



Valorisation de la lignine par incorporation dans les polyesters aliphatiques

Julien Brisse

► To cite this version:

Julien Brisse. Valorisation de la lignine par incorporation dans les polyesters aliphatiques. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS504 . tel-03011138

HAL Id: tel-03011138

<https://theses.hal.science/tel-03011138>

Submitted on 18 Nov 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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 – Physique et Chimie des Matériaux

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Équipe Chimie des Polymères

Valorisation de la lignine par incorporation dans les polyesters aliphatiques

Par Julien BRISSE

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Martine Tessier

Présentée et soutenue publiquement le 16 novembre 2018

Devant un jury composé de :

M. Florent Allais	Professeur à AgroParisTech	Rapporteur
M. Michel Delmas	Professeur Émérite à l'Université de Toulouse	Examineur
Mme. Valérie Langlois	Professeur à l'Université de Paris-Est Créteil	Rapporteur
M. Franck Launay	Professeur à Sorbonne Université	Examineur
Mme. Brigitte Rousseau	Maître de Conférences à Sorbonne Université	Invitée
Mme. Martine Tessier	Chargée de Recherche CNRS	Directrice de thèse

Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 – Physique et Chimie des Matériaux

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Équipe Chimie des Polymères

Valorisation de la lignine par incorporation dans les polyesters aliphatiques

Par Julien BRISSE

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Martine Tessier

Présentée et soutenue publiquement le 16 novembre 2018

Devant un jury composé de :

M. Florent Allais	Professeur à AgroParisTech	Rapporteur
M. Michel Delmas	Professeur Émérite à l'Université de Toulouse	Examineur
Mme. Valérie Langlois	Professeur à l'Université de Paris-Est Créteil	Rapporteur
M. Franck Launay	Professeur à Sorbonne Université	Examineur
Mme. Brigitte Rousseau	Maître de Conférences à Sorbonne Université	Invitée
Mme. Martine Tessier	Chargée de Recherche CNRS	Directrice de thèse

A Johanna, à ma famille et mes amis

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Equipe Chimie des Polymères de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (UMR 8232) de Sorbonne Université.

Je tiens à remercier Mme Valérie Langlois et M. Florent Allais d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie M. Franck Launay pour avoir accepté d'examiner ce travail. Mes remerciements vont également à M. Michel Delmas pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse et pour m'avoir généreusement fourni la BiolignineTM utilisée comme matière première dans ces travaux de recherche.

J'adresse de chaleureux remerciements à Mmes Brigitte Rousseau et Martine Tessier pour m'avoir permis de mener à bien ce projet. Elles ont su me guider, me conseiller, m'encourager et me soutenir dans les moments les plus difficiles. Je les remercie pour leur patience, leur pédagogie, et pour l'intérêt qu'elles ont su porter à ce projet. Leurs conseils avisés ainsi que leurs compétences techniques ont été déterminants dans la réussite de ce travail.

Je remercie M. Alain Fradet pour ses conseils et pour les intéressantes discussions que nous avons pu échanger au cours de ces trois années.

Je remercie vivement l'ensemble des stagiaires ayant contribué à ce projet, en particulier Gaëlle Pérez et Clément Ravet.

Mes remerciements s'adressent également aux doctorants Thomas Coustham et Léo Simonin. Ce fût un réel plaisir de travailler à leur côté. Je les remercie vivement pour leur aide, leur soutien et leur joie de vivre partagée.

Je remercie tout particulièrement l'ensemble des autres doctorants pour m'avoir tendu la main dans les moments difficiles. Je retiendrai la bonne ambiance régnant au sein de notre groupe, ainsi que les très bons moments de vie partagés.

Je remercie l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire pour m'avoir prêté main forte à certaines occasions. La disponibilité et la convivialité de chacun des membres de cette équipe ont grandement participé au bon déroulement de ce projet.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à ma famille et à mes amis Catoviens/Parisiens. Votre support tout au long de ce doctorat, en particulier lors de la rédaction de ce manuscrit, s'est révélé d'une aide précieuse.

A toi Johanna, je ne sais comment te remercier, merci du fond du cœur.

Liste des abréviations

APTS	Acide <i>p</i> -toluènesulfonique
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes
CIMV	Compagnie Industrielle de la Matière Végétale
CL	ϵ -caprolactone
$\bar{D}$	Dispersité
DA	Diels-Alder
DBTDL	Dilaurate de dibutylétain
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DFRC	« Derivatization Followed by Reductive Cleavage »
DHB	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque
DMAc	Diméthylacétamide
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DSC	Analyse thermique différentielle
EGFA	Acide 4-(2-hydroxyéthoxy)-3-méthoxycinnamique
EGFA-Et	4-(2-hydroxyéthoxy)-3-méthoxycinnamate d'éthyle
HPLC	« High-Performance Liquid Chromatography »
HSQC	« Heteronuclear Single Quantum Coherence »
LA	Lactide
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en masse
PBS	Poly(succinate de butylène)
PCL	Poly(ϵ -caprolactone)
PEA	Poly(adipate d'éthylène)
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PHB	Poly(3-hydroxybutyrate)
PLA	Poly(acide lactique)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PO	Oxyde de propylène
POE	Poly(oxyde d'éthylène)

