotation (20 à 320 rpm, Figure A1.5). Ces premiers résultats obtenus sur un système PHU démontrent pour celui-ci un comportement relativement similaire au PEBD. En effet, d'une part les valeurs du couple ainsi que de la perte de charge diminuent avec la température ; comportement caractéristique des polymères thermoplastiques. Ces deux grandeurs augmentent également avec la vitesse de rotation des vis. Cependant, dans ce cas s'observe une légère atténuation pour des valeurs de N supérieures à 280 rpm. En l'occurrence, le fait que la perte de charge ne diminue plus avec N signifie que la chute de viscosité liée à l'augmentation du cisaillement n'est plus surcompensée par l'accroissement du débit mais compense exactement cette augmentation. Le polymère semble alors avoir atteint une viscosité limite à partir de laquelle l'augmentation du cisaillement n'a plus aucun effet.

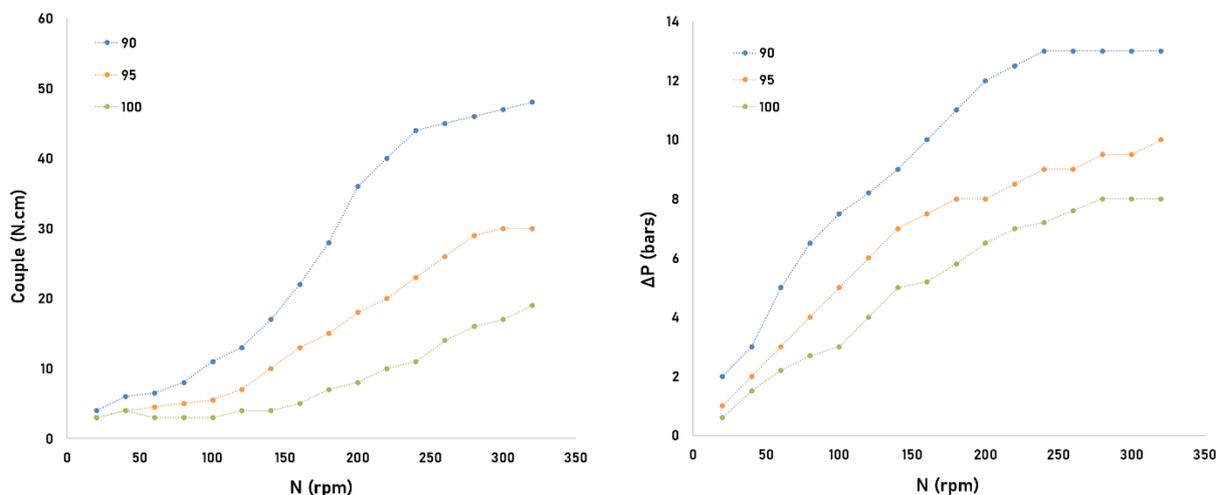


Figure A1.5. Evolution du couple (gauche) et de la perte de charge (droite) mesurés avec sur le PHU_{DGDC-10DA}, sur une plage de température allant de 120 °C à 250 °C et une gamme de vitesse de rotation allant de 20 à 320 rpm.

IV. Utilisation de l'extrudeuse en mode rhéomètre.

En toute fin de thèse et grâce à des renseignements fournis par l'équipe d'assistance de Thermofisher Scientific, il a été possible d'utiliser l'extrudeuse avec un mode CAP (Capillaire). Ce mode permet l'utilisation du canal de recirculation comme un capillaire dans lequel est mesurée une perte de charge par écoulement d'un fluide. Ainsi, la perte de charge mesurée sur une plage de vitesse de rotation permet le calcul d'un débit et d'une viscosité apparente (moyennant la connaissance de la densité du polymère ainsi que la masse introduite).

1. Résultats sur le PEBD

Le PEBD précédemment décrit a été de nouveau utilisé en tant que polymère modèle. Ainsi, le réacteur est chargé de PEBD (6.25 g) et chauffé à 120 °C (T_m PEBD = 116 °C). La vitesse de rotation des vis est variée de 20 à 360 rpm par intervalles de 10 rpm en des temps réguliers (programme automatique), puis à nouveau de 360 à 20 rpm. Le logiciel est ainsi programmé pour calculer la viscosité et le débit par l'intermédiaire de la mesure de la perte de charge. Le graphe de gauche présente l'évolution de la viscosité ainsi que de N en fonction et du temps. Le graphe de droite retrace les évolutions de la viscosité à 190 °C, 175 °C, 150 °C, et 120 °C. Comme le montrent les graphes, la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation et donc l'augmentation du cisaillement. Par ailleurs, la symétrie dans la courbe de viscosité obtenue (Figure A1.6) démontre la totale réversibilité de la variation de viscosité en fonction de N démontrant ainsi l'absence de dégradation dans le système. De plus, les 4 courbes de viscosité montrent que celle-ci diminue bien avec l'augmentation de la température, de façon cohérente avec les résultats précédemment discutés. Par ailleurs, les viscosités ainsi déterminées se rapprochent de celles précédemment obtenues avec le rhéomètre.

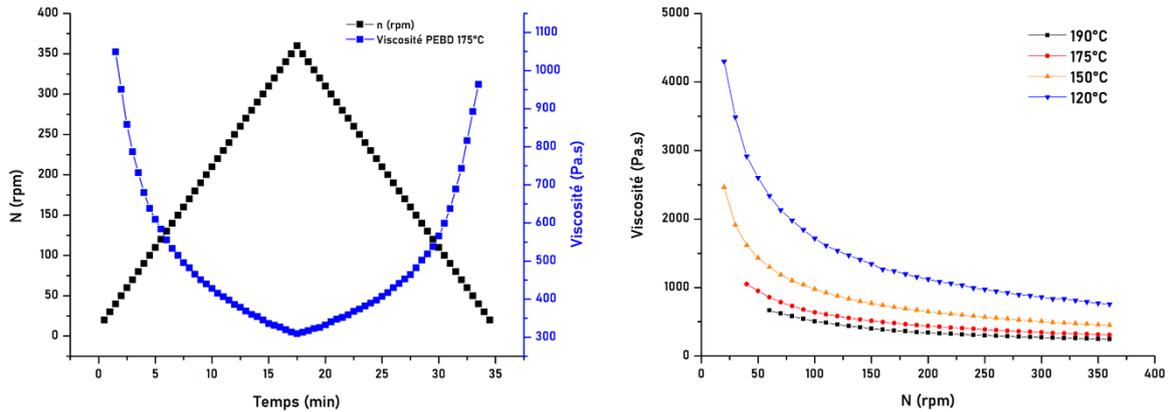


Figure A1.6. Viscosité et vitesse de rotation en fonction du temps pour le PEBD à 175 °C (Gauche). Viscosités en fonction de la vitesse de rotation, calculées pour le PEBD à différentes températures (droite).

Finalement les valeurs des débits obtenues avec ce modèle et ce logiciel sont comparées aux valeurs calculées manuellement (pesées d'extrudés en temps donnés), dans le Tableau A1.8. Des différences non négligeables peuvent être constatées entre les valeurs de débit obtenues avec les deux méthodes. Tout d'abord, la mesure manuelle comporte une accumulation de plusieurs imprécisions et approximations (durée d'extrusion, pesée, régime établi, etc.). De plus, les valeurs de débit sont calculées par le logiciel de l'extrudeuse employée comme rhéomètre selon l'équation suivante : $Q = \text{Facteur} \times P_1^{\text{exposant}} \times N$. Le facteur et l'exposant sont définis par défaut pour le polypropylène (détail en supplément S1). Afin d'affiner le modèle, il faudrait déterminer ces coefficients pour le système considéré.

Tableau A1.8. Comparaison des débits calculés manuellement moyennant le modèle de l'écoulement de Poiseuille plan et à l'aide de l'extrudeuse en mode rhéomètre.

N (rpm)	Q (m ³ .s ⁻¹) Méthode manuelle (pesées d'extrudés)	Q (m ³ .s ⁻¹) Extrudeuse en mode rhéomètre
40	1,16.10 ⁻⁰⁸	2,85.10 ⁻⁰⁸
100	2,39.10 ⁻⁰⁸	4,16.10 ⁻⁰⁸
200	4,77.10 ⁻⁰⁸	1,30.10 ⁻⁰⁷

2. Exemple sur un PHU synthétisé à partir de l'Und-6DA-bisCC

Finalement, afin de tester le logiciel et le modèle de calcul de la viscosité, un PHU a été synthétisé à partir de l'Und-6DA-bisCC, en extrusion réactive (PHU₁₉). Pendant les 3 h 30 de polymérisation à vitesse de rotation des vis constante (100 rpm), la perte de charge est enregistrée (graphe de gauche, Figure A1.7). Comme dans le cas des PHUs₁₅₋₁₈ synthétisés dans le chapitre 2, les pressions atteintes dans le réacteur sont très importantes (plus de 50 bars). En suivant, un test de viscosité a été effectué à 175 °C, sur une gamme de vitesse de 20 à 80 rpm (graphe de droite Figure A1.7). La vitesse n'a pu être augmentée au-delà car la

pression devenait trop élevée sur le capteur p-D1 et entraînait un blocage de la machine. Selon les valeurs affichées dans le graphe décrivant l'évolution de la viscosité apparente, celle-ci avoisine les 40 000 Pa à 20 rpm et diminue à 10 000 Pa.s à 80 rpm, soit des valeurs de l'ordre de 10^4 Pa.s, confirmant les conclusions du paragraphe précédent sur le caractère extrêmement cohésif et visqueux de ces systèmes et de fait la plus-value apportée par l'extrusion réactive dans leur synthèse.

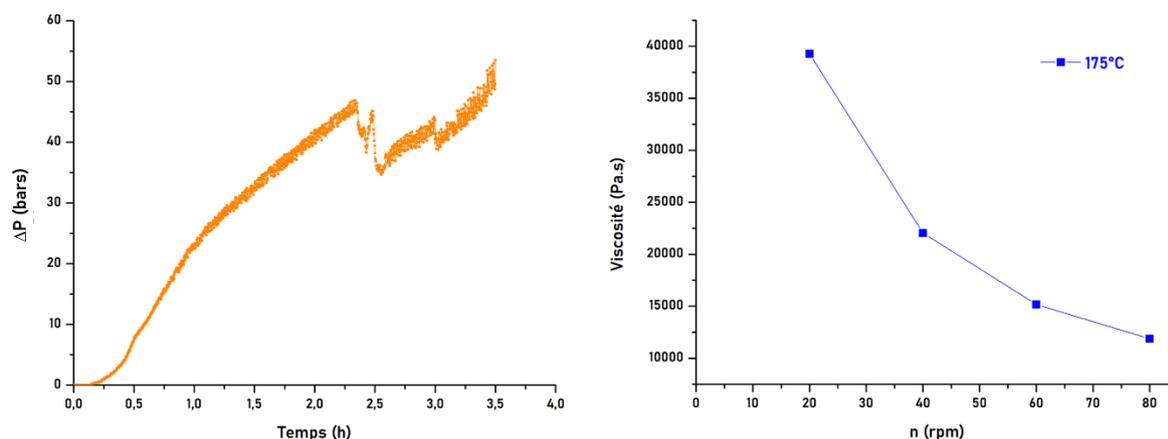


Figure A1.7. Evolution de la perte de charge en fonction du temps lors de la synthèse du PHU₁₉ à partir de l'Und-6DA-bisCC (gauche) et évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de rotation, mesurée de 20 à 80 rpm à 175 °C.

BILAN. L'ensemble des résultats obtenus dans ce début d'étude démontrent qu'il existe bien une relation entre la perte de charge directement mesurée sur l'extrudeuse ainsi que la viscosité du polymère, et ce de façon dépendante des paramètres température et vitesse de rotation. Par ailleurs, des valeurs relativement cohérentes de viscosité peuvent être obtenues grâce à l'utilisation de l'extrudeuse en mode capillaire (rhéomètre). Celles-ci peuvent en outre être affinées par la détermination du « facteur » et de « l'exposant », dans le cas d'un polymère spécifique. Finalement, la connaissance de la viscosité d'un polymère en cours de synthèse par l'intermédiaire de la mesure de la perte de charge dans des conditions précises de température et vitesse de rotation peut donner une indication sur l'avancement de la polymérisation et ainsi que ses caractéristiques moléculaires. En exemple, au-dessus de la masse critique d'enchevêtrement on sait que la viscosité d'un polymère fondu évolue selon une puissance 3,4 de la masse molaire.

L'objectif de ces travaux de thèse n'a pas été centré sur l'étude et l'optimisation d'une polymérisation précise (impliquant un couple de monomères fixes). Aussi, si une polyaddition particulière est choisie, la détermination des paramètres précédemment détaillés pourrait permettre son optimisation complète ainsi que la maîtrise de son avancement. De plus,

l'influence de l'ajout d'une charge, d'un plastifiant ou d'un additif quelconque sur les propriétés d'un rhéologique PHUs pourrait ainsi être mesurée en temps réel pendant ou après la synthèse.

Supplément

S1. Calcul du débit, et de la viscosité avec le rhéomètre.

Les capteurs de pression mesurent la perte de charge dans le canal. Selon les dimensions du canal de recirculation (capillaire) et la perte de charge, la contrainte de cisaillement est calculée :

$$\tau = \left(\frac{hw}{2(h+w)\Delta L} \right) \cdot \Delta P = C_1 \cdot \Delta P \quad \text{with } C_1 = \left(\frac{hw}{2(h+w)\Delta L} \right) = 0.0101902174$$

Le débit volumique à travers le capillaire " \dot{V} " est proportionnel à la vitesse de rotation des vis ainsi que la pression enregistrée sur le capteur p-D1.

$$\dot{V} = \text{Factor} \cdot P_1^{\text{Exponent}} \cdot n$$

Les valeurs suivantes ont été déterminées pour les paramètres facteur et exposant, en corrélant des mesures avec l'extrudeuse avec d'autres effectuées grâce à un rhéomètre (capillaire, haute pression)

$$\text{Vis co-rotatives} \quad \dot{V} = 5.5 \cdot 10^{-8} \cdot P_1^{-0.1} \cdot n$$

$$\text{Vis contra-rotatives} \quad \dot{V} = 3.5 \cdot 10^{-8} \cdot P_1^{-0.1} \cdot n$$

Moyennant le débit volumique \dot{V} et les dimensions du canal, le taux de cisaillement apparent est calculé :

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{6}{w \cdot h^2} \right) \cdot \dot{V} = C_1 \cdot \dot{V} \quad \text{with } C_1 = \left(\frac{6}{w \cdot h^2} \right) = 2.6 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3}$$

Finalement, de ces résultats peut être déduite la viscosité : $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

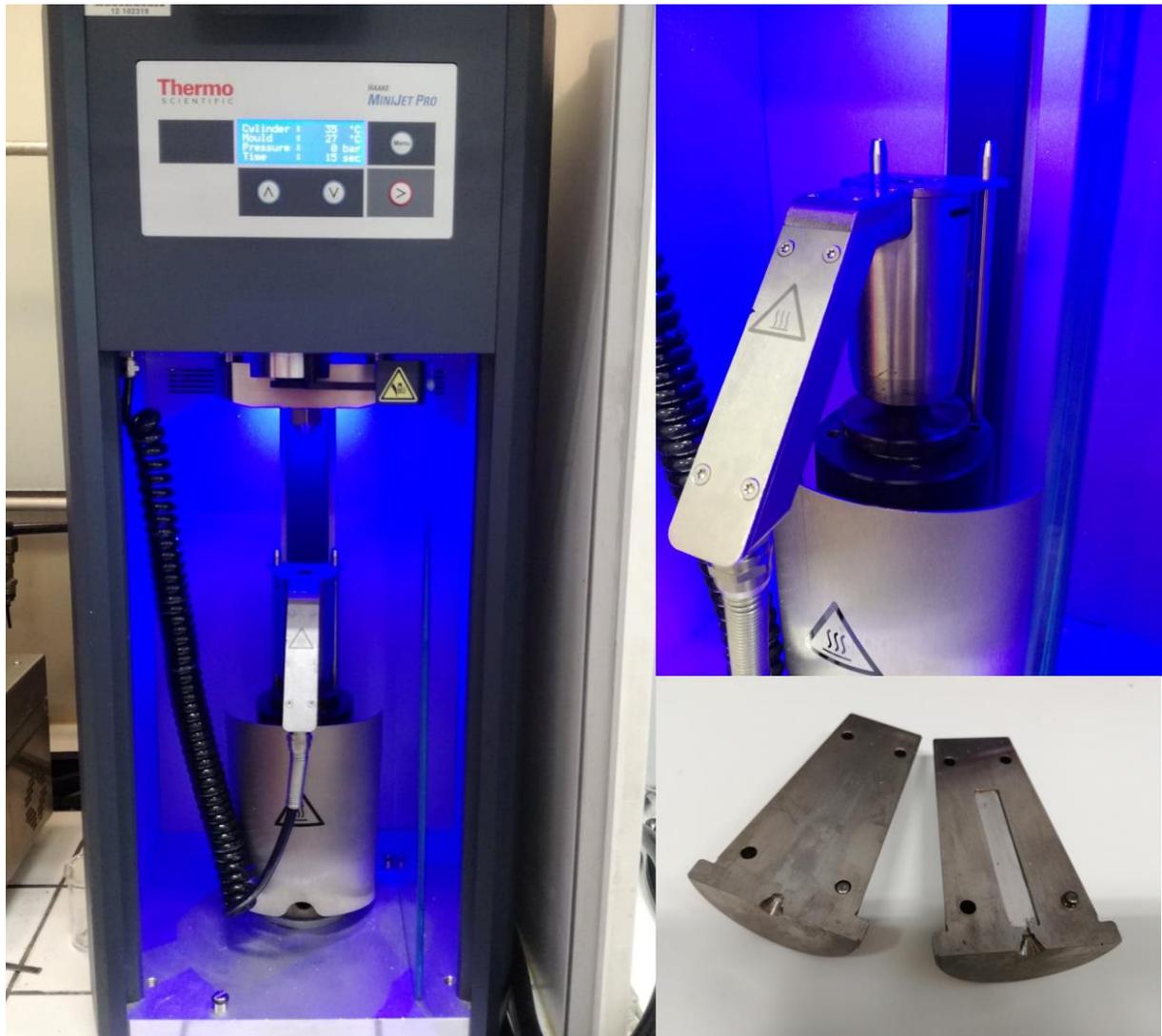
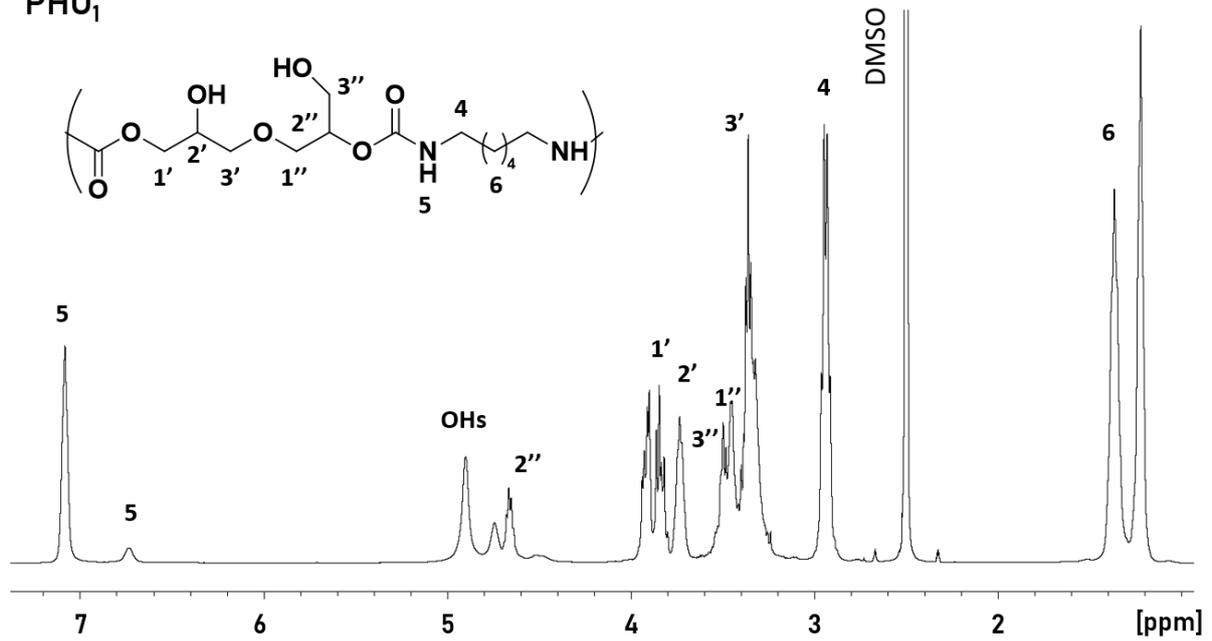
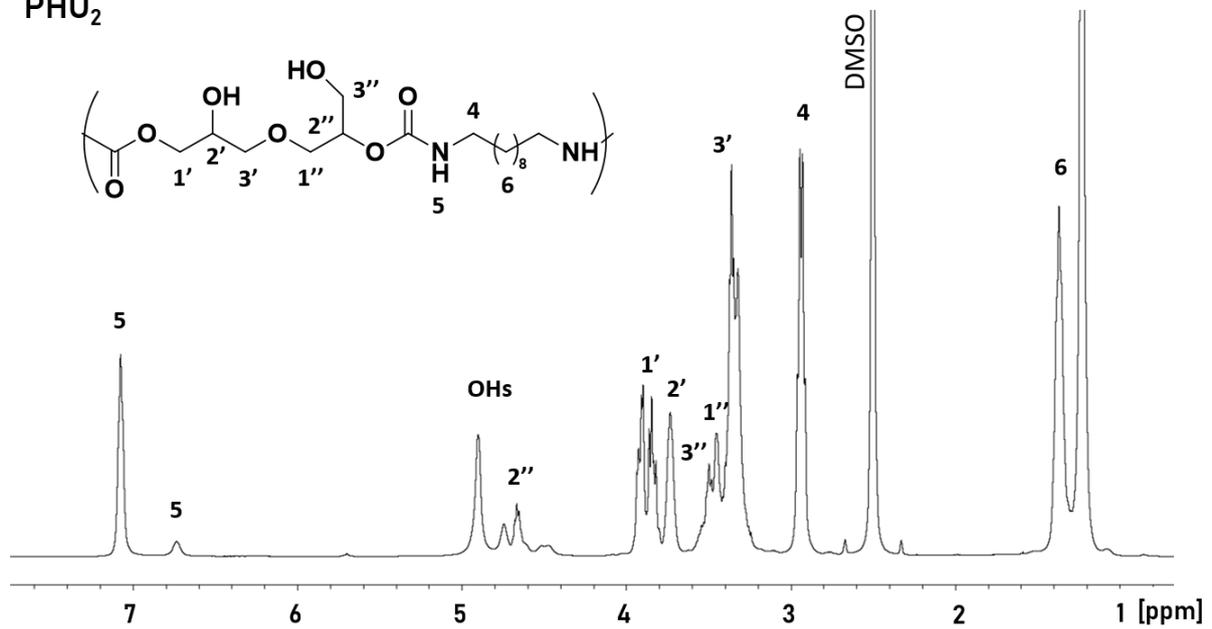


Figure A1.8 Photographie de la presse (gauche) du pistolet d'injection (haut, droite) ainsi que d'un moule ouvert pour barreau DMA (bas, droite)

Annexe A2. Caractérisation des PHUs synthétisés à partir du DGDC.

PHU₁Figure A2.1. Spectre RMN ¹H du PHU₁, dans le DMSO-d₆, 25 °C, 1024 scans.PHU₂Figure A2.2. Spectre RMN ¹H du PHU₂, dans le DMSO-d₆, 25 °C, 1024 scans.

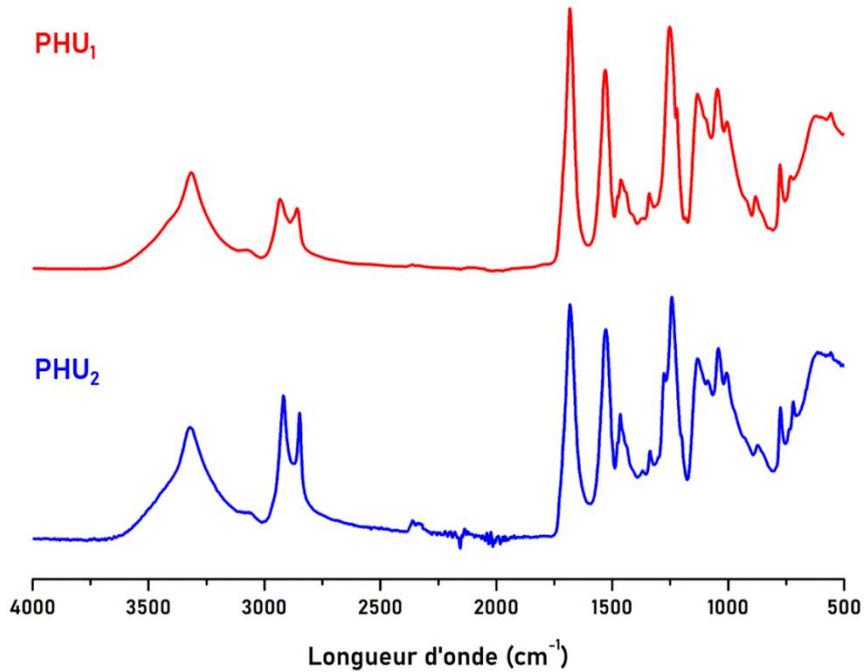


Figure A2.3. Superposition des spectres IRTF des PHU₁ et PHU₂ synthétisés en extrusion réactive à partir du DGDC.

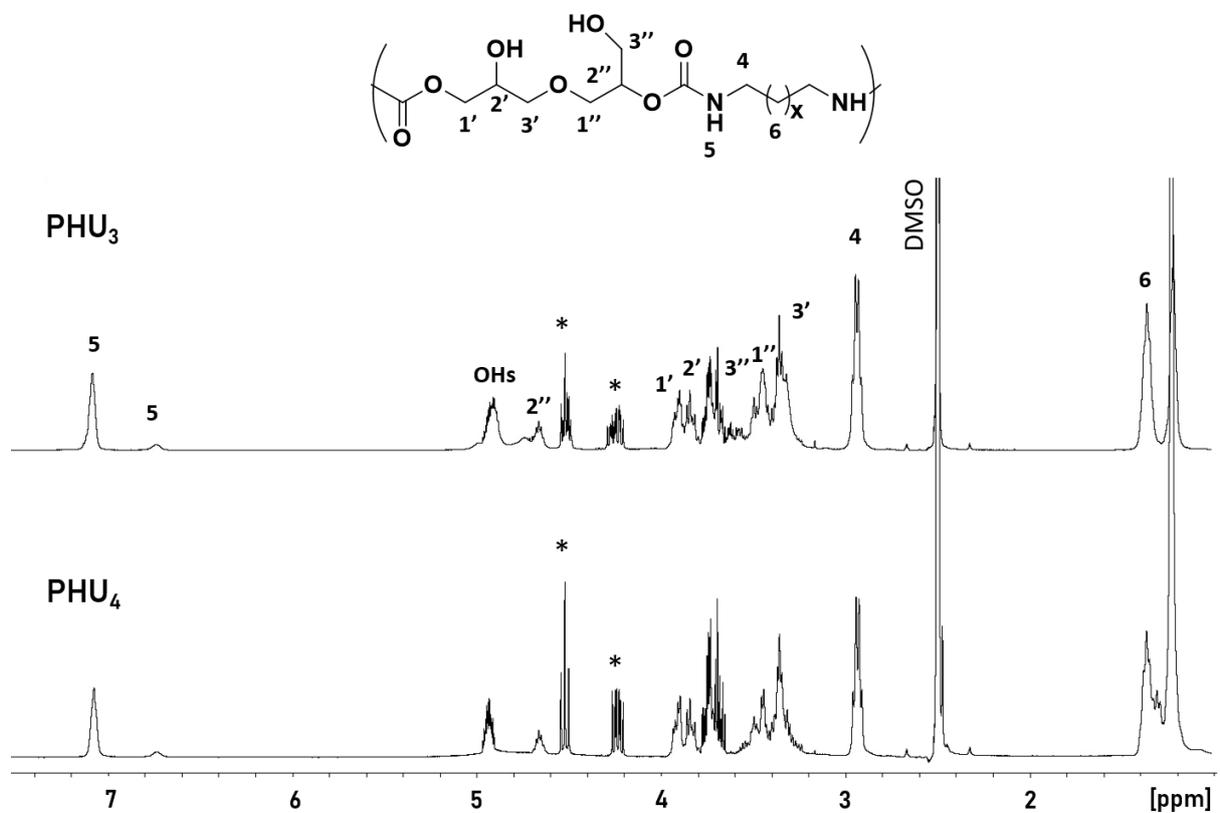


Figure A2.4. Superposition des spectres RMN ¹H des PHU₃ et PHU₄ synthétisés à partir du DGDC et de la 6DA et 10DA respectivement, par agitation magnétique.

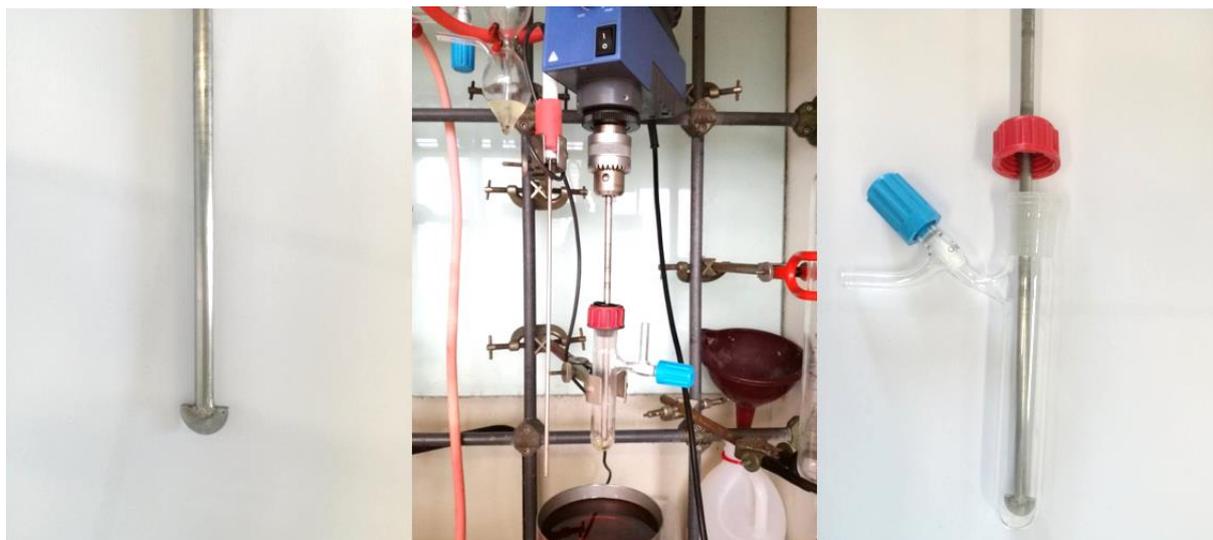
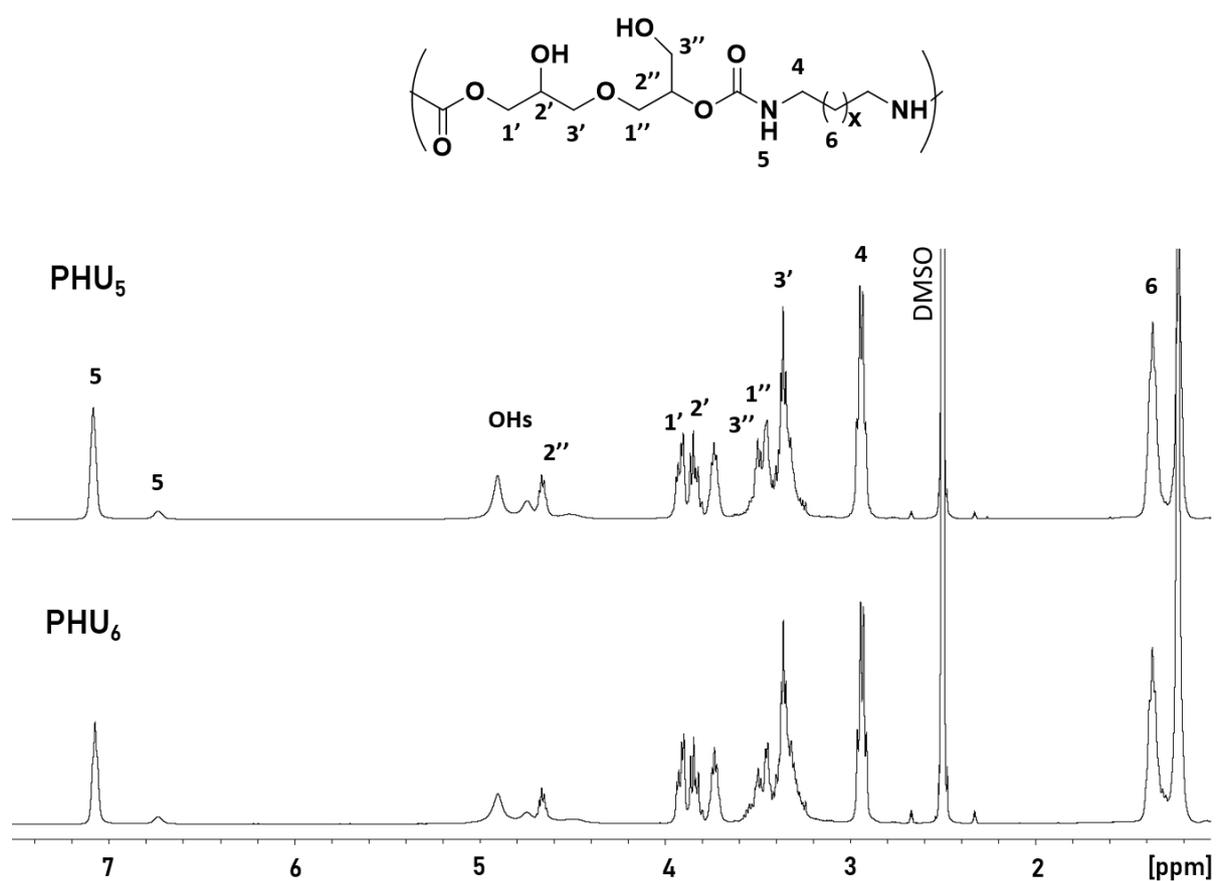


Figure A2.5. Dispositif de polymérisation par agitation mécanique par pale tournante.



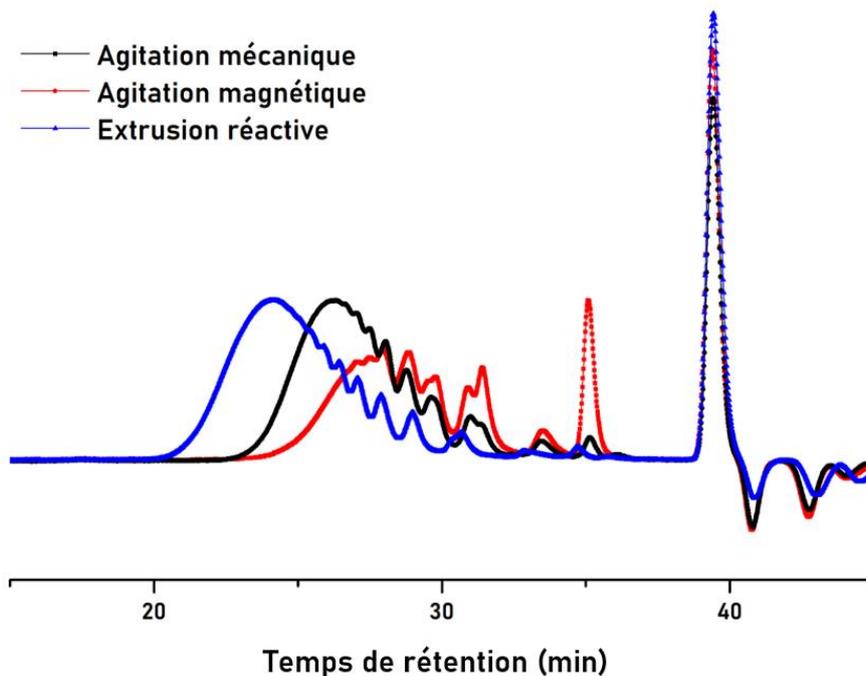


Figure A2.7. Chromatogrammes obtenus par analyse CES dans le DMF, 50 °C pour les PHU₂ (bleu), PHU₄ (rouge) et PHU₆ (noir) synthétisés à partir du DGDC et de la 6DA. Colonnes ASAHIPACK.

Annexe A3. Caractérisation des PHUs synthétisés à partir du Seb-bCC-ester.

a. PHUs synthétisés par le procédé d'extrusion réactive.

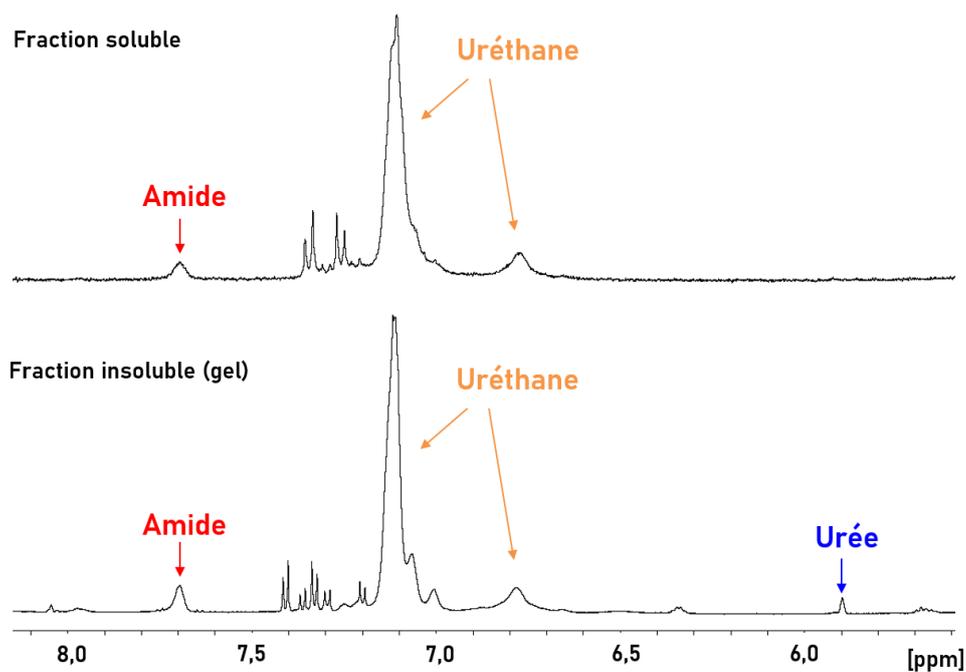


Figure A3.1. Comparaison des spectres obtenus en HR-MAS RMN à partir de la fraction insoluble du PHU₁₀ (haut) et à partir de la RMN¹H réalisée sur la fraction soluble du PHU₁₀ (bas).

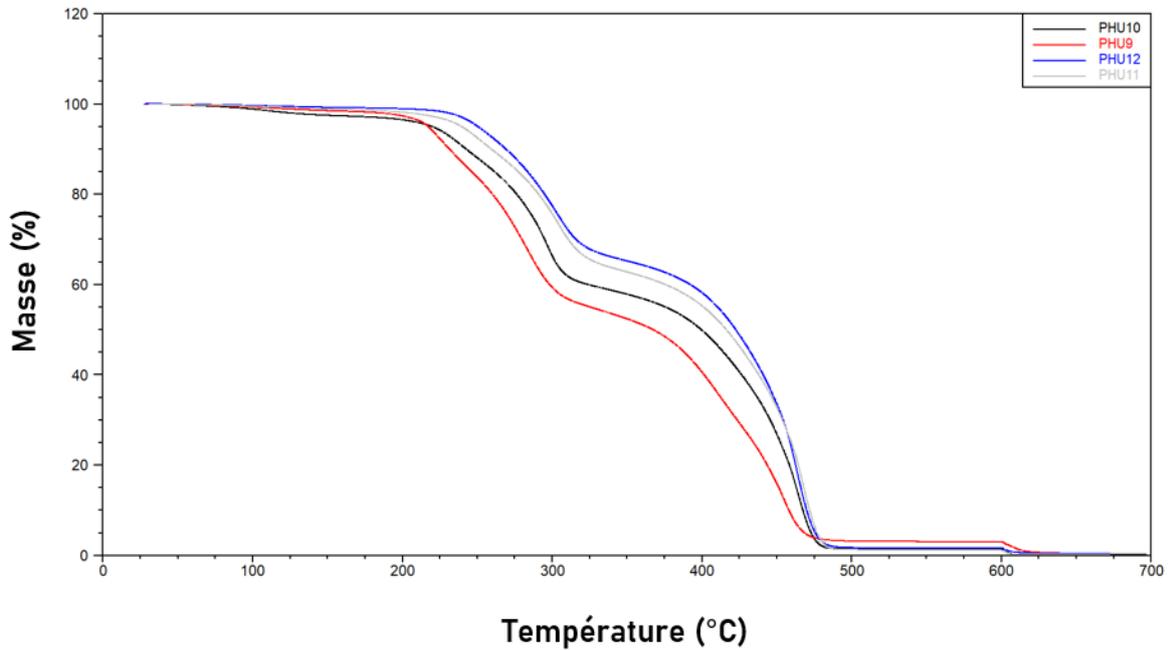


Figure A3.2. Superposition des pertes de masse obtenues par analyses ATG sur les PHUs₉₋₁₂, à 10 °C/min, sous N₂ de 25 °C à 600 °C et sous air de 600 °C à 700 °C.

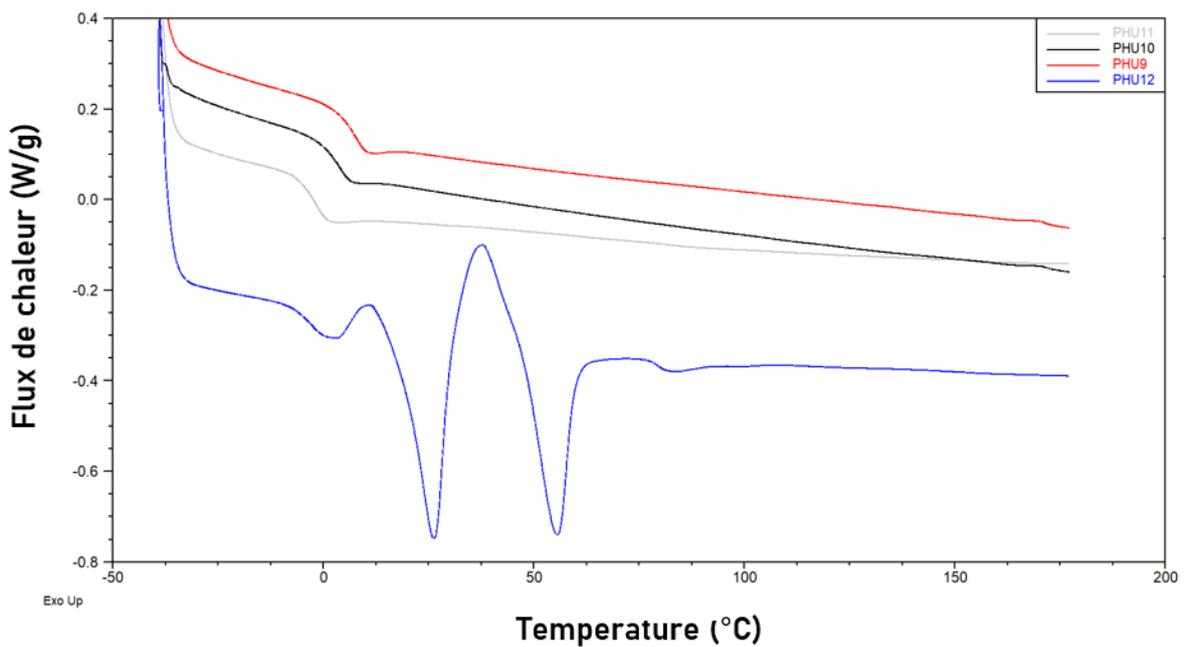


Figure A3.3. Superposition des analyses DSC des PHUs₉₋₁₂, second cycle de chauffe effectué à 10 °C/min de -40 °C à 180 °C.

b. PHUs synthétisés par agitation mécanique et magnétique.

Dans l'objectif de comparer l'extrusion réactive avec les moyens classiques d'homogénéisation, 4 PHUs ont été également synthétisés à partir du Seb-bCC-ester et des diamines 10DA et 6DA par agitation mécanique ou magnétique. Le détail des conditions de

synthèse ainsi que les propriétés thermiques associées sont rassemblées dans le tableau A3.1. Par ailleurs, les PHU₁₃, PHU₁₄, PHU₁₉ et PHU₂₀ ont pu être solubilisés dans des solvants organiques classiques, rendant possible leur analyse par SEC et RMN ¹H. Les résultats sont présentés en figure A3.4, A3.5, A3.7. Etant donné l'allure des chromatogrammes obtenus, à savoir l'étalement de la courbe sur toute la gamme de temps de rétention, les masses molaires n'ont pas été calculées. Ces valeurs, ajoutées aux valeurs de dispersité auraient été insignifiantes.

Tableau A3.1. PHUs synthétisés à partir du Seb-bCC-ester et des diamines 6DA et 10DA par agitation magnétique ou mécanique et propriétés thermiques associées.

PHU	Process	Diamine	Durée	T _g (°C)	T _{d5%} (°C)
13	Agitation magnétique	6DA	1 h	-10	235
14	Agitation mécanique	6DA	1 h	-3,0	242
19	Agitation magnétique	10DA	21 min	-3,3	Nd
20	Agitation mécanique	10DA	21 min	-3,3	246

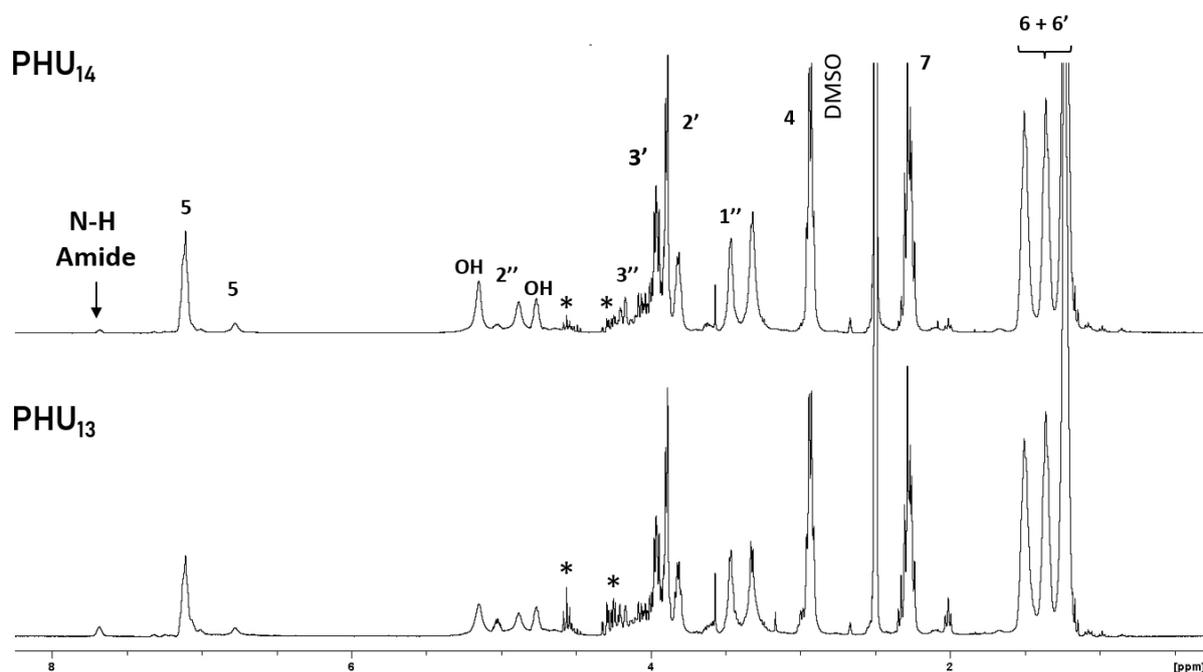
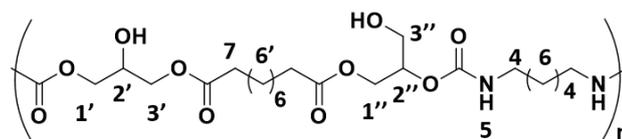


Figure A3.4. Superposition des spectres RMN ^1H des PHU₁₃ et PHU₁₄, synthétisés à partir du Seb-bCC-ester de la 6DA, respectivement par agitation magnétique et mécanique. *Carbonate cyclique résiduel. Ratio Amide/Uréthane/Urée - Conversion : 1.7/98.3/0 – 89.1 % (PHU₁₄), 5.9/94.1/0 - 76.5 % (PHU₁₃).

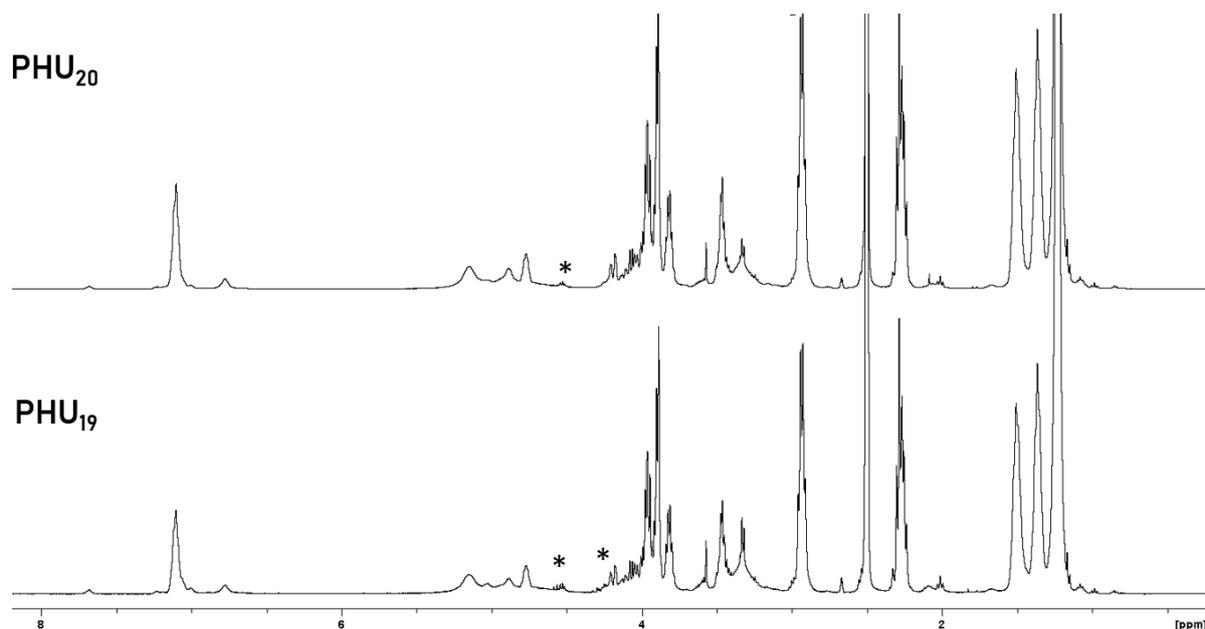


Figure A3.5. Superposition des spectres RMN ^1H des PHU₁₉ et PHU₂₀ synthétisés à partir du Seb-bCC-ester et de la 10DA respectivement par agitation magnétique et mécanique. *Carbonate cyclique résiduel. Ratio Amide/Uréthane/Urée - Conversion : 2.2/97.8/0 – 85.9 % (PHU₁₉), 1.7/98.3/0 – 90.0 %

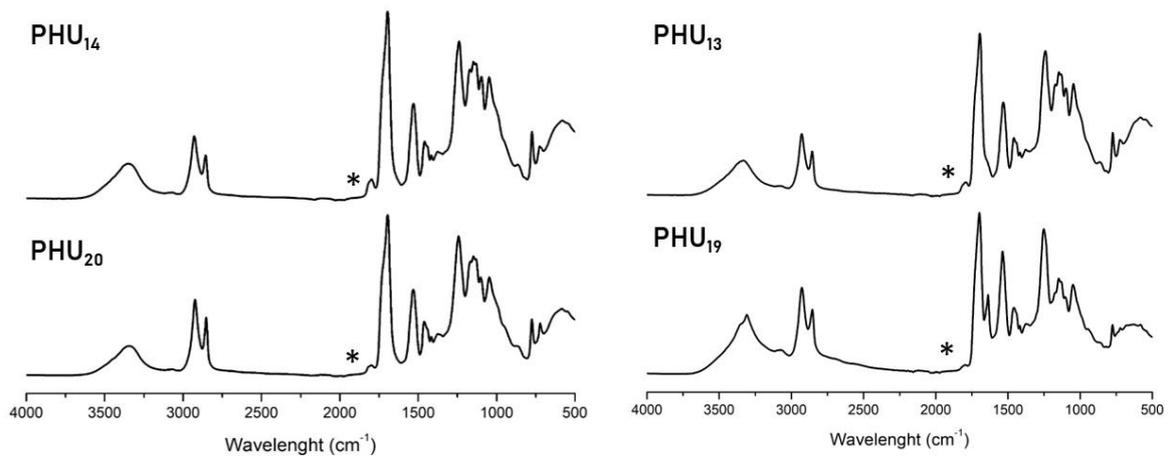


Figure A3.6. Spectres IRTF des PHU₂₀, PHU₁₄ PHU₁₃ et PHU₁₉.

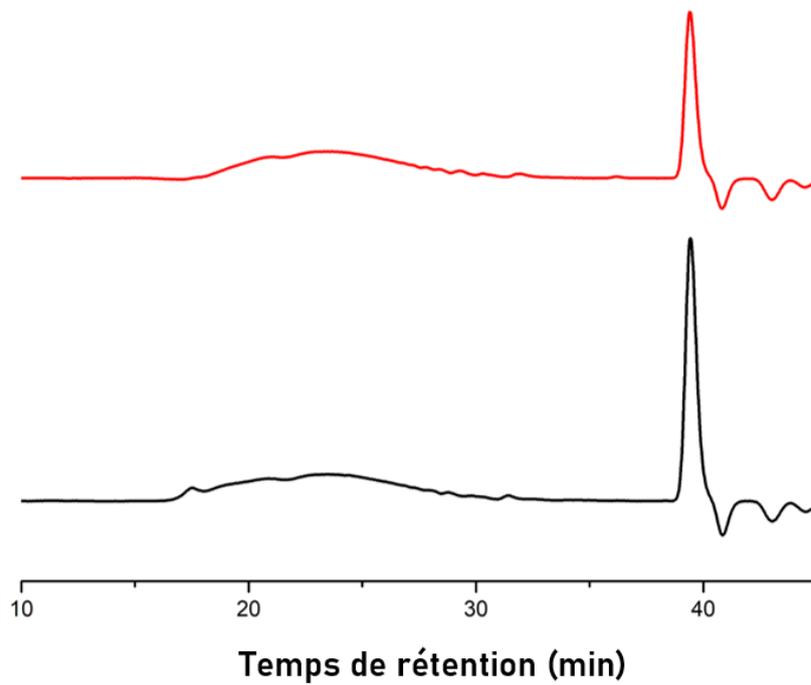
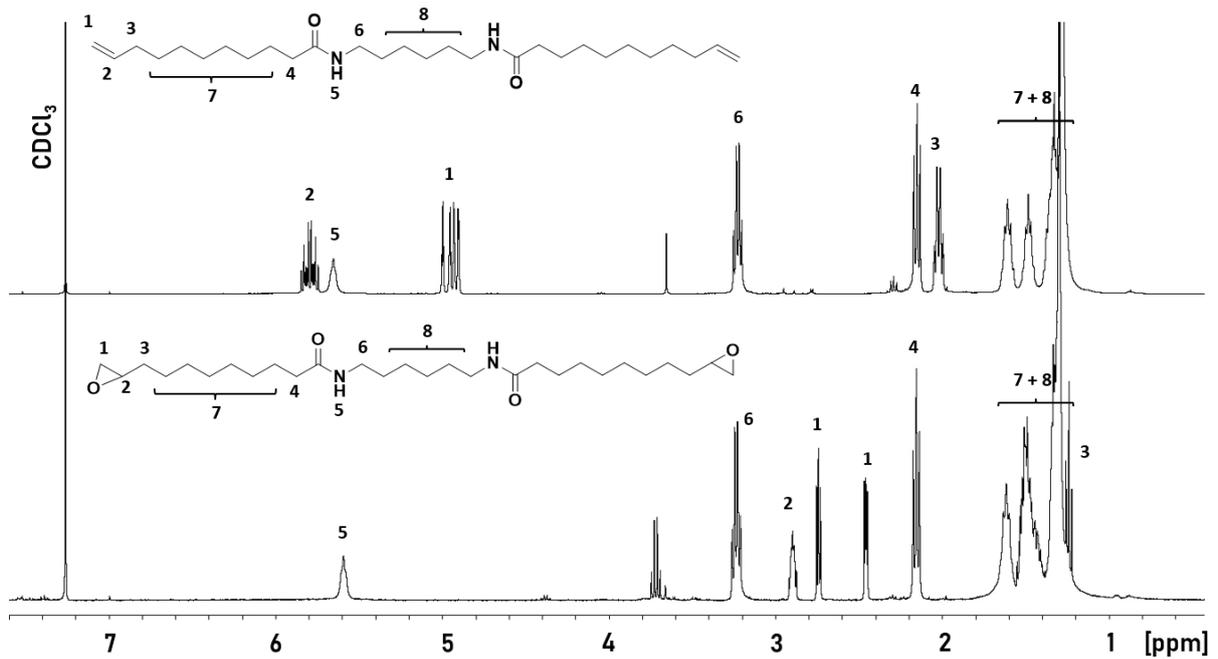
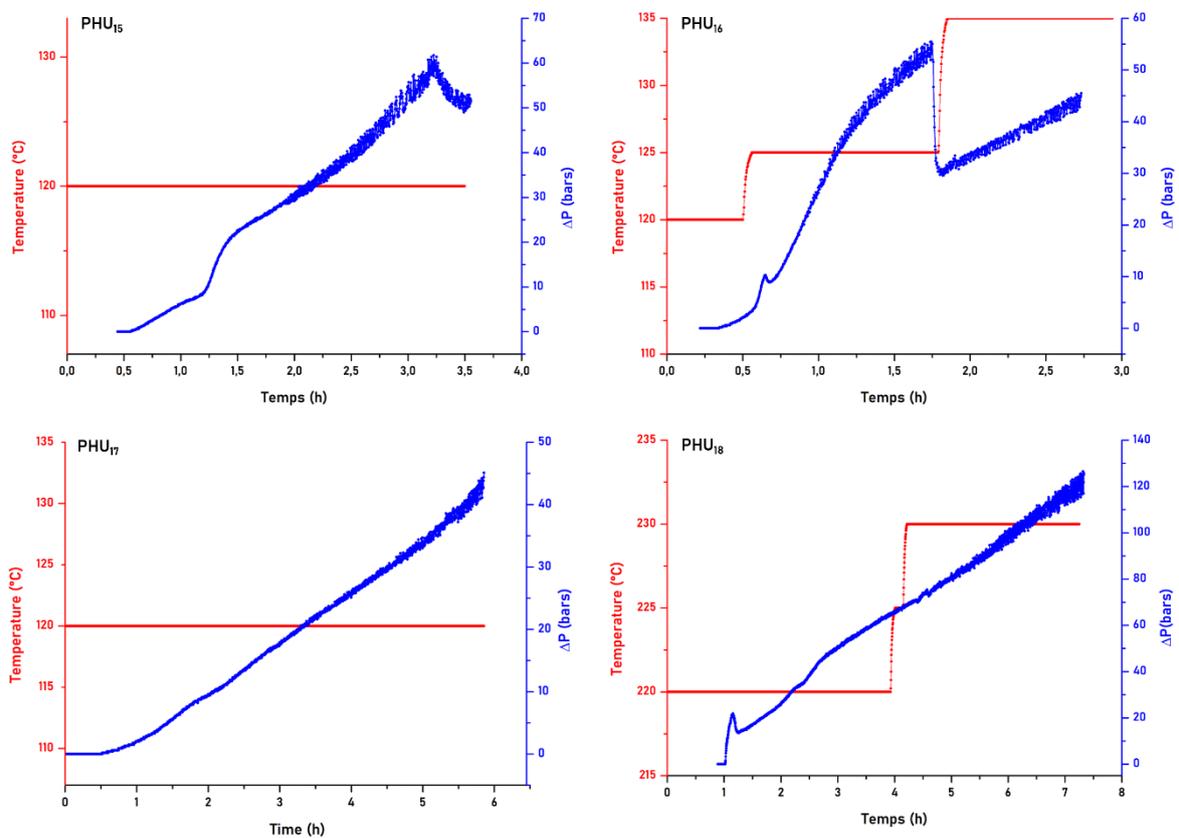


Figure A3.7. Chromatogrammes des PHU₁₄ (haut) et PHU₂₀ (bas).

Annexe A4. Caractérisation des PHUs synthétisés à partir de l'Und-6DA-bisCC.

Figure A4.1. Spectre RMN ^1H du Und-6DA (haut) ainsi que du Und-6DA-Epo (bas), dans le CDCl_3 à 25 °C.Figure A4.2. Evolution des pertes de charge en fonction du temps pour les PHUs₁₅₋₁₈ synthétisés en extrusion réactive à partir de l'Und-6DA-bisCC corrélées aux variations de températures du procédé.

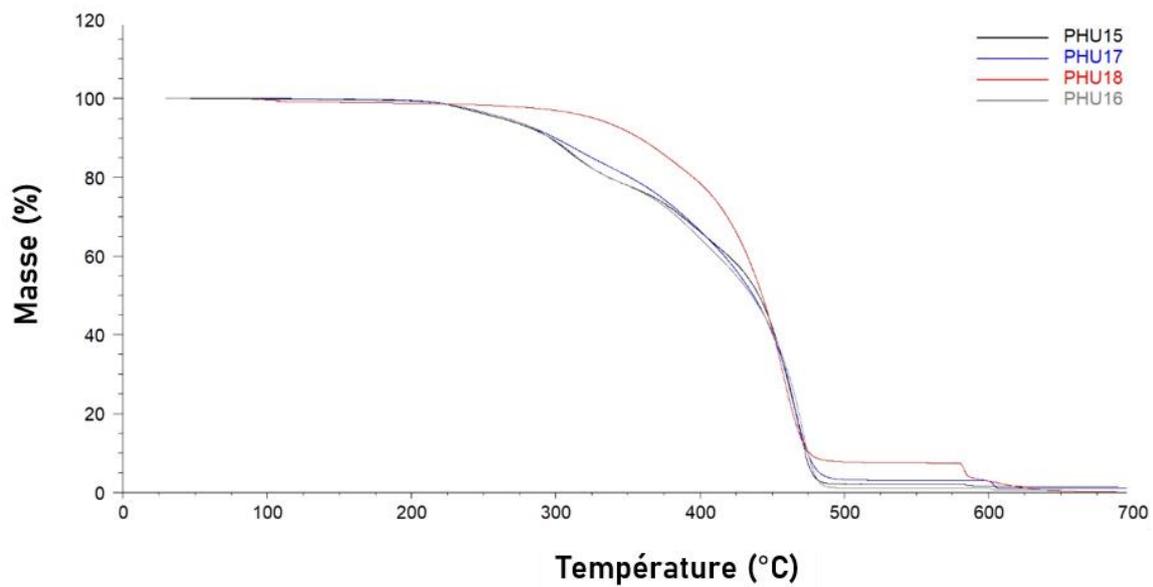


Figure A4.3. Superposition des pertes de masse associées aux PHUs₁₅₋₁₈, obtenues par analyses ATG réalisées à 10 °C/min, sous N₂ de 25 °C à 600 °C et sous air de 600 °C à 700 °C.

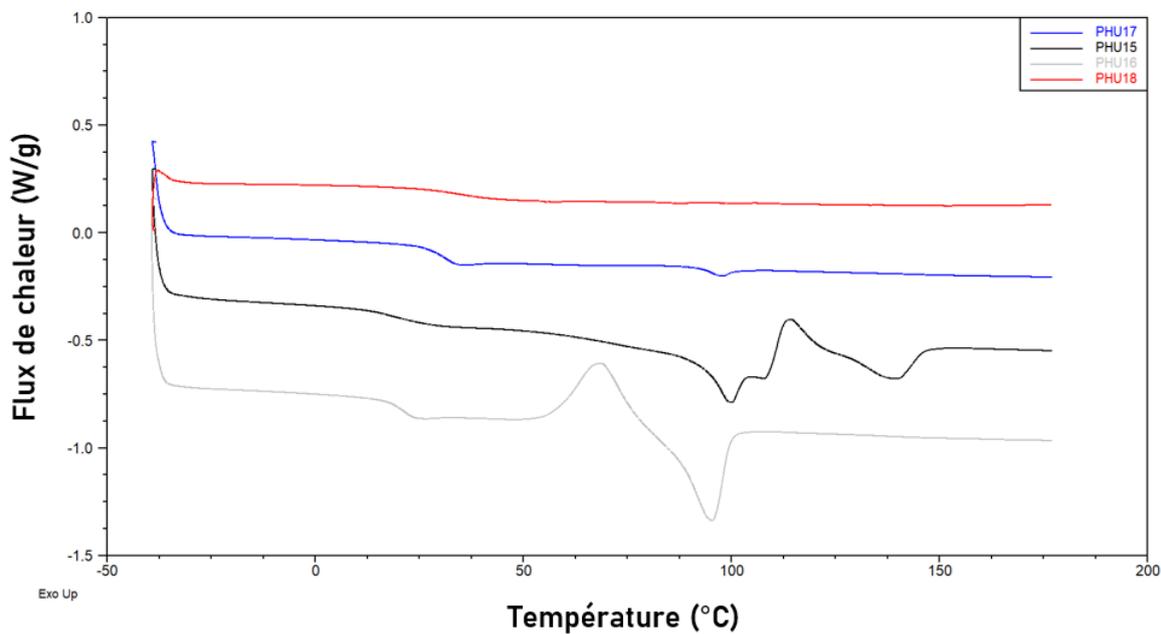


Figure A4.4. Superposition des thermogrammes obtenus par analyses DSC, second cycle de chauffe, correspondant aux PHUs₁₅₋₁₈.

Chapitre 3.

Étude de l'impact de la stéréochimie du glycérol sur les propriétés physicochimiques du dicarbonate de diglycérol et application à la synthèse de PHUs



Chapitre 3. Etude de l'impact de la stéréochimie du glycérol sur les propriétés physicochimiques du dicarbonate de diglycérol et application à la synthèse de PHUs

INTRODUCTION.....	155
1. Généralités sur la synthèse du DGDC	155
2. Sous-produits et purification	156
3. Etat de l'art de la synthèse du DGDC et son utilisation dans la synthèse de PHUs.....	157
4. Curiosités.....	159
5. Modification du protocole de purification	160
II. Caractérisation des deux formes cristallines	162
1. Caractérisation structurale	162
2. Propriétés thermiques et diagrammes de phase	168
III. Protocole de séparation	174
1. Recristallisation à froid.....	175
2. Méthode du « bon / mauvais » solvant	177
IV. Application à la synthèse de PHUs.....	179
1. Etude de la réactivité : réactions modèles.....	179
2. Synthèse de PHUs.....	180
CONCLUSION	184
REFERENCES	185
ANNEXES	186

INTRODUCTION

Parmi les trois monomères bis-carbonates employés dans le chapitre précédent lors des différentes synthèses de PHUs, a été présenté le DiCarbonate de Diglycérol, autrement nommé DGDC. La synthèse, ainsi que l'utilisation du DGDC en tant que monomère pour l'élaboration de PHUs ont été évoquées dans plusieurs exemples de la littérature.¹⁻⁷ Toutefois, certains détails ont attiré notre attention quant à la synthèse de ce dérivé, et en particulier au cours de sa purification et caractérisation, comparativement aux exemples mentionnés dans la littérature.

1. Généralités sur la synthèse du DGDC

Le DiCarbonate de Diglycérol (DGDC), est un bis carbonate cyclique activé par une fonction éther située en position beta des deux cycles carbonate. Le DGDC est communément synthétisé à partir du Diglycérol, en une seule étape comportant généralement un catalyseur et en présence de carbonate de diméthyle (DMC), employé à la fois comme solvant et réactif (Figure 1).

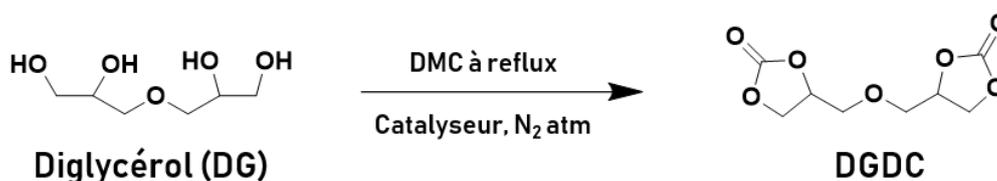


Figure 1. Schéma général de synthèse du DGDC

La synthèse du DGDC s'inscrit par ailleurs dans une démarche de chimie verte ainsi que dans une logique de valorisation de la biomasse végétale. En effet, le glycérol, précurseur du diglycérol, est un sous-produit du processus de transformation des huiles végétales ; par transestérification, celles-ci sont transformées en esters d'acide gras (de méthyle ou d'éthyle), communément appelé « Biodiésel », processus qui s'accompagne de la formation de glycérol. La production de biodiésel est en constante augmentation à l'échelle mondiale (+2,5 % par an), et génère du glycérol à hauteur d'environ 10 % en masse.⁸ Par ailleurs, le glycérol est communément utilisé dans l'industrie cosmétique ou agro-alimentaire. Toutefois, les marchés actuels concernés sont déjà saturés ; la demande n'augmente pas tandis que la production, elle, continue de croître. Cette tendance entraîne ainsi une chute des prix du glycérol, mettant ainsi en péril l'économie autour de la valorisation des huiles végétales et des procédés qui en dépendent ; apparaît ici donc le réel intérêt d'utiliser et de valoriser le glycérol.^{8,9}

Concernant les catalyseurs employés pour la synthèse du DGDC à partir du diglycérol, la littérature rapporte l'utilisation de La_2O_3 ,² NaMeO ^{3,6} ou encore de K_2CO_3 .⁷ En général, le protocole expérimental comprend un montage à reflux et la température de réaction est établie au-dessus du point d'ébullition du carbonate de diméthyle (90 °C). Le DMC, à la fois réactif et solvant, est introduit en excès, entre de 2 et 15 équivalents.

2. Sous-produits et purification

L'étape de purification du DGDC est très importante. En effet, le diglycérol initial n'est pas un composé complètement pur ; il contient différents isomères de constitution, nommés généralement isomère α - α , isomère α - β ou isomère β - β . (Figure 2) De plus, chacun de ces isomères de constitution possède deux carbones asymétriques multipliant encore le nombre d'isomères présents.

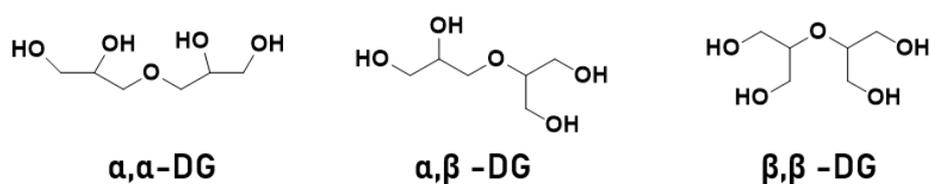


Figure 2. Composition hypothétique du diglycérol commercial

Seul l'isomère α - α va pouvoir donner le DGDC. Considérant cela, ajouté au fait que la cyclisation peut parfois être incomplète, une multitude de sous-produits peut se former durant cette synthèse. Un panel représentatif de ces différents composés est présenté en Figure 3 ci-dessous.

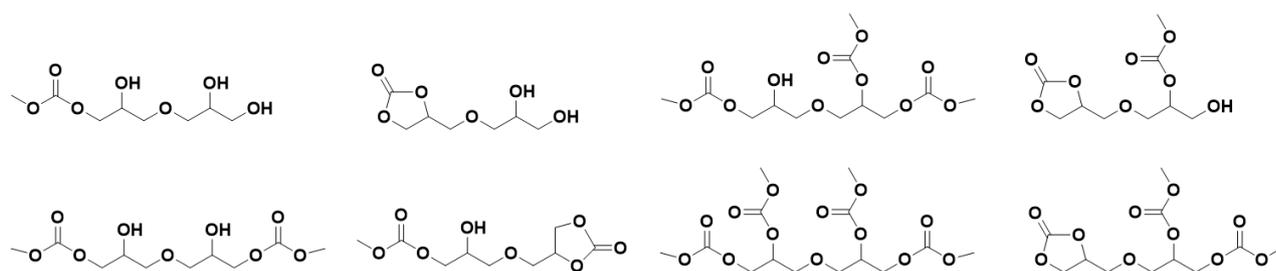


Figure 3. Différents sous-produits possiblement formés lors de la synthèse du DGDC par réaction du diglycérol avec le diméthyl carbonate.

L'étape de purification débute généralement par une filtration ayant pour objectif de retirer le catalyseur, suivie d'une concentration par évaporation afin de retirer le DMC. Par la suite, le DGDC est récupéré par précipitation ou recristallisation soit dans l'acétate d'éthyle⁷, soit dans le méthanol.^{1,3}

Communément, l'étape de purification est suivie d'une étape de séchage et le DGDC est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche, comme l'illustre la photographie présentée en Figure 4 ci-dessous.



Figure 4. DGDC classiquement obtenu sous la forme d'une poudre blanche.

3. État de l'art de la synthèse du DGDC et son utilisation dans la synthèse de PHUs

Historiquement, la première synthèse du dicarbonate de diglycérol a été rapportée en 1984 par G.Rokicki et Witol Kuran, et repose sur une méthode différente de celle précédemment décrite, à savoir par carbonatation de l'éther diglycidique. Après lavage à l'eau, un point de fusion de 62-63 °C est relevé par les auteurs.⁵

En 2015, Tryznowski *et al.* et Van Velthoven *et al.* décrivent séparément la synthèse de ce monomère en une seule étape, à partir du diglycérol, et son emploi pour la synthèse de PHUs.^{6,7} Après 24 h de synthèse à 70 °C suivie d'une distillation à 65 °C pendant 6 h, Tryznowski *et al.* obtiennent un DGDC avec une température de fusion de 65,9 °C après recristallisation dans l'acétate d'éthyle. Ce bisCC est ensuite polymérisé avec différentes diamines. Les PHUs obtenus se caractérisent par une gamme de T_g s allant de -20 à 38 °C et des stabilités thermiques de 260 °C à 335 °C. Van Velthoven *et al.* récupèrent, eux, le DGDC par précipitation dans l'eau. Ce dernier présente alors une fusion à 64,8 °C. Polymérisé en masse avec différentes diamines, ce monomère donne, après 5 h de réaction, des PHUs avec des T_g s allant de -7 à 66 °C, ainsi que des masses molaires de 4100 à 9400 g/mol.

Plus récemment, dans le cadre de la thèse d'Océane Lamarzelle, soutenue en 2016, notre équipe a aussi étudié la synthèse de ce biscarbonate ainsi que sa polymérisation.¹⁰ Obtenu après 48 h de réaction à 110 °C et purifié par recristallisation dans le méthanol à -80 °C, le DGDC a été obtenu avec un rendement de 46 % et une température de fusion de 73 °C. Ce biscarbonate a ensuite été employé pour la synthèse de différents PHUs.

Faisant suite à ces résultats, et comme explicité dans le chapitre précédent, le DGDC ainsi synthétisé a aussi été employé comme co-monomère pour la synthèse de différents PHUs durant ces travaux de thèse.

En 2018, Bossion *et al.* ont aussi travaillé avec ce bisCC, en étudiant sa polymérisation avec la *Jeffamine ED-2003* ainsi que la 12DA, en évaluant l'influence de différents catalyseurs comme le TBD, l'APTS, ou encore le DBU. Les auteurs ont démontré qu'en présence de TBD, à 120 °C et après 10 h de réaction, une quantité non négligeable d'urée était formée.³ A nouveau ici, le DGDC a été synthétisé à partir du diglycérol et purifié par recristallisation dans le MeOH à -80 °C.

Très récemment, l'équipe de Mülhaupt a aussi rapporté la synthèse du DGDC, cette fois-ci selon la voie initialement proposée par Rockiki *et al.*, à savoir en partant du bis-époxyde correspondant. Le DGDC est ensuite récupéré par précipitation à -20 °C *via* un mélange comprenant 50 ml acétone pour 40 ml d'éther diéthylique. Un rendement de 70 % est obtenu et le DGDC présente une température de fusion de 74 °C. Les auteurs soulignent ainsi, de façon légitime, une température de fusion plus élevée que celles jusqu'ici mentionnées dans la littérature. Les paramètres principaux des différents protocoles décrits dans la littérature pour la synthèse du DGDC ainsi que les résultats correspondants, notamment en termes de température de fusion sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1. Résumé des conditions expérimentales recensées dans la littérature, pour la synthèse du DGDC et différents points de fusion identifiés. Méthode 1 : Passage par le bis-Epoxyde. Méthode 2 : Diglycérol comme réactif initial.

Méthode	Catalyseur	T (°C)	Rendement	Eq DMC	Purification	T _m	Référence
1	KI + 18-crown-6	85-90 °C	97 %	NA	Lavage à l'eau	Nm	Rockiki
2	K ₂ CO ₃	70 °C – 24 h Distillation à 65 °C 6 h	79 %	6	Filtration Lavage avec DMC Evaporation recristallisation dans l'acétate d'éthyle	65.9	Tryznowski
2	NaMeO	20 – 80 °C	44 %	2	Evaporation Addition d'eau ; Séchage avec P ₂ O ₅ .	64,8	Van Velthoven
2	NaMeO	48 h reflux	39 %	10	Filtration Evaporation du DMC Recristallisation dans le méthanol à -80 °C	NM	Bossion

2	La ₂ O ₃	90 °C	90 %	15	Filtration Evaporation du DMC Recristallisation dans le MeOH	NM	Solvay
2	La ₂ O ₃	110 °C 48 h reflux	46 %	15	Recristallisation dans le méthanol à -80 °C	73 °C	Lamarzelle
2	NaMeO	48 h reflux	40 %	5	Recristallisation dans le méthanol à -80 °C	62 – 65 °C	Chapitre 2
1	mCPBA- TBaBr	RT/120 °C	70 %	NA	Recristallisation Acétone / Et ₂ O, -20 °C	74 °C	Mülhaupt

Nm : Non mentionné. NA : Non applicable.

4. Curiosités

En comparant l'ensemble des articles relatant de la synthèse du DGDC dans la littérature, deux points ont attiré notre attention. Premièrement, lorsque l'on regarde les spectres RMN du proton correspondant au DGDC après purification dans chacun des articles précédemment cités, ainsi que dans le travail présenté dans le chapitre 2, une même singularité est observable dans chacun des cas au niveau du pic entre 3.6 et 3.8 ppm. En effet, ce pic présente une dissymétrie inattendue pour une molécule parfaitement symétrique qu'est le DGDC, comme l'illustre la Figure 5.

Par ailleurs, la comparaison des valeurs de température de fusion observée dans la littérature, soulève un autre aspect surprenant. En effet, ces températures vont de 62 °C à 74 °C, ce qui représente un écart non négligeable.

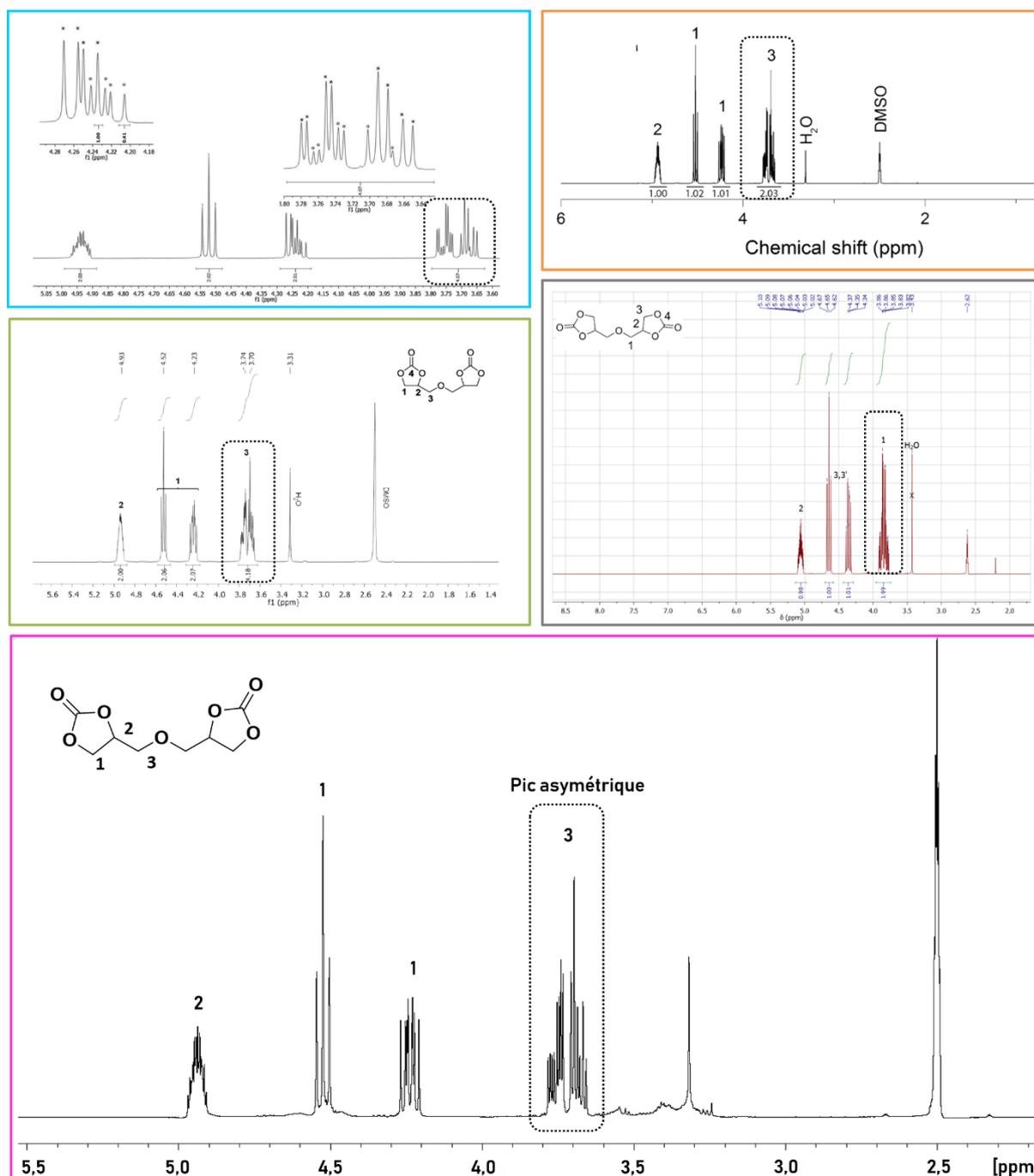


Figure 5. Spectres RMN ^1H du DGDC présentés dans différentes publications. Tryznowski *et al.*, (Cadre bleu) Van Velthoven *et al.* (Cadre Orange), Lamarzelle (Cadre vert) Schimpf *et al.* (Cadre Gris) ainsi que le spectre présenté dans le chapitre 2 de cette thèse (Cadre rose). La zone entourée en pointillés noirs représente le pic asymétrique.

5. Modification du protocole de purification

Dans l'objectif de comprendre l'origine de ces différences, et soupçonnant initialement un problème de pureté, le protocole de cristallisation proposé par l'équipe de Mülhaupt a été appliqué au brut réactionnel obtenu par synthèse du DGDC. Ainsi, après 48 h de synthèse sous reflux à 110 °C, le mélange récupéré après filtration du catalyseur et évaporation du

DMC a été introduit dans un mélange acétone/Et₂O. Après une étape de filtration (papier filtre), le mélange est ensuite placé à -20 °C pendant 96 h. Étonnamment, deux types de cristaux sont apparus dans le flacon : certains sont en forme d'aiguilles de couleur blanches et d'autres sous forme de cristaux carrés, transparents et incolores (illustration en Figure 6).

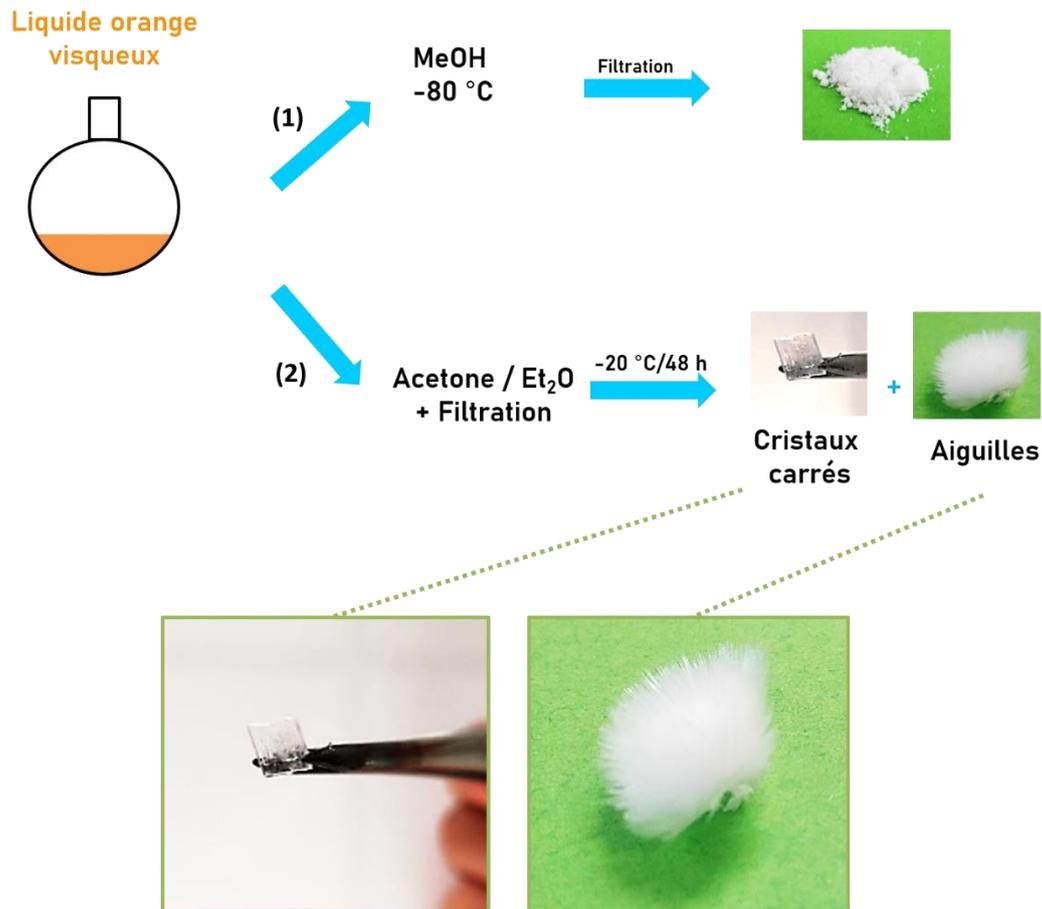


Figure 6. (1) Protocole de purification classique utilisé précédemment. (2) Protocole proposé par Mulhaupt *et al.*² Photographies des deux formes cristallines de DGDC observées après recristallisation à -20 °C dans un mélange acétone/Et₂O. Gauche : Forme « Cristaux carrés ». Droite : forme « aiguilles ».