PS	Polystyrène
PSS	Poly(styrène sulfonate de sodium)
PVC	Polychlorure de vinyle
rDA	rétro Diels-Alder
RI	Indice de réfraction
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
TEG	Triéthylène glycol
TGA	Analyse thermogravimétrique

Sommaire

Introduction Générale	1
Références Bibliographiques.....	3
Chapitre I - Étude Bibliographique	5
I.1. Biosynthèse et structure de la lignine	9
I.2. Procédés de déstructuration de la lignine.....	12
I.3. Caractérisation de la lignine	13
I.3.1. Caractérisation de la lignine par méthodes destructives	13
I.3.2. Caractérisation de la lignine par méthodes non destructives	15
I.3.2.1. Caractérisation de la lignine par spectroscopie RMN.....	15
1.3.2.2. Caractérisation de la lignine par chromatographie d'exclusion stérique	24
1.3.3. Caractérisation de la Biolignine TM	25
1.3.3.1. Caractérisation de la Biolignine TM par spectroscopie RMN	25
1.3.3.2. Caractérisation de la Biolignine TM par SEC	28
1.3.3.3. Analyses thermiques de la Biolignine TM	29
I.4. Utilisation de la lignine pour l'élaboration de matériaux polyesters.....	30
I.4.1. Mélanges lignine-polyester	31
I.4.2 Copolyesters par réaction de la lignine avec des dérivés d'acides carboxyliques difonctionnels	32
I.4.3. Synthèse de lignines greffées polyesters	33
I.4.3.1. Polymérisation par greffage divergent.....	34
I.4.3.2. Synthèse par greffage convergent	43
I.5. Conclusion et orientation du travail	46
Références Bibliographiques.....	47
Chapitre II - Purification et modifications chimiques de la lignine.....	2
II.1. Introduction	59
II.2. Étude Bibliographique	60
II.2.1. Purification de la lignine	60
II.2.2. Modifications chimiques de la lignine.....	64
II.2.2.1. Modifications par incorporation de nouveaux sites actifs	65
II.2.2.2. Modifications des fonctions réactives de la lignine	66
II.2.3. Conclusion	71
II.3. Résultats et discussion	71
II.3.1. Purification de la Biolignine TM CIMV	72
II.3.1.1. Analyses par RMN ¹ H et RMN 2D HSQC.....	72
II.3.1.2. Analyse par RMN ³¹ P	76
II.3.1.3. Analyse par SEC	77
II.3.1.4. Analyses thermiques	78

II.3.2. Fractionnement de la lignine purifiée	78
II.3.3. Modifications chimiques de la lignine purifiée	81
II.3.3.1. Estérification des fonctions carboxy par réaction avec le triéthylène glycol	81
II.3.3.2. Ethérification des phénols par réaction de Williamson	85
II.3.3.3. Doubles modifications de la lignine purifiée	95
II.4. Conclusion	100
II.5. Partie expérimentale	101
II.5.1. Produits chimiques	101
II.5.2. Purification de la Biolignine TM CIMV	101
II.5.3. Fractionnement de la lignine purifiée	102
II.5.4. Modifications chimiques de la lignine purifiée	102
II.5.4.1. Estérification des fonctions carboxy par réaction avec le triéthylène glycol	102
II.5.4.2. Ethérification des phénols par réaction de Williamson	102
II.5.4.3. Doubles modifications de la lignine purifiée	104
II.5.5. Méthodes analytiques	104
II.5.5.1. Résonance Magnétique Nucléaire	104
II.5.5.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique	105
II.5.5.3. Analyse thermogravimétrique	105
II.5.5.4. Analyse thermique différentielle	105
II.6. Annexes	106
II.7. Bibliographie	110
 Chapitre III - Synthèse de lignine greffée poly(ϵ-caprolactone)	 3
III.1. Introduction	121
III.2. Généralités sur la synthèse de la poly(ϵ-caprolactone)	122
III.3. Résultats et discussion	124
III.3.1. Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone	124
III.3.1.1. Amorçage par la lignine	124
III.3.1.2. Amorçage par les molécules modèles de la lignine	140
III.3.2. Synthèse de copolyester lignine-poly(ϵ -caprolactone) par greffage convergent	158
III.3.2.1. Synthèse en deux étapes	158
III.3.2.2. Synthèse en une seule étape - « one-pot synthesis »	166
III.3.2.3. Conclusion	169
III.4. Conclusion	170
III.5. Partie expérimentale	171
III.5.1. Produits chimiques	171
III.5.2. Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone	171
III.5.2.1. Amorçage par la lignine	171
III.5.2.2. Amorçage par les molécules modèles de la lignine	174
III.5.3. Synthèse de système lignine-poly(ϵ -caprolactone) par greffage convergent	176

III.5.3.1. Synthèse en deux étapes	176
III.5.3.2. Synthèse en une seule étape, « one-pot synthesis »	177
III.5.4. Méthodes analytiques	178
II.5.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire	178
II.5.4.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique	178
II.5.4.3. Analyse thermogravimétrique	179
II.5.4.5. Analyse thermique différentielle	179
II.5.4.6. Spectrométrie de masse MALDI-TOF	179
III.6. Annexes	180
III.7. Bibliographie	187
 Chapitre IV - Elaboration de gels thermoréversibles à base de lignine et de poly(ϵ-caprolactone)	
.....	191
IV.1. Introduction	195
IV.2. Etude bibliographique	196
IV.2.1. Application de la réaction de Diels-Alder aux polyesters.....	196
IV.2.2. Application de la réaction de Diels-Alder à la lignine.....	200
IV.2.3. Conclusion	202
IV.3. Résultats et discussion.....	203
IV.3.1. Elaboration de gels thermoréversibles à partir de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide	203
IV.3.1.1. Essais de synthèse de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide ...	203
IV.3.1.2. Essais de synthèse de gel thermoréversible.....	206
IV.3.1.3. Conclusion	206
IV.3.2. Elaboration de gels thermoréversibles par greffage convergent.....	206
IV.3.2.1. Essai préliminaire : utilisation d'un agent de réticulation modèle.....	207
IV.3.2.2. Utilisation d'un agent de réticulation à base de poly(ϵ -caprolactone)	213
IV.3.2.3. Conclusion	222
IV.4. Conclusion	223
IV.5. Partie expérimentale.....	224
IV.5.1. Produits chimiques	224
IV.5.2. Elaboration de gels thermoréversibles à partir de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide	224
IV.5.2.1. Essais de synthèse de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide ...	224
IV.5.2.2. Essais de synthèse de gel thermoréversible.....	225
IV.5.3. Elaboration de gels thermoréversibles par greffage convergent.....	226
IV.5.3.1. Essai préliminaire : utilisation d'un agent de réticulation modèle.....	226
IV.5.3.2. Utilisation d'un agent de réticulation à base de poly(ϵ -caprolactone)	227
IV.5.4. Méthodes analytiques.....	229
IV.5.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire	229

IV.5.4.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique	229
IV.5.4.3. Analyse thermogravimétrique	230
IV.5.4.4. Analyse thermique différentielle	230
IV.5.4.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	230
IV.6. Annexes	231
IV.7. Références Bibliographiques	242
Conclusion et perspectives.....	244

Introduction Générale

Le 20^{ème} siècle a été marqué par l'essor de l'industrie pétrolière, aussi bien pour produire de l'énergie que pour fournir la matière première nécessaire au développement de la pétrochimie. L'utilisation des ressources fossiles actuelles est accrue par le développement industriel et la croissance de la population mondiale. Leur consommation excessive est à l'origine de problèmes écologiques grandissants, en particulier le réchauffement climatique et la pollution environnementale. Ces préoccupations, couplées à la hausse constante du prix du baril de pétrole et aux tensions géopolitiques actuelles, ont poussé la communauté scientifique à trouver des solutions alternatives durables et renouvelables aux produits pétrosourcés.

Dans ce contexte, la notion de bioraffinage est apparue. Ce concept est basé sur des procédés relativement doux et peu énergivores permettant de séparer les constituants de la matière végétale sans modifications ou dégradations majeures de leur structure.¹ Contrairement au pétrole, la biomasse végétale est renouvelable à court terme et emmagasine le dioxyde de carbone que l'on rejette. Son utilisation s'inscrit donc dans une politique qui permettrait au genre humain « de répondre aux besoins du présent sans compromettre la possibilité pour les générations à venir de satisfaire les leurs ». ² Les produits obtenus sont ensuite valorisés individuellement sous différentes formes. Par exemple, les huiles végétales ou les sucres (amidon, saccharose) issus de produits agricoles (canne à sucre, betterave, céréales, colza, maïs, etc.) ont été utilisés dans la conception de biocarburants de première génération, le biodiésel et le bioéthanol. Ces combustibles sont actuellement commercialisés mais controversés par une production concurrençant l'industrie alimentaire.³ Pour contourner ce problème, l'emploi de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicelluloses et lignine) issue de la partie fibreuse non alimentaire des plantes, majoritairement des résidus forestiers ou agricoles, a permis de développer des biocarburants de deuxième génération. Ce processus génère parallèlement des coproduits en quantité abondante, actuellement peu valorisés, dont la lignine.^{4,5}

La lignine est principalement issue de l'industrie papetière dans laquelle elle est utilisée comme simple combustible.⁶ Elle est considérée comme le second polymère naturel le plus abondant après la cellulose, et constitue jusqu'à 30% de la lignocellulose. Par conséquent, son utilisation comme produit de substitution dans l'industrie chimique représente un enjeu économique majeur dans le cadre du développement durable et de la chimie verte. Néanmoins, l'élargissement de son application à échelle industrielle se heurte à de nombreuses difficultés. La lignine a longtemps été décrite comme étant réticulée et la complexité, l'hétérogénéité et la variabilité de sa structure ont souvent freiné la recherche visant sa valorisation. Aujourd'hui, grâce à l'évolution des techniques d'analyse facilitant sa caractérisation, les scientifiques s'accordent sur une structure linéaire de la lignine, ce qui suscite un regain d'intérêt pour ce biopolymère. Dans le domaine des matériaux, il est principalement utilisé en tant que charge ou renfort dans des composites, ou comme comonomères phénolique ou hydroxylé dans la synthèse de systèmes thermodurcissables.^{7,8} Certaines équipes s'intéressent à sa dépolymérisation afin de produire des molécules de base pour l'agrochimie, telle la

vanilline.^{9,10} Sa fonctionnalité multiple et non contrôlée limite son utilisation dans les thermoplastiques où les synthèses nécessitent la connaissance précise de la stoechiométrie des entités mises en jeu. Cependant, ses fonctions réactives hydroxy et carboxy en font un candidat potentiel dans l'élaboration de copolyesters thermoplastiques par polycondensation ou polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters cycliques. D'autre part, sa structure aromatique permettrait d'améliorer les propriétés des polyesters aliphatiques biodégradables actuels. L'objectif de cette étude consiste donc à utiliser la lignine comme macromonomère dans la synthèse de copolyesters thermoplastiques techniques biodégradables. La lignine choisie pour ce projet est la BiolignineTM de paille de blé extraite par le procédé organosolve CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale), en cours de développement à l'échelle pilote. Cette dernière présente pour avantage une structure peu dégradée, proche de son état natif.¹¹