La suite de ce chapitre présentera de fait, l'étude et la caractérisation de ces deux espèces cristallines ainsi que leur impact sur la synthèse et les propriétés des PHUs.

II. Caractérisation des deux formes cristallines

Après une séparation effectuée de façon manuelle, les deux différentes formes cristallines obtenues conjointement dans le flacon ont été caractérisées, dans un premier temps du point de vue de leur structure puis, dans un second temps, sur le plan de leurs propriétés thermiques. Les deux formes cristallines « aiguilles » et « cristaux carrés » seront, dans tous les cas, comparées à la forme « poudre » classiquement obtenue jusqu'alors.

1. Caractérisation structurale

Dans un premier temps, des analyses RMN ont été conduites sur chacun des composés, dans le DMSO-d₆, à température ambiante. De ces premières caractérisations émanent les premières différences notables entre les deux formes cristallines et la poudre, comme l'illustre

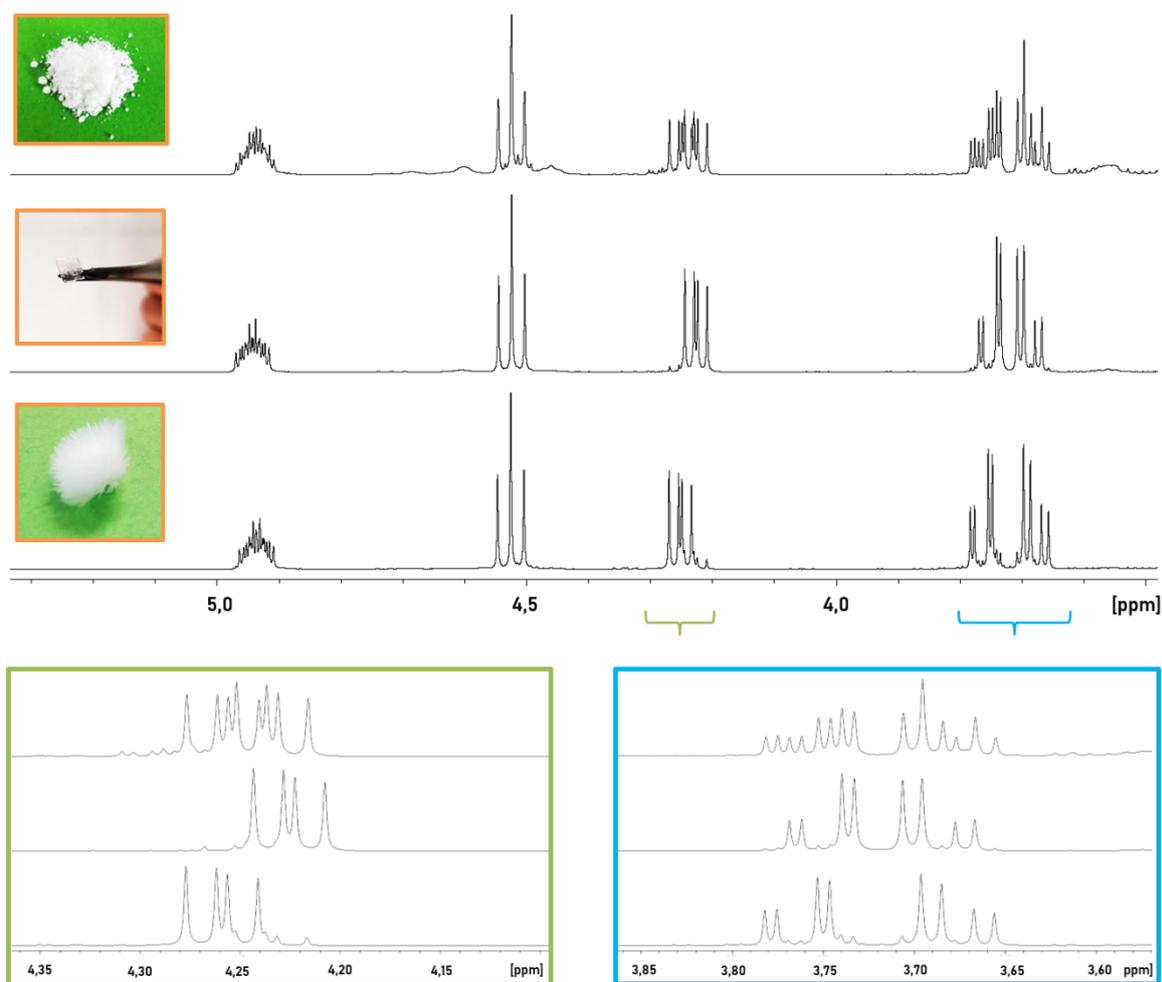


Figure 7. Superposition des spectres RMN du proton du DGDC, forme poudre (haut), forme cristaux carrés (milieu) et forme aiguilles (bas). Zoom entre 4,18 et 4,32 ppm (gauche) et zoom entre 3,65 et 3,8 ppm (droite)

la Figure 7. Ces différences concernent les pics dont les déplacements chimiques sont compris entre 4,2 et 4,3 ppm ainsi que ceux entre 3,6 et 3,8 ppm, visibles respectivement sous la forme d'un simple doublet de doublet ainsi que d'un double doublet de doublet, dans les formes aiguilles et cristaux carrés. Comparativement à la poudre, ces pics correspondant aux aiguilles ainsi qu'aux cristaux carrés semblent complémentaires ; la poudre contient en effet un mélange des deux formes cristallines proche de l'équimolarité. Par intégration de 5 signaux propres aux cristaux et aux aiguilles sur le spectre RMN de la poudre, celle-ci semble constituée d'un ratio 49,92 %/50,08 % \pm 1,3 % de cristaux et d'aiguilles, respectivement (moyenne calculée sur 3 échantillons).

De plus, l'analyse par spectroscopie infrarouge des différentes structures (annexe 1, figure A1) démontre une totale similarité dans les bandes d'absorption pour chacune des formes cristallines ainsi que pour la poudre, confirmant qu'il s'agit bien du même composé.

Parallèlement, exactement les mêmes conclusions peuvent être tirées des analyses RMN ^{13}C ; pour les signaux correspondant au carbone numéroté 4 (carbonyle) ainsi qu'aux carbones 1 et 2, un double pic est visible sur le spectre de la poudre, contre un seul pour chacune des formes cristallines (confirmé dans la Figure 8). A nouveau, les pics des deux cristaux sont complémentaires avec ceux observés dans la poudre. A ce stade, une hypothèse est émise pour expliquer ce phénomène ; la molécule de DGDC comportant deux carbones asymétriques, il se pourrait que les deux formes cristallines soient en réalité deux énantiomères de cette même molécule. Pour rappel, un carbone asymétrique peut adopter deux configurations couramment dénommées R et S, selon l'ordre dans lequel sont disposés les différents substituants. Ainsi, une molécule comportant n carbones asymétriques peut donner 2^n , soit $2^2=4$ énantiomères différents dans notre cas. Le DGDC étant une molécule parfaitement symétrique, ces énantiomères seront identiques deux à deux.

En parallèle, les formes Aiguilles et Cristaux carrés ont été analysés en spectrométrie de masse, par la méthode ESI (ionisation par électrospray). Les spectres correspondants sont disponibles en annexe A1, figure A1.2. La masse théorique calculées dans la matrice avec adduit au sodium était de 241,03187 g/mol et les masses effectivement déterminées sont de 241,03143 g/mol et 241,03149 g/mol pour les aiguilles et les cristaux respectivement, soit un écart inférieur à 5 ppm. Ces analyses confirment ainsi l'exactitude de la structure du DGDC, que ce soit dans la forme aiguilles ou dans la forme cristaux carrés.

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur la structure et l'organisation tridimensionnelle au sein de ces deux types de cristaux et infirmer ou confirmer l'hypothèse

précédemment formulée, des analyses DRX monocristal ont été effectuées. La figure 9 rassemble les résultats obtenus. Ces analyses ont permis de confirmer que les deux formes cristallines du DGDC correspondent en réalité à deux mailles cristallines distinctes. Les cristaux carrés sont en effet organisés selon une maille orthorhombique du groupe d'espace $Pbca$. Par définition de la maille orthorhombique, les trois angles sont égaux à 90° . La forme aiguilles, quant à elle, s'organise en maille monoclinique, du groupe d'espace $P2_1/c$. Cette maille est légèrement inclinée comparativement à la maille orthorhombique ; cette fois-ci, un des angles n'est plus égal à 90° .

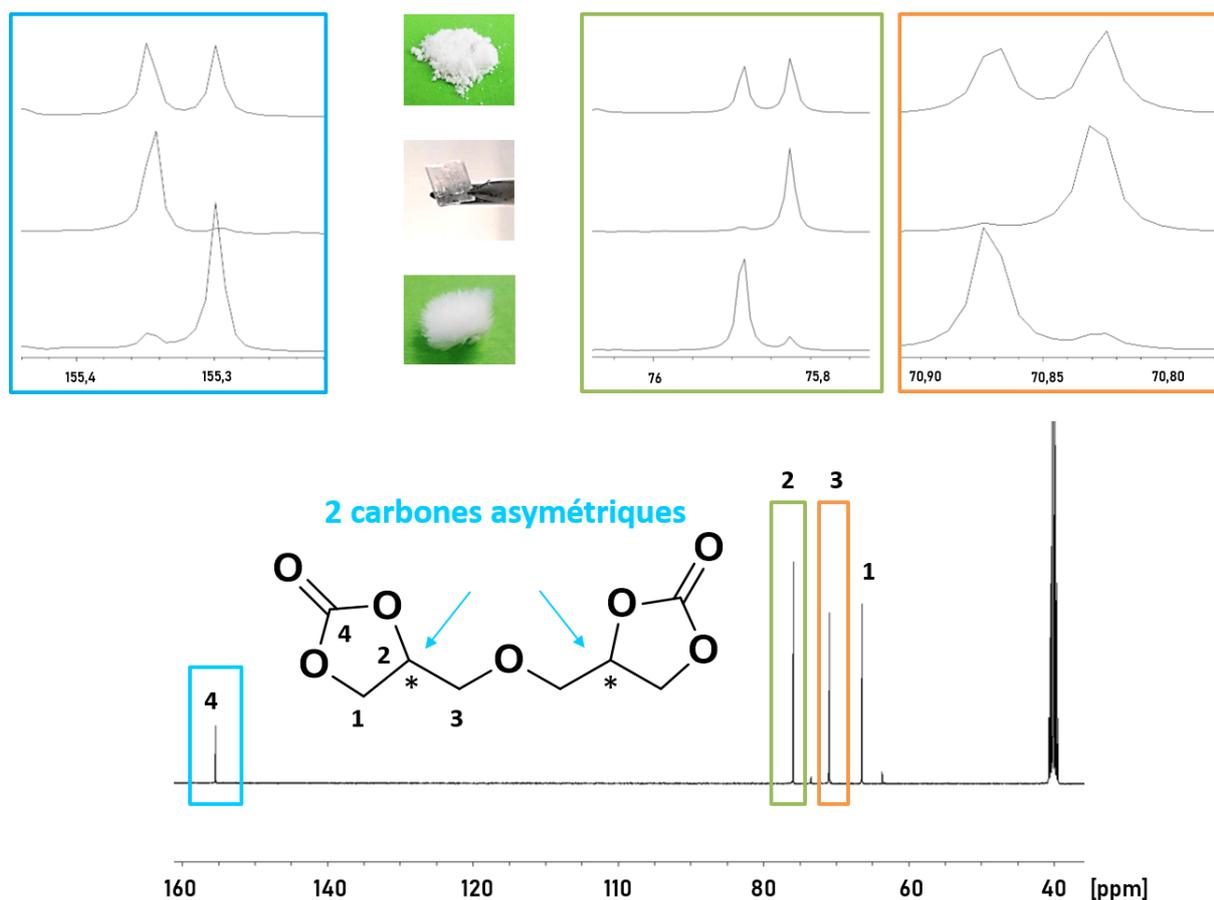


Figure 8. Superposition des spectres RMN ^{13}C du DGDC forme poudre (haut), forme cristaux carrés (milieu) et forme aiguilles (bas). Zoom entre 166,22 et 166,42 ppm (gauche), zoom entre 75,8 et 76 ppm (milieu) et zoom entre 70,8 et 70,9 ppm (bas)

Finalement, l'obtention de ces différents paramètres a permis de représenter, via le logiciel Mercury[®], les structures correspondantes en 3D (Figure 9). Dans la structure organisée en maille orthorhombique, c'est à dire dans le cas des cristaux carrés, les deux cycles des carbonates sont disposés dans des sens opposés, c'est-à-dire qu'ils sont chacun de part et d'autre du plan qui passe par la liaison éther (CH_2-O-CH_2), démontrant ainsi qu'il s'agit des énantiomères R,R et S,S. Au contraire, dans le cas de la maille monoclinique, les deux cycles sont du même côté du plan qui passe par le pont éther, confirmant qu'ils s'agit des

énantiomères R,S et S,R. Ces résultats confirment donc la théorie précédemment émise au sujet des énantiomères. Par ailleurs, si la structure R,R/S,S avait d'ores et déjà été identifiée dans la littérature⁷, les énantiomères R,S et S,R, n'avait jusqu'à lors jamais été isolés et caractérisés.

De plus, les analyses DRX ont permis d'obtenir les valeurs des angles dièdres de chacun des deux types de cristaux, c'est-à-dire les positions exactes des protons pour chacun des énantiomères. Grâce au logiciel BioChem 3D[®], il est possible d'ouvrir les structures 3D obtenues pour chacune des structures et de visualiser ainsi les valeurs des différents angles. Ces valeurs sont explicitées dans la Figure 10. Dans chacun des cas, le proton 2 est pris comme référence. A noter qu'afin de simplifier la représentation, les schémas ne sont pas représentés à l'échelle des angles. Les deux énantiomères présentent ainsi des angles légèrement différents. Il convient de noter toutefois que les valeurs des angles déterminées *via* cette méthode découlent des analyses en DRX et correspondent donc à une conformation adoptée à l'état solide (cristallins des deux énantiomères).

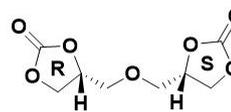
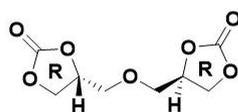
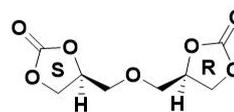
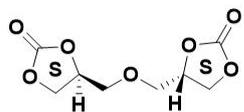
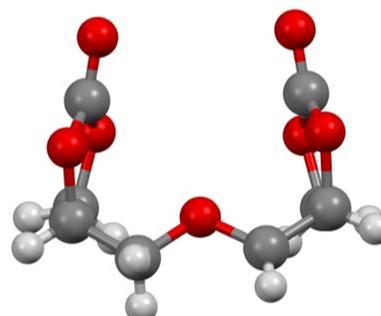
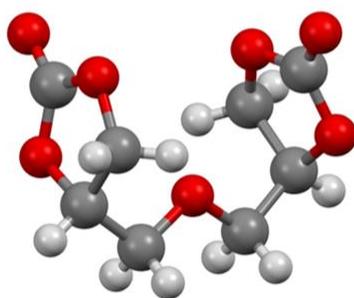
Par ailleurs, les spectres RMN du proton, préalablement réalisés, permettent aussi le calcul des angles dièdres via la méthode de Karplus, par l'intermédiaire des constantes de couplages $^3J_{H-H}$.¹¹ Cette fois-ci, les angles correspondent aux conformations adoptées par les deux énantiomères en solution dans le DMSO-d₆. Le détail de la méthode est explicité en annexe A2, sur l'exemple de la forme aiguille.

Le proton noté « 2 », H₂, seul proton de son groupe, est pris comme référence. Ce proton est couplé aux deux protons du groupe « 1 », H₁, qui sont magnétiquement non équivalents, cela donne lieu à deux signaux distincts sur le spectre RMN ; un triplet (J₁ = 8,5 Hz) à 4,5 ppm, ainsi qu'un doublet de doublet (J₁ = 6,1 Hz, J₂ = 8,5 Hz) à 4,2 ppm, ainsi qu'aux deux protons du groupe « 3 », qui eux sont également magnétiquement non équivalents, formant donc deux signaux ; un double doublet de doublet (J₁ = 2,75 Hz et J₁ = 4,5 Hz, J₂ = 11,6 Hz) entre 3,62 et 3,8 ppm.



Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
a/Å	7.6853(2)
b/Å	11.8133(3)
c/Å	20.6862(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	1878.07(8)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.543

Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a/Å	6.2529(5)
b/Å	15.2969(17)
c/Å	19.5239(15)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	96.095(7)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	1856.9(3)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.557



Enantiomères R,R et S,S

Enantiomères R,S et S,R

Figure 9. Analyse DRX des aiguilles et des cristaux carrés : Photographies, tableau décrivant les différents paramètres calculés, structures 3D des structures identifiées et représentation de Cram des différents isomères.

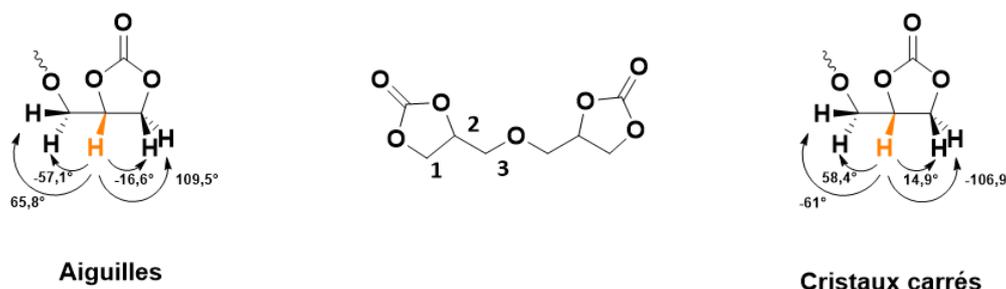


Figure 10. Angles dièdres calculés grâce aux structures en obtenues en analyses DRX et au logiciel BioChem 3D®. Le proton 2 est pris comme référence.

Ces deux doublets de doublet ayant des déplacements chimiques relativement proches, s'observe ici l'apparition d'un effet de toit. Les différentes constantes de couplage sont détaillées en annexe figure A2.2. Le proton qui sera dénommée H1cis, sera celui représenté « vers l'avant », celui nommé H1^{trans} représentera celui orienté « vers l'arrière » (Figure 11).

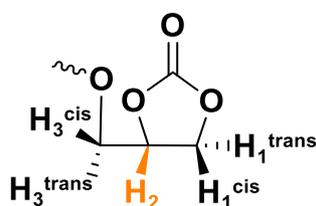


Figure 11. Représentation des protons du cycle et voisins, H₂ pris comme référence, protons représentés vers l'avant noté « cis » et ceux vers l'arrière notés « trans ».

L'ensemble des différents angles obtenus par l'intermédiaire de la méthode Karplus sont résumés dans la Figure 12. L'association des angles dièdres déterminés aux constantes de couplage permet d'attribuer de façon précise les signaux RMN à chacun des protons impliqués, selon leur positionnement dans l'espace.

Ainsi, pour la première fois, les signaux apparaissant sur le spectre RMN du proton du DGDC correspondant aux protons du groupe H₁, à savoir le triplet (4,5 ppm) caractérisé par la constante de couplage $J_1 = 8,5$ Hz ainsi que le doublet dédoublé (4,2 ppm), caractérisé par la constante $J_1 = 6,1$ Hz peuvent être attribués respectivement aux protons H₁^{cis} et H₁^{trans} (Figure 12). De la même façon pour les protons du groupe H₃, les deux doublets de doublet caractérisés par les constantes $J = 2,7$ Hz et $J = 4,5$ Hz sont associés respectivement aux protons H₃^{trans}, et H₃^{cis}.

Les résultats d'attribution des signaux RMN du proton, des structures tridimensionnelles et d'angles sont rassemblés dans la Figure 12. L'attribution complète du spectre RMN ¹H du DGDC ainsi que la caractérisation structurale des deux énantiomères n'avait jusqu'à lors jamais été détaillée dans la littérature.

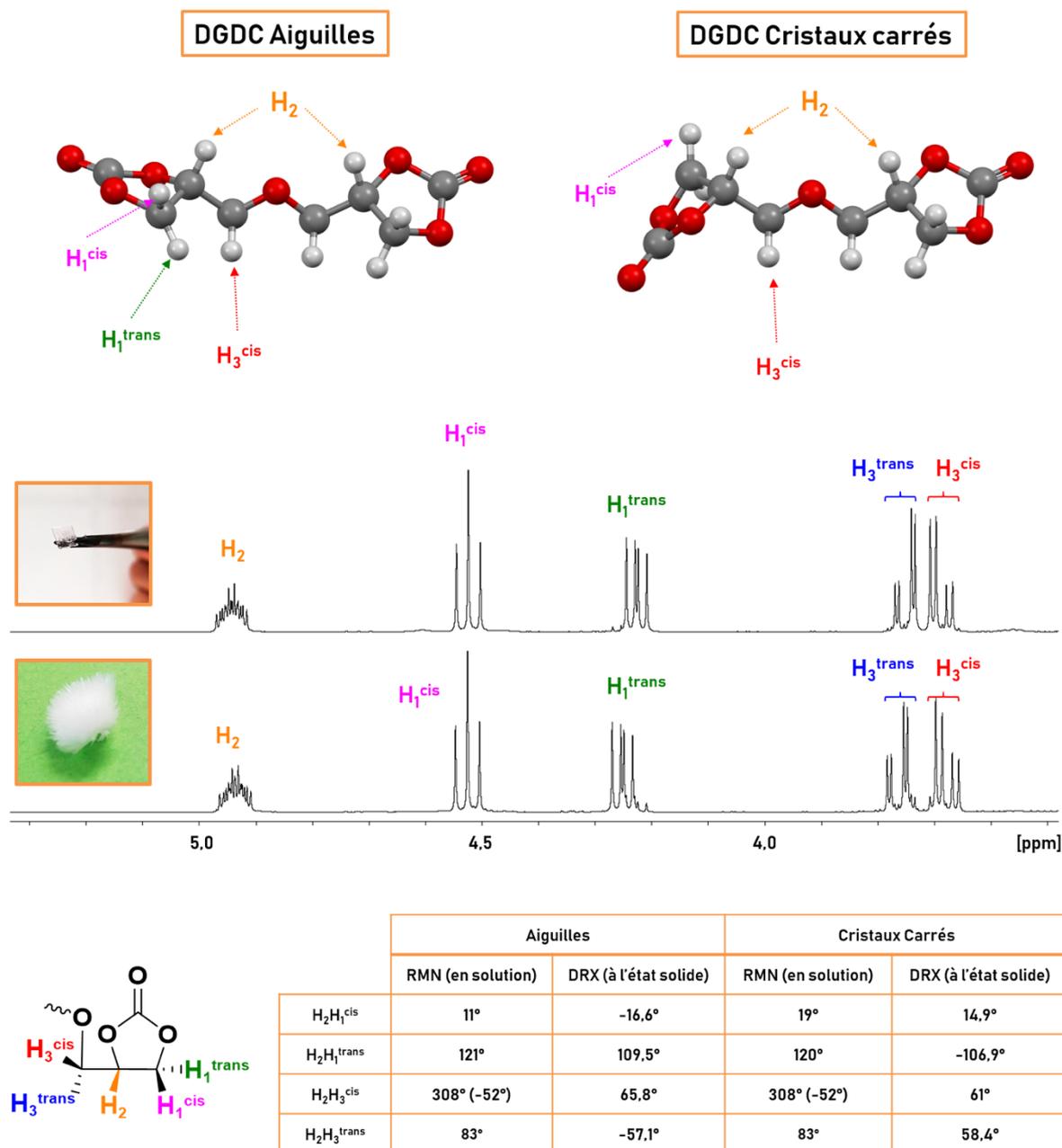


Figure 12. Représentation des structures DGDC Aiguilles et Cristaux en 3D moyennant les angles calculés par la méthode de Karplus et correspondant aux structures en solution. Attribution finale des différents protons du DGDC Aiguilles et cristaux carrés, intégrations associées. Tableau rassemblant à la fois les angles calculés *via* les analyses RMN (Karplus) et ceux obtenus par DRX.

2. Propriétés thermiques et diagrammes de phase

Parallèlement, afin d'obtenir une première caractérisation de leurs propriétés spécifiques, les cristaux carrés et les aiguilles ont été analysés à la fois en TGA et en DSC.

La Figure 13 ci-dessous représente une superposition des courbes obtenues en TGA pour les deux cristaux, comparativement à la courbe correspondant à la poudre. Deux pertes de

masse se distinguent sur chacune des courbes. Toutefois, chacune de ses pertes ne représente pas une masse identique, et n'intervient pas à la même température pour chaque composé, comme explicité dans le tableau 2.

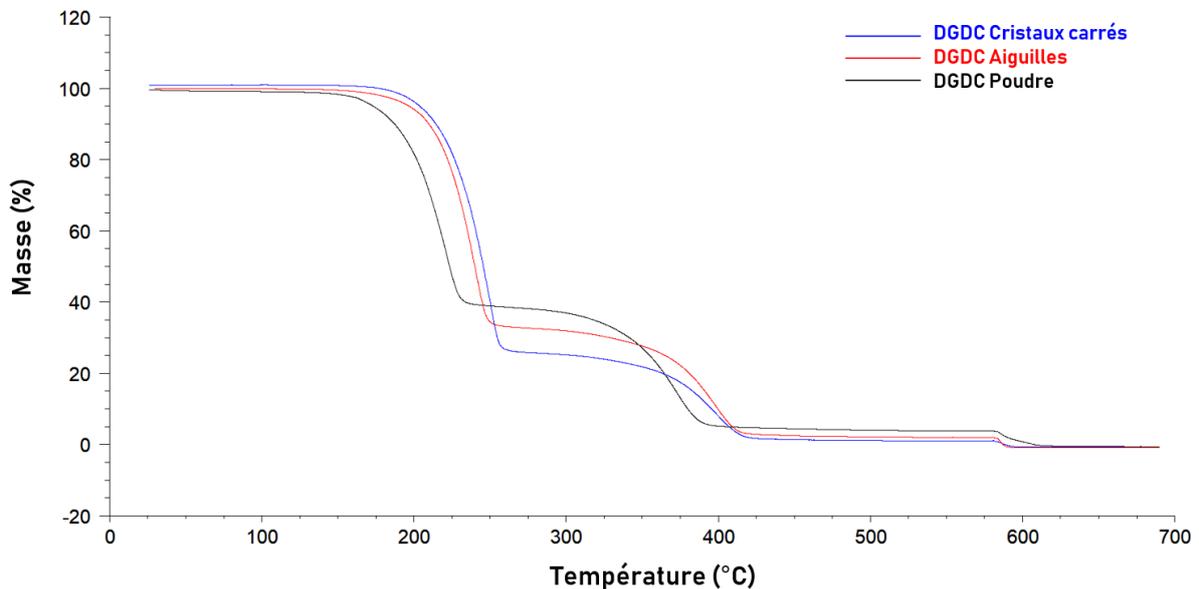


Figure 13. Courbes obtenues par analyse TGA, à 10 °C/min, sous flux d'azote, pour les différentes formes du DGDC. Cristaux carrés (Bleue), Aiguilles (Rouge) et Poudre (Noire)

Dans une première hypothèse, le CO₂ rejeté par décarboxylation pourrait être tenu responsable de la première perte de masse observée. Toutefois, un rapide calcul de la masse représentée par le CO₂ sur la masse totale d'une molécule de DGDC ($(2 \times 44) / 218 \text{ g/mol} = 40 \%$) infirme cette hypothèse. En effet, la première perte de masse représente entre 60 et 74 % de la masse totale

Tableau 2. Différentes pertes de masse, températures associées et résidus observés lors de la dégradation de chacune des différentes formes du DGDC.

DGDC	Perte 1 (%)	T ₁ (°C)	Perte 2 (%)	T ₂ (°C)	Résidu (%)
Poudre	60,4	221	35,0	372	3,68
Aiguilles	66,6	240	30,6	397	1,85
Cristaux carrés	74,8	249	24,3	397	1,14

Afin de comprendre l'origine de ces différentes pertes de masse et d'approfondir cette étude, des analyses TGA à différentes vitesses de chauffe ont été menées sur la forme cristaux carrés du DGDC ; 10 °C/min (cas classique), 5 °C/min et 1 °C/min. Les courbes obtenues, dont l'allure semble similaire quelle que soit la vitesse de chauffe sont présentées Figure 14. A nouveau, pour chacune des rampes de vitesse, les valeurs correspondantes aux pertes de masses 1 et 2 sont différentes. A cela s'ajoute le fait que la température à laquelle ces

dégradations se produisent varie selon la rampe de chauffe (voir tableau 3). Cette dernière observation s'explique simplement par l'inertie thermique ; en chauffant relativement rapidement, moins de temps est laissé au système pour prendre la température imposée dans l'enceinte et, de fait, les dégradations apparaissent retardées.

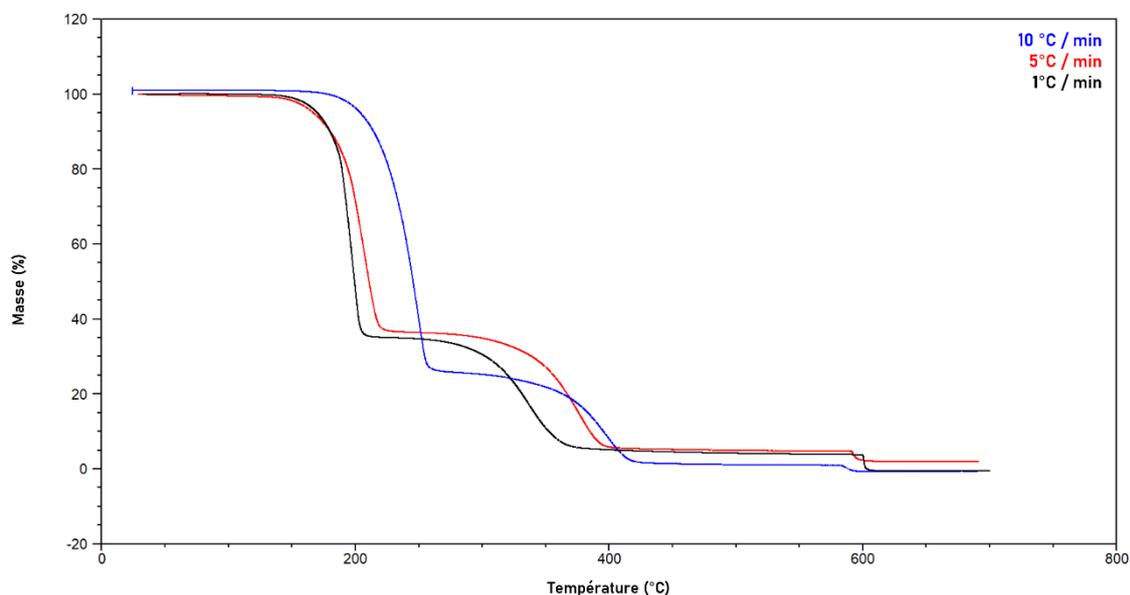


Figure 14. Superposition des courbes DSC obtenue pour le DGDC sous la forme cristaux carrés, à la fois 10 °C/min (noir), 5 °C/min (rouge) et 1 °C/min (bleu).

Tableau 3. Différentes pertes de masse, températures associées et résidus observés lors de la dégradation du DGDC sous forme de cristaux carrés à différentes vitesses de chauffe ; 1 °C / min, 5 °C / min et 10 °C / min.

Vitesse de chauffe	Perte 1 (%)	T ₁ (°C)	Perte 2 (%)	T ₂ (°C)	Résidu (%)
1 °C / min	64,8	197	30,4	338	4,80
5 °C / min	63,0	208	31,0	376	6,00
10 °C / min	74,8	249	24,3	397	0,9

En outre, ces analyses réalisées à des vitesses de chauffes très lentes, en particulier à 1 °C démontrent qu'il a bien deux, et seulement deux, phénomènes de perte de masse distincts. La perte de masse obtenue avec une rampe de chauffe très rapide peut en effet englober plusieurs phénomènes sans que ceux-ci ne puissent être précisément identifiés. Afin d'obtenir plus d'information sur les espèces dégradées lors de ces différentes pertes de masse, une analyse sur un appareil de TGA couplé à un spectromètre de masse a été effectuée, à 5 °C/min, sous flux d'azote (Figure 15). Une légère différence est relevée à ce niveau entre la température correspondant à la première perte de masse dans le cas de

l'analyse TGA-SM et notre analyse présentée précédemment (242,6 °C contre 208 °C) ; cette différence peut s'expliquer par le fait que les deux analyses n'ont pas été effectuées sur les mêmes appareils et d'une machine à l'autre les inerties de four sont légèrement différentes. Toutefois, l'intérêt ici est de noter que deux espèces de masse 44 et 28 g/mol sont libérées au cours de cette première chute de masse. Une masse de 44 g/mol est généralement associée à du CO₂, alors qu'une masse de 28 peut selon les bases de données correspondre à du monoxyde carbone (CO) ou bien à de l'éthylène (C₂H₄).

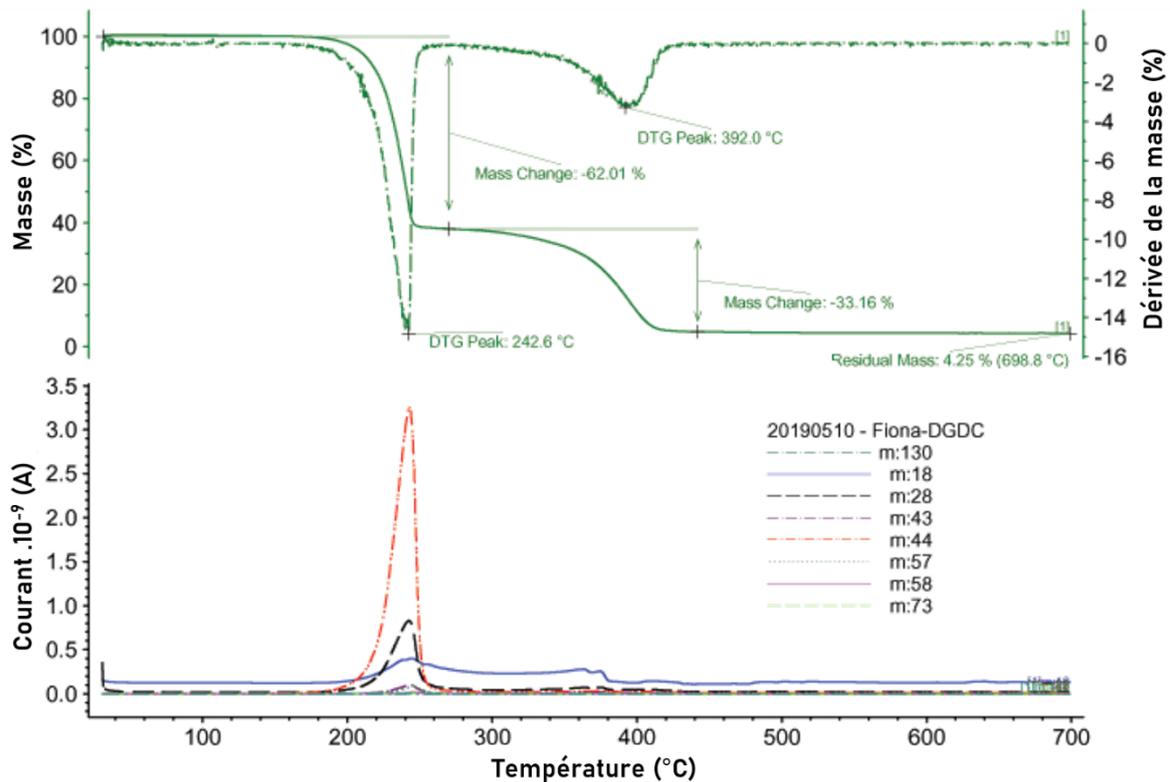


Figure 15. Analyse TGA couplée à la spectrométrie de masse. Haut : masse et dérivée. Bas : intensité relative des différentes masses visées, en fonction de la température.

Par ailleurs, les différentes formes cristallines du DGDC ont été analysées en DSC. La Figure 16 rassemble les courbes obtenues dans chacun des cas. Curieusement, les températures de fusion identifiées pour chacun des composés sont très différentes ; 70,2 °C pour les aiguilles, contre seulement 62,5 °C pour la poudre et jusqu'à 105 °C pour les cristaux carrés. Une température de fusion aussi élevée n'a jamais été rapportée dans la littérature concernant le DGDC. En outre, l'aspect très fin du pic correspondant à la fusion des cristaux carrés atteste de la grande pureté de ce composé.

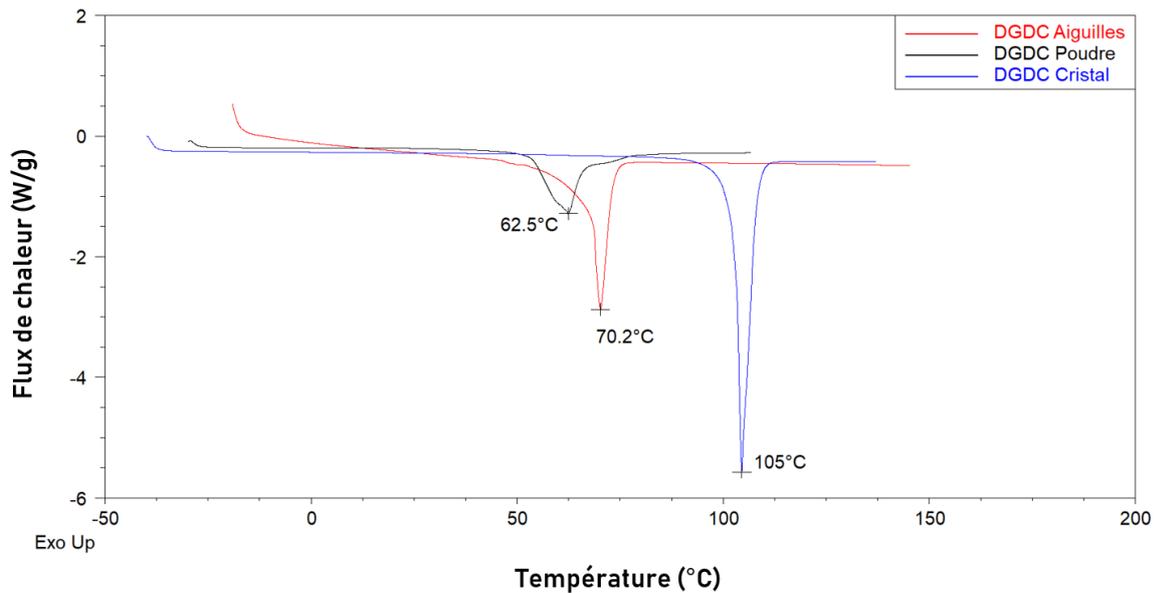


Figure 16. Courbes obtenues lors du premier cycle de chauffe à 10 °C/min, par DSC du DGDC sous ses différentes formes cristallines. Cristaux carrés (bleu), Aiguilles (Rouge) et Poudre (Noir).

Par ailleurs, afin de comprendre la température de fusion extrêmement basse associée à la poudre, des analyses DSC complémentaires ont été effectuées, en particulier afin de déterminer si cette fusion peu élevée était due à la présence d'impuretés ou bien si elle s'agissait d'une conséquence liée au mélange entre les aiguilles et les cristaux carrés. Ainsi, des mélanges solides contenant différentes proportions de cristaux carrés et d'aiguilles ont été placés dans des creusets en aluminium, fondus à 120 °C et homogénéisés. Après recristallisation à -20 °C pendant au moins deux semaines, les creusets sont analysés en DSC. Les échantillons subissent une rampe de chauffe à 5 °C/min, allant de l'ambiante à 150 °C. Différents points de fusion sont ainsi relevés. Les courbes obtenues ainsi que le protocole sont détaillés en Figure 17.

La courbe en bleu représente la fusion de cristaux carrés, se produisant à 111 °C et celle en rouge la fusion des aiguilles à 70 °C. Au fur et à mesure que ces cristaux sont enrichis en aiguilles, la température de fusion du mélange diminue. Par ailleurs, lorsque la quantité d'aiguilles dépasse les 20 %, deux autres fusions sont observables, à des températures plus faibles que celles observées pour le mélange global. Il se pourrait ainsi que différentes phases cristallines se forment, lors de la cristallisation lente, à savoir au congélateur à -20 °C. Cette tendance est confirmée par le tracé du diagramme de phase présenté en Figure 18.

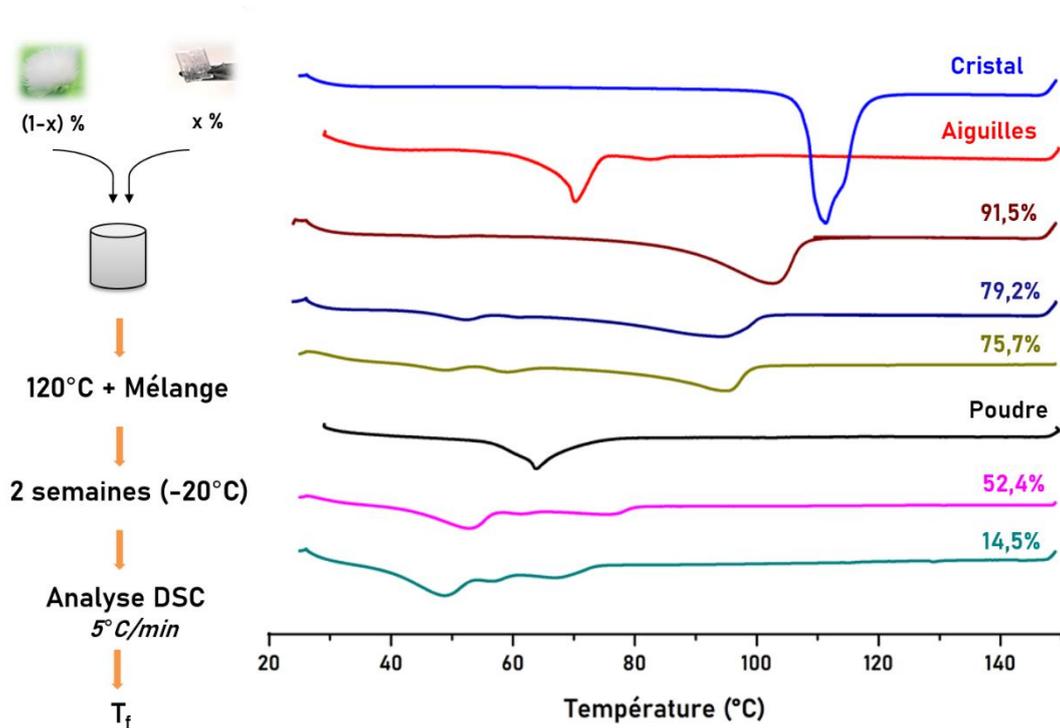


Figure 17. Préparation des creusets contenant des mélanges avec différentes proportions de cristaux carrés et aiguilles, analysés en DSC après recristallisation à -20 °C pendant deux semaines, et superposition des courbes DSC obtenues à 5 °C/min, lors du premier cycle de chauffe pour différents mélanges DGDC cristaux carrés et aiguilles. Les pourcentages indiquent la fraction en cristaux carrés dans chacun des mélanges.

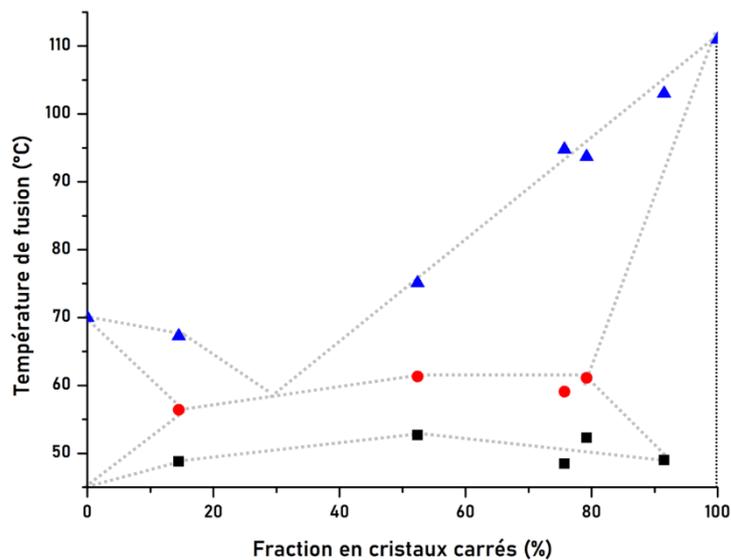


Figure 18. Diagramme de phase. Noir : Première fusion. Rouge : Deuxième fusion. Courbe bleue : Liquidus, obtenue par tracé des températures de fusion aux pics.

L'allure du diagramme de phase, montre d'une part, que la température de fusion du mélange cristaux carrés/aiguilles est nettement inférieure à celles des deux composés pris séparément et, d'autre part, que cette température diminue d'autant plus que la fraction en cristaux se rapproche de 50 %.

Remarque : les températures de fusion plus élevées déterminées dans ce cas pour les cristaux carrés et les aiguilles purs (110 °C et 75 °C) s'expliquent par la vitesse de chauffe, cette fois-ci plus lente (5 °C/min contre 10 °C/min) que précédemment.

Ces dernières observations éliminent la responsabilité d'impuretés dans la faible valeur observée pour le point de fusion (inférieure à celle des aiguilles et des cristaux carrés pris séparément) du DGDC poudre, constitué d'un mélange d'aiguilles et de cristaux carrés respectivement constitués des énantiomères R,R et S,R du DGDC. Cette caractéristique est en effet liée à la formation d'un diagramme de phase en forme d'eutectique pour ce mélange aiguilles/cristaux.

III. Protocole de séparation

Une fois parfaitement identifiées structurellement et caractérisées sur le plan de leurs propriétés thermiques, il a été nécessaire de trouver une méthode de séparation de ces deux formes cristallines. Pour rappel, les aiguilles et les cristaux carrés ont été obtenus simultanément au sein d'un même flacon. Afin de permettre l'analyse des différentes structures, un premier tri manuel avait permis de séparer de petites quantités. Toutefois, cette procédure n'est pas envisageable sur des quantités plus importantes. La Figure 19 ci-dessous résume l'intérêt et l'importance de cette séparation. En effet, les cristaux carrés et les aiguilles vont parfois croître de façon conjointe et ainsi donner lieu à des structures combinées, comme l'illustrent les photographies ci-dessous. De ce fait, plusieurs séries d'expériences ont été menées afin d'établir un protocole de séparation, autrement dit une façon de faire recristalliser l'une ou l'autre des formes de manière séparée.

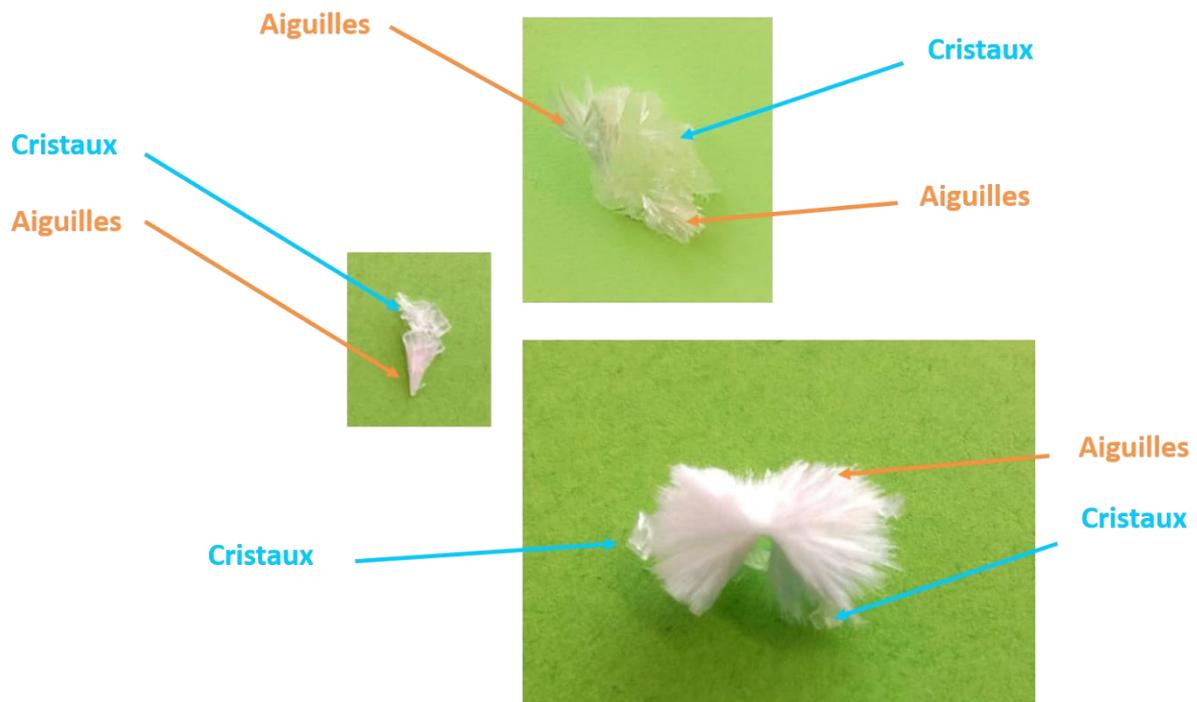


Figure 19. Photographies des structures combinées obtenues lors de la croissance simultanée des cristaux carrés et des aiguilles.

1. Recristallisation à froid

Après de nombreux essais de recristallisation et considérant différents paramètres comme l'ordre d'addition des deux solvants, la réalisation (ou non) d'une étape de filtration après ajout du solvant ainsi que la température de recristallisation, un protocole a été établi, permettant d'un côté d'obtenir les cristaux carrés parfaitement purs (sans aucune trace d'aiguilles) et d'obtenir ensuite, après une étape supplémentaire, les aiguilles (Figure 20).

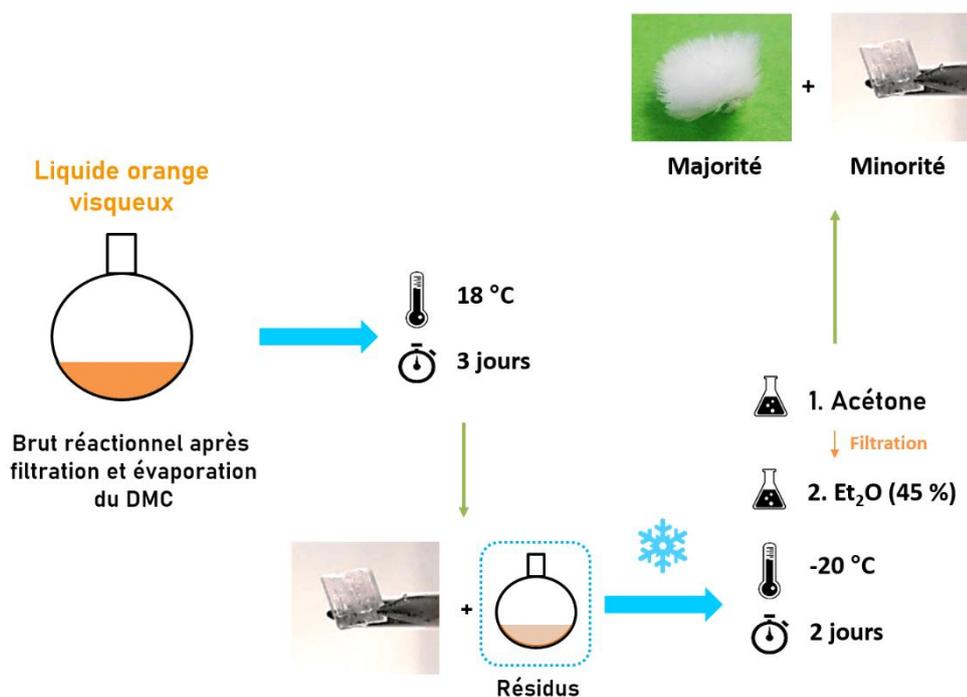


Figure 20. Protocole de purification du brut réactionnel obtenu après synthèse du DGDC, conduisant dans une première étape à la formation des cristaux carrés purs, puis dans un second temps aux aiguilles.

Dans une première étape, le brut réactionnel obtenu après filtration du catalyseur et évaporation du DMC est placé à 18 °C pendant 3 jours ; des cristaux sont alors formés. Après retrait des cristaux, le liquide visqueux restant est solubilisé dans l'acétone à température ambiante. Après filtration, l'éther diéthylique est rajouté à hauteur de 45 % par rapport à la quantité d'acétone et le système est placé à -20 °C pendant au moins deux jours. Les aiguilles ont, dans ce cas, effectué leur croissance sous la forme de demi sphères d'environ 3 cm de diamètre, comme l'illustre la Figure 21. Elles sont alors aisément récupérables malgré la présence de quelques cristaux résiduels visibles au fond du flacon. Cette technique a pu être reproduite plusieurs fois excepté dans un cas, où la recristallisation à 18 °C n'a donné aucun cristal. Une pâte marron a été obtenue à la place. La synthèse du DGDC avait été effectuée à partir d'un lot de diglycérol très ancien, ayant directement donné une couleur anormalement marron au mélange réactionnel ainsi qu'au système récupéré après filtration/évaporation. Il a alors été supposé que ce diglycérol, moins pur que les lots habituels, rendait ainsi plus difficile la recristallisation spontanée du système. En raison de cette observation, une autre technique a été testée afin de recristalliser malgré tout ce batch de DGDC.

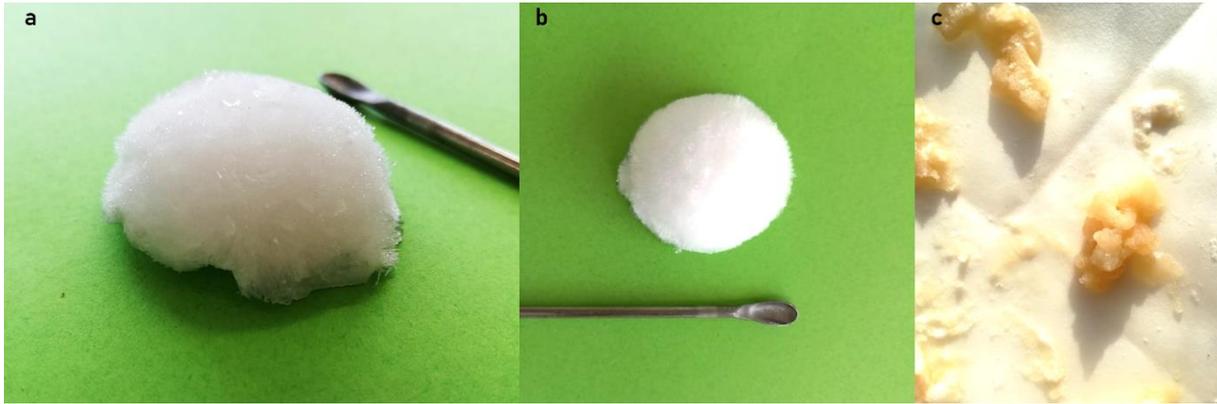


Figure 21. Photographies des boules d'aiguilles obtenues après retrait des cristaux carrés et recristallisation à 20 °C (a) et (b). « Pâte » marron impossible à recristalliser dans les conditions décrites (c).

2. Méthode du « bon/mauvais » solvant

Cette deuxième méthode de recristallisation repose sur une différence d'affinité à température ambiante du DGDC et des différentes impuretés. Une petite quantité de cette pâte marron et, par la suite du brut réactionnel, est solubilisée dans de l'acétone, à température ambiante, sous agitation. Afin d'atteindre une solubilisation complète du DGDC, cette première étape peut nécessiter parfois jusqu'à 2 h d'agitation. L'acétone joue ainsi ici le rôle de « bon solvant ». Par la suite, la solution est filtrée, puis introduite (bouchon ouvert) dans un autre récipient plus grand, contenant un certain volume d'éther diéthylique, qui jouera le rôle de « mauvais solvant ». Ce deuxième contenant sera fermé et laissé à température ambiante pendant plusieurs jours. Ce protocole est illustré en Figure 22. L'éther diéthylique, dont le point d'ébullition se situe à 34 °C, va petit à petit s'évaporer dans le grand récipient, pour venir se condenser à la surface de l'acétone. Etant miscible avec ce dernier, l'ensemble ne va former qu'une seule phase liquide de volume supérieur à celui initialement introduit pour l'acétone. C'est ce phénomène qui va alors permettre la croissance des cristaux.

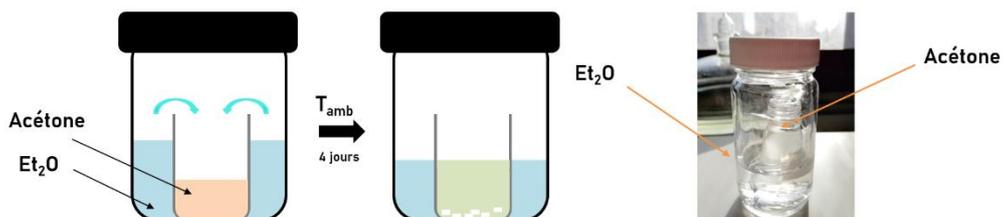


Figure 22. Protocole de recristallisation avec l'utilisation d'un bon solvant (acétone) ainsi qu'un mauvais solvant (éther diéthylique)

Une première série d'expérience a permis d'identifier les principaux paramètres influents sur la cristallisation et en particulier sur le rendement de celle-ci. Cette série a été réalisée moyennant des solutions dans l'acétone concentrées à 0,25 g/ml en brut réactionnel. Par la suite, un plan d'expérience a permis une première optimisation de la méthode, moyennant la variation des différents paramètres présentés en Figure 23. En fixant le volume extérieur ($V_1 = 100$ ml), le volume intérieur ($V_2 = 25$ ml) ainsi que la température extérieure ($T_{\text{ext}} =$ température ambiante) et en jouant sur les volumes du mauvais solvant (V_{ms}) et bon solvant (V_{bs}), ainsi que la concentration dans ce dernier ($[\text{bs}]$), et en comparant les rendements de cristallisation obtenus, une idée des meilleures conditions pour effectuer cette purification a pu être pré-dessinée. En effet, cette série d'expériences a démontré d'une part qu'une concentration minimale de 0,2 g/ml était nécessaire pour induire une cristallisation dans ces conditions et, d'autre part, que le meilleur rendement est obtenu avec le volume le plus faible de bon solvant et le volume le plus élevé de mauvais solvant.

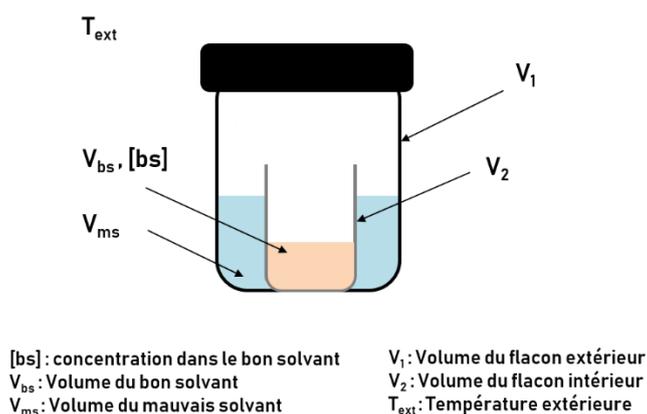


Figure 23. Paramètres à considérer afin d'optimiser la technique de recristallisation par bon et mauvais solvants.

IV. Application à la synthèse de PHUs

Grâce au protocole de séparation établi précédemment, des quantités de l'ordre de quelques grammes d'aiguilles et de cristaux ont pu être formés et testés, à la fois dans le cadre de cinétiques modèles mais également pour différentes polymérisations en masse.

1. Etude de la réactivité : réactions modèles

Dans un premier temps, afin d'évaluer la réactivité des deux formes cristallines, des cinétiques modèles ont été réalisées dans un tube RMN à 50 °C et dans du DMSO-d₆ comme présenté dans la Figure 24 ci-dessous.

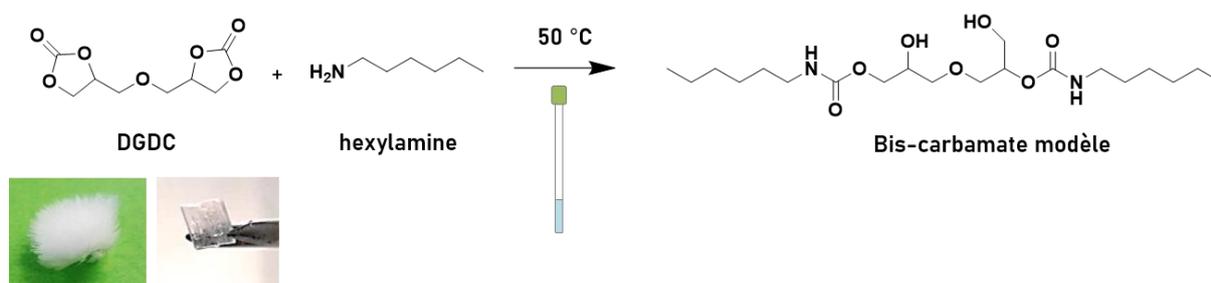


Figure 24. Réactions modèles réalisées sur le DGDC Aiguilles et cristaux carrés avec l'hexylamine, par réaction *in-situ* tube RMN dans le DMSO-d₆ et à 50 °C.

La conversion en fonctions carbonate est calculée au cours du temps pour chacun cas cristaux, aiguilles ou cristaux carrés et représentée en Figure 25. Par ailleurs, en appliquant l'hypothèse d'un ordre 2 sur la cinétique globale de la réaction, les constantes de vitesse associées ont pu être calculées. D'après l'allure des courbes de conversion, les cinétiques réactionnelles des aiguilles et des cristaux carrés semblent relativement proches. Cette observation est confirmée par le calcul des constantes de vitesse ; $k = 1,71 \text{ L.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour la forme aiguille et $1,63 \text{ L.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour les cristaux. La mise en œuvre d'une cinétique modèle utilisant une monoamine permet, de manière relativement simple, d'évaluer la réactivité « fonction à fonction », c'est-à-dire seulement la réactivité de la fonction carbonate envers l'amine primaire, formant ainsi uniquement la molécule désirée, indépendamment de tout phénomène de polymérisation. De ce fait, il n'est pas surprenant que les deux formes cristallines aient en réalité des réactivités identiques.

Dans chacun des cas, les polymérisations ont aussi été conduites dans les mêmes conditions avec le DGDC sous forme de poudre, afin de pouvoir comparer les différents systèmes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4. Cette fois-ci, contrairement aux cinétiques modèles, les meilleurs résultats en termes de masses molaires et T_g s sont ceux impliquant le DGDC sous la forme de cristaux carrés. En effet, une masse molaire de 14 000 g/mol a été obtenue avec la 6DA et cette forme cristalline (PHU₃) contre seulement 4950 g/mol avec la poudre (PHU₁), à 110 °C. De la même façon, avec la 10DA, une masse molaire de 11500 g/mol a été calculée en présence du DGDC cristal carrés (PHU₆) contre seulement 4260 g/mol avec la poudre (PHU₄) (Figure 26). Par ailleurs, les moins bons résultats sont ceux obtenus avec la forme aiguilles. Cette observation confirme l'hypothèse précédemment émise, à savoir que la poudre contient un mélange d'aiguilles et de cristaux carrés, ce qui pourrait expliquer les propriétés intermédiaires générées. Par ailleurs, la Figure 27 rassemble les trois spectres RMN du proton obtenus pour les PHU_{4-6S}, synthétisés avec la 10DA. Les trois spectres ne présentent pas de différences majeures, si ce n'est la forme des signaux correspondant aux OHs qui, pour une raison inconnue, semblent légèrement plus nets et mieux définis dans le cas du PHU synthétisé à partir des cristaux. De plus, grâce à ces spectres RMN, les ratios OH primaires, OH (I), et OH secondaires, OH (II), ont pu être calculés. Globalement, la proportion de OH(I) demeure autour des 30 %. Même si cette proportion semble constante dans le cas de la xy-DA, elle est visiblement plus élevée dans le cas des polymérisations menées avec les aiguilles et les deux autres diamines (6DA et 10DA).

Tableau 4. PHUs synthétisés à partir des trois formes du DGDC (Poudre, Aiguilles, Cristaux carrés) et propriétés associées.

Diamine	PHU	DGDC	Conversion (%) ^a	Uréthane/Urée ^a	OH (I) / OH (II)	M _n [Đ] ^b	T _g (°C) ^c	T _{d5%} (°C) ^d
6DA	1	Poudre	98,55	99,05/0,95	28/72	5000 [2,5]	20,1	213
	2	Aiguilles	99,15	99,47/0,53	36,5/63,5	3200 [2,4]	17,3	222
	3	Cristal	98,11	98,15/1,85	29,3/70,6	14 000 [2,6]	21,5	220
10DA	4	Poudre	99,66	99,27/0,73	26,6/73,8	4260 [2,2]	10,0	213
	5	Aiguilles	99,84	100/0	33/66	4100 [2,2]	8,3	215
	6	Cristal	99,42	90,17/9,83	25,3/74,7	11500 [2,2]	14,3	220
Xy-DA	7	Poudre	84,21	92,04/7,96	31,9/68,1	1200 [2,0]	29,7	216
	8	Aiguilles	78,10	96,25/3,75	30,3/69,7	950 [1,9]	24,7	211
	9	Cristal	89,89	96,59/3,41	30,7/69,3	1400 [2,2]	36,0	210

^a Valeurs déterminées par RMN1H dans le DMSO-d₆, à température ambiante. ^b Valeurs déterminées par SEC, dans le DMF en présence de LiBr et de Toluène (Flow Marker), avec le jeu de colonnes Asahipack et relativement à des standards en PS. ^c Valeurs déterminées d'après analyses DSC, second cycle de chauffe, de -40 °C à 180 °C, 10 °C/min. ^d Valeurs déterminées par TGA, de la température ambiante à 600 °C, sous N₂, 10 °C/min.

La structure aiguille, c'est à dire les conformations R,S et S,R, favorise donc l'ouverture du cycle carbonate dans le sens de la formation d'un OH(I). Par ailleurs, bien les stabilités thermiques des PHUs demeurent relativement proches quelle que soit la forme du DGDC employée, les valeurs des T_g s évoluent dans le sens des masses molaires avec dans chacun des cas, un maxima atteint lorsque la forme cristaux carrés du DGDC a été utilisée.

Finalement, malgré le fait que les polymérisations ont été conduites à 110 °C pour permettre la fusion des cristaux, la quantité d'urée formée reste, contre toute attente, relativement faible (< 4 %), excepté dans le cas du PHU₆.

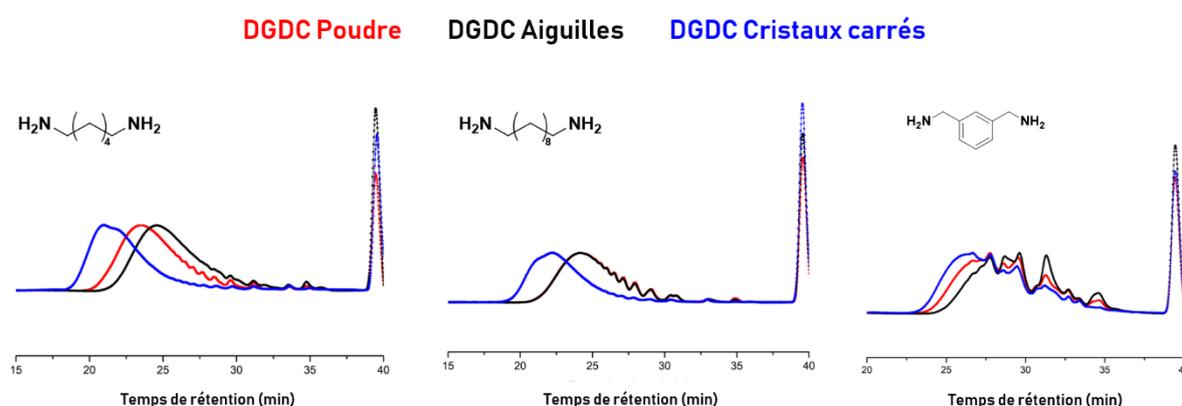


Figure 26. Superposition des chromatogrammes correspondant aux PHUs synthétisés en 4 h à partir du DGDC (cristaux carrés, aiguilles ou poudre), à 110 °C et avec différentes diamines. Gauche : 6DA. Milieu : 10DA. Droite : Xy-DA. SEC réalisée dans le DMF, à 50 °C avec le toluène comme Flow Marker et en présence de sels de LiBr.

Afin de proposer une explication à ces résultats surprenants, à savoir l'obtention de masses molaires plus élevées pour les polymères synthétisés avec le DGDC sous forme de cristaux carrés, deux hypothèses sont envisageables. Pour rappel, les cristaux carrés correspondent aux énantiomères R,R et S,S du DGDC, c'est-à-dire les conformations pour lesquelles les deux cycles sont disposés de part et d'autre du plan passant par la liaison éther. Il est donc possible que cette conformation induise une gêne stérique nettement moindre lors de la polymérisation, contrairement à celle dans laquelle les deux cycles sont du même côté du plan, favorisant ainsi l'attaque de l'amine ou l'insertion d'une chaîne. Par ailleurs, les chromatogrammes démontrent que la formation d'oligomères est beaucoup moins importante dans le cas des cristaux que dans celui des aiguilles. Les oligomères sont généralement des dimères ou des chaînes courtes résultant d'une cyclisation entre extrémités d'une même chaîne. Par ailleurs, la conformation des cristaux carrés de par ses cycles orientés dans des directions opposées, rend très défavorable voire empêche complètement cette cyclisation, ce qui pourrait expliquer le faible taux d'oligomères dans les PHUs synthétisés à partir des cristaux carrés et, de fait, les plus hautes masses molaires obtenues dans ce cas.

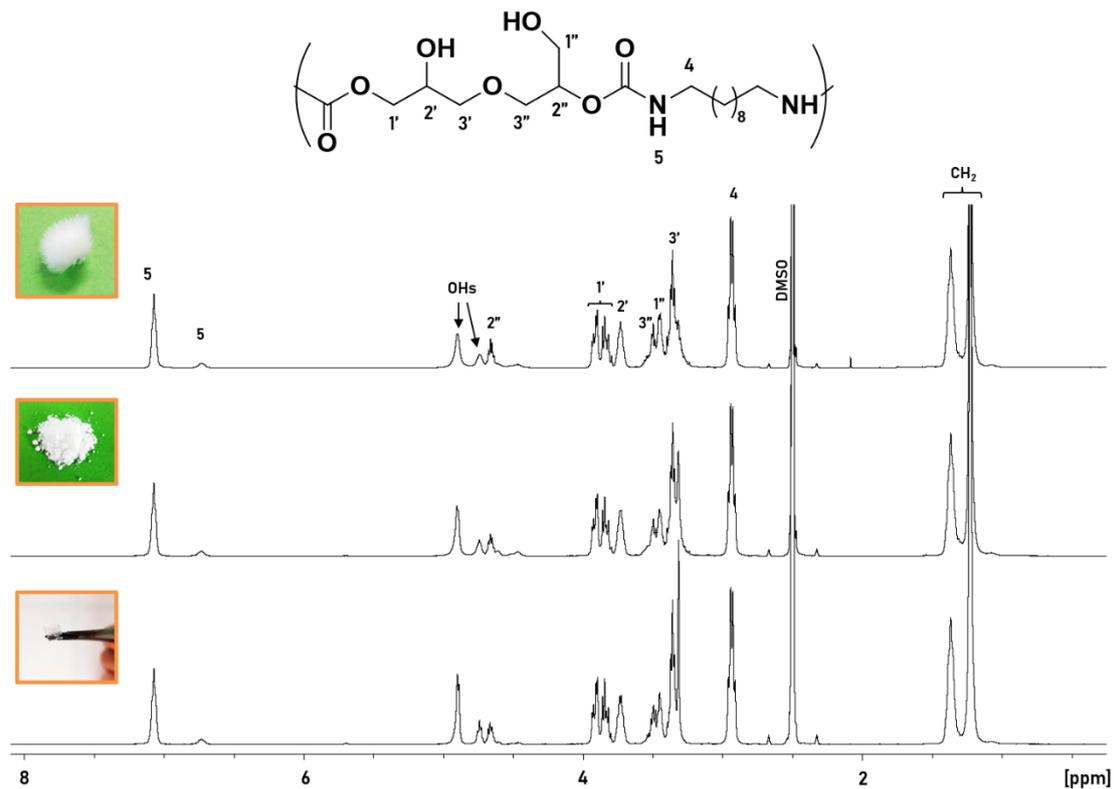


Figure 27. Superposition des spectres RMN ^1H PHUs synthétisés à partir des trois formes du DGDC. PHU₅ (haut), PHU₄ (milieu) et PHU₆ (bas).

Finalement, les PHU₅ et PHU₆ ont été analysés en spectrométrie de masse avec la méthode MALDI (Désorption Ionisation par Impact Laser assistée par Matrice). Les spectres sont disponibles en annexe A5, figure A5.2

CONCLUSION

Moyennant le protocole de purification proposé par Mulhaupt *et al.* pour la synthèse du DGDC, deux formes cristallines différentes ont été obtenues ; la forme aiguilles ainsi que la forme cristaux carrés. Après une étude approfondie, il a été démontré que ces deux formes correspondent respectivement aux énantiomères R,S/S,R et R,R/S,S, qui ont par la suite pu être séparés grâce à l'optimisation de deux méthodes de recristallisation. Outre des écarts de points de fusion considérables, ces deux composés ont induit des différences notables après polymérisation avec des diamines ; des masses molaires et des T_g s nettement plus élevées ont été obtenues dans le cas des PHUs synthétisés à partir des cristaux carrés. Hypothétiquement, cette dernière observation se justifie par une gêne stérique minimisée dans le cas des cristaux carrés, c'est-à-dire des énantiomères R,R et S,S qui favorise l'insertion de chaîne et évite la cyclisation.

Ces résultats démontrent que, dans l'objectif d'obtenir les plus hautes masses molaires possibles pour les PHUs et avant d'imaginer des stratégies diverses et variées, il peut valoir la peine d'étudier de façon précise les précurseurs employés. Ces derniers peuvent en effet réserver quelques caractéristiques insoupçonnées qui pourtant, dans un moindre effort, peuvent conduire à une amélioration sensible des propriétés des polymères finaux.

REFERENCES

- (1) Mignani, G.; Debray, J.; Silva, E. Da; Lemaire, M.; Raoul, Y. Procédé de Préparation de (Poly)Carbonate de Polyglycérol. Patent FR2993269A1, 2012.
- (2) Schimpf, V.; Max, J. B.; Stolz, B.; Heck, B.; Mühlaupt, R. Semicrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes as Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers and Their Use in 3D Printing by Fused Filament Fabrication. *Macromolecules* 2019, *52* (1), 320–331.
- (3) Bossion, A.; Aguirresarobe, R. H.; Irusta, L.; Taton, D.; Cramail, H.; Grau, E.; Mecerreyes, D.; Su, C.; Liu, G.; Müller, A. J.; et al. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(Hydroxyurea-Urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* 2018, *51*(15), 5556–5566.
- (4) Schimpf, V.; Max, J. B.; Stolz, B.; Heck, B.; Mühlaupt, R. Printing by Fused Filament Fabrication Supporting Information. 1–41.
- (5) Rokicki, G.; Kuran, W. Cyclic Carbonates Obtained by Reactions of Alkali Metal Carbonates with Epihalohydrins. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984, *57*(6), 1662–1666.
- (6) Van Velthoven, J. L. J.; Gootjes, L.; Van Es, D. S.; Noordover, B. A. J.; Meuldijk, J. Poly(Hydroxy Urethane)s Based on Renewable Diglycerol Dicarboxylate. *Eur. Polym. J.* 2015, *70*, 125–135.
- (7) Tryznowski, M.; Źwidzka, A.; Zołek-Tryznowska, Z.; Gołofit, T.; Parzuchowski, P. G. Facile Route to Multigram Synthesis of Environmentally Friendly Non-Isocyanate Polyurethanes. *Polymer (Guildf)*. 2015, *80*, 228–236.
- (8) Johnson, D. T.; Taconi, K. A. The Glycerin Glut : Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. 2009, *26* (4).
- (9) Sonnati, M. O.; Amigoni, S.; Taffin De Givenchy, E. P.; Darmanin, T.; Choulet, O.; Guittard, F. Glycerol Carbonate as a Versatile Building Block for Tomorrow: Synthesis, Reactivity, Properties and Applications. *Green Chemistry*. 2013, pp 283–306.
- (10) Lamarzelle, O. Design of Original Vegetable Oil-Based Cyclic Carbonates and Amines towards Poly (HydroxyUrethane) S, 2016.
- (11) Haasnoot, C. A. G.; de Leeuw, F. A. A. M.; Altona, C. The Relationship between Proton-Proton NMR Coupling Constants and Substituent Electronegativities—I. *Tetrahedron* 2002, *36* (19), 2783–2792.
- (12) Haasnoot. Generalized 3JHH calculation acc. <http://www.stenutz.eu/conf/haasnoot.php>.

ANNEXES

Annexe A1. Caractérisation structurale : Spectroscopie Infra Rouge des différentes formes du DGDC et analyses par spectrométrie de masse.

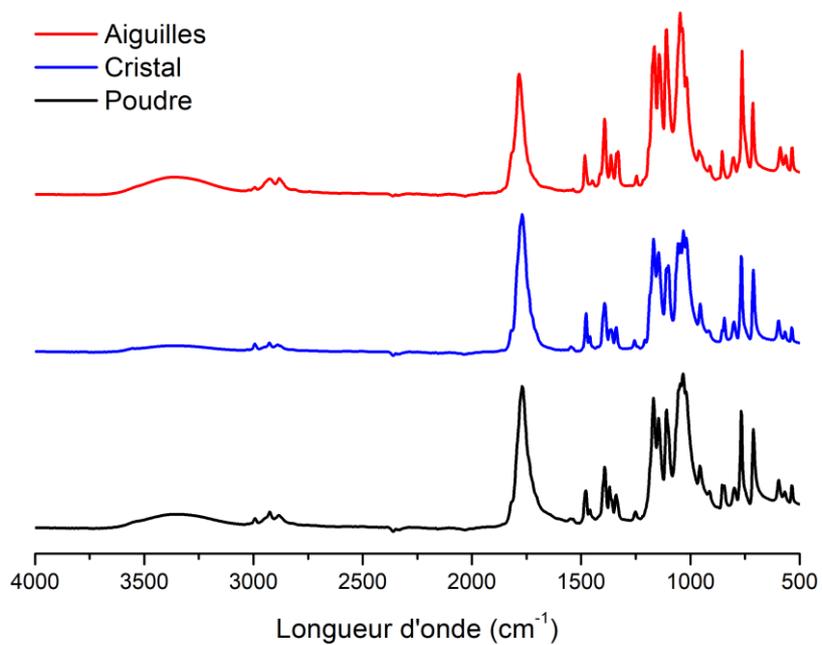
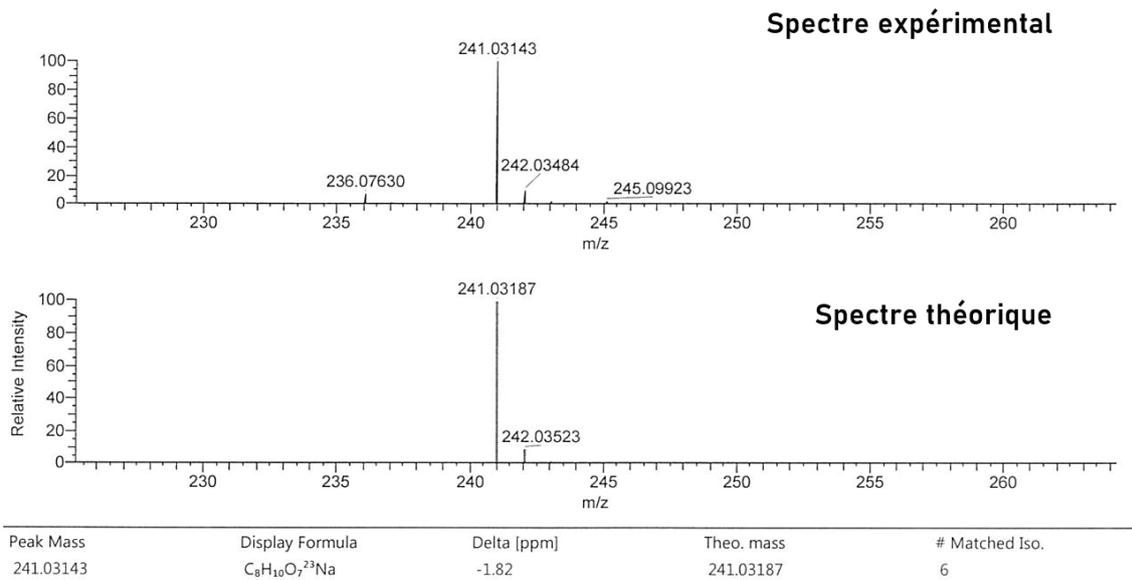


Figure A1.1. Spectres FTIR des trois formes du DGDC ; Aiguilles (Rouges) Cristaux carrés (bleu), et Poudre (noir)

DGDC AIGUILLES



DGDC CRISTAUX CARRÉS

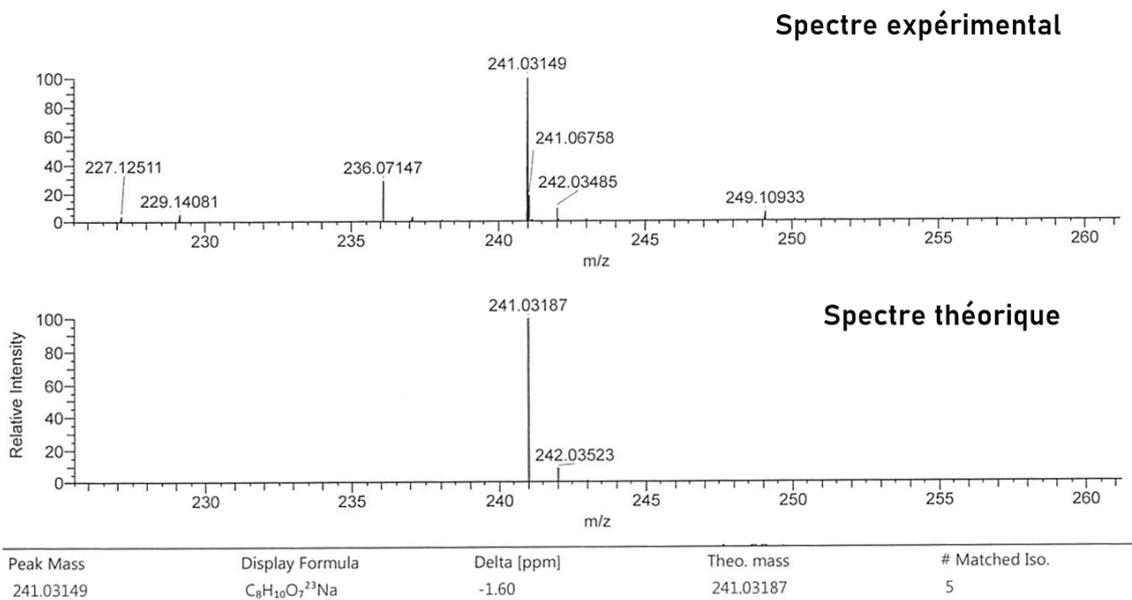


Figure A1.2. Analyses ESI réalisées sur la forme DGDC Aiguilles (haut) et DGDC (Cristaux).

ANNEXE A2. METHODE KARPLUS : Détermination des angles dièdre via les constantes de couplage en $^3J_{H-H}$

Le proton noté « 2 », H_2 , seul proton de son groupe, est pris comme référence. Ce proton est couplé aux deux protons du groupe « 1 », H_1 , qui sont magnétiquement non équivalents, cela donne lieu à deux signaux distincts sur le spectre RMN ; un triplet ($J_1 = 8,5$ Hz) à 4,5 ppm, ainsi qu'un doublet dédoublé ($J_1 = 6,1$ Hz, $J_2 = 8,5$ Hz) à 4,2 ppm, ainsi qu'aux deux protons du groupe « 3 », qui eux sont également magnétiquement non équivalents, formant donc deux signaux ; un double doublet de doublet ($J_1 = 2,75$ Hz et $J_1 = 4,5$ Hz, $J_2 = 11,6$ Hz) entre 3,62 et 3,8 ppm. Ces deux doublets de doublet ayant des déplacements chimiques relativement proches s'observe ici l'apparition d'un effet de toit. Le proton qui sera dénommée H_1^{cis} , sera celui représenté « vers l'avant », celui nommé H_1^{trans} représentera celui orienté « vers l'arrière » (voir figure A2.1). Les différentes constantes de couplage sont détaillées en figure A2.2. Le principe de la méthode de Karplus, repose sur la variation de la constante de couplage en $^3J_{H-H}$ avec la valeur de l'angle dièdre, comme illustré dans la figure A2.3.

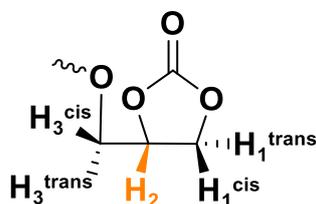


Figure A2.1 Représentation des protons du cycle et voisins, H_2 prit comme référence, proton représentés vers l'avant noté « cis » et ceux vers l'arrière notés « trans ».