La première partie de ce mémoire sera consacrée à une étude bibliographique sur les lignines, de leur biosynthèse à leur emploi dans les matériaux polyesters, en passant par leur extraction et en détaillant les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation. En se basant notamment sur les travaux antérieurs réalisés au laboratoire de Chimie des Polymères de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire,¹² la purification et la modification chimique de la BiolignineTM seront étudiées dans le but d'obtenir des macromonomères de fonctionnalité, de réactivité et de structure contrôlées. Ces derniers serviront par la suite pour l'élaboration de lignine greffée poly(ϵ -caprolactone) (PCL), un polyester aliphatique peu onéreux et biodégradable. Des recherches sur la préparation de systèmes lignine-PCL innovants seront également menées. Leur structure est composée de lignine, de PCL et d'unités permettant leur réticulation thermoréversible par réaction de Diels-Alder. Un intérêt particulier sera porté à la caractérisation structurale de l'ensemble des matériaux obtenus. Enfin, un certain nombre de perspectives seront évoquées en conclusion de cette étude.

Références Bibliographiques

- (1) Delmas, M. Vegetal Refining and Agrochemistry. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31 (5), 792–797.
- (2) Brundtland, G. H.; World Commission on Environment and Development. *Our Common Future*; Oxford University Press, 1987.
- (3) Bertrand, E.; Vandenberghe, L. P. S.; Soccol, C. R.; Sigoillot, J.-C.; Faulds, C. First Generation Bioethanol. In *Green Fuels Technology*; Green Energy and Technology; Springer, Cham, 2016; pp 175–212.
- (4) Cotana, F.; Cavalaglio, G.; Nicolini, A.; Gelosia, M.; Coccia, V.; Petrozzi, A.; Brinchi, L. Lignin as Co-Product of Second Generation Bioethanol Production from Ligno-Cellulosic Biomass. *Energy Procedia* **2014**, 45, 52–60.
- (5) Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; et al. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* **2014**, 344 (6185), 1246843.
- (6) Lora, J. Chapter 10 - Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N., Gandini, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 225–241.
- (7) Kun, D.; Pukánszky, B. Polymer/Lignin Blends: Interactions, Properties, Applications. *Eur. Polym. J.* **2017**, 93, 618–641.
- (8) Upton, B. M.; Kasko, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (4), 2275–2306.
- (9) Sun, Z.; Fridrich, B.; de Santi, A.; Elangovan, S.; Barta, K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. *Chem. Rev.* **2018**, 118 (2), 614–678.
- (10) Pandey M. P.; Kim C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chem. Eng. Technol.* **2010**, 34 (1), 29–41.
- (11) Delmas, G.-H.; Benjelloun-Mlayah, B.; Bigot, Y. L.; Delmas, M. Functionality of Wheat Straw Lignin Extracted in Organic Acid Media. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121 (1), 491–501.
- (12) Mbotchak, L.; Le Morvan, C.; Duong, K. L.; Rousseau, B.; Tessier, M.; Fradet, A. Purification, Structural Characterization, and Modification of Organosolv Wheat Straw Lignin. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, 63 (21), 5178–5188.

Chapitre I - Étude Bibliographique

Chapitre I - Étude Bibliographique	1
I.1. Biosynthèse et structure de la lignine	9
I.2. Procédés de déstructuration de la lignine.....	12
I.3. Caractérisation de la lignine	13
I.3.1. Caractérisation de la lignine par méthodes destructives	13
I.3.2. Caractérisation de la lignine par méthodes non destructives	15
I.3.2.1. Caractérisation de la lignine par spectroscopie RMN.....	15
I.3.2.2. Caractérisation de la lignine par chromatographie d'exclusion stérique	24
I.3.3. Caractérisation de la Biolignine TM	25
I.3.3.1. Caractérisation de la Biolignine TM par spectroscopie RMN	25
I.3.3.2. Caractérisation de la Biolignine TM par SEC	28
I.3.3.3. Analyses thermiques de la Biolignine TM	29
I.4. Utilisation de la lignine pour l'élaboration de matériaux polyesters.....	30
I.4.1. Mélanges lignine-polyester	31
I.4.2 Copolyesters par réaction de la lignine avec des dérivés d'acides carboxyliques difonctionnels	32
I.4.3. Synthèse de lignines greffées polyesters	33
I.4.3.1. Polymérisation par greffage divergent.....	34
I.4.3.2. Synthèse par greffage convergent	43
I.5. Conclusion et orientation du travail	46
Références Bibliographiques.....	47

I.1. Biosynthèse et structure de la lignine

Les parois cellulaires des plantes vasculaires sont constituées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine et de différents composés extractibles en proportions variables selon la nature du végétal (Figure I.1).¹ La lignine constitue jusqu'à 30 % de la biomasse lignocellulosique et est le polymère naturel le plus abondant après la cellulose. Elle est reliée aux hémicelluloses par des liaisons ester et éther assurant la cohésion structurale et la rigidité des parois cellulaires, ainsi que la protection des végétaux contre des dégradations biologiques éventuelles. Son caractère hydrophobe permet la circulation de la sève dans les parois cellulaires et assure l'imperméabilité à l'eau.²⁻⁵

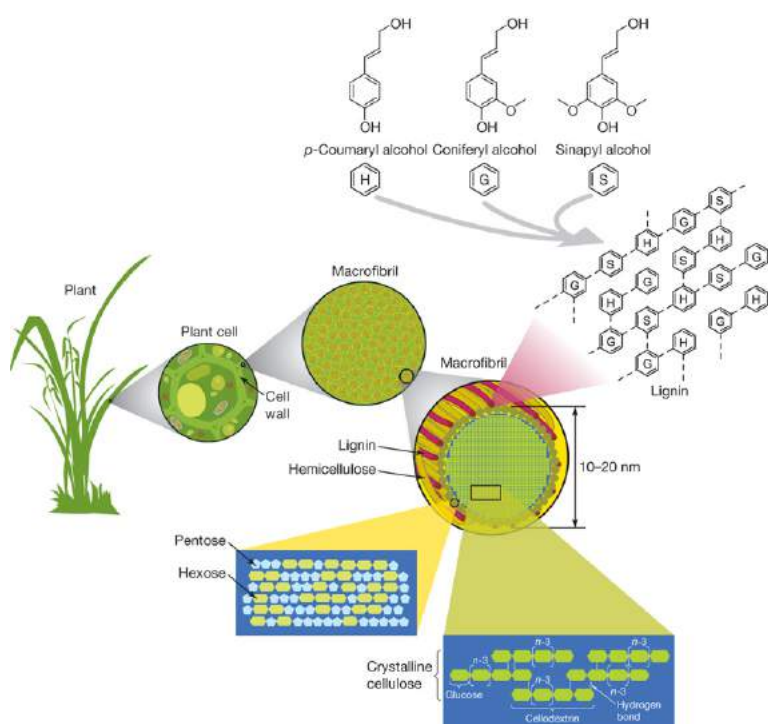


Figure I.1. Représentation de la biomasse lignocellulosique selon Rubin et al.¹

La biosynthèse de la lignine s'effectue en trois étapes. Tout d'abord, des monolignols issus de la phénylalanine sont synthétisés. Ces derniers appartiennent à la famille des alcools cinnamiques : alcool *p*-coumarylique, alcool coniférylique et alcool sinapylique. Ils se différencient par leur degré de méthylation en position 3 et 5 sur le noyau aromatique (Figure I.2). Après glucosylation, ils sont transportés jusqu'aux parois cellulaires. La polymérisation enzymatique oxydante des monolignols conduit à la formation de macromolécules de lignine. Une fois incorporés dans ces chaînes macromoléculaires, ils se retrouvent sous forme d'unités aromatiques appelées *p*-hydroxyphényle (H), guaiacyle (G) et syringyle (S).

En fonction de la nature du végétal, la teneur en unités H, G et S varie grandement. Les gymnospermes, tels que les conifères, sont principalement constitués d'unités G. Les angiospermes dicotylédones, tels que les feuillus, présentent presque exclusivement des motifs G et S. Les

angiospermes monocotylédones (herbacées), tels que le riz ou le blé, sont composés des trois unités. Dans les herbacées, d'autres motifs aromatiques issus des précurseurs des monolignols sont également présents : l'acide *p*-coumarique et l'acide férulique.