Dans premier temps l'objectif est de déterminer les angles formés entre H_2 et les deux protons H_1 . A l'aide des différentes représentations de Newman adaptées aux angles dièdres en question (voir Figure A2.4), la méthode de Karplus, décrite par Hassnoot *et al.* peut être appliquée par l'intermédiaire d'un calculateur, disponible sur internet.¹²

Pour déterminer l'angle dièdre entre H_2 et H_1^{cis} , ainsi que H_2 et H_1^{trans} une première hypothèse est alors émise ; « si la constante de couplage vaut 6,1 Hz entre H_2 et H_1^{cis} , elle vaut alors 8,5 Hz entre H_2 et H_1^{trans} ». En effet, jusqu'alors, aucun article de la littérature n'a spécifié quels signaux du triplet et du doublet dédoublé sur le spectre RMN 1H correspondent à H_1^{cis} et H_1^{trans} . Dans chacun des cas, l'équation de Karplus propose 4 angles possibles. Afin de déterminer le couple d'angle le plus probable, il faut considérer, d'après la théorie de Newman que : l'angle $H_2H_1^{trans} = 120^\circ +$ l'angle $H_2H_1^{cis}$. Ainsi 3 couples de valeurs vont être éliminés et le couple avec l'erreur la plus faible sera validé (Figure A2.3)

Dans un second temps, l'hypothèse inverse est évaluée ; « si la constante de couplage vaut 8,5 Hz entre H_2 et H_1^{cis} , elle vaut alors 6,1 Hz entre H_2 et H_1^{trans} . »

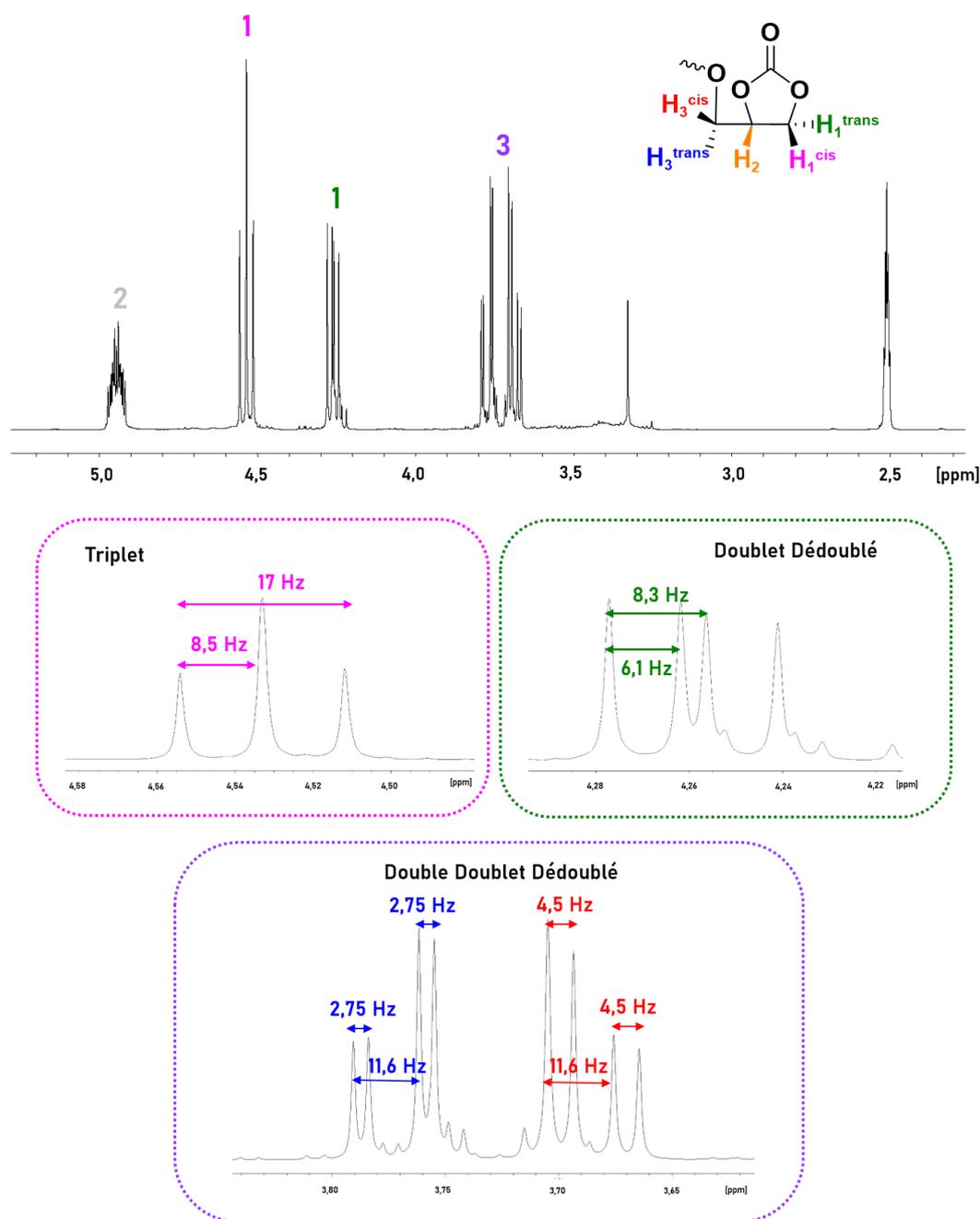


Figure A2.2. Spectre RMN 1H du DGDC sous forme aiguilles et numérotation appropriée pour l'application de la méthode de Haasnoot *at al.*¹¹ (haut). Zoom entre 4,5 et 4,58 ppm (milieu gauche). Zoom entre 4,22 et 4,28 ppm (milieu droit) et zoom entre 3,65 et 3,8 ppm (bas).

A nouveau, deux fois 4 valeurs d'angles sont générées par le calculateur ; moyennant la satisfaction de l'équation précédemment détaillée, le couple de valeur avec l'écart le plus faible est conservé. Finalement, parmi les deux couples de valeurs sélectionnés, celui avec l'écart le plus faible sera conservé, donnant ainsi la valeur de l'angle dièdre entre H_2 et H_1^{cis} ainsi que celui de l'angle entre H_2 et H_1^{trans} . Le principe de la méthode de sélection des

couples d'angles probables est illustré en A2.5, sur l'exemple de la forme aiguille et pour les angles dièdres entre le proton H_2 et les protons H_1^{cis} et H_1^{trans} .

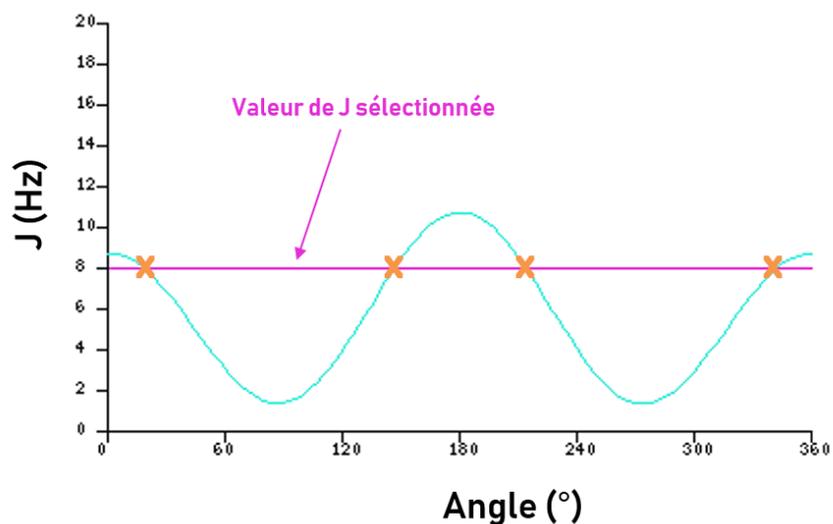


Figure A2.3. Variation de la constante de couplage J avec la valeur de l'angle dièdre. Ligne rose : valeur de J supposée. Orange : intersections donnant les angles possibles.

Ainsi par cette méthode, le couple d'angles sélectionné est le suivant : Angle $H_2H_1^{\text{cis}} = 11^\circ$ et Angle $H_2H_1^{\text{trans}} = 121^\circ$. Les constantes de couplages associées sont respectivement $J = 8,5$ Hz et $J = 6,1$ Hz.

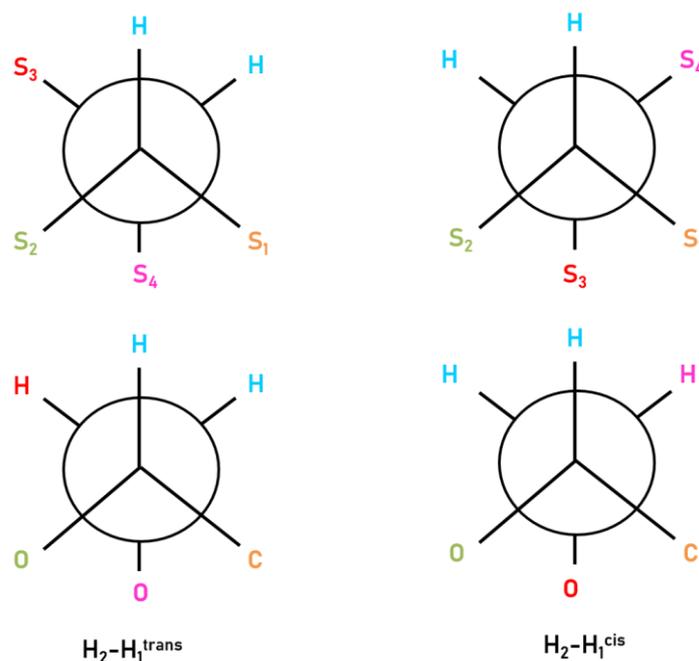


Figure A2.4. Représentations de Newman du cycle carbonate et des protons « 2 » et « 1 ». Haut : Conformations générales utilisées pour appliquer la méthode d’Haasnoot *et al.* Bas : Représentations adaptées dans le cas du calcul des angles dièdres entre le proton « 2 » et les protons « 1 ».

Ainsi, pour la première fois, les signaux apparaissant sur le spectre RMN du proton du DGDC correspondant aux protons du groupe H₁, à savoir le triplet (4,5 ppm) caractérisé par la constante de couplage $J_1 = 8,5$ Hz ainsi que le doublet dédoublé (4,2 ppm), caractérisé par la constante $J_1 = 6,1$ Hz peuvent être attribués respectivement aux protons H₁^{cis} et H₁^{trans}.

Cette même méthode est ensuite réappliquée au calcul des angles dièdres entre H₂ et les deux protons H₃, dont le signal sur le spectre RMN ¹H donne un quadruplet dédoublé caractérisé par les constantes de couplage $J_1 = 2,75$ Hz et 4,5 Hz. Les angles dièdres respectivement obtenus sont les suivants : Angle H₂-H₃^{cis} = 139° ; Angle H₂-H₃^{trans} = 250°.

	Angle H ₂ -H _{cis}				Angle H ₂ -H _{trans}			
Hypothèse sur J	J = 6,1 Hz				J = 8,5 Hz			
Angles générés par le calculateurs	37 (+120° = 157°)	136 (+120° = 256°)	227 (+120° = 347°)	326 (+120° = 86°)	3	135	198	327
Hypothèse sur J	J = 8,5 Hz				J = 6,1 Hz			
Angles générés par le calculateurs	11° (+120° = 131°)	152° (+120° = 171°)	211° (+120° = 231°)	352° (+120° = 231°)	22°	121°	212°	308°

Couple d'angle le plus probable
Ecart: 20°

Couple d'angle le plus probable
Ecart: 10°

Couple sélectionné
11°/121°

Figure A2.5. Exemple de sélection du couple d'angles dièdres entre le proton H₂ et les protons H_{1cis} et H_{1trans}, via les angles possibles générés par le calculateur de la méthode Karplus décrite par Haasnoot *et al.*¹²

Finalement, les mêmes angles dièdres du DGDC sous la forme cristaux carrés ont aussi pu être calculés *via* l'application de cette méthode. A nouveau, le signal apparaissant sous la forme d'un triplet, caractérisé par la constante de couplage J = 8,5 Hz a pu être attribué au proton H_{1^{cis}}, et le doublet de doublet, caractérisé par la constante J = 6,1 Hz, a été attribué au proton H_{1^{trans}}. De même, le doublet de doublet caractérisé par J = 4,23 Hz correspond à H_{3^{cis}} et celui défini par J = 2,7 Hz est le signal émis par le proton H_{3^{trans}}.

ANNEXE A3. TGA 1 °C/min détaillée

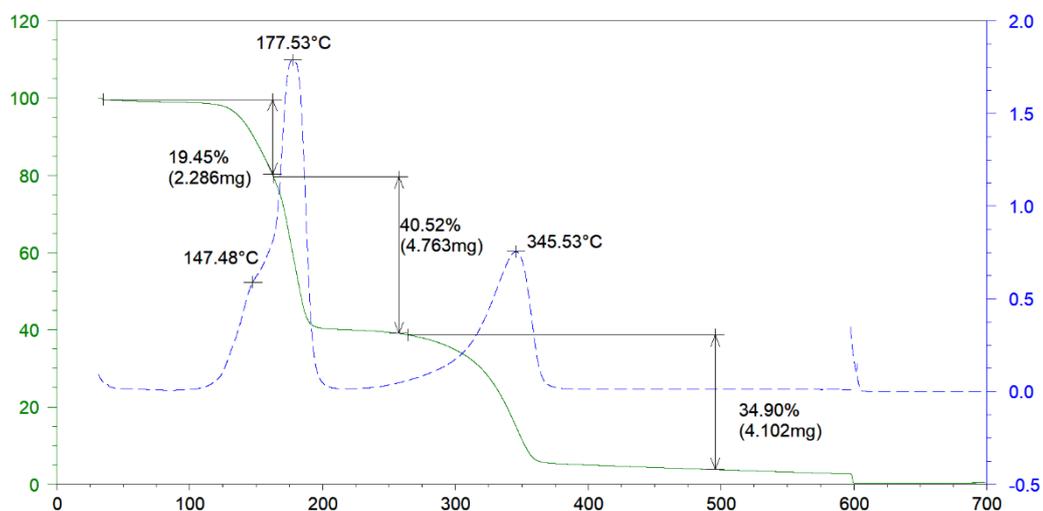


Figure A3.1. Perte de masse associée au DGDC cristaux carrés, obtenue à 1 °C/min, sous flux d'azote (courbe verte). Dérivée de la perte de masse (courbe en pointillés)

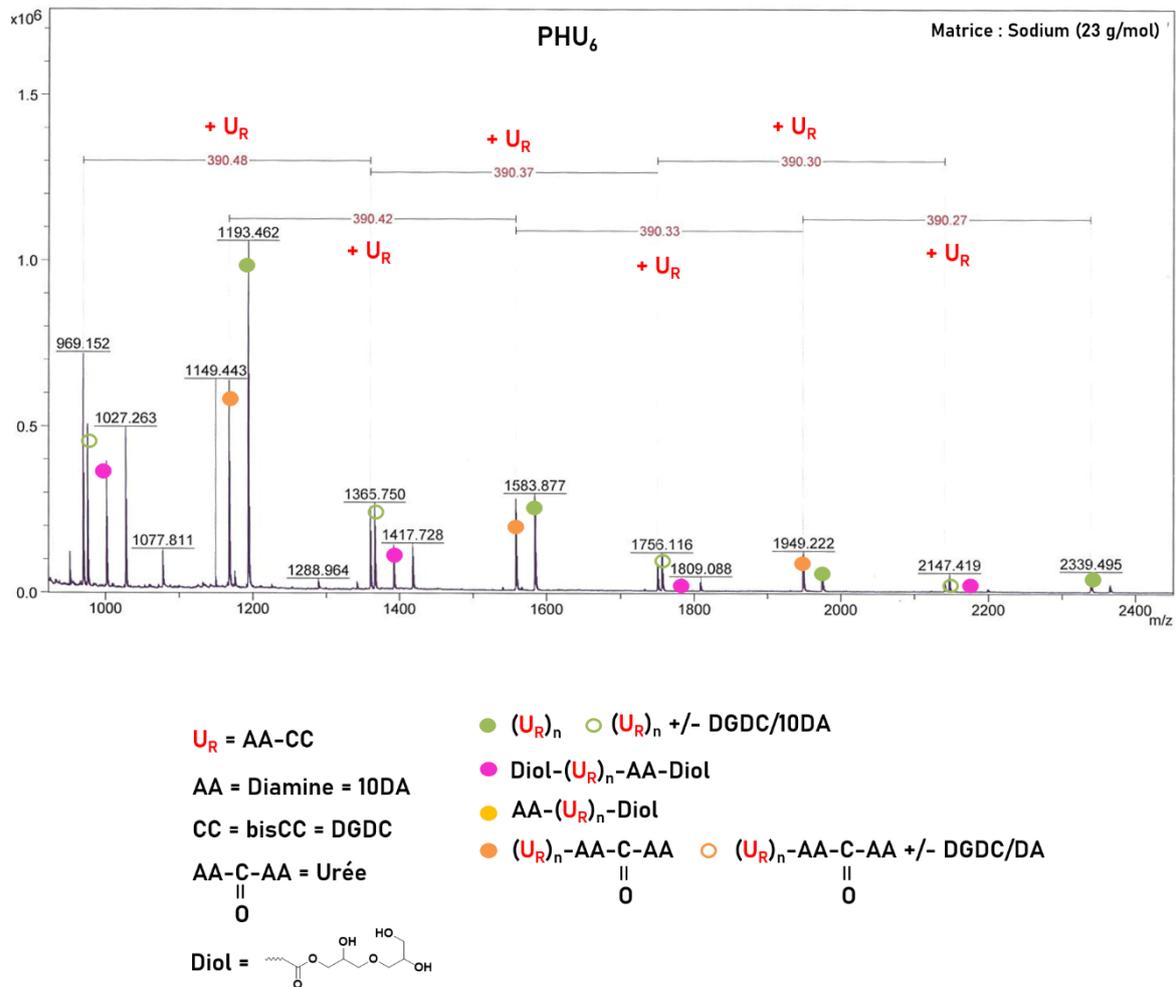
ANNEXE A4. Différents points de fusions

Tableau 2. Tableau rassemblant les valeurs des trois points de fusion relevée sur les courbes DSC à 5 °C/min, selon les différentes fractions en cristal dans les mélanges.

Mélange	Fraction en cristal	T _{f1}	T _{f2}	T _{f3}
I	14,5	48,8	56,4	67,3
H	52,4	52,7	61,3	75,1
G	75,7	48,5	59,1	94,8
A	79,2	52,3	61,1	93,7
B	91,5	49	NA	103
Cristal	100	NA	NA	111

NA : Non applicable.

ANNEXE A5. Analyses structurale des PHUs

Figure A5.1. Spectre de masse (MLADI) du PHU₆ et proposition d'attribution. Zoom entre 1000 et 2400 m/z.

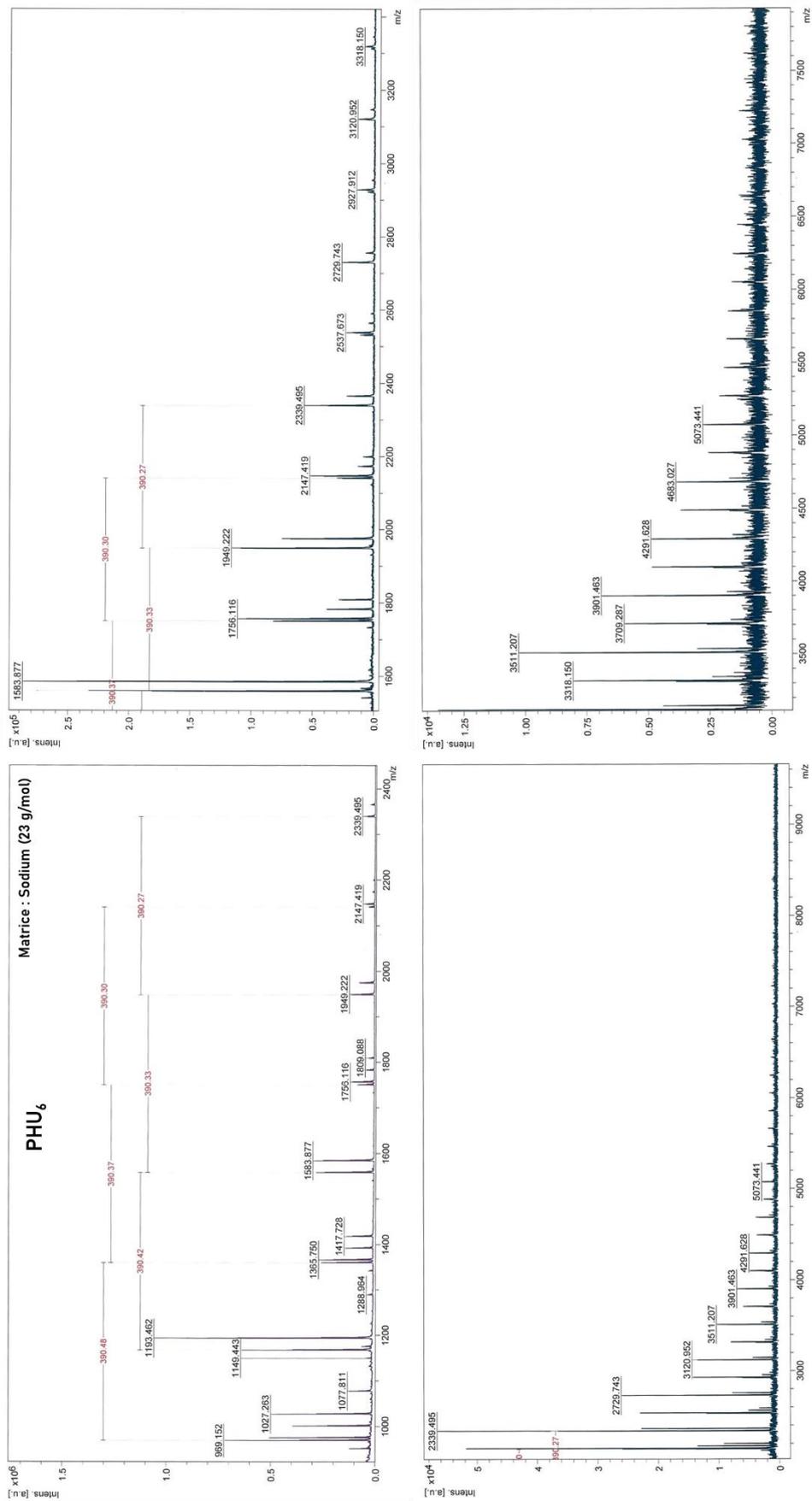


Figure A5.2. Ensemble des spectres de masses (MALDI) du PHU₆.

Chapitre 4.

Réactions modèles hors extrudeuse :
réactions secondaires et liaisons hydrogène



Chapitre 4. Réactions modèles hors extrudeuse : réactions secondaires et liaisons hydrogène

INTRODUCTION	197
I. Mise en évidence de la formation d'urée et des paramètres influents	198
1. La formation d'urée dans les systèmes PHUs : rappels concernant la littérature et définition du contexte.....	198
2. Synthèse et caractérisation d'un polymère témoin	201
3. Réactions modèles hors extrudeuse et étude cinétique.....	204
a. A partir du DGDC.....	204
b. A partir de carbonates monofonctionnels	209
i. Mono-carbonate Cyclique : le carbonate d'éthylène (CE)	209
ii. Mono-carbonate linéaire : le carbonate de diéthyle.....	210
c. A partir du Seb-bCC-ester.....	211
d. A partir d'amines secondaires	215
4. Stabilité temporelle et thermique des PHUs envers la formation d'urée	217
a. Suivi cinétique de la stabilité thermique de PHUs sans excès d'amine	217
b. Suivi cinétique de la stabilité thermique de PHUs en présence d'excès d'amine.....	221
5. Aparté. Une autre réaction parallèle : la transuréthanisation	224
II. Mise en évidence de la présence de liaisons Hydrogène dans les systèmes PHUs	228
1. Synthèse et caractérisation de la molécule modèle et choix du solvant.....	229
2. Influence de la concentration	231
3. Influence de la concentration et de la température	233
4. Validation en conditions de solvant apolaire et anhydre	235
a. caractérisation de HU-m dans le TCE et gamme d'échantillon	236
b. Résultats des analyses RMN ¹ H en température et à différentes concentrations	237
CONCLUSION	243
RÉFÉRENCES	244
ANNEXES	246

INTRODUCTION

L'étude bibliographique a montré que la présence de réactions secondaires et la formation de liaisons hydrogène entre les chaînes PHUs en croissance pouvaient représenter un frein majeur à l'industrialisation potentielle de cette classe de matériaux. Les réactions secondaires couramment observées conduisent à la formation d'unités de type urée et, dans une moindre mesure, d'amide, d'oxazolidinone ou encore d'imidaxozolidinone. En général obtenus à des taux très faibles, ces motifs peuvent ne pas représenter un inconvénient en tant que tel, mais l'écart à la stœchiométrie qui découle de leur formation est tenu responsable des faibles masses molaires généralement obtenues pour les PHUs.

En parallèle, des études récentes ont mis en évidence la présence, jusqu'alors supposée, d'interactions faibles de type liaisons hydrogène dans les systèmes PHUs. Celles-ci pourraient, par le blocage stérique et la barrière énergétique qu'elles représentent, être également à l'origine du plafonnement des conversions observées dans les réactions d'aminolyse de carbonates cycliques.

L'étude rapportée dans ce chapitre est, de ce fait divisée en deux parties. Une première partie aura pour objectif de mettre en évidence ces réactions secondaires, en particulier la formation d'urée dans les chaînes PHUs, et d'identifier précisément les facteurs qui influencent la formation de ces motifs. Les résultats obtenus permettront ainsi de définir les conditions expérimentales qui favorisent cette réaction secondaire et de voir dans quelle mesure, l'extrusion réactive appliquée à la synthèse des PHUs peut permettre ou non de l'éviter. Dans une deuxième partie, sera présentée une série d'analyses RMN réalisées à la fois sur des systèmes polymères et des molécules modèles, dans l'objectif de mettre en évidence de façon claire la capacité des PHUs à former des liaisons hydrogène.

I. Mise en évidence de la formation d'urée et des paramètres influents

Remarque : L'ensemble des polymérisations et réactions modèles traitées dans ce chapitre a été réalisé en masse et à partir du DGDC sous forme de poudre.

1. La formation d'urée dans les systèmes PHUs : rappels concernant la littérature et définition du contexte

Une des conséquences majeures des limitations de la synthèse de PHUs est la difficulté à obtenir des masses molaires élevées et, de fait, des matériaux capables de répondre aux cahiers des charges imposés par les applications dans lesquelles les PUs sont couramment utilisés. Afin de tenter d'apporter des solutions à cette problématique, de nombreuses équipes de recherche ont mis au point diverses stratégies et identifié différentes causes à ces propriétés insuffisantes. Parmi elles, l'occurrence de réactions secondaires conduisant à la formation de motifs urée, oxazolidinone ou amide lors de l'aminolyse des carbonates cycliques est largement démontrée par les auteurs. Ces réactions secondaires se produisent de façon plus ou moins conséquente selon les conditions expérimentales. L'étude bibliographique (chapitre 1) a montré que celles-ci peuvent apparaître suite à l'ajout d'un catalyseur, au-delà d'une certaine température ou encore à cause de l'utilisation d'un solvant protique. Pour rappel, la fonction urée est formée suite à l'attaque nucléophile d'une fonction amine sur la fonction uréthane déjà présente, engendrant l'élimination de la chaîne polymère « côté carbonate », et générant ainsi une terminaison de type diol. Le bilan de cette réaction est représenté en Figure 1.

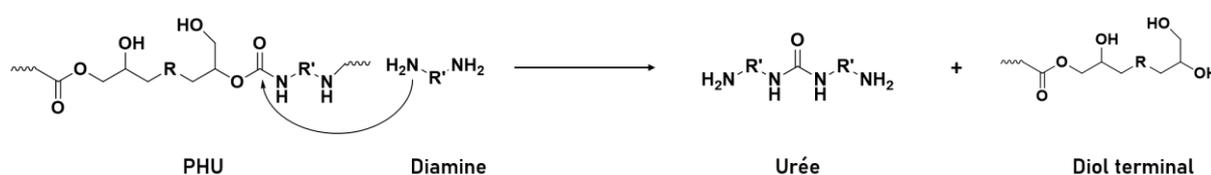


Figure 1. Bilan général de formation du motif lors de la synthèse de d'hydroxyuréthanes.

Plusieurs publications font état de la formation d'urée lors de la synthèse de PHUs.¹⁻⁶ En 2002, Rokicki *et al.* décrivent la synthèse d'un PHU par addition d'une diamine aliphatique (de chaîne relativement longue) sur deux équivalents de carbonate d'éthylène, conduisant ainsi à l'obtention d'un carbamate terminé alcool. La polycondensation de celui-ci avec un alcool de longue chaîne permet l'obtention d'une chaîne hydroxyuréthane. La formation d'urée est relevée au cours de ce processus, sous-produit caractérisé en RMN ¹H et ¹³C ainsi que par spectrométrie MALDI-TOF. Les auteurs expliquent ce phénomène en proposant le mécanisme réactionnel représenté en Figure 2 qui fait appel à une réaction de « back-biting » des groupements hydroxyle terminaux sur le carbamate porté par la même chaîne,

reformant un carbonate cyclique et une chaîne terminée amine, alors à même de réagir sur les carbamates de chaînes voisines.⁶ Dans leur travaux, Blain *et al.* démontrent par analyse DSC qu'une seconde enthalpie de réaction apparaît après celle correspondant à l'aminolyse d'un carbonate cyclique.³ Pour expliquer ce phénomène, les auteurs supposent la formation d'urée, hypothèse qu'ils confirment par la comparaison des analyses DSC de deux pré-polymères téléchéliques, terminés respectivement par des fonctions carbonate et amine, et d'un PHU. En effet, l'enthalpie de réaction relevée dans le cas du pré-polymère terminé amine se produit à la même température que dans le cas du PHU et ne peut ainsi s'expliquer que par une réaction des groupements amine terminaux sur les liens carbamate. La présence de ce sous-produit est parallèlement confirmée par l'apparition sur le spectre RMN ¹H d'un signal à 5,76 ppm, similaire au signal observé pour une urée modèle, la dibutylurée. Ainsi, les auteurs mettent en évidence le fait que l'urée peut apparaître à température ambiante (faible quantité) et de façon amplifiée à 80 °C, 120 °C et 150 °C.³ Suivant une approche différente, Maisonneuve *et al.* tirent profit de cette formation d'urée pour déréticuler les systèmes PHUs et les rendre ainsi solubles. Cette réaction de réticulation intervient dans le cas de PHUs synthétisés à partir de 6CCs et de la 12DA, par une addition des OHs pendants générées sur les carbonates cycliques en bouts de chaînes PHUs.

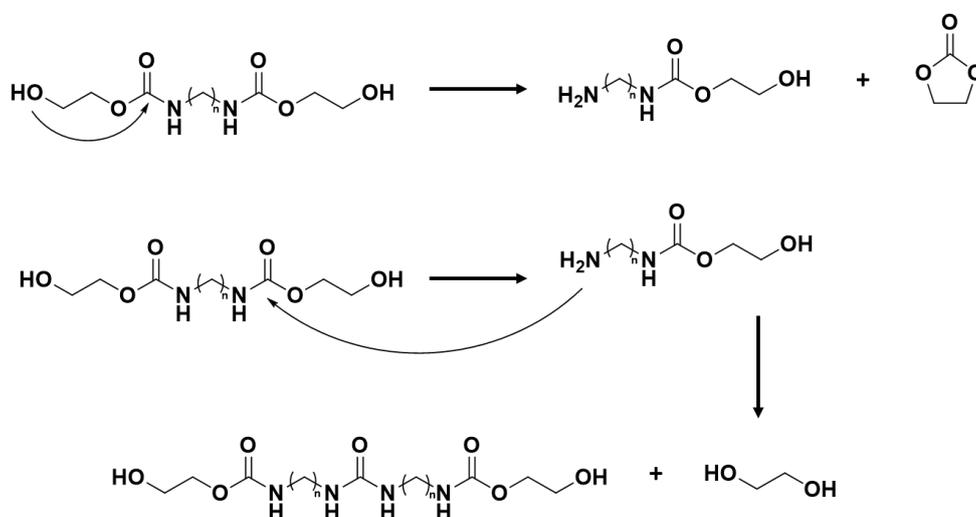


Figure 2. Mécanisme de formation d'un motif urée à partir d'un hydroxyuréthane proposé par Rokicki *et al.*⁷

Ainsi, l'ajout d'un excès d'hexylamine sur les gels (insolubles) de PHUs, a permis de rendre ces polymères de nouveau solubles grâce par la rupture de certaines liaisons, causée par la formation d'urée.⁴ La démonstration de cette stratégie est faite en 2015 par Besse *et al.*, qui prouvent que l'ajout d'hexylamine sur un PHU pré-synthétisé entraîne une chute progressive de sa masse molaire avec le temps, synonyme d'une réaction de transuréthanisation couplée

de la formation d'urée. Par ailleurs, par une série de réactions modèles préliminaires, les auteurs montrent que de l'urée peut se former à 80 °C.⁸

Parmi ces publications, l'étude proposée par Bossion *et al.* publiée en 2018 marque un tournant important dans l'étude de cette réaction secondaire particulière qu'est la formation d'urée.² En effet, les auteurs ont montré pour la première fois, qu'en présence d'un catalyseur, le TBD, la polymérisation en masse du DGDC menée à 120 °C conduit à la formation de motifs hydroxyuréthane, qui, au bout d'un certain temps disparaissent au profit des motifs urée. En jouant simplement sur la durée de polymérisation, des systèmes poly(hydroxyurée-uréthane)s contenant différents ratios uréthane/urée ont été synthétisés. Les analyses thermomécaniques dynamiques réalisées attestent d'une amélioration des propriétés mécaniques avec l'augmentation du taux d'urée. Cependant, la caractérisation par DSC démontre qu'à l'inverse, la T_g elle, diminue avec ce taux. Ce phénomène est expliqué par une amélioration de la séparation de phase dans les systèmes lorsque la fraction en urée augmente. Par ailleurs, les masses molaires des systèmes poly(hydroxyurée-uréthane)s diminuent avec l'augmentation de la proportion d'urée, démontrant ainsi qu'une scission des chaînes polymères se produit lors de l'apparition de ce motif. Afin d'expliquer cette réaction secondaire, les auteurs ont proposé le mécanisme décrit en Figure 3.

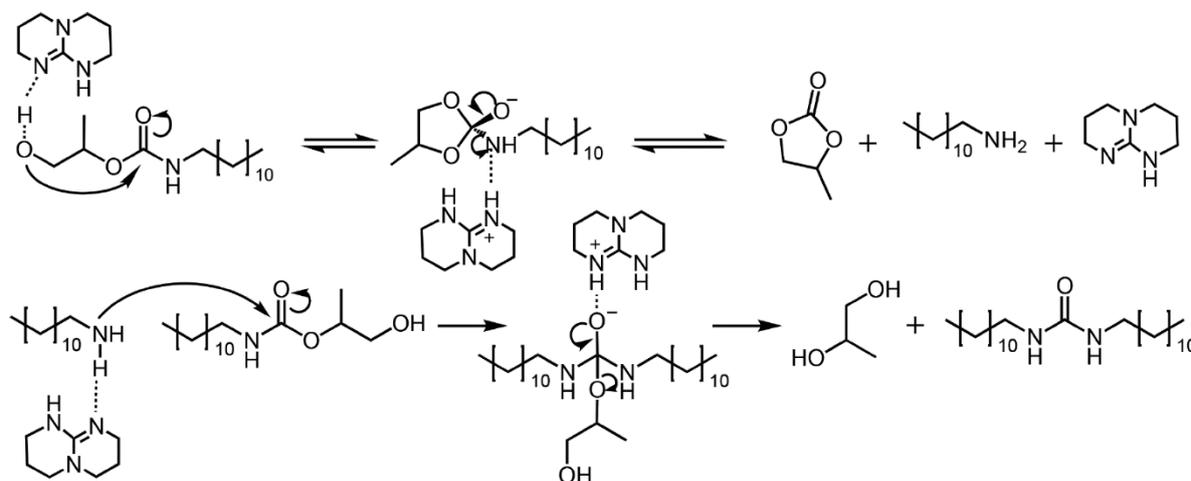


Figure 3. Mécanisme de formation de motifs urée proposé par Bossion *et al.*

Dans ce mécanisme, la formation d'urée est assistée par le TBD et la première étape conduit à la reformation d'une fonction carbonate cyclique ainsi que d'une fonction amine, qui va ensuite pouvoir s'additionner sur le carbamate. Suivant ces dernières observations, les expériences menées dans la suite de cette étude détailleront dans un premier temps les conditions expérimentales favorisant la formation d'urée sans emploi de catalyseur, ainsi que

les facteurs influent sur la cinétique d'apparition de celle-ci. Dans un second temps, la stabilité des PHUs par rapport à la formation de ce motif urée sera évaluée.

2. Synthèse et caractérisation d'un polymère témoin

Lors d'un essai de polymérisation en extrusion réactive réalisé à 130 °C et 20 rpm sur une durée de réaction de 4 h, un PHU comportant une très grande quantité de motifs urée a été synthétisée, de façon inopinée. La différence d'aspect visuel de ce matériau extrudé avec ceux classiquement obtenus pour ce type de PHUs est très marquée (voir illustration en Figure 4). Ce PHU sera nommé PHU_U et servira d'échantillon témoin de la formation d'urée dans les PHUs, de façon à pouvoir établir de façon précise un protocole d'identification et de quantification des motifs urée générés. Ainsi, la caractérisation complète de ce polymère est détaillée dans la partie à suivre. Le PHU_U est ainsi obtenu sous la forme d'un matériau légèrement souple, de couleur jaune plutôt opaque, alors que les PHUs classiquement synthétisés à partir de ces deux précurseurs sont transparents incolores et présentent un comportement plutôt rigide cassant.



Figure 4. Photographie du PHU_U, souple et de couleur jaune opaque (Gauche) et du PHU_{DGDC/6DA} (Droite)

La Figure 5 présente une comparaison entre le spectre RMN ¹H du PHU_U et d'un PHU classique, synthétisé précédemment à partir du DGDC et de la 6DA et ne comportant pas d'urée (voir chapitre 2). Ce PHU est nommé PHU_{DGDC/6DA}. Sur le spectre du haut, correspondant au PHU_U, la présence d'urée est clairement identifiable par l'apparition d'un signal à 5,7 ppm, correspondant à un proton labile. Plus précisément, ce signal correspond aux deux protons labiles de l'urée, portés par les atomes d'azote, comme en attestent différentes publications.^{1-3,6,9-11} En outre, le spectre du PHU_U révèle la présence de DGDC résiduel (signal à 4,28 ppm), confirmant le fait qu'une part non négligeable de la diamine employée comme co-monomère a été consommée pour créer de l'urée. De plus, la zone correspondant aux hydroxyles est aussi différente sur ce spectre comparativement à celui du

PHU_{DGDC/6DA}. Ceci s'explique par le fait que la formation d'urée, induite par l'attaque nucléophile de l'amine sur la fonction carbamate génère aussi des hydroxyles, comme explicité dans la partie précédente. En outre, les deux signaux associés aux protons labiles de l'uréthane apparaissent dédoublés sur le spectre correspondant au PHU_U. Ce phénomène sera discuté dans la partie suivante, à la lumière des résultats concernant la formation de liaisons hydrogène. Finalement, un dernier détail à relever de la comparaison des deux spectres RMN ¹H, est la similarité entre les deux signaux associés au groupement CH₂ en position alpha de l'uréthane (côté amine), caractérisé par un déplacement chimique de 2,9 ppm et numéroté « 4 » dans la Figure 5. Ce groupement sera pour la suite noté de façon simplifiée CH₂^α. Cette observation est confirmée par les analyses RMN en 2D, à savoir les analyses COSY, HSQC et HMBC présentées en annexes A1 figures A1.1, A1.2 et A1.3.

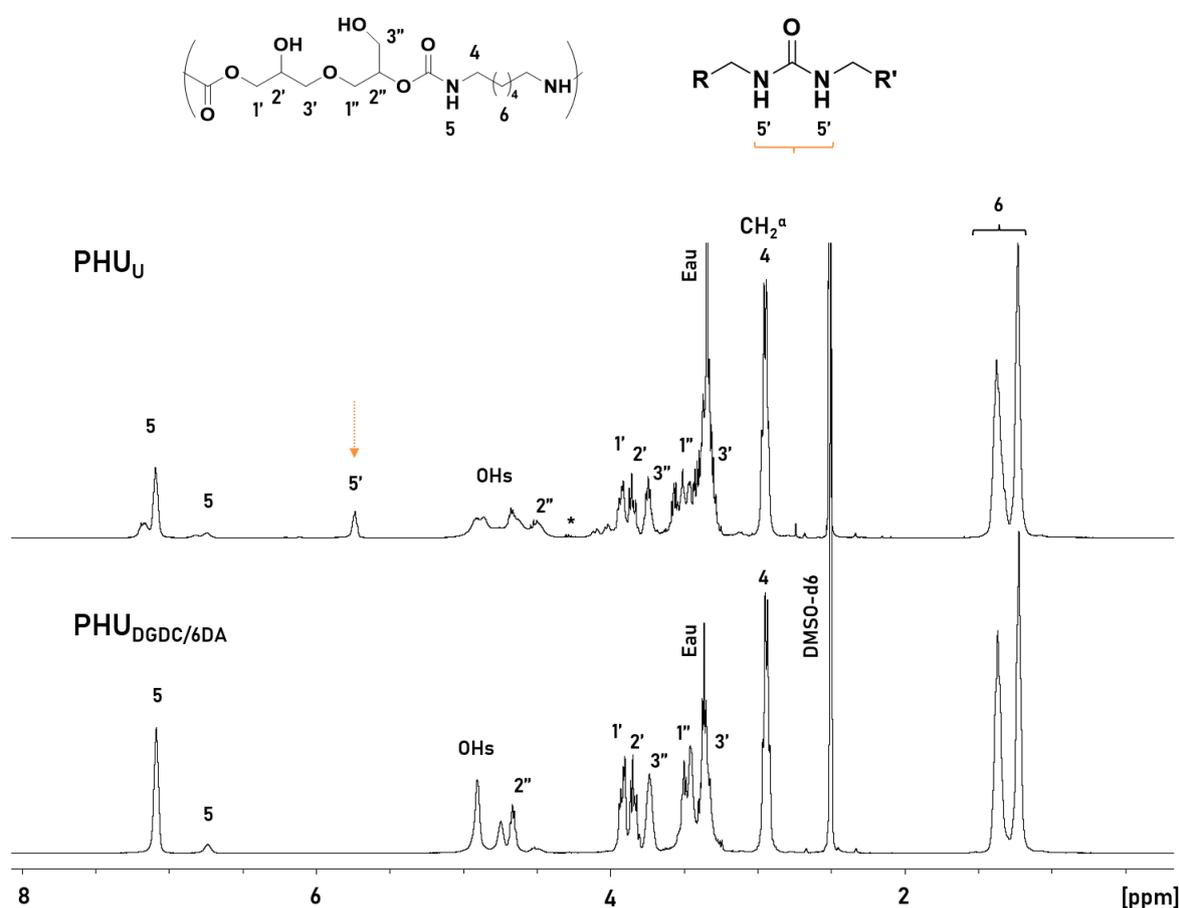


Figure 5. Superposition des spectres RMN ¹H du PHU_U (haut) et PHU_{DGDC/6DA} (bas).

Grâce à ces deux spectres, il est possible de voir que les protons labiles de l'uréthane et de l'urée sont couplés avec les protons du groupement CH₂^α (COSY) et qu'ils sont portés par ce même carbone (HSQC). En effet, il est plausible de supposer que l'environnement chimique

subit par ces protons, dans les structures urée et uréthane côté amine est relativement similaire.

L'urée est également identifiable sur le spectre issu de l'analyse en RMN ^{13}C du PHU_U par l'apparition d'un signal à 158,6 ppm (Figure 6), conformément aux données de la littérature.¹² Par ailleurs, le signal correspondant au carbonyle porté par le DGDC restant dans le milieu est aussi visible sur ce même spectre carbone, par l'intermédiaire du signal à 156 ppm. Le caractère double associé cette fois au signal du carbonyle de l'uréthane est causé par l'utilisation du DGDC sous forme de poudre (détails dans le chapitre 3).

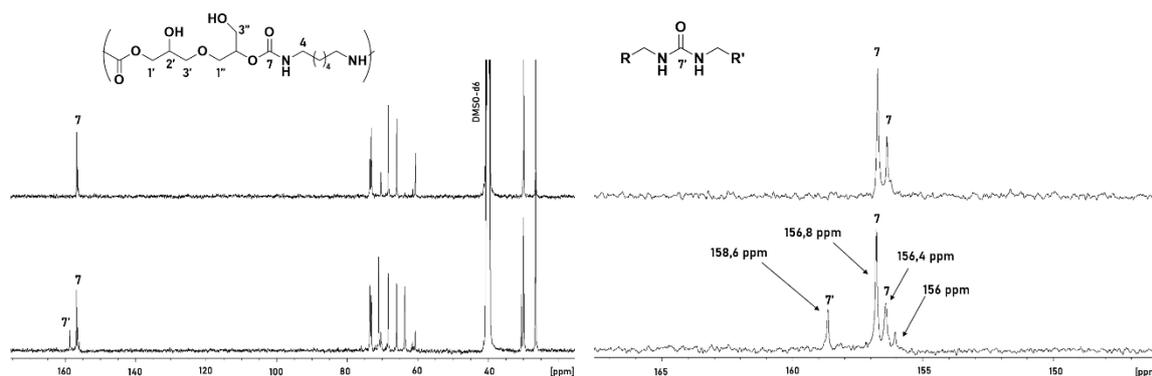


Figure 6. Superposition des spectres RMN ^{13}C du PHU_{DGDC/6DA} (haut) et du PHU_U (bas). Figure de gauche : zoom entre 146 et 167 ppm.

De plus, la spectroscopie infrarouge a été utilisée afin de différencier structurellement le PHU_U du PHU_{DGDC/6DA}. Une superposition des spectres obtenus est visible en Figure 7. Sans équivoque à nouveau, la présence d'urée est mise en évidence par l'intermédiaire de la bande d'absorption à 1625 cm^{-1} , visible ici sous la forme d'un épaulement, au niveau de la bande associée au carbonyle de l'uréthane (1690 cm^{-1}).

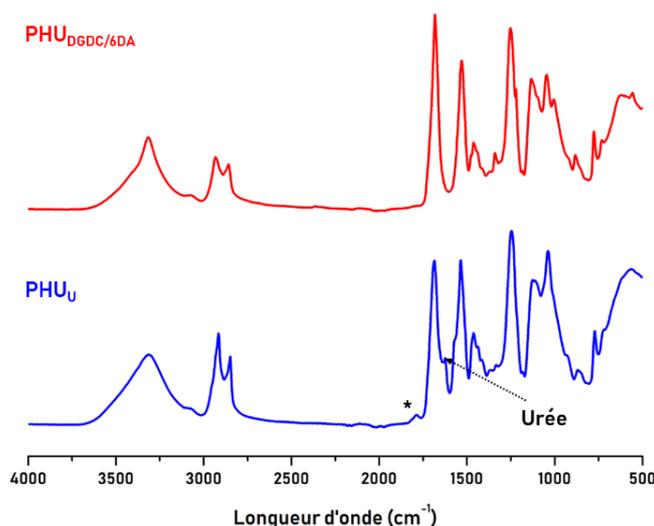


Figure 7. Superposition des spectres IRTF du PHU_{DGDC/6DA} (haut) et PHU_U (bas).

De plus, le DGDC résiduel est aussi identifiable via la bande d'absorption caractéristique des carbonates cycliques à 1790 cm^{-1} .

Finalement, le spectre de masse obtenu à partir d'une analyse MALDI présenté et interprété en annexe A1 Figure A1.4 permet aussi d'identifier les fragments issus de la décomposition de l'urée ainsi que des diols associés.

Parallèlement, les propriétés thermiques du PHU_U ont été caractérisées par DSC et TGA. Une T_g de 10 °C a été mesurée ainsi qu'une $T_{d5\%}$ de 192 °C . (Courbes en annexe A1, figure A1.6) Néanmoins, l'analyse du PHU_U par SEC n'a pas permis de proposer une valeur correcte de sa masse molaire, au vu de l'allure du chromatogramme obtenu (voir annexe A1, figure A1.5).

Tableau 1. Propriété thermiques, taux de conversion des fonctions carbonates et ratio uréthane / urée associés au PHUU.

PHU	T_g (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	Conversion des fonctions carbonate (%)	Ratio uréthane/urée	M_n^a (g/mol)
PHU _U	10	192	97,4	89,1/ 10,9	NC*
PHU _{DGDC/6DA}	16	206	>99	100 / 0	34 400

^a Colonnes Shodex KD803, Standards PS * NC : Non Calculable

Les caractéristiques précédemment discutées et propres à l'urée qui est formée au sein des PHUs serviront de base pour la suite de cette étude de façon à lever tout doute sur l'identification de sous-produits et permettre sa quantification.

3. Réactions modèles hors extrudeuse et étude cinétique

Les réactions modèles présentées ci-après ont été conduites en masse, à 80 °C ou 120 °C et moyennant un défaut, un excès ou bien un rapport stœchiométrique de 1 entre fonctions carbonate et amine. Les taux de conversion des fonctions carbonate ainsi que les taux d'urée (ou d'amide) sont déterminés sur une durée de 4 h à 5 jours et quantifiés par RMN ^1H . Le CH_2^α est pris comme référence dans ce cas.

a. A partir du DGDC

Le premier carbonate employé dans cette série de réactions modèles est le DGDC, à savoir un bis carbonate cyclique 'activé éther'. Afin de conserver des produits aisément analysables, le DGDC est mis en présence d'une monoamine, l'hexylamine. Dans ce cas, trois proportions en amine sont testées : 1 équivalent (amine en défaut), 2 équivalents (stœchiométrie de 1) ou bien 3 équivalents (amine en excès). Les réactions modèles sont, dans chacun des cas, conduites jusqu'à 5 jours de réaction à la fois à 80 °C et 120 °C . La molécule modèle formée,

schématisée en Figure 8 est de fait un hydroxyuréthane, terminé par deux groupements hexyle apportés par l'hexylamine, et accompagné (ou non) d'urée.

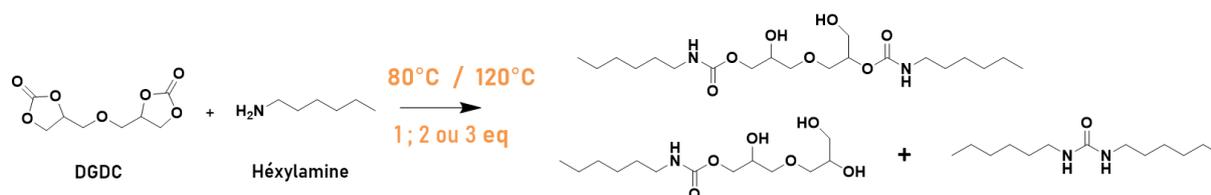


Figure 8. Réactions modèles mise en œuvre à partir du DGDC et de l'hexylamine, avec 1, 2 ou 3 équivalents et conduites à la fois à 80 °C et 120 °C.

Remarque : les taux d'urée mentionnés dans cette étude correspondent en réalité à un ratio uréthane/urée, calculé *via* des spectres RMN ¹H (détails de la formule de calcul dans le chapitre matériels et méthodes). L'intégrale de l'urée est divisée par deux car une molécule d'urée compte deux protons labiles. A titre indicatif, quelle que soit la température, la conversion des fonctions carbonate a dépassé les 99 % après 4 h de réaction, dans les cas où 2 ou 3 équivalents d'hexylamine sont employés.

L'évolution du pourcentage d'urée formée en fonction du temps et pour les différentes conditions précédemment explicitées est représentée en Figure 9. Apparaissent ainsi directement trois paramètres fondamentaux qui vont régir la formation d'urée dans la synthèse de PHUs : la température, le rapport stœchiométrique et le temps de réaction. Les résultats montrent très clairement que le taux d'urée augmente fortement lorsque l'aminolyse est effectuée à 120 °C au lieu de 80 °C. Par exemple, pour comparer les deux réactions menées au rapport stœchiométrique de 1, après 5 jours de réaction, le taux d'urée a atteint 83 % à 120 °C contre seulement 4,6 % à 80 °C. De la même façon, le nombre d'équivalent d'amine mis en jeu joue un rôle capital dans la formation d'urée. En exemple, pour les réactions conduites à 80 °C, ce taux évolue après 5 jours, de 2,4 % avec 0,5 équivalents d'amine à 27,3 % en présence de 3 équivalents, en passant par 4,6 % pour la réaction effectuée au rapport stœchiométrique de 1. Finalement dans l'ensemble des cas, l'augmentation du taux d'urée perdure avec le temps et ne semble pas se stabiliser.

Malgré plusieurs tentatives il n'a pas été possible de modéliser l'évolution des taux de conversion en urée par une loi cinétique d'ordre simple. Ainsi, il a été choisi de spécifier, dans chacun des cas, le temps qui a été nécessaire pour atteindre 10 % d'urée, à savoir le $t^{10\%}$ donné en heures ainsi que le taux d'urée atteint après les 120 h, le U^{120h} indiqué en %. Ces valeurs, définies arbitrairement et calculées par interpolation entre les points obtenus de façon empirique, permettront de comparer les différents systèmes. De ce fait, ces valeurs sont approximatives et données à titre comparatif.

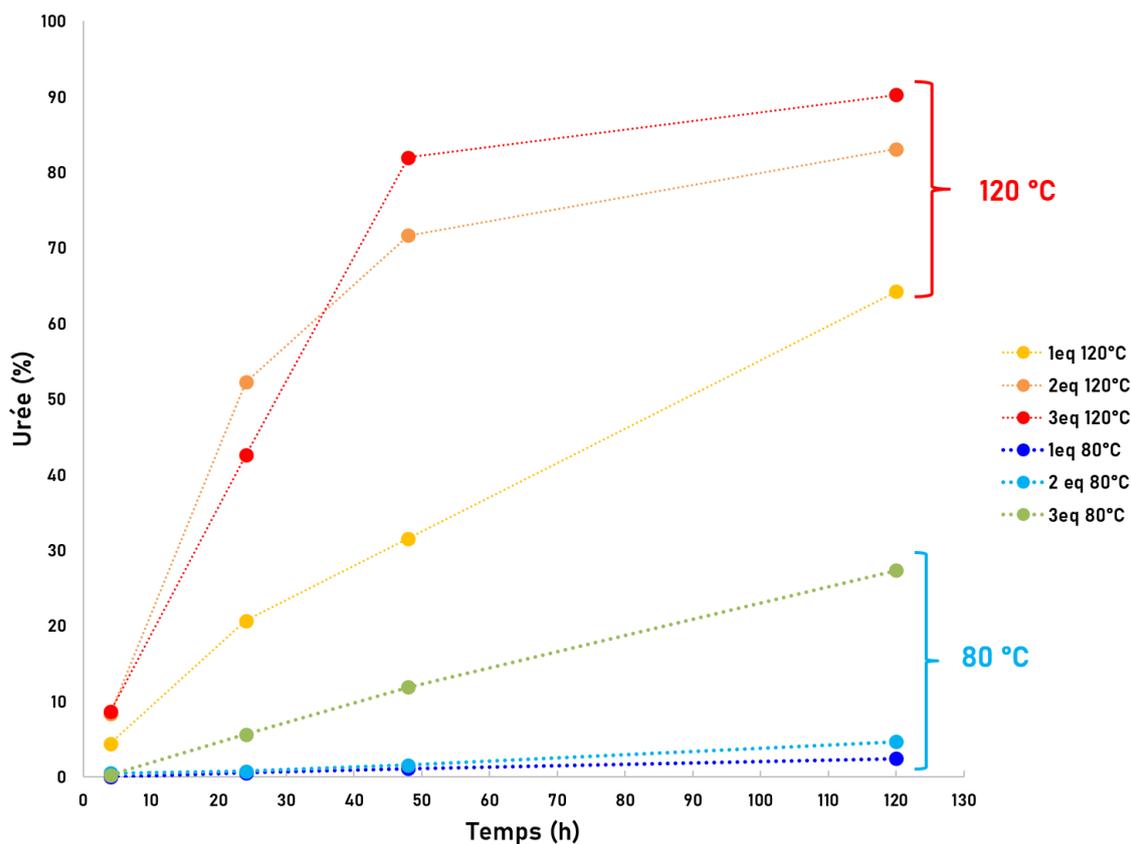


Figure 9. Evolution temporelle des taux d'urée calculés pour les systèmes modèles avec le DGDC dans les cas avec 1, 2 ou 3 équivalents d'hexylamine, à 80 °C et 120 °C.

De façon à chiffrer la tendance précédemment mise en évidence dans le cas du DGDC et de l'hexylamine avec différents rapports stœchiométriques, les valeurs des $t^{10\%}$ et U^{120h} pour chaque température sont comparées dans le Tableau 2. Ainsi, les taux d'urée obtenus après 120 h de réaction augmentent avec la température et le nombre d'équivalents et par conséquent, les $t^{10\%}$ sont atteints plus rapidement. Finalement, les $t^{10\%}$ ne sont pas atteints dans les cas des réactions conduites à 80 °C et en présence de seulement 1 et 2 équivalents d'hexylamine. Sur l'exemple de la réaction modèle DGDC/hexylamine conduite à 120 °C et un rapport stœchiométrique de 1, la Figure 10 illustre l'évolution de 4 h à 5 jours des signaux correspondants aux protons labiles de l'urée, de l'uréthane ainsi que ceux des hydroxyles consécutivement formés. Très clairement, le signal associé aux protons labiles de l'urée augmente de façon conséquente avec le temps. Cette augmentation est accompagnée de la disparition symétrique des signaux associés aux protons labiles portés par la fonction uréthane. Par ailleurs, apparaissent aussi très nettement dans la zone des OHs les signaux correspondant aux nouveaux groupes hydroxyle générés par la formation de l'urée.

Tableau 2. Temps nécessaires pour atteindre 10% d'urée et taux d'urée après 120h de réaction, à 80 °C ou 120 °C avec le DGDC et l'hexylamine et différents rapports stœchiométriques.

Température	Nombre d'équivalents d'hexylamine	t ^{10%}	U ^{120h} (%)
80 °C	1	NA	2,40
	2	NA	4,60
	3	48 h	27,3
120 °C	1	10 h	64,2
	2	6 h	83,0
	3	6 h	90,2

NA : Non atteint dans les 120 h de réaction.

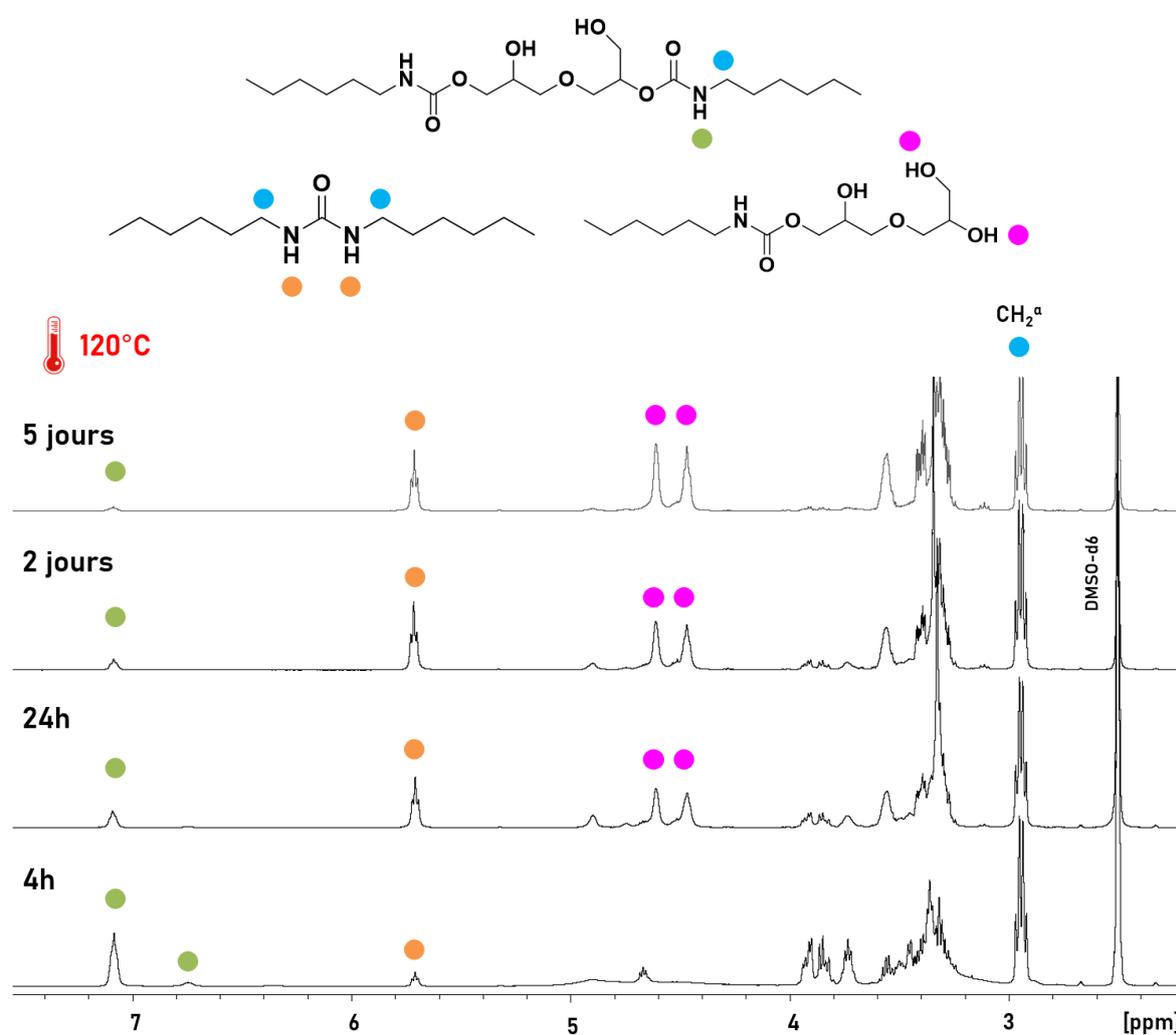


Figure 10. Superposition des spectres RMN ¹H obtenus à 4 h, 24 h, 2 jours et 5 jours, dans le cas de la réaction modèle DGDC / hexylamine, rapport stœchiométrique de 1 et conduite à 120 °C. Zoom entre 2,4 et 7,4 ppm.

Remarque : l'attribution complète de la molécule modèle est disponible en annexe A2, figure A2.1, en complément de l'analyse RMN COSY en figure A2.2. Concernant la Figure 10 ainsi que la suite de l'étude, une attribution simplifiée des signaux en RMN ^1H est proposée, contenant uniquement les signaux d'intérêt.

Finalement, des analyses par spectroscopie infrarouge et RMN ^{13}C ont été conduites afin de confirmer la présence d'urée. Les superpositions des spectres obtenus sont disponibles en Figure 11. Ainsi, le signal correspondant au carbonyle de la fonction urée est clairement identifiable et différentiable de celui de l'uréthane sur les spectres ^{13}C . Finalement, la bande d'absorption correspondant à la vibration de la liaison urée est également visible sur les spectres IRTF.

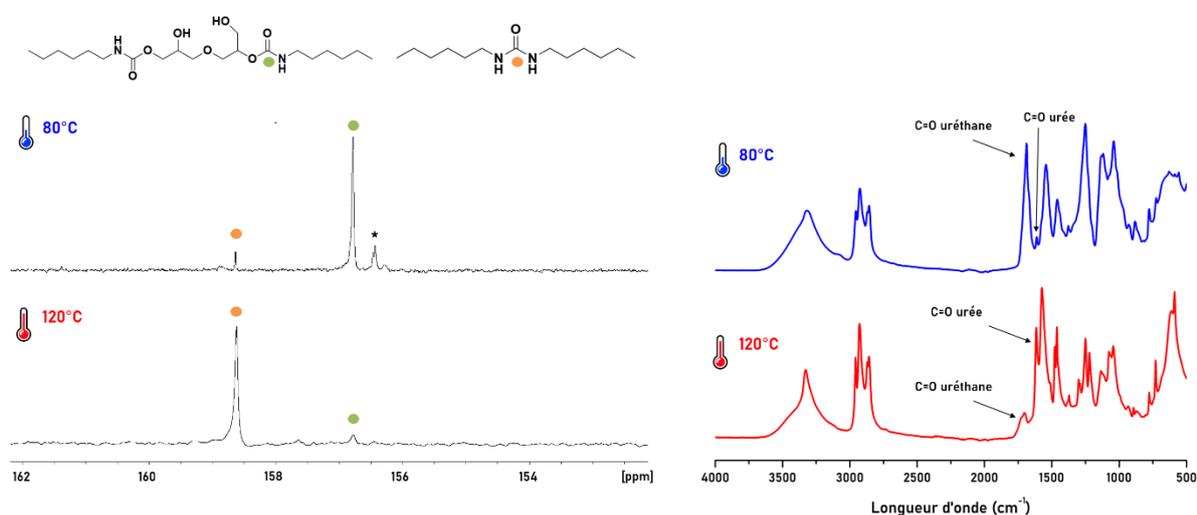


Figure 11. Superposition des spectre RMN ^{13}C (gauche) et IRTF (droite) des systèmes obtenus par réaction du DGDC avec l'hexylamine après 5 jours à 80 °C (haut) et à 120 °C (bas), avec un rapport stœchiométrique de 1.

BILAN. La formation d'urée est favorisée selon l'augmentation des trois paramètres suivants : temps, température et proportion en fonctions amine. De plus, les résultats précédents démontrent que la fonction uréthane initialement créée, disparaît au profit de la formation d'urée. Ces résultats rejoignent ceux obtenus récemment par Bossion *et al.*, dans leur étude de synthèse de poly(hydroxyurée-uréthane)s à partir du DGDC et sous catalyse (TBD).¹² Afin d'évaluer si la formation d'urée se généralise pour d'autres types de carbonates et d'évaluer dans quelle mesure l'activation éther joue un rôle, différentes séries de réactions modèles ont été conduites sur des carbonates monofonctionnels (non-activé ou linéaire), ainsi que sur un bis carbonate 'activé ester'.

b. A partir de carbonates monofonctionnels

i. Mono-carbonate Cyclique : le carbonate d'éthylène (CE)

Afin d'évaluer l'influence de l'activation éther du DGDC dans la formation d'urée au cours de l'aminolyse de carbonates cycliques, le carbonate d'éthylène (CE) a été testé dans des conditions similaires. Le CE est en effet un carbonate monofonctionnel cyclique ne comportant aucune activation chimique (pas de groupements en position alpha ou beta du cycle). Dans ce cas, l'équivalent difonctionnel de l'hexylamine est utilisée à savoir l'hexaméthylène diamine (6DA) et le rapport stœchiométrique en fonction réactive est établi à 1. Le bilan réactionnel associé à cette réaction modèle est représenté en Figure 12. Lors de cette étude, des prélèvements supplémentaires ont été effectués à 30 min, 1 h 30, 2 h 30 et 3 h 30 de réaction. La Figure 13 rassemble les évolutions des taux d'urée calculés en fonction du temps à la fois à 80 °C et à 120 °C.

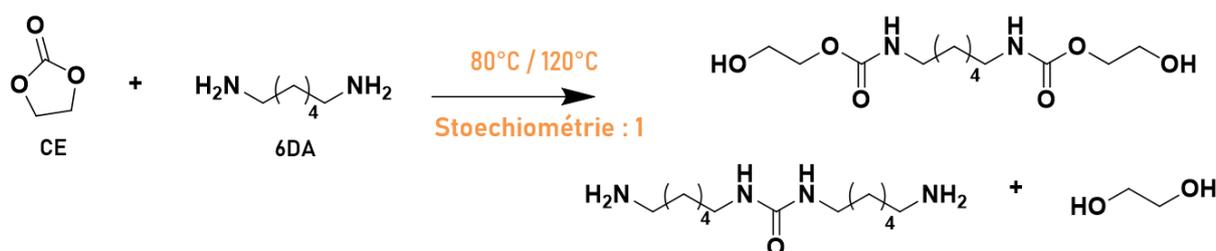


Figure 12. Bilan de la réaction modèle entre le CE et la 6DA, conduite à 80 °C et 120 °C et avec un rapport stœchiométrique de 1.

Dans ce cas, quelle que soit la température, la conversion des fonctions carbonate a dépassé les 99 % après 4 h de réaction. A nouveau, si un taux d'urée négligeable est calculé, même après 5 jours de réaction à 80 °C ($U^{120h} < 1\%$), ce taux dépasse les 20 % à 120 °C.

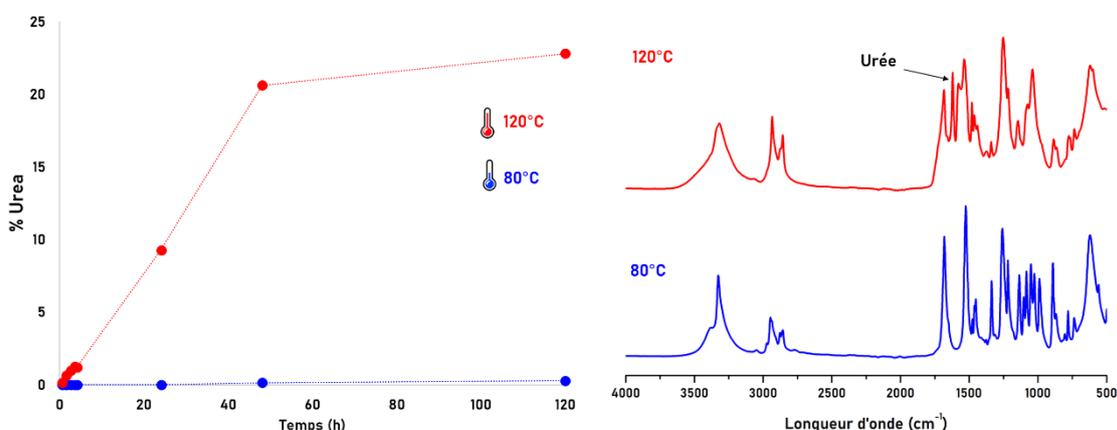


Figure 13. Evolutions des taux d'urée en fonction du temps, lors de la réaction modèle entre le CE et la 6DA à 80 °C et 120 °C (Gauche) et superposition des spectres IRTF obtenus après 5 jours de réaction à 80 °C (bleu) ainsi qu'à 120 °C (rouge) (Droite).

Toutefois, ce taux est nettement inférieur à ceux obtenus précédemment avec le DGDC ; après 5 jours un taux de 83 % d'urée avait été atteint à 120 °C, soit une quantité plus de quatre fois supérieure. Le $t^{10\%}$ n'est pas atteint dans le cas de la réaction à 80 °C et vaut environ 24 h à 120 °C.

BILAN : Dans le cas du CE, un carbonate cyclique monofonctionnel non activé, le taux d'urée formée demeure très faible à 80 °C et la valeur atteinte en 5 jours à 120 °C est plus faible que dans le cas du DGDC. Ces résultats démontrent ainsi que l'activation éther de ce dernier contribue non seulement à l'accroissement de la cinétique de conversion des fonctions carbonates mais aussi à l'accélération de la formation de motifs urée.

ii. Mono-carbonate linéaire : le carbonate de diéthyle

Tenant compte des résultats précédents concernant la formation d'urée lors de l'aminolyse d'un carbonate cyclique monofonctionnel non activé, une autre réaction modèle a été mise en place impliquant un carbonate monofonctionnel linéaire, le carbonate de diéthyle.

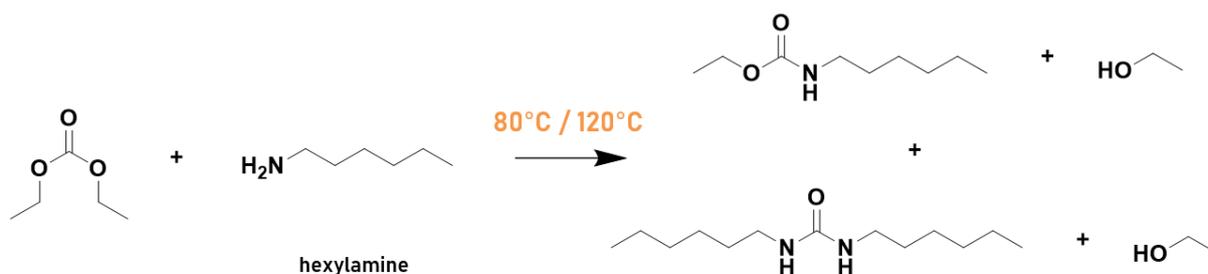


Figure 14. Bilan de la réaction modèle entre le carbonate de diéthyle et la 6DA, conduite à 80 °C et 120 °C et avec un rapport stœchiométrique de 1.

Dans ce cas particulier, la réactivité du carbonate linéaire est inférieure à celle d'un carbonate cyclique ; de ce fait la cinétique d'aminolyse en est nettement ralentie. Ainsi, lorsque l'urée se forme, il reste du carbonate de diéthyle n'ayant pas réagi dans le système. La Figure 15 illustre la composition du milieu réactionnel en fonction du temps pour les deux températures d'intérêt. A 80 °C le taux d'urée reste quasi nul tout au long de la réaction. Toutefois, dans le cas de la réaction à 120 °C, la fraction d'urée augmente de manière exponentielle à partir de 24 h, alors même que la conversion des fonctions carbonate n'a atteint que 31 %. Le $t^{10\%}$ n'a pas été atteint dans le cas de la réaction menée à 80 °C et vaut environ 60 h à 120 °C. Les U^{120h} valent, pour les réactions à 80 °C et 120 °C respectivement 0,56 % et 24,0 %. Les courbes détaillées décrivant l'évolution de la conversion du carbonate de diéthyle ainsi que du taux d'urée sont disponibles en annexe A2, figure A2.6. Ce résultat démontre qu'une cinétique d'aminolyse lente n'empêche pas et ne ralentit pas la formation d'urée et que par ailleurs l'apparition de ce motif n'est pas spécifique aux hydroxyuréthanes.

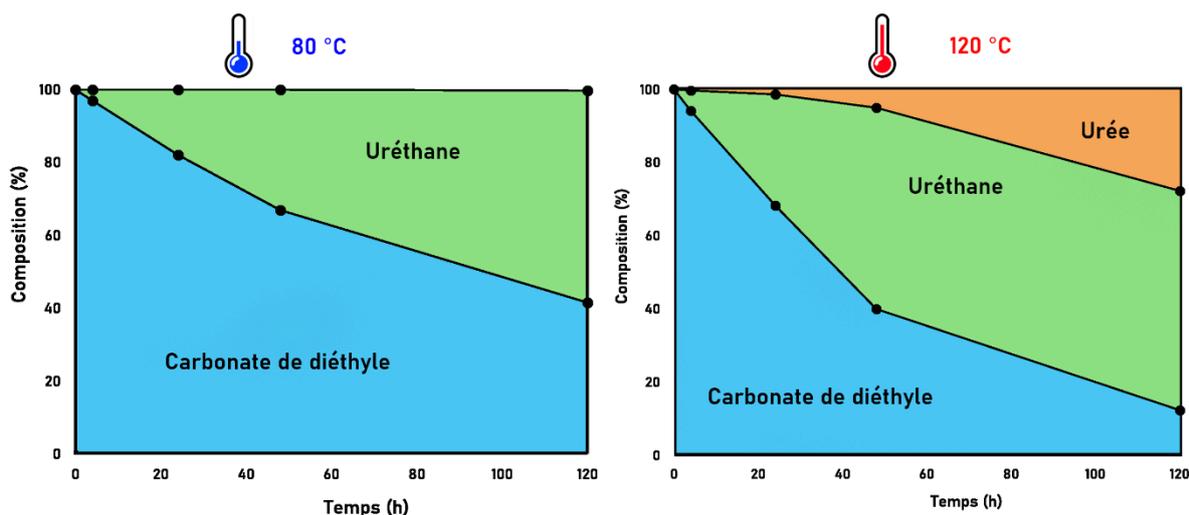


Figure 15. Composition des milieux réactionnels lors de la réaction entre le carbonate de diéthyle et l'hexylamine à 80 °C (gauche) ainsi qu'à 120 °C (droite).

Ainsi cette fonction semble apparaître systématiquement après des temps de réaction relativement longs. La Figure 16 rassemble les superpositions des spectres obtenus par infrarouge et RMN ^{13}C , attestant de la présence d'urée uniquement à 120 °C dans le système.

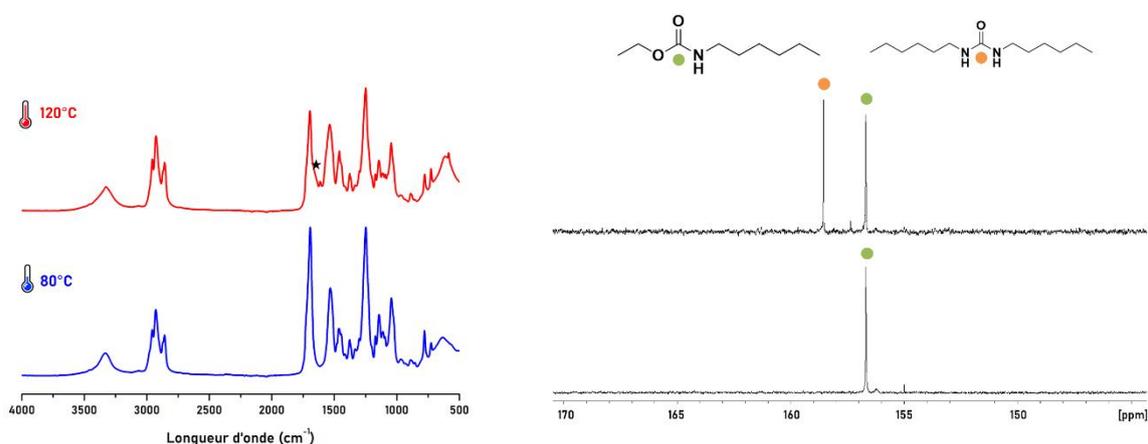


Figure 16. Superposition des spectres IRTF (gauche) et RMN ^{13}C (droite) des systèmes réactionnels obtenus à partir du carbonate de diéthyle et d'hexylamine après 5 jours à 120 °C (haut) ou 80 °C (bas). Zoom entre 145 et 170 ppm. L'épaule pointé par une étoile représente la bande d'absorption associée à la vibration de la liaison carbonyle de l'urée.

c. A partir du Seb-bCC-ester

Finalement, dans l'objectif d'évaluer la sensibilité à la formation de l'urée de carbonates comportant une activation chimique autre qu'éther, le Seb-bCC-ester, un bis-carbonate cyclique 'activé ester' a été testé dans des conditions similaires à celles employées pour le DGDC. A nouveau, les réactions sont conduites jusqu'à 5 jours à la fois à 80 °C et 120 °C et 1, 2 ou 3 équivalents d'hexylamine. Dans ce cas particulier, outre l'urée formée classiquement par addition d'une fonction amine sur une fonction carbamate, de l'amide peut aussi être

générée (voir bilan Figure 17). En effet, la fonction amide résulte de l'addition d'une fonction amine sur une fonction ester. La Figure 18 rassemble les évolutions des taux d'urée à 80 °C et 120 °C, pour les différents rapports stoechiométriques.

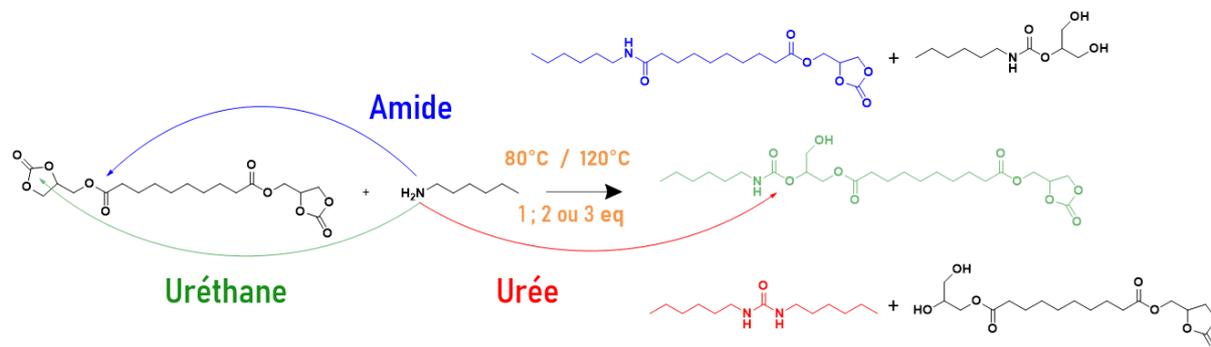


Figure 17. Réactions modèles conduites à partir du Seb-bCC-ester (80 °C ou 120 °C et 1, 2 ou 3 équivalents d'hexylamine) et réactions secondaires possible. Urée (rouge) et diol associé (noir). Amide (bleu) et diol associé (noir).

Concernant la formation de motifs urée, la tendance est la même que dans le cas du DGDC ; le taux d'urée augmente d'autant plus que le nombre de fonctions amine dans le milieu est grand et que la température est élevée. Enfin, le taux d'urée dans les systèmes augmente globalement avec le temps. Il convient de relever que dans le cas du Seb-bCC-ester, excepté pour la réaction menée à 120 °C et en présence d'un excès d'amine, les taux calculés n'excèdent pas 10 %. Cette tendance s'explique essentiellement par le fait que la réaction de formation de l'urée est concurrencée dans ce système par celle de l'amide. La Figure 18 retrace les évolutions temporelles des taux d'amides dans les différents cas de température et stoechiométries. Cette fois-ci, la tendance est différente ; la formation de d'amide semble préférentiellement favorisée par l'excès d'amine dans le milieu, plus que par l'augmentation de la température.

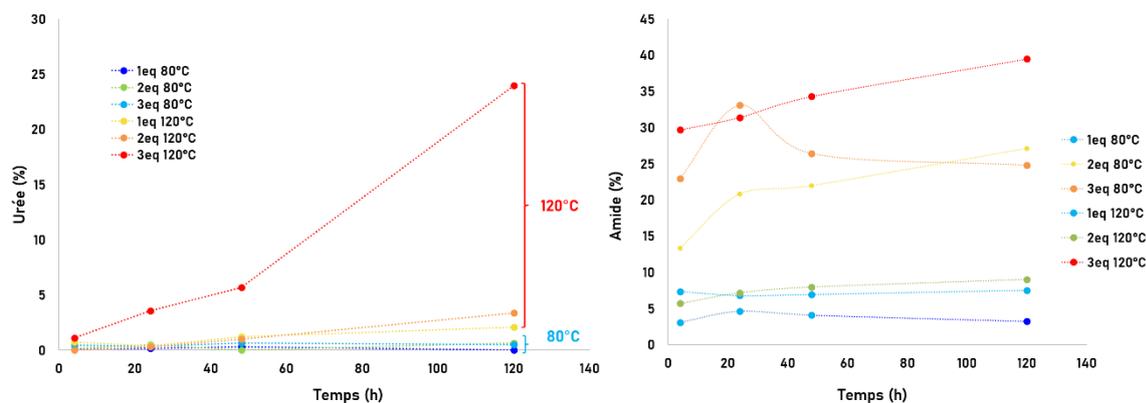


Figure 18. Evolution temporelle des taux d'urée (gauche) et des taux d'amide (droite) calculés pour les systèmes modèles à partir du Seb-bCC-ester dans les cas avec 1, 2 ou 3 équivalents d'hexylamine, à 80 °C et 120 °C.

Par ailleurs, les taux d'amide calculés sont conséquents, et ce même à 80 °C. Le Tableau 3 rassemble les valeurs des $t^{10\%}$, U^{120h} et taux d'amide finaux, démontrant que le $t^{10\%}$ n'est atteint que dans le cas de la réaction menée à 120 °C et en présence de 3 équivalents d'hexylamine. La Figure 19 présente un exemple d'attribution des signaux principaux obtenus en RMN ^1H , dans le cas où de l'urée ainsi que l'amide ont été formés (après 5 jours à 120 °C, 3 équivalents d'hexylamine). Ainsi, les protons labiles correspondants à l'amide (7,7 ppm), et à l'urée (5,7 ppm) sont nettement identifiables sur le spectre.

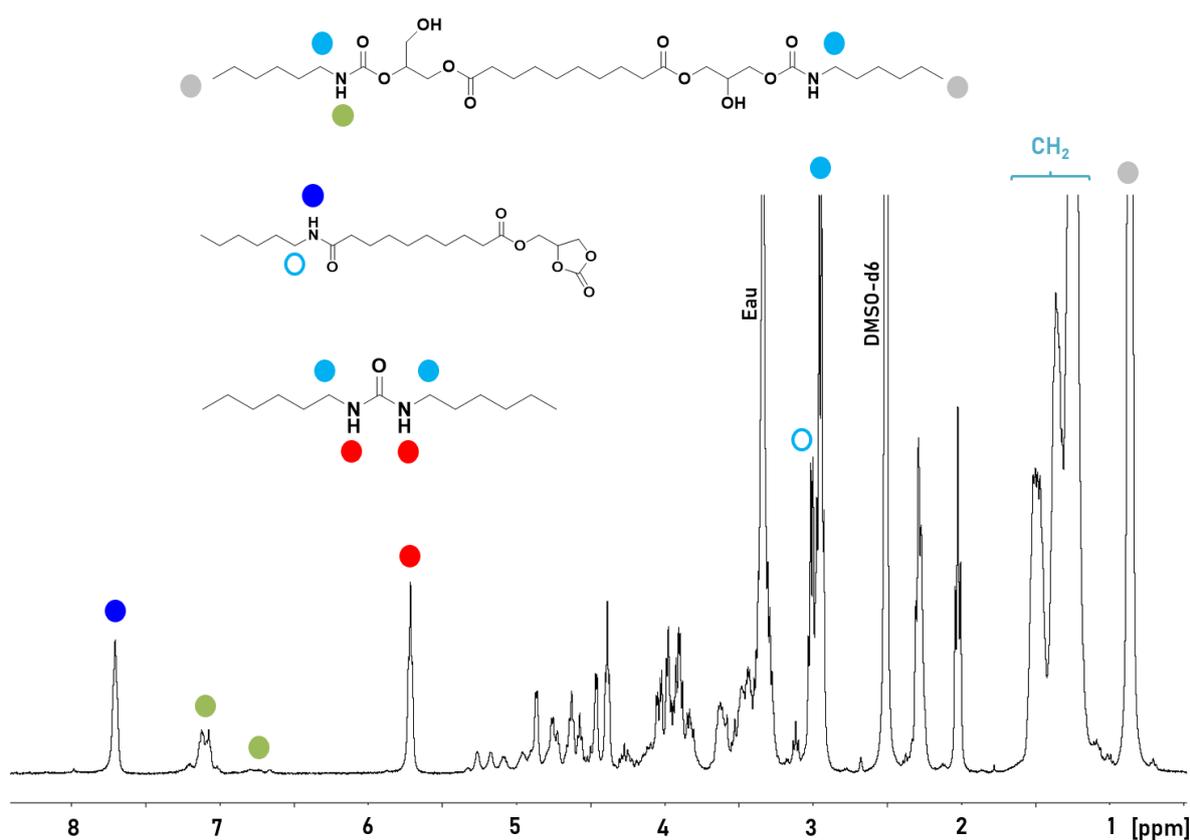


Figure 19. Spectre RMN ^1H du système obtenu par aminolyse du Seb-bCC-ester avec 3 équivalents d'hexylamine après 5 jours à 120 °C et attribution des signaux principaux.

Dans le cas précis de la réaction impliquant le Seb-bCC-ester, il est intéressant de comparer les différents spectres IRTF obtenus après 5 jours (Figure 20), selon les différents rapports stœchiométriques et selon la température. En comparant ces spectres avec les taux d'amide et d'urée rassemblés dans le Tableau 3, il est possible d'identifier précisément les bandes d'absorption associées à la vibration du carbonyle de la liaison urée (marquées par une étoile noire) ainsi que celui de la liaison amide (marquées par un petit « A » noir).

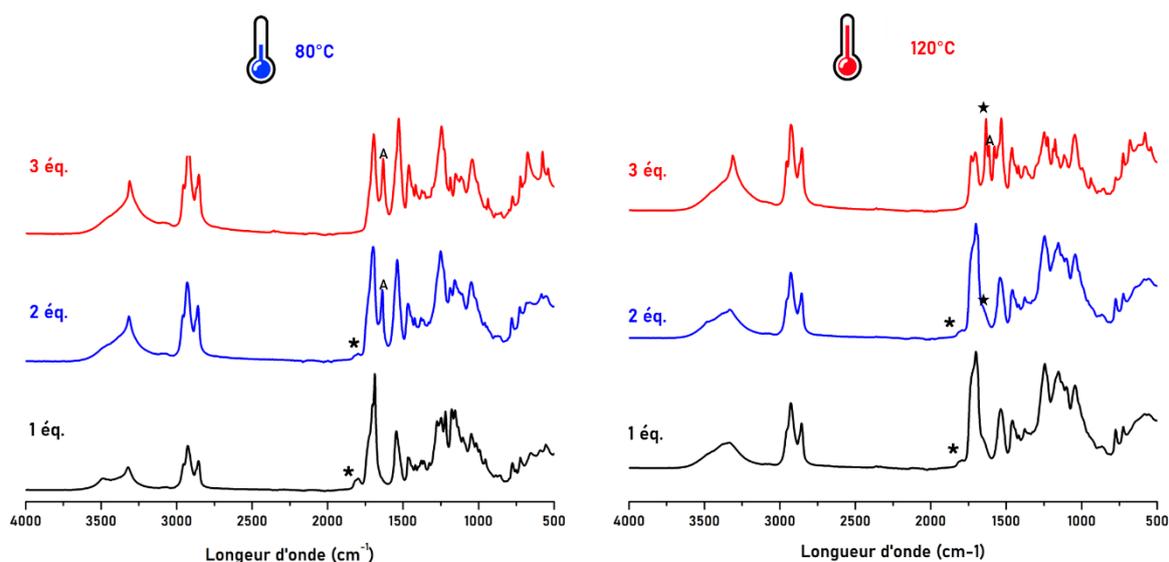


Figure 20. Superposition des spectres infrarouge pour les systèmes obtenus à 80 °C (gauche) et à 120 °C (droite) après aminolyse du Seb-bCC-ester en présence de 1 (bas), 2 (milieu) ou 3 équivalents d'hexylamine (haut). L'astérisque représente la bande d'absorption liée à la vibration de la liaison carbonyle des carbonates restants, l'étoile noire celle associée à l'urée et le « A » celle associée à l'amide.

Ces deux fonctions sont particulièrement bien visibles sur le spectre obtenu après 5 jours à 120 °C et 3 équivalents d'hexylamine. De plus, l'astérisque pointe la bande correspondant aux carbonyles du carbonate restant. A noter que dans le cas particulier du Seb-bCC-ester, un épaulement est présent au niveau de la bande d'absorption liée au carbonyle de l'uréthane ; il s'agit là du carbonyle de la fonction ester.

Tableau 3. Proportions d'urée (U^{120h}), d'amide après 5 jours à 80 °C ou 120 °C lors de la réaction entre le Seb-bCC-ester et l'hexylamine, avec 1, 2 ou 3 équivalents et valeurs des $t^{10\%}$.

Température	Nombre d'équivalent d'hexylamine	$t^{10\%}$ (h)	U^{120h} (%)	Proportion d'amide après 5 jours (%)
80 °C	1	NA	0	3,20
	2	NA	0,64	27,1
	3	NA	0,5	25,0
120 °C	1	NA	2,1	7,50
	2	NA	3,4	9,00
	3	60h	24	39,5

BILAN : Finalement, la Figure 21 rassemble les évolutions des taux d'urée calculés dans le cas des réactions menées à 120 °C, pour l'ensemble des différents carbonates testés. Ainsi, il apparaît que la formation d'urée est favorisée dans le cas du DGDC, c'est à dire dans le cas d'un carbonate activé éther et pour lequel la formation d'amide n'est pas possible.

Cependant, si les U^{120h} sont comparables dans le cas du carbonate de diéthyle et du carbonate d'éthylène (31,7 et 22,8 % respectivement), la formation d'urée est plus rapide dans le cas où l'aminolyse est la plus lente (cas du carbonate de diéthyle). Finalement, concernant le carbonate activé ester pour lequel il existe une deuxième réaction secondaire concurrentielle (formation d'amide), le taux d'urée demeure minime (3,4 %), comparativement aux cas précédents.

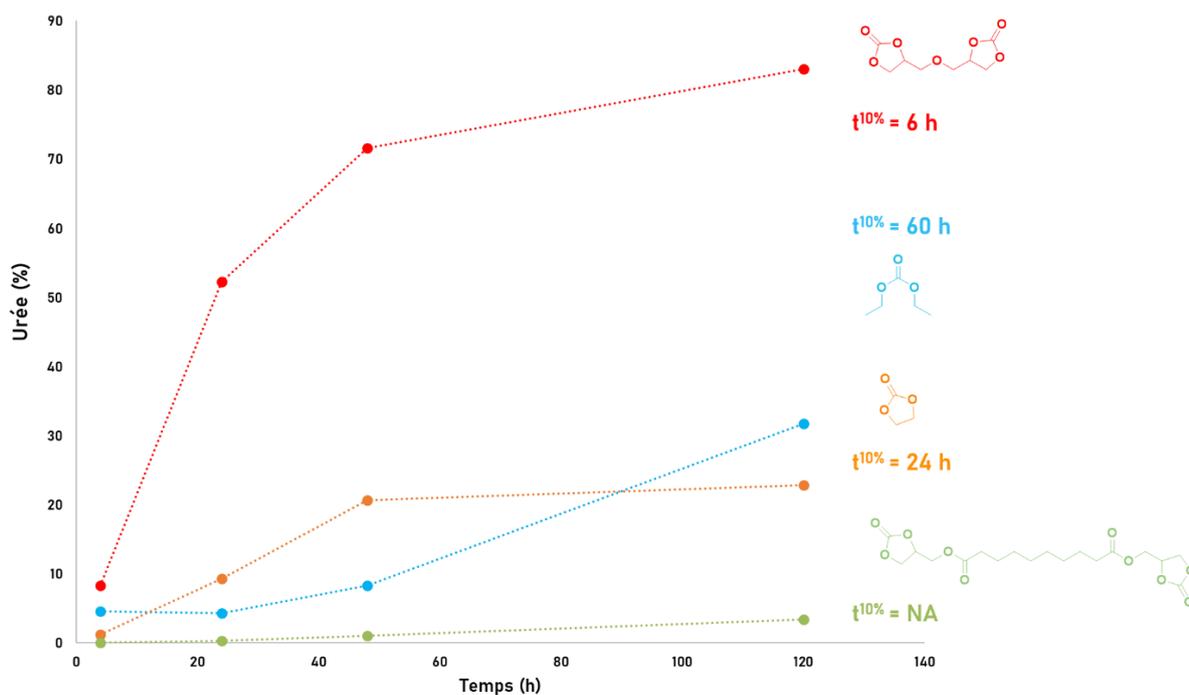


Figure 21. Evolution du taux d'urée et $t^{10\%}$ associés lors de la réaction d'aminolyse de différents carbonates, de 4 h à 5 jours à 120 °C et avec un rapport stœchiométrique de 1.

d. A partir d'amines secondaires

Les parties précédentes ont mis en évidence les différents paramètres influents sur la formation de sous-produits dans la synthèse des PHUs et en particulier de fonctions urée. La température, le temps et le nombre d'équivalents d'amine en jeu se sont révélés être des facteurs extrêmement influents dans la formation de fonctions urée, quel que soient les systèmes étudiés. Finalement, la comparaison de l'évolution du taux d'urée dans l'aminolyse de différents carbonate a permis de montrer que l'activation éther joue aussi un rôle capital dans sa formation. En effet, si l'activation chimique par ajout d'un subsituant électro-attracteur comme une fonction éther en position beta du cycle carbonate permet d'accroître la cinétique d'aminolyse, elle peut aussi bien favoriser la production de fonctions urée. Toutefois, dans l'ensemble des cas précédents, l'amine employée était une amine primaire. L'objectif de cette sous partie a été d'évaluer la possibilité de former des motifs urée en

partant cette fois d'amines secondaires. Les amines secondaires sont, pour des raisons d'encombrement stériques, moins réactives que les amines primaires. Les différentes réactions modèles effectuées dans cet objectif sont résumées dans Figure 22.

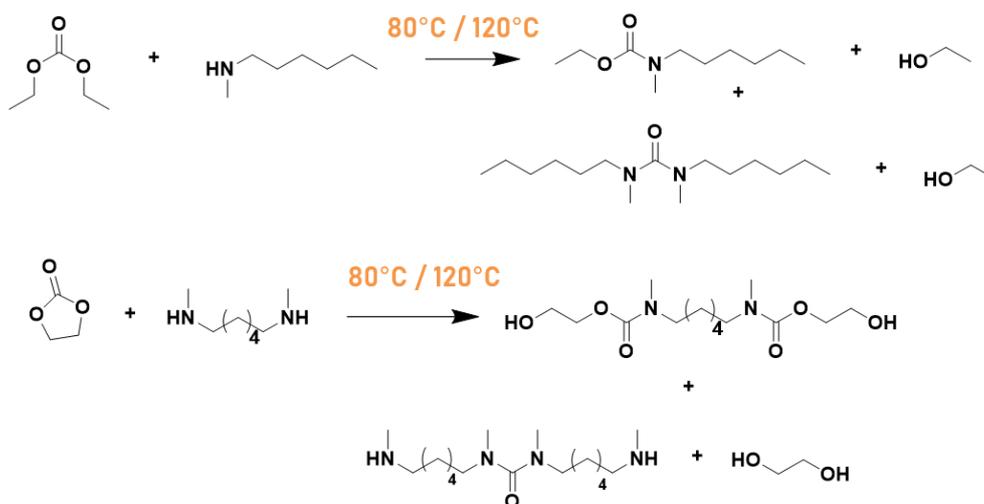


Figure 22. Bilan des réactions modèles effectuées à partir du carbonate de diéthyle et du carbonate d'éthylène, ainsi que la N-methylhexylamine et la N,N-6DA, menée à 80 °C et 120 °C. Les molécules modèles finales et sous-produits éventuels sont représentés.

En raison de l'absence de protons labiles, l'urée éventuellement formée à partir d'amines secondaires ne peut être identifiée par RMN ^1H et donc quantifiée. Toutefois, des analyses RMN ^{13}C et IRTF ont été conduites afin de simplement confirmer ou infirmer la présence de cette fonction. Les résultats comparés entre les réactions menées à 80 °C et 120 °C avec la carbonate de diéthyle, ainsi que ceux obtenus à 120 °C dans le cas du CE sont rassemblés respectivement Figure 23 et Figure 24. Dans les deux cas étudiés, aucune trace d'urée n'est relevée après 5 jours et ce même à 120 °C. Ainsi, il est possible de conclure que sur la plage de température 80 °C - 120 °C et jusqu'à 5 jours, pour un rapport stoechiométrique de 1, les amines secondaires ne permettent pas la formation d'urée dans les systèmes.

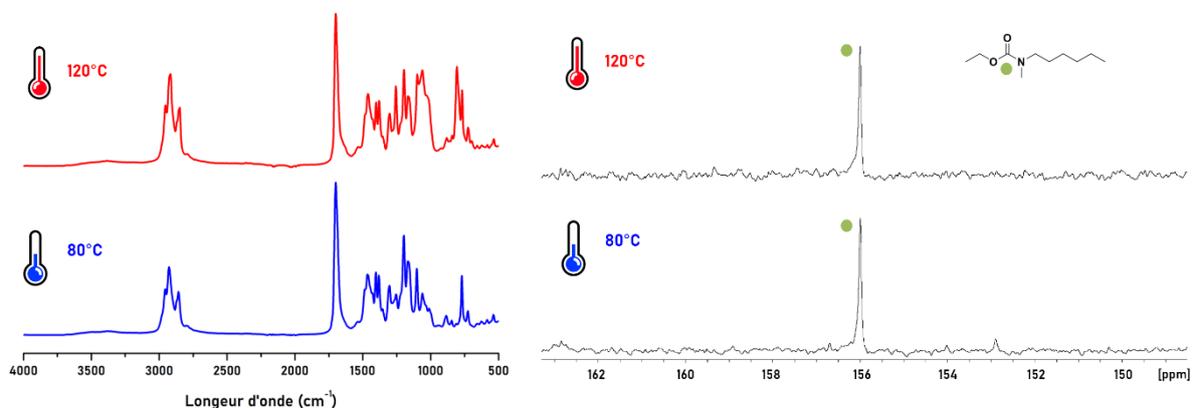


Figure 23. Superposition des spectres IRTF (gauche) et RMN ^{13}C (droite) des systèmes réactionnels obtenus à partir du carbonate de diéthyle et la N-methylhexylamine après 5 jours à 120 °C (haut) ou 80 °C (bas). Zoom entre 149 et 163 ppm.

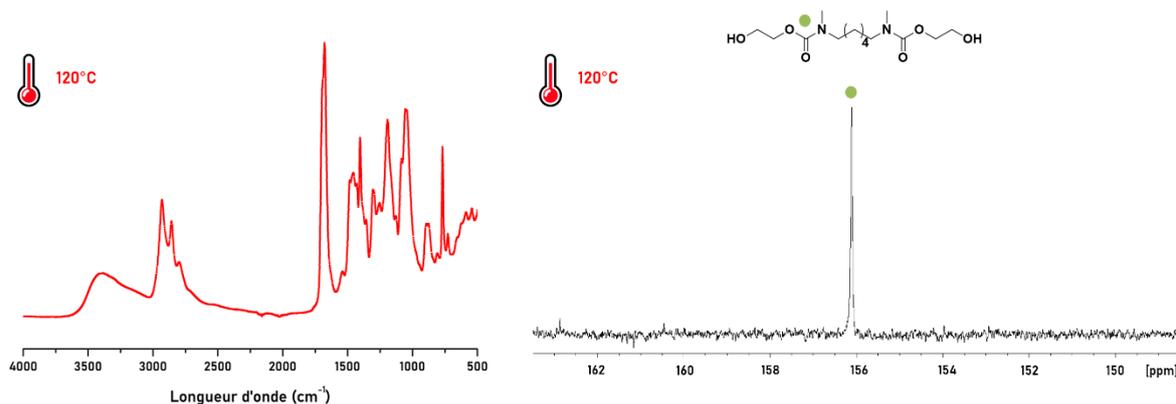


Figure 24. Spectre IRTF (gauche) et RMN ^{13}C (droite) du système réactionnel obtenu à partir du carbonate d'éthylène et de la N,N'-diméthyl-6DA après 5 jours à 120 °C. Zoom entre 149 et 163 ppm.

4. Stabilité temporelle et thermique des PHUs envers la formation d'urée

Des conclusions précédentes concernant la formation d'urée dans les systèmes PHUs et en particulier eu égard à son accroissement avec le temps, découle l'interrogation suivante : qu'en est-il de la stabilité des PHUs dans des conditions comparables et sur des échelles de temps similaires ? Les deux séries d'expériences présentées dans cette partie viseront à répondre à cette problématique.

a. Suivi cinétique de la stabilité thermique de PHUs sans excès d'amine

i. Protocole

Dans l'objectif d'évaluer la stabilité des PHUs dans les conditions de température employées pour leur synthèse, un suivi cinétique a été réalisé sur 2 polymères. Ainsi 2 PHUs ont été synthétisés par extrusion réactive à partir du DGDC et des diamines 6DA et 10DA. Leurs compositions est décrite dans le Tableau 4.

Tableau 4. PHUs synthétisés en extrusion réactive à partir du DGDC et des deux diamines 6DA et 10DA.

PHU	Diamine	Conversion (%)	Taux d'urée initial (%)
PHU ₁	6DA	> 99	0
PHU ₂	10DA	> 99	0,37

Une masse d'environ 500 mg de chaque PHU est ensuite introduite dans un flacon et placée soit à 80 °C soit à 120 °C (6 flacons au total). Des prélèvements sont effectués comme précédemment, à savoir après 4 h, 24 h, 48 h, et 5 jours. L'ensemble des échantillons sont analysés en RMN ^1H , et en SEC (DMF). Les systèmes finaux (après 5 jours de réaction) sont

additionnellement analysés par spectroscopie infrarouge et DSC. A noter que les PHU₁ et PHU₂ présentent en fin de synthèse par extrusion réactive une conversion totale (plus de fonctions carbonate visibles en RMN ¹H). Par ailleurs, après 4 h de synthèse, le PHU₂ comportait déjà une petite quantité d'urée (0,37 %).

ii. Résultats

La Figure 25 (gauche) rassemble les évolutions en fonction du temps des taux d'urée dans les systèmes, calculés pour chaque prélèvement. De la même façon que pour les réactions modèles, le taux d'urée augmente avec le temps et de façon très conséquente à 120 °C. Par exemple pour le PHU₂, un taux de 19 % est atteint en 48 h. L'ensemble des échantillons récoltés après 5 jours à 120 °C sont insolubles dans le DMSO-d₆ ainsi que dans le DMF. De fait, aucun taux d'urée et aucune masse molaire n'ont pu être calculés dans ces conditions. Parallèlement, la Figure 25 (droite) présente l'évolution du rapport M_n/M_n^{initial} pour chacun des PHUs et à chaque température. La masses molaires chutent avec le temps et de façon drastique à 120 °C. Par exemple, après 48 h à 120 °C, la masse molaire de l'échantillon prélevé ne représente plus que 30 % de la masse molaire initiale du PHU₂. Cette chute corrèle la formation d'urée dans les systèmes et cette tendance est en adéquation avec les travaux de Bossion *et al.* concernant la synthèse de poly(hydroxyurée-uréthane)s.¹² Les auteurs observent en effet une diminution des masses molaires avec le ratio d'urée dans leurs systèmes.

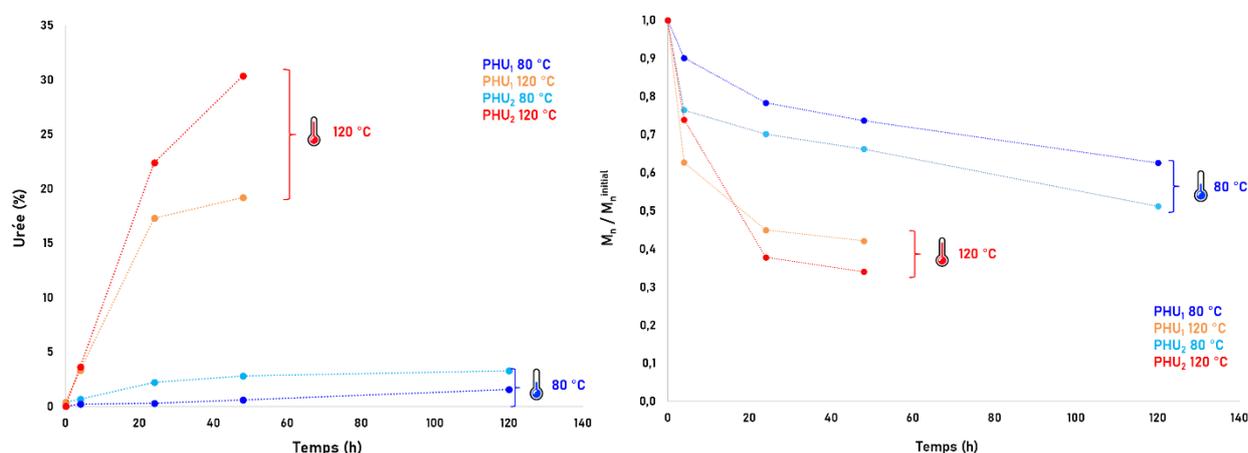


Figure 25. Evolution temporelle du taux d'urée pour les PHU₁₋₃ à 80 °C et 120 °C (Gauche). Rapport M_n/M_n^{initial} pour les PHU₁₋₃ à 80 °C et 120 °C (Droite).

Un exemple de superposition des spectres RMN ¹H obtenus pour le PHU₂ après 4 h, 24 h et 48 h à 120 °C, comparés au spectre établi à l'instant initial est présenté en Figure 26. Ainsi, après seulement 4 h à 120 °C le proton labile de l'urée (5,7 ppm) est identifiable et son intensité croît avec le temps à mesure que le signal correspondant au carbonyle de l'uréthane

diminue. En outre, les signaux associés aux groupements hydroxyle du diol généré augmentent simultanément à la formation d'urée.

Par ailleurs, la Figure 27 illustre par l'intermédiaire des chromatogrammes comparés cette diminution des masses molaires à 80 °C et 120 °C pour les PHU₁₋₂. Sur chacun des graphes, la courbe de couleur bleu roi représente le chromatogramme à t_0 , c'est-à-dire le chromatogramme des PHUs en fin de synthèse par extrusion récative. Les courbes bleu ciel, verte, orange et rouge représentent respectivement les chromatogrammes obtenus après 4 h, 24 h, 48 h et 5 jours à température (80 °C ou 120 °C).

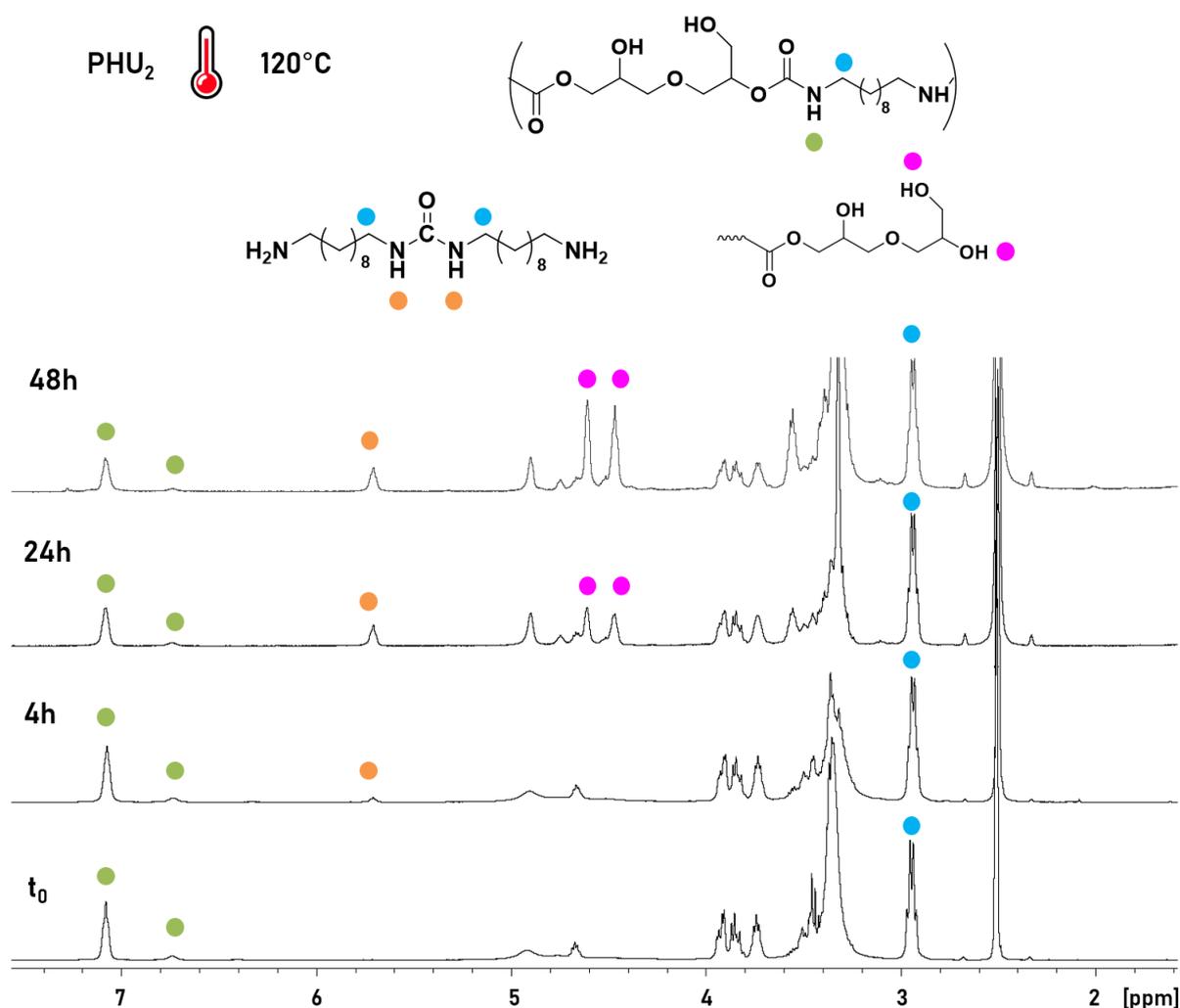


Figure 26. Superposition des spectres RMN ^1H du PHU₂ placé à 120 °C, de l'instant initial à 48 h.

Après 5 jours passés à 80 °C et 120 °C, les différents PHUs ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus, comparés à ceux effectués à l'instant initial sont rassemblés dans la Figure 28. Deux conclusions peuvent être établies suite à ces analyses. Premièrement, les taux d'urée calculés après 5 jours passés à 80 °C demeurent mineurs et n'affectent en rien la structure globale des systèmes PHUs.

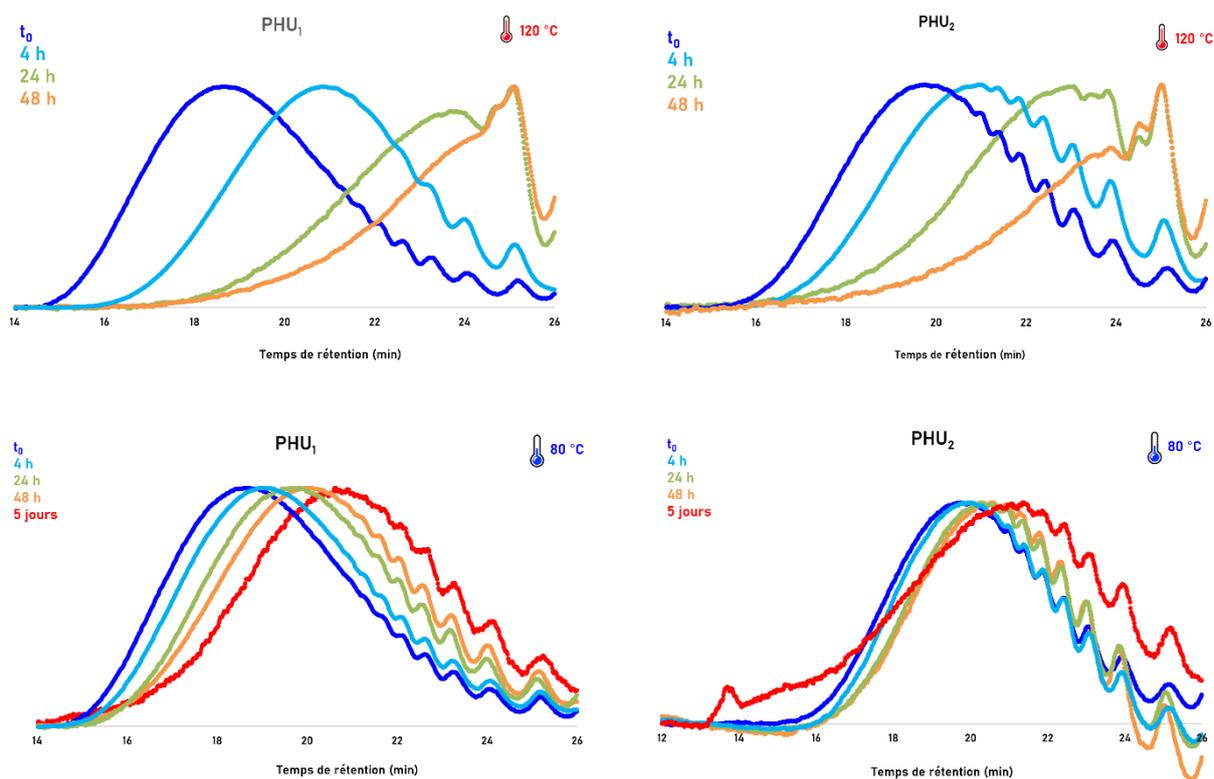


Figure 27. Superpositions des chromatogrammes obtenus initialement (bleu roi) ainsi à chaque prélèvement : 4 h (bleu ciel), 24 h (vert), 48 h (orange) et 5 jours (rouge), à 120 °C ainsi qu'à 80 °C pour les PHU₁ et PHU₂.

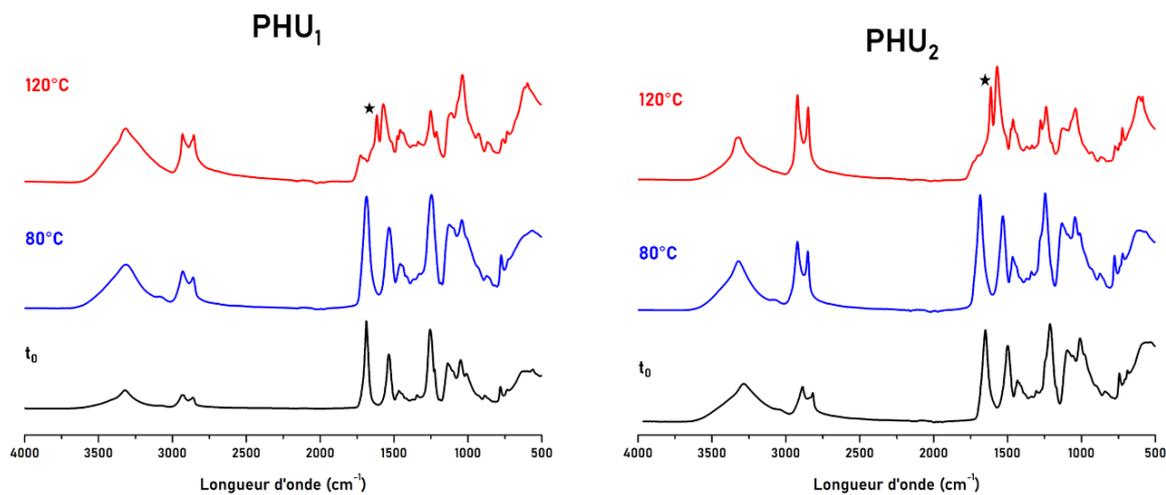


Figure 28. Spectres infrarouge des PHU₁ et PHU₂ à t₀ (noir), après 5 jours à 80 °C (bleu) ainsi qu'après 5 jours à 120 °C (rouge). L'étoile noire signale la bande d'absorption correspondant à la vibration associée au carbonyle de la fonction urée.

En effet la bande d'absorption corrélée à la vibration du carbonyle de la fonction urée n'est pas visible sur les spectres IRTF dans ce cas, et l'allure du spectre reste identique à celui initialement acquis. Au contraire, après 5 jours à 120 °C les taux d'urée conséquents déterminés modifient de façon indéniable la structure des systèmes. Les analyses IRTF démontrent une chute de la bande d'absorption correspondant à la vibration du carbonyle de la fonction uréthane, accompagnée de l'apparition très marquée de la bande correspondant au carbonyle de la fonction urée. Finalement, les analyses DSC effectuées sur les PHUs après 5 jours à 80 °C témoignent d'une baisse des T_g s, en accord avec l'augmentation du taux d'urée ainsi que la baisse des masses molaires. Parallèlement, les échantillons analysés après 5 jours à 120 °C ne présentent plus aucune T_g s, corrélant la chute drastique des masses molaires, ce qui entraîne une modification conséquente de la structure des systèmes.

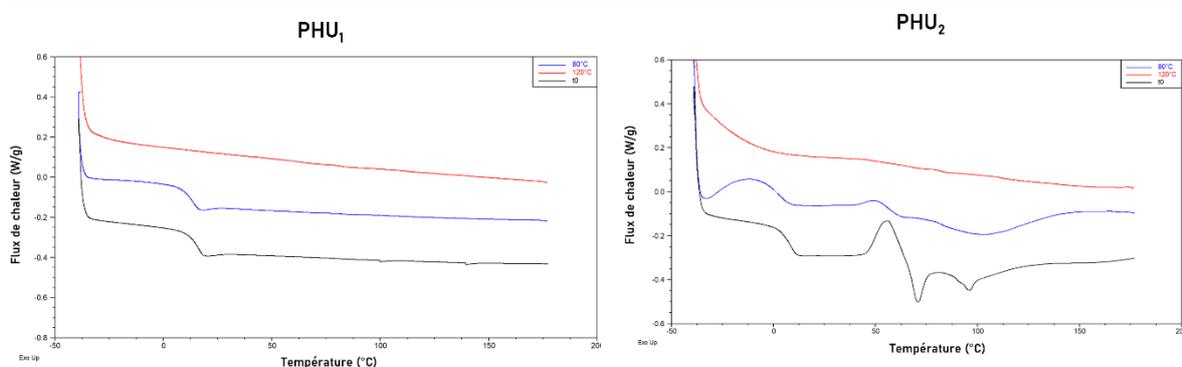


Figure 29. Superposition des analyses DSC des PHU₁ et PHU₂. Comparaison des thermogrammes initiaux (noir) avec ceux obtenus après 5 jours à 80 °C (bleu) ainsi qu'à 120 °C (rouge).

b. Suivi cinétique de la stabilité thermique de PHUs en présence d'excès d'amine

L'étude précédente a montré l'instabilité avec le temps et la température de 3 PHUs synthétisés par extrusion réactive. En effet, au fur et à mesure et de façon accentuée à 120 °C, la fonction uréthane laisse place à une fonction urée, et ce, sans qu'un excédent d'amine ne soit présent dans le milieu. De façon à évaluer cette stabilité cette fois en présence d'un excès d'amine ; la série d'analyse précédente est reconduite sur les PHU₁ et PHU₂, comprenant cette fois-ci l'ajout d'un équivalent massique de diamine à t_0 . La Figure 30 rassemble, sur l'exemple du PHU₁, l'évolution du taux d'urée (gauche) et du rapport M_n/M_n^{ini} (droite) en fonction du temps, en comparant le cas du PHU seul de celui avec ajout d'un équivalent d'amine. Les études précédentes réalisées sur des molécules modèles l'ont montré : lorsque 3 équivalents d'amine sont introduits, la formation d'urée est favorisée.

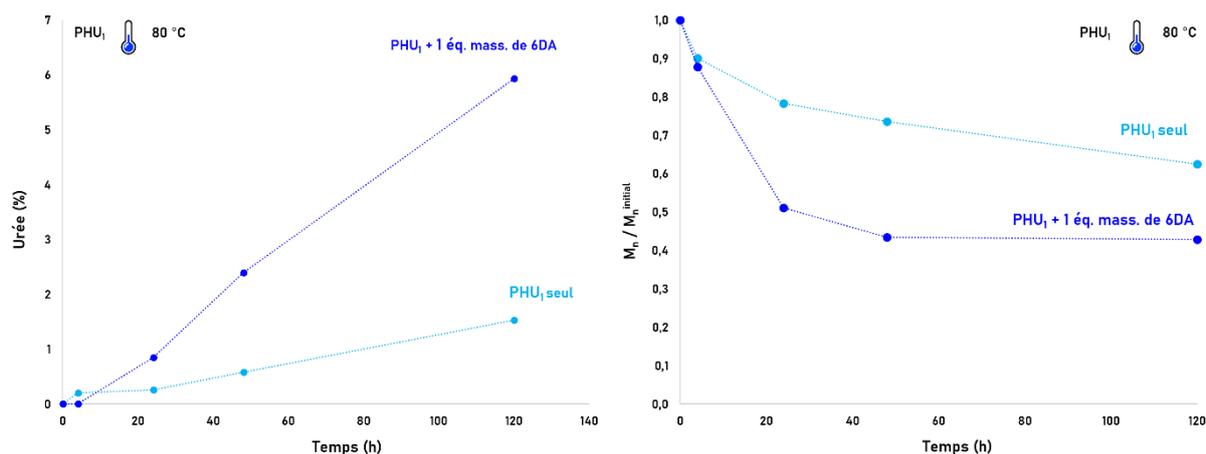


Figure 30. Comparaison des taux d'urée (gauche) et des rapports M_n/M_n^{initial} (droite) à 80 °C, pour le PHU₁ seul (bleu ciel) et le PHU₁ en présence d'un équivalent massique de diamine (bleu roi).

Ce résultat est confirmé ici. De plus, l'ensemble des échantillons prélevés à 120 °C et en présence d'un excès de diamine étaient insolubles dans le DMSO et le DMF à partir de 24 h.

BILAN : L'étude réalisée *via* les réactions modèles menées dans ce chapitre a montré que la formation d'urée, lors de l'aminolyse d'un carbonate cyclique, est favorisée par l'élévation de la température ou le nombre de fonctions amine disponibles dans le milieu réactionnel. De surcroît, la formation de ce motif perdure et s'accroît avec le temps, démontrant ainsi que dans les conditions de température étudiées, l'urée semble être le produit thermodynamique de la réaction entre un carbonate cyclique et une amine. Si l'apparition de la fonction urée s'explique aisément dans le cas où des fonctions amine « libres » sont présentes dans le milieu réactionnel, en particulier dans le cas où 3 équivalents d'hexylamine ont été employés, le mécanisme de sa formation dans le cas où il n'y a à priori plus de fonctions amines dans le milieu demeure discuté. Les mécanismes proposés par Rokicki *et al.* ainsi que Bossion *et al.* reposent sur l'addition nucléophile des groupements hydroxyle latéraux sur la fonction uréthane, reformant ainsi une fonction carbonate et une fonction amine.^{2,6} La nouvelle fonction amine viendrait alors réagir elle aussi sur le carbamate, formant une fonction urée ainsi qu'une chaîne terminée par un diol. Cependant, dans le cas des réactions étudiées dans la partie précédente, aucune trace de la réapparition de carbonate cyclique n'a été identifiée par les différentes analyses effectuées. Si le mécanisme réactionnel opérant ici correspond bien à celui précédemment explicité, il se pourrait alors que le carbonate cyclique reformé ne soit ni identifiable ni isolable car consommé très rapidement (principe de l'AEQS). Toutefois, il ne peut être consommé par réaction avec une amine si cette dernière est employée dans la formation de l'urée. L'hypothèse d'une décarboxylation du carbonate cyclique est alors envisageable, d'autant plus que l'apparition de bulles accompagnée d'un

dégazage important à l'ouverture du pilulier ont été relevés dans certains cas après plusieurs jours à 120 °C (et donc une quantité importante d'urée formée).

Finalement, l'ensemble de ces expériences montre qu'afin d'optimiser la synthèse des PHUs de façon à obtenir les plus hautes masses molaires possibles, il est nécessaire d'effectuer les polymérisations en des temps relativement courts (jusqu'à 4 h) et dans des conditions de températures modérées (inférieures à 100 °C). La Figure 31 résume ainsi de façon imagée les conditions expérimentales de temps et température propices à l'apparition de l'urée dans les PHUs. Sur ce graphe, est représentée en bleu la zone temps/température correspondant aux polymérisations menées en extrusion réactive et présentées dans le chapitre 2. Ainsi, même si l'extrusion réactive ne permet pas d'augmenter de façon drastique les masses molaires des PHUs, elle permet d'optimiser et de rendre efficace la polymérisation en masse de bicarbonates activés. En effet, ce procédé permet de travailler à des températures modérées (nul besoin d'augmenter la température pour des raisons de prise en masse) et en des temps courts, de façon à optimiser l'aminolyse des carbonates cycliques sans laisser le temps à la formation d'urée.

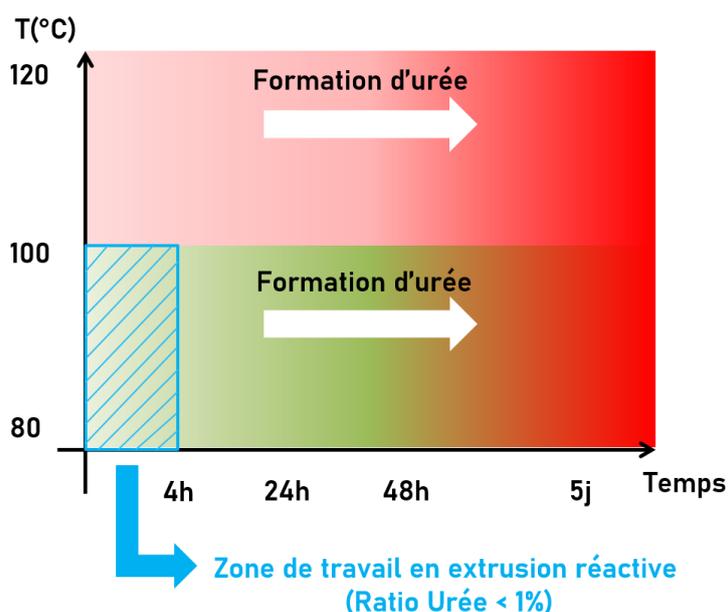


Figure 31. Illustration schématique des conditions expérimentales de temps et de températures propices à l'apparition d'urée lors de l'aminolyse de carbonates cycliques en masse et zone de travail en extrusion réactive (chapitre 2)

Note : Pour approfondir cette étude, il aurait pu être intéressant de tester d'autres conditions expérimentales comme des températures intermédiaires par exemple ou encore effectuer une série de travaux similaires en solvant, afin d'évaluer dans quelle mesure le milieu solvant favorise ou inhibe la formation d'urée, par comparaison aux procédés en masse.

5. Aparté. Une autre réaction parallèle : la transuréthanisation

Outre l'apparition de fonctions urée et amide, pouvant se former en parallèle ou après la formation de l'uréthane, une autre réaction secondaire est possible lors de la synthèse de PHUs : la transuréthanisation. A l'instar de la transestérification, la transuréthanisation est une réaction d'échange d'une fonction amine, impliquant la fonction uréthane. Le bilan général de cette réaction est schématisé en Figure 32.



Figure 32. Bilan général d'une réaction de transuréthanisation.

Dans le cas où un carbonate n'est mis en présence que d'un seul type amine, cette réaction d'échange est impossible à détecter (par RMN 1H notamment). Dans l'objectif de visualiser et de quantifier par RMN 1H l'apparition de cette réaction dans les systèmes PHUs, la stratégie résumée en Figure 33 a été mise en place.

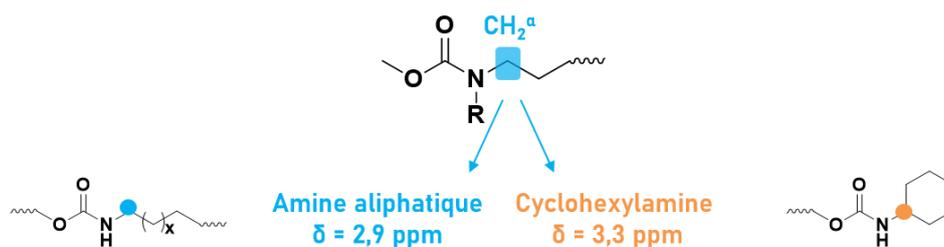


Figure 33. Différentiation du CH_2^α dans la cas d'une amine aliphatique et de la cyclohexylamine.

Etant donné que le seul signal en RMN 1H qui permette d'attester qu'une amine est portée par un uréthane est le signal correspondant au(x) proton(s) en position alpha (CH_2^α). Sachant que les amines aliphatiques induisent toutes $\delta(CH_2^\alpha) \approx 2,9 \text{ ppm}$, la cyclohexylamine a été sélectionnée, en combinaison avec l'hexylamine. Afin d'évaluer les réactivités des deux monoamines (en particulier de la cyclohexylamine) et de synthétiser deux précurseurs, les réactions modèles représentées en Figure 34 ont été effectuées à la fois à $80^\circ C$ et à $120^\circ C$.

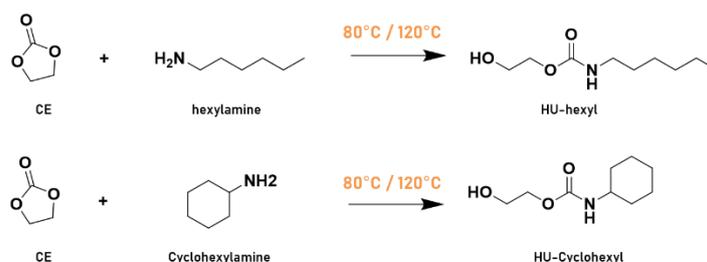


Figure 34. Réaction de synthèse des molécules modèles et contrôle de réactivité en vue de la réaction de transuréthanisation.

La disparition totale du carbonate est observée à 24 h dans le cas de la cyclohexylamine et 96,5 % et 99 % de conversion sont obtenus respectivement à 80 °C et 120 °C avec l'hexylamine, après 6 jours de réaction. Les hydroxyuréthanes synthétisés à partir de l'hexylamine et de la cyclohexylamine sont nommés HU-hexyl et HU-cyclohexyl. Le spectre RMN ^1H détaillé Figure 35 et correspondant à la molécule HU-cyclohexyl synthétisée en 24 h à 80 °C, démontre comme attendu, que le proton en alpha du carbamate côté amine (CH^α) est déblindé à 3,23 ppm (contre 2,9 ppm dans le cas d'une amine aliphatique). La stratégie imaginée est donc validée et la transuréthanisation va pouvoir être quantifiée par RMN ^1H . De plus, la disparition complète du signal correspondant au carbonate d'éthylène (4,48 ppm) atteste de la conversion totale de celui-ci.

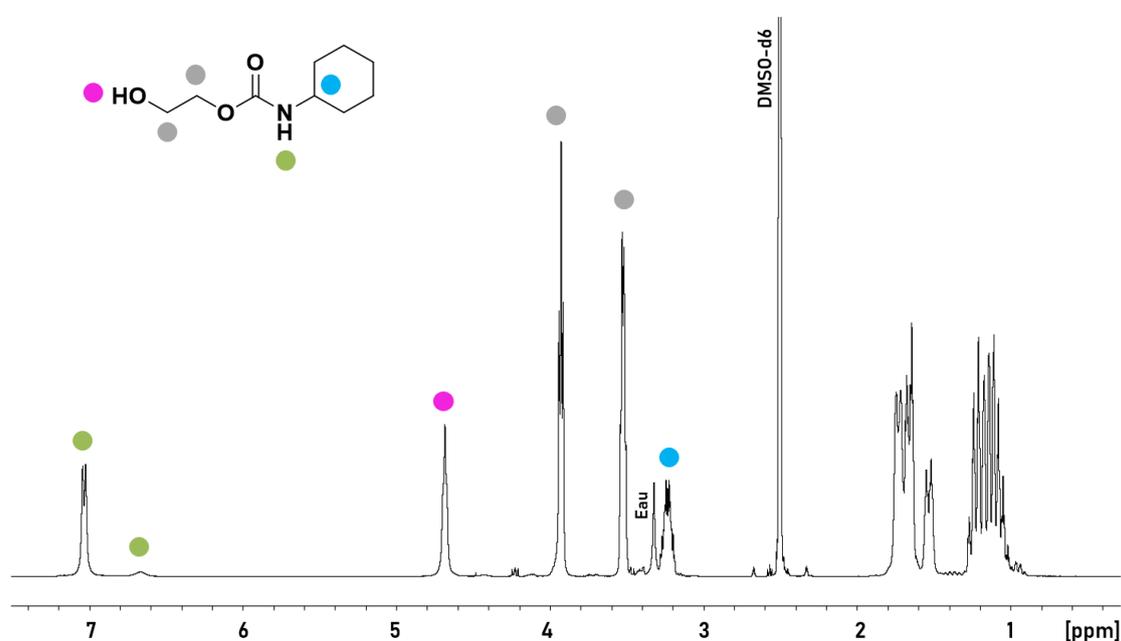


Figure 35. Attribution des signaux du spectre RMN ^1H de la molécule modèle HU-cyclohexyl synthétisée en 24 h à 80 °C.

Dans l'objectif d'évaluer la faisabilité de la réaction de transuréthanisation, la réaction présentée Figure 36 a été réalisée, entre HU-cyclohexyl et 1 équivalent d'hexylamine. En parallèle, des calculs DFT effectués en considérant les deux systèmes et les deux températures, montrent que la forme HU-cyclohexyl est plus stable que la forme HU-hexyl. La différence d'énergie entre les deux composés est de 0,8 kJ/mol.

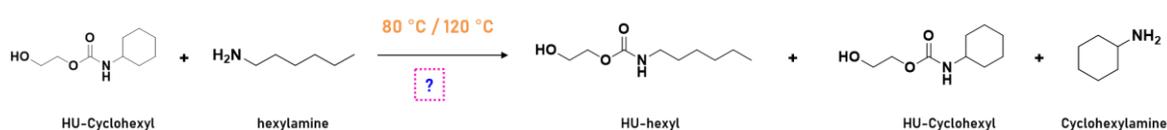


Figure 36. Réaction d'essai de transuréthanisation à partir de la molécule HU-cyclohexyl ainsi que d'un équivalent d'hexylamine.

Ainsi, si la réaction de transuréthánisation s'effectue, un équilibre proche de 46 %/54 % respectivement entre les formes HU-hexyl et HU-cyclohexyl est attendu (à la fois à 120 °C et 80 °C).

La Figure 37 présente une superposition des spectres RMN ^1H obtenus à différents temps lors de la réaction de transuréthánisation (Figure 36), menée à 120 °C et jusqu'à 5 jours. Ainsi s'observe progressivement l'apparition du signal correspondant au CH_2^α (hexylamine) à 2,9 ppm et la disparition de celui associé au CH^α (cyclohexylamine) à 3,23 ppm.

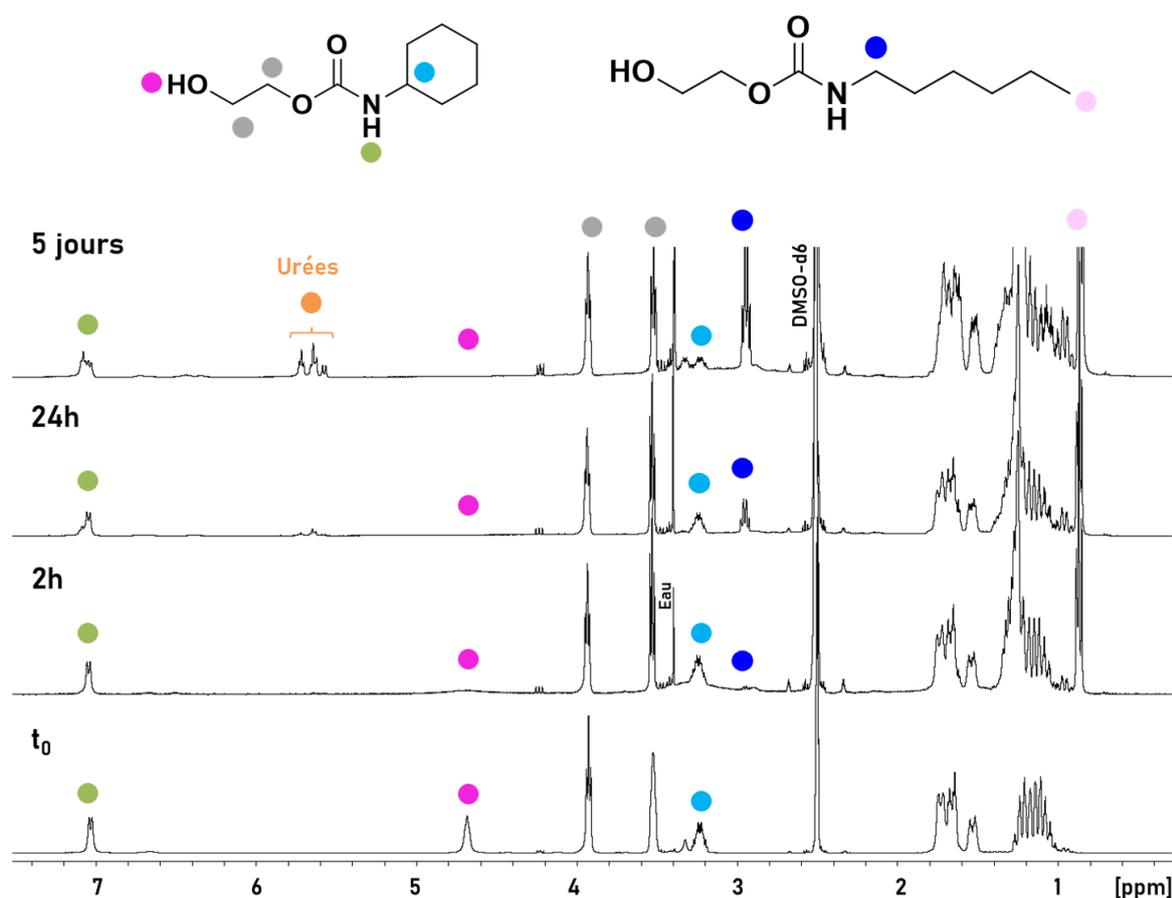


Figure 37. Superposition des spectres RMN ^1H obtenus à différents temps lors de la réaction de transuréthánisation entre HU-cyclohexyl et HU-hexyl à 120 °C.

A cette température, de l'urée est également formée dans les systèmes (signaux autour de 5,7 ppm). Les ratios HU-hexyl et HU-cyclohexyl, calculés par intégration des signaux correspondants respectivement au CH_2^α (hexylamine) et au CH^α (cyclohexylamine), sont consignés dans le Tableau 5. Après 4 jours à 80 °C, un taux de seulement 15,6 % d'HU-hexyl est obtenu. Néanmoins, à 120 °C, ce taux atteint les 58,5 %, se rapprochant ainsi des prédictions des calculs DFT.

Tableau 5. Ratios en pourcentages des molécules HU-cyclohexyl et HU-hexyl, après transuréthanisation à 80 °C et 120 °C.

Température (°C)	Temps	HU-cyclohexyl (%)	HU-hexyl (%)
80	4 jours	84,4	15,6
120	4 jours/5 jours	41,5	58,5

Ainsi, l'équilibre prédit par les calculs DFT semble avoir été atteint dans les temps de réaction impartis ; la réaction de transuréthanisation entre l'HU-cyclo et l'hexylamine a effectivement été décelée. Mise en évidence par RMN ^1H , la présence de cette réaction entre hydroxyuréthanes modèles témoigne des réactions d'échanges dynamiques qui opèrent au sein des systèmes PHUs. Cette conclusion importante rejoint les résultats discutés dans la partie bibliographique (ainsi que dans le chapitre 5 à venir) au sujet de la possibilité d'utiliser ce type de réactions d'échanges dynamiques à des fins de remise en forme de matériau, sans dépolymérisation. Ces résultats confirment en quelques sortes la « fragilité » de la fonction uréthane et corrélient la possibilité de former des motifs urée au sein des systèmes PHUs, et ce même après la formation complète de l'uréthane par conversion totale des fonctions carbonate réactives.

BILAN : Les résultats et conclusions obtenus dans cette étude ont démontré que la formation d'urée, motif issu de l'attaque nucléophile d'une amine sur le carbonyle d'un carbamate, est une réaction secondaire récurrente lors de l'aminolyse des carbonates. La production d'urée est accrue par élévation de la température et en présence d'un excès d'amine. Par ailleurs, cette réaction perdure avec le temps, sans réellement se stabiliser. Les travaux précédents ont également mis en évidence l'instabilité des PHUs, qui, placés à des températures couramment employées pour leur synthèse, voient au cours du temps leurs fonctions uréthanes disparaître au profit de fonctions urée. Ces systèmes subissent ainsi avec le temps et la température une chute des masses molaires, corrélées à l'augmentation du taux d'urée et entraînant une diminution des T_g s. Cette réaction secondaire peut entraîner une déstructuration totale du polymère à 120 °C.

Finalement, si la fonction uréthane est le produit cinétique de la réaction entre un carbonate cyclique, quel qu'il soit, et une amine, la fonction urée semble elle, en être le produit thermodynamique.

II. Mise en évidence de la présence de liaisons Hydrogène dans les systèmes PHUs

Parmi les causes tenues responsables des limitations inhérentes à la synthèse des PHUs, outre les réactions secondaires, la présence de liaisons hydrogène, ajoutant de la gêne stérique et représentant une nouvelle barrière énergétique, est pointée du doigt depuis quelques années par les acteurs du domaine. Détaillée dans le chapitre bibliographique en première partie de ce manuscrit, l'étude proposée en 2017 par Blain *et al.* met en évidence par une analyse DSC une deuxième enthalpie de réaction lors de l'aminolyse du carbonate cyclique.³ Cette nouvelle barrière énergétique est attribuée par les auteurs à la présence de liaisons hydrogène ainsi qu'à la formation d'urée dans le milieu. Cette hypothèse est ensuite confirmée par l'accélération de la cinétique d'aminolyse d'un carbonate cyclique en milieu protique (méthanol). Ces résultats rejoignent ceux obtenus la même année par Cornille *et al.* et plus tard par Ke *et al.*^{13,14} Ces publications démontrent que la gêne stérique supposée, liée aux interactions hydrogène, est amoindrie dans le cas où la réaction est effectuée dans un solvant protique. Dans ce cas, les liaisons hydrogène interchaînes sont déplacées entre le solvant protique et les uréthanes. Ainsi, la mobilité dans le système est accrue et l'attaque nucléophile d'une amine sur les carbonates cycliques favorisée.

Considérant la structure des PHUs, plusieurs types de liaisons hydrogène peuvent apparaître ; les liaisons H intermoléculaires, intramoléculaires ou bien, comme explicité précédemment, des interactions de type hydrogène peuvent intervenir entre molécules d'hydroxyuréthane ou chaînes PHUs et le solvant. La Figure 38 illustre de façon schématique la formation de liaisons hydrogène dans les cas précédemment décrits.

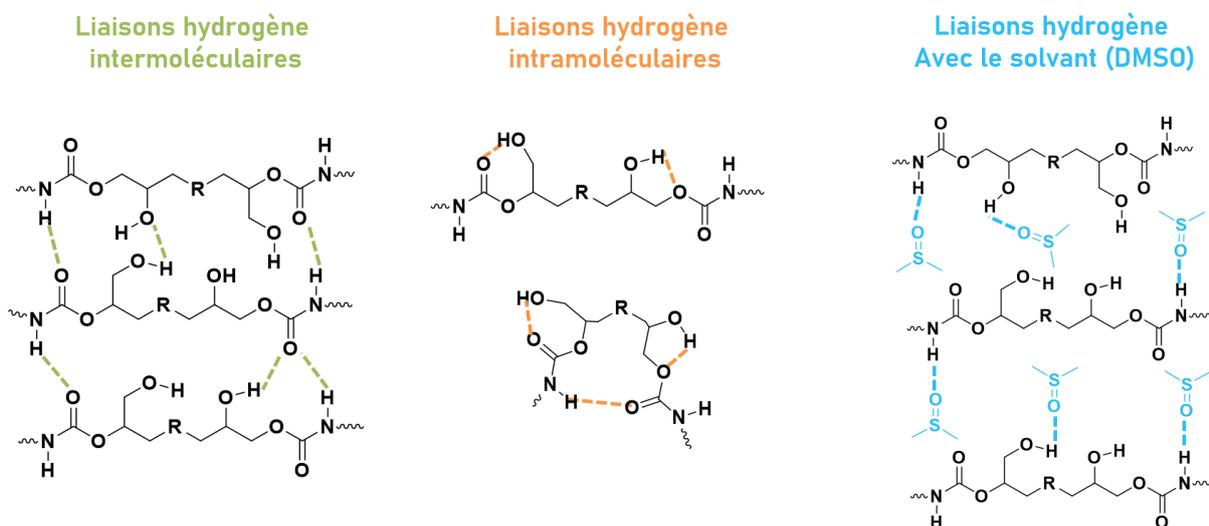


Figure 38. Illustration des différents types de liaisons hydrogène par l'intermédiaire de structures PHUs ou impliquant un solvant comme le DMSO.

A notre connaissance, exceptés les articles précédemment cités, aucune étude ne fait état directement de la présence de ces liaisons hydrogène dans les systèmes PHUs, ni de leur nature. L'étude proposée dans la partie à suivre démontre, grâce à une série d'analyses par RMN, la présence de ces interactions dans les systèmes PHUs.

1. Synthèse et caractérisation de la molécule modèle et choix du solvant

La molécule modèle schématisée en Figure 39 a été synthétisée à partir du DGDC et de l'hexylamine, afin de servir de substrat pour l'étude RMN à suivre. Cette molécule sera nommée HU-m (HydroxyUréthane modèle). Tenant compte des conclusions tirées dans la partie précédente concernant la formation d'urée, cette molécule a été synthétisée en 4 h à 80 °C et avec 2 équivalents d'hexylamine.

En RMN ^1H , le solvant influence grandement la qualité des signaux associés aux protons labiles ainsi que leur déplacement chimique, en particulier pour les signaux associés aux groupements NH. Dans l'objectif d'observer et d'étudier de façon la plus précise possible les signaux associés à un groupement NH, Froimowicz *et al.* discutent la nécessité d'employer un solvant protique comme le DMSO- d_6 .¹⁵ En effet, les solvants protiques comme le DMSO- d_6 ou le CD_3CN permettent l'observation de signaux bien définis associés à des protons labiles, contrairement à des solvants, tel CDCl_3 . En outre, les auteurs soulignent que ces mêmes groupements peuvent totalement disparaître des spectres obtenus dans des solvants comme D_2O ou les alcools deutérés.

Suivant ces recommandations, le DMSO- d_6 sera utilisé comme premier solvant dans l'étude à suivre. Par la suite et pour des raisons qui seront discutées dans la partie appropriée, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane- d_2 sera employé. Le spectre RMN ^1H dans le DMSO- d_6 à 25 °C de HU-m est détaillée en Figure 40.



Figure 39. Synthèse de la molécule modèle HU-m à partir de DGDC et de deux équivalents d'hexylamine.

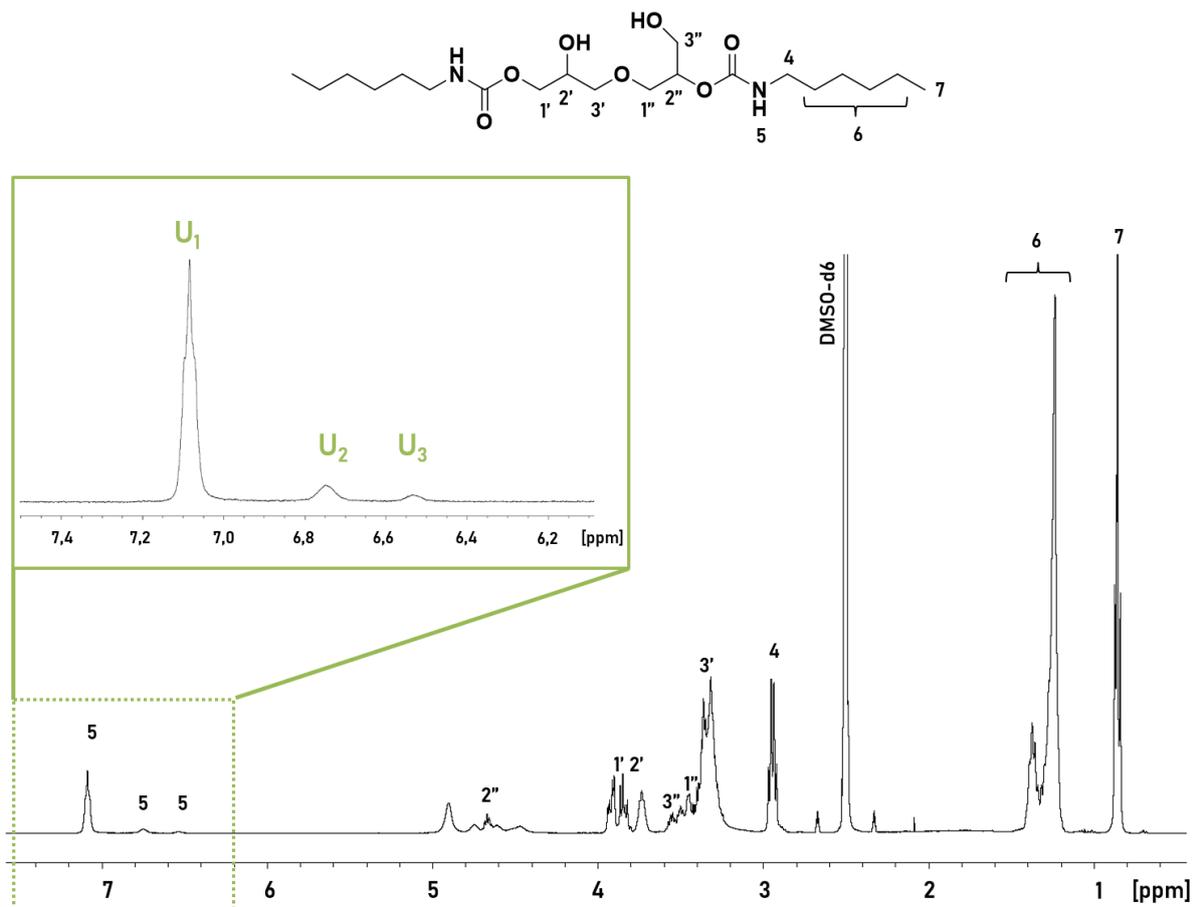


Figure 40. Attribution des signaux RMN ^1H dans le DMSO- d_6 à 25 °C, de la molécule HU-m.

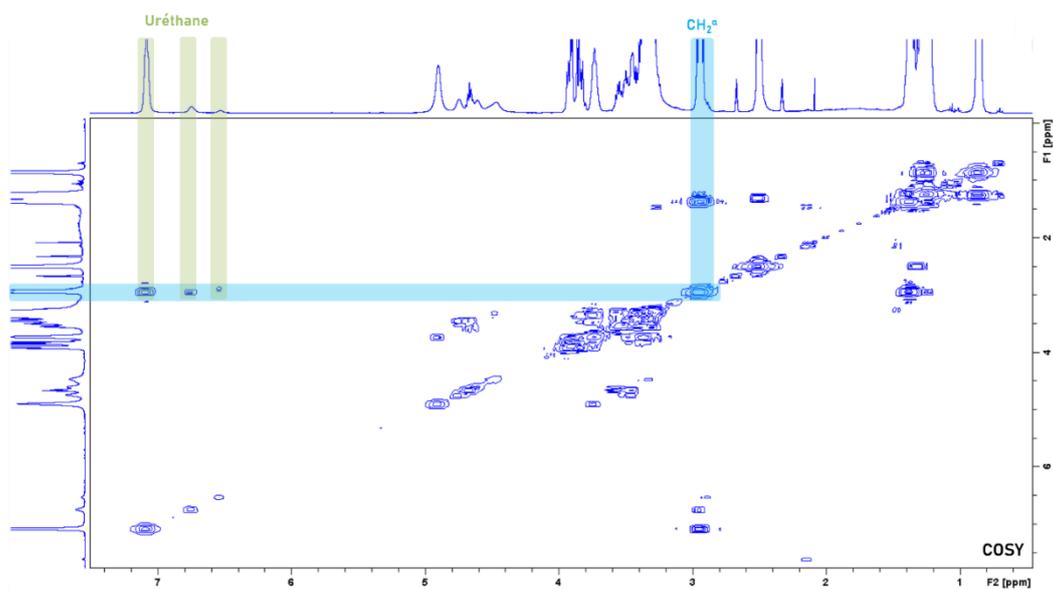


Figure 41. Analyse COSY de la molécule HU-m, dans le DMSO- d_6 à 25 °C.

Le système ainsi obtenu, similaire à celui étudié dans la première partie de ce chapitre, ne comporte pas d'urée. Une petite différence apparaît toutefois, en comparant le spectre RMN ^1H de HU-m avec celui obtenu précédemment, un troisième pic de faible intensité à côté des deux signaux associés au proton labile de la fonction uréthane est observé (vers les déplacements chimiques les plus faibles). La preuve que ce signal correspond également au proton lié au carbamate est faite par l'interprétation de l'analyse RMN en 2D (COSY) donnée en Figure 41. Le léger décalage dans l'alignement de la tâche de corrélation correspondant à U_3 comparativement à celles de U_1 et U_2 est hypothétiquement expliquée par une implication de ce proton dans une interaction hydrogène de type différent et minoritaire (uréthane-carbonyle ou uréthane-hydroxyle). De façon à simplifier la discussion et l'interprétation, les trois signaux associés au proton du carbamate modèle seront notés U_1 , U_2 , U_3 comme détaillé en Figure 40. Le rapport des intégrations de ces trois signaux *via* l'analyse ^1H présentée en Figure 40 est le suivant $U_1/U_2/U_3$: 84,4 %/11,3 %/4,3 %.

2. Influence de la concentration

Dans une première série d'expériences, différentes analyses RMN ^1H ont été effectuées sur la molécule HU-m, à différentes concentrations dans le DMSO- d_6 et toujours à 25 °C. L'ensemble des concentrations testées est résumée dans le Tableau 6. La superposition intégrale des spectres obtenus est présentée en annexe A3, figure A3.1 et un zoom dans la zone du proton du carbamate (6,1 – 7,3 ppm) est présentée en Figure 42.

Tableau 6. Concentrations en HU-m dans le DMSO- d_6 , nomenclature des échantillons associés et rapports entre les 3 signaux de l'uréthane.

Echantillon	Concentration en HU-m (mg/ml)	Rapport $U_1 / U_2 / U_3$
A	5,20	84,4 / 11,3 / 4,3
B	16,2	84,8 / 11,3 / 3,9
C	27,3	84,0 / 11,5 / 4,5
D	34,9	84,7 / 11,6 / 3,7
E	62,5	84,4 / 11,5 / 4,1

Lorsque la concentration en HU-m augmente dans la solution de DMSO- d_6 , le signal associé au pic U_3 évolue vers les déplacements chimiques les plus faibles. Cette mobilité en fonction de la concentration des signaux associés à des protons labiles a été étudiée dans la littérature, en particulier dans le cas de molécules comportant une fonction amide.^{15,16} Dans une

publication parue en 2016, Froimowicz *et al.* étudient et mettent en évidence la présence de liaisons hydrogène dans le cas de deux benzoxazines de conformations différentes (ortho et para). L'étude démontre dans un premier temps par des analyses RMN ^1H l'effet de la concentration des échantillons sur le déplacement chimique du signal associé au proton labile porté par l'amide ; ce dernier évolue vers des déplacements chimiques plus élevés à mesure que la concentration augmente. Les auteurs expliquent ainsi qu'un proton labile qui voit son déplacement chimique évoluer en fonction de la concentration de l'espèce chimique dans le milieu solvant est nécessairement impliqué dans des interactions hydrogène de type intermoléculaires. En effet, il est généralement supposé que la concentration de l'échantillon n'affecte en rien les interactions intramoléculaires. Par ailleurs, le fait que le déplacement chimique augmente en fonction de la concentration est dû à la diminution de la distance moyenne entre espèces impliquées dans une liaison hydrogène, ce qui renforce la force de cette liaison. Cette tendance est également observée par Morton *et al.* dans une étude similaire.¹⁶

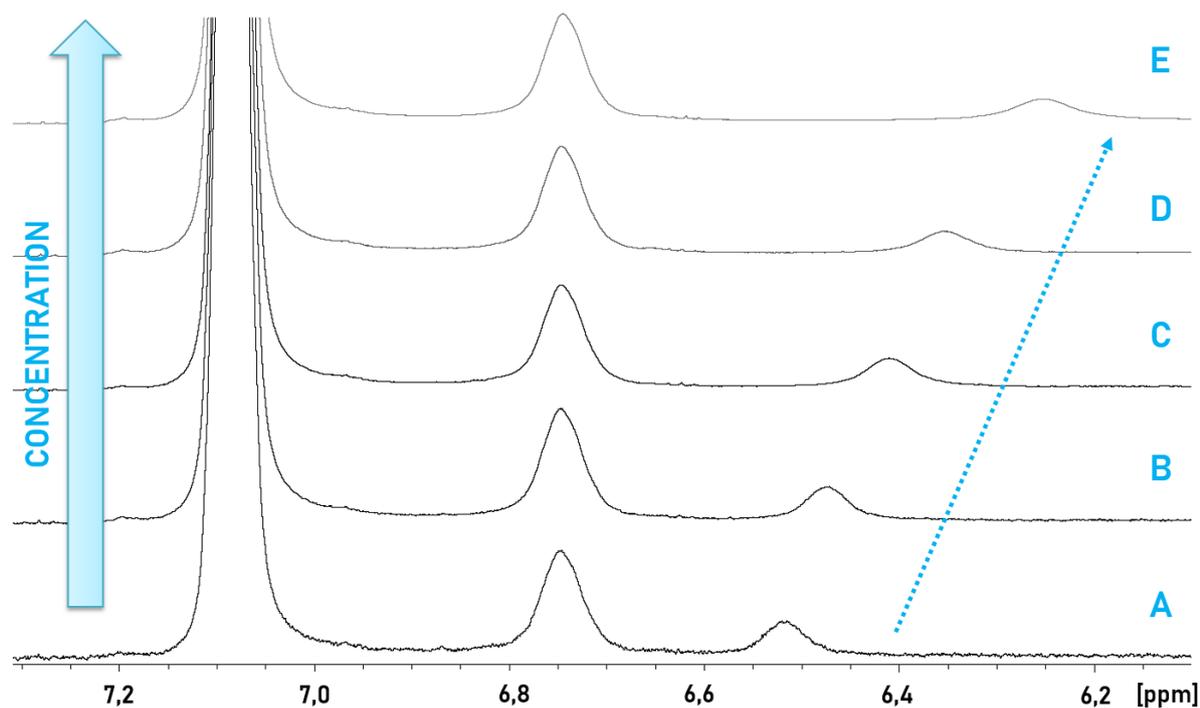


Figure 42. Superposition des spectres RMN ^1H pour la molécule HU-m effectués à différentes concentrations dans le DMSO-d₆ et à 25 °C.

Dans le cas de la molécule HU-m, un seul des signaux associés à l'uréthane voit son déplacement chimique évoluer avec la concentration dans le milieu (U_3) ; à savoir le proton avec le signal correspondant à l'intensité la plus faible (proportion < 5 %). Ce signal ne sera de fait pas considéré dans la suite de l'étude. Parallèlement, les intégrations comparées des signaux U_1 , U_2 et U_3 (Tableau 6) démontrent que le rapport entre ces différents signaux reste

globalement constant, quelle que soit la concentration. Finalement, le fait que les signaux U_1 et U_2 conservent un déplacement chimique identique malgré l'augmentation de la concentration, témoigne du fait qu'ils correspondent à des protons labiles non impliqués dans des interactions hydrogène intermoléculaires. La suite de cette étude visera, par des analyses RMN ^1H réalisées à différentes températures, à statuer entre ces deux possibilités.

3. Influence de la concentration et de la température

L'échantillon A (contenant la plus faible concentration, 5,2 mg/ml) ainsi que le C (27,3 mg/ml) et le D (34,9 mg/ml) sont conservés pour la suite de l'étude. Dans l'objectif d'obtenir des informations complémentaires concernant les signaux U_1 et U_2 et afin de déterminer leur implication potentielle dans des interactions hydrogène de type intramoléculaires, ou bien avec le solvant (DMSO- d_6), les échantillons A, C et D ont été analysés par RMN ^1H à différentes températures, sur une plage allant de 20 °C à 100 °C. La Figure 43 illustre par la superposition des spectres RMN ^1H , l'évolution des signaux en fonction de la température, avec en particulier ceux associés à la fonction uréthane (graphe de gauche, zoom entre 5,5 et 7,7 ppm) ainsi que ceux correspondants aux protons labiles portés par les groupements hydroxyle (graphe de droite, zoom entre 3,5 et 5,2 ppm). La superposition intégrale des spectres RMN ^1H est disponible en annexe A3, figure A3.2. Ainsi, apparaît clairement la délocalisation vers des déplacements chimiques plus faibles des signaux associés à des protons labiles, tels que ceux portés par la fonction uréthane (gauche) ou ceux portés par les groupements hydroxyle (droite).

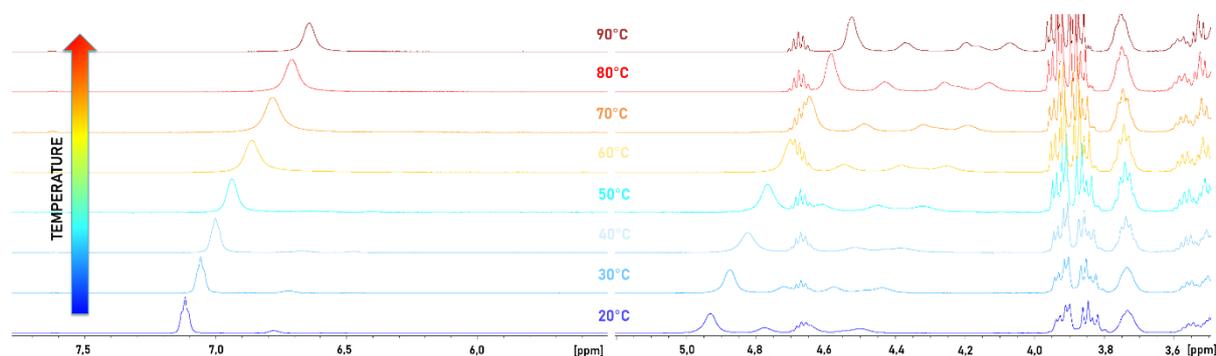


Figure 43. Superposition des spectres RMN ^1H obtenus pour l'échantillon A de la molécule HU-m, dans le DMSO- d_6 réalisés à différentes températures. Zoom sur la zone des uréthanes entre 5,5 et 7,7 ppm (gauche) ainsi que sur les zones des hydroxyles entre 3,5 et 5,5 ppm (droite).

L'étude précédemment citée et élaborée par Froimowicz *et al.* traite également de l'évolution du déplacement chimique du proton labile porté par une fonction amide avec la

température.¹⁵ En effet, le déplacement chimique des protons mobiles varie avec la température.

Le Tableau 7 rassemble les valeurs des coefficients directeurs $\Delta\delta(U_1)/\Delta T$, déterminés par le tracé des droites $\delta(U_1) = f(T)$ décrivant l'évolution du déplacement chimique $\delta(U_1)$ en fonction de la température pour les échantillons A, C et D (Figure 44).

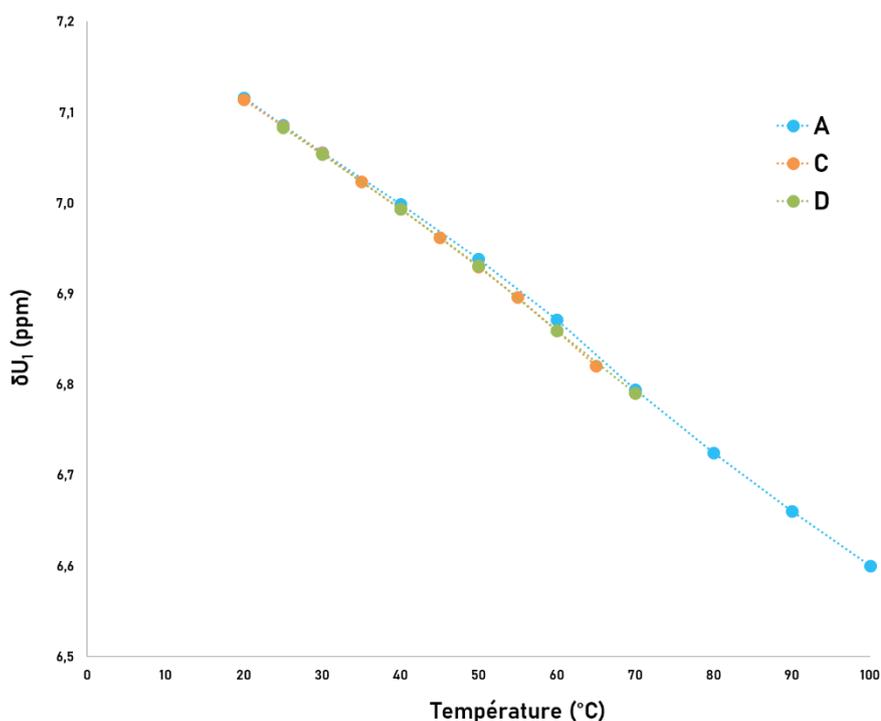


Figure 44. Evolution des déplacements chimiques associés au proton U₁ en fonction de la température pour les échantillons A et C.

Les droites $\delta(U_1) = f(T)$ (Figure 44) évoluant selon des pentes rigoureusement identiques, les coefficients directeurs, rassemblés dans le Tableau 7 sont égaux et valent ici $-0.0065 \text{ ppm.K}^{-1}$. L'égalité des pentes dans l'évolution du déplacement chimique associé au proton de l'uréthane pour des solutions de concentrations très différentes, démontre l'absence de liaisons hydrogène intermoléculaires dans le DMSO-d₆. Ainsi, dans ce solvant, les liaisons hydrogène apparaissent entre le solvant et les fonctions hydroxyuréthane, laissant la possibilité à des interactions intramoléculaires mais empêchant les liaisons intermoléculaires.

Tableau 7. Déplacements chimiques relevés pour le signal U₁ avec la température. Calculs des rapports $\Delta\delta/\Delta T$ successifs.

Echantillon	$\Delta\delta(U_1)/\Delta T$ (ppm.K ⁻¹)
A	-0,0065
C	-0,0065
D	-0,0065

Remarque : la température est un facteur influent sur les cinétiques d'échanges des protons en RMN ¹H. Ainsi, plus la température est élevée et plus les vitesses d'échange sont rapides, ce qui conduit à des signaux moins bien définis. Ce phénomène explique l'aspect beaucoup moins nets et « arrondis » des signaux obtenus à haute température, en particulier celui associé à l'uréthane U₁.

Finalement, une dernière observation peut être faite au vu de la superposition des spectres RMN ¹H ; si les signaux correspondant au proton labile porté par l'uréthane se déplacent bien avec la température, il semble qu'à partir d'une certaine température, outre l'aspect très « arrondis » des signaux, plus qu'un seul et unique pic n'est décelable. Afin de mettre en évidence ce phénomène de façon plus précise, une nouvelle série d'analyse en température a été réalisée, sur une plage de température plus étroite mais des intervalles de température réduits. Les spectres obtenus sont rassemblés en annexe A3, figure A3.3

4. Validation en conditions de solvant apolaire et anhydre

Dans l'objectif de confirmer que les interactions hydrogène peuvent également exister entre des protons appartenant à des molécules HU-m, et non seulement en impliquant des protons de l'eau ou du DMSO-d₆, une série d'analyses complémentaires ont été effectuées dans des conditions anhydres dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane-d₂ (TCE), un solvant apolaire.

En effet, il est important de relever que les solvants possèdent chacun des capacités différentes à générer ou recevoir des interactions hydrogène. Ces propriétés sont quantifiées par les paramètres de Kamlet-Taft, α et β , qui décrivent respectivement la capacité à générer et accepter des liaisons hydrogène.¹⁷ En exemple, le DMSO est caractérisé par $\alpha = 0$ et $\beta = 0,76$ ce qui lui confère un caractère hautement accepteur de liaisons hydrogène. A l'inverse, CCl₃ ($\alpha = 0$ et $\beta = 0,1$) ne présente pas de caractère donneur ou receveur de liaisons hydrogène.

Remarque : le méthanol est caractérisé par les paramètres de Kamlet-Taft de $\alpha = 0,98$ et $\beta = 0,66$, ce qui le caractérise comme un très bon donneur et accepteur de liaisons hydrogène.

Ceci explique les résultats décrits dans la littérature avec ce solvant. En effet, l'aminolyse est favorisée dans le méthanol grâce aux liaisons hydrogène entre le solvant et les réactifs.

Toutefois, l'inconvénient du CDCl_3 est son faible point d'ébullition (61 °C). Afin de pouvoir monter plus haut en température lors de l'analyse RMN, le TCE- d_2 , un solvant aux propriétés similaires a été choisi. Par ailleurs, de façon à éviter toute intervention de l'eau dans l'étude à suivre, le TCE- d_2 a été séché sur CaH_2 avant d'être cryo-distillé. Les solutions ont ensuite été préparées en boîte à gants et placées dans des tubes d'Young. La description précise du protocole est disponible dans le chapitre dédié aux techniques expérimentales.

a. caractérisation de HU-m dans le TCE et gamme d'échantillon

L'attribution des signaux correspondants à la molécule HU-m analysée dans le TCE- d_2 à 25 °C est donnée en Figure 45. Les signaux sont relativement similaires et positionnés aux mêmes déplacements que ceux classiquement obtenus dans le DMSO- d_6 , à l'exception de la zone des protons labiles de l'uréthane. Cette zone apparait en effet dans le cas du TCE- d_2 dans la zone 4,5 – 5,0 ppm, c'est à dire à des déplacements chimiques plus faibles que dans le cas du DMSO- d_6 . De plus, les protons du CH_2 noté « 2'' » se situe dans le cas du TCE- d_2 dans la zone des uréthanes et se superposent avec les signaux du proton labile du carbamate (voir analyse COSY disponible en annexe A3, figure A3.4). Sur les bases des observations précédentes, 3 solutions de HU-m dans le TCE- d_2 de concentrations différentes ont été préparées et sont détaillées dans le Tableau 8.

Tableau 8. Concentrations en HU-m dans le TCE- d_2 , nomenclature des échantillons associés et rapports entre les 3 signaux de l'uréthane.

Solution	Concentration en HU-m (mg/ml)
A	1,80
B	17,9
C	84,0

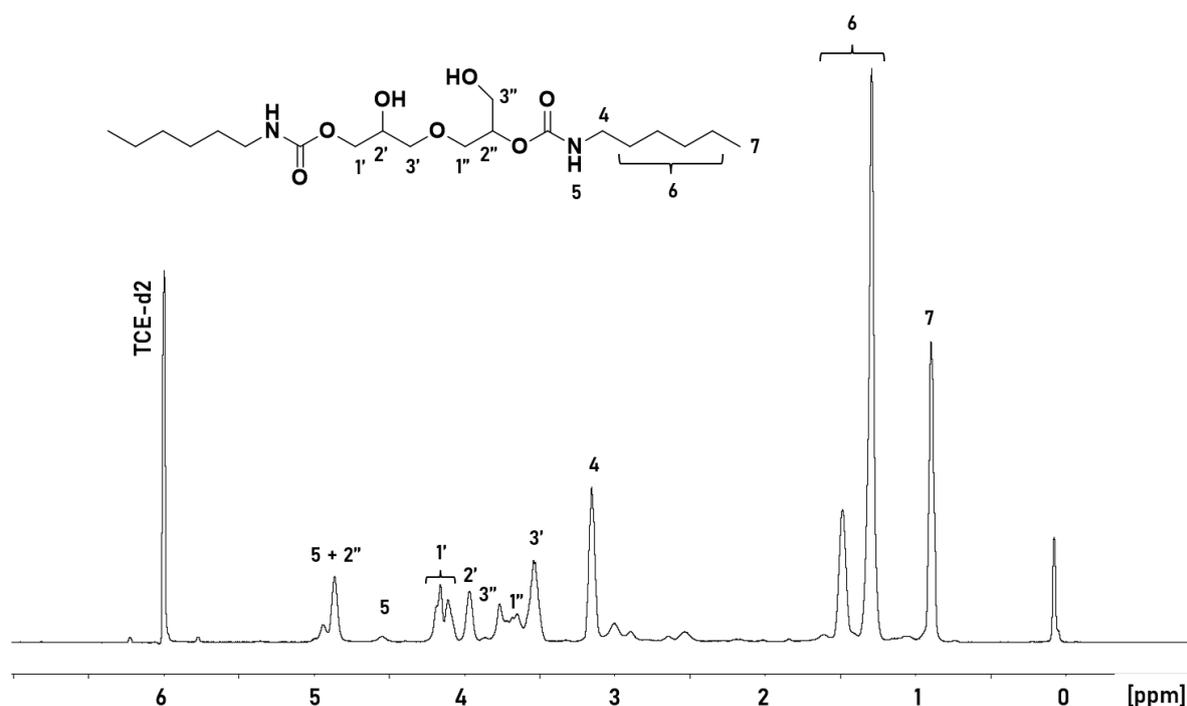


Figure 45. Spectre RMN ^1H et attribution des signaux correspondants à la molécule HU-m dans le TCE-d2 à 25 °C.

b. Résultats des analyses RMN ^1H en température et à différentes concentrations

Chacune des solutions a été analysée en RMN ^1H , dans un premier temps à 25 °C. Une superposition des trois spectres obtenus (zoom sur la zone contenant le proton de l'uréthane, 2,5 – 5,7 ppm) est proposée en Figure 46. Très clairement dans ce cas, les signaux associés au proton labile de l'uréthane évoluent à mesure que la concentration augmente, et cette fois-ci vers les déplacements chimiques les plus élevés, corrélant les tendances obtenues par Morton *et al.* ainsi que Froimowicz *et al.*^{15,16} Ces dernières observations démontrent la présence d'interactions hydrogène intermoléculaires entre les molécules HU-m, dans le TCE-d2. Les analyses en température présentées dans la suite de cette étude permettront d'obtenir des précisions sur ce phénomène.