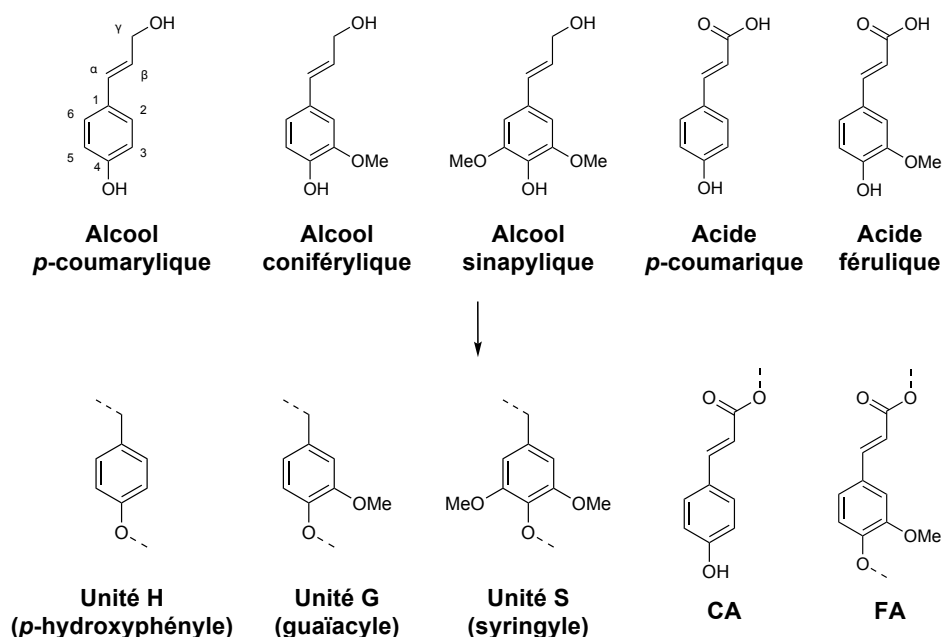


Figure I.2. Structures des monomères et unités constitutives de la lignine

Lors du processus enzymatique de déhydrogénation et couplage oxydant catalysé par des laccases ou des peroxidases en présence d'un oxydant, respectivement O_2 ou H_2O_2 , l'oxydation des monolignols génère des radicaux phénoxy ($RO_4^\bullet$) pouvant se délocaliser sur le cycle aromatique et la double liaison pour aboutir à différentes formes mésomères ($R\beta$, $R5$, $R1$, $R3$, nommées selon la position de l'électron célibataire). Le couplage des radicaux, suivi de réarrangements et éventuellement d'addition d'une molécule d'eau, conduit à la formation de dimères de structures variables dont les principales (β -5, 5-5, 4-O-5, β - β et β -O-4) sont représentées en Figure I.3. Par la suite, les structures générées sont à nouveau oxydées puis couplées entre elles, ou à un monolignol et ainsi de suite de manière à former les chaînes macromoléculaires constitutives de la lignine. L'abondance relative des différents motifs formés varie selon le végétal. Cependant, la formation de liaisons de type β -O-4 est prépondérante et d'environ 50% (45% dans les gymnospermes et 60-65% dans les angiospermes).

Finalement, la lignine peut être assimilée à un polymère rigide multifonctionnel (alcools aliphatiques primaires et secondaires, phénols et acides carboxyliques). Sa structure complexe, irrégulière et hétérogène est constituée d'un enchaînement d'unités phénylpropane (H, G et S) liées entre elles principalement par des liaisons carbone-carbone et éther. Cependant, le processus régulant l'assemblage des ces unités les unes aux autres n'est pas encore élucidé. Une représentation structurale hypothétique de la lignine est indiquée en Figure I.4.

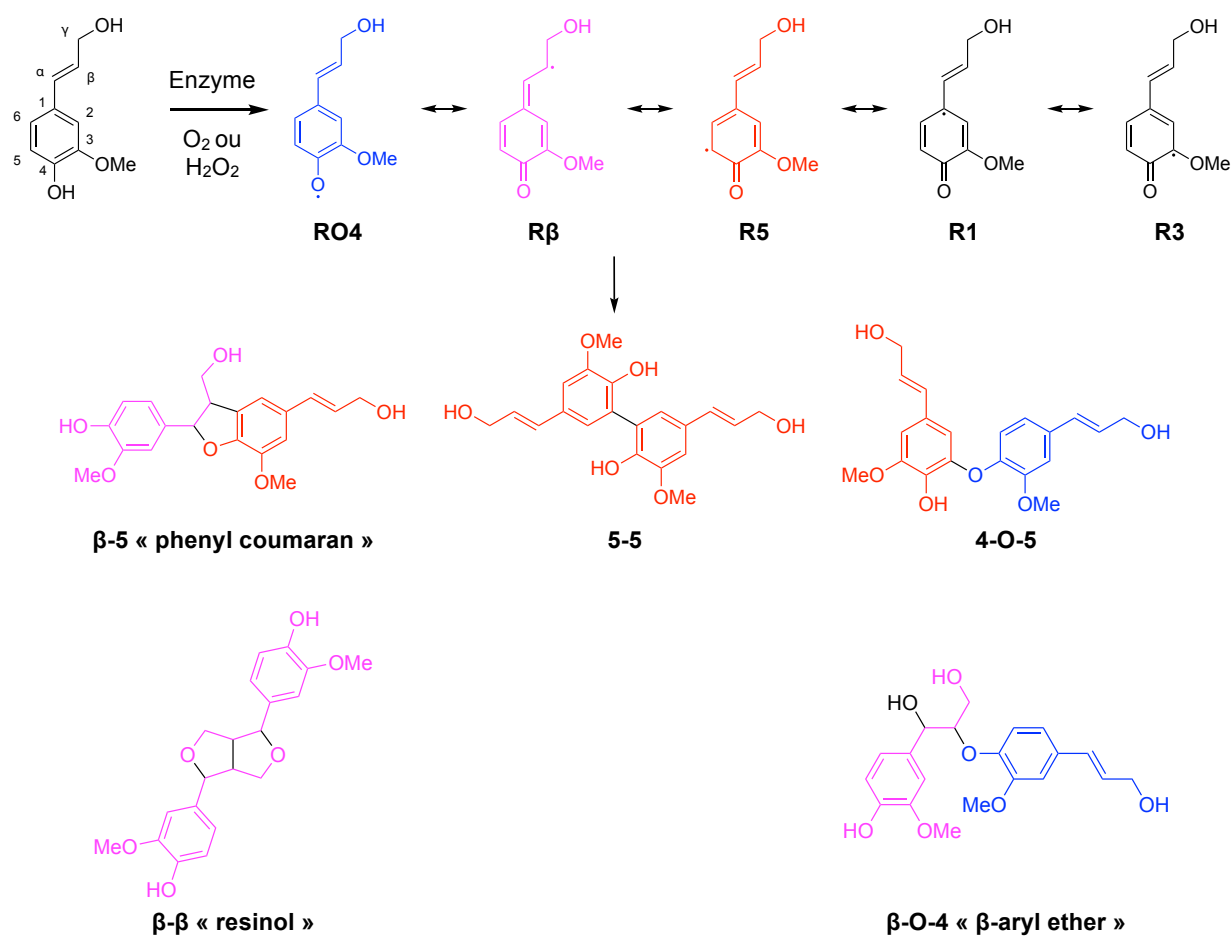


Figure I.3. Oxydation enzymatique des monolignols : exemple de l'alcool coniférylique et structures des dimères formés par couplage des radicaux (les radicaux R sont représentés de gauche à droite du plus réactif au moins réactif)⁵