Chaque solution (A, B et C) a ensuite été analysée en RMN ^1H à différentes températures, allant de 20 °C à 100 °C. La Figure 47 rassemble les superpositions des spectres obtenus pour la solution A entre 20 et 90 °C. D'une part ces analyses démontrent à nouveau le déplacement avec la température des signaux associés au proton labile de l'uréthane, confirmant définitivement la présence d'interactions hydrogène au sein des structures hydroxyuréthanes. D'autre part, ces spectres RMN ^1H effectués à différentes températures confirment la présence du signal associé au CH_2 « 2'' » sous les signaux du proton de l'uréthane.

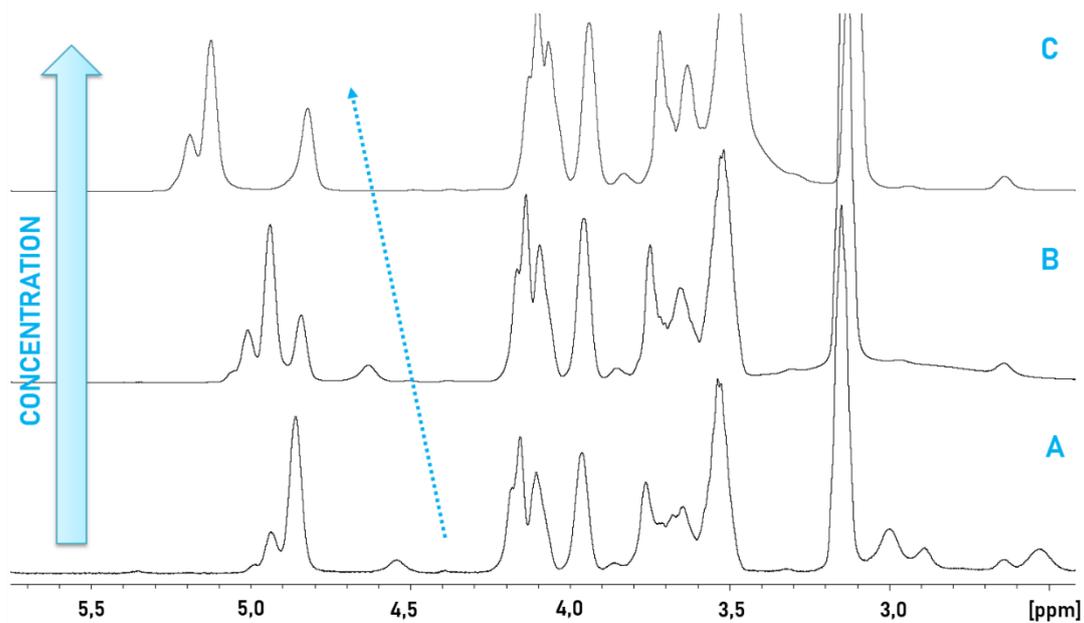


Figure 46. Superposition des spectres RMN ^1H pour le molécule HU-m effectuées à différentes concentrations dans le TCE-d2 et à 25 °C.

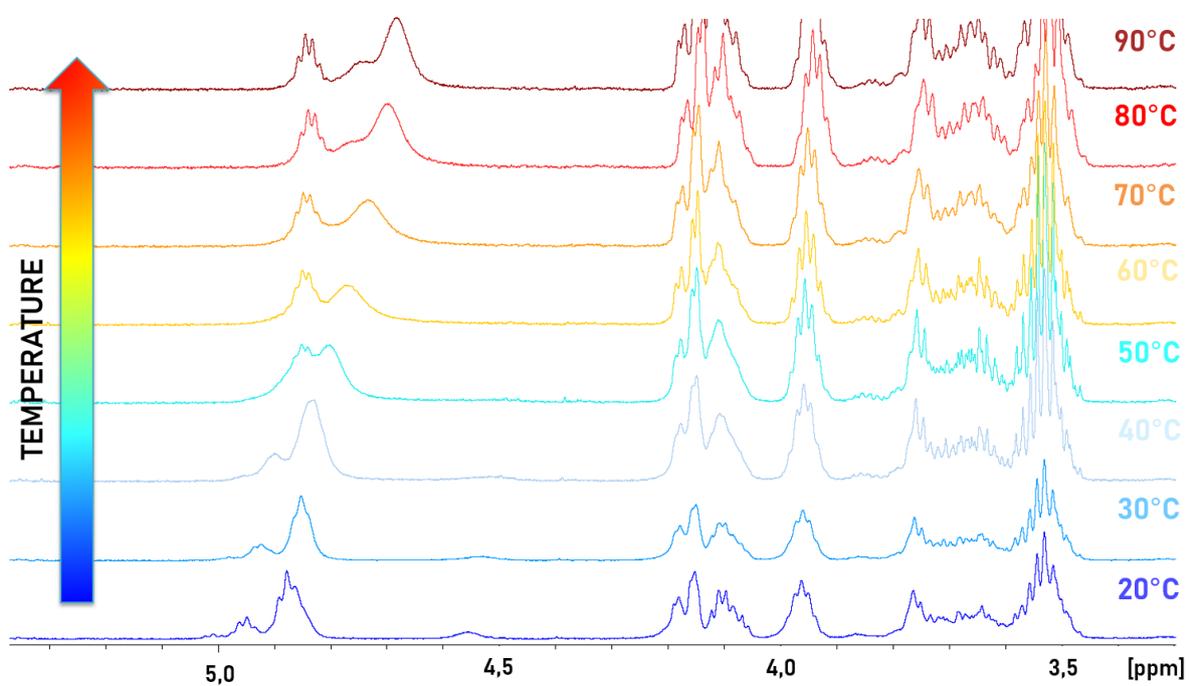


Figure 47. Superposition des spectres RMN ^1H obtenus pour l'échantillon A de la molécule HU-m, dans le TCE-d2 réalisés à différentes températures. Zoom sur la zone des uréthanes entre 3,3 et 5,4 ppm.

Ainsi les trois courbes $\delta(U_i) = f(T)$ ont pu être tracées et sont présentées en Figure 48. Les valeurs des déplacements chimiques sont relevées sur des températures relativement basses ($< 40\text{ }^\circ\text{C}$), de façon à rester dans le domaine linéaire de la dépendance en température du déplacement chimique. En effet, lorsque des analyses sont faites à température relativement élevée, l'allure des courbes $\delta(U_i) = f(T)$ s'éloigne de la linéarité (annexe A3 figure A3.5) ; les valeurs des $\delta(U_i)$ semblent moins impactées par les variations de température, phénomène attribué à la fragilisation de liaisons hydrogène. La modélisation linéaire de chacune des trois courbes donne les valeurs des rapports $\Delta\delta/\Delta T$ (coefficient directeur) pour chaque concentration comme explicité précédemment.

Finalement, sur la plage de température considérée, les valeurs calculées pour les coefficients $\Delta\delta/\Delta T$ (Tableau 9) augmentent, en valeur absolue, selon la concentration des solutions. Cela signifie que les protons labiles impliqués dans des interactions hydrogène sont d'autant plus impactés par la variation de température que la concentration est grande. Par ailleurs, la force des interactions intermoléculaires augmente avec la concentration (diminution de la distance entre molécules) et un milieu dilué va favoriser les interactions intramoléculaires. Ces deux phénomènes peuvent ainsi intervenir simultanément et les analyses RMN peuvent difficilement permettre d'évaluer leur effet séparément. Dans tous les cas, la variation de la pente avec la concentration atteste, comme décrit par Froimowicz *et al.*, de la présence de liaisons hydrogène de nature intermoléculaire entre molécules de HU-m dans le TCE-d₂.

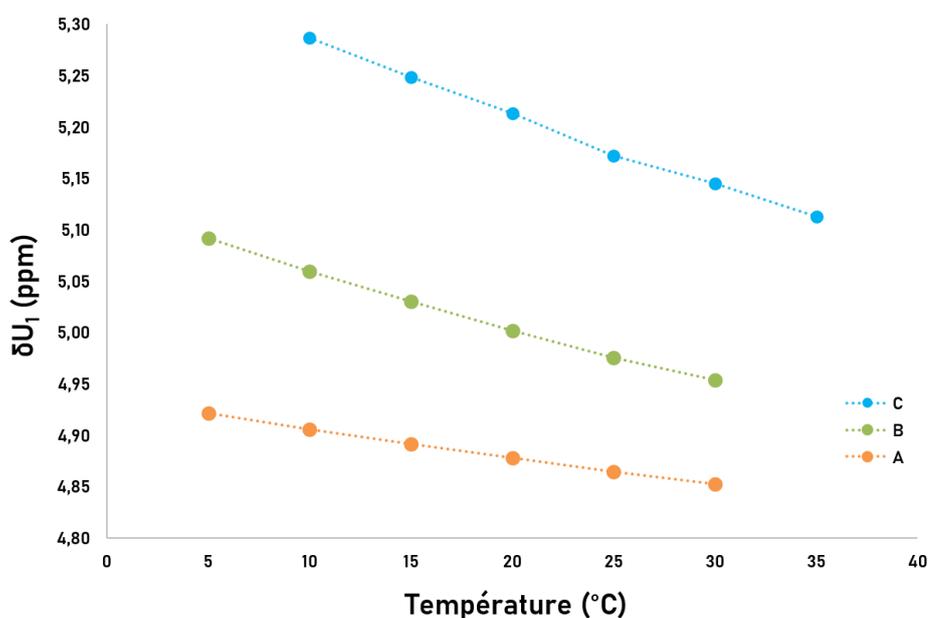


Figure 48. Courbes d'évolution du déplacement chimique du signal associé au proton de l'uréthane en fonction de la température pour les trois concentrations A, B, C.

Tableau 9. Coefficients $\Delta\delta/\Delta T$ déterminés pour chaque solution de concentrations différentes.

Echantillon	Concentration (mg/ml)	$\Delta\delta/\Delta T$ (ppm.K ⁻¹)
A	1,80	-0,0027
B	17,9	-0,0051
C	84,0	-0,0070

BILAN : Dans un solvant possédant un fort caractère accepteur de liaisons hydrogène comme le DMSO, des interactions faibles de ce type apparaissent entre les molécules d'hydroxyuréthane et le solvant. Ce phénomène n'exclut pas la possibilité d'observer des liaisons hydrogène intramoléculaires et rejoint les résultats décrits dans la littérature. Cependant, les analyses réalisées dans un solvant faiblement accepteur et donneur de liaisons hydrogène a permis de mettre en évidence l'apparition de liaisons intermoléculaires. En effet, les différences de déplacement chimique relevées pour les protons labiles des uréthanes en fonction de la concentration des solutions attestent de la formation de ces interactions. A cela s'ajoute l'évolution des déplacements chimiques avec la température qui varie selon les concentrations, confirmant l'observation précédente à l'égard des interactions de type inter-molécules.

5. Cas du PHU₀

L'étude présentée en première partie de ce chapitre concernant la formation d'urée dans les PHUs et plus particulièrement dans la caractérisation du PHU₀ a montré que dans ce cas, le signal associé au proton porté par l'uréthane apparaissait dédoublé sur le spectre RMN ¹H. Ce phénomène est également observable sur les systèmes modèles comportant une grande quantité d'urée. En outre, les résultats de l'étude précédente confirment la présence de liaisons hydrogène au sein des structures PHUs, et ce même en présence d'un solvant faiblement donneur et receveur d'interactions hydrogène. Ces liaisons peuvent être de nature intra- ou intermoléculaires, en impliquant les atomes d'oxygène des fonctions carbonyles ou bien ceux des groupements hydroxyle avec les protons labiles des uréthanes ou de ces mêmes hydroxyles. De ce fait, le dédoublement de ce signal appartenant à un proton labile en présence d'urée pourrait hypothétiquement s'expliquer par l'apparition de nouvelles interactions hydrogène, impliquant les carbonyles supplémentaires apportés par la fonction urée ainsi que les hydroxyles additionnels, et les NH des uréthanes. L'analyse RMN HMBC détaillée en annexe A1 figure A1.3 prouve que ce dédoublement correspond toujours à un proton de la fonction uréthane et non à l'apparition d'un nouveau signal. Cependant,

cette hypothèse ne justifie pas pourquoi le signal associé aux protons porté par l'urée n'est pas lui aussi dédoublé.

En outre, une solution du PHU_U dans le DMSO-d₆ a été analysée en RMN ¹H à différentes températures, de la même façon que la molécule modèle antérieurement (Figure 49) graphe de gauche). Sans surprise, le signal associé aux protons labiles appartenant à l'urée évolue vers les déplacements chimiques plus faibles lorsque la température augmente. En effet, ces protons sont également impliqués dans des liaisons hydrogène. Le tracé des courbes décrivant l'évolution de ces déplacements chimiques $\delta_H(\text{Uréthane})$ et $\delta_H(\text{Urée})$ en fonction de la température, associées à leurs coefficients directeurs respectifs, est visible en Figure 49, graphe de droite. A nouveau, ces valeurs de coefficients attestent de la présence d'interactions hydrogène de forces élevées dans le système. Cependant, il convient ici de remarquer que la valeur du coefficient $\Delta\delta/\Delta T$ associé aux protons portés par l'urée est deux fois plus faible que celle associée à l'uréthane. En d'autres termes, la dépendance par rapport à la température du déplacement chimique du signal associé à l'urée est deux fois moins importante que celle de l'uréthane. Une hypothèse pour expliquer cette observation peut être que les liaisons hydrogène impliquant les protons labiles de l'urée sont plus fortes, et donc moins affaiblies par l'élévation de la température.

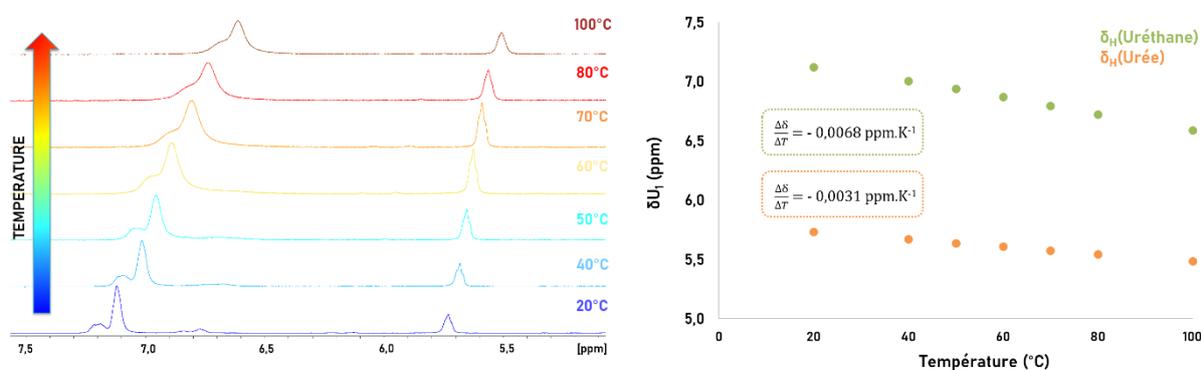


Figure 49. Superposition des spectres RMN ¹H à différentes températures, sur le PHU_U et dans le DMSO-d₆ (zoom, dans la zone des déplacements chimiques allant de 5,1 à 7,5 ppm, gauche). Courbes $\delta_H(\text{Uréthane}) = f(T)$, $\delta_H(\text{Urée}) = f(T)$, déterminées à partir des spectres RMN ¹H à différentes température et coefficients directeur calculés.

Finalement, la superposition des spectres RMN ¹H réalisés dans le DMSO-d₆, Figure 50 démontre qu'en présence d'une faible quantité de D₂O, le dédoubllement du signal associé à l'uréthane disparaît. Cette observation confirme que ce dédoubllement est effectivement lié à un phénomène d'interactions affectant le couplage du proton labile impliqué, et non à l'apparition d'un second signal différent.

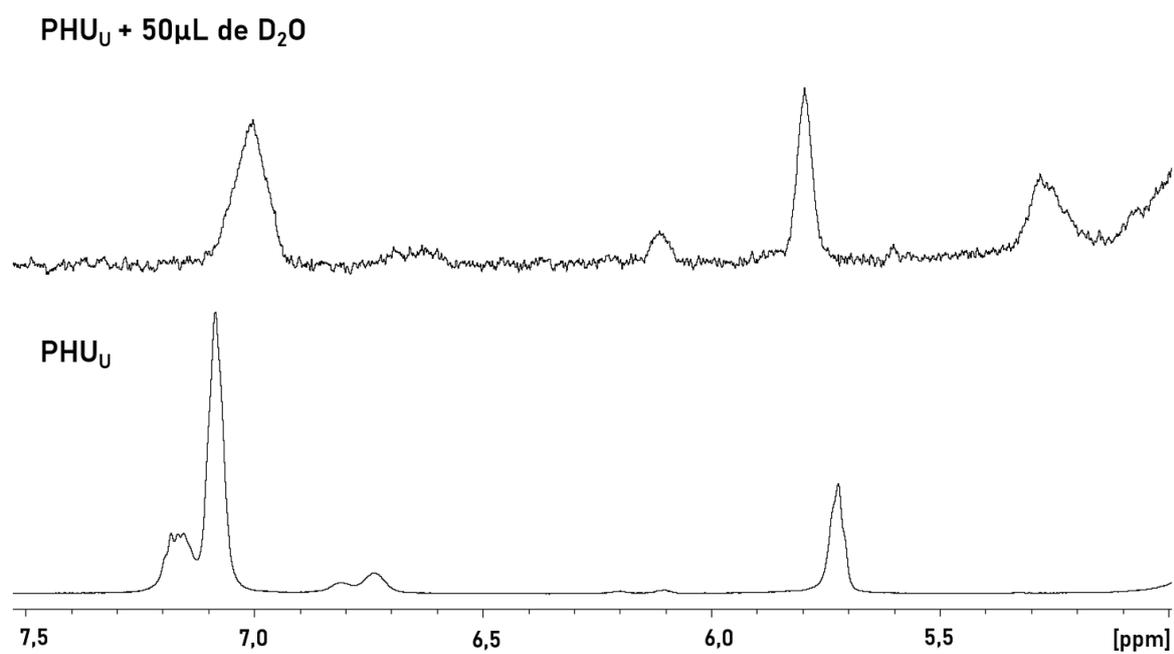


Figure 50. Superposition des spectres RMN ¹H du PHU_U dans le DMSO-d₆ (bas) et dans le DMSO-d₆ + 50 μL de D₂O (haut). RMN ¹H réalisées à 25 °C et zoom entre 5,0 et 7,5 ppm

CONCLUSION

Par une série de réactions modèles, la première partie de cette étude a permis d'identifier les conditions propices à la formation d'urée lors de l'aminolyse de différents CCs. La température, le temps et le nombre d'équivalents de fonctions amine sont des facteurs déterminants sur la cinétique d'apparition d'urée. La proportion d'urée augmente avec le temps, demeure négligeable à 80°C et varie fortement en fonction de l'activation chimique des carbonates. De façon spécifique, un taux élevé en urée est obtenu dans le cas du DGDC, un bisCC 'activé éther' ($U^{120h} = 83\%$ à 120 °C, pour un rapport stœchiométrique de 1). Au vu de ces observations, la sensibilité des PHUs à la formation du motif urée a été évaluée. En l'absence d'excès d'amine, les taux de fonctions urée demeurent faibles (< 5 %) à 80 °C, même après 5 jours, mais dépassent les 30 % après 48 h à 120 °C. Parallèlement, l'augmentation de ce taux entraîne une chute drastique des masses molaires des polymères ainsi que des T_g s. Ces résultats démontrent d'une part l'absolue nécessité de réduire les temps de réaction afin de minimiser la proportion de ce motif urée et, d'autre part, confirment l'intérêt d'effectuer les polymérisations à une température modérée, de façon à conserver l'intégrité de la structure des PHUs.

Finalement, la deuxième partie de l'étude proposée dans ce chapitre a permis de mettre en évidence la présence d'interaction de type hydrogène dans les structures PHUs. De plus, les coefficients $\Delta\delta/\Delta T$ calculés pour le déplacement des signaux correspondants aux protons labiles, indiquent que la force de ces liaisons est élevée. Les résultats obtenus confirment ceux récemment décrits dans la littérature, à savoir que dans le cas d'un solvant possédant un caractère donneur ou accepteur de liaisons hydrogène, ces interactions sont déplacées par le solvant. Ainsi, dans le cas des polymérisations menées en solvant, ce dernier va jouer un rôle déterminant dans la cinétique de formation des PHUs.

RÉFÉRENCES

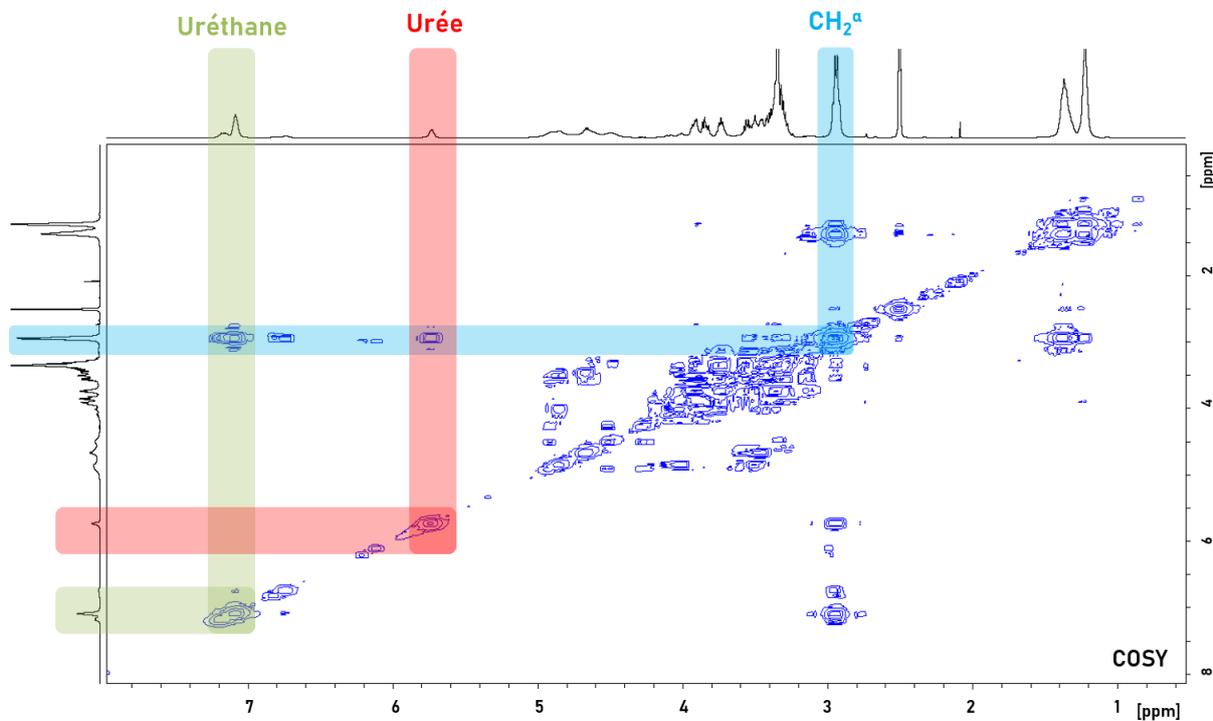
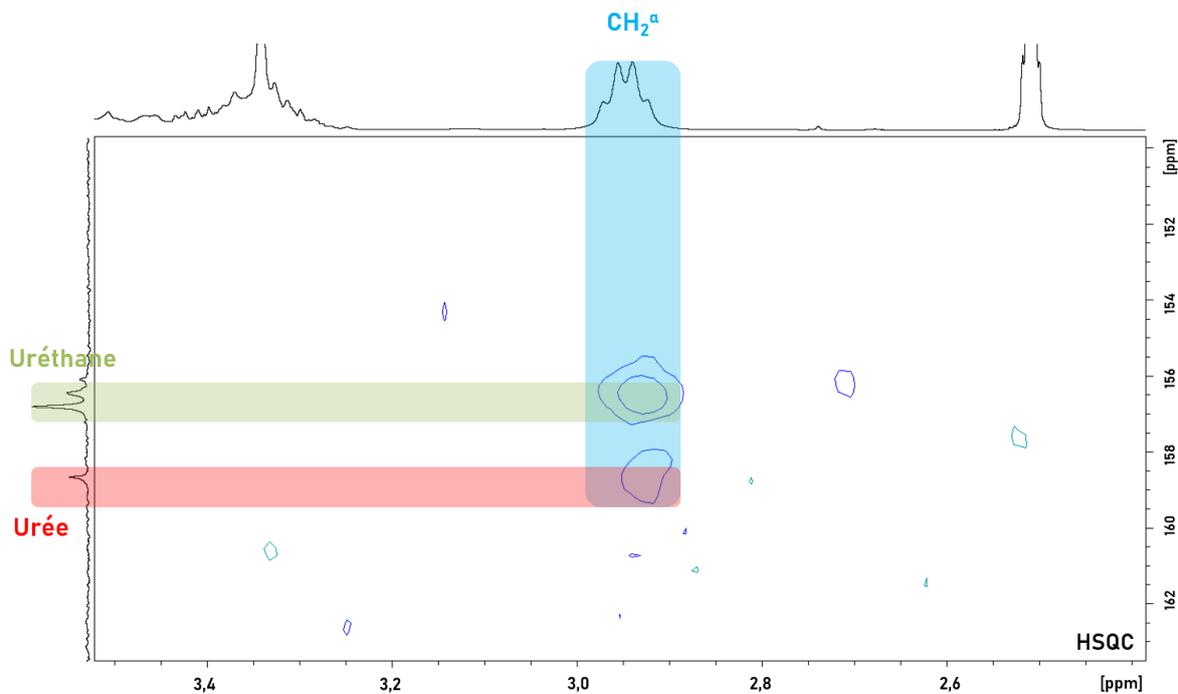
- (1) Zhang, L.; Michel, F. C.; Co, A. C. Nonisocyanate Route to 2,5-bis(Hydroxymethyl)Furan-based Polyurethanes Crosslinked by Reversible Diels–Alder Reactions. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2019, pola.29418.
- (2) Bossion, A.; Taton, D.; Sardon, H.; Müller, A. J.; Cramail, H.; Grau, E.; Aguirresarobe, R. H.; Liu, G.; Su, C.; Ecerreyes, D.; et al. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(Hydroxyurea–Urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* 2018, 51(15), 5556–5566.
- (3) Blain, M.; Cornille, A.; Boutevin, B.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Andrioletti, B.; Caillol, S. Hydrogen Bonds Prevent Obtaining High Molar Mass PHUs. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134(45), 44958.
- (4) Maisonneuve, L.; Wirotius, A. L.; Alfos, C.; Grau, E.; Cramail, H. Fatty Acid-Based (Bis) 6-Membered Cyclic Carbonates as Efficient Isocyanate Free Poly(Hydroxyurethane) Precursors. *Polym. Chem.* 2014, 5(21), 6142–6147.
- (5) Ke, J.; Li, X.; Jiang, S.; Liang, C.; Wang, J.; Kang, M.; Li, Q.; Zhao, Y. Promising and Feasible Approaches to Improve Performances of Hybrid Non-Isocyanate Polyurethane Materials: Critical Role of Methanol, Hydrogen Bonding and Introduction Mode of Reactants in Controlling Performances. *Polym. Int.* 2018.
- (6) Rokicki, G.; Piotrowska, A. A New Route to Polyurethanes from Ethylene Carbonate, Diamines and Diols. *Polymer (Guildf)*. 2002, 43(10), 2927–2935.
- (7) Garipov, R. M.; Sysoev, V. A.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, A. I.; Deberdeev, R. Y.; Irzhak, V. I.; Berlin, A. A. Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. *Dokl. Phys. Chem.* 2003, 393(1–3), 289–292.
- (8) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. How to Explain Low Molar Masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* 2015, 71(September), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.020>.
- (9) Rix, E.; Ceglia, G.; Bajt, J.; Chollet, G.; Heroguez, V.; Grau, E.; Cramail, H. Hydrophobe-Free Miniemulsion Polymerization: Towards High Solid Content of Fatty Acid-Based Poly(Urethane-Urea) Latexes. *Polym. Chem.* 2015, 6(2), 213–217.
- (10) Rix, E.; Ceglia, G.; Bajt, J.; Chollet, G.; Heroguez, V.; Grau, E.; Cramail, H. Electronic Supporting Information : Hydrophobe-Free Miniemulsion Polymerization : Towards High Solid Content of Fatty Acid-Based Poly (Urethane-Urea) s Latexes S1: Polymerization Protocols Bulk Polymerization : 2014, 1–27.
- (11) Tsuda, T.; Tomioka, T.; Hussey, C. L. Physicochemical Properties of Highly Conductive Urea–EtMelmCl Melts. *Chem. Commun.* 2008, No. 25, 2908–2910.
- (12) Bossion, A.; Aguirresarobe, R. H.; Irusta, L.; Taton, D.; Cramail, H.; Grau, E.; Mecerreyes, D.; Su, C.; Liu, G.; Müller, A. J.; et al. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(Hydroxyurea–Urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* 2018, 51(15), 5556–5566.

- (13) Ke, J.; Li, X.; Jiang, S.; Liang, C.; Wang, J.; Kang, M.; Li, Q.; Zhao, Y. Promising Approaches to Improve the Performances of Hybrid Non-Isocyanate Polyurethane. *Polym. Int.* 2019, *68* (4), 651–660.
- (14) Cornille, A.; Blain, M.; Auvergne, R.; Andrioletti, B.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Study of Cyclic Carbonate Aminolysis at Room Temperature: Effect of Cyclic Carbonate Structures and Solvents on Polyhydroxyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* 2017, *8* (3), 592–604.
- (15) Froimowicz, P.; Zhang, K.; Ishida, H. Intramolecular Hydrogen Bonding in Benzoxazines: When Structural Design Becomes Functional. *Chem. - A Eur. J.* 2016, *22* (8), 2691–2707.
- (16) Morton, J. G.; Joe, C. L.; Stolla, M. C.; Koshland, S. R.; Londergan, C. H.; Scho, M. H. NMR Determination of Hydrogen Bond Thermodynamics in a Simple Diamide: A Physical Chemistry Experiment. 2015
- (17) Adams, D. J.; Dyson, P. J.; Tavener, S. J. *Chemistry In Alternative Reaction Media*; 2005; Vol. 3.

ANNEXES

Annexe A1. Caractérisations du PHU_U

a. RMNs 2D : COSY et HSQC

Figure A1.1. Spectre COSY du PHU_U. Zoom entre 1 et 8 ppm.Figure A1.2. Spectre HSQC du PHU_U. Zoom entre 2,4 et 3,5 ppm pour le spectre ¹H et zoom entre 150 et 163 ppm pour le spectre ¹³C.

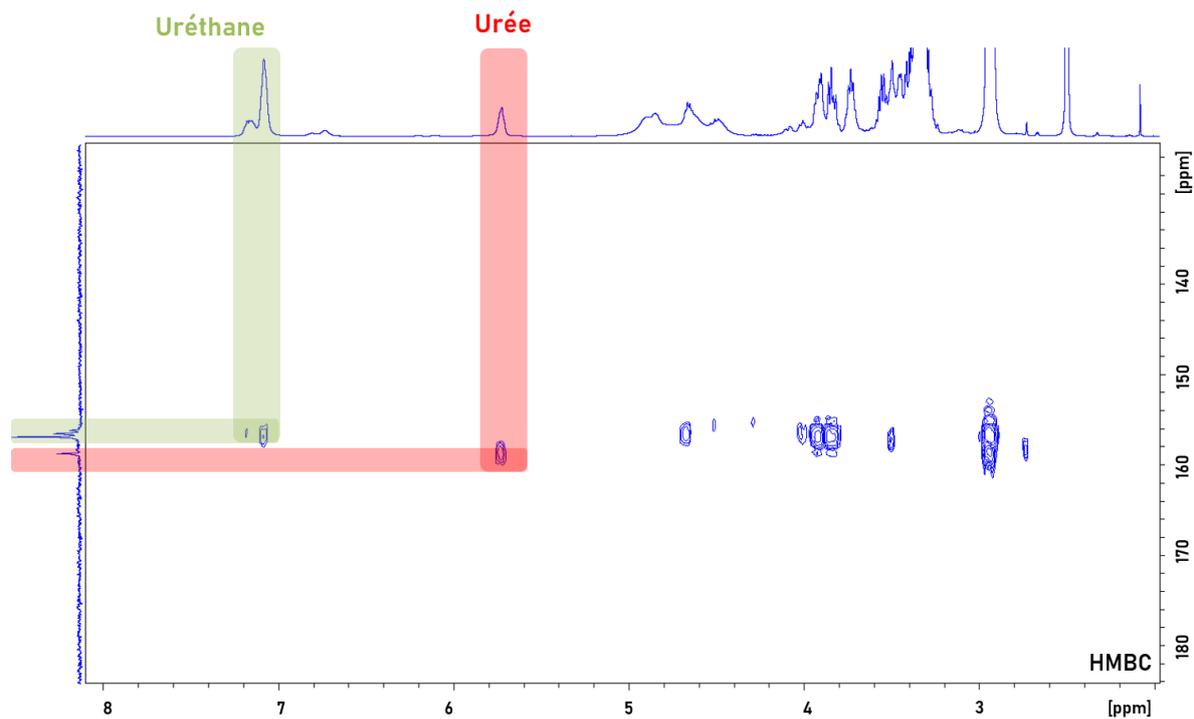
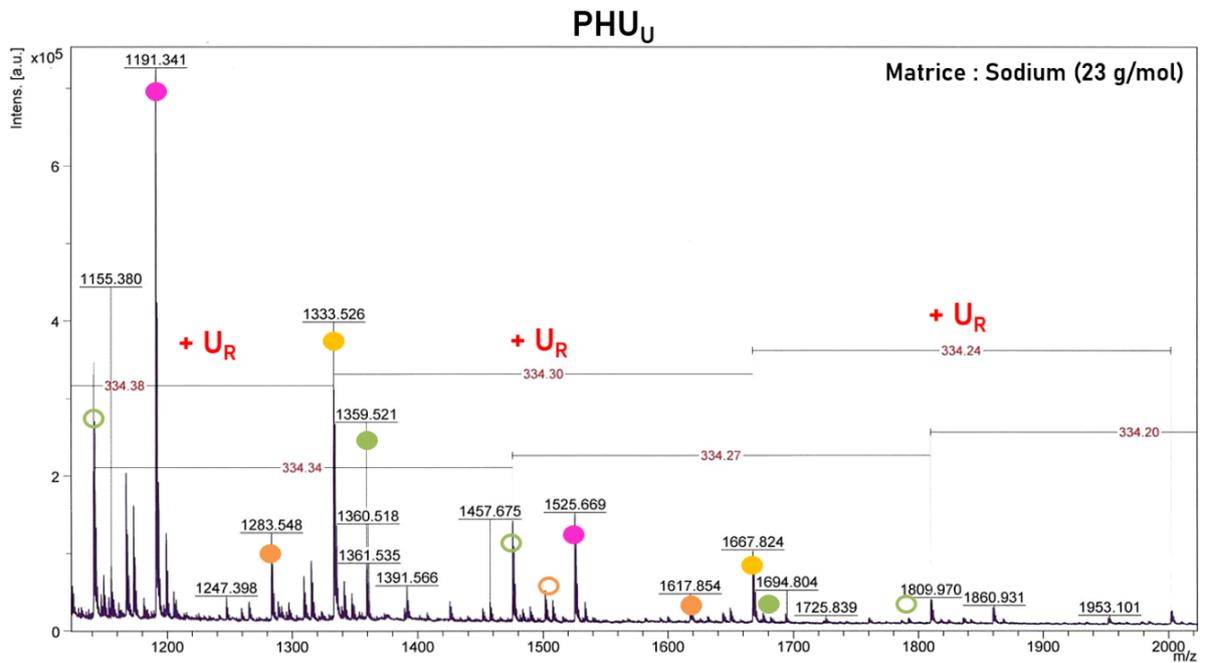


Figure A1.3. Spectre HMBC du PHU₀, dans le DMSO-d₆ à 25 °C. Zoom entre 8 et 2 ppm et entre 180 et 120 ppm.

b. Spectrométrie de masse (MALDI) du témoin PHU_U



$(U_R)_4$

$U_R = AA-CC$

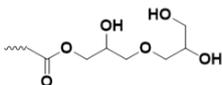
AA = Diamine = 6DA

CC = bisCC = DGDC

AA-C-AA = Urée



Diol =



● $(U_R)_n$ ○ $(U_R)_n$ +/- DGDC/6DA

● Diol- $(U_R)_n$ -AA-Diol

● AA- $(U_R)_n$ -Diol

● $(U_R)_n$ -AA-C-AA ○ $(U_R)_n$ -AA-C-AA +/- DGDC/DA



Figure A1.4. Spectre MALDI du PHUU et attribution des principales familles de fragments.

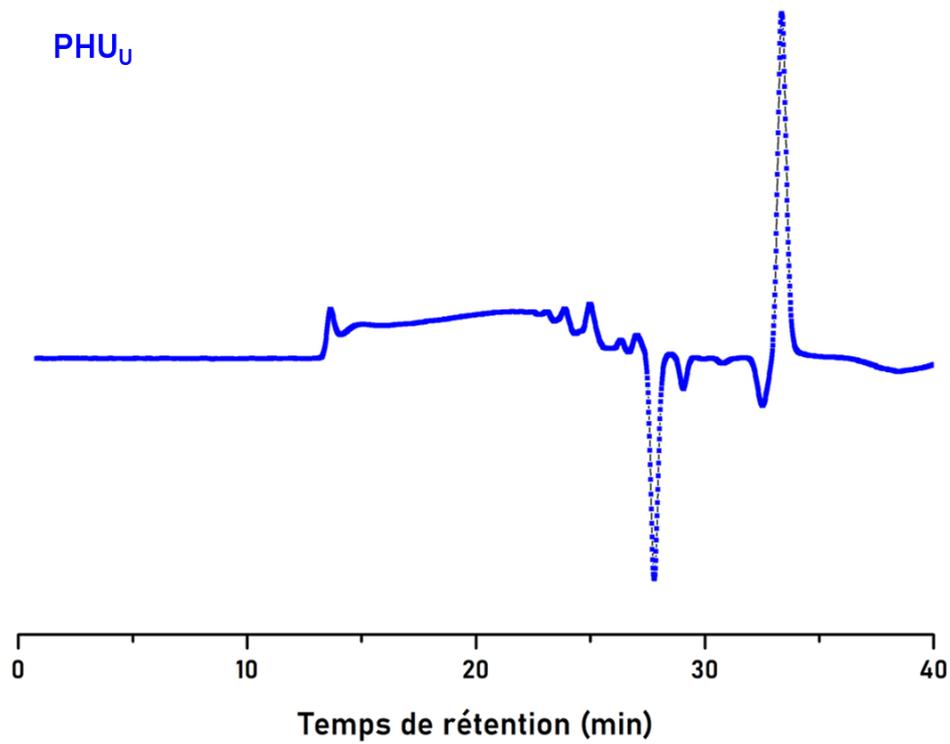
c. Chromatographie d'exclusion stérique du témoin PHU_U

Figure A1.5. Chromatogramme du PHU_U. Analyse SEC réalisée dans le DMF, à 50 °C en présence de sels de LiBr et le toluène comme marqueur. Colonnes : Shodex KD803.

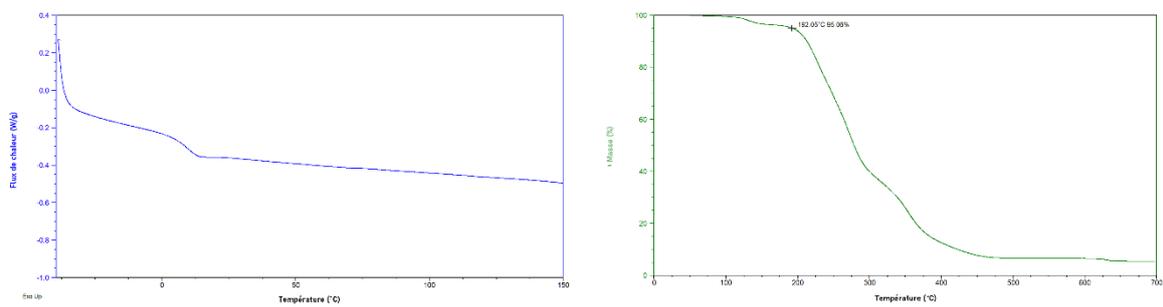
d. Caractérisation thermique du témoin PHU_U

Figure A1.6. Thermogramme DSC (gauche) et courbe obtenue par analyse TGA (droite) du PHU_U.

Annexe A2. Réactions modèles hors extrudeuse

a. A partir du DGDC et de l'hexylamine

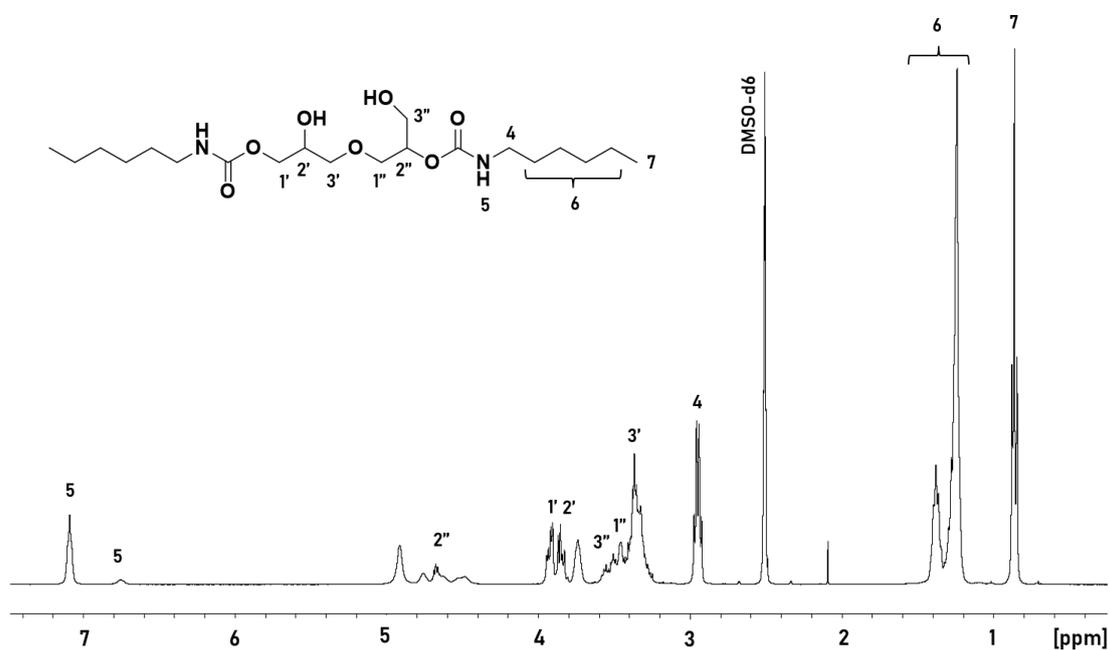


Figure A2.1. Spectres RMN ^1H et attribution des signaux correspondants aux proton de la molécule modèle synthétisée à partir du DGDC et de l'hexylamine.

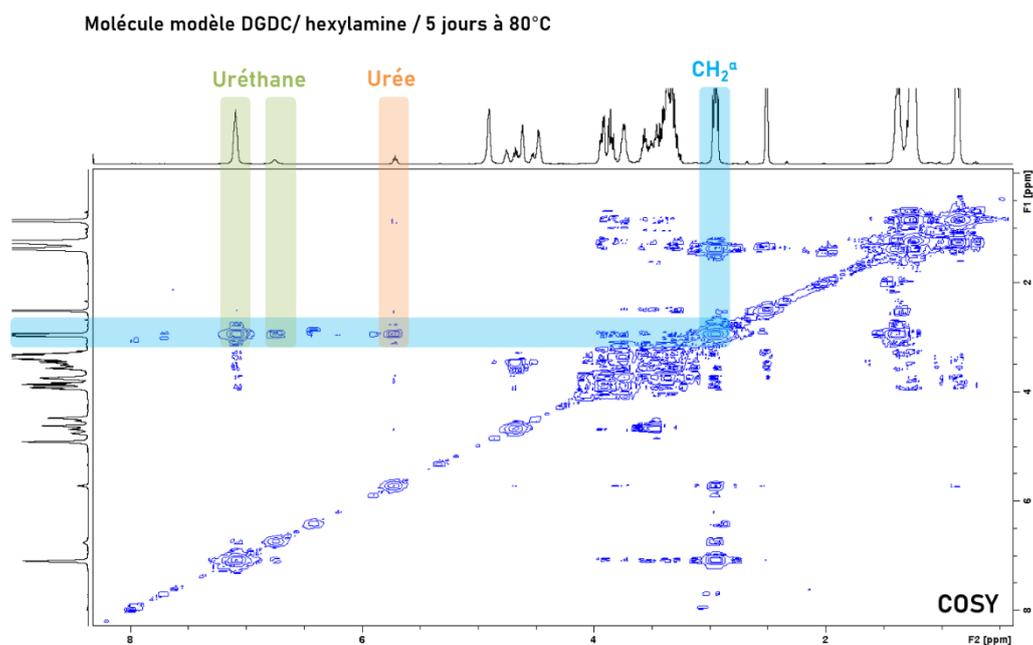


Figure A2.2. Spectre RMN COSY de la molécule modèle synthétisée à partir du DGDC et de l'hexylamine en 5 jours à 80 °C.

b. A partir du carbonate d'éthylène et de l'hexaméthylène diamine (6DA)

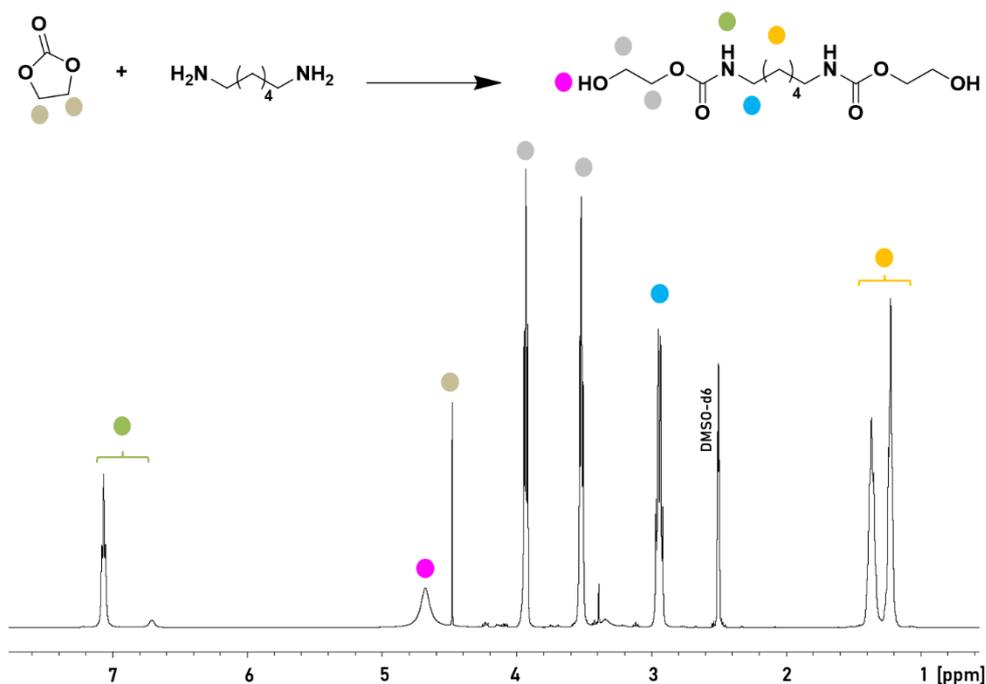


Figure A2.3. Attribution du spectre RMN ¹H de la molécule modèle obtenue à partir du carbonate d'éthylène et de la 6DA après 30 min de réaction à 80 °C.

c. Réactions modèles à partir du carbonate de diéthyle et de l'hexylamine

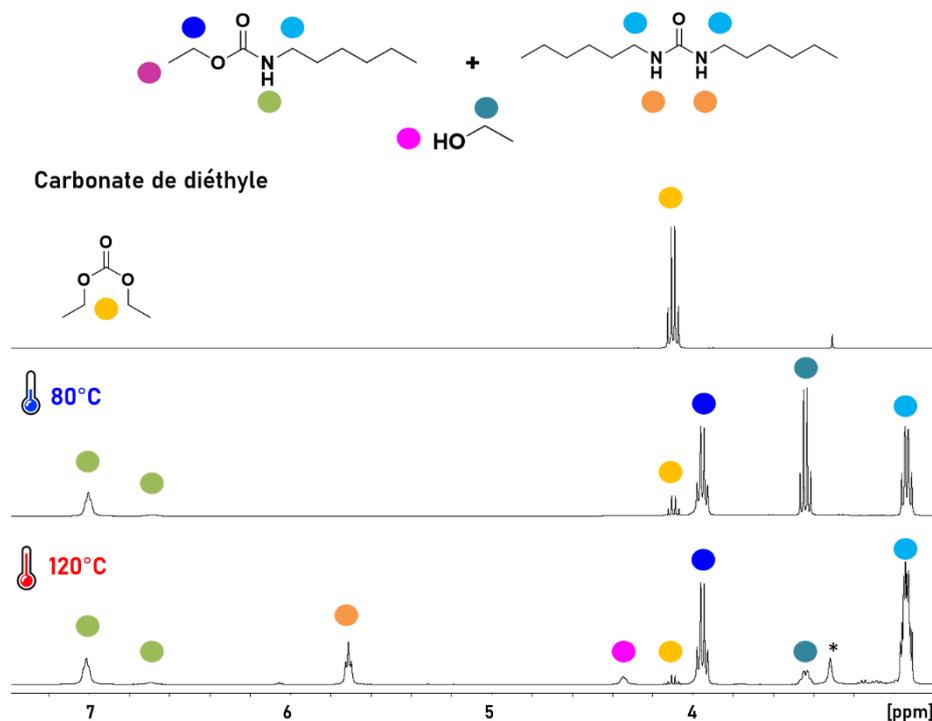


Figure A2.4. Superposition des spectres RMN ¹H du carbonate de diéthyle (haut), de la molécule modèle obtenue après 5 jours à 80 °C (milieu) et 120 °C (bas).

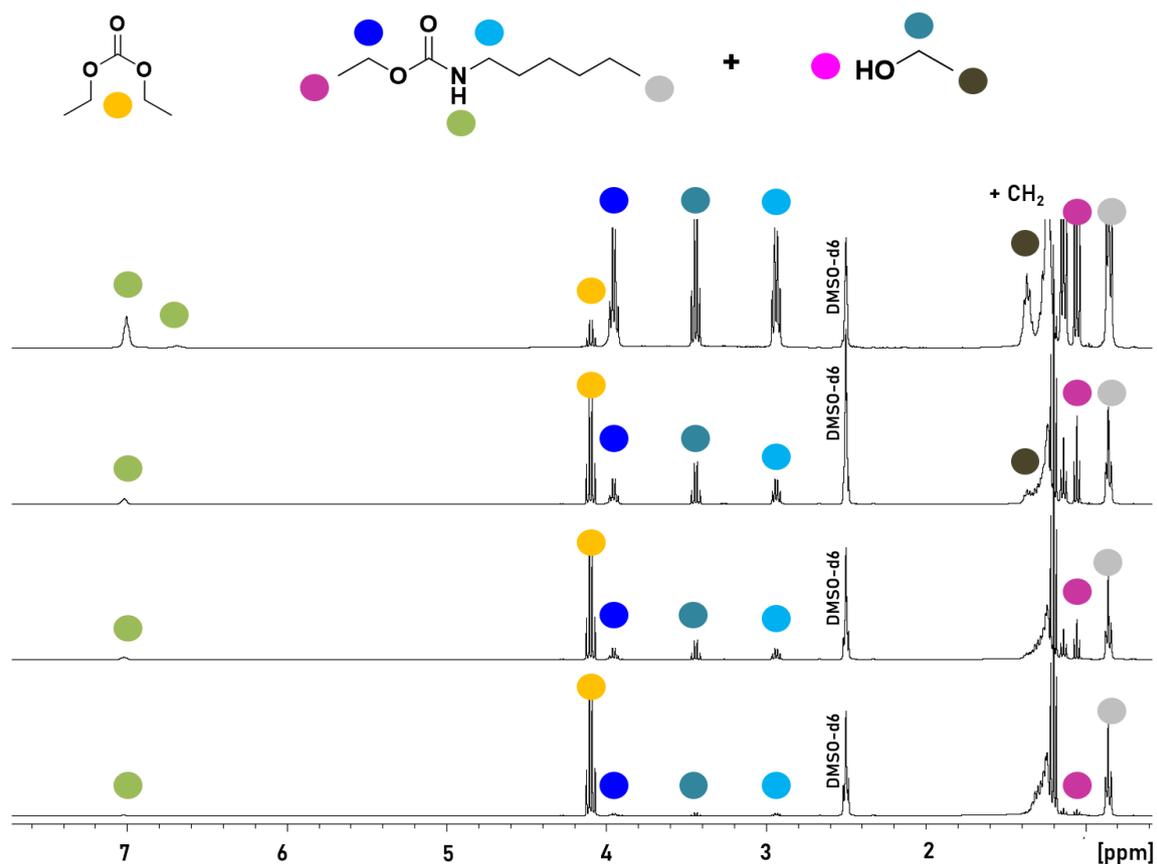


Figure A2.5. Superposition des spectres RMN ^1H obtenus lors de la réaction entre la carbonate de diéthyle et l'hexylamine à 80 °C. et attribution des signaux correspond à la molécule modèle et au sous-produit formé (éthanol).

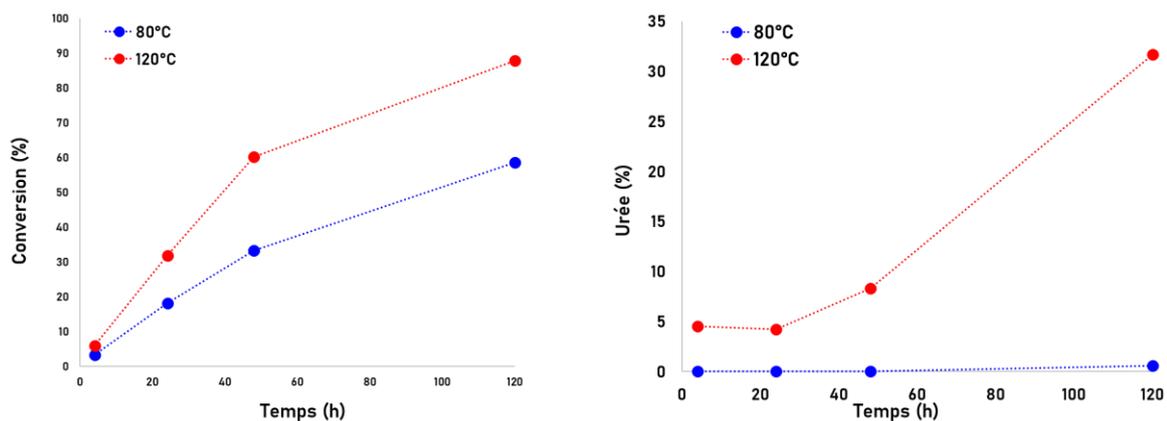


Figure A2.6. Conversion des fonctions carbonate en fonction du temps lors de l'aminolyse du carbonate de diéthyle avec l'hexylamine (Gauche) et évolution du taux d'urée avec le temps (Droit). Valeurs obtenues à 80 °C (bleu) et celles obtenues à 120 °C (rouge).

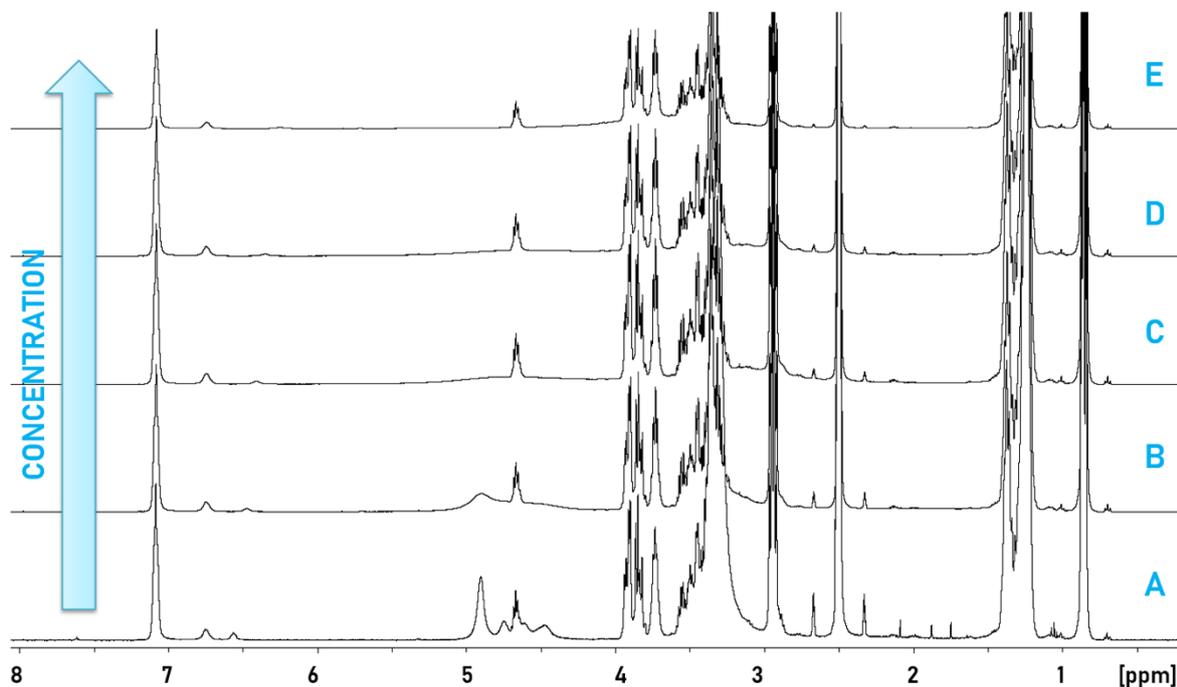
Annexe A3. Mise en évidence de la présence d'interaction de type hydrogène

Figure A3.1. Superposition des spectres RMN ¹H dans le DMSO-d₆ et à 25 °C de la molécule HU-m, à différentes concentrations.

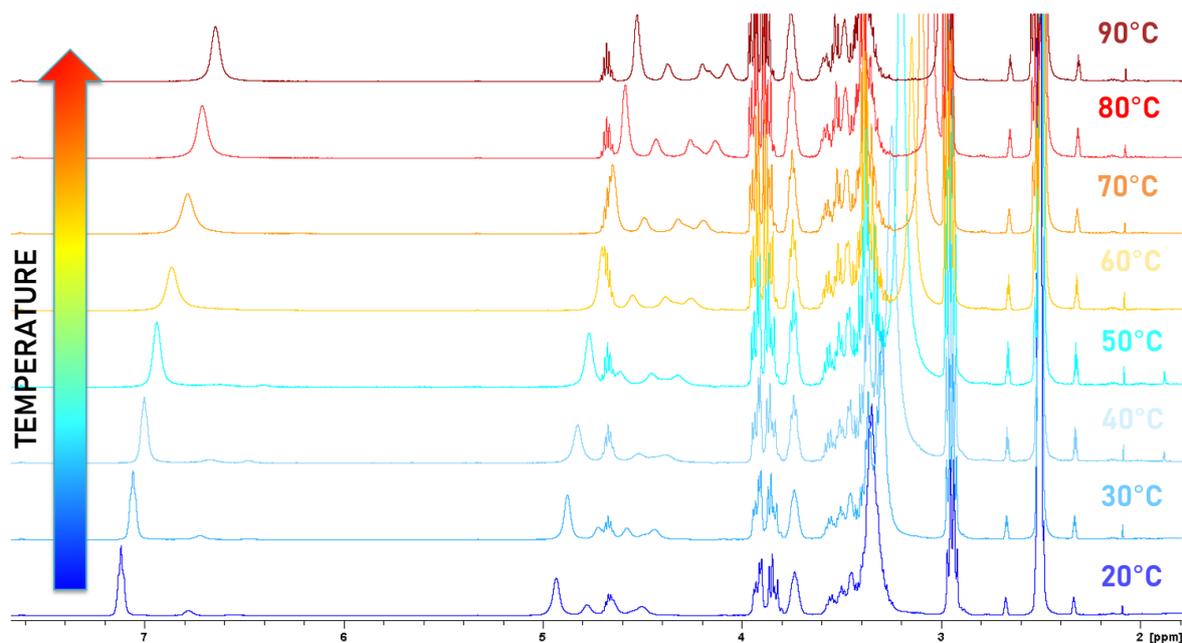


Figure A3.2. Superposition des spectres RMN ¹H dans le DMSO-d₆ à différentes températures de la molécule HU-m, solution A (5,6 mg/ml).

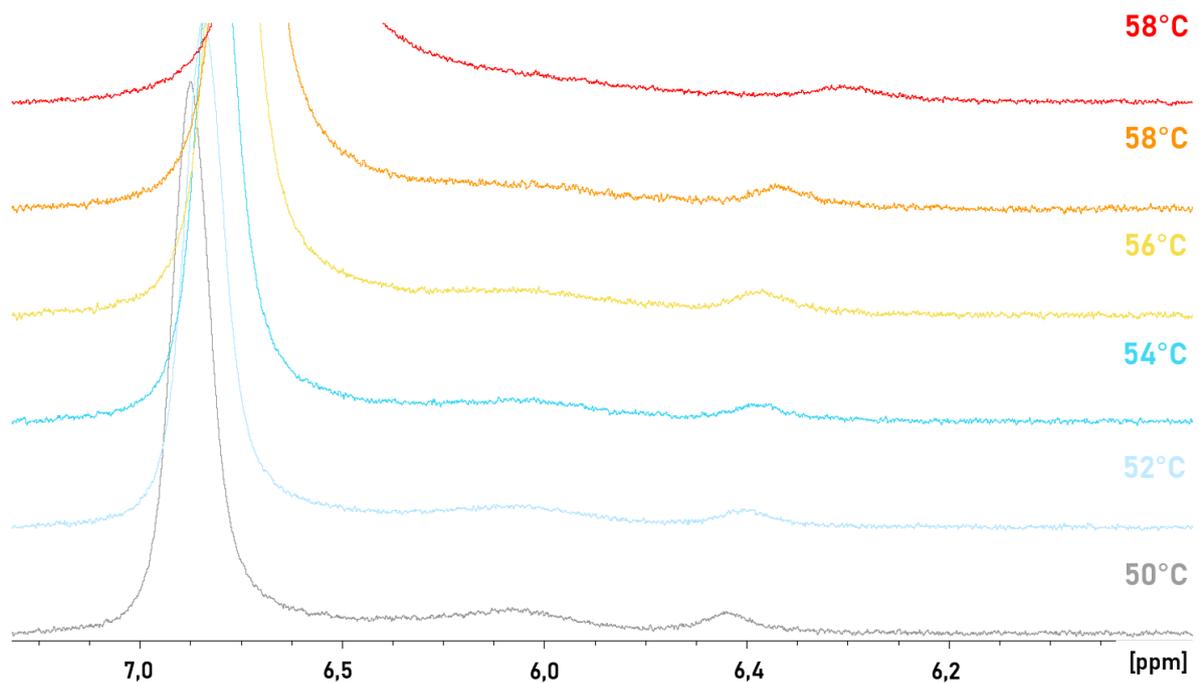


Figure A3.3. Superposition des spectres RMN ^1H réalisés dans le DMSO- d_6 entre 50 et 58 °C pour la solution A.

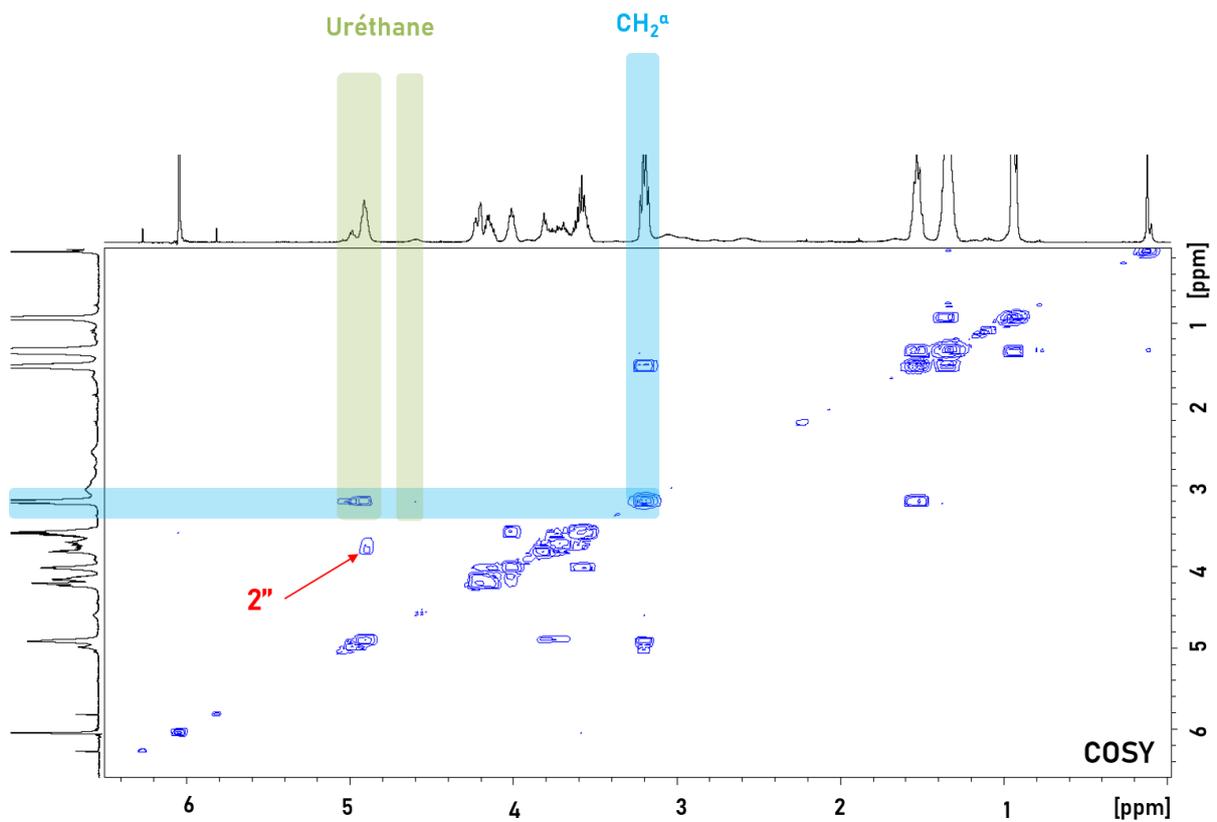


Figure A3.4. Analyse COSY dans le TCE- d_2 de la molécule HU-m.

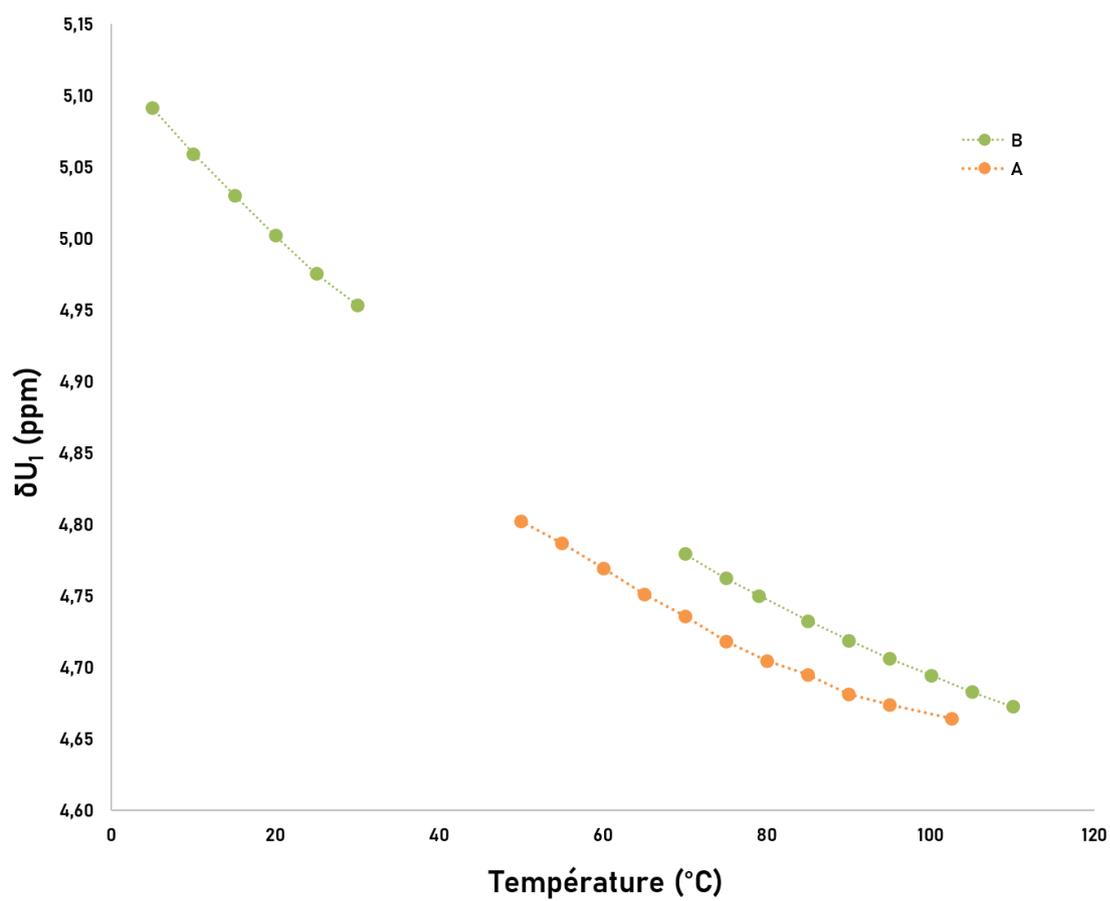


Figure A3.5. Evolution du déplacement chimique du proton U_1 avec la température pour les solutions A et B.

Chapitre 5.

Synthèse par extrusion réactive et caractérisation de systèmes polyhydroxyuréthanes réticulés



Chapitre 5. Synthèse par extrusion réactive et caractérisation de polyhydroxyuréthanes réticulés

INTRODUCTION	260
I. Étude préliminaire	260
1. PHUs réticulés synthétisés à partir du DGDC et de la TAEA.....	260
2. PHUs réticulés synthétisés à partir du DGDC, de la TAEA et de la TMAEA.....	267
II. Définition et caractérisation de la gamme de PHUs étudiée	269
1. Synthèse de la série de PHUs et optimisation du procédé	270
a. Suivi de la réticulation par rhéologie.....	270
b. Quantification de la différence de réactivité entre les deux triamines	271
c. Optimisation du temps de cuisson par DSC et IRTF	274
2. Caractérisation structurale et thermique des réseaux PHUs.....	276
3. Stabilité des PHUs dans l'eau et à l'air	279
a. Influence de l'air	279
b. Comportement des PHUs dans l'eau	280
III. Propriété de mémoire de forme : théorie et caractérisation	286
1. Théorie, principe et mise en lumière bibliographique.....	286
a. Principe de la propriété de mémoire de forme.....	286
b. Les matériaux polymères à mémoire de forme thermosensibles	288
i. Propriété de mémoire de forme induite dans des mélanges et divers copolymères	289
ii. Propriétés de mémoire de forme dans les PUs	290
iii. Propriétés de mémoire de forme dans les PHUs.....	291
c. Caractérisation de la propriété de mémoire de forme.....	291
2. Protocole de caractérisation de la gamme de PHUs	293
a. Principe de la méthode.....	293
b. Protocole optimisé.....	294
3. Résultats pour la gamme principale DGDC.....	297
a. Mise en évidence : caractérisation qualitative.....	297
b. caractérisation quantitative	298
4. Synthèse de deux nouvelles gammes de PHUs	312
IV. Perspective : vers des réseaux recyclables	315

1. Le concept de vitrimère : rappels.....	315
2. Protocole de remise en forme	316
3. Résultats.....	316
CONCLUSION.....	321
RÉFÉRENCES.....	322
ANNEXES.....	325

INTRODUCTION

Le chapitre bibliographique et les travaux discutés dans les chapitres 2, 3 et 4, ont montré les difficultés d'obtenir des PHUs de masses molaires relativement élevées et, de fait, les freins encore existants à une industrialisation de ces matériaux. Parmi les stratégies mises en œuvre pour contourner ce problème de faibles masses molaires, la synthèse de systèmes tridimensionnels a été envisagée dans ces travaux de thèse. En effet, l'élaboration de réseaux de PHUs peut non seulement être un moyen de contourner certaines des difficultés rencontrées dans la synthèse de PHUs thermoplastiques mais également permettre de développer de nouvelles applications pour ces matériaux notamment sur des marchés déjà occupés par les PUs classiques. De surcroît, une grande partie des matrices polyuréthanes actuellement produites sont des systèmes réticulés, en particulier les mousses rigides et flexibles, les revêtements et les adhésifs, pour ne citer que les plus importantes. L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre a donc été d'évaluer le potentiel de l'extrusion réactive pour la synthèse de PHUs thermodurcissables, et notamment d'évaluer la possibilité d'obtenir des matériaux avec des propriétés thermomécaniques particulières.

I. Étude préliminaire

1. PHUs réticulés synthétisés à partir du DGDC et de la TAEA

Dans l'objectif de synthétiser des PHUs réticulés, c'est-à-dire formant un réseau tridimensionnel, une triamine est cette fois-ci employée dans la polyaddition avec le DGDC. La triamine initialement choisie est la tris[2-aminoéthyl]amine, autrement nommée TAEA. La TAEA se trouve à l'état liquide à température ambiante, et doit donc être injectée à la seringue dans l'extrudeuse.

A noter que dans ce chapitre, le DGDC est utilisé sous la forme de poudre, classiquement obtenue, et les polymérisations sont effectuées sans solvant et en extrusion réactive.

La polymérisation du DGDC avec la TAEA est réalisée en masse, au sein de l'extrudeuse, dans les conditions décrites en Figure 1. Les polymérisations sont conduites selon un rapport stœchiométrique de 1 ; la fonctionnalité moyenne du système, \bar{f} , vaut donc 2,4. En seulement quelques minutes, l'extrudeuse s'est automatiquement arrêtée car une valeur seuil a été atteinte en pression. La Figure 2 (a) retrace l'évolution de la perte de charge (ΔP) mesurée au cours de temps de polymérisation, entre les deux extrémités du canal de recirculation.

Durant les dix premières minutes, seul le DGDC est présent dans l'extrudeuse. Puis, la triamine est ajoutée en l'espace d'une minute et, immédiatement, la perte de charge augmente de façon considérable dans le réacteur, jusqu'au blocage de ce dernier. Toutefois, à l'instar des travaux présentés dans le chapitre 2, le réacteur a pu être ouvert et la matière récupérée manuellement. En particulier, le canal de recirculation permet de récupérer directement des barreaux de polymère.

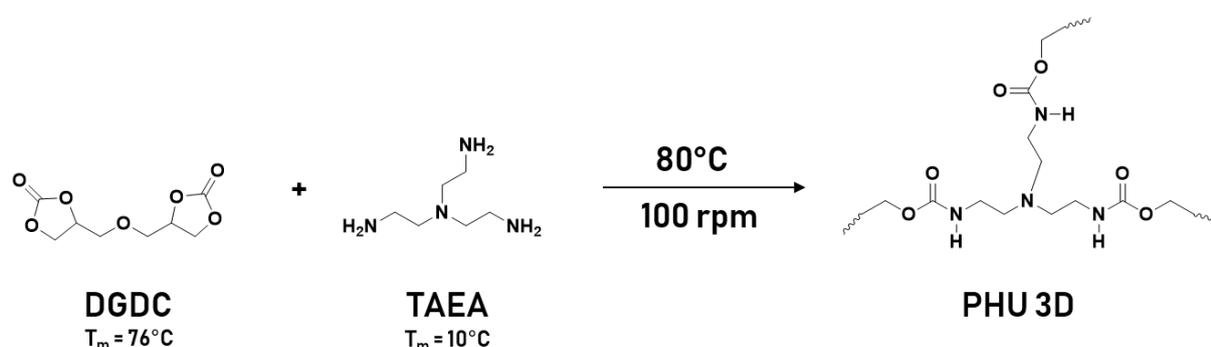


Figure 1. Bilan de la polymérisation du DGDC avec la TAEA, à 80 °C et 100 rpm au sein de l'extrudeuse, conduisant à la formation d'un PHU réticulé.

La matière polymère ainsi récupérée a pu être analysée par IRTF, ATG, DSC et DMA. Dès lors que la polymérisation a été reproduite ou que les analyses thermomécaniques ont été répliquées sur différents échantillons issus d'un même polymère, des inhomogénéités sont apparues.

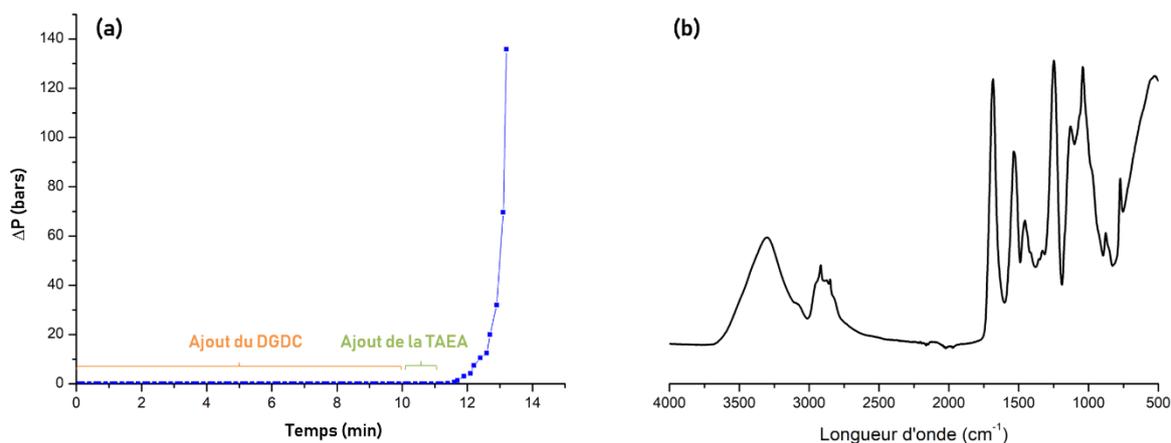


Figure 2. Evolution de la perte de charge ΔP en fonction du temps lors de la polymérisation du DGDC avec le TAEA (a). Spectre IRTF du PHU₁ (b).

En effet, comme le montrent les courbes de module élastique et de tangente delta présentées en Figure 3, les caractéristiques peuvent varier d'un échantillon à l'autre, pour le

même PHU. Le caractère double et relativement large du pic obtenu pour le paramètre tangente delta du barreau n°2 témoigne d'une inhomogénéité et d'une réticulation incomplète au sein d'une zone du matériau. Toutefois, la reproduction de ces polymérisations (toujours à 80 °C) a également parfois conduit à des barreaux macroscopiquement inhomogènes, se présentant sous forme de matériaux « granuleux » et légèrement troubles, comme l'illustre la photographie (a) dans la Figure 4. Néanmoins, les caractéristiques thermomécaniques généralement obtenues pour les PHUs ainsi formés sont données dans le tableau 1, sous le nom de PHU₁. Par ailleurs, le spectre IRTF obtenu pour le PHU₁ (Figure 2, b) atteste de la formation de la structure uréthane par la présence de la bande correspondant au carbonyle (1680 cm⁻¹) ainsi que de l'absence de fonctions carbonate résiduelles (1790 cm⁻¹). Ces disparités dans l'homogénéité des différentes zones du barreau final obtenu peuvent s'expliquer par le fait que l'extrudeuse se bloque extrêmement rapidement empêchant une homogénéisation correcte de la matière dans l'extrudeuse. Les matériaux PHU ainsi synthétisés démontrent une certaine rigidité caractérisée par des modules aux plateaux vitreux et caoutchoutique de l'ordre de 10⁹ et 10⁶ Pa, respectivement, ainsi qu'une T_g en sortie d'extrudeuse (*i.e.* sans aucune post-cuisson) supérieure à la température ambiante, avoisinant alors les 35 °C.

Tableau 1. Propriétés thermiques et mécaniques associée au PHU₁, synthétisé en extrusion réactive à partir du DGDC et de la TAEA, à 80 °C.

PHU	Triamine	Durée (avant blocage)	T _g (°C)	T _{d5 %} (°C)	E' (GPa) plateau vitreux	E' (GPa) plateau caoutchoutique	T _a (°C)
1	TAEA	2-3 min	35,0	218	5.10 ⁹	9,5.10 ⁶	45
2	TMAEA	50 min	15,0	213	nd	nd	nd

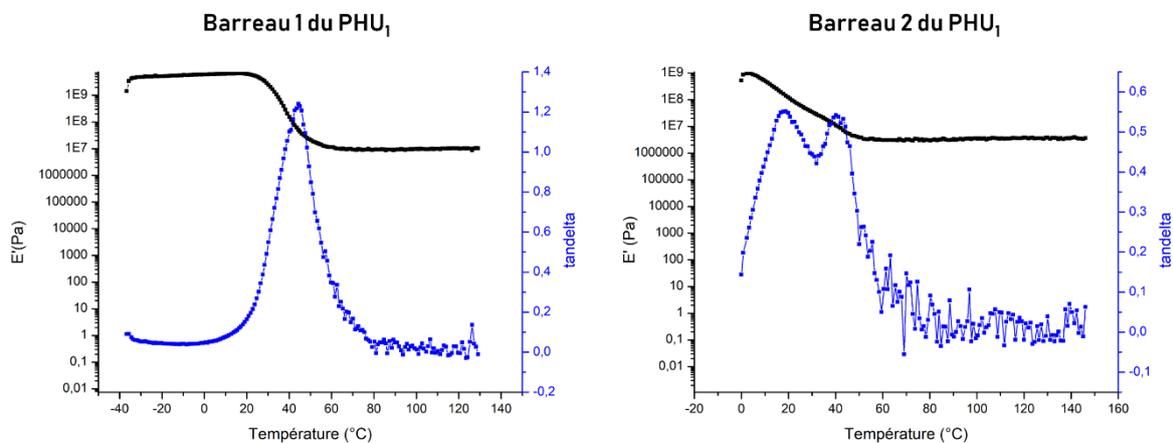


Figure 3. Modules élastiques et tangente delta en fonction de la température pour deux échantillons du même PHU, synthétisé à partir du DGDC et de la TAEA en extrusion réactive

En résumé, les premiers matériaux PHUs réticulés synthétisés à partir du DGDC et de la TAEA présentent des caractéristiques intéressantes et méritent d'être valorisés. Toutefois, l'extrême rapidité de la réaction de réticulation au sein de l'extrudeuse conduit à des problèmes d'homogénéité dans le matériau final. En effet, la forte augmentation de pression à l'intérieur du réacteur, conduit à un blocage en l'espace de 2-3 minutes, rendant très difficile tout contrôle de la réaction.

Dans le but de pallier ce problème, deux stratégies sont envisageables : réduire la cinétique globale de réticulation afin de permettre une meilleure homogénéisation au sein du réacteur, ou bien modifier le procédé pour rendre l'homogénéisation plus efficace. La réalisation de ces deux stratégies peut s'opérer par différentes méthodes qui sont résumées ci-après (Figure 5).

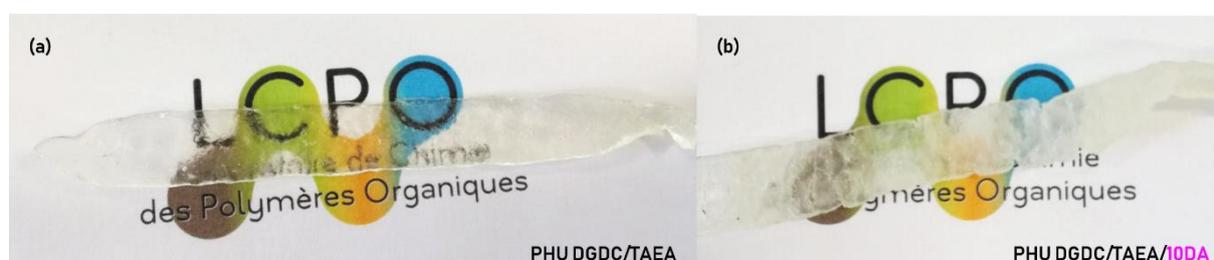


Figure 4. Barreau de PHUs réticulés inhomogènes synthétisés à partir du DGDC et de la TEAE (a), de la TAEA/10DA (b)

Par exemple, afin de réduire la cinétique globale de réticulation, il a dans un premier temps été envisagé de combiner la triamine avec une diamine (10DA), afin d'abaisser la fonctionnalité moyenne du système. Toutefois, ces polymérisations ont conduit à l'obtention de matériaux très inhomogènes à l'aspect granuleux, et relativement opaques, comme l'illustre la photographie (b) en Figure 4. La polyaddition du DGDC a également été menée avec la triéthylènetetramine (TETA), diamine primaire comportant deux fonctions amine secondaires internes (voir structure en Figure 4). Cependant, même après 4 h de réaction à 80 °C, le polymère extrudé demeure soluble et la RMN ^1H démontre que les fonctions amine secondaires internes n'ont pas réagi, probablement en raison d'encombrement stérique. Pour comparaison, avec un système relativement similaire présenté dans l'étude de Camara *et al.*, impliquant la TEPA (3 amines secondaires internes) et à la même température (80 °C), une conversion totale est atteinte en 16 h.¹ Modifier la vitesse de rotation des vis ou le débit d'ajout de la triamine n'ont pas non plus conduit à des résultats plus concluants, tout comme la tentative de polymérisation d'un pré-mélange du DGDC poudre avec la triamine liquide. Finalement, parmi l'ensemble des solutions techniques imaginées, seule la polymérisation avec une triamine secondaire, la Tris[2-(méthylamino)éthyl]amine (TMAEA),

a conduit à l'obtention en des temps et conditions raisonnables, d'un matériau homogène (PHU₂, Tableau 1). La plus faible réactivité de cette triamine secondaire, a ainsi permis de ralentir la cinétique globale de réticulation passant de 3 min pour la TAEA à 50 min pour la TMAEA et offrant ainsi un meilleur contrôle de la polymérisation ainsi qu'une meilleure homogénéisation. Par ailleurs, le polymère obtenu avec cette dernière (PHU₂) présente une T_g (toujours sans post cuisson) bien plus faible que son homologue PHU₁ synthétisé avec la triamine primaire : 15 °C contre 35 °C précédemment.

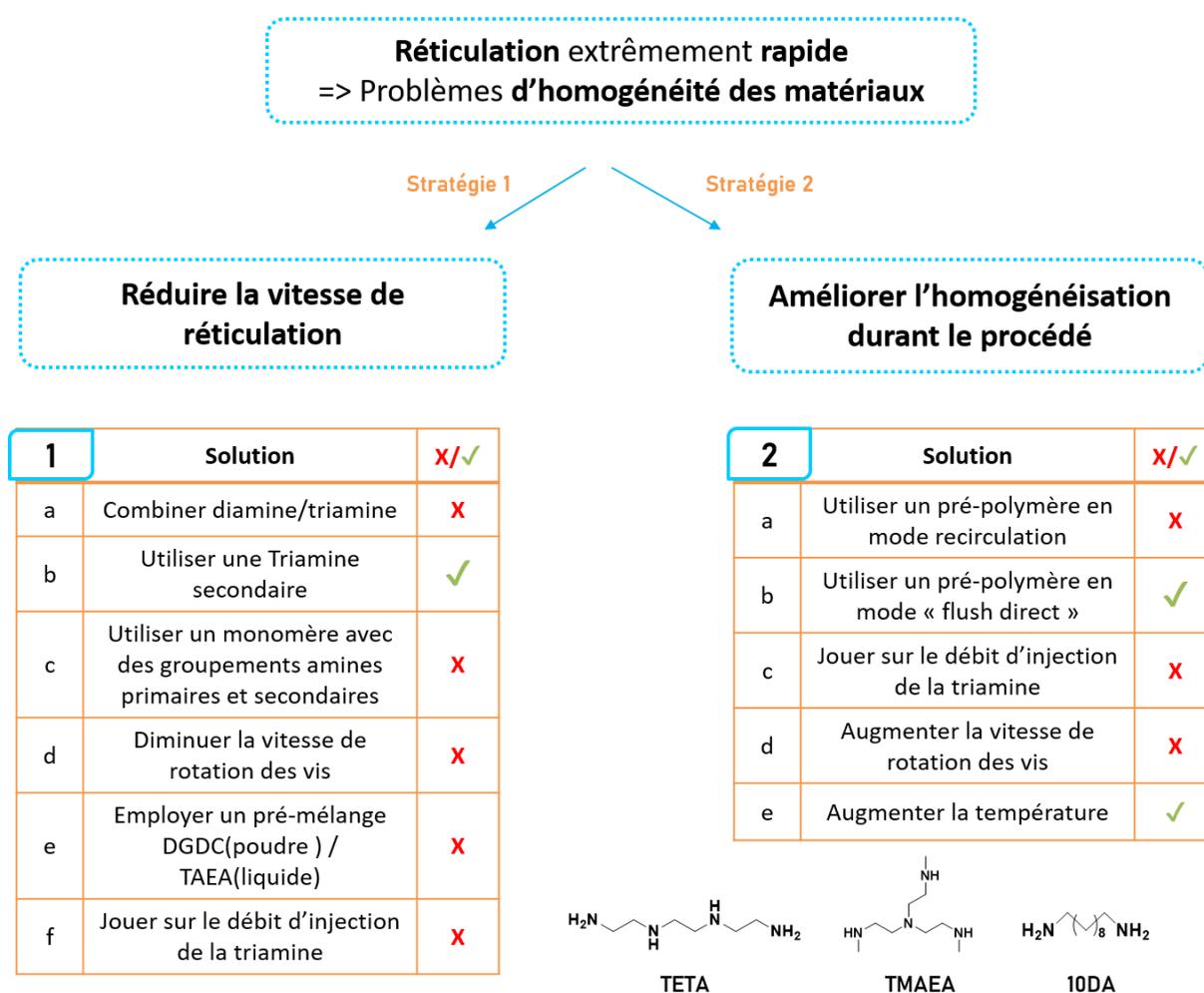


Figure 5. Stratégies possibles pour ralentir et contrôler la cinétique de réticulation entre le DGDC et TAEA en masse et par extrusion réactive. Amines employées dans les différentes méthodes.

Parallèlement, d'autres polymérisations ont été menées suivant la stratégie 2, à savoir évaluer dans quelle mesure une modification des paramètres du procédé pouvait permettre d'améliorer directement l'homogénéisation lors de la polymérisation. L'augmentation de la vitesse de rotation des vis, tout comme la variation du débit d'ajout de la TAEA ou encore la

polymérisation en mode recirculation d'un pré-polymère n'ont pas permis l'obtention de résultats concluants, à l'exception de l'augmentation de la température de réaction à 90 °C.

Toutefois, la polymérisation d'un pré-polymère en mode « flush direct », opération consistant à extruder directement la matière injectée sans passage par le canal de circulation a permis de synthétiser des matériaux homogènes en des temps très courts. Cette méthode (schématisée dans la Figure 6) a consisté en la préparation préalable d'un pré-polymère, ensuite rapidement versé dans l'extrudeuse et immédiatement extrudé.

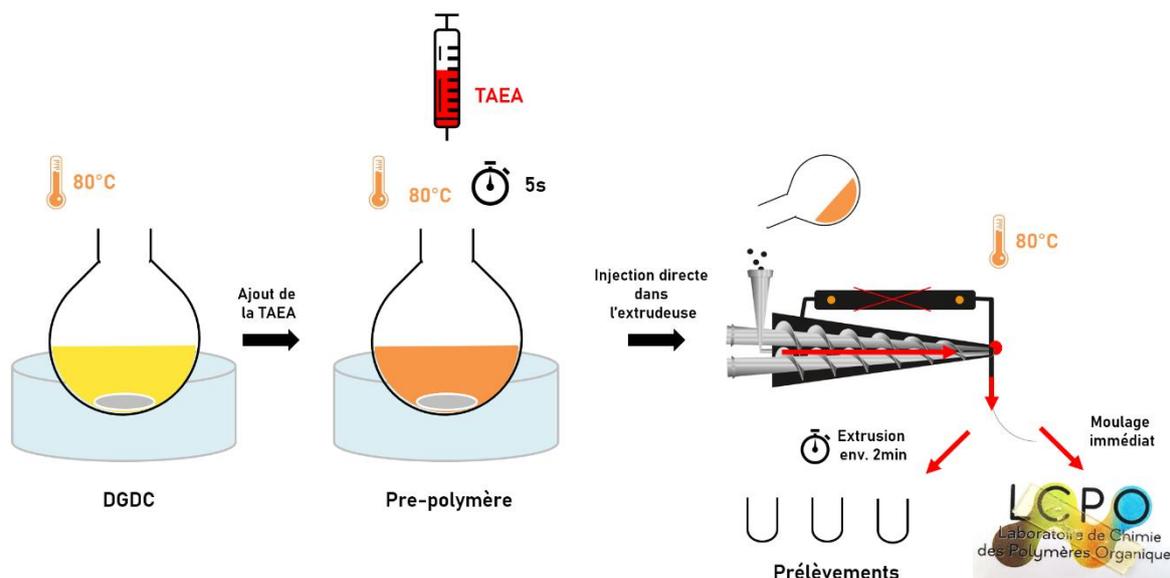


Figure 6. Préparation du pré-polymère DGDC-TAEA sous agitation magnétique à 80 °C puis injection directe dans l'extrudeuse. Mode « flush » activé, extrusion directe sans passage par le canal de circulation. En sortie, soit séparation en 4 flacons durant les 2 min (environ 30 secondes par flacon) ou bien moulage immédiat en sortie.

Les résultats concernant deux exemples de PHUs synthétisés *via* cette méthode sont consignés dans le tableau 2. Après une étape de pré-polymérisation très rapide (de l'ordre de 5 minutes), le PHU₃ a été injecté dans l'extrudeuse préchauffée à 80 °C et immédiatement extrudé sous forme de jonc, récupéré en 4 prélèvements, toutes les 30 secondes environ. La solubilité dans le HFIP de chacun des échantillons a été évaluée. Si le prélèvement 1 (P₁) est complètement soluble dans ce solvant, le prélèvement 2 (P₂, récupéré après environ 1 minute d'extrusion) ne l'est déjà plus que partiellement et les prélèvements 3 et 4 n'y sont plus solubles. Le PHU₄ a été synthétisé de façon identique, mais cette fois au lieu d'être échantillonnée, la matière récupérée est directement injectée dans la presse, afin d'être moulée sous forme d'un barreau. Le fonctionnement de la presse ainsi que le paramétrage appliqué sont décrits dans le chapitre « matériels et méthodes ». Malheureusement, le barreau obtenu contient quelques bulles (photographie Figure 6) empêchant sa caractérisation mécanique. Les propriétés thermiques du PHU₃-P₃ ainsi que du PHU₄ ont tout de même été caractérisées par DSC et ATG,

donnant respectivement des T_g s de 42 °C et 35 °C ainsi qu'une stabilité thermique de 216 °C et 213 °C. Ces résultats sont extrêmement proches des caractéristiques précédemment déterminées pour le PHU₁ démontrant ainsi la viabilité de la synthèse de PHUs, dans le cadre d'une polymérisation menée en extrusion réactive et en procédé continu. Par ailleurs, les analyses par IRTF conduites sur ces PHUs confirment la formation des carbamates par la présence de la bande d'absorption à 1690 cm^{-1} ainsi que la conversion complète des fonctions carbonate dans le cas des PHU₃, à partir du P₃ et du PHU₄.

Tableau 2. Solubilités dans le HFIP des différents échantillons du PHU₃ ainsi que du PHU₄ et propriétés thermiques associées.

PHU	Vials ou moulage	Solubilité dans HFIP	T_g (°C) ^a	$T_{d5\%}$ (°C)
3	P1	Oui	--	--
	P2	Partielle	--	--
	P3	Non	42	216
	P4	Non	--	--
4	Barreau moulé	Non	35	213

^a T_g obtenues en DSC à partir du second cycle de chauffe, 10 °C/min.

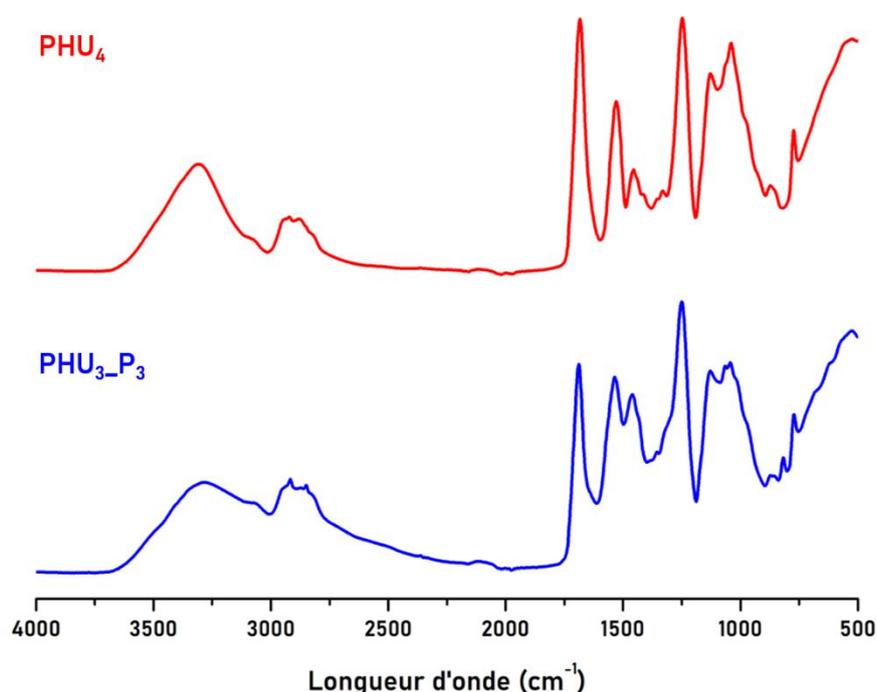


Figure 7. Spectres IRTF des PHU_{3_P3} et du PHU₄ synthétisés en extrusion réactive par « flush direct ».

En conclusion, les résultats obtenus lors de la polymérisation par extrusion directe des PHUs réticulés représente un progrès sensible comparativement aux synthèses proposées dans le chapitre 1, à savoir des polymérisations de plusieurs heures employant le mode recirculation

de l'extrudeuse. En effet, le procédé mis en œuvre dans le protocole précédent est un procédé en continu, par opposition aux procédés de type discontinu (ou encore dénommés « en batch ») que sont les réacteurs à agitation mécanique ou l'extrusion réactive par recirculation dans le canal. Ce procédé continu d'extrusion réactive tend ainsi à se rapprocher des procédés actuellement utilisés dans l'industrie pour la synthèse de PUs.

2. PHUs réticulés synthétisés à partir du DGDC, de la TAEA et de la TMAEA

Dans l'objectif de poursuivre cette étude autour de la faisabilité de PHUs réticulés en extrusion réactive et afin d'obtenir des temps de réticulation ainsi que des T_g s intermédiaires, une série de 5 PHUs a été synthétisée, moyennant différents ratios entre TAEA et TMAEA. Toutefois, un rapport stœchiométrique de 1 est conservé pour l'ensemble des polymérisations ($\bar{f} = 2,4$). Les deux triamines, toutes deux liquides à température ambiante, sont préalablement mélangées dans les proportions souhaitées puis introduites conjointement dans le réacteur pré-rempli avec la quantité de DGDC correspondant à un rapport stœchiométrique de 1. Tenant compte des observations précédentes, les polymérisations ont été effectuées à 90 °C.

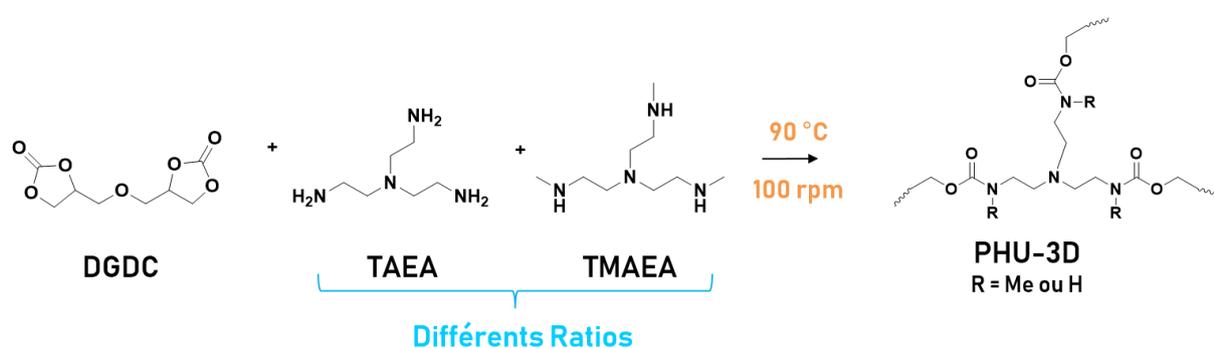


Figure 8. Synthèse de PHUs tridimensionnels en extrusion réactive au moyen de deux triamines, la TAEA et la TMAEA.

Les propriétés thermiques obtenues pour cette gamme de polymère sont explicitées dans le tableau 3. Premièrement, le caractère homogène et facilement récupérable de cette série de PHUs démontre la possibilité d'introduire les deux triamines à différents ratios sans perturber l'homogénéité des matériaux finaux et sans nécessiter de modification particulière du protocole de synthèse par extrusion réactive. Deuxièmement, les résultats ainsi obtenus confirment la possibilité de modifier la cinétique globale de réticulation *via* la combinaison des deux triamines. Les courbes décrivant l'évolution des différentes pertes de charge en fonction du temps, mesurées au sein de l'extrudeuse, attestent du ralentissement de la réaction de réticulation induit lorsque la fraction en TMAEA est augmentée (Figure 9, Graphe

de gauche). A cela s'ajoute la possibilité d'ajuster la T_g des PHUs en fonction des différents ratios, celle-ci diminuant avec la fraction en TMAEA. Cette tendance est illustrée en Figure 9 (Graphe de droite).

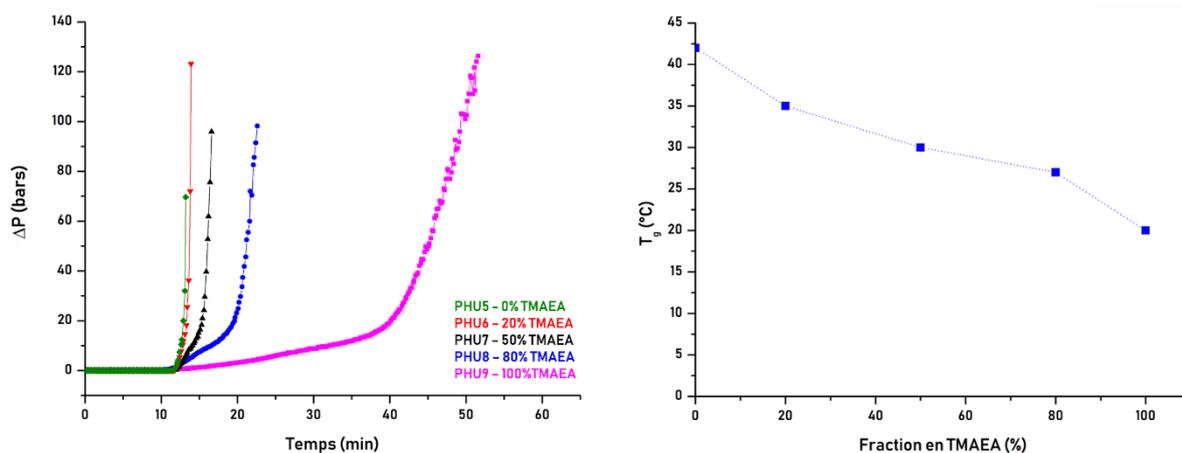


Figure 9. Evolution de la perte de charge en fonction de temps de polymérisation pour chacun des PHU₅₋₉ (Gauche) les 10 premières minutes correspondent à la circulation du DGDC seul. Evolution de la T_g des PHUs avec la fraction en TMAEA (Droite).

Finalement, la capacité de ces matériaux à conserver leur forme de « barreau plats » malgré des manipulations régulières a attiré notre attention et nous a conduits à effectuer le test schématisé en Figure 10 : légèrement chauffé, un barreau de matériau PHU₇ est déformé par simple torsion. Cette nouvelle forme de type « Fusilli » est figée par refroidissement en plongeant le polymère dans un bain de glace (environ 5 minutes). Finalement, le système est immergé dans un bain d'eau chaude et spontanément, le matériau recouvre sa forme initiale de barreau droit et plat, en seulement quelques secondes.

Tableau 3. Propriétés thermiques des PHUs synthétisés à 90 °C, à partir du DGDC et de différents ratios TAEA/TMAEA et temps au blocage, mesurés dès l'ajout du DGDC.

PHU	TAEA	TMAEA	Temps total au blocage	T_g (°C) ^a	$T_{d5\%}$ (°C)
5	1	0	13 min	42	219
6	0,8	0,2	14 min	35	217
7	0,5	0,5	16 min	30	215
8	0,2	0,8	23 min	27	220
9	0	1	51 min	20	214

^a T_g obtenues en DSC à partir du second cycle de chauffe, 10 °C/min.

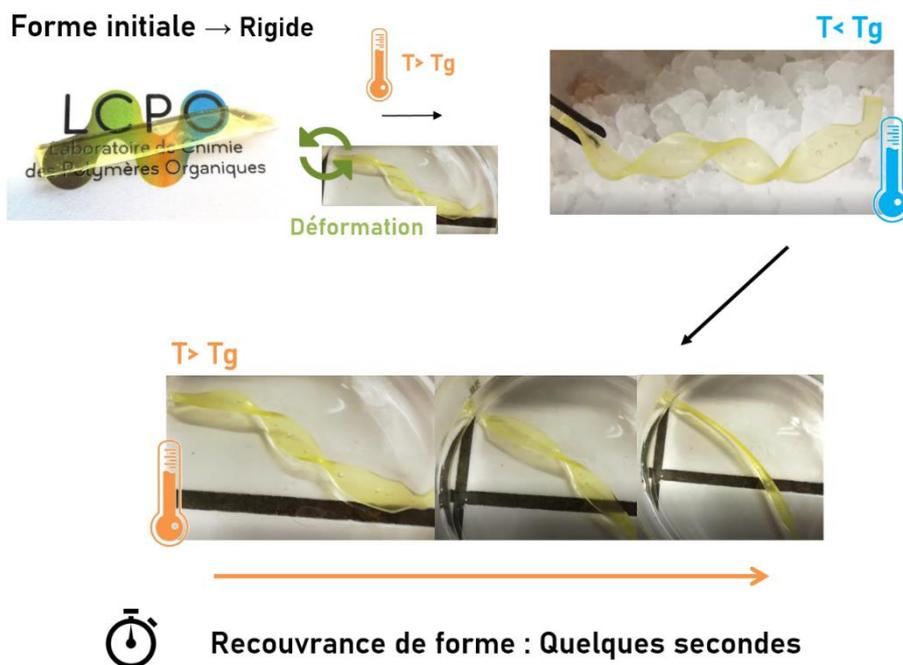


Figure 10. Test de déformation d'un échantillon du PHU₃ par chauffage (torsion), puis blocage de la forme type « Fusilli » par refroidissement dans un bain de glace. Après immersion dans un bain d'eau chaude, le PHU recouvre sa forme initiale de barreau droit.

Cette capacité à recouvrer, sous l'action d'un stimulus extérieur, une forme initiale prédéfinie à partir d'une forme mécaniquement imposée est relativement répandue dans les polymères (voir paragraphe bibliographique de la partie C de ce chapitre), et est couramment nommée « Propriété de mémoire de forme ». La démonstration de cette capacité élève ce type de matériaux au rang de matériaux dits « intelligents ». Elle leur confère une réelle valeur ajoutée et représente un atout non négligeable pour de nombreuses applications.² Par conséquent, la suite de ces travaux de thèse a été orientée vers une étude approfondie de cette propriété, de sa caractérisation et sa compréhension, sur les systèmes PHUs synthétisés en extrusion réactive à partir du DGDC. Cependant, afin de poursuivre ces travaux de la façon la plus rigoureuse possible, un nouveau système d'étude a été établi et caractérisé.

II. Définition et caractérisation de la gamme de PHUs étudiée

Dans l'objectif de quantifier et caractériser la propriété de mémoire de forme, une nouvelle série de polymères a été synthétisée moyennant une étape d'optimisation, afin notamment d'évaluer les temps de cuisson nécessaires pour chaque PHU. Les réseaux polymères ainsi formés ont ensuite été caractérisés sur le plan de leur structure et de leurs propriétés

thermiques. Finalement, certains éléments concernant la prise en eau de ces matériaux ayant attiré notre attention, la stabilité de ceux-ci à l'eau et à l'air a été évaluée.

1. Synthèse de la série de PHUs et optimisation du procédé

La synthèse de 5 PHUs réticulés à partir de DGDC et de différents ratios TAEA/TMAEA a été conduite au sein de l'extrudeuse. La composition des différents PHUs ainsi que la nomenclature adoptée sont spécifiées dans le tableau 4. Les réactions de polymérisation ont été conduites jusqu'au blocage de l'extrudeuse, c'est-à-dire l'arrêt automatique engendré par le dépassement d'une valeur seuil, que ce soit du couple ou de la perte de charge. Toutefois, l'atteinte de cette valeur limite ne signifie pas que la réticulation est terminée, mais qu'un certain point critique a été dépassé ; la matière à l'intérieur du réacteur est trop dense pour pouvoir continuer de circuler (elle ne se comporte plus comme un liquide). L'optimisation du procédé de synthèse de la gamme de PHUs qui constituera notre étude a nécessité différentes étapes, allant du suivi de réticulation par rhéologie, à la détermination des temps de cuisson par suivi DSC/IRTF, en passant par la quantification de la différence de réactivité entre la TAEA et la TMAEA.

Tableau 4. Présentation de la gamme de PHUs étudiée, selon les différents ratios TAEA/TMAEA. La série 1 est la série d'optimisation, la série 2 la série reproduite, moyennant les temps de cuisson précédemment déterminés.

PHU	A	B	C	D	E
Série 1	PHU _{A1}	PHU _{B1}	PHU _{C1}	PHU _{D1}	PHU _{E1}
Série 2	PHU _{A2}	PHU _{B2}	PHU _{C2}	PHU _{D2}	PHU _{E2}
Ratio TAEA (%)	100	70	50	30	0
Ratio TMAEA (%)	0	30	50	70	100

a. Suivi de la réticulation par rhéologie

Dans l'objectif d'obtenir une première idée de la cinétique de réticulation, et en particulier de déterminer le point de gel, un suivi par rhéologie a été effectué, sur l'exemple du système DGDC et 50 % TAEA + 50 % TMAEA, à 90 °C. La réaction a préalablement été initiée dans un réacteur à agitation mécanique, durant moins de 5 min. Consécutivement, le mélange réactionnel est déposé sur la partie basse d'une géométrie plane de 25 mm de diamètre et soumis à une mesure des modules élastique (G') et de perte (G''), dont l'évolution en fonction du temps est représentée en Figure 11. Le détail du protocole est décrit dans le chapitre concernant les matériels et méthodes. Le point de croisement entre G' et G'' , correspondant au point de gel, a été identifié pour ce système à 900 s, soit 15 min. Considérant la fonctionnalité moyenne du système ($\bar{f} = 2,4$), le point de gel correspond à une conversion

des fonctions réactives de 83 %. Le module élastique finalement atteint après 1500 s (25 min) de réaction sur la géométrie du rhéomètre est de $4,9 \cdot 10^5$ Pa.

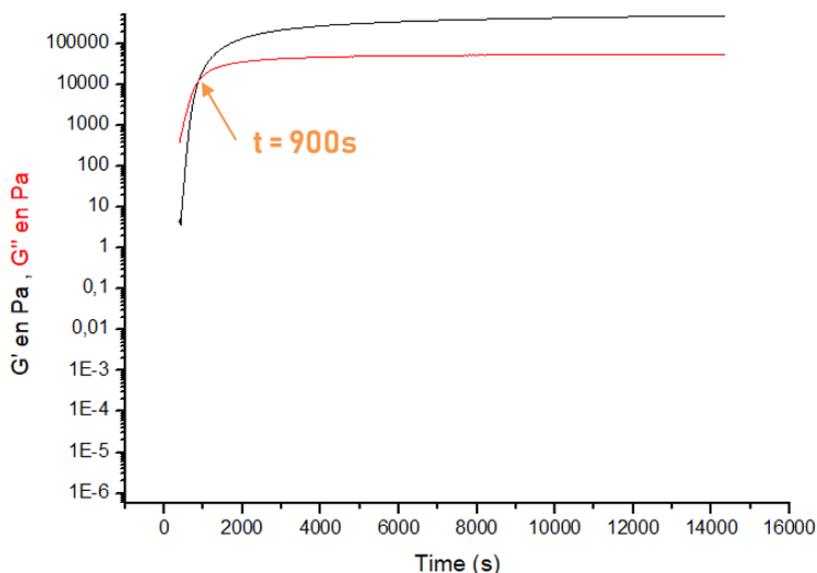


Figure 11. Module élastique (G') et module de perte (G'') en fonction du temps lors de la polymérisation à 90 °C du DGDC et d'un mélange équimolaire de TAEA et TMAEA, à 1 Hz .

La suite des résultats montrera que le point de gel correspond au temps de blocage de l'extrudeuse, observé lors de la polymérisation par extrusion réactive.

b. Quantification de la différence de réactivité entre les deux triamines

La TMAEA est une triamine secondaire, comportant un groupement méthyle. Pour des raisons d'encombrement stérique, les amines secondaires sont moins réactives que les amines primaires. Par ailleurs, le chapitre précédent a démontré que certaines conditions de temps et de température peuvent entraîner la formation d'urée dans les systèmes PHUs, en particulier dans le cas d'amines primaires. Afin, d'une part de quantifier cette différence de réactivité dans le cas de la TMAEA et de la TAEA et d'autre part d'évaluer leur sensibilité à la formation d'urée, deux réactions modèles ont été conduites à partir du mono carbonate d'éthylène (CE), ainsi que des deux triamines (Figure 12). La cinétique de réaction est évaluée à 90 °C et les taux d'urée à 90 °C et 120 °C sont comparés, sur des durées allant jusqu'à 48h. Les conversions sont calculées par RMN ^1H moyennant la disparition du signal correspondant au carbonate d'éthylène et les taux d'urée donnés correspondent à une proportion par rapport aux uréthanes (méthode identique au chapitre précédent). En présence de la TAEA (amine primaire), après seulement 10 min de réaction à 90 °C, un taux de 99,1 % de conversion est obtenu. Dans ce cas, l'étude cinétique complète n'a pu être menée. Toutefois, ces résultats témoignent de la très grande réactivité de cette amine. Concernant la TMAEA,

la cinétique de réaction a cette fois-ci été beaucoup plus lente ; en deux heures, un taux de 91,7 % de conversion est obtenu, rendant ainsi possible la détermination de la constante de vitesse associée à cette réaction. En supposant que la réaction suit une cinétique d'ordre 2, la courbe $1/C - 1/C_0 = f(t)$ est tracée et modélisée par une droite. Le coefficient de corrélation obtenu est de $r^2 = 0,9994$, confirmant ainsi cette hypothèse. De cette droite, il est possible de calculer une constante de vitesse de $0,0066 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

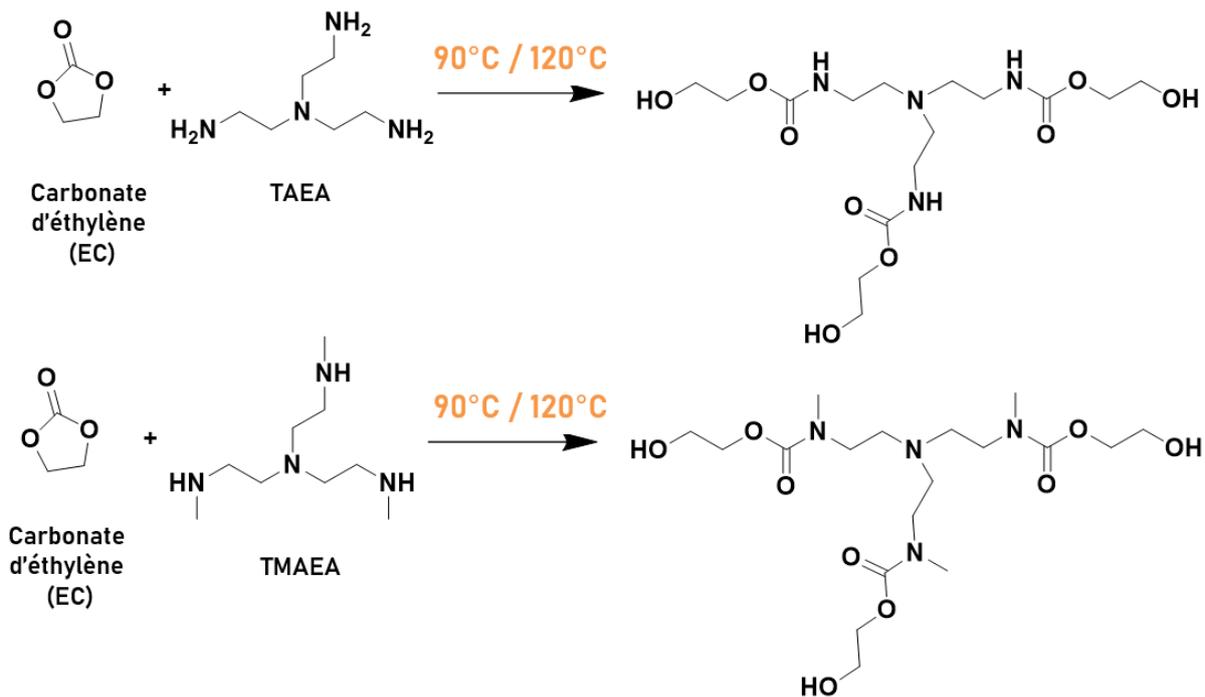


Figure 12. Réactions modèles, à partir du carbonate d'éthylène ainsi que de la TAEA (haut) et de la TMAEA (bas), en masse à 90 °C.

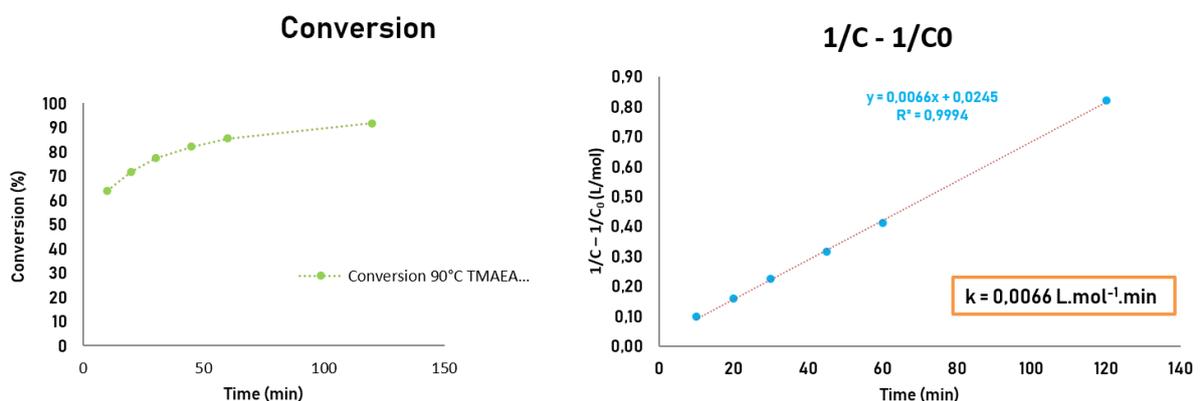


Figure 13. Conversion en fonction du temps pour la réaction (masse, 90 °C) entre EC et la TMAEA (Gauche). Tracé de la droite $1/C - 1/C_0$ et modélisation linéaire, accompagnée de la constante de vitesse (Droite).

Finalement, ces résultats confirment d'une part la réactivité supérieure de la TAEA par rapport à la TMAEA, ce qui induit une cinétique de réaction beaucoup plus rapide et d'autre part, l'étude cinétique démontre qu'il est possible d'atteindre une conversion presque totale avec la TMAEA, en seulement deux heures.

Concernant la formation d'urée, l'évolution du taux calculé dans le cas de la TAEA à 90 °C et 120 °C sont présentés dans la Figure 14. De façon cohérente avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent, même après conversion totale du CE en uréthane par addition nucléophile de l'amine, de l'urée se forme avec le temps, et en particulier à 120 °C. En effet, pour l'aminolyse conduite à 90 °C, ce taux demeure inférieur à 2 % dans les 24 h premières heure de réaction et inférieur à 4 % après 48 h.

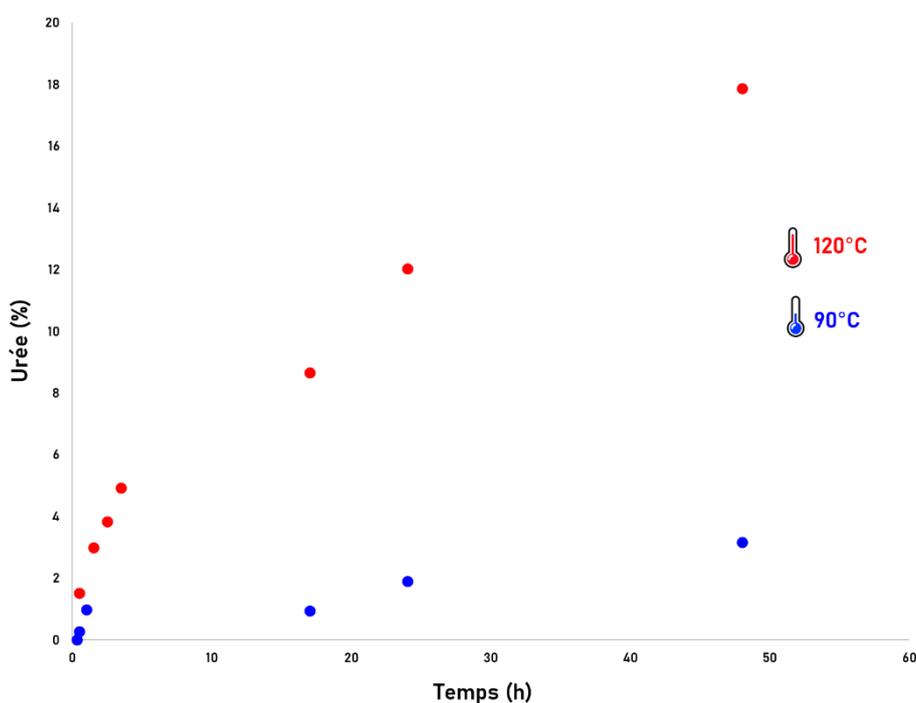


Figure 14. Evolution du taux d'urée en fonction du temps lors de la réaction entre le CE et la TAEA, à 90 °C et à 120 °C.

La formation de ce sous-produit n'a pu être quantifiée par RMN ^1H dans le cas de la TMAEA à cause de l'absence de proton labile sur le carbamate ou l'urée éventuellement formée. Toutefois, sa présence ou son absence peut être qualitativement confirmée par analyses RMN ^{13}C et IRTF (Figure 15). Ainsi après 48 h, aucune trace de formation d'urée n'est relevée aussi bien à 90 °C qu'à 120 °C, dans le cas de la triamine secondaire TMAEA.

Finalement, les temps de cuisson appliqués aux matériaux PHUs étant largement inférieurs à 24 h (détail partie à suivre), il est possible de conclure que l'urée n'est éventuellement présente qu'en des quantités extrêmement faibles ou totalement absente des réseaux synthétisés à partir des deux triamines.

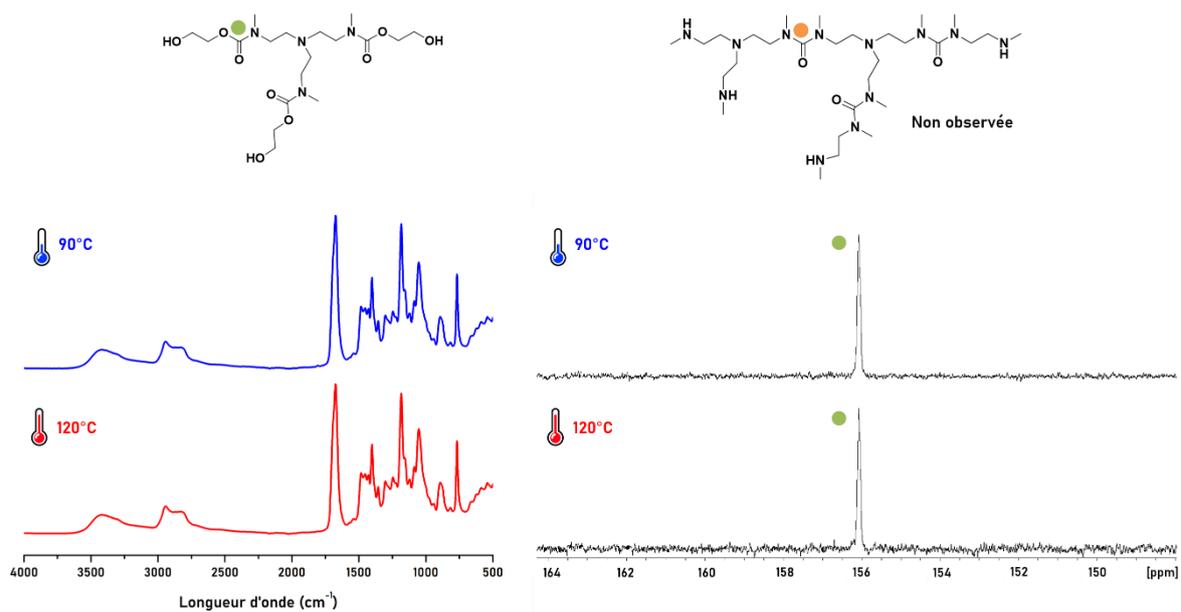


Figure 15. Superposition des spectres infrarouge (gauche) et des spectre RMN¹³C (droite) des molécules modèles obtenues à partir du CE et de la TMAEA après 48 h à 90 °C (bleu) et 120 °C (rouge).

c. Optimisation du temps de cuisson par DSC et IRTF

Afin de déterminer et optimiser les temps de cuisson à appliquer aux PHUs en sortie d'extrudeuse, une première série de 5 PHUs a été synthétisée, comprenant des ratios TAEA/TMAEA variables (tableau 4). Cette série est nommée série 1 et les PHUs, « PHU_{X1} », avec x correspondant à la proportion des deux triamines.

Après introduction du DGDC dans le réacteur de l'extrudeuse préchauffé à 90 °C, et 1 min 30 de circulation du DGDC seul, la triamine (ou le mélange liquide de triamines) est injectée avec un débit moyen de 1,5 ml/min (contrôle manuel, avec une seringue). La polymérisation est laissée jusqu'au blocage de l'extrudeuse, après quoi le réacteur est ouvert, un échantillon est rapidement prélevé et le réacteur refermé, en laissant le polymère 'cuire' à l'intérieur. Successivement, des échantillons sont prélevés à différents temps et ce jusqu'à 4 h de cuisson en moyenne. Chacun des prélèvements est immédiatement analysé par DSC (la T_g au premier cycle de chauffe est relevée) et IRTF. L'objectif ici est de suivre l'évolution de la T_g ainsi que la diminution de la bande d'absorption liée au carbonyle du carbonate (1790 cm⁻¹), afin de déterminer le temps nécessaire de cuisson pour atteindre la réticulation complète. La courbe décrivant l'évolution de la T_g selon les différents temps de cuisson ainsi que les spectres IRTF correspondants, sur l'exemple du PHU_{E1} sont présentés en Figure 16.

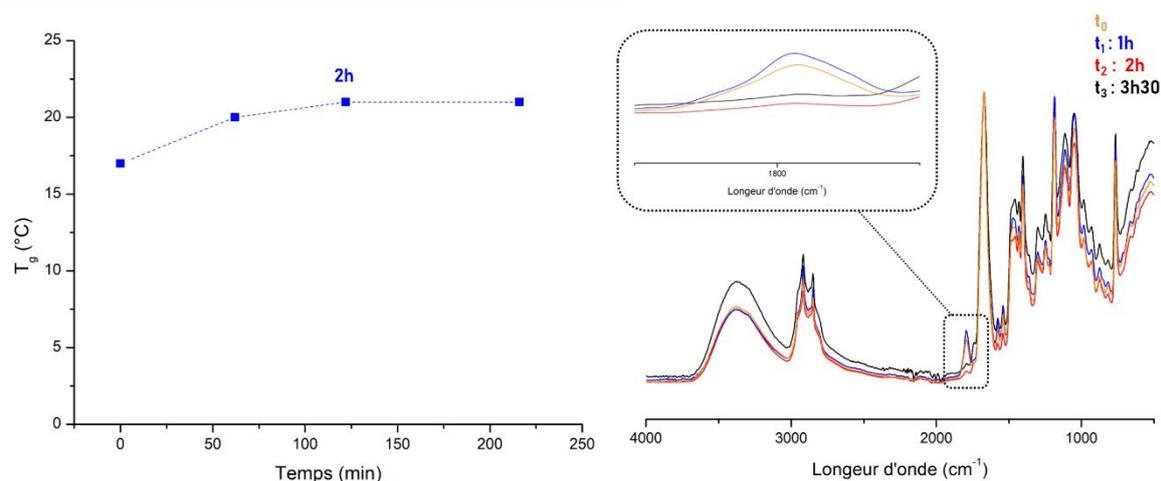


Figure 16. PHU_{E1} (DGDC-100 %TMAEA). Evolution de la T_g en fonction du temps de cuisson (Gauche). Superposition des spectres IRTF obtenus aux mêmes temps que les T_g s (Droite).

A noter que dans les deux cas, les temps donnés correspondent seulement aux temps de cuisson, c'est-à-dire sans compter le temps de réaction jusqu'au blocage. Par exemple, pour le PHU_{E1} , après 2 h de cuisson, la valeur de la T_g est stabilisée et la totalité des fonctions carbonate ont été consommées. Ainsi, ce résultat confirme les valeurs obtenues lors de la cinétique modèle effectuée avec la TMAEA dans la partie précédente.

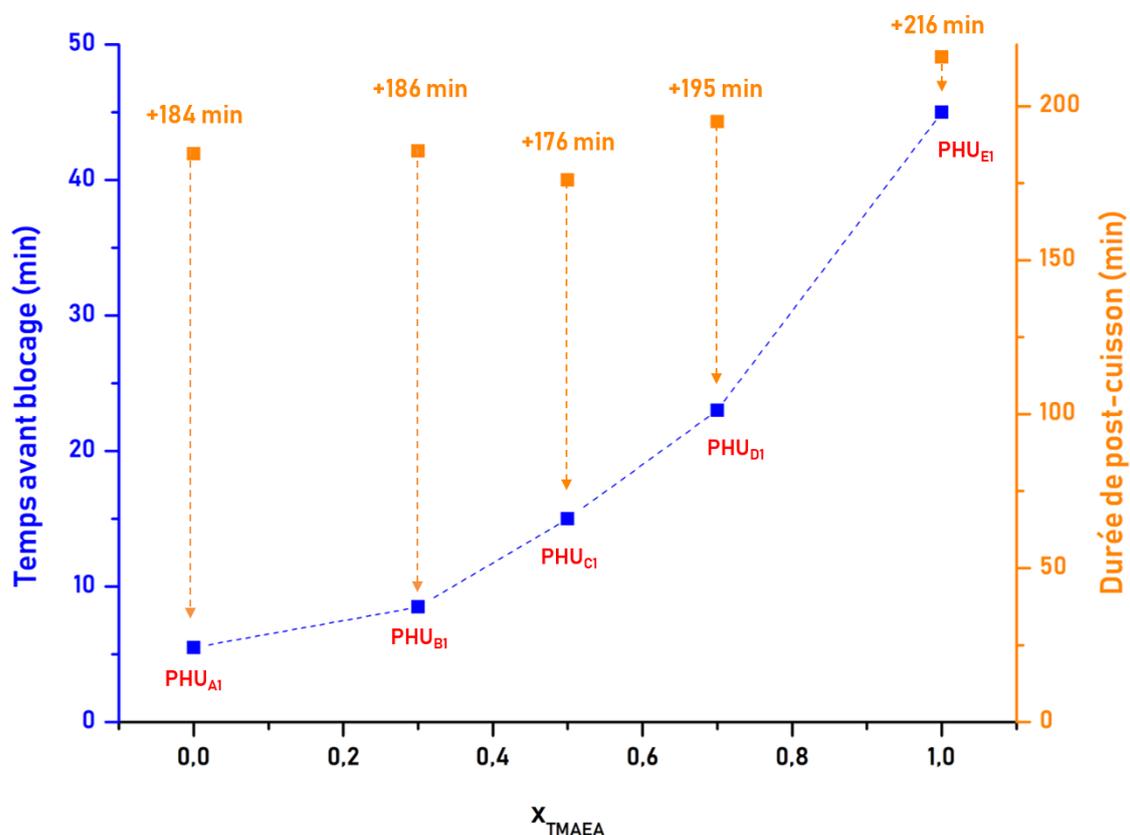


Figure 17. Durées avant blocage pour chacun des PHUs de la série 2, et durées de post-cuisson appliquées pour atteindre la stabilisation de la T_g et la disparition de la bande d'absorption liée aux carbonates en IRTF.

Les temps de cuisson optimaux sont ainsi déterminés pour l'ensemble des PHUs et le graphe en Figure 17 résume à la fois les différents temps avant blocage observés pour la série de PHUs ainsi que les durées de post-cuisson qu'il a été nécessaire d'appliquer pour parvenir à une stabilisation de la T_g et la disparition de la bande d'absorption liée au carbonate, d'après les spectres IRTF. De plus, les temps au blocage, temps de post-cuisson et temps totaux sont résumés dans le tableau A1.1, annexe A1.

Toutefois, il convient de relever que les temps de post-cuisson appliqués à l'ensemble des PHUs sont relativement similaires, ce qui démontre ici un aspect important ; le blocage de l'extrudeuse correspond au même niveau d'avancement de réaction ; le point de gel. En effet, si l'on compare avec l'étude rhéologique précédemment effectuée (exemple sur le PHU_C), un point de gel de 900 secondes, soit 15 min a été déterminé et le temps avant blocage de l'extrudeuse chronométré pour cette polymérisation est également de 15 min.

Une fois les temps de cuisson optimaux déterminés pour chacun des PHU_{A-E}s, la série a été reproduite. Finalement, la gamme de PHUs qui sera ensuite complètement caractérisée sera la série 2, PHU_{A2-E2}.

2. Caractérisation structurale et thermique des réseaux PHUs

Les PHU_{A2-E2}s constituant la gamme d'étude principale ont été caractérisés du point de vue de leur structure, ainsi que de leurs propriétés thermiques. Ces systèmes polymères réticulés sont insolubles dans les solvants organiques et seule l'analyse structurale par spectroscopie infra-rouge a pu être réalisée. D'après la superposition des spectres IRTF (Figure 18), la consommation totale des fonctions carbonate, visible par la disparition de la bande à 1790 cm^{-1} , est observée pour la majorité des PHUs. Une petite fraction semble toutefois encore présente dans le cas des PHU_{C2} et PHU_{D2}.

En outre, de façon à confirmer la réticulation complète de ces PHUs, des tests de gonflement dans le THF ont été effectués. Les taux de gonflement obtenus pour l'ensemble de la gamme PHU_{A2-E2} sont détaillés dans le tableau 5. A noter que les taux de gonflement sont calculés au moyen de la masse initiale de l'échantillon (les matériaux sont séchés seulement après 70 jours et non à chaque prélèvement ; détail du calcul chapitre matériels et méthodes). Après 70 jours d'immersion dans le THF, à température ambiante, pour l'ensemble des PHUs, le taux de gonflement est négligeable voire nul pour les PHU_{A2-B2-C2}, démontrant ainsi que les réseaux formés ne comportent pas ou très peu de chaînes pendantes et/ ou fractions non réticulées. Les taux de gel des PHUs séchés après 70 jours d'immersion dans le THF sont compris entre 89,1 % et 93 %. Les fractions solubles n'ont pas été analysées.

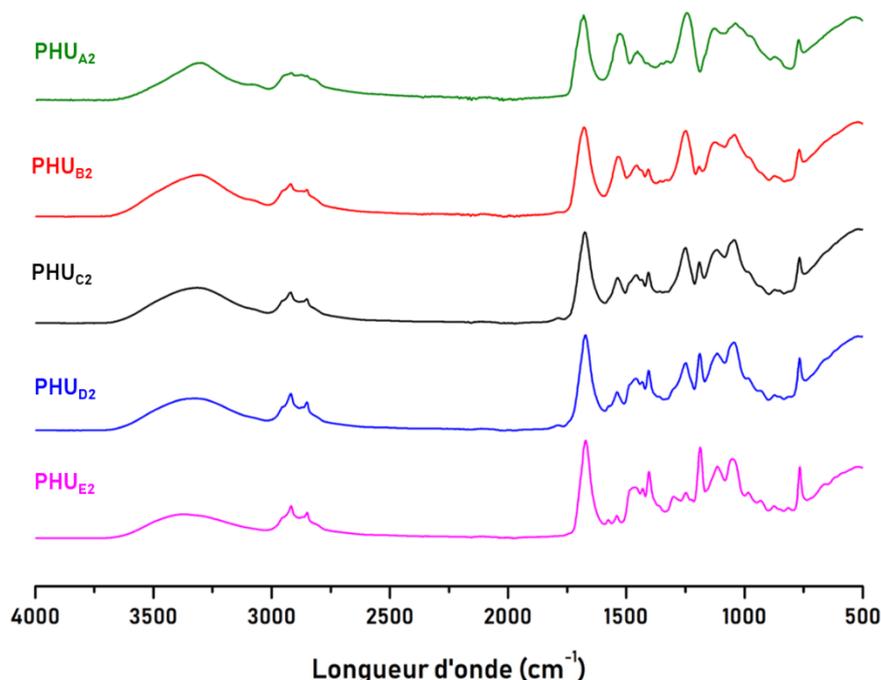


Figure 18. Superposition des spectres IRTF pour la gamme de PHU_{A2-E2}.

Les PHU_{A2-E2}s ont par la suite été caractérisés par ATG et DSC. La Figure 19 rassemble les pertes de masse obtenues par ATG, à 10 °C/min sous flux d'azote jusqu'à 600 °C (puis sous air jusqu'à 700 °C). Aucune différence notable en termes de stabilité thermique n'est observée entre les polymères de cette gamme. Au contraire, la superposition des thermogrammes (Figure 20) montre que la T_g des PHUs augmente graduellement avec la fraction de TAEA (i.e. lorsque le taux de TMAEA diminue). Cette dernière observation peut s'expliquer par le fait que, lorsque la fraction en triamine secondaire (TMAEA) augmente, à taux de réticulation égal, le volume libre augmente en raison de l'encombrement stérique induit par les méthyles portés par chaque lien uréthane. Les valeurs précises de T_g s et des $T_{d5\%}$ sont rassemblées dans le tableau 6.

Tableau 5. Taux de gonflements (%) calculés à différents temps d'immersion dans le THF pour les PHU_{A2-E2}.

Temps	Taux de gonflement (%)				Taux de gel (%)
	1 jour	2 jours	24 jours	70 jours	70 jours
PHU _{A2}	0	0	0	0	93,5
PHU _{B2}	0	0	0	0	93,3
PHU _{C2}	0	0	0	0	93,3
PHU _{D2}	0,20	0,70	1,40	4,63	91,1
PHU _{E2}	3,08	6,29	16,7	15,4	89,1

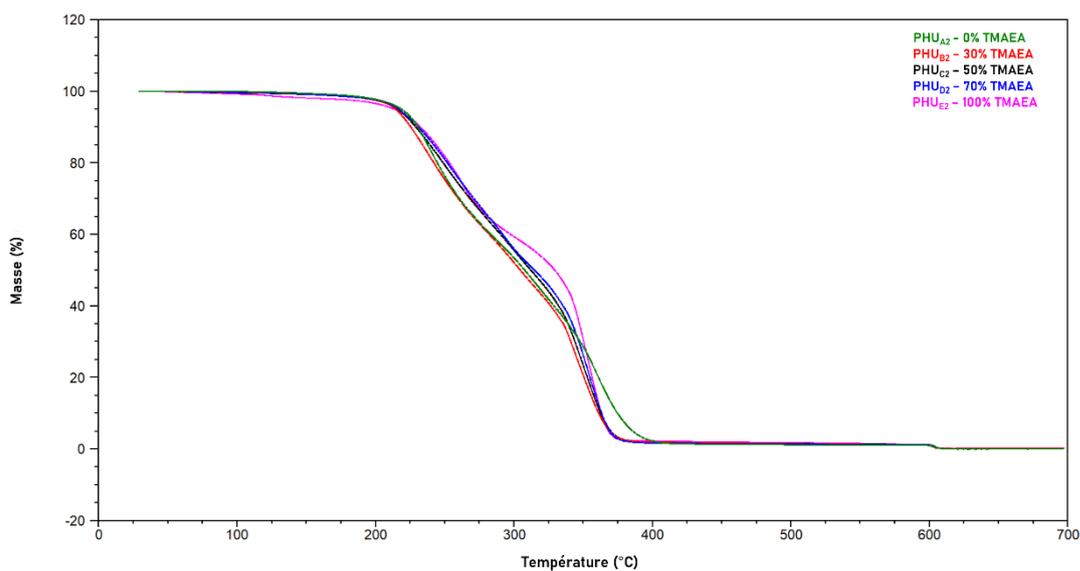


Figure 19. Superposition des pertes de masse des PHU_{A2-E2} déterminées par ATG, à 10 °C/min sous flux d'azote jusqu'à 600 °C.

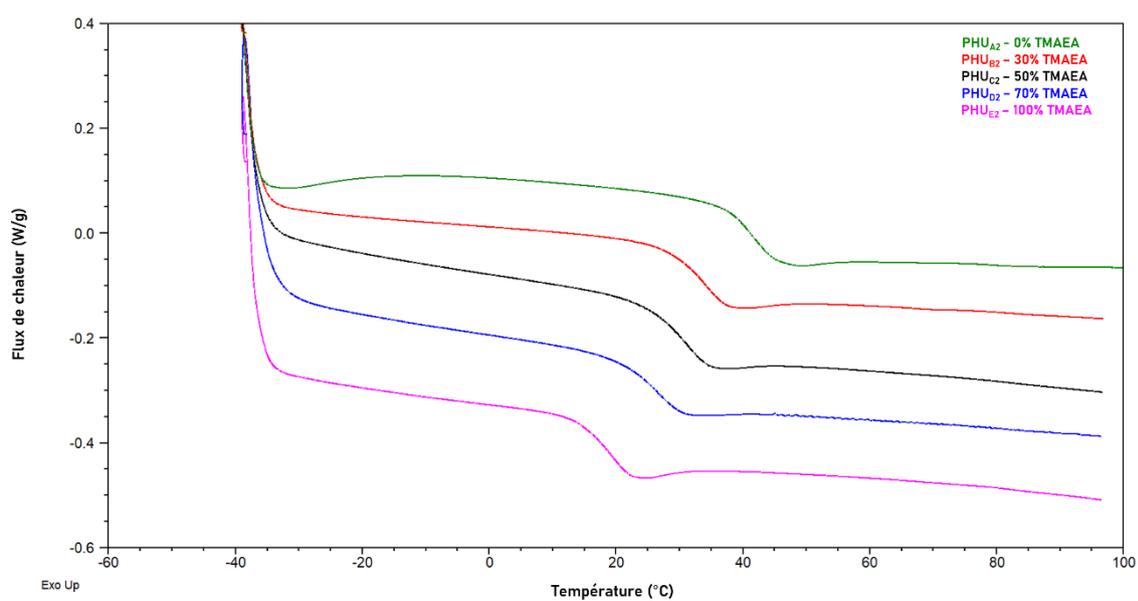


Figure 20. Superposition des courbes DSC des PHU_{A2-E2}. Second cycle de chauffe, rampe 10 °C/min

Tableau 6. PHU_{A2-E2} synthétisés en série 2 et propriétés thermiques associées.

PHU	PHU _{A2}	PHU _{B2}	PHU _{C2}	PHU _{D2}	PHU _{E2}
Ratio TMAEA (%)	0	30	50	70	100
T _g (°C) ^a	42	34	30	26	20
T _{d5} (°C)	219	215	217	216	214

^a T_g obtenues en DSC à partir du second cycle de chauffe, 10 °C/min.

3. Stabilité des PHUs dans l'eau et à l'air

Les groupements hydroxyle pendants sur les chaînes de PHUs sont connus pour conférer à ces derniers une certaine capacité à absorber l'eau, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.³ Afin d'évaluer l'influence de l'eau sur les réseaux PHUs synthétisés, deux séries d'expériences ont été mises en place visant à évaluer l'influence de l'humidité contenue dans l'air et le comportement en immersion dans l'eau.

a. Influence de l'air

La T_g des PHUs synthétisés a été quantifiée directement après leur sortie d'extrudeuse, comme décrit dans les parties précédentes. Un barreau de chaque PHU de la gamme est laissé à l'air libre et à température ambiante pendant 30 jours, puis ce barreau est divisé en 3 échantillons : un est directement analysé en DSC, un autre est séché sous vide à 30 °C, et le dernier est séché à 80 °C. Après 48 h de séchage, les deux derniers échantillons sont eux aussi analysés en DSC. Les superpositions des différents thermogrammes obtenus après le premier cycle de chauffe, à 10 °C/min, sont présentées en Figure 21.

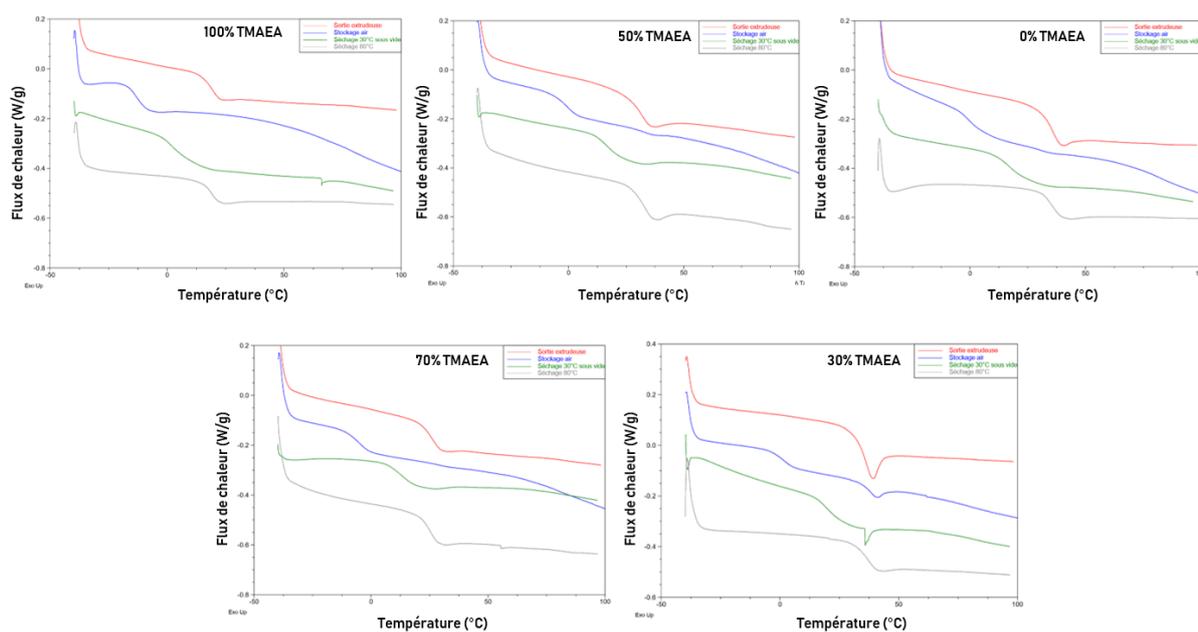


Figure 21. Superposition des courbes DSC, pour les PHU_{A2-E2} obtenues après le premier cycle de chauffe, à 10 °C/min ; analyses effectuées en sortie d'extrudeuse (rouge), après 30 jours à l'air libre (bleu), après 30 jours à l'air libre puis 48 h de séchage à 30 °C sous vide (vert) et après 30 jours à l'air libre et 48 h de séchage à 80 °C (gris).

Il apparaît très clairement qu'après les 30 jours passés à l'air, les PHUs voient leur T_g diminuer de façon drastique (courbes bleues sur la Figure 21). Par exemple, pour le PHU_{E2}, la T_g initialement de 20 °C en sortie d'extrudeuse passe à -13 °C après 30 jours à l'air libre. De plus, les courbes représentées en vert montrent que par séchage à 30 °C sous vide, la T_g

peut être ré-augmentée, mais seul le séchage à 80 °C (courbes grises) permet de recouvrer les T_g s initiales, démontrant ainsi la réversibilité de ce phénomène et l'absence de dégradation chimique. L'explication la plus plausible pour expliquer ce phénomène est que les PHUs absorbent au cours du temps l'humidité présente dans l'air entraînant un phénomène de plastification de ces matériaux. Ce phénomène de plastification par l'eau absorbée induisant de fait une diminution de la T_g a été déjà rapporté dans la littérature pour des systèmes PUs.⁴ Afin toutefois de prouver l'absorption d'eau par ces systèmes PHUs, deux échantillons, parmi ceux laissés à l'air libre, ont été analysés par ATG en subissant un isotherme à 80 °C, pendant 48 h. Les pertes de masse correspondantes, représentées en fonction du temps sont visibles en Figure 22. Ces analyses démontrent une perte de masse lors du séchage à 80 °C pendant 48h à hauteur de 5,9 % pour le PHU_{E2} et 4,9 % pour le PHU_{A2} perte attribuée à une évaporation d'eau. Afin de confirmer ou infirmer cette hypothèse, le comportement de cette série de PHUs dans l'eau a été évalué par des tests de gonflement.

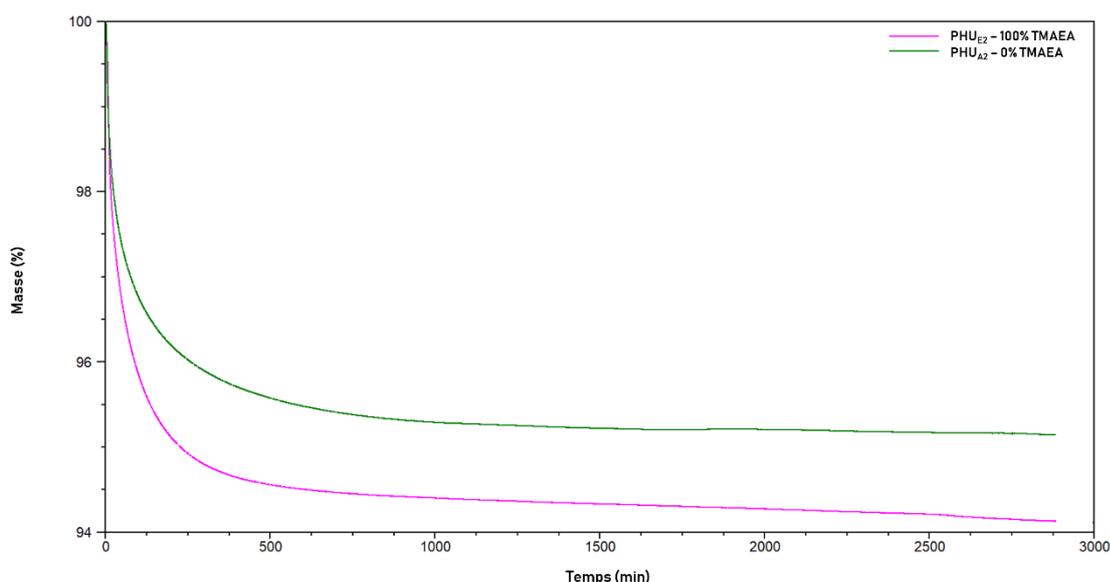


Figure 22. Pertes de masse associées aux PHU_{A2} (courbe verte) et PHU_{E2} (courbe rose) après 30 jours à l'air libre, obtenues pendant un isotherme de 48 h à 80 °C

b. Comportement des PHUs dans l'eau

Le gonflement dans l'eau des PHU_{A2-E2S} a été évalué sur l'ensemble de la gamme. L'évolution du gonflement dans l'eau en fonction du temps pour chacun des PHUs est représentée en Figure 23. D'après cette série de tests, il est possible de tirer deux conclusions majeures. Premièrement, le gonflement des PHUs dans l'eau est conséquent ; après 48 h il atteint au

minimum 100 % pour le PHU_{A2} et jusqu'à 700 % pour le PHU_{E2}. Deuxièmement, il est également clairement visible d'après les graphes de la Figure 23 que l'absorption d'eau augmente graduellement avec la fraction en triamine secondaire TMAEA.

En outre, ces tests de gonflement présentent une autre particularité ; aucun plateau n'est atteint. Ce phénomène de gonflement des PHUs dans l'eau perdure avec le temps et ne se stabilise pas. En effet, à partir d'un certain moment, après passage par un aspect « gel », les PHUs finissent par complètement se dissoudre dans ce milieu. A température ambiante, environ un mois a été nécessaire pour induire la « disparition » totale du PHU_{E2} dans l'eau, environ deux mois pour le PHU_{D2}, un peu moins de trois mois pour PHU_{C2}. Finalement après moins de 5 mois l'ensemble des PHUs sont dissous dans l'eau. Deux hypothèses sont alors envisageables pour expliquer ce comportement : soit les réseaux se solubilisent dans l'eau (ce qui remettraient en cause leur existence et leur structure), ou bien ils subissent un phénomène d'hydrolyse. Considérant l'ensemble des caractérisations thermomécaniques et le comportement de ces matériaux, avec notamment la propriété de mémoire de forme, la première option semble peu probable. Afin de s'en assurer et de confirmer la seconde hypothèse, une série de tests similaire a été effectuée dans D₂O de façon à pouvoir directement analyser les hydrolysats (solution de D₂O contenant les fragments des PHUs hydrolysés) par RMN.

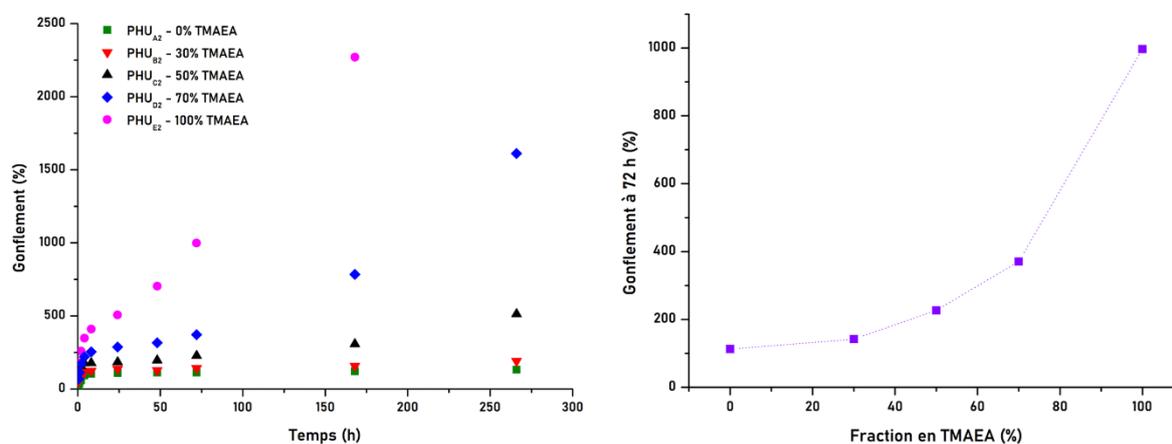


Figure 23. Tests de gonflement dans l'eau, à température ambiante, réalisés sur la gamme de PHU_{A2-E2}. Gonflements en fonction du temps (Gauche) et gonflement à 72 h en fonction de la fraction en TMAEA (Droite).

La superposition des spectres RMN ¹H obtenus pour l'ensemble de la gamme des PHUs est présentée Figure 24. La zone des déplacements chimiques entre 3,5 et 4,4 ppm est commune à l'ensemble des systèmes. Toutefois, l'intensité des signaux dans la zone entre 2,5 et 3,5 ppm évolue en fonction de la fraction en TMAEA.

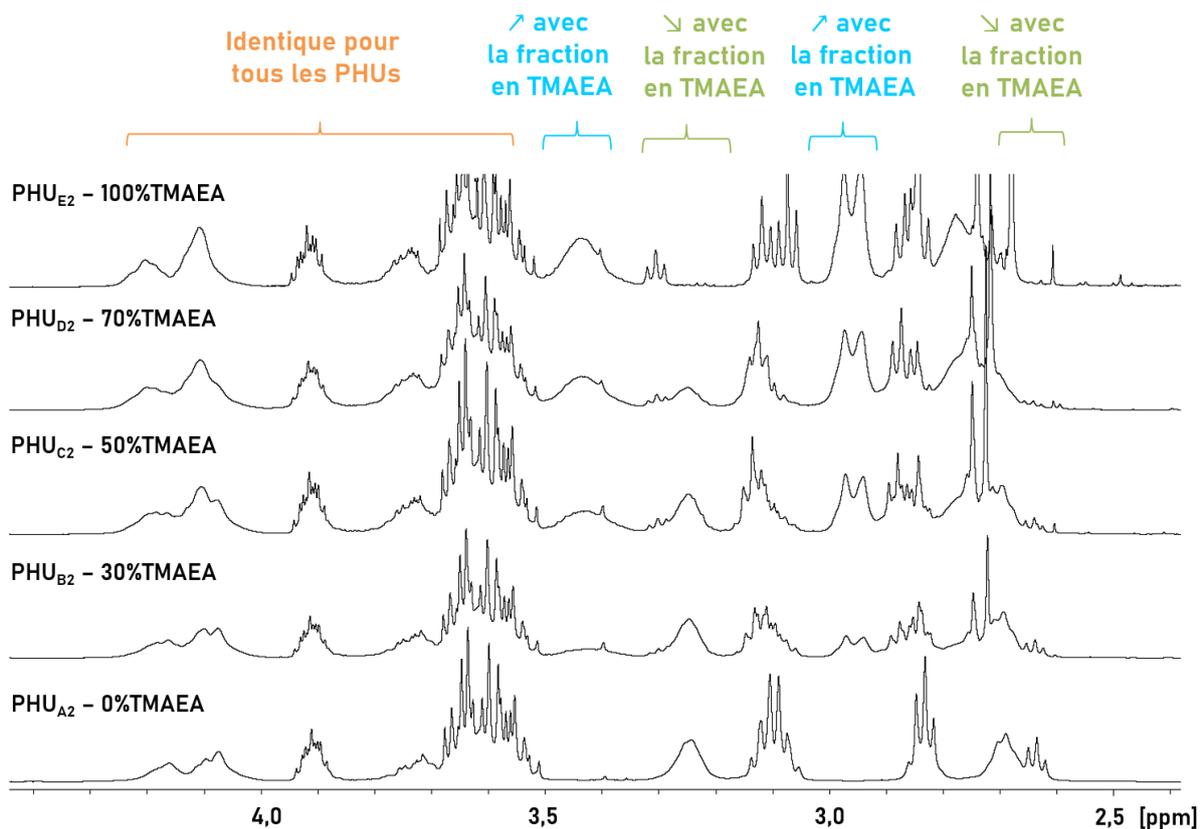


Figure 24. Superposition des spectres RMN ^1H des PHU_{A2-B1}, réalisés à 25 °C dans le D₂O récupéré avec la désintégration des matériaux (1 à 5 mois). Zoom entre 2,4 et 4,4 ppm.

Parallèlement, sachant que le pH des solutions de D₂O contenant les PHUs après désintégration avoisine une valeur de 10 (mesure par simple papier pH, illustration annexe A2 figure A2.1), des tests de carbonatation des amines ont été réalisés. Chacune des deux triamines est solubilisée à hauteur d'environ 15 mg dans 500 μL de D₂O et analysé en RMN ^1H . En suivant, du CO₂ est soufflé dans le tube RMN pendant 30 minutes, et une seconde analyse par RMN ^1H est effectuée. La comparaison des spectres RMN ^1H avant et après carbonatation par les CO₂ des deux triamines est présentée Figure 25.

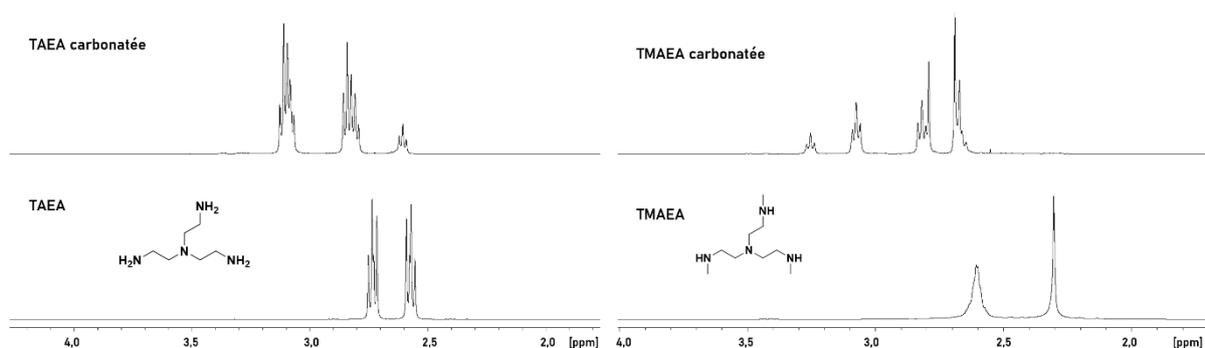


Figure 25. Superposition des spectres RMN ^1H dans le D₂O (25 °C) de la TAEA et de la TMAEA (bas) ainsi que de leurs forme carbonatées (haut).

L'apparition d'un nouveau signal est alors observable après carbonatation, ainsi que le déplacement des signaux vers les plus hauts déblindages. Tenant compte des observations précédentes, sur l'exemple du PHU_{A2}, les spectres RMN ¹H de l'hydrolysate, de la TAEA carbonatée ainsi que d'une molécule modèle (HU-m du chapitre 4 précédent) sont comparés (Figure 26). Premièrement, la zone des déplacements chimiques entre 3,5 et 4,4 ppm, précédemment identifiée comme commune à tous les PHUs correspond, comparativement à la molécule modèle, aux protons de la chaîne carbonée résultant de l'ouverture DGDC. Par ailleurs, les signaux correspondant à la forme carbonatée de la TAEA sont clairement indentifiables sur le spectre de l'hydrolysate du PHU_{A2}. Le même type de comparaison a été effectuée à partir de l'hydrolysate du PHU_{E2} et de la TMAEA carbonatée, démontrant à nouveau la présence de cette dernière dans les systèmes hydrolysés (annexe A2 figure A2.2).

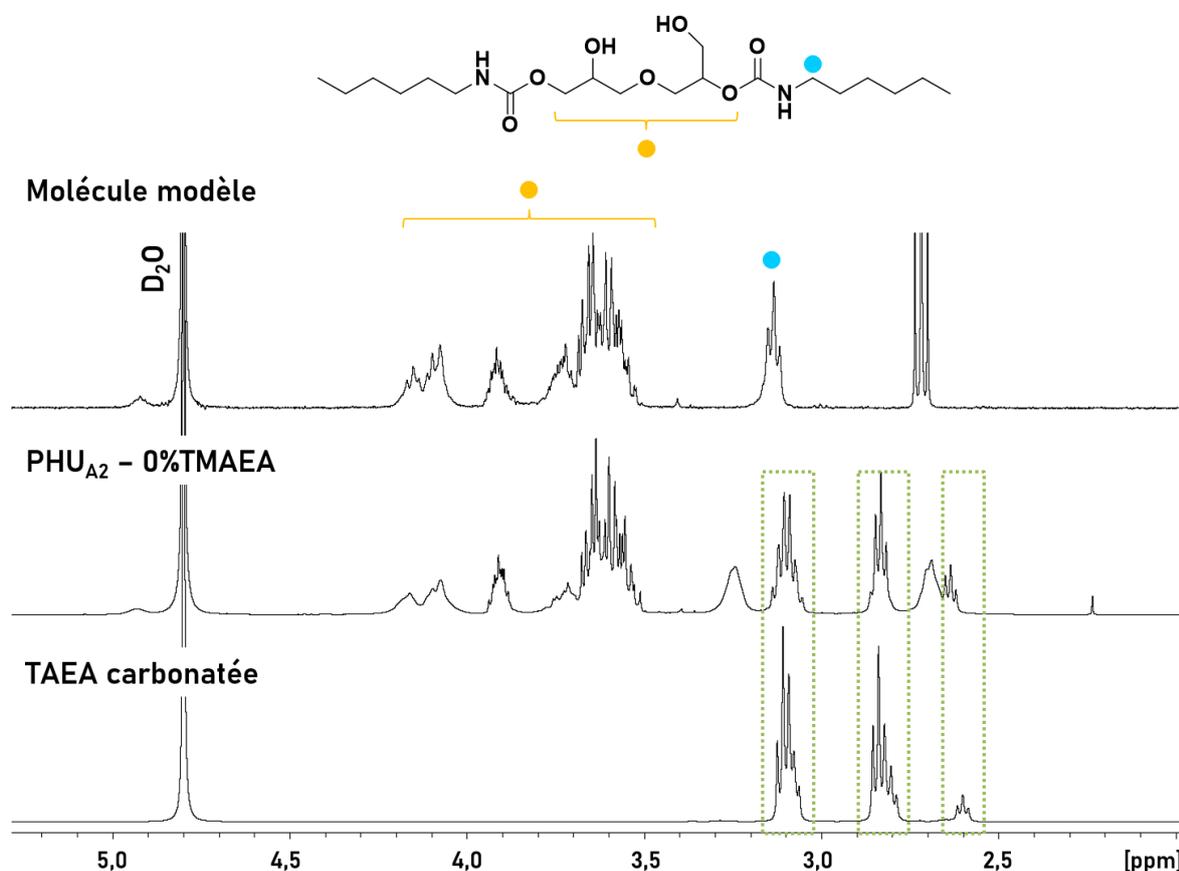


Figure 26. Superposition des spectres RMN ¹H de l'hydrolysate du PHU_{A2} (milieu), de la TAEA carbonatée (bas) ainsi que de la molécule modèle (haut), dans le D₂O à 25 °C. Zoom entre 2,0 et 5,2 ppm.

En outre, l'hydrolysate du PHU_{B2} a été lyophilisé et le produit récupéré analysé par IRTF ainsi qu'en SEC (Figure 27), puis RMN ¹H dans le DMSO-d₆ (annexe A2, figure A2.3) afin de pouvoir être plus facilement comparé aux structures classiques des PHUs linéaires. La comparaison du spectre IRTF du lyophilisat du PHU_{B2} avec celui du PHU_{B2} initial démontre la présence résiduelle d'uréthane dans les fragments hydrolysés. En outre, l'apparition d'une

large bande entre 2000 et 2600 cm^{-1} , correspondant à l'élongation associée à NH_3^+ ou à celle d'un acide carboxylique, confirme la présence de la forme carbonatée des triamines. De plus, l'analyse par SEC du lyophilisat (Figure 27, droite) atteste de la présence dans celui des fragments de très faibles masses molaires, ainsi que de quelques oligomères. Ce dernier résultat démontre que les polymères sont réellement des réseaux qui subissent une hydrolyse, et non des structures linéaires de masses molaires élevées qui finiraient par se solubiliser. Finalement la comparaison entre le spectre RMN ^1H du lyophilisat issu du PHU_{B_2} dans le DMSO, avec celui de la molécule modèle dans ce même solvant, (annexe A2, figure A2.3) montre que si des fonctions uréthanes sont encore présentes, elles le sont en faible quantité (signal associé au proton labile de l'uréthane de très faible intensité).

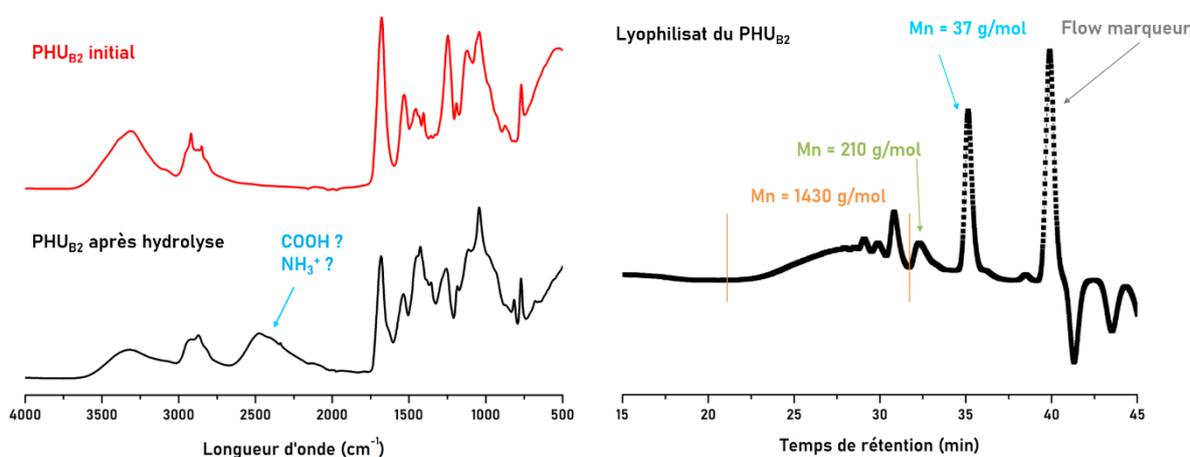


Figure 27. Gauche : superposition des spectre IRTF du PHU_{B_2} initial (haut) et de la matière récupérée après hydrolyse (bas). Droite : Chromatogramme obtenu par analyse SEC du lyophilisat dans le DMF.

Les résultats précédents confirment que la disparition des réseaux PHUs en milieu aqueux est le résultat d'une hydrolyse des systèmes conduisant à la solubilisation en fragments contenant notamment des amines carbonatées. A la lumière des mécanismes rapportés dans la littérature,^{5,6} le bilan supposé de cette hydrolyse est représentée Figure 28. Dans une première étape, l'acide carbamique, une espèce peu stable, est formé par addition nucléophile de l'eau sur l'uréthane, suivie de l'élimination d'un alcool. En suivant, l'acide carbamique est décarboxylé, pour donner une amine et du CO_2 . Au contact de ce gaz, les amines sont carbonatées, conduisant à la fonction NH_3^+ accompagnée par HCO_3^- .

Néanmoins, les tests effectués ont montré que les PHUs gonflent et s'hydrolysent d'autant plus rapidement que la fraction en amine secondaire dans les réseaux est importante. Même si les réseaux finissent tous par s'hydrolyser, il y a donc des écarts non négligeables dans les cinétiques d'hydrolyse.

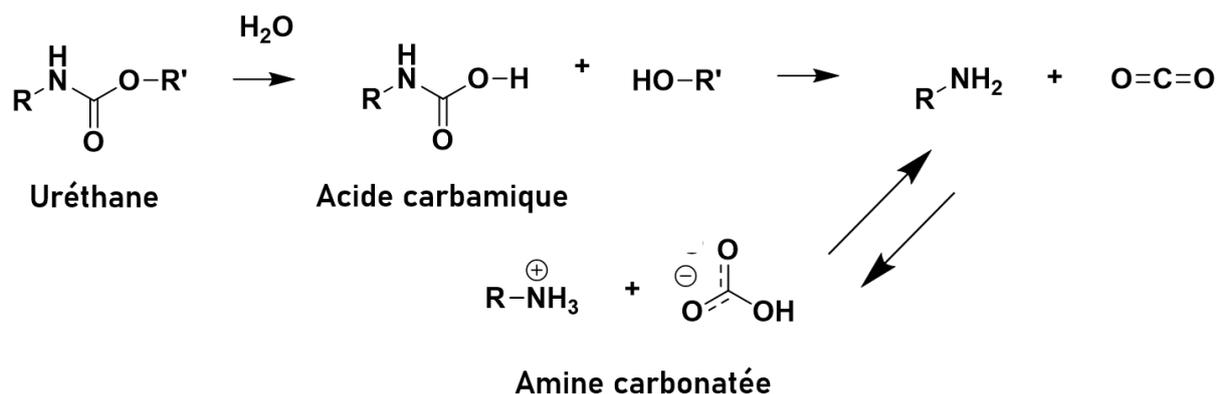


Figure 28. Bilan de la réaction d'hydrolyse subie par un uréthane, passage par l'acide carbamique et formation d'une amine et de CO₂, pour conduire finalement à la forme carbonatée de cette amine.

Ce résultat, peut sembler à première vue paradoxal : il signifie en effet que cette absorption d'eau est favorisée dans le cas des uréthanes secondaires, c'est à dire dans le cas où moins de protons labiles composent le système. Toutefois, il peut potentiellement s'expliquer à la lumière des conclusions du chapitre précédent. Dans le cas des systèmes synthétisés à partir de l'amine primaire, le proton porté par l'uréthane est fortement impliqué dans des interactions intermoléculaires de type hydrogène. Ces interactions renforceraient la cohésion globale des systèmes en ajoutant des liens de réticulation physiques, et rendraient plus difficile la pénétration de l'eau (illustration Figure 29).

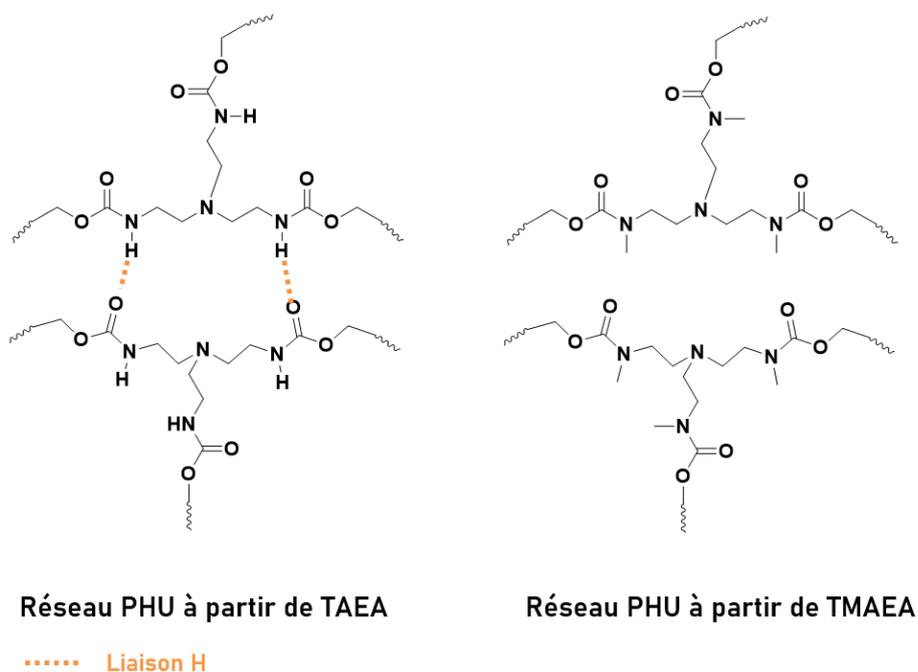


Figure 29. Représentation schématique d'un réseau synthétisé à partir de la TAEA (gauche) et à partir de la TMAEA (droite). Les traits en orange représentent les liaisons H supplémentaires possibles dans le cas de l'amine primaire.