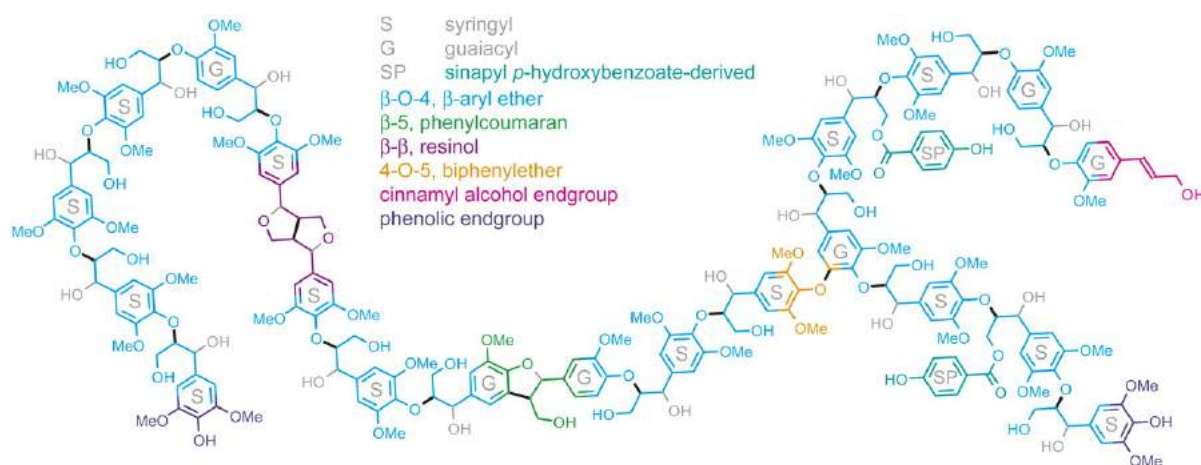


Figure I.4. Structure hypothétique d'une lignine constituée de motifs G et S la lignine selon Vanholme et al.⁶

I.2. Procédés de déstructuration de la lignine

Plusieurs méthodes de déstructuration de la matière végétale sont utilisées par l'industrie papetière pour la séparation de la cellulose, de la lignine et des hémicelluloses.⁷ L'hydrolyse des liaisons éther et ester entre polysaccharides et lignine se fait généralement dans des conditions drastiques. Les procédés Kraft (NaOH , Na_2S , 170°C) ou Soda (NaOH , 160°C) sont réalisés à haute température en milieu fortement basique conduisant à des lignines hydrophobes. Le procédé bisulfite (Na_2SO_3 , $140\text{-}170^\circ\text{C}$) est conduit en milieu réducteur acide menant à une lignine hydrosoluble. Des faibles teneurs en soufre sont détectées dans les lignines Kraft (1-3 %) et Bisulfite (4-8 %). Ces méthodes permettent d'extraire la cellulose de la matière végétale mais conduisent à des lignines techniques dégradées et modifiées selon de nombreuses réactions. Le clivage de liaisons $\beta\text{-O-4}$ mène à la diminution des masses molaires, à l'augmentation de la dispersité et des teneurs en phénols des lignines. La re-condensation entre fragments de lignine conduit à une augmentation des masses molaires ainsi qu'à une réduction de la fonctionnalité et de la réactivité des lignines. La formation de nouvelles fonctions (aldéhydes, cétones et acides carboxyliques) peut également modifier leur réactivité.⁸ Par conséquent, les lignines techniques sont plus hétérogènes que les lignines natives en terme de structure chimique et de masses molaires. Toutes ces transformations ont lieu en proportions variables selon les conditions utilisées (température, temps de traitement, pH).

D'autres procédés de séparation, moins drastiques, ont été mis au point à l'échelle du laboratoire. Certains sont en cours de développement. Des procédés mécaniques basés sur l'éclatement des fibres végétales soit par broyage conduisant à des lignines appelées « Milled Wood Lignin » (MWL), ou par explosion à la vapeur d'eau, « Steam Explosion » (SE), ont été développés. Après extraction par le dioxane ou par un mélange dioxane/ H_2O , en présence ou non d'acide chlorhydrique, des lignines moins dégradées sont obtenues à faibles rendements mais à teneurs variables en polysaccharides. La structure des lignines « MWL » est aujourd'hui considérée comme étant la plus proche de celle des lignines natives. Récemment, différents procédés solvolytiques utilisant des conditions chimiques plus douces ont été développés⁹, notamment les procédés Alcell ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, $180\text{-}210^\circ\text{C}$), Organocell (MeOH , NaOH , anthraquinone, 160°C) ou Acétosolve (acide acétique/ HCl , 180°C). Le procédé CIMV, développé dans les années 2000 par la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale, utilise un mélange acide acétique/acide formique/eau (30/55/15 v/v/v) à 105°C sous pression atmosphérique pour aboutir à une lignine dont le nom BiolignineTM a été déposé.¹⁰ De manière générale, ces procédés organosolubles permettent l'obtention de lignines non soufrées, supposées moins dégradées que les lignines Kraft et Bisulfite. Un aspect particulièrement intéressant de ces procédés est la possibilité de valoriser les lignines obtenues pour des applications à haute valeur ajoutée dans le domaine des matériaux, en particulier des matériaux polymères, ce qui constitue un avantage compétitif important vis-à-vis des procédés papetiers classiques où la lignine est simplement utilisée comme combustible.