Au contraire, les systèmes composés de fonctions uréthane comportant un méthyle ne peuvent être impliqués dans ce type de liaisons uniquement par l'intermédiaire du carbonyle

(et OHs) et formeraient donc des réseaux moins densément réticulés et de fait plus vulnérables à l'attaquable nucléophile l'eau. Au vu de ces observations, les PHUs seront séchés à 80 °C avant toute caractérisation thermomécanique, afin de quantifier les capacités des matériaux dans leur état parfaitement sec. Une autre stratégie pour faire face à cette hydrophilie exacerbée dans le cas des systèmes PHUs, pourrait être la fonctionnalisation des OHs pendants ou bien l'introduction de chaînes alkyle hydrophobes afin de réduire considérablement l'absorption en eau des matériaux.³ Toutefois, les résultats précédents ont démontré que cette hydrophilie, par une altération progressive des propriétés mécaniques, confère aux PHUs un caractère hydrolysable intéressant, valorisable dans de nombreuses applications. De plus, cette altération intervient selon une cinétique relativement lente et qui peut ne pas être problématique selon les types d'applications visées, dans la mesure où les polymères sont conservés au sec ou séchés avant utilisation.

III. Propriété de mémoire de forme : théorie et caractérisation

L'étude présentée dans ce volet décrira, après une rapide explication et illustration de la propriété de mémoire de forme *via* certains exemples de la littérature, la caractérisation complète de la gamme de PHUs précédemment synthétisés par rapport à cette capacité de mémoire de forme.

1. Théorie, principe et mise en lumière bibliographique

a. Principe de la propriété de mémoire de forme

Les matériaux à mémoire de forme sont une classe de matériaux dits « intelligents », capables d'adopter et de fixer deux, voire plusieurs formes différentes, dans des conditions spécifiques. Si différents types de matériaux peuvent démontrer cette aptitude comme les hydrogels⁷, les alliages métalliques⁸ ou les céramiques, seuls les matériaux polymères feront l'objet de l'étude à suivre. Un polymère est ainsi qualifié de « matériau à mémoire de forme » s'il est capable d'évoluer d'une forme A, imposée par une étape de programmation (déformation mécanique) dans des conditions spécifiques, à sa forme permanente appelée forme B, donnée par le procédé de fabrication (extrusion ou moulage par exemple), sous l'action d'un stimulus extérieur approprié. Le principe est illustré dans la Figure 30.

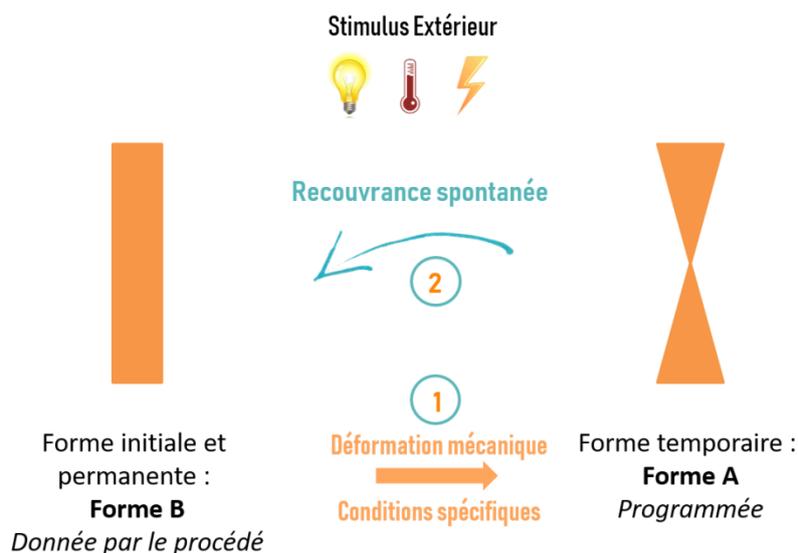


Figure 30. Principe de la propriété de mémoire de forme d'un matériau.

Les deux principaux types de stimulus couramment employés sont la chaleur et la lumière, mais certains systèmes emploient aussi un champ magnétique ou encore un courant électrique.⁹ En général, les matériaux polymères possédant la propriété de mémoire de forme sont des systèmes élastiques équipés de ce que l'on appellera des « interrupteurs moléculaires » sensibles à un stimulus spécifique, et qui composent certains points du réseau. Les autres points de ce réseau sont constitués de points fixes, autrement qualifiés de « verrous ». Ces points ne sont eux pas sensibles au stimulus et vont déterminer la forme permanente du matériau. Ces liens peuvent être de nature chimique (liens covalents) ou bien de nature physique (interactions intermoléculaires). En effet, la mémorisation de la forme initiale requiert nécessairement un réseau, que ce soit un réseau chimique ou physique. Ainsi, lorsque le polymère se trouve dans sa forme temporaire (forme A) et que le stimulus extérieur est appliqué, les interrupteurs moléculaires vont s'ouvrir et rendre possible la mobilité des chaînes. Simultanément, les verrous vont, eux, « garder en mémoire » la forme permanente (forme B). Cette induction de la mobilité, qui rend possible la recouvrance de forme est illustrée de façon imagée dans la Figure 31. Ce mécanisme témoigne du fait que, seule l'architecture moléculaire au sein de la matrice polymère gouverne la mémoire de forme et que cette capacité ne nécessite pas de structure ou groupement chimique particulier dans l'unité de répétition des chaînes.

Grâce à cette propriété remarquable, les polymères présentant la faculté d'être à mémoire de forme sont décrits comme une classe émergente de polymères actifs, qui trouvent leur place dans des applications diverses et variées² allant des films thermo-rétractables pour l'emballage,¹⁰ aux ailes auto-déployantes d'avion pour des applications dans l'aérospatial^{11,12}

en passant par des textiles dits intelligents,^{13,14} des capteurs et autres actionneurs,¹⁵ des substrats flexibles pour l'électronique¹⁶ ou encore un grand nombre d'applications biomédicales avec des dispositifs médicaux intelligents comme des fils de suture auto-rétractants ou des implants chirurgicaux minimalistes.¹⁷ Dans le dernier cas par exemple, la propriété de mémoire de forme permet de disposer initialement des matériaux polymères dans leur forme la plus compacte possible, afin de les introduire dans le corps d'un patient en générant une incision de très petite taille. Porté à la température corporelle, le matériau polymère va ensuite se déplier à l'intérieur de sa zone d'action et remplir sa fonction. Cette chirurgie, autrement dénommée « chirurgie mini-invasive » permet notamment de réduire chez les patients le traumatisme associé à l'intervention chirurgicale ainsi que la consommation de médicaments destinés à pallier la douleur.¹⁸ De plus, une fois qu'un implant est introduit selon ces principes, l'idéal est qu'il soit également dégradable de façon à éviter qu'une seconde opération soit nécessaire pour le retirer.

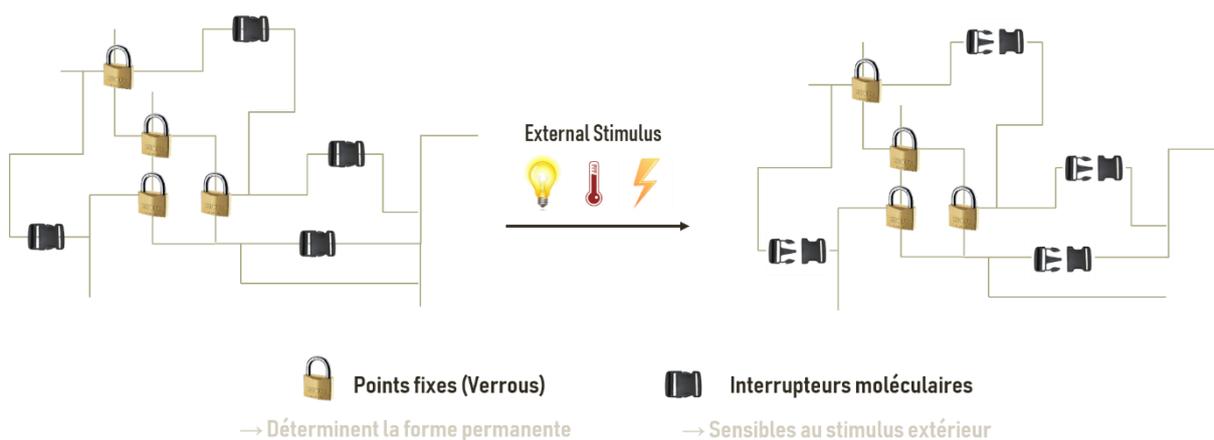


Figure 31. Principe d'induction de la mobilité au sein du système polymères par application du stimulus extérieur

b. Les matériaux polymères à mémoire de forme thermosensibles

Durant la suite de cette étude, seuls les systèmes polymères à mémoire de forme thermosensibles (ou encore appelés thermo-réactifs) seront considérés, autrement dit les cas dans lesquels le stimulus extérieur est la chaleur. Dans ce cas particulier, il existe une température précise à partir de laquelle la mobilité du système, et donc la recouvrance de forme, est possible. Cette température est notée T_{trans} , pour « température de transition ». Au-dessus de cette T_{trans} , le matériau peut être mécaniquement contraint d'adopter une conformation différente de sa conformation initiale. Cette conformation temporaire est alors

fixée en refroidissant ($T < T_{\text{trans}}$) le système. Le matériau gardera cette conformation même si la contrainte mécanique est relâchée, tant que la température ne dépassera pas à nouveau T_{trans} . Deux types de températures caractéristiques des polymères peuvent jouer le rôle de T_{trans} ; la température de transition vitreuse (T_g) ou bien la température de fusion, dans le cas où des zones cristallines peuvent intervenir (T_m). Dans ce dernier cas, intervient généralement une séparation de phase entre zones cristallines et amorphes. La phase avec la T_{trans} la plus élevée, en général associée aux segments rigides, joue le rôle de liens physiques et va permettre de mémoriser la forme permanente. Au-delà de cette température, qualifiée parfois de T_{perm} , le polymère peut être fondu et remis en forme. La deuxième phase, caractérisée par la T_{trans} la plus faible, sert d'interrupteur moléculaire permettant la fixation d'une forme temporaire.¹⁹ Lorsque la T_m joue le rôle de T_{trans} , la forme temporaire est alors fixée par la formation d'une structure cristalline à $T < T_m$. Par la suite, la forme permanente, mémorisée par les « verrous », sera récupérée par chauffage à $T > T_m$ et fusion des zones cristallines, de façon à ce que le polymère redevienne assez souple pour récupérer la forme initiale. Lorsque la T_g joue le rôle de T_{trans} , ce sont des segments amorphes qui permettent à la fois la fixation de la forme temporaire et la recouvrance de la forme initiale. C'est ainsi le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique qui est à l'origine de cette capacité, grâce à un gain de volume libre permettant la mobilité.²⁰

i. Propriété de mémoire de forme induite dans des mélanges et divers copolymères

Une façon simple de créer un système polymère possédant deux températures caractéristiques, dont une joue le rôle de T_{trans} , tout en conservant un système réversiblement processable repose sur l'emploi de matrices constituées de mélanges (miscibles ou immiscibles) de polymères, ou sur la synthèse de copolymères à blocs linéaires, comportant (au moins) un bloc cristallin. Dans ces différents cas, la T_{trans} peut être T_g du polymère ou la T_m des zones cristallines. Plusieurs exemples de la littérature rapportent ces stratégies, moyennant l'utilisation de polymères semi-cristallins comme le poly(L-acide lactique) (PLLA)²¹ ou encore le poly(ϵ -caprolactone) (PCL)^{22,23}. Dans une revue concernant les polymères à mémoire de forme, Lendlein *et al.* rassemblent différents exemples d'application de cette méthode.¹³ Pour citer un exemple récent, Samuel *et al.* ont étudié le triple effet mémoire de forme d'un mélange miscible PLLA/PMMA, moyennant différents ratios.²¹ Un matériau présentant une capacité de mémoire de forme triple (ou multiple), est capable, outre sa forme initiale et une forme temporaire, de mémoriser une troisième (ou plusieurs) forme(s)

intermédiaire(s), programmée(s) par des étapes successives et différentes températures d'intérêt. Dans ce cas, c'est le fait que la transition vitreuse se produise sur une large gamme de température qui permet cette mémorisation multiple.

ii. Propriétés de mémoire de forme dans les PUs

La propriété de mémoire de forme est une caractéristique connue pour les PUs, et a largement été décrite dans la littérature.^{20,24,33-42,25-32} En effet, grâce à leur T_g aisément modulable ainsi que leur biocompatibilité, les PUs sont des systèmes particulièrement prometteurs pour des applications biomédicales. En général, les polyuréthanes à mémoire de forme sont constitués de deux composants : des segments rigides, apportés par les liens uréthane (ou éventuellement urée) et des segments souples communément formés par des polyéthers ou polyesters.³³ A nouveau, se distinguent les systèmes réticulés de façon chimique, et ceux formant un réseau physique. La première catégorie se compose de thermodurcissables classiques, non reprocessables mais démontrant de très bonnes propriétés de mémoire et fixation de forme. Les systèmes réticulés de façon physique présentent, au contraire, l'avantage de pouvoir être remis en forme aisément mais exhibent des capacités à recouvrer une forme initiale en général moindres que leurs analogues réticulés chimiquement. La synthèse de PUs à mémoire de forme réticulés physiquement, qui repose sur la présence d'une phase cristalline, est généralement conduite par les auteurs *via* l'introduction d'un segment semi cristallin apporté par un polyol ou hydroxy-prépolymère à base de PLA^{25,30} ou de PCL^{34,38,42}. Ces deux précurseurs sont les plus employés essentiellement en raison de leur biocompatibilité, dans le sens où un grand nombre de matériaux PUs à mémoire de forme sont créés en vue d'applications biomédicales. Ce type de stratégie est ensuite couramment combinée à l'ajout de divers allongeurs de chaînes de structures spécifiques, dans l'objectif de moduler les T_g s ainsi que les propriétés de mémoire de forme.³⁰ En 2017, Chien *et al.* décrivent la combinaison de PCL et PLLA pour la synthèse de segments souples dans une matrice polyuréthane à propriété de mémoire de forme.²⁰ En ciblant une application biomédicale potentielle et de fait un matériau biocompatible et biodégradable, les auteurs optimisent le ratio PCL/PLLA de façon à obtenir la meilleure recouvrance possible dans l'eau à 37 °C. Ainsi la formulation contenant un ratio 60/40 de PCL/PLLA a permis d'obtenir un taux de récupération proche des 100 % à 37 °C ; la phase amorphe apportée par le PCL joue le rôle d'interrupteur moléculaire alors que les segments cristallins (10 % de cristallinité) organisés en phase lamellaires et apportés par le PLLA agissent comme des verrous. Dans l'objectif de combiner reprocessabilité et capacité de mémoire de forme performante, Zheng *et al.* tirent profit de la réaction de transcarbamylation, connue

pour être le mécanisme à l'origine de la relaxation de vitrimères PHU, pour induire des changements de forme. En général, la propriété de mémoire de forme des réseaux polymères classiques est basée sur un principe d'élasticité ; la déformation est appliquée à une température où la mobilité des chaînes est activée alors que les réactions d'échanges entre liaisons carbamate sont désactivées ; il s'agit alors d'une déformation macroscopique, liée à un changement dans la conformation des chaînes, induisant ainsi une variation d'entropie. Une telle déformation peut alors être fixée par une diminution de la mobilité des chaînes (simple refroidissement). Une ré-augmentation de la température déclenchera alors la recouvrance de forme grâce à l'énergie entropique stockée. Cependant, la possibilité d'initier une réaction d'échange entre liaisons carbamates induit un phénomène de plasticité, intervenant dans le domaine caoutchoutique des matériaux et rendant possible la génération d'une nouvelle forme permanente, qui va ensuite être régie par le même principe d'élasticité. Ainsi, ces systèmes haute performance ouvrent la voie vers de nouvelles opportunités pour des matériaux capables de subir des modifications de forme complexes et spécifiques.⁴¹

iii. Propriétés de mémoire de forme dans les PHUs

A notre connaissance, la littérature ne fait état que d'une seule étude rapportant des PHUs à mémoire de forme. Cette étude, publiée en 2017 par Mulhaupt et coll. démontre un triple effet de mémoire de forme engendré par un système PHU. Dans ce cas précis, ce n'est pas une transition vitreuse s'effectuant sur une large gamme de température qui est responsable de cette mémorisation multiple, mais la présence ici de deux T_{trans} distinctes : la T_g du réseau et la T_m des zones cristallines. En effet, la matrice PHU est générée par la réticulation entre le PGC (éther glycidique de pentaérythritol) et le PEI (Polyéthylène imine), elle-même fonctionnalisée par de longues chaînes alkyle hydrophobes et cristallines, apportée par l'acide béhénique. Ainsi, à température ambiante, la forme d'un échantillon polymère est figée. Par chauffage progressif, la T_g du système est franchie (38 °C) dans un premier temps, permettant la mobilité et la récupération d'une première forme puis, une fois dépassée la T_m des zones cristallines, la recouvrance de la deuxième forme en mémoire se produit.

c. Caractérisation de la propriété de mémoire de forme

La propriété de mémoire de forme d'un matériau polymère se caractérise souvent en deux temps. Généralement, une première caractérisation qualitative est effectuée, afin de démontrer visuellement cette capacité, et éventuellement avoir une première idée de la T_{trans} et de la cinétique à laquelle peut se faire la déformation, la fixation et de fait la recouvrance.

Par une série d'images successives ou une vidéo, les auteurs démontrent la récupération de forme du matériau après déformation par un changement de forme visuel et évident, comme illustré dans l'exemple en Figure 32, extrait des travaux réalisés par l'équipe de Mülhaupt précédemment détaillés.³

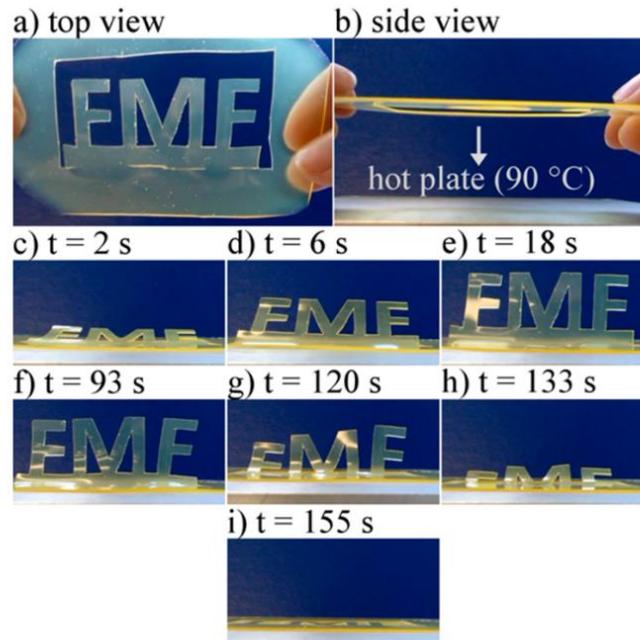


Figure 32. Exemple de caractérisation qualitative de la propriété de mémoire de forme. Tiré de l'étude de Schimpf *et al.*³

Une fois que la propriété de mémoire de forme est clairement identifiée et visuellement démontrée, intervient une caractérisation quantitative de son efficacité, ainsi que la nécessité d'identifier les différents paramètres influents sur celle-ci. Une première méthode de quantification appelée « test de pliage » (ou « bending test ») consiste à plier en deux un échantillon plan de façon à former un certain angle, noté par exemple θ_0 . Cette opération est effectuée au-dessus de T_{trans} et la forme est figée en repassant sous T_{trans} . Lorsque la température est re-augmentée, le matériau récupère plus ou moins complètement sa position plane initiale, formant un angle final θ_f . La capacité de récupération est alors quantifiée par le ratio de la différence des deux angles, normalisée par θ_0 .¹⁹ Cette méthode présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre mais fournit toutefois une caractérisation limitée, donnant peu d'informations sur le comportement du matériau et se trouve être relativement imprécise. Le plus souvent, c'est plutôt une caractérisation thermomécanique qui est effectuée, par l'intermédiaire de différents tests effectués généralement par DMA. Dans un premier temps, la T_{trans} est déterminée puis différents cycles mécaniques sont effectués de façon à quantifier à la fois la capacité du polymère à récupérer

sa forme initiale ainsi que sa capacité à maintenir sa forme temporaire. Le principe d'un cycle de mesure est représenté Figure 33.

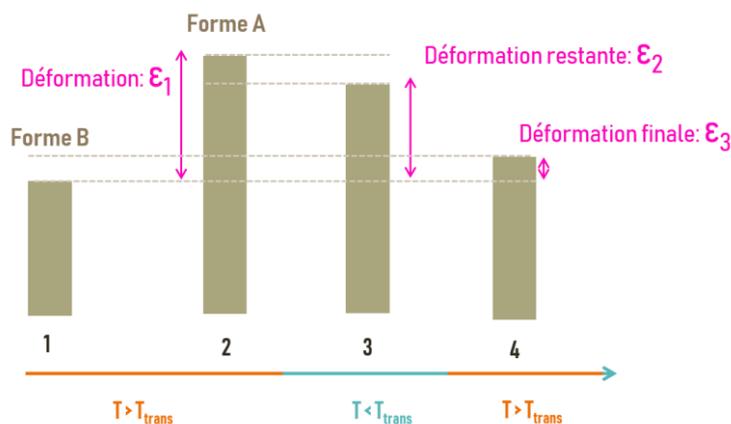


Figure 33. Quantification mécanique de la propriété de mémoire de forme

Le polymère est étiré à $T > T_{trans}$ d'une déformation ε_1 puis la température est redescendue en dessous de T_{trans} . La contrainte mécanique est ensuite relâchée et après un intervalle de temps défini, la déformation restante ε_2 est mesurée. Finalement, la température est de nouveau élevée au-dessus de T_{trans} , et sans aucune contrainte mécanique, le polymère récupère sa forme initiale et ε_3 est mesurée. La capacité du polymère à recouvrer sa forme initiale (déformation nulle) ainsi que son aptitude à conserver la forme temporaire sont définies et mesurées respectivement par les ratios R_r et R_f , calculées comme suit :

$$R_r = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2} \times 100 \quad (1) \quad R_f = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \times 100 \quad (2)$$

De toute évidence, plus ces deux grandeurs seront élevées, meilleure sera la capacité de mémoire de forme du matériau considéré.

2. Protocole de caractérisation de la gamme de PHUs

Note : Des tests de caractérisation effectués à l'aide d'un rhéomètre seront présentés dans ce chapitre. Ces analyses ont été effectuées dans le laboratoire C2P2 à Lyon, grâce à l'aide de D. Montarnal.

a. Principe de la méthode

Dans le cadre de cette étude, la propriété de mémoire de forme des PHUs réticulés, a été quantifiée par rhéométrie et non par DMA. De ce fait, les matériaux sont sollicités en compression et les échantillons découpés sous forme de pastilles (8 mm de diamètre). Le

principe général de la méthode de quantification est décrit Figure 34. La pastille, dont la hauteur initiale est notée h_0 est placée sur la géométrie à 80 °C, puis une force normale de 20 N est appliquée de façon à la comprimer, durant une descente en température de 3 °C/min ou instantanément jusqu'à 0 °C. Après un isotherme à cette température, la force est relâchée et l'échantillon est laissé à 0 °C. Cet intervalle de temps permet la détermination du R_f . Ensuite la température est re-élevée à 80 °C, soit selon une rampe de 3 °C/min, soit instantanément selon les cycles. La hauteur finale récupérée par l'échantillon est mesurée et le R_r peut ainsi être calculé. Dans chacun des cas, les hauteurs sont mesurées automatiquement par le rhéomètre ; il s'agit en réalité de la valeur du « gap », défini comme étant l'espacement entre la géométrie et le support.

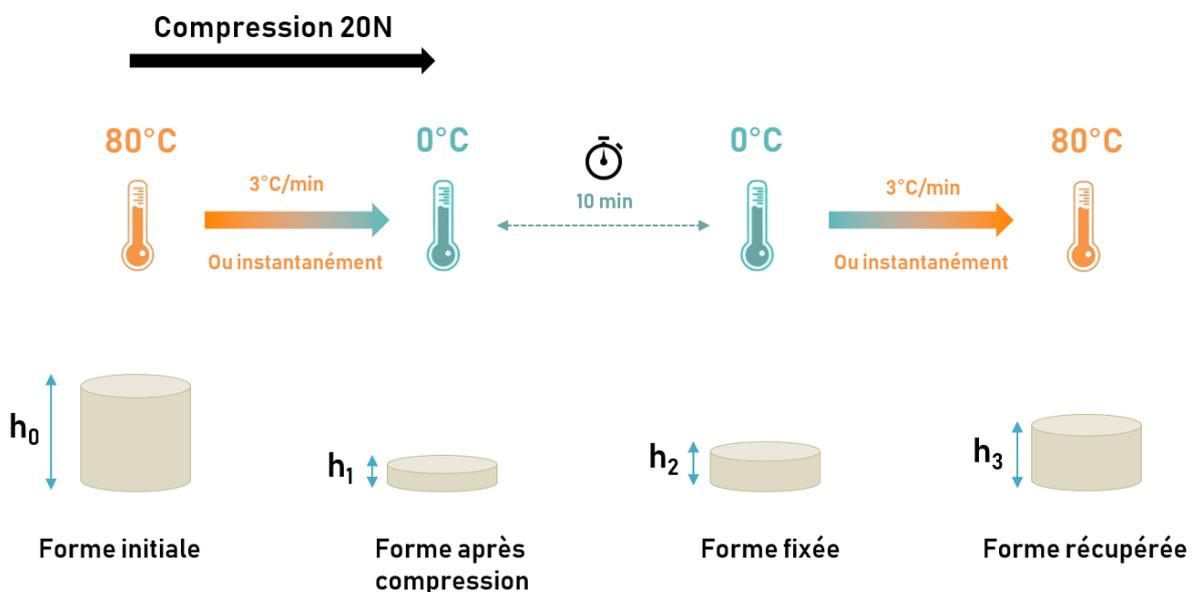


Figure 34. Principe de quantification de la propriété de mémoire de forme au rhéomètre, via une géométrie plane de 8 mm.

Les taux de récupération et de fixation, dans les cas des tests en compression procédant par la mesure de la hauteur de l'échantillon se calculent selon les équations (1)' et (2)' :

$$R_r = \frac{h_3 - h_1}{h_0 - h_1} \quad (1)'$$

$$R_f = \frac{h_2 - h_1}{h_0 - h_1} \quad (2)'$$

b. Protocole optimisé

Une fois la méthode générale de quantification mise au point, le protocole précis d'application de celle-ci a dû être optimisé, moyennant différentes étapes, afin d'obtenir le maximum d'informations sur le comportement des matériaux PHUs au cours des cycles de test. Le

protocole est décrit ci-dessous de manière succincte ; la description complète de l'appareillage et de la méthode est disponible dans le chapitre dédié aux matériels et méthodes.

Remarque : les mentions, « sans compression » ou « relâché » signifient qu'une simple force normale de 0,5 N est appliquée sur la pastille, afin de maintenir l'échantillon sur la géométrie (sans le comprimer à 20 N, comme ce qui est fait dans les autres étapes).

Considérant les résultats précédemment détaillés concernant l'absorption en eau de ces systèmes PHUs ainsi que son influence sur leur $T_{g,s}$, les pastilles ont été séchées, 48 h minimum avant toute caractérisation au rhéomètre.

Etape 1 : Initialisation et mesure de l'expansion thermique

- Isotherme de 20 min à 0 °C, sans compression
- Rampe de 0 °C à 80 °C, à 3 °C/min, sans compression

→ Objectif : Quantifier l'expansion thermique naturelle du PHU en fonction de la température

Etape 2 : Cycle d'analyse mécanique dynamique

- Isotherme de 5 min à 80 °C, sans compression
- Isotherme de 5 min à 80 °C en compression, 20 N
- Descente de 80 °C à 0 °C à 3 °C/min, sous compression, 20 N + mesure des modules G' , G'' et $\tan\delta$
- Isotherme de 5 min à 0 °C en compression, 20 N
- Isotherme de 10 min à 0 °C sans compression
- Montée de 0 °C à 80 °C à 3 °C/min, sans compression (Cycle 1)

→ Objectif : La première rampe en température (descente) permet l'obtention des modules élastique et de perte ainsi que de tangente delta. Cette mesure est effectuée préférentiellement sous compression afin de permettre un maintien correct de la pastille de polymère. En effet, les mouvements oscillatoires nécessaires à la mesure des modules entraînaient, en l'absence de maintien adéquat, un glissement de l'échantillon qui pouvait ainsi être éjecté de la géométrie. La deuxième rampe en température (montée), sans compression, permet de mesurer la recouvrance de forme du matériau après déformation, en fonction de la température, ce qui permet d'évaluer la température à partir de laquelle la récupération de forme s'effectue, autrement dit la T_{trans} . Cette dernière étape constitue le cycle 1 de récupération de forme.

Etape 3 : Cycles instantanés de fixation à 0 °C et récupération à 80 °C

- Initialisation : isotherme 80 °C, 20 min

- Isotherme de 5 min à 80 °C, en compression, 20 N
- Isotherme de 30 min à 0 °C, en compression, 20 N
- Isotherme de 10 min à 0 °C, sans compression
- Isotherme de 30 min à 80 °C, sans compression
- Cycle répété 3 fois, sans l'étape d'initialisation (Cycles 2, 3 et 4)

→ Objectif : Quantifier la recouvrance de forme de la gamme de PHUs à une température précise, après compression de 20 N à 0 °C. La répétabilité est évaluée sur 3 cycles au total, qui seront notés cycles 2, 3 et 4, par suite au cycle 1 établi dans la deuxième étape. La capacité à conserver la forme temporaire (comprimée à 0 °C) est aussi évaluée sur chacun des cycles.

Etape 4 : Evaluation de la recouvrance à 37 °C

- Initialisation : isotherme 80 °C, 20 min
- Isotherme de 5 min à 80 °C, en compression, 20 N
- Isotherme de 30 min à 0 °C, en compression, 20 N
- Isotherme de 10 min à 0 °C, sans compression
- Isotherme de 2 h à 37 °C, sans compression

→ Objectif : Evaluer, dans des conditions de déformation identiques aux cycles précédents, la capacité des PHUs à récupérer leur forme initiale à une température d'intérêt, 37 °C (température du corps humain).

Etape 5 : Mesure de la capacité de fixation à 20 °C et 4 °C

- Isotherme de 5 min à 80 °C, sans compression
- Isotherme de 5 min à 80 °C, en compression, 20 N
- Isotherme de 30 min à 20 °C, en compression, 20 N
- Isotherme de 1 h à 20 °C, sans compression
- Le même cycle est répété à 4°C au lieu 20 °C

→ Objectif : Evaluer la capacité des PHUs à maintenir la forme temporaire imposée (comprimée à 20 N) dans des conditions de stockage usuelles et réalistes, comme par exemple un réfrigérateur ou la température ambiante.

La recouvrance de forme ainsi que la capacité à maintenir une forme temporaire seront calculés *via* les ratios R_r et R_f définis respectivement par les équations (1) et (2), précédemment explicitées.

3. Résultats pour la gamme principale DGDC

a. Mise en évidence : caractérisation qualitative

Dans l'objectif de mettre en évidence qualitativement la capacité des PHUs précédemment synthétisés à récupérer leur forme initiale après une déformation thermomécanique, le test suivant a été effectué (Figure 35) : un jonc du PHU_{B2}, réticulé et cuit à 90 °C pendant 4 h sous la forme d'une spirale, est chauffé à 80 °C pendant 5 min puis étiré de façon à former un filament rectiligne. L'échantillon est figé dans cette nouvelle conformation pendant 15 minutes au congélateur à -20 °C. L'échantillon est ensuite chauffé au moyen d'un décapeur thermique (environ 80 °C) et récupère entièrement sa forme initiale de spirale et s'immobilise en seulement 14 s. En résumé, en apportant thermiquement de l'énergie au matériau, les chaînes retrouvent de la mobilité et une nouvelle conformation (forme A) peut être imposée et fixée par simple refroidissement. Par la suite, un nouvel apport d'énergie rouvre les interrupteurs et le matériau récupère spontanément sa forme initiale, qu'il a gardé en mémoire, grâce aux verrous. Ainsi, la preuve est faite que ces systèmes présentent une capacité « mémoire de forme », activée par un apport d'énergie thermique. Une autre illustration de cette propriété est disponible en annexe A3, figure A3.1. La suite de l'étude visera donc à quantifier cette propriété et ses caractéristiques.



Figure 35. Mise en évidence de la propriété de mémoire de forme : analyse qualitative. A $t = 0$ s, le polymère figé sous forme de filament rectiligne par déformation puis séjour à -20 °C pendant 15 min. Le polymère est ensuite chauffé au décapeur thermique (environ 80 °C) et en 14 secondes il récupère la forme dans laquelle il avait été initialement recuit à 90 °C pendant 4 h.

b. caractérisation quantitative

Suivant le protocole précédemment décrit et moyennant l'utilisation d'un rhéomètre, la propriété de mémoire de forme a ainsi été caractérisée sur les PHUs_{A2-E2}. L'ensemble des résultats sera présenté suivant l'ordre des différentes étapes du protocole, comme détaillé dans la partie précédente. Les PHU_{A2-E2} sont découpés en pastilles (photographie en Figure 36).

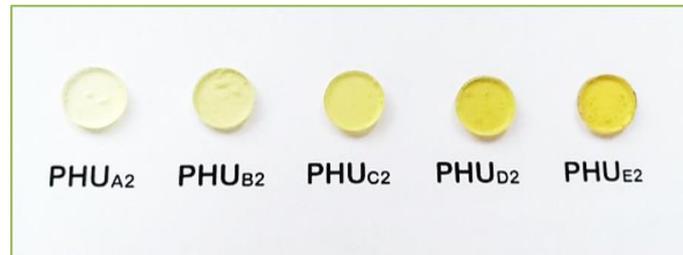


Figure 36. Pastilles de 8 mm de diamètre découpées dans les PHUs_{A2-E2}

Etape 1 : L'objectif de la toute première étape du protocole de caractérisation de la mémoire de forme de la gamme de PHUs est d'évaluer l'expansion thermique naturelle des matériaux, moyennant une rampe en température de 3 °C/min de 0 °C à 80 °C et la mesure de la hauteur de l'échantillon en fonction de la température. En effet, l'augmentation de la température des matériaux induit une dilatation naturelle de ceux-ci, même si aucune précontrainte de compression ne leur a été appliquée. Les courbes représentant l'évolution de la hauteur des échantillons en fonction de la température sont ensuite modélisées par un polynôme de degré 5, dont la détermination des différents facteurs servira dans la suite de l'étude (étape 2). Un exemple est présenté en Figure 37, sur le PHU_{E2}.

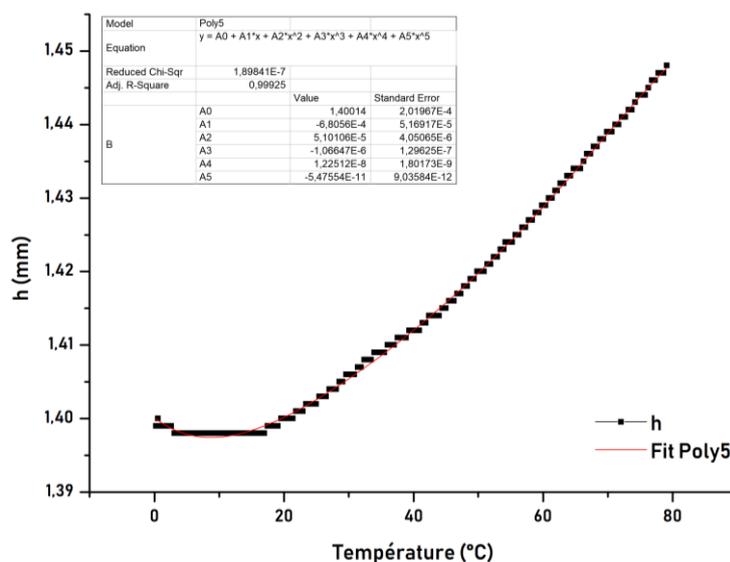


Figure 37. Expansion thermique du PHU_{E2}, subissant une rampe en température de 0 °C à 80 °C à 3 °C/min (mesurée par l'évolution de la hauteur de l'échantillon, courbe noire). Modélisation par un polynôme de degré 5 (courbe rouge).

L'application de ces résultats et la prise en compte de ce phénomène seront détaillées dans la partie suivante.

BILAN. Les PHUs sont sujets à un phénomène d'expansion thermique dont il faudra tenir compte dans la suite de l'étude afin de confirmer la capacité réelle de mémoire de forme.

Etape 2 : Le premier objectif de cette étape du protocole est de caractériser les PHUs d'un point de vue thermomécanique, c'est-à-dire la mesure de module élastique ainsi que du module de perte, par l'application d'une oscillation au cours d'une rampe de température. Ici, la rampe de 3 °C/min de 80 °C à 0 °C moyennant une oscillation de fréquence 1 Hz a permis d'obtenir les courbes décrivant l'évolution de G' et de $\tan\delta$ présentées en Figure 38. L'analyse de ces résultats confirme les tendances mises en évidence dans la partie précédente, à savoir que la T_α diminue lorsque la fraction en triamine secondaire augmente, et qu'il en est de même pour les valeurs de module au plateau caoutchoutique. De façon plus précise, les valeurs des modules au plateau vitreux, sont, pour l'ensemble des PHUs de l'ordre de 10^8 Pa et relativement proches les unes des autres. Toutefois, au plateau caoutchoutique, ces valeurs vont de $2,7 \cdot 10^5$ Pa pour le PHU_{E2} à $2,0 \cdot 10^6$ Pa pour le PHU_{A2}, soit un module près de 10 fois supérieur. Les valeurs de module, de températures de transition alpha ainsi que les masses molaires moyennes entre nœuds de réticulation sont rassemblées dans le tableau 7.

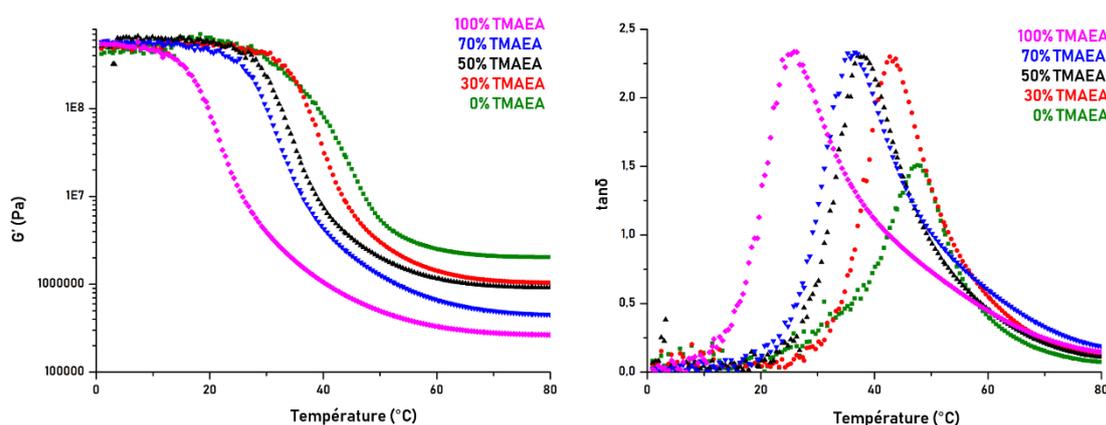


Figure 38. Superposition des modules élastiques en fonction de la température pour les PHU_{A2-E2} (Gauche). Superposition des courbes de tangente delta en fonction de la température pour les PHU_{A2-E2} (Droite).

Le calcul de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation (M_c) s'effectue selon l'équation suivante :

$$M_c = 3\phi \frac{\rho RT}{G_0'}$$

Avec : ρ la densité des matériaux ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), R la constante universelle des gaz parfaits ($8.31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la température au plateau caoutchoutique (minimum $30\text{ }^\circ\text{C}$ après la transition alpha), ϕ , appelé « front factor » en anglais est un facteur d'échelle et $G'0$ le module au plateau caoutchoutique. Le facteur d'échelle est généralement considéré comme égal à l'unité, en particulier pour des systèmes très réticulés. Par ailleurs, la grandeur définie comme étant « le nombre de moles de chaînes élastiquement actives par unité de volume d'échantillon », et appelée densité de réticulation (ν_e), se calcule par la relation suivante :

$$\nu_e = \frac{\rho}{M_c}$$

Les valeurs ainsi calculées et indiquées dans le tableau 7, semblent démontrer que la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation augmente avec la fraction en TMAEA et de fait, la densité de réticulation diminue avec cette fraction. Les densités calculées pour les matériaux démontrent également que la densité de ces systèmes diminue avec la fraction en amine secondaire. Cette tendance est relativement surprenante étant donné la structure des réseaux PHUs étudiés. En effet, quelle que soit la triamine utilisée, la structure entre nœuds de réticulation est identique (même longueur de chaîne), puisque le méthyle de la TMAEA est porté par la liaison uréthane et n'intervient donc théoriquement pas dans la distance entre les nœuds. Si la réticulation est complète, alors dans tous les cas, les M_c s devraient en théorie être toutes égales. Cependant, il convient de noter ici que la définition exacte de la M_c est la « masse d'échantillon qui contient une mole de chaînes élastiquement actives dans le réseau ». Elle peut ainsi être associée à la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation dans le cas d'un réseau idéal (parfaitement réticulé).

Tableau 7. Modules élastiques aux plateaux caoutchoutiques, températures de transition alpha, valeurs des densités, valeurs de M_c et ν_e pour l'ensemble des PHU_{A2-E2}. Valeurs calculées en prenant $\phi=1$.

PHU	X_{TMAEA} (%)	G' (T = 80 °C) (Pa)	ρ ($\text{g}\cdot\text{m}^3$)	M_c (g/mol)	ν_e ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	T_α (°C)
PHU _{A2}	0	$20\cdot 10^5$	$4,1\cdot 10^6$	$1,8\cdot 10^4$	230	47
PHU _{B2}	30	$10\cdot 10^5$	$3,9\cdot 10^6$	$3,3\cdot 10^4$	118	42
PHU _{C2}	50	$9,1\cdot 10^5$	$3,7\cdot 10^6$	$3,5\cdot 10^4$	103	37
PHU _{D2}	70	$4,5\cdot 10^5$	$3,5\cdot 10^6$	$6,8\cdot 10^4$	51	36
PHU _{E2}	100	$2,7\cdot 10^5$	$3,4\cdot 10^6$	$11\cdot 10^4$	30	26

Une première hypothèse pour expliquer ces résultats pourrait résider dans l'écart à l'idéalité des réseaux PHUs, écart augmentant avec la fraction en TMAEA. Cela signifierait alors que les réseaux sont d'autant moins bien réticulés que le ratio en TMAEA est élevé, ce qui passe par exemple par la présence de chaînes pendantes ou de phénomènes de cyclisation dans le réseau. Ces chaînes ou cycles pendants sont des entités non élastiquement actives dans le réseau. Dans ce cas-là, la densité de réticulation diminue alors réellement avec la fraction en TMAEA. Néanmoins, les tests de caractérisation des réseaux précédemment discutés ne

semblent pas confirmer cette théorie ; les taux de gonflement dans le THF sont négligeables, les analyses IRTF ne montrent pas de carbonates résiduels, la valeur de la T_g au premier cycle de chauffe en DSC est stable dans le temps et les réactions modèles ne montrent pas de réactions secondaires. Toutefois, malgré toutes les précautions de séchage prise avant les analyses et au vu des conclusions précédemment tirées concernant la prise en eau de ces systèmes, il n'est pas exclu que ce phénomène explique les différences observées.

Cependant, certaines études ont montré que la mobilité intrinsèque du réseau a une influence sur le calcul de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation, par l'intermédiaire du facteur d'échelle. Urbaczewski-Espuche *et al.* ont démontré, dans le cas de la réticulation de systèmes époxy, que le facteur d'échelle diminue lorsque la mobilité du réseau augmente.⁴³ Or, il a été déterminé par les caractérisations précédentes que la mobilité au sein des systèmes PHUs étudiés augmente bien avec la fraction en TMAEA. En effet, la T_g des matériaux diminue avec cette fraction, tendance à relier à l'augmentation de mobilité dans le réseau (baisse d'énergie nécessaire à l'induction de la transition vitreuse). Une hypothèse proposée pour expliquer cette observation repose sur deux phénomènes. D'une part, le proton porté par l'uréthane dans le cas de la TAEA crée des liaisons hydrogène supplémentaires, dans le réseau, pouvant agir comme des points de réticulation physique, réduisant la mobilité du système. D'autre part, le méthyle apporté par la TMAEA occupe un volume plus grand que le proton, conduisant à un accroissement du volume libre entre les chaînes et, de fait, à une plus grande mobilité dans le réseau. Tenant compte de cette mobilité qui évolue pour chacun des systèmes PHUs, il se pourrait qu'en réalité, un facteur d'échelle différent soit nécessaire dans le calcul de la densité de réticulation, pour chacun des systèmes.

En résumé ; soit la densité de réticulation des PHUs diminue effectivement avec la fraction en TMAEA, à cause d'un écart à l'idéalité des réseaux (réticulation incomplète ou non parfaite) soit elle diminue de façon « apparente » par rapport au PHU composé à 100 % de TAEA, en raison des liaisons hydrogène supplémentaires qui modifient la mobilité du système en agissant en points de réticulation physique. Cette idée est représentée dans la Figure 39, qui illustre par l'image d'un « filet » la conséquence de ces différences de densité de réticulation.

Par conséquent, si la M_c augmente lorsque la proportion en TMAEA augmente, cela signifie qu'une mole de chaîne élastiquement active est contenue dans une masse d'échantillon d'autant plus grande (et donc que la densité de réticulation diminue). Les résultats obtenus dans les parties à suivre seront interprétés selon cette base, quelle qu'en soit l'explication.

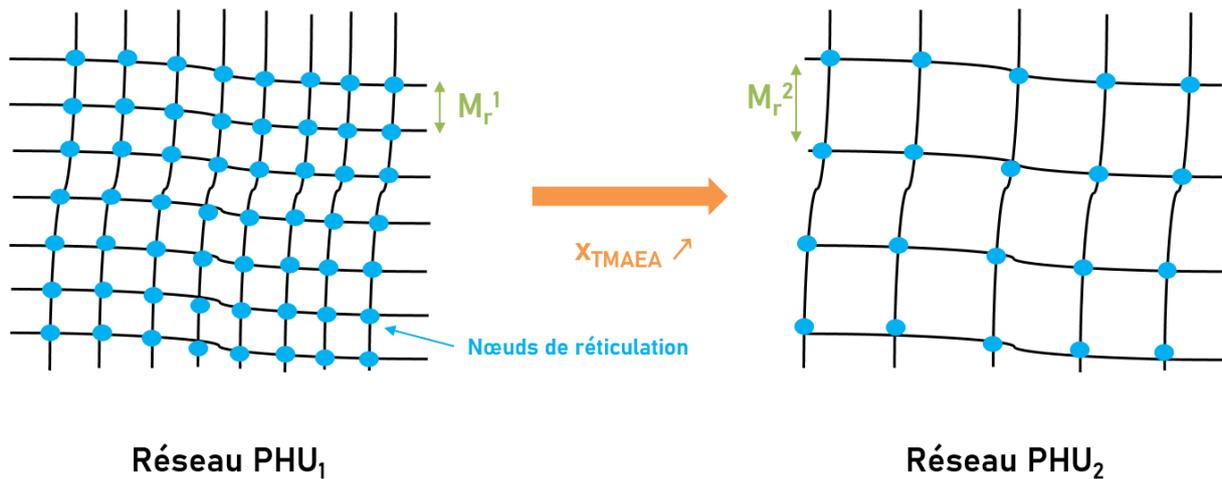


Figure 39. Illustration de la masse entre nœuds de réticulation (M_c). Si le PHU₁ est composé d'une fraction x_1 en TMAEA et le PHU₂ composé d'une fraction x_2 avec $x_1 < x_2$, alors $M_c^1 < M_c^2$ et $v_e^1 > v_e^2$.

Dans un second temps, la remontée en température (de 0 °C à 80 °C, à 3 °C/min, Cycle 1) après l'étape de compression précédente (20 N pendant 10 min à 0 °C), permet d'évaluer la capacité des polymères à récupérer leur hauteur initiale en fonction de la température. Lorsque la température est progressivement augmentée, les pastilles polymères récupèrent spontanément la hauteur qu'elles avaient avant cette compression. Afin de pouvoir rigoureusement comparer les 5 PHUs, la différence entre la hauteur mesurée et celle au début de la rampe est tracée Figure 40 (graphe de gauche). Ces courbes permettent, pour chacun des polymères, d'évaluer sur quelle gamme de température va être induite la récupération de forme. Les valeurs approximatives de début de transition (T_{trans1} , premier changement de pente) et fin de transition (T_{trans2} deuxième changement de pente) sont rapportées dans le tableau 8. Dans chacun des cas, la transition débute proche de la T_g et se termine entre 10 et 20 °C au-dessus la T_{α} , démontrant ainsi que pour ces PHUs, la T_g est la température de transition. Cependant, au vu de ce même graphe, il semblerait, malgré un changement de pente évident dans la récupération au-delà de 50 °C, que la hauteur ne se stabilise pas avec la température et continue de croître, selon une même pente. Cela signifierait ainsi que la recouvrance de hauteur n'est pas terminée, même à haute température. Cependant, la soustraction du phénomène d'expansion thermique intrinsèque au matériau, par l'application de la correction mise en place dans la partie précédente permet de visualiser la recouvrance réelle des PHUs. L'exemple du PHU_{E2} présenté dans la Figure 40 (graphe de droite), compare l'évolution de la hauteur de l'échantillon « brute » (courbe rose) avec celle corrigée du phénomène d'expansion thermique (courbe orange) qui démontre l'apparition d'un plateau après 50 °C. De ce fait, la courbe rose reprend l'évolution de $h(T) - h_{initial}$ en fonction de la température pour le PHU_{E2}, et la courbe orange reprend le tracé de cette même fonction, corrigée de l'expansion de thermique.

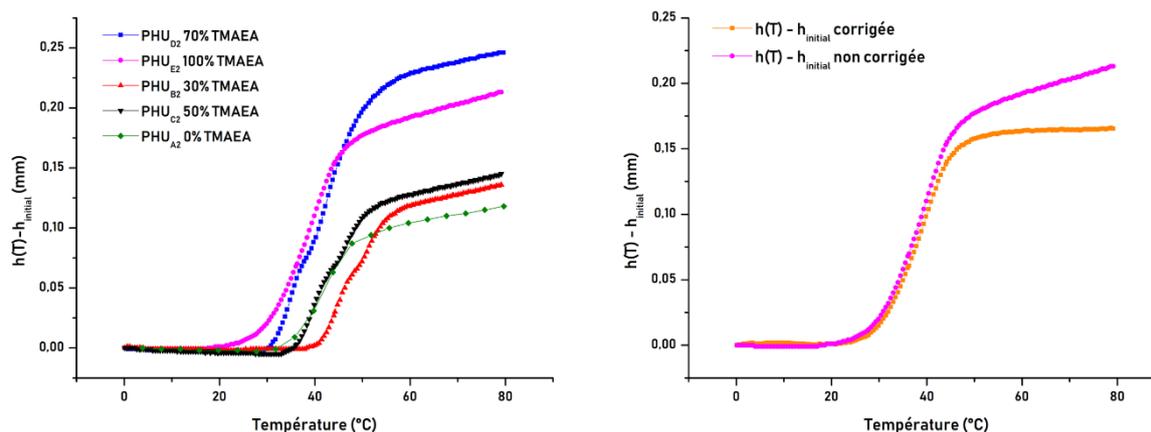


Figure 40. Evolution des hauteurs $h(T)-h_{\text{initial}}$ en fonction de la température pour chacun des PHU_{A2-E2}. (gauche). Exemple de correction de l'évolution de $h(T)-h_{\text{initial}}$ sur l'exemple du PHU_{E2}, par soustraction de l'expansion thermique.

Ce dernier tracé démontre de façon définitive que la température de transition permettant la recouvrance de forme correspond précisément et uniquement à la T_g et atteint un plateau à partir d'une certaine température, confirmant qu'à 80 °C la récupération de forme est stabilisée. Finalement, l'application de cette correction apporte la preuve que les matériaux PHUs considérés possèdent effectivement la capacité de recouvrer leur forme initiale après déformation et qu'il ne s'agit pas seulement d'un simple phénomène d'expansion thermique.

Tableau 8. Température de début et de fin de récupération de forme des PHU_{A2-E2}

PHU	X_{TMAEA} (%)	T_g (°C)	T_α (°C)	T_{trans1} (°C)	T_{trans2} (°C)	R_f	R_r^a
PHU _{A2}	0	42	47	31	56	70,9	100
PHU _{B2}	30	34	42	37	57	73,9	98,5
PHU _{C2}	50	30	37	34	56	75,8	95,4
PHU _{D2}	70	26	36	29	55	83,9	91,8
PHU _{E2}	100	20	26	20	47	86,5	77,1

^a: calculé à partir de la hauteur initiale à 80 °C (fin première montée) et de la hauteur récupérée après la rampe de montée en température et l'isotherme de 20 min à 80 °C.

En outre, le Tableau 8 rassemble les valeurs de R_f et R_r pour la gamme de matériaux considérés, c'est-à-dire la grandeur caractérisant la capacité des PHUs à fixer la forme temporaire ainsi qu'à récupérer la forme initiale. Les valeurs de R_f sont comprises entre 70,9 % et 86,5 % et augmentent proportionnellement à la fraction en TMAEA, démontrant ainsi que la forme A est d'autant mieux maintenue que l'écart entre la température de stockage de la forme temporaire (ici 0 °C) et la T_g du polymère est faible. Selon le postulat précédent concernant la densité de réticulation, il s'avère ainsi que la forme temporaire est donc d'autant mieux maintenue que la densité de réticulation est faible. Par ailleurs, les ratios de recouvrance R_r , compris entre 77,7 % et 100 %, démontrent, eux, que la forme initiale est

d'autant mieux récupérée que la fraction en TMAEA est faible et donc que la densité de réticulation est élevée.

BILAN. Tenant compte de ce qui a été mis en lumière *via* l'étude bibliographique, il est important de préciser que dans le cas des PHUs considérés, $T_{\text{trans}} = T_g$ et que, dans ce cas précis, c'est la transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique qui permet l'ouverture des interrupteurs et l'apparition de mobilité. Ainsi, au-dessus de la T_g , les chaînes deviennent mobiles (ouverture des interrupteurs) et une déformation mécanique peut être appliquée afin de contraindre le matériau à adopter une nouvelle forme, engendrant une perte d'entropie. Cette dernière est figée par refroidissement, induisant le passage à l'état vitreux. La fixation de cette forme s'opère ainsi par la fermeture des interrupteurs (blocage des chaînes, fin de la mobilité). Lorsque de nouveau $T > T_g$, les chaînes regagnent en mobilité et vont se replacer dans la forme entropiquement plus favorable (gain d'entropie), c'est à dire la forme initiale, et non la forme comprimée. Ainsi, lorsque $T > T_g$, ce sont les nœuds du réseau qui jouent le rôle de verrous et assurent la mémorisation de la forme initiale.

Etape 3 : L'objectif de la troisième étape du protocole a été de quantifier la recouvrance à 80 °C de l'ensemble des polymères de la gamme considérée ainsi que leur capacité à maintenir la forme temporaire imposée, c'est-à-dire la forme comprimée par 20 N de force normale, à 0 °C. Cette étape a consisté en l'application de 3 cycles comprenant chacun une compression à froid ainsi qu'une mise en température instantanée (80 °C, sans rampe de progressive, *Cycles 2, 3 et 4*). Les résultats sont présentés (Figure 41) sous forme de graphes en fonction du temps, présentant à la fois la température, la force normale ainsi que la hauteur de la pastille, h (en mm).

L'évolution de la hauteur de la pastille polymère en fonction des différents évènements du cycle (courbe en noir) démontre que chaque PHU de la gamme récupère presque parfaitement sa hauteur initiale à la fin de chaque cycle, excepté le PHU_{E2} pour lequel la hauteur diminue au fur et à mesure des cycles. Ce résultat démontre d'une part que les PHUs mémorisent et récupèrent très bien leur forme initiale à 80 °C et que, par ailleurs, le processus est répétable sur au moins 3 cycles, sans altérations majeures. Plus précisément, la Figure 41, rassemble les courbes représentant la recouvrance en fonction du temps, sur le dernier cycle à 80 °C pour l'ensemble des PHUs (partie gauche) ainsi que les courbes de recouvrance obtenues durant les cycles 2, 3 et 4, sur l'exemple du PHU_{E2}. Après le 4^{ème} cycle de compression les PHU_{A2}, PHU_{B2} et PHU_{C2} récupèrent plus de 90 % de leurs hauteurs initiales (mesurée en fin d'étape 1).

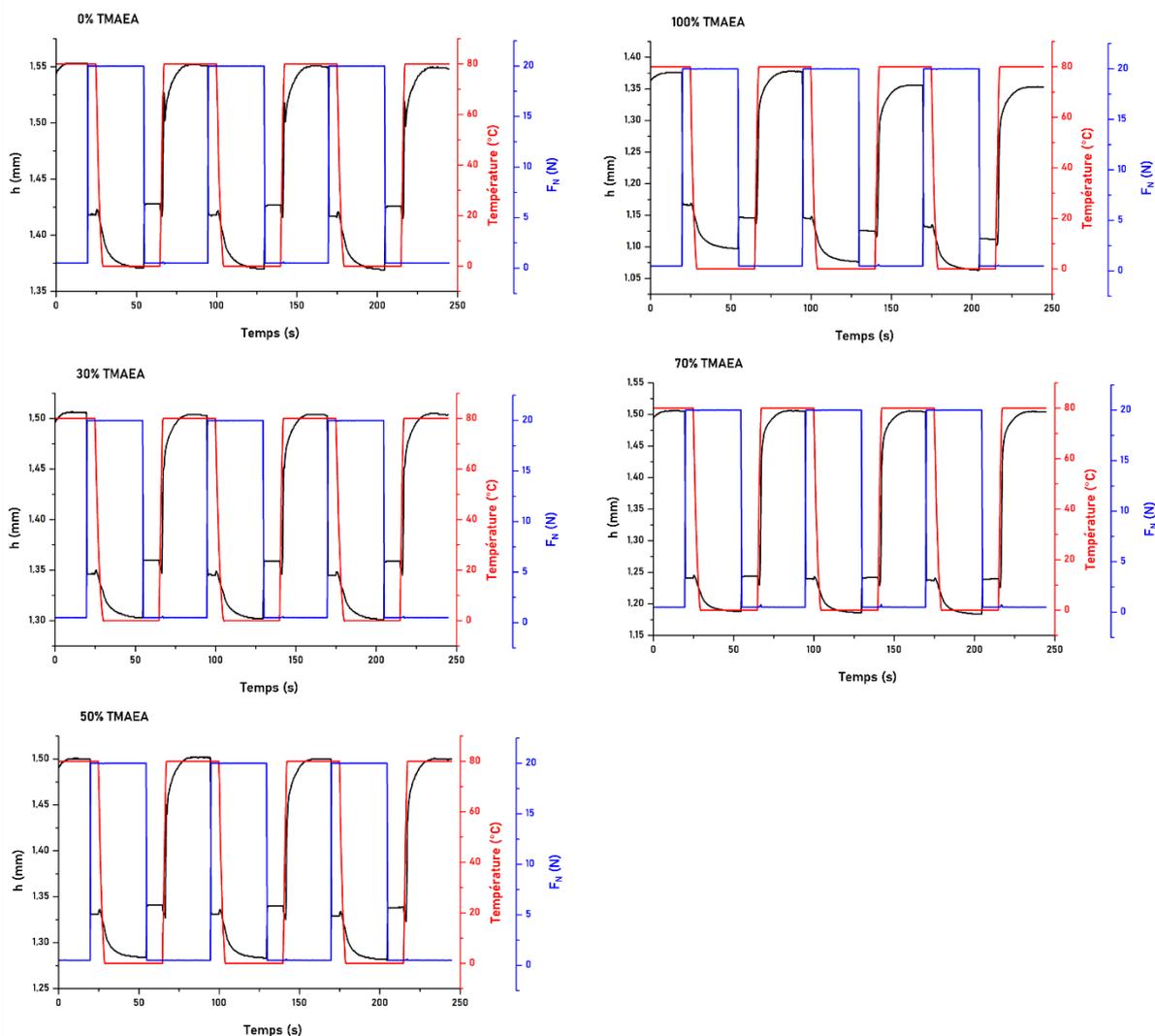


Figure 41. Ensemble des graphes représentant la hauteur de la pastille mesurée, la température ainsi que la force normale appliquées au cours des 4 cycles de recouvrance de forme de l'étape 3 du protocole.

Toutefois, cette récupération demeure sous les 90 % dans le cas des PHU_{D2} et PHU_{E2} démontrant que le niveau final de recouvrance atteint, diminue avec la fraction en TMAEA. En reprenant l'image du filet, les résultats précédents démontrent que les PHUs récupèrent d'autant mieux leur forme initiale que la densité de nœuds de réticulation est importante dans le filet (réseau), ou que la masse molaire entre nœud de réticulation est faible. En d'autres termes, la mémoire de la forme est d'autant moins altérée que le nombre de points fixes (verrous) est grand. De plus, le graphe de droite de la Figure 42 démontre que si le PHU_{E2} avait déjà perdu une partie non négligeable de la mémoire de sa forme après le cycle 1 (Etape 2 précédente), la recouvrance de forme a été encore altérée lors des cycles 3 et 4, comparativement au cycle 2. Après 30 min à 80 °C le taux de récupération de PHU_{E2} est incomplet mais stabilisé ; cette recouvrance incomplète n'est donc pas due à la cinétique de récupération. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène ; la température de 80 °C est

peut-être, pour ce système (dont la T_g est de 20 °C), proche de la température d'activation des réactions d'échanges entre liens carbamates (transcarbamoylation). Dans ce cas précis, il ne serait alors pas impossible que la compression (20 N) appliquée à cette température, bien que très brève, débute la mise en place d'une nouvelle forme permanente, induisant la perte de la forme initiale.

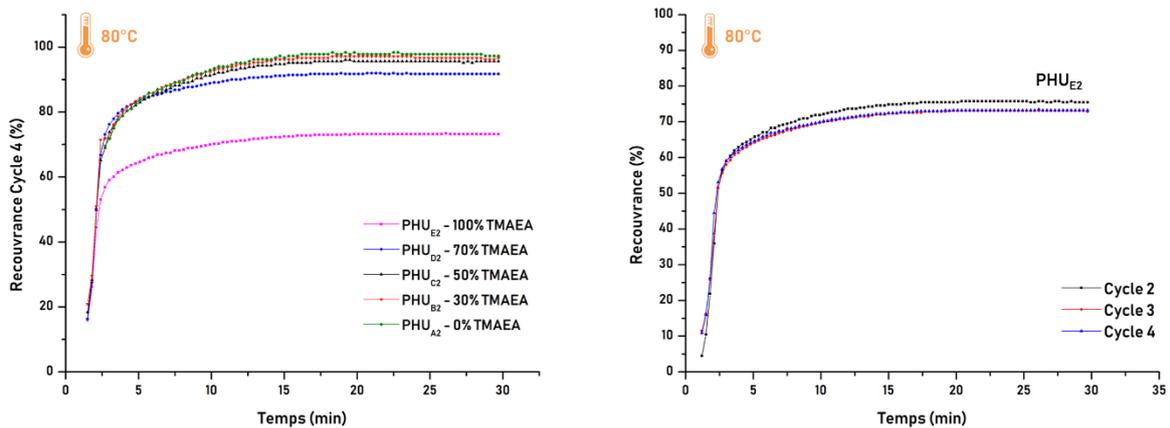


Figure 42. Recouvrance en fonction du temps obtenues à 80 °C, lors du cycle 4, pour l'ensemble des PHUs_{A2-E2} (gauche). Recouvrances en fonction du temps pour le PHU_{E2} obtenues lors des cycles 2, 3 et 4 (droite). L'ensemble des recouvrances sont calculées en utilisant la hauteur initiale de l'échantillon.

Remarque : La capacité des PHUs à récupérer leur forme initiale est déterminée par la mesure de la hauteur de la pastille au cours de temps. Toutefois, ce n'est pas la hauteur de l'échantillon qui est représentée pour les différents cycles de la Figure 42, mais bien la recouvrance, donnée en pourcentages et fonction du temps. Pour l'obtenir, il suffit de remplacer h_3 dans la formule de calcul du R_r par $h_3(t)$, c'est-à-dire la hauteur récupérée à chaque instant. Par ailleurs, le h_1 intervenant dans le calcul de la recouvrance peut se définir de deux façons ; soit il s'agit de la hauteur initiale mesurée au tout début de l'expérimentation, c'est-à-dire en fin d'étape 1 (ou début de l'étape 2), soit il est possible de faire intervenir itérativement la hauteur obtenue à la fin du cycle précédent et ainsi quantifier une recouvrance par « rapport au cycle précédent ». Dans l'étude présentée ici, il a été choisi de définir h_1 comme étant la hauteur réellement initiale, c'est à dire la hauteur mesurée à la fin de l'étape 1. Ainsi, sauf mention contraire, l'ensemble des recouvrances calculées font référence à la hauteur qu'avait l'échantillon en tout début de test.

L'ensemble des valeurs de taux de recouvrance, du tout premier cycle (Etape 2) aux cycles 2, 3 et 4 (Etape 3) est consigné dans le Tableau 9. Une rapide analyse des valeurs montre que les PHUs récupèrent mieux dès le deuxième cycle de contrainte. Ce comportement est typique et a déjà été mentionné dans la littérature.³⁰ Par la suite, s'observe une constance

des taux de récupération au cours de cycles 2, 3 et 4, démontrant la répétabilité de la recouvrance et l'absence d'altération majeure.

Tableau 9. Taux de recouvrance calculés pour chaque cycle de compression/relâche, pour l'ensemble des PHU_{A2-E2}.

PHU	PHU _{A2}	PHU _{B2}	PHU _{C2}	PHU _{D2}	PHU _{E2}
x_{TMAEA} (%)	0	30	50	70	100
R _r Cycle 1 (fin rampe) (%)	95	93	90	87	73
R _r Cycle 1 (après isotherme) (%)	100	99	95	92	77
R _r Cycle 2 (%)	99	96	96	92	75
R _r Cycle 3 (%)	98	96	96	92	73
R _r Cycle 4 (%)	97	96	96	92	73

De la même façon, les taux de fixation pour chacun des cycles, définis par le R_f sont détaillés dans le Tableau 10. Pour les PHU_{A2-B2-C3}, le taux de fixation diminue après le cycle 1, alors que pour le PHU_{D2}, le taux reste constant et, au contraire, augmente au cours des cycles pour le PHU_{E2}. L'évolution des taux de récupération et de fixation en fonction de la fraction en TMAEA sont représentés en Figure 43.

Tableau 10. Taux de fixation calculés pour chaque cycle de compression/relâche, pour l'ensemble des PHU_{A2-E2}.

PHU	PHU _{A2}	PHU _{B2}	PHU _{C2}	PHU _{D2}	PHU _{E2}
x_{TMAEA} (%)	0	30	50	70	100
R _f Cycle 1 (%)	71	74	76	84	86
R _f Cycle 2 (%)	70	73	75	84	94
R _f Cycle 3 (%)	70	73	75	84	87
R _f Cycle 4 (%)	70	72	75	84	88

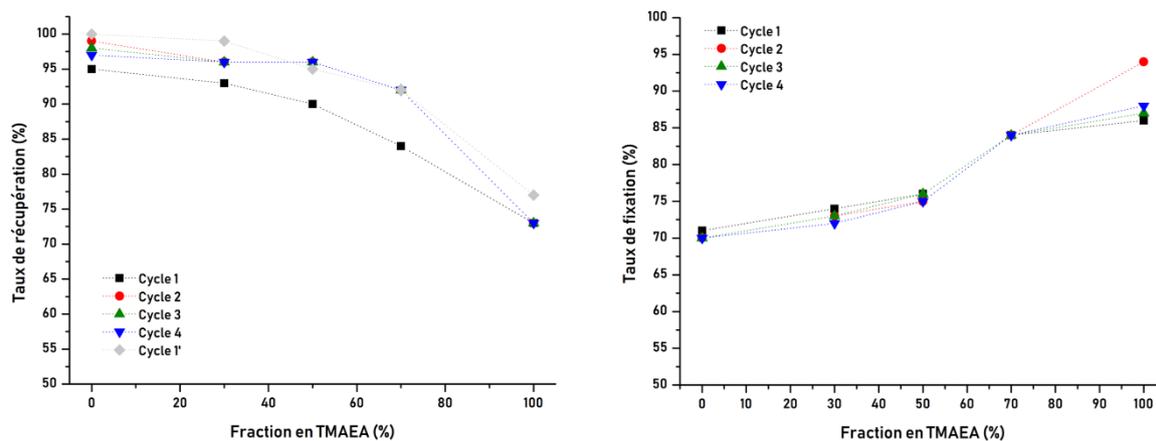


Figure 43. Evolution du taux de récupération (graphe de gauche) et du taux de fixation (graphe de droite) obtenus au cours des 4 cycles de compression pour les PHU_{A2-E2}, représentés en fonction de la fraction en TMAEA.

Les deux graphes illustrent alors parfaitement la tendance précédemment élucidée, à savoir que les PHUs récupèrent la forme initiale d'autant mieux que la fraction en TMAEA est faible. Au contraire, les systèmes maintiennent d'autant mieux la forme temporaire que ce taux en amine secondaire est élevé.

BILAN. Les PHUs récupèrent globalement complètement leur forme initiale à 80 °C, après compression et fixation à 0 °C et ce, d'autant mieux que la fraction en TMAEA est faible, c'est-à-dire que la densité de réticulation est élevée.

Etape 4 : Les matériaux et en particulier les polymères à mémoire de forme, sont largement employés dans des applications biomédicales, comme évoqué dans la partie bibliographique. Or, pour ce type d'application, la température d'intérêt, c'est-à-dire la T_{trans} doit être proche de la température du corps humain, afin que les dispositifs puissent engendrer leur effet au contact de celui-ci. Auparavant, ils sont en général stockés dans des conditions réfrigérées. Ainsi, la quatrième partie du protocole d'analyse a consisté à évaluer la capacité de recouvrance des PHUs à 37 °C, sur deux heures d'intervalle et après déformation et fixation à 0 °C. La Figure 44 représente l'évolution des recouvrances en fonction du temps pour chacun des PHUs.

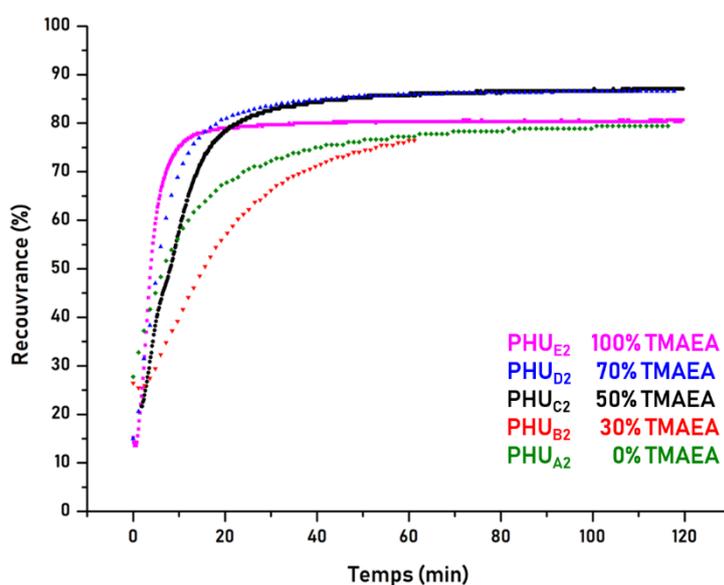


Figure 44. Recouvrance à 37 °C en fonction de temps, après compression à 0 °C des PHUs de la gamme PHU_{A2-E2}

Remarque : Suite à un incident technique, la recouvrance du PHU_{B2} n'a pu être mesurée que jusqu'à 1 h.

Afin de pouvoir quantifier de façon plus précise cette recouvrance ainsi que l'impact de la fraction en triamine secondaire sur celle-ci, les courbes de recouvrance en fonction du temps ont été modélisées par la fonction suivante :

$$y = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + y_0$$

Ainsi les paramètres A , y_0 et le temps de relaxation τ ont pu être calculés pour chacun des polymères. Ces valeurs, ajoutées aux valeurs de recouvrance atteintes au bout d'une heure et de deux heures sont rassemblées dans le Tableau 11. Attention, dans ce cas précis et tenant compte de l'hypothèse concernant une possible altération progressive de la mémoire initiale (en particulier dans le cas du PHU_{E2}) les taux de recouvrance à 37 °C seront calculés par rapport à la hauteur de l'échantillon mesurée en fin d'étape 3.

L'ensemble de ces informations permet de distinguer 3 types de comportement au sein de la gamme de PHUs ; les PHU_{D2} et PHU_{C2} récupèrent moyennement vite leur forme initiale, par contre ce sont eux qui parviennent au taux de récupération le plus élevé, jusqu'à 87 % au bout des deux heures, le PHU_{E2} recouvre sa hauteur initiale à la vitesse la plus rapide (τ le plus faible) mais ne parvient qu'à un taux final de 80 % et les PHU_{A2} et PHU_{B2} eux, non seulement récupèrent très lentement mais eux aussi ne dépassent pas le taux final de 80 %.

Tableau 11. Taux de récupération calculés après 1h et 2h à 37 °C et coefficients A , y_0 et τ calculés *via* la modélisation.

PHU	x_{TMAEA} (%)	R_r^{1h} (%)	R_r^{2h} (%)	A	y_0	τ (s)	T_a (°C)
PHU _{A2}	0	77	80	-57,6	78,5	814	47
PHU _{B2}	30	76	Nd	Nd	Nd	Nd	42
PHU _{C2}	50	86	87	-84,6	86,3	541	37
PHU _{D2}	70	86	86	-88,2	86,0	423	36
PHU _{E2}	100	80	80	-96,4	80,1	204	26

Remarque : à l'instant initial, c'est-à-dire pour $t=0$ s, on a selon l'équation précédente :

$$y = y_0 + A$$

Cette somme, pour l'ensemble des PHUs de la gamme, n'est pas rigoureusement nulle. Le faible écart à zéro résultant s'explique par le fait que, les valeurs de recouvrance sont calculées à partir du h_1 , c'est-à-dire la hauteur atteinte en fin de compression (voir schéma Figure 34) et non pas le h_2 hauteur après 10min passées à 0 °C. En effet, à l'instant où la température est élevée à 37 °C, les polymères peuvent avoir déjà récupérés une faible partie de leur hauteur initiale (défaut de fixation). Ce choix de calcul s'explique simplement par le

fait que, d'une part cette hauteur préalablement récupérée à 0 °C fait partie intégrante de la hauteur qui va être finalement récupérée et, d'autre part, de toute évidence, si cette hauteur a été récupérée à 0 °C, elle l'aurait été également à 37 °C.

Le tracé des temps de relaxation en fonction de la fraction en TMAEA ou encore en fonction de l'écart entre la température d'intérêt (37 °C, T_{37}) et la T_g des polymères (Figure 45) se traduit par une courbe linéaire décroissante. Ce résultat démontre que la relaxation de ces matériaux, et donc la vitesse à laquelle ils vont recouvrer leur forme initiale à une température donnée est totalement dépendante de leur T_g ; plus l'écart entre la T_g du PHU considéré et la température d'intérêt est grand, plus le temps de relaxation est faible et donc plus la cinétique de récupération est rapide. Cependant, cette tendance ne se retrouve pas dans les valeurs finales de taux de récupération. En effet, les meilleurs résultats en termes de taux de récupération (86 % et 87 %) atteints après 2 h à 37 °C sont obtenus pour les PHU_{C2} et PHU_{D2}, ayant respectivement des T_g s de 30 °C et 26 °C, soit des valeurs légèrement en dessous de la T_{37} . Le fait que le PHU_{E2} caractérisé par la T_g la plus basse (20,6 °C, et donc l'écart le plus grand avec la T_{37}) n'ait pu recouvrer de façon plus efficace sa hauteur initiale peut s'expliquer hypothétiquement à nouveau par l'absence de rigidité au sein de ce matériau, liée à la trop faible densité de réticulation. De façon imagée, pour ce dernier système, même si la cinétique de recouvrance est rapide due à l'importante mobilité liée à la présence de points souples grâce à la TMAEA, et au grand écart entre la T_{37} et la T_g de ce polymère, la mémoire de la forme initiale est partiellement effacée en raison du nombre insuffisant de points fixes.

L'objectif de la dernière partie de cette étude sera donc d'améliorer la recouvrance à 37 °C de ces matériaux, à la fois d'un point de vue de la cinétique que du taux final de recouvrance, dans les mêmes conditions expérimentales. Atteindre cet objectif, au vu des conclusions tirées du paragraphe précédent, supposait de diminuer la T_g des systèmes PHUs, afin d'induire un écart à T_{37} plus important, sans toutefois perdre en rigidité dans le matériau, sans quoi la mémoire de la forme initiale sera altérée. Pour ce faire, deux nouvelles gammes de PHUs ont été synthétisées, moyennant cette fois-ci l'emploi d'un autre bisCC, le Seb-bCC-ester. Le premier chapitre de cette thèse a montré que les PHUs synthétisés à partir de ce bis-carbonate étaient caractérisés par des T_g s plus faibles que celles des PHUs synthétisés à partir du DGDC, à diamines équivalentes, apportant en plus un caractère relativement élastique aux matériaux finaux.

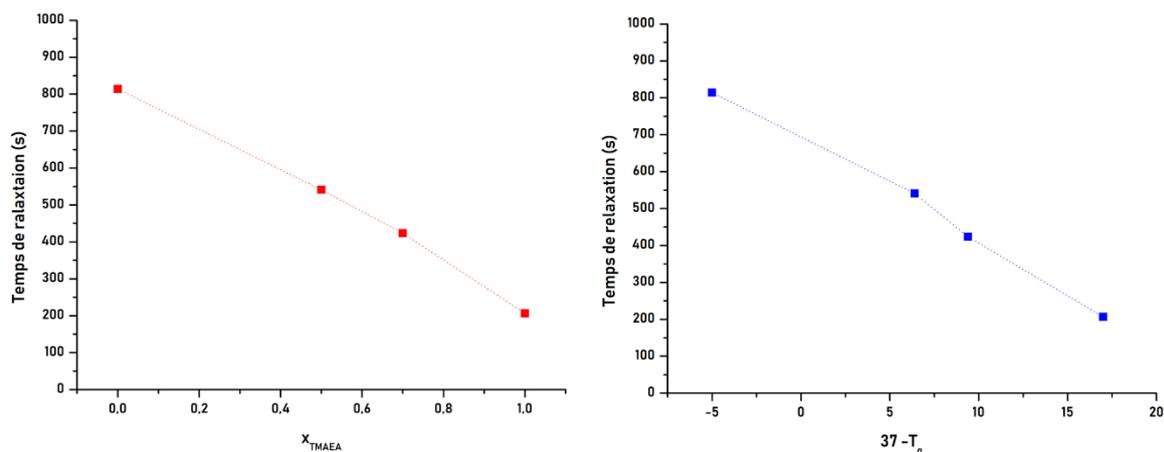


Figure 45. Evolution du temps de relaxation en fonction de la fraction en TMAEA (Gauche). Evolution de temps de relaxation en fonction de $(T_{37}-T_g)$ (Droite)

Etape 5 : Par détermination des taux de fixation à 4 °C ou 20 °C, l'objectif de la dernière partie du protocole de caractérisation de la mémoire de forme a été de quantifier la stabilité des matériaux PHUs dans leur forme temporaire. Ainsi, en appliquant des conditions de stockage réalistes pour des applications biomédicales en termes de température et de durée, les R_f ont pu être déterminés (tableau 12). Les R_f s ont été calculés après 2 h à contrainte relâchée, à la température d'intérêt.

En raison d'un incident technique, cette partie du test n'a pu être effectuée sur le PHU_{B2}.

Tableau 12. Taux de fixation à 20 °C et 4 °C pour les PHU_{A2-E2}

PHU	PHU _{A2}	PHU _{B2}	PHU _{C2}	PHU _{D2}	PHU _{E2}
R_f (20 °C)	73	Nd	78	85	78
R_f (4 °C)	71	Nd	75	84	89

Les taux de fixation calculés dans des conditions simulées de stockage sont comparables à ceux obtenus lors des cycles de contraintes mécaniques, à 0 °C. A nouveau, la forme est d'autant mieux maintenue que la fraction en TMAEA est grande. Toutefois, durant l'étape 5, ces tests de capacité de fixation ont été réalisés sur une durée de 2 h, contre 10 minutes dans les tests des étapes 2 et 3. Par conséquent, ces résultats démontrent que les matériaux PHUs étudiés sont capables de mémoriser de façon relativement stable une forme temporaire, dans des conditions de stockage réalistes et sur des durées intéressantes.

4. Synthèse de deux nouvelles gammes de PHUs

Moyennant l'emploi du Seb-bCC-ester bis-carbonate ou d'un mélange équimolaire DGDC/Seb-bCC-ester, et des deux triamines précédemment utilisées, deux nouvelles gammes de PHUs ont été synthétisées en extrusion réactive, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les PHUs constituant ces gammes seront notés PHU^S_x , ou PHU^{SD}_x , « S » pour Seb-bCC-ester, « SD » pour le mélange DGDC/Seb-bCC-ester et x représentant la fraction en TMAEA.

Les analyses par spectroscopie infrarouge attestent de la formation correcte des structures PHUs ainsi que de la conversion complète en fonctions carbonate (Annexe A4, figure A4.1). Les propriétés thermiques associées à ces matériaux ainsi que la nomenclature adoptée sont rassemblées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Composition, nomenclature et propriété thermiques associées aux PHUs synthétisés à partir du Seb-bCC-ester.

	PHU	X_{DGDC}	$X_{\text{Seb-bCC-ester}}$	X_{TMAEA}	$T_{d5\%}$ (°C)	T_g (°C)
Seb-bCC-ester	PHU^S_0	0	1	0	226	20
	$\text{PHU}^S_{0,5}$	0	1	0,5	231	10
	PHU^S_1	0	1	1	240	4
Seb-bCC-ester/DGDC	PHU^{SD}_0	0,5	0,5	0	222	27
	$\text{PHU}^{\text{SD}}_{0,5}$	0,5	0,5	0,5	220	18
	PHU^{SD}_1	0,5	0,5	1	225	8

De la même façon que pour la gamme principale de PHUs, la T_g décroît linéairement avec la fraction en TMAEA (Figure 46, gauche), aussi bien dans le cas où uniquement le Seb-bCC-ester a été utilisé que dans le cas du mélange avec le DGDC. De plus, à fraction en TMAEA constante, la T_g des matériaux augmente avec la fraction en DGDC (Figure 46, droite).

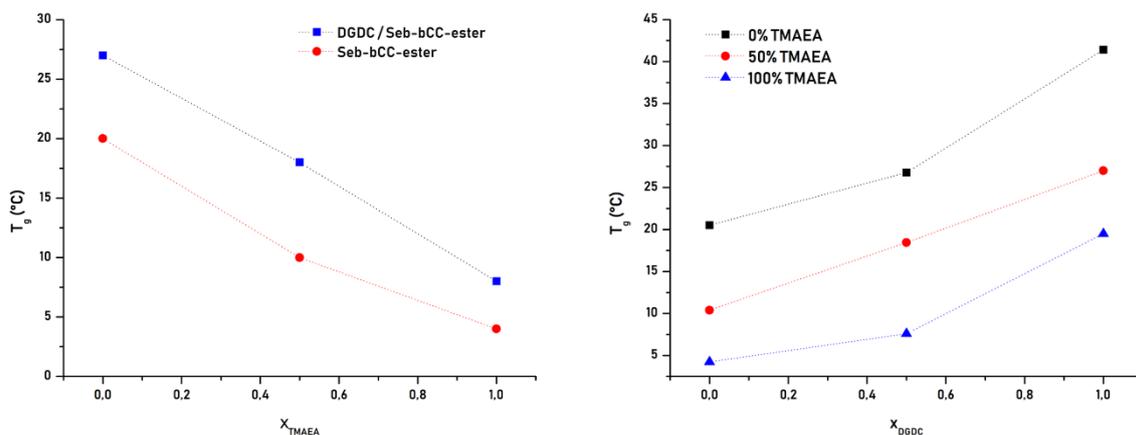


Figure 46. Evolution de la T_g en fonction de la fraction en TMAEA dans le cas des PHUs synthétisés à partir du Seb-bCC-ester et du mélange Seb-bCC-ester/DGDC (gauche). Evolution de la T_g en fonction de la fraction en DGDC, à fraction en TMAEA fixe (0 %, 50 %, 100 %) (droite).

Ces deux observations confirment d'une part que la T_g des systèmes PHUs, à taux de TMAEA constants, peut effectivement être abaissée par l'ajout de Seb-bCC-ester et, que la T_g , caractéristique déterminante dans le comportement en mémoire de forme des matériaux PHUs, peut être modulée de façon simple et précise, balayant une large gamme de valeurs accessibles.

Faute de temps machine et de différents aléas techniques, la quantification de la mémoire de forme n'a pu être réalisée sur l'intégralité des deux gammes, et le protocole a été amputé des étapes 3 et 5. De ce fait, seulement certaines comparaisons significatives avec le PHU^{S₀} sont présentées ci-après.

De la même façon que pour la gamme principale de PHUs, les analyses thermomécaniques dynamiques ont permis d'obtenir le tracé des courbes de modules élastiques (G') et tangente delta pour le PHU considéré ; les graphes sont disponibles en annexe A4, figure A4.2. Les courbes d'évolution de la recouvrance en fonction du temps ont également été modélisées par l'équation décrite précédemment.

Tableau 14. T_g s et temps de relaxation des PHU_{E2}, PHU_{D2} et PHU^{S₀} comparés.

PHU	Seb	DGDC	x_{TMAEA} (%)	T_g (°C)	τ (s)	ve (mol.m ⁻³)
PHU _{E2}	0	1	100	20	204	30
PHU _{D2}	0	1	70	26	423	51
PHU ^{S₀}	1	0	0	20	182	57

La Figure 47 (graphe de gauche) présente l'évolution de la recouvrance à 37 °C dans le cas de deux PHUs de compositions différentes mais des T_g s égales, c'est-à-dire les PHU^{S₀} et PHU_{E2}, qui ont tous les deux des T_g s de 20 °C, mais sont constitués respectivement de 0 % et 100 % de TMAEA. Le bis-carbonate employé est le Seb-bCC-ester dans le premier cas, le DGDC dans le deuxième. Ainsi, l'allure des courbes démontre que les cinétiques de récupération de forme sont relativement proches, comme en attestent les temps de relaxation (128 s et 204 s respectivement). Toutefois, les taux maximaux de recouvrance de forme atteints au bout de 1 h à 37 °C sont légèrement différents ; 80 % dans le cas du PHU_{E2} contre 85 % dans le cas du PHU^{S₀} soit dans le cas où 100 % de la triamine est la TAEA. En reprenant l'image des filets, le plateau le plus haut est atteint dans le cas des mailles les plus étroites, c'est-à-dire dans le cas où la densité de réticulation est la plus importante et donc dans la 'configuration' où la mémoire de forme est moins altérée. En outre, la comparaison des recouvrances dans les cas des PHU_{D2} et PHU^{S₀} où les densités de réticulation sont très proches (51 et 57 mol.m⁻³ respectivement), mais les T_g s sont différentes (26 °C et 20 °C

respectivement) est présentée dans le graphe de droite de la Figure 47. Les 2 PHUs atteignent le même plateau final (85 %) mais moyennant des cinétiques différentes, comme en attestent les temps de relaxation (423 s contre 182 s respectivement).

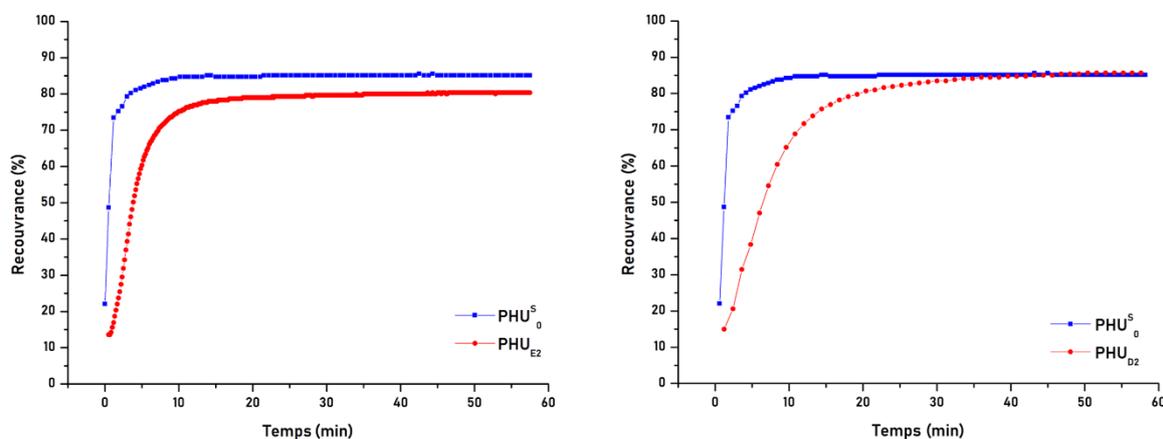


Figure 47. Evolution des recouvrances à 37 °C à T_g s égales (20 °C) ; cas des PHU^S₀ et PHU_{E2} (gauche). Evolution des recouvrances à densités de réticulation proches (51 et 57 mol.m⁻³) ; cas des PHU^S₀ et PHU_{D2} (droite).

En résumé, les tests de recouvrance à la température du corps humain démontrent, dans le cas précis où la T_g des systèmes étudiés est inférieure à 37 °C, deux tendances. D'une part, l'écart entre la T_g des PHUs et T_{37} semble gouverner la cinétique à laquelle s'effectue la récupération et, d'autre part, le taux de recouvrance maximal est lui régi par la fraction en TMAEA, c'est-à-dire par la densité de réticulation (nombre de verrous dans le réseau). En effet, si la cinétique de récupération à 37 °C a pu être augmentée avec les PHUs synthétisés à partir du biscarbonate Seb-bCC-ester, les maximums de récupération atteints que ce soit avec les PHUs de la gamme principale ou avec ceux de la deuxième série demeurent comparables (85 % et 87 %).

Même si ces résultats sont déjà encourageants, il faudrait envisager une modification de la structure de ces matériaux qui permette peut-être de diminuer encore la masse molaire entre nœuds de réticulation pour espérer une récupération complète. Il serait possible d'envisager par exemple, l'introduction d'une triamine ayant une chaîne plus courte.

Finalement, afin de pouvoir conclure sur la possibilité d'utilisation de tels matériaux dans une application biomédicale, il conviendrait d'effectuer des tests de récupération de forme non seulement à 37 °C, mais aussi dans un milieu proche de l'environnement physiologique ou au moins dans de l'eau, comme explicité dans la littérature.²⁰ De plus, les tests de gonflement dans l'eau présentés au début de ce chapitre ont montré une capacité de dégradation de ces matériaux dans ce milieu sur des durées allant de 1 à 5 mois, périodes relativement cohérentes pour envisager la biodégradabilité d'un implant ou autre dispositif médical.

IV. Perspective : vers des réseaux recyclables

Les 3 parties précédentes ont démontré la possibilité de synthétiser des réseaux PHUs en moins d'une heure et en extrusion réactive. Moyennant des temps de recuit inférieurs à 4 h, les systèmes ont atteint une réticulation complète et des T_g s allant de 20 à 42 °C. Les polymères ainsi synthétisés présentent la capacité d'être à mémoire de forme, une propriété pour laquelle la T_g joue le rôle de température de transition. La recouvrance de forme est quasi-totale pour la majorité des PHUs à 80 °C mais atteint un maximum autour de 85 % à 37 °C. Ces derniers résultats, combinés à la dégradabilité de ces matériaux en milieu aqueux font de ces systèmes des candidats potentiels pour une éventuelle application biomédicale. Finalement, il nous a semblé pertinent d'évaluer, en toute fin de thèse, la capacité de ces matériaux à être remis en forme.

1. Le concept de vitrimère : rappels

Pour rappel un polymère de type thermodurcissable qui peut être remis en forme est appelé « vitrimère ». Les vitrimères sont des réseaux capables de subir des réactions d'échanges dites « associatives » et non « dissociatives ». Une réaction d'échange est associative si lorsqu'une liaison est rompue, une nouvelle est simultanément créée, n'entraînant ainsi aucune dépolymérisation, et de fait assure la constance des propriétés de résistance mécanique et chimique au cours du temps. Cette propriété a été mise en évidence pour la première fois par Montarnal *et al.*⁴⁴ En général, la remise en forme d'un tel matériau s'effectue à très haute température, sous pression, et nécessite souvent plusieurs heures. De plus, elle peut aussi inclure ou non la présence d'un catalyseur placé dans le réseau. Pour les PHUs, le mécanisme principal d'échange rendant possible cette relaxation est la transcarbamylation (principe rappelé en Figure 48) et s'opère via l'attaque nucléophile des groupements hydroxyle sur le lien carbamate. Fortman *et al.* ont ainsi montré que ce mécanisme est activé mécaniquement, sous l'action de pressions élevées.⁴⁵ Cette propriété est relativement peu répandue dans les systèmes PUs simples car ceux-ci sont seulement sujets à une réaction dissociative, à savoir la décomposition en isocyanate et alcool qui se produit généralement au-dessus de 200 °C et est, de fait, accompagnée par des réactions secondaires.

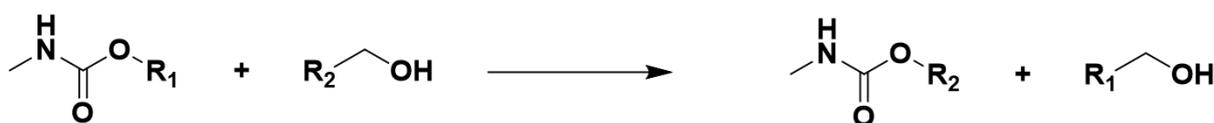


Figure 48. Bilan général de la réaction de transcarbamylation.

2. Protocole de remise en forme

Dans l'objectif d'évaluer la capacité des réseaux PHUs à être remis en forme, un PHU contenant un ratio 50 %/50 % des deux triamines a été synthétisé en extrusion réactive et recuit suivant le protocole optimisé présenté dans la partie B. Ce PHU sera noté PHU₁₀ et possède par conséquent les mêmes caractéristiques que le PHU_{C2} précédemment étudié. Un échantillon de forme parallélépipédique de dimension 5*20*1 mm est découpé dans le barreau récupéré du canal de recirculation de l'extrudeuse.

Cet échantillon a été analysé par DMA (mode traction), afin d'obtenir l'évolution des valeurs de modules élastique et de perte en fonction de la température. Ce premier cycle d'analyse thermomécanique dynamique sera dénommé « initial ». Par la suite, le barreau de PHU₁₀ est découpé en petits morceaux triangulaires, comme illustré dans les photographies présentées Figure 50. Afin de procéder à la remise en forme de ce matériau, un premier test est effectué en plaçant les morceaux d'échantillon dans un moule en aluminium creux de profondeur 1 mm. Disposé entre deux plaques de téflon, le moule est ensuite placé sous une presse à 100 °C, sous 50 bars et ce pendant 40 min.

Par la suite, un nouveau test est effectué, utilisant le même protocole et le même moule mais cette fois-ci à 150 °C. Cette température a été choisie par rapport aux conditions mentionnées dans la littérature, à savoir en général des températures comprises entre 140 °C et 180 °C (voir chapitre bibliographique).

3. Résultats

Concernant le tout premier test effectué à 100 °C, après 40 min l'échantillon est récupéré complètement dégradé et sous un aspect de type « éponge », comme l'illustre la photographie en Figure 49.

Visiblement, les conditions de température 100 °C/50 bars/40 min n'ont pas permis de récupérer un matériau similaire au barreau initial.

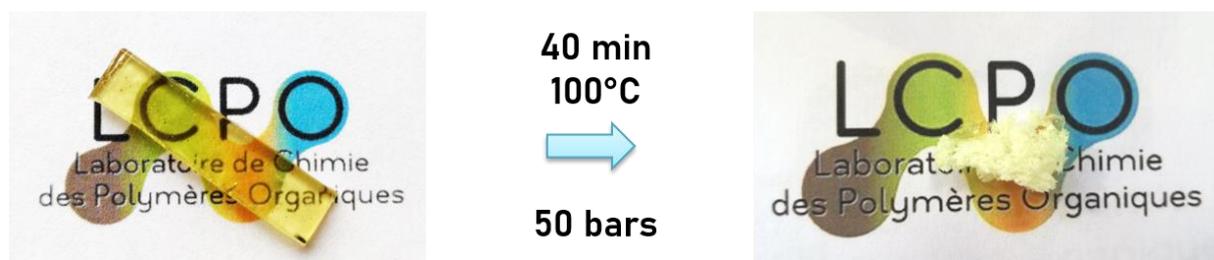


Figure 49. Première tentative de remise en forme d'un barreau de PHU₁₀. Photographie de l'échantillon avant (gauche) et après 40min passée à 100 °C et sous 50 bars de pression (droite).

Toutefois, le second essai réalisé à 150 °C et sous 60 bars de pression a permis d'obtenir un tout autre résultat, comme illustré Figure 50.



Figure 50. Illustration du protocole de remise en forme d'un barreau de PHU₁₀ par découpage et réassemblage à la presse sous 150 °C pendant 30 min.

La Figure 51 rassemble les graphes représentant l'évolution du module élastique et de tangente delta par analyse DMA, à la fois pour l'échantillon initial et pour les barreaux reformés après chacun des 3 cycles de remise en forme. Ainsi, les courbes démontrent que pour l'ensemble des cycles, la courbe décrivant l'évolution de la tangente delta demeure sous la forme d'un pic simple et relativement étroit, témoignant de l'homogénéité des matériaux (réticulation homogène des réseaux).

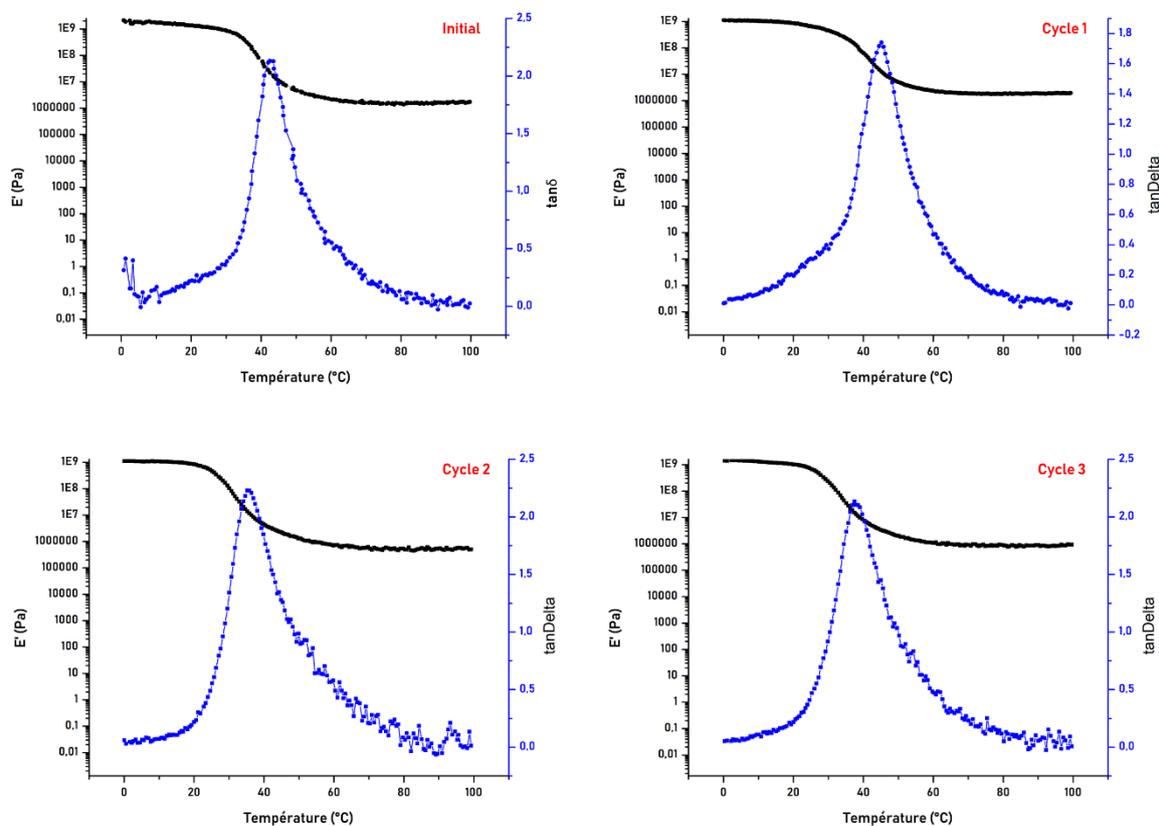


Figure 51. Evolutions du module élastique et de tangente delta en fonction de la température obtenues pour le PHU₁₀ initialement ainsi qu'après les 3 cycles de remise en forme.

Par ailleurs, la superposition des évolutions des modules élastiques obtenus pour chacun des cycles présentés en Figure 52 montre que globalement, le PHU₁₀ conserve une bonne tenue mécanique au cours des différents cycles de destruction/remise en forme. Cependant, si le module élastique semble avoir légèrement augmenté entre l'échantillon initial et le premier cycle ($1,7 \cdot 10^6$ Pa et $1,9 \cdot 10^6$ Pa respectivement), celui-ci, au contraire, a diminué après les cycles 2 et 3 ($5,7 \cdot 10^5$ Pa et $9,3 \cdot 10^5$ Pa respectivement), démontrant ainsi une faible chute des propriétés mécaniques au cours des cycles. Cette tendance est confirmée par la comparaison des courbes de tangente delta, qui indiquent que la T_α s'effectue légèrement plus tôt dans le cas des cycles 2 et 3 ($38,7$ °C et $39,2$ °C respectivement) contre $42,5$ °C pour l'échantillon initial et 47 °C après le premier cycle. Une hypothèse probable pour expliquer ce phénomène peut être que le temps laissé au matériau pour relaxer n'a pas été suffisant ; il aurait fallu laisser le polymère plus de 30 min sous la presse. En effet, en général les auteurs effectuent la relaxation sous contrainte mécanique pendant une durée minimale de $3 \tau^*$, c'est à dire trois fois le temps de relaxation caractéristique. Ce temps est déterminé dans un test de relaxation de contrainte lorsque $G/G_0 = e^{-1}$.

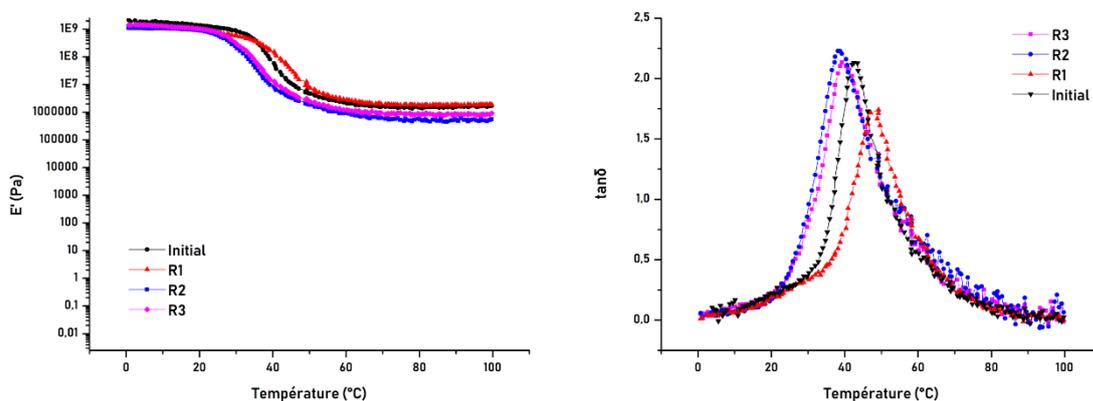


Figure 52. Superposition des évolutions des modules élastiques en fonction de la température pour le PHU₁₀, initialement ainsi qu'après chaque remise en forme.

Les spectres infra-rouge du PHU initial, du PHU à l'allure éponge » obtenu après 40 min à 100 °C ainsi que du matériau après remise en forme sont comparés Figure 53. L'allure des spectres confirme que la structure du matériau est conservée au travers des étapes de remise en forme. En outre, les bandes correspondant aux fonctions carbonates cycliques (1790 cm^{-1}) ainsi qu'à la fonction Isocyanate (2300 cm^{-1}) ne sont pas visibles, confirmant que le procédé n'induit pas de dépolymérisation. Finalement, dans l'objectif de confirmer que le mécanisme chimique qui permet la remise en forme de ces matériaux est bien la transcarbamylation et non une dépolymérisation ou autre réaction de dégradation, des tests de gonflements / solubilisation ont été effectués dans l'alcool benzylique. En effet,

l'étude précédente a montré que dans le cas de solvants non réactifs comme le THF ou le toluène, aucun gonflement ni solubilisation n'ont été constaté sur les PHUs. Toutefois, dans le cas de l'alcool benzylique à 90 °C, comme le prouvent les photographies en Figure 54 après 4 h et environ 24 h respectivement, les PHU_{E2} et PHU_{A2} se sont complètement dissout dans le solvant réactif. A l'instar de la conclusion tirée par Fortman *et al.*⁴⁵ il est ainsi possible d'affirmer ici que la transcarbamoxylation est le mécanisme réactionnel dominant pour expliquer la reprocessabilité des réseaux.

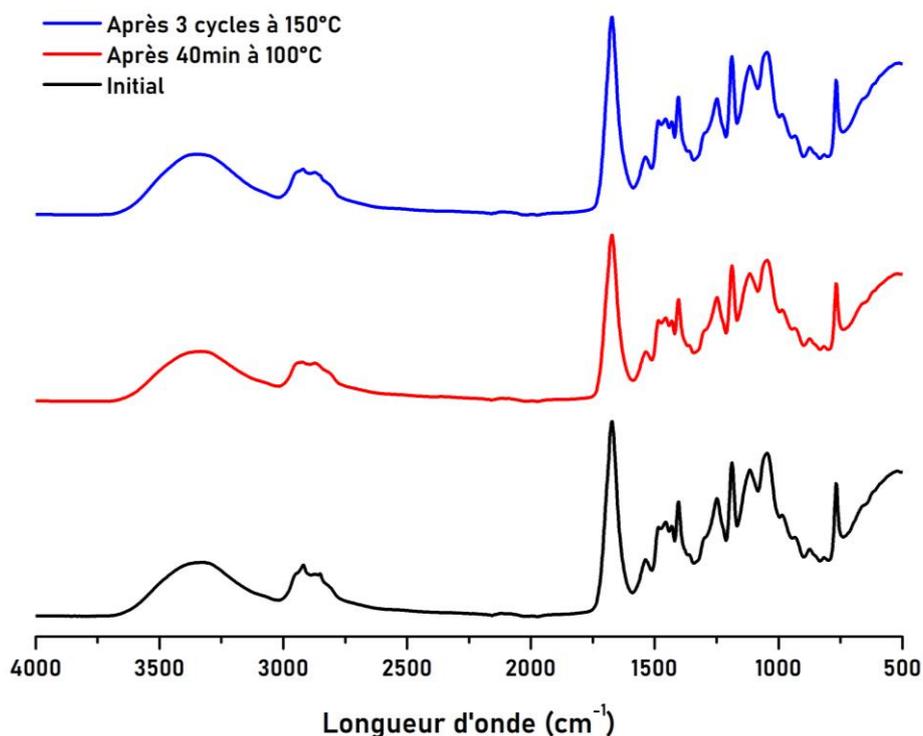


Figure 53. Superposition des spectres infrarouge du PHU₁₀ initial (noir) après 40min à 100 °C et 50 bars (rouge) et après remise en forme (bleu).

Ces tests de remise en forme, effectués en toute fin de thèse, ne sont qu'une ébauche à la mise en évidence de la caractérisation de cette habilité, et le procédé n'a pu être optimisé ni testé sur d'autres PHUs, de composition en triamines différentes. Néanmoins, ces premiers essais de remise en forme de matériaux PHUs à mémoire de forme et synthétisés par extrusion réactive sont encourageants même si les conditions opératoires restent encore à optimiser. Finalement ces derniers travaux ouvrent des perspectives intéressantes permettant d'envisager une valorisation possible de ces systèmes PHUs.

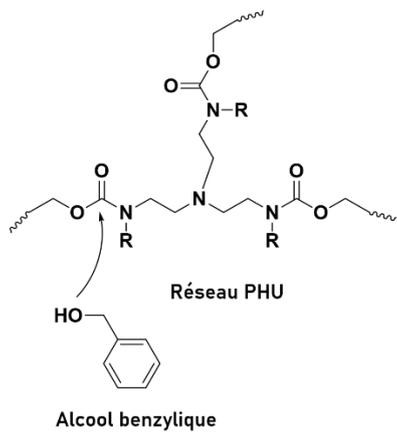


Figure 54. Réaction de transcarbamoylation dans le cas des réseaux PHUs et de l'alcool benzylique. Photographies des flacons contenant les PHU_{E2} et PHU_{A2} dissout après respectivement 4 h et 24 h dans l'alcool benzylique à 90 °C.

CONCLUSION

Une série principale de PHUs constitués de différents ratios de deux triamines de structures analogues mais de réactivité différente (une primaire et une secondaire) a été synthétisée en extrusion réactive. La combinaison des deux triamines a permis d'augmenter la cinétique globale de réticulation, facilitant le contrôle de la polymérisation et l'obtention de matériaux homogènes, directement récupérable sous la forme de barreaux formés dans le canal de recirculation. Si aucun gonflement n'est observé sur ces matériaux même après 70 jours dans le THF, des taux de gonflement conséquents ont été obtenus dans l'eau. De plus, ces PHUs s'avèrent hydrolysables après plusieurs mois et donc dégradables, caractéristique qui peut être avantageusement mise à profit pour de nombreuses applications. Sans avoir initialement été synthétisés dans cet objectif, les matériaux ont montré la capacité d'être à mémoire de forme, propriété pour laquelle la T_g joue le rôle de température de transition. En effet, chauffés à $T > T_g$, les matériaux peuvent être contraints mécaniquement d'adopter une nouvelle conformation, qui peut être fixée par refroidissement à $T < T_g$. Par la suite, la re-augmentation de la température redonne de la mobilité aux chaînes, permettant au matériau de récupérer sa forme initiale qu'il a « gardé en mémoire ». Si la récupération et la mémoire de cette forme est quasi complète à 80 °C, elle atteint une valeur maximale de 87 % à 37 °C, température d'intérêt pour des applications biomédicales. Par ailleurs, la tentative de synthétiser de nouveau PHUs moyennant l'emploi du Seb-bCC-ester, un bis carbonate ester, n'a pas permis d'augmenter ce taux de récupération à 37 °C. Toutefois, les résultats obtenus ont permis de comprendre que si l'écart entre la T_{37} et la T_g des polymères semble gouverner la cinétique de récupération, la mémoire de la forme initiale, et donc le taux de récupération final, est régi par l'architecture du réseau. Néanmoins, cette capacité de récupération de forme à 37 °C combinée à la dégradabilité dans l'eau de ces systèmes, en fait des candidats potentiels pour des applications dans le domaine biomédical.

Finalement, la capacité de ces matériaux à être remis en forme à haute température et sous pression, malgré leur caractère réticulé, a été évaluée. A titre d'exemple un PHU a pu être détruit et remis en forme successivement 3 fois, à 150 °C, sous 60 bars et 30 min.

RÉFÉRENCES

1. Camara, F. *et al.* Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Eur. Polym. J.* 55, 17–26 (2014).
2. Pilate, F., Toncheva, A., Dubois, P. & Raquez, J. M. Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world. *Eur. Polym. J.* 80, 268–294 (2016).
3. Schimpf, V., Heck, B., Reiter, G. & Mülhaupt, R. Triple-Shape Memory Materials via Thermoresponsive Behavior of Nanocrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* 50, 3598–3606 (2017).
4. Garces, I. T., Aslanzadeh, S., Boluk, Y. & Ayranci, C. Effect of moisture on shape memory polyurethane polymers for extrusion-based additive manufacturing. *Materials (Basel)*. 12, (2019).
5. Juan V. Cauich-Rodríguez, Lerma H. Chan-Chan, F. H.-S. and J. M. C.-U. Degradation of Polyurethanes for Cardiovascular Applications. *Intech i*, 13 (2016).
6. P.Y. Le Gaca, D. Choqueusea, D. M. Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions. *Archimer* 32, 1588–1593 (2013).
7. Shang, J., Le, X., Zhang, J., Chen, T. & Theato, P. Trends in polymeric shape memory hydrogels and hydrogel actuators. *Polym. Chem.* 10, 1036–1055 (2019).
8. Guénin, G. Alliages à mémoire de forme Alliages à mémoire de forme. *Tech. l'ingénieur* 33, 1–14 (1996).
9. Behl, M. & Lendlein, A. Shape-memory polymers. *Mater. Today* 10, 20–28 (2007).
10. Hubbard, A. M. *et al.* Shrink Films Get a Grip. *ACS Appl. Polym. Mater.* 1, 1088–1095 (2019).
11. Santo, L., Quadrini, F., Accettura, A. & Villadei, W. Shape memory composites for self-deployable structures in aerospace applications. *Procedia Eng.* 88, 42–47 (2014).
12. Liu, Y., Du, H., Liu, L. & Leng, J. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: A review. *Smart Mater. Struct.* 23, (2014).
13. Hu, J., Meng, H., Li, G. & Ibekwe, S. I. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Mater. Struct.* 21, (2012).
14. Gök, M. O., Bilir, M. Z. & Gürcüm, B. H. Shape-Memory Applications in Textile Design. *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 195, 2160–2169 (2015).
15. Lu, H., Yu, K., Liu, Y. & Leng, J. Sensing and actuating capabilities of a shape memory polymer composite integrated with hybrid filler. *Smart Mater. Struct.* 19, (2010).
16. Ware, T. *et al.* Three-dimensional flexible electronics enabled by shape memory polymer substrates for responsive neural interfaces. *Macromol. Mater. Eng.* 297, 1193–1202 (2012).
17. Small IV, W., Singhal, P., Wilson, T. S. & Maitland, D. J. Biomedical applications of thermally activated shape memory polymers. *J. Mater. Chem.* 20, 3356–3366 (2010).
18. Salani, R., Cohn, D. E. & Fowler, J. M. Minimally invasive surgery. *Surg. Ovarian Cancer Princ. Pract.* 235–249 (2010).

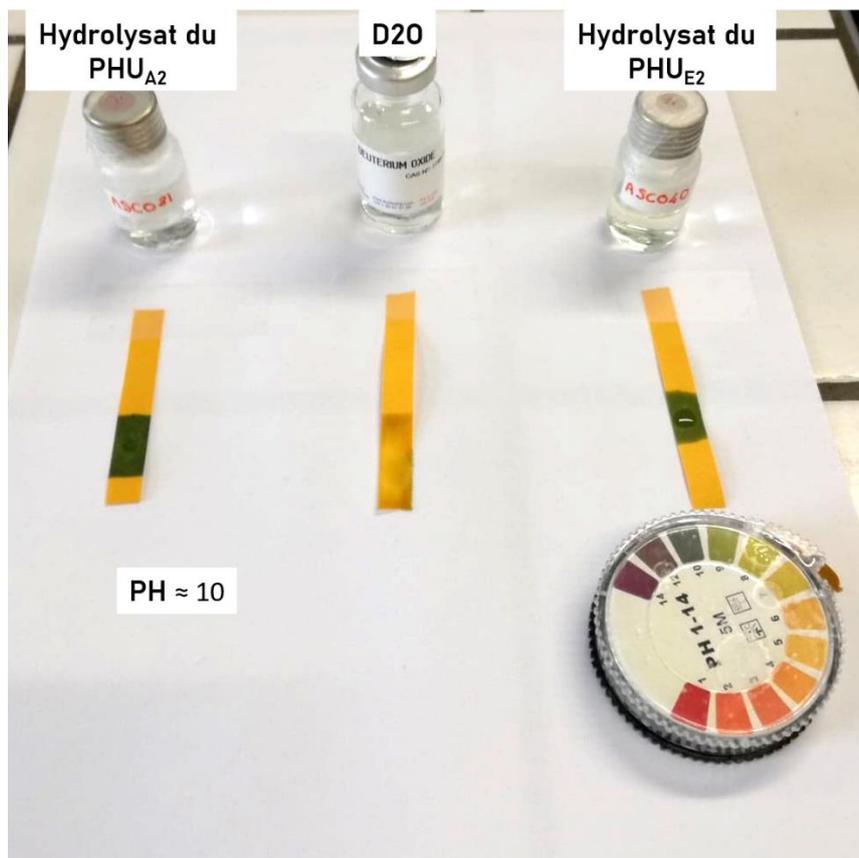
19. Lendlein, A. Shape-memory polymers. *Angew. Chemie Int.* 41, 2034–2057 (2002).
20. Chien, Y. C., Chuang, W. T., Jeng, U. S. & Hsu, S. H. Preparation, Characterization, and Mechanism for Biodegradable and Biocompatible Polyurethane Shape Memory Elastomers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 5419–5429 (2017).
21. Samuel, C., Barrau, S., Lefebvre, J. M., Raquez, J. M. & Dubois, P. Designing multiple-shape memory polymers with miscible polymer blends: Evidence and origins of a triple-shape memory effect for miscible PLLA/PMMA blends. *Macromolecules* 47, 6791–6803 (2014).
22. Molavi, F. K., Ghasemi, I., Messori, M. & Esfandeh, M. Design and Characterization of Novel Potentially Biodegradable Triple-Shape Memory Polymers Based on Immiscible Poly(l-lactide)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends. *J. Polym. Environ.* 27, 632–642 (2019).
23. Wang, Q. *et al.* Macroscopic and microscopic shape memory effects of block copolymers prepared via ATRP. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1–5 (2019). doi:10.1002/pola.29435
24. Yang, X. *et al.* Triple shape memory effect of star-shaped polyurethane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 6545–6554 (2014).
25. Wang, W., Ping, P., Chen, X. & Jing, X. Polylactide-based polyurethane and its shape-memory behavior. *Eur. Polym. J.* 42, 1240–1249 (2006).
26. Li, J., Kan, Q., Chen, K., Liang, Z. & Kang, G. In situ observation on rate-dependent strain localization of thermo-induced shape memory polyurethane. *Polymers (Basel)*. 11, (2019).
27. Wang, Y., Pan, Y., Zheng, Z. & Ding, X. Reprocessable and Multiple Shape Memory Thermosets with Reconfigurability. *Macromol. Rapid Commun.* 40, 1–7 (2019).
28. Wang, Y. J., Jeng, U. S. & Hsu, S. H. Biodegradable Water-Based Polyurethane Shape Memory Elastomers for Bone Tissue Engineering. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 4, 1397–1406 (2018).
29. Zhang, C., Hu, J., Li, X., Wu, Y. & Han, J. Hydrogen-bonding interactions in hard segments of shape memory polyurethane: Toluene diisocyanates and 1,6-hexamethylene diisocyanate. A theoretical and comparative study. *J. Phys. Chem. A* 118, 12241–12255 (2014).
30. Gu, L., Cui, B., Wu, Q. Y. & Yu, H. Bio-based polyurethanes with shape memory behavior at body temperature: Effect of different chain extenders. *RSC Adv.* 6, 17888–17895 (2016).
31. Shuai, L. *et al.* Biodegradable body temperature-responsive shape memory polyurethanes with self-healing behavior. *Polym. Eng. Sci.* 59, E310–E316 (2019).
32. Paridah, M. . *et al.* Polyurethane: A Shape Memory Polymer (SMP). *Intech i*, 13 (2016).
33. Hu, J. *et al.* Revealing the morphological architecture of a shape memory polyurethane by simulation. *Sci. Rep.* 6, 1–9 (2016).
34. Kim, K. & Lee, S. Y. polyurethanes having shape memory effects. 37, 13 (2003).
35. Li, S. *et al.* Self-Healing Polycarbonate-Based Polyurethane with Shape Memory Behavior. *Macromol. Res.* 649–656 (2019).
36. Yan, P. *et al.* Multifunctional polyurethane-vitrimers completely based on transcarbamoylation of carbamates: Thermally-induced dual-shape memory effect and self-welding. *RSC Adv.* 7, 26858–26866 (2017).

37. Ji, F. L., Hu, J. L., Li, T. C. & Wong, Y. W. Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes. Part I: With crystalline reversible phase. *Polymer (Guildf)*. 48, 5133–5145 (2007).
38. Chen, W. *et al.* Shape-memory and self-healing polyurethanes based on cyclic poly(ϵ -caprolactone). *Polym. Chem.* 7, 6789–6797 (2016).
39. Wang, C., Wang, H., Zou, F., Chen, S. & Wang, Y. Development of polyhydroxyalkanoate-based polyurethane with water-thermal response shape-memory behavior as new 3D elastomers scaffolds. *Polymers (Basel)*. 11, (2019).
40. Chalissery, D., Pretsch, T., Staub, S. & Andrä, H. Additive manufacturing of information carriers based on shape memory polyester urethane. *Polymers (Basel)*. 11, 1–20 (2019).
41. Zheng, N., Fang, Z., Zou, W., Zhao, Q. & Xie, T. Thermoset Shape-Memory Polyurethane with Intrinsic Plasticity Enabled by Transcarbamoylation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55, 11421–11425 (2016).
42. Fu, S., Zhu, J. & Chen, S. Tunable Shape Memory Polyurethane Networks Cross-Linked by 1,3,5,7-Tetrahydroxyadamantane. *Macromol. Res.* 22–24 (2018).
43. Espuche, E., Galy, J., Gérard, J. -F, Pascault, J. -P & Sautereau, H. Influence of crosslink density and chain flexibility on mechanical properties of model epoxy networks. *Macromol. Symp.* 93, 107–115 (1995).
44. Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F. & Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from. *Science* 334, 965–968 (2011).
45. Fortman, D. J., Brutman, J. P., Cramer, C. J., Hillmyer, M. A. & Dichtel, W. R. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 14019–14022 (2015).

ANNEXES

Annexe A1. Mise en évidence visuelle de la propriété de mémoire de forme**Tableau A1.1** Temps au blocage de l'extrudeuse, temps de cuisson et temps totaux de réaction pour la série de PHU_{A1-E1}.

PHU	A1	B1	C1	D1	E1
Temps avant blocage (min)	5,5	8,5	15	23	45
Temps de post-cuisson (min)	185	186	176	195	216
Temps total de réaction (min)	190	194	191	218	261

Annexe A2. Etude de la dissolution des matériaux PHUs dans l'eau.**Figure A2.1.** Evaluation du pH des solutions de D₂O contenant les PHU_{A2} et PHU_{E2} hydrolysés

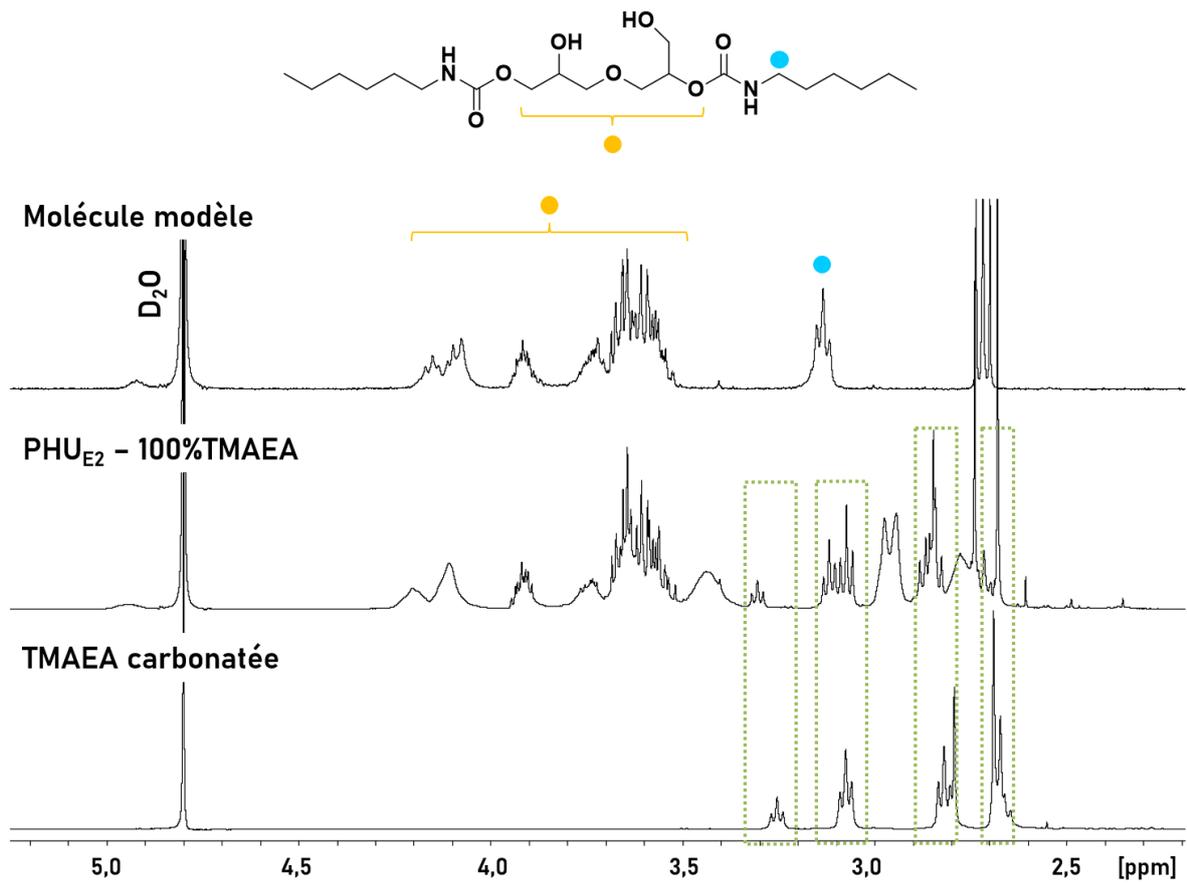


Figure A2.2. Superposition des spectres RMN ^1H de l'hydrolysate du PHU_{E2} (milieu), de la TMAEA carbonatée (bas) ainsi que de la molécule modèle (haut), dans le D_2O à 25 °C. Zoom entre 2,0 et 5,2 ppm.

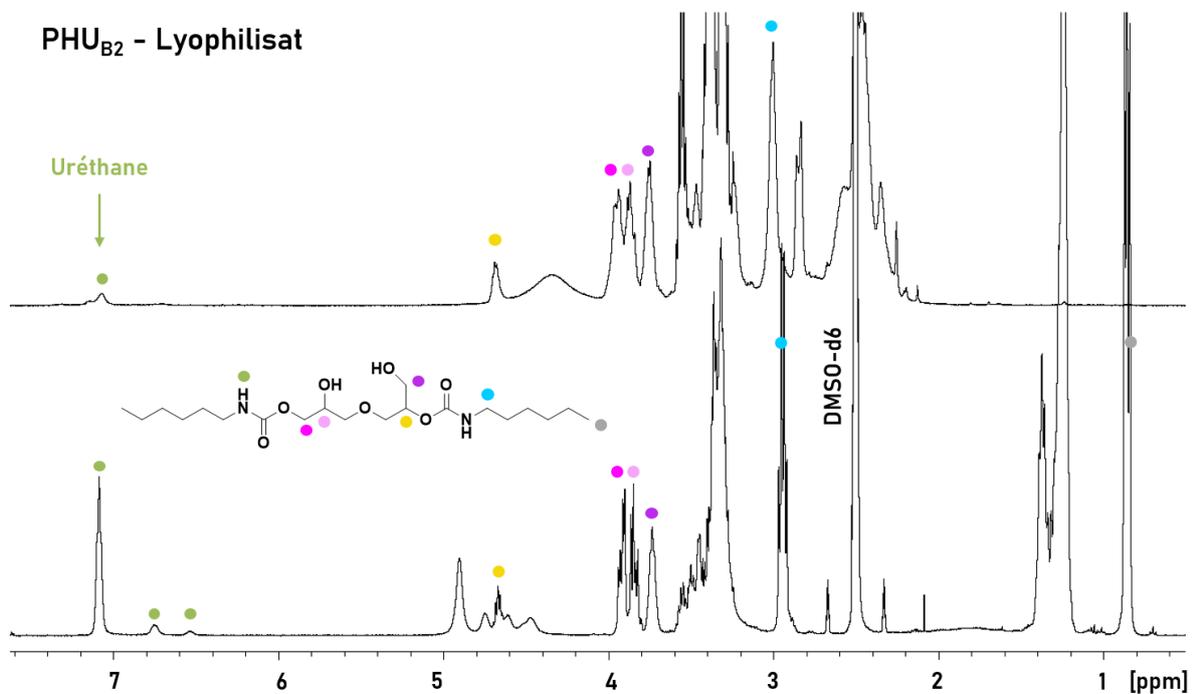


Figure A2.3. Comparaison du spectre RMN ^1H dans le DMSO-d_6 de l'hydrolysate du PHUB₂ (haut) avec celui de la molécule modèle également dans le DMSO-d_6 (bas), 25 °C. Les points de couleurs sur le spectre de l'hydrolysate visent en pointer les signaux similaires avec ceux de la molécule modèle.

Annexe A3. Mise en évidence qualitative de la propriété de mémoire de forme.

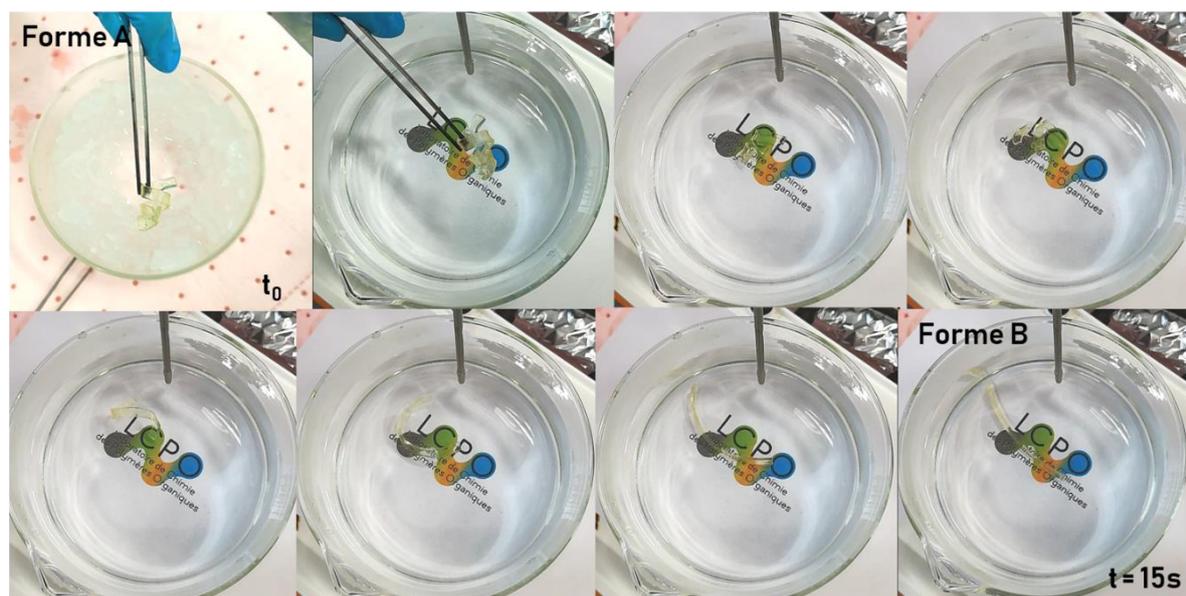


Figure A3.1. Mise en évidence de la propriété de mémoire de forme. Un échantillon sous forme de barreau plat d'un PHU de composition en triamine 50/50 est chauffé au-dessus de sa T_g ($30\text{ }^\circ\text{C}$), contraint mécaniquement d'adopter une configuration de type tourbillon, puis cette forme est figée en plongeant le PHU dans un bain de glace. Après quelques minutes, le PHU est récupéré et plongé dans un bain d'eau chaude (environ $50\text{ }^\circ\text{C}$) et, spontanément, le matériau récupère sa forme initiale plane en moins de 15 secondes.

Annexe A4. Caractérisation des PHUs synthétisés à partir du Seb-bCC-ester.

a. Spectres IRTF des PHU_{0-1}^S et PHU_{0-1}^{SD}

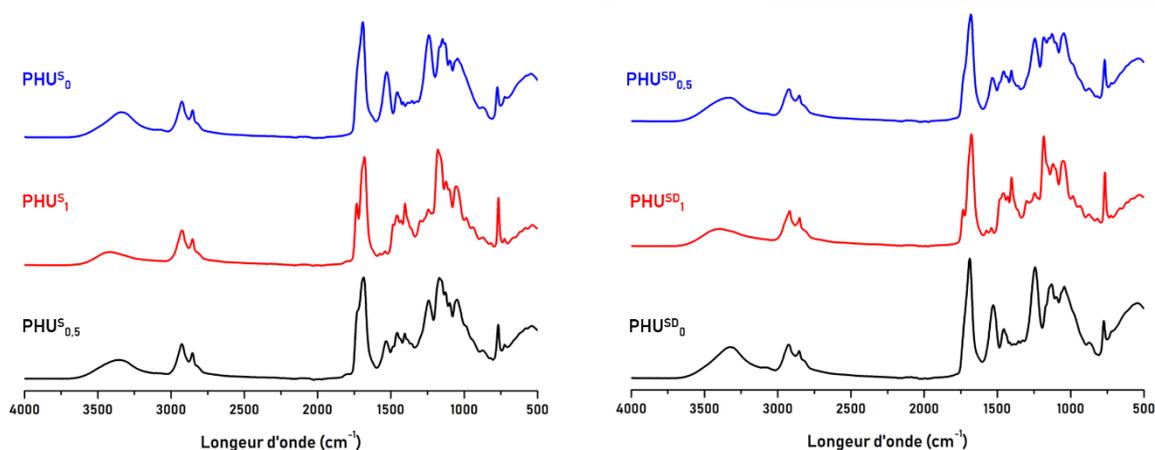


Figure A4.1. Superposition des spectres IRTF des PHU_{0-1}^S (Gauche) et PHU_{0-1}^{SD} (Droite).

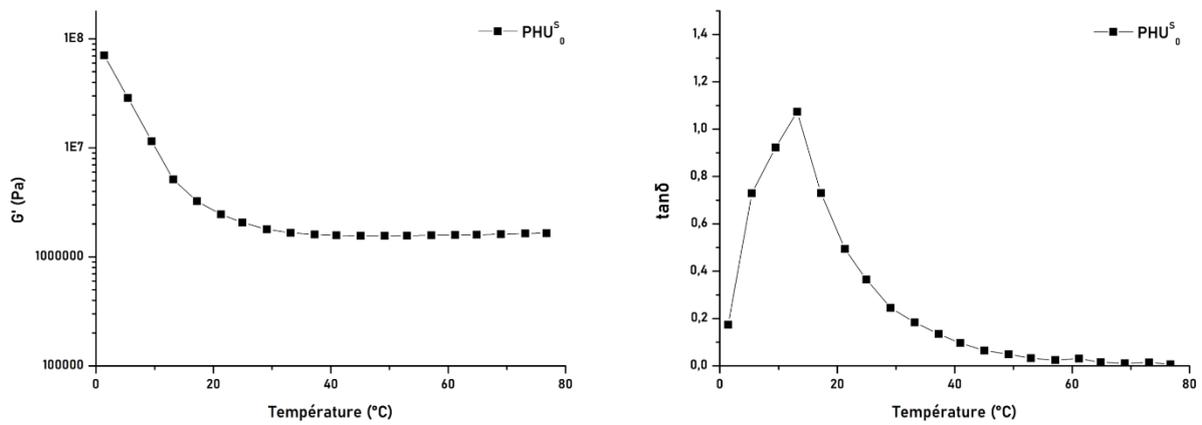
b. Caractérisation thermomécanique des PHU^{S}_0 et PHU^{SD}_0 

Figure A4.2. Modules élastiques (G' , Gauche) et tangente delta (Droite) en fonction de la température pour le PHU^{S}_0 obtenus dans l'étape 2 du cycle de caractérisation de la mémoire de forme.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces travaux de thèse font suite à une succession d'études concernant la synthèse de PHUs, menées au LCPO et, en particulier la thèse d'Océane Lamarzelle, qui portait sur l'activation chimique de carbonates cycliques et la synthèse d'amines bio-sourcées. Les résultats obtenus et conclusions tirées de ces travaux avaient permis de dégager trois perspectives majeures de développement des systèmes PHUs : la synthèse de catalyseurs spécifiques (à l'instar du DBTL pour les polyuréthanes), l'optimisation du procédé de polymérisation évitant l'utilisation de solvant et enfin, l'élaboration de matériaux PHUs à haute valeur ajoutée et présentant des propriétés originales.

Par ailleurs, l'étude bibliographique réalisée sur l'ensemble des travaux concernant les PHUs et en particulier certaines publications récentes, ont également permis d'identifier de façon précise les limitations inhérentes à la synthèse des PHUs empêchant leur développement à l'échelle industrielle. En effet, les PHUs obtenus présentent, dans la plupart des cas, des masses molaires insuffisantes pour atteindre des propriétés et performances comparables à celles des PUs. Cette caractéristique s'explique par une cinétique de polymérisation, entre carbonates cycliques à 5 chaînons (5CCs) et amines, trop lente, l'apparition de réactions secondaires pénalisant la stoechiométrie entre fonctions réactives et enfin, la formation de liaisons hydrogène *via* les fonctions hydroxyle générées le long du squelette des chaînes polymères.

La démarche menée dans ce projet de thèse ainsi que les résultats obtenus ont de ce fait permis d'apporter des éléments de réponses et des solutions potentielles aux problématiques évoquées ci-dessus.

L'étude présentée dans le chapitre 2 a montré qu'il est possible de synthétiser par extrusion réactive (et de fait sans solvant) des PHUs en des temps raisonnables à partir de bisCCs bio-sourcés, chimiquement activés ou non. Ce procédé a ainsi permis d'obtenir des PHUs comportant très peu de motifs secondaires de type urée ou amide. En particulier, le bénéfice réel apporté par ce procédé est démontré dans le cas de la polymérisation d'un bisCC non-activé et comportant des liens amide, l'Und-6DA-bisCC, monomère difficilement polymérisable dans des conditions classiques, en raison d'un point de fusion élevé et de son insolubilité dans de nombreux solvants. Par extrusion réactive, des PHUs ont pu être synthétisés à partir de ce monomère dans des durées de 3 à 7 h, alors que plusieurs jours sont nécessaires dans des conditions classiques en masse. Malgré une viscosité de ces

systèmes PHUs qui peut être parfois élevée (10^4 Pa.s), le procédé d'extrusion réactive permet la production de matériaux directement extrudables sous forme de joncs ou récupérables sous forme de barreaux. En comparaison aux techniques de mélange classiques (agitation mécanique avec pale), l'extrudeuse facilite l'homogénéisation du milieu réactionnel et améliore la processabilité du polymère formé, en évitant, par exemple, des problèmes de type effet Weissenberg.

Les travaux présentés dans les chapitres 3 et 4 ont permis d'apporter des éléments de réponse en rapport à l'optimisation des conditions expérimentales de synthèse des PHUs.

En effet, par un soin particulier apporté à la purification d'un bisCC, le DGDC, il a été possible d'identifier, de caractériser et de séparer les deux formes énantiomères de ce substrat (chapitre 3). Il a ensuite été montré qu'un des deux énantiomères, sous la forme R,R ou S,S, en apparence de cristaux carrés, permettait d'obtenir par polymérisation avec des diamines, des PHUs de masses molaires jusqu'à trois fois supérieures à celles des PHUs issus de l'autre énantiomère, ou du mélange des deux. En parallèle, la première partie de l'étude composant le chapitre 4 a montré qu'en se plaçant dans des conditions particulières de température, de temps et de ratios carbonate/amine, il est possible de minimiser considérablement l'apparition de réactions secondaires et en particulier le taux d'urée dans les systèmes et matériaux PHUs. En effet, éviter ces réactions secondaires permet de conserver un rapport stœchiométrique proche de 1 entre fonctions carbonate cyclique et amine, de façon à tendre vers les plus hautes masses molaires possibles. Les conclusions tirées de cette partie confirment ainsi la nécessité absolue de réduire les temps de réaction afin d'optimiser les performances des polymères synthétisés. Enfin, une étude par RMN ^1H dans différents solvants donneur ou accepteur de liaisons hydrogène a permis de confirmer la présence de celles-ci au sein des structures PHUs.

Finalement, la dernière partie de ces travaux de thèse a montré la possibilité de synthétiser par extrusion réactive et dans des durées très courtes, des systèmes PHUs réticulés. Ces polymères ont pu être obtenus sous forme de barreaux homogènes, en une seule étape. Par ailleurs, une étude thermomécanique a permis d'identifier et de quantifier la capacité de ces matériaux à exhiber la propriété de mémoire de forme à une température de transition proche de la température du corps humain. Ces systèmes ont également pu être dégradés par un mécanisme d'hydrolyse opérant à température ambiante. Finalement, ces matériaux ont pu être remis en forme sous presse à 150°C , par un mécanisme de transcarbamoxylation.

Perspectives.

Dans l'objectif d'accélérer encore la cinétique d'aminolyse des CCs sans accroître le taux de sous-produit ou encore de réaliser ces polymérisations à température ambiante, la synthèse de catalyseurs sélectifs à l'ouverture des cycles carbonate par des amines paraît nécessaire. En effet, la réaction entre isocyanates et alcools est généralement extrêmement rapide à température ambiante, grâce à l'emploi de catalyseurs spécifiques comme le DBTL (dilaurate de dibutylétain). Sans ces catalyseurs, la cinétique de réaction isocyanate/alcool est finalement comparable à celle de l'aminolyse des 5CCs. Ainsi, le succès de cet axe de développement permettrait de rendre viable et réaliste une industrialisation potentielle de ces composés.

Si les chaînes polyhydroxyuréthanes ne peuvent, à elles seules, répondre aux exigences des applications communes pour les PUs, une stratégie peut être de concevoir des systèmes hybrides, combinant hydroxyuréthanes et autres fonctions chimiques, comme des acrylates, des époxydes, ou des siloxanes. Déjà envisagées dans la littérature, ces méthodes peuvent permettre d'étendre la gamme de propriétés accessibles *via* les systèmes PHUs, ou de renforcer les systèmes considérés pour une propriété souhaitée.

Finalement, si le remplacement des PUs par des PHUs pour certaines applications semble encore utopique, comme par exemple pour les mousses, il faudrait alors envisager la valorisation de ces matériaux en tant que tels et non en tant que substituts de PUs. En exemple, les matériaux PHUs réticulés synthétisés dans la dernière partie de cette thèse ont montré, outre la propriété de mémoire de forme, une capacité à être hydrolysés dans une durée de l'ordre du mois, ainsi qu'à être remis en forme. Ces deux dernières caractéristiques en font des réseaux dégradables et recyclables, qui pourraient hypothétiquement trouver leur place dans diverses applications, au-delà de celles connues pour les PUs.

Matériels et Méthodes

Chapitres 2 à 5



MATERIELS

Produits chimiques.

Amines.

La 1-12 diaminododécane (12DA), la 1-10 diaminodécane (10DA), la 1,4-diaminobutane (4DA), la Tris[2-aminoéthyl]amine (TAEA), ainsi que la xylylène diamine (xy-DA) sont produites par TCI Chemicals.

L'hexaméthylènediamine (6DA) ainsi que la triéthylamine (TEA) proviennent de chez Acros. La Tris[2-(méthylamino)éthyl]amine (TMAEA), l'hexylamine, la N_methyl-hexylamine, la N,N'-dimethyl-6DA, la L-Lysine, sont commercialisées par la société Sigma Aldrich.

Précurseurs pour la synthèse des bis-carbonates cycliques.

Le diglycérol (DG) ainsi que le carbonate de glycérol ont été achetés chez TCI Chemicals. Le chlorure de sébacoyl provient de la société Alfa Aesar.

Mono-carbonates modèles.

Le carbonate d'éthylène est fourni par la société TCI Chemicals. Le carbonate de diéthyle est acheté chez Alfa Aesar.

Produits divers.

Solvants. Les solvants comme le méthanol, l'éthanol, le DMF (diméthylformamide), le dichlorométhane ont été achetés chez VWR. Le DMC (carbonate de diméthyle) provient de l'entreprise Accros. Le HFIP (hexafluoroisopropanol) est commercialisé par la société Fluorochem.

Solvant deutérés. Les solvants deutérés comme le DMSO-d₆, le CDCl₃, le TCE-d₂ et le D₂O sont fournis par l'entreprise Eurisotop.

Agents basifiants, acidifiants, de séchage et catalyseurs.

NaHCO₃ (bicarbonate de sodium), et MgSO₄ (sulfate de magnésium) ont été achetés chez Sigma Aldrich. NaMeO (méthanolate de sodium) provient de chez Alfa Aesar. Le m-CPBA (acide métachloroperbenzoïque), le NaSO₃ (sulfite de sodium) ainsi que le TBABr (bromure de tétra-n-butylammonium) sont fournis par Merck.

METHODES

Synthèse des monomères.

Synthèse du DiCarbonate de DiGlycérol (DGDC). Le DGDC a été synthétisé selon les protocoles précédemment rapportés et spécialement adaptés des travaux de Bossion *et al.* Le dicarbonate de diglycérol est préparé à partir du diglycérol avec un rendement de 40 % par une procédure en une étape. Dans un ballon à fond rond, 76 g (1 éq.) de diglycérol sont introduits et séchés sous vide pendant 2 h à 90 °C. Ensuite, 1,24 g (0,05 éq.) de méthanoate de sodium (NaMeO) est ajouté sous flux d'azote et sous agitation magnétique. Un réfrigérant est installé au-dessus du ballon et 5 éq. (231 ml) du deuxième réactif, le carbonate de diméthyle (DMC) sont ajoutés. Le DMC joue également le rôle de solvant de réaction. La température est alors réglée à 110 °C.

Purification classique : Après 48 h de réaction, le mélange est filtré afin de retirer NaMeO, et concentré par évaporation avant deux recristallisations successives dans du méthanol à -80 °C. Le DGDC est récupéré par filtration sur des filtres en papier et séché sous vide à température ambiante. RMN ¹H (DMSO-d₆, 25 °C, 400 MHz), δ (ppm) : 4,93 (m, 2H, H₂), 4,52 et 4,23 (t, 4H, H₁), 3,74 (t, 4H, H₃). RMN ¹³C (DMSO-d₆, 25 °C, 100 MHz), δ (ppm) : 154,9 (OCOO), 74,8 (CH-CH₂-O-CH₂), 69,8 (CH-CH₂-O-CH₂), 66,1 (CH₂-CH-CH₂-O-CH₂). IR (cm⁻¹) : 2925, 1773, 1476, 1401, 1165. T_m = 69 °C.

Purifications développées en fin de thèse (chapitre 3) permettant la séparation des isomères :

Méthode 1 : cristallisation avec la température. Après 48 h de réaction, le mélange est filtré afin de retirer NaMeO, et concentré par évaporation. En suivant, le ballon est placé à 18 °C pendant 5 jours. Les cristaux carrés apparaissent ainsi au fond du ballon et peuvent être directement récupérés et séchés. Au brut réactionnel résiduel sont ajoutés 500 ml d'acétone et 450 ml d'éther diéthylique et le flacon est placé au congélateur à -20 °C. Après 48 h les aiguilles sont formées et peuvent être récupérées.

Méthode 2 : cristallisation en solvant. Après 48 h de réaction, le mélange est filtré afin de retirer NaMeO, et concentré par évaporation. En suivant, une solution de ce brut réactionnel dans l'acétone (bon solvant) est réalisée. La solution est ensuite placée dans un pilulier, lui-même introduit dans un flacon de plus grand volume, contenant le mauvais solvant (Ether diéthylique). Ce dernier flacon est fermé hermétiquement. Après plusieurs jours, les cristaux carrés apparaissent et peuvent ensuite être directement récupérés et séchés.

Synthèse de l'Und-6DA-bisCC. 1. Etape d'époxydation. Le précurseur (Und-6DA) (undécénoate de méthyle couplé avec la 6DA) (50 g, 1 éq.) et le m-CPBA (7 g, 3 éq.) sont

solubilisés dans le chloroforme, sous agitation magnétique. La conversion des doubles liaisons en fonctions époxyde est suivie par RMN ^1H . Après 24 h, la disparition totale des signaux correspondant aux protons des doubles liaisons est observée et la réaction est arrêtée. La purification est effectuée en deux étapes. Dans un premier temps la phase organique est lavée à l'aide de 3 volumes (3×500 ml) d'une solution aqueuse de NaSO_3 , puis 3 volumes (3×500 ml) de NaHCO_3 et enfin 3 volumes d'eau (jusqu'à neutralisation de la phase aqueuse). La phase organique est ensuite séchée par du sulfate de sodium anhydre et filtrée. L'Und-6DA-bisEpo est finalement récupéré par évaporation du solvant. Dans un second temps, le produit est dispersé dans de l'éthanol, disposé dans des flacons de 50 ml et centrifugé. Après élimination du surnageant, l'Und-6DA-bisEpo est récupéré et séché sous vide. Cette procédure permet l'élimination correcte du m-CPBA, que l'on trouve encore dans le produit sous forme de traces.

2. Etape de carbonatation. Le bis-Epoxyde précédemment obtenu sous forme de poudre, est pré-mélangé avec le TBABr (3 % en masse). Puis le système est placé dans un réacteur et du CO_2 est introduit jusqu'à 50 bars de pression. Le réacteur est ensuite placé dans un bain d'huile est chauffé à 140°C sous agitation magnétique. Après 24 h, le réacteur est refroidi à température ambiante et dépressurisé lentement. L'analyse RMN ^1H du produit récupéré confirme la structure exacte de l'Und-6DA-bisCC ainsi que la conversion totale des fonctions époxyde en fonctions carbonate cyclique.

Synthèses des polymères et molécules modèles.

Procédé standard de polymérisation par extrusion réactive.

PHUs thermoplastiques. Les monomères Bis-CC et diamine, généralement sous forme de poudres, sont pesés dans les proportions correspondant à un rapport stœchiométrique de 1 et pré-mélangés manuellement pendant une minute. Ensuite, le mélange est injecté dans l'extrudeuse, sans pression initiale. Les polymérisations sont effectuées entre 80°C et 95°C , selon la nature de la diamine. L'injection des réactifs dure habituellement 5 minutes et est conduite manuellement, sans pousser les monomères pour éviter les pertes. La vitesse de rotation à deux vis est réglée à 100 tr/min et maintenue constante pendant toute la durée de la réaction. Le couple, la température réelle et la pression mesurés à l'intérieur du réacteur sont suivis par le logiciel PolySoft. En présence d'une diamine liquide, les bisCC sont initialement injectés dans le réacteur préchauffé, puis le volume approprié de diamine est ajouté au moyen d'une seringue. Dans le cas spécifique des polymérisations Und-6DA-bisCC, la température est initiée à 120°C avec 10DA, 6DA et m-xylylène DA et à 220°C dans le cas de la L-Lysine ($T_m = 215^\circ\text{C}$). Afin d'assurer la bonne circulation des matériaux pendant la polymérisation par

extrusion réactive des carbonates de type amide, un programme de température dépendant de la pression a été créé, afin de niveler la pression dans le canal. Si la pression enregistrée sur le capteur de pression numéro 1 (p-D1) dépasse 100 bars, la température augmente de 5 °C. Les augmentations de température ont permis de réduire la viscosité du matériau polymère et donc la pression globale dans le réacteur. La perte de charge dans le canal, ΔP , correspond à la différence entre deux capteurs de pression situés à chaque bord du canal de circulation. Pour le PHU₁₅ et le PHU₁₇, la pression sur le p-D1 n'a jamais dépassé 100 bars et, par conséquent, la température a été maintenue constante. Pour le PHU₁₆, la température a dû être ajustée. Pour le PHU₁₈, la température a été augmentée, mais compte tenu du fait que ces augmentations n'ont pas eu beaucoup d'impact sur la pression, et en raison des valeurs de température déjà élevées, un maximum a été défini à 230 °C.

PHUs thermodurcissables. L'extrudeuse est préchauffée à 90 °C et le DGDC (poudre, 1 éq., 4,6 g) est introduit dans le réacteur. La vitesse de rotation des vis est établie à 100 rpm et maintenue constante. Après 10 min (série initiale) ou 1 min 30 (séries 1 et 2), la triamine ou le mélange de triamines (liquide) est introduit à la seringue dans l'extrudeuse. Lorsque cette dernière se bloque (pression seuil atteinte sur p-D1), le réacteur est ouvert et un barreau est récupéré, directement moulé dans le canal de recirculation.

Procédé standard de polymérisation par agitation magnétique ou mécanique.

Les Bis-CCs (1 éq., 2 g) sont introduits dans des tubes Schlenk et chauffés à la température désirée (bain d'huile). Ensuite, l'agitateur magnétique ou la pale pour agitateur mécanique est ajouté au tube Schlenk. Concernant l'agitation mécanique, la pale de malaxage en acier est vissée sur un appareil IKA RW20 Digital. Les bisCCs sont fondus, mixés pendant 5 minutes et la quantité appropriée de diamine (1 éq.) est ajoutée sous agitation. Cette méthode permet le mélange immédiat de la diamine avec le bisCC fondu, empêchant sa sublimation. Après un temps de réaction approprié, l'agitation est arrêtée, le tube de Schlenk est refroidi à température ambiante et les échantillons analysés.

Suivi cinétique des réactions modèles en RMN ¹H

Le DGDC sous forme aiguilles ou cristaux carrés est dissout à hauteur de 74,40 mg (1 éq.) dans 1,0 ml de DMSO-d₆. L'hexylamine (69,07 mg, 2 éq.) est ajoutée et le système est rapidement agité et 500 μ L sont prélevés et introduit dans un tube RMN. Un suivi cinétique de la réaction est effectué par RMN ¹H à 50 °C, jusqu'à 20 h de réaction. La conversion est calculée moyennant la disparition des signaux correspondant aux protons des fonctions carbonates. Les constantes de vitesse sont obtenues par la tracé des droites $1/C - 1/C_0$ de l'instant initial jusqu'à 50 min de réaction.

Protocole pour les réactions modèles

Les réactions sont conduites en masse aux températures spécifiées, dans des piluliers ou des tubes Schlenk et le mélange homogénéisé par agitation magnétique. Des prélèvements successifs sont effectués à différents temps, la réaction est immédiatement stoppée à froid (bain de glace) et les échantillons prélevés rapidement analysés par RMN ^1H .

Cas particulier de la polymérisation de PHUs therm durcissables par la méthode du « flush direct »

La polymérisation en mode « flush direct », est une opération consistant à extruder directement la matière injectée (pré-polymère), sans passage par le canal de circulation. Cette méthode a consisté en la préparation préalable d'un pré-polymère dans un ballon préchauffé à 80 °C et sous agitation magnétique. Le pré-polymère est ensuite rapidement versé dans l'extrudeuse et immédiatement extrudé. Le polymère est alors soit directement récupéré dans des flacons ou bien injecté dans un moule au moyen de la presse d'injection.

Techniques d'analyses et caractérisations.

RMN. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont enregistrés *via* un spectromètre Bruker Advance 400 (400,20 MHz ou 400,33 MHz et 100,63 MHz pour ^1H et ^{13}C , respectivement) en utilisant généralement le DMSO- d_6 ou CDCl_3 comme solvant, à température ambiante. Dans certains cas particuliers, ont également été employés D_2O ainsi que le TCE- d_2 .

L'avancement de la polymérisation est déterminé en évaluant la conversion des fonctions carbonate par RMN ^1H , suite à la disparition des signaux appartenant au carbonate. Le pic correspondant aux protons en position alpha de la liaison uréthane a été utilisé comme référence interne.

→ Calcul du ratio Uréthane / Urée

$$\%_{\text{urée}} = \frac{\frac{f_{\text{urée}}}{2}}{\frac{f_{\text{urée}}}{2} + f_{\text{uréthanes}}}$$

$$\%_{\text{uréthane}} = 100 - \%_{\text{urée}}$$

→ Calcul du ratio Amide / Uréthane / Urée

$$\%_{\text{amide}} = \frac{f_{\text{amide}}}{f_{\text{amide}} + \frac{f_{\text{urée}}}{2} + f_{\text{uréthanes}}}$$

$$\%_{\text{urée}} = \frac{\frac{f_{\text{urée}}}{2}}{f_{\text{amide}} + \frac{f_{\text{urée}}}{2} + f_{\text{uréthanes}}}$$

$$\%_{\text{uréthane}} = 100 - \%_{\text{amide}} - \%_{\text{urée}}$$

→ Calcul de ratio entre précurseur et produits de transuréthanisation (HU-cylohexyl et HU-hexyl)

$$\%_{\text{HU-hexyl}} = \frac{\frac{f_{\text{CH}_2^\alpha(\text{HU-hexyl})}}{2}}{\frac{f_{\text{CH}_2^\alpha(\text{HU-hexyl})}}{2} + f_{\text{CH}^\alpha(\text{HU-cyclo})}}$$

Sauf mention contraire, pour la RMN ^1H , les solutions sont concentrées au minimum à 20 mg/ml (10 mg/500 μL). Pour les analyses ^{13}C ainsi que toutes les RMN en 2D, les solutions sont concentrées au minimum à 40 mg/ml (20 mg/500 μL).

Les spectres RMN ^1H et en particulier ceux effectués à des températures autres que 25 °C, sont calibrés au moyen du déplacement chimique tabulé pour le solvant utilisé, à la température donnée.

SEC. Les masses molaires moyennes des polymères sont déterminées par SEC en employant le DMF (DMF + Sels de LiBr à 1 g/L) comme éluant. Ces analyses dans le DMF sont conduites par l'intermédiaire d'un système UltiMate 3000 provenant de la société ThermoScientific, équipée avec une barrette de diode DAD. Le système inclus également un détecteur à diffusion de la lumière multi-angle (MALLS) ainsi qu'un détecteur sensible à une différence d'indice de réfraction (dRi), développé par la société Wyatt Technology. Au cours de ces travaux, les PHUs ont été analysés par l'intermédiaire de deux jeux de colonnes différents. Le premier est composé de colonnes constituées d'un gel de polystyrène (KD803, Shodex, 300×8mm, limite d'exclusion : 50 000). Le débit d'élution est de 0,8 mL/min. Le deuxième système est composé des colonnes ASAHIPAK GF310+510, constituée d'une phase en poly(alcool vinylique) (7,5×300, limite d'exclusion : 300 000). Dans les deux cas, les colonnes sont chauffées à 50 °C. La méthode de calibrage est conventionnelle et la courbe de calibrage est établie à l'aide d'étalons en polystyrène.

ATG. Les analyses thermogravimétriques ont été conduites sur une machine ATG-Q500 fabriquée par la société TA Instruments. Les rampes de chauffe sont effectuées, sauf indication contraire, à 10 °C/min sous atmosphère d'azote de la température ambiante à 600 °C, puis sous air jusqu'à 700 °C.

ATG-SM. Les analyses thermogravimétriques sont effectuées *via* un appareil STA 449 F5 JUPITER couplé d'un spectromètre de masse QMS 403 D AEOLOS de chez Netzsch. Les échantillons (environ 12 mg) sont disposés dans un creuset en aluminium et chauffés de 308K à 973 K, selon

une rampe de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, sous un flux d'argon ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) Le système de couplage entre l'ATG et le spectromètre de masse est chauffé à $250 \text{ }^\circ\text{C}$, de façon à prévenir la condensation des gaz issus de la dégradation. Le spectromètre de masse opère à 70 eV . Les analyses SM ont visé les rapports m/z suivants : 18 ; 28 ; 43 ; 44 ; 57 ; 73 ; 130.

DRX. Les analyses par diffraction des rayons X ont été conduites à l'IECB (collaboration avec Dr. Brice Kauffmann). Les données DRX sont réalisées sur un monocristal et obtenues *via* une anode tournante (3 kW microfocus Rigaku FRX).

DSC. Les thermogrammes des PHUs sont obtenus grâce à une machine DSC Q100 de la société TA Instruments. Deux cycles de chauffe sont effectués de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $180 \text{ }^\circ\text{C}$, à une vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Entre les deux cycles, la rampe de refroidissement est également effectuée à une vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Les valeurs des T_g s et T_m s sont relevées sur le second cycle de chauffe. Les mesures de point de fusion ayant servies à l'établissement du diagramme de phase du DGDC (chapitre 3) ont été effectuée sur un appareil DSC de la marque SETARAM, DSC131 Evo, moyennant une rampe de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ allant de la température ambiante à $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

IRTF. Les PHUs sont analysés par spectroscopie infrarouge grâce à un spectromètre Bruker-Tensor 27 commercialisé par la société Bruker, équipé d'un cristal de diamant. Les analyses sont conduites *via* le mode ATR (mode de réflexion atténué). Les spectres sont enregistrés sur la gamme de longueur d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , en accumulant 64 scans et avec une résolution de 4 nombres d'onde.

HR-MAS RMN. Les analyses HR-MAS sont conduites au CESAMO (Centre d'étude structurale et d'analyses des molécules organiques, ISM-UMR5255, Université de Bordeaux). Le polymère est dissous dans du DMSO- d_6 et $20 \mu\text{L}$ de la solution sont introduits dans le rotor (4 mm, Zirconium, insert en Teflon perforé et scellé au moyen d'un bouchon Kel-F). Les spectres RMN sont enregistrés à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un spectromètre Bruker Advance III 600 équipé d'un sonde ^1H - ^{13}C HR-MAS, travaillant à la fréquence de $150,93 \text{ Hz}$ pour l'analyse ^1H . Le rotor est inséré dans la sonde et la vitesse de rotation est établie à 2500 Hz .

MALDI. Les analyses MALDI sont effectuées par le CESAMO, sur un spectromètre de masse Autoflex maX TOF (Bruker Daltonics, Bremen, Allemagne) équipé d'un Laser à fréquence triple Nd:YAG émettant à 355 nm . Les spectres sont enregistrés dans le mode d'ion positif utilisant le reflectron et un voltage de 19 kV . Les échantillons sont dissous dans le solvant (DMSO ou HFIP) à $10 \text{ mg}/\text{ml}$. La solution de la matrice alpha cyano est préparée en dissolvant 10 mg dans 1 ml de solvant. Une solution d'agent cationisant (NaI, $10 \text{ mg}/\text{ml}$) dans le méthanol est également préparée. Les solutions sont combinées dans un ratio volumique

matrice/échantillon/agent cationisant de 10:1:1. En suivant, 1 à 2 μL de la solution obtenue sont déposés sur la cible et séchés sous vide.

ESI. Les analyses ESI sont conduites au CESAMO au moyen d'un spectromètre de masse Qexactive, équipé d'une source d'ionisation par spray d'électrons. Les spectres sont enregistrés dans le mode positif/négatif. L'aiguille de spray d'électron est maintenue à 3200 V et une température capillaire de 320 °C. Les échantillons sont introduits dans la boucle d'injection de 20 μL moyennant un débit de 300 $\mu\text{L}/\text{min}$ de méthanol, provenant de la pompe LC.

DMA. Les analyses DMA sont effectuées à l'aide d'une machine RSA3 commercialisée par l'entreprise TA instruments, utilisée en mode traction. Les polymères sont découpés sous forme de barreau de 15*5*1,5 mm. Pour le PHU_{DGDC/0%TMAEA}, une déformation de 0,01 % est appliquée sur une gamme de température de 0 °C à 150 °C. Pour les tests de remise en forme, une déformation de 0,01 % est imposée sur une gamme de température de 0 °C à 100 °C.

Tests de gonflement. Un morceau de chaque PHU, de forme parallélépipédique et de masse m_0 connue est placé dans un pilulier contenant le solvant, à température ambiante. Chaque morceau a ensuite été pesé après différentes durées d'immersion, donnant une masse m . Le gonflement est calculé par l'équation suivante :

$$G = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Avec m la masse de l'échantillon prélevé à l'instant t , m_0 sa masse au début du test. Les taux de gel sont déterminés après séchage sous vide (une nuit) des échantillons immergés. La masse de l'échantillon sec est notée m_3 . Ils sont calculés via la formule suivante :

$$\text{Taux de gel} = \frac{m_3}{m_0} \times 100$$

Mini-extrudeuse. Les polymérisations par extrusion réactive sont menées sur une mini-extrudeuse de laboratoire, commercialisée par la société Thermoscientific. Le réacteur comprend un système de bis vis coniques de 10,9 cm de long et de diamètre évoluant de 5 à 14 mm. Le réacteur est composé d'un canal de recirculation permettant de réintroduire en bout de vis la matière récupérée en fin de vis. La perte de charge, notée ΔP , est la différence de pression mesurée entre les deux capteurs de pression disposés à chaque extrémité du canal de recirculation. Les valeurs de perte de charge, du couple, de la température dans le réacteur sont enregistrées grâce au logiciel PolySoft OS, également fourni par la société Thermoscientific.

Presse en injection. Le système de presse à injecter (MiniJet Pro) est également fourni par la société Thermoscientific et couplé à la mini-extrudeuse. La presse est composée d'un cylindre d'injection chauffant munie d'un piston, d'une enclave chauffante dans lequel le moule est disposé. La matière est récupérée en sortie d'extrudeuse par l'intermédiaire du cylindre. En suivant ce dernier est placé au-dessus du moule, dans la presse. Celle-ci vient alors appuyer sur le piston avec une pression réglable, forçant ainsi l'injection de la matière polymère dans le moule.

Presse (en compression). La (re)mise en forme de matériaux polymères solides est effectuée à l'aide d'une presse chauffante, de la marque Daragon. Cette presse est constituée de deux plaques métalliques chauffantes. La pression est appliquée manuellement grâce à un piston.

Protocoles divers.

Suivi de réticulation par rhéométrie.

Le DGDC (1 éq., 2 g) est placé dans un tube Schlenk chauffé à 70 °C. Le mélange des deux triamines liquides (1,1 ml, 2/3 éq.) est ajouté à la seringue, sous agitation mécanique. Très rapidement le système est positionné sur la géométrie plane de 25 mm de diamètre du rhéomètre, chauffée à 90 °C. Le protocole de suivi de la réticulation est le suivant :

Etape 1. Déformation contrôlée. $f = 1 \text{ Hz}$, $\gamma_0 = 0,1$ jusqu'à $\tau_0 = 42,1 \text{ Pa}$.

Etape 2. Contrainte contrôlée. $f = 1 \text{ Hz}$, $\tau_0 = 3,00 \text{ Pa}$, jusqu'à $\gamma_0 = 0,09615 \%$

Etape 3. Contrainte contrôlée. $f = 1 \text{ Hz}$, $\tau_0 = 50,0 \text{ Pa}$, jusqu'à $\gamma_0 = 0,09972 \%$

Etape 4. Contrainte contrôlée. $f = 1 \text{ Hz}$, $\tau_0 = 1000 \text{ Pa}$

Le croisement des modules G' et G'' est observé à 15 min et après 25 min, l'expérience est stoppée. L'objectif des différentes étapes ci-dessus est d'adapter la contrainte au système analysé. En effet, au départ le système est très liquide et devient rapidement solide ; la contrainte appliquée doit donc naturellement évoluer.

Mesure « manuelle » des densités des PHUs réticulés.

Des pastilles de 8mm sur 1,5 mm de hauteur sont découpées à l'emporte-pièce dans des barreaux de PHUs récupérés du canal de recirculation. Placées dans des coupelles métalliques, les pastilles sont séchées toute une nuit à l'étude à 80°C. En suivant, les dimensions précises des échantillons sont mesurées avec un pied à coulisse et les pastilles sont pesées avec une balance de précision. Les densités des matériaux sont ainsi calculées.

Cryo-distillation du TCE et Préparation des tubes d'Young en boîte à gants.

Le montage de la cryo-distillation est présenté dans la photographie Figure 1. Le TCE-d2 est placé dans un ballon contenant du CaH_2 et chauffé à 40°C , sous vide. Par l'intermédiaire d'un pont, le TCE cryodistillé est récupéré dans un Schlenk.



Figure 1. Montage de cryodistillation.

Le TCE-d2 cryodistillé, la molécule modèle HU-m et les tubes d'Young sont introduits en boîte à gants. Les 3 solutions de HU-m sont ainsi préparées sous atmosphère d'argon et agitées 10 min, par agitation magnétique, avant d'être introduites dans les 3 tubes d'Young, lesquels sont ensuite fermés sous argon.

RHEOMÉTRIE Caractérisation de la propriété de mémoire de forme.

Les expériences de caractérisation mécanique de la propriété de mémoire de forme ont été réalisées au sein du Laboratoire C2P2, CPE Lyon. Le rhéomètre employé pour l'étude de la propriété de mémoire de forme est un rhéomètre HAAKE MARS 60 de la société Thermo Fisher Scientific. Les différentes étapes du protocole ainsi que les paramètres correspondant sont rassemblées dans le Tableau 1 ci-dessous. Les étapes sont réalisées dans cet ordre chronologique. Les réseaux PHUs synthétisés à partir du DGDC sont caractérisés grâce à la totalité du protocole, les PHUs obtenus à partir du Seb-bCC-ester ne subissent pas les étapes 3 et 5.

Tableau 1. Protocole de caractérisation de la propriété de mémoire de forme et paramètres appliqués pour chacune des étapes.

Etape	Dénomination	T _{ini} (°C)	T _f (°C)	tps (min)	F _N (N)	Vitesse	
1	Iso	0		20	0.5		
	Expansion	0	80	27	0.5	3°C/min	
2	Iso	80		5	0.5		
	Compression Iso	80		5	20N		
	Descente en compression + mesure des modules	80	0	27	20N	3°C/min	
	Iso comprimé froid	0		5	20N		
	Iso relâché froid	0		10	0.5N		
	Montée : détermination de T _{trans}	0	80	27	0.5N	3°C/min	
3	CY ₀	Iso relâché chaud	80		20	0.5N	
		Iso comprimé chaud	80		5	20N	
	CY ₁	Iso comprimé froid	0		30	20N	
		Iso relâché froid	0		10	0.5	
		Iso relâché chaud	80		30	0.5N	
	CY ₂	Iso comprimé chaud	80		5	20N	
		Iso comprimé froid	0		30	20N	
		Iso relâché froid	0		10	0.5	
		Iso relâché chaud	80		30	0.5N	
	CY ₃	Iso comprimé chaud	80		5	20N	
		Instant	0		30	20N	
		Iso relâché	0		10	0.5	
		Instant	80		30	0.5N	
4	Mesure des modules	80		5	0,5		
	Iso relâché chaud	80		20	0.5		
	Iso comprimé chaud	80		5	20N		
	Iso comprimé froid	0		30	20N		
	Iso relâché froid	0		10	0.5		
	Iso relâché 37°C	37		120	0.5N		
5	F ₂₀	Iso relâché chaud	80		5	0.5	
		Iso compression chaud	80		5	20	
		Iso compression froid	20		30	20	
		Iso relâché froid	20		60	0.5	
	F ₄	Iso relâché chaud	80		5	0.5	
		iso compression chaud	80		5	20	
		Iso compression froid	4		30	20	
		Iso relâché froid	4		60	0.5	
	M	Mesure des modules	80		10	0.5	

Iso = isotherme. L'absence de spécification d'une vitesse de chauffe est synonyme d'une mise en température instantanée.

Synthèse de polyhydroxyuréthanes par extrusion réactive : élaboration de matériaux aux propriétés originales

Résumé. Cette thèse porte sur l'application du procédé d'extrusion réactive à la synthèse, sans solvant, de polyhydroxyuréthanes (PHUs). D'une part, des PHUs thermoplastiques ont été synthétisés à partir de trois biscarbonates cycliques à 5 chaînons, activés ou non par des fonctions ester ou éther en bêta du cycle, et différentes diamines. La conversion totale des fonctions réactives a été atteinte dans la majorité des cas en des temps courts (quelques heures), malgré le caractère très cohésif des substrats biscarbonates employés et notamment ceux comportant un lien amide. D'autre part, *via* ce même procédé d'extrusion réactive, différents PHUs réticulés qui présentent des propriétés de mémoire de forme ou encore de reprocessabilité ont été synthétisés. En parallèle, une étude via des réactions modèles menées hors extrudeuse a permis de mettre en évidence les conditions expérimentales permettant de fortement limiter la formation d'un produit secondaire de type urée. Dans le cas particulier du dicarbonate de diglycerol (DGDC), un protocole de purification par recristallisation a été mis au point de façon à séparer ses deux formes énantiomères. La polymérisation des deux énantiomères séparés, avec différentes diamines, a révélé que la stéréochimie du monomère biscarbonate joue un rôle déterminant sur les dimensions et les caractéristiques thermomécaniques des PHUs finaux.

Mots-clefs. Extrusion réactive, polyhydroxyuréthanes biosourcés, polymérisations en masse, matériaux, mémoire de forme.

Bio-based polyhydroxyurethanes synthesized through reactive extrusion: application to materials with specific properties

Abstract. This thesis work deals with the application of reactive extrusion to the bulk synthesis of polyhydroxyurethanes (PHUs). On the one hand, thermoplastic PHUs have been synthesized from three biobased 5-membered bicyclic carbonates, two of them being ester- or ether- chemically 'activated'. The complete conversion of reactive functions has been reached in most cases, in relatively short reaction times (few hours), despite very cohesive systems, specifically in the case of one bicyclic carbonate bearing amide moieties. On the other hand, thermosets PHUs with shape memory capacity and reprocessability have been synthesized through this process. Simultaneously, a study was performed on model reactions in order to determine the experimental conditions that limit urea formation during the aminolysis of bicyclic carbonates. Finally, a purification protocol was developed in order to separate the two enantiomers of DGDC bicyclic carbonate. The polymerization of these two separated enantiomers with diamines demonstrated that the stereochemistry of bicyclic carbonate monomers plays a crucial role in the final polymer size and properties.

Key-words. Reactive extrusion, biobased polyhydroxyurethanes, bulk polymerizations, materials, shape memory.