Des études de marché récentes indiquent que les lignines industrielles sont majoritairement extraites des procédés papetiers, notamment du procédé Bisulfite dont la production annuelle est

estimée à 1000 kt/an.¹¹ Les lignines organosolubles sont en cours de développement, à l'échelle pilote et représentent une faible partie de la production mondiale de lignine, comme indiqué dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Commercialisation des principales lignines selon Upton et al.¹¹

Type de lignine	Production (kt/an)	Présence de soufre	Fournisseur (implantation)
Bisulfite (lignosulfonates)	≈ 1000	Oui	Borregaard LignoTech (Mondial) Tembec (FR, US) Domsjö Frabiker (SE) La Rochette Venizel (FR) Nippon Paper Chemicals (JP)
Kraft	≈ 90	Oui	MeadWestvaco (US) Domtar (Lignoboost) (US)
Soda	5-10	Non	GreenValue (CH, IN)
Organosolve	≈ 3	Non	CIMV (FR) Lignol Innovations (CAN) DECHEMA/Fraunhofer (DE) Dedini (BR)

I.3. Caractérisation de la lignine

Avant toute valorisation, la connaissance approfondie de la structure ainsi que de la réactivité des lignines techniques est primordiale. Bien qu'elles présentent une faible solubilité dans les solvants organiques usuels, un certain nombre de techniques ont été développées de manière à élucider leur structure.

Les premières techniques, utilisées dès le début des années 40 en parallèle des techniques spectroscopiques IR et UV, sont basées sur la dégradation chimique des lignines suivie de l'analyse des composés aromatiques de faibles masses molaires résultants. Des informations concernant la composition monomérique et le type de liaisons impliquées dans l'édification du réseau ligneux sont alors obtenues. Dans les années 90, l'évolution constante des techniques analytiques a permis de développer des méthodes d'analyse plus efficaces et plus précises, notamment par spectroscopie RMN (¹H, ¹³C, 2D HSQC et ³¹P). Certaines équipes se sont également intéressées à la caractérisation des lignines par spectrométrie de masse ; les différents spectres obtenus sont constitués d'une multitude de pics dont l'attribution et l'interprétation sont toutefois difficiles et éventuellement controversées.¹²

I.3.1. Caractérisation de la lignine par méthodes destructives

Différentes méthodes de dégradation chimique des lignines ont été développées afin d'obtenir des molécules de masses molaires plus faibles constituées d'une, deux ou trois unités aromatiques plus ou moins substituées par des groupements méthoxy.^{5,13} L'analyse de ces dernières par

chromatographie en phase gazeuse (après silylation), ou par HPLC, couplées ou non à la spectrométrie de masse, permet l'évaluation des teneurs en unités H, G et S des échantillons de lignines. Dans ces conditions de dégradation, les coupures ont lieu principalement au niveau des liaisons β -O-4, les autres types d'enchaînements β - β , β -5, 4-O-5 et 5-5 étant moins affectés. Quelques unes de ces méthodes sont présentées en Figure I.5. L'oxydation au nitrobenzène, à l'oxyde de cuivre (Figure I.5A) ou au permanganate de potassium (Figure I.5B) réalisée en milieu alcalin conduit à la formation de dérivés de la vanilline ou de l'acide benzoïque. L'acidolyse (Figure I.5C) effectuée à 100°C en milieu organique mène entre autres à la production de composés aromatiques présentant une fonction cétone, nommés cétones de Hibbert.⁸ La thioacidolyse (Figure I.5D), mise au point dans les années 80, réalisée en présence d'éthanethiol et de trifluorure de bore, aboutit à la formation de produits trithioéthylés non oxydés et plus facilement analysables. Fin des années 90, des techniques réductives telles que la bromation suivie d'une réduction au zinc (« Derivatization Followed by Reductive Cleavage », ou DFRC) ont été développées (Figure I.5E). Cette méthode DFRC génère des dérivés d'alcools cinnamiques acétylés.

Bien que les informations obtenues par ces méthodes soient intéressantes, plusieurs inconvénients à leur emploi méritent d'être soulignés. D'une part, les molécules de faibles masses molaires sont obtenues avec de faibles rendements et, par conséquent, elles ne sont pas représentatives de la lignine dans son ensemble. D'autre part, leur analyse est souvent laborieuse du fait de la multitude de structures formées et de la difficulté à les séparer. Par ailleurs, ces techniques sont longues à mettre en œuvre et la précision de la quantification ainsi que la reproductibilité des résultats restent délicates. Actuellement, ces méthodes sont de moins en moins utilisées pour la caractérisation des lignines. Elles sont remplacées par des méthodes non destructives donnant des informations structurales plus représentatives de la lignine dans son intégralité.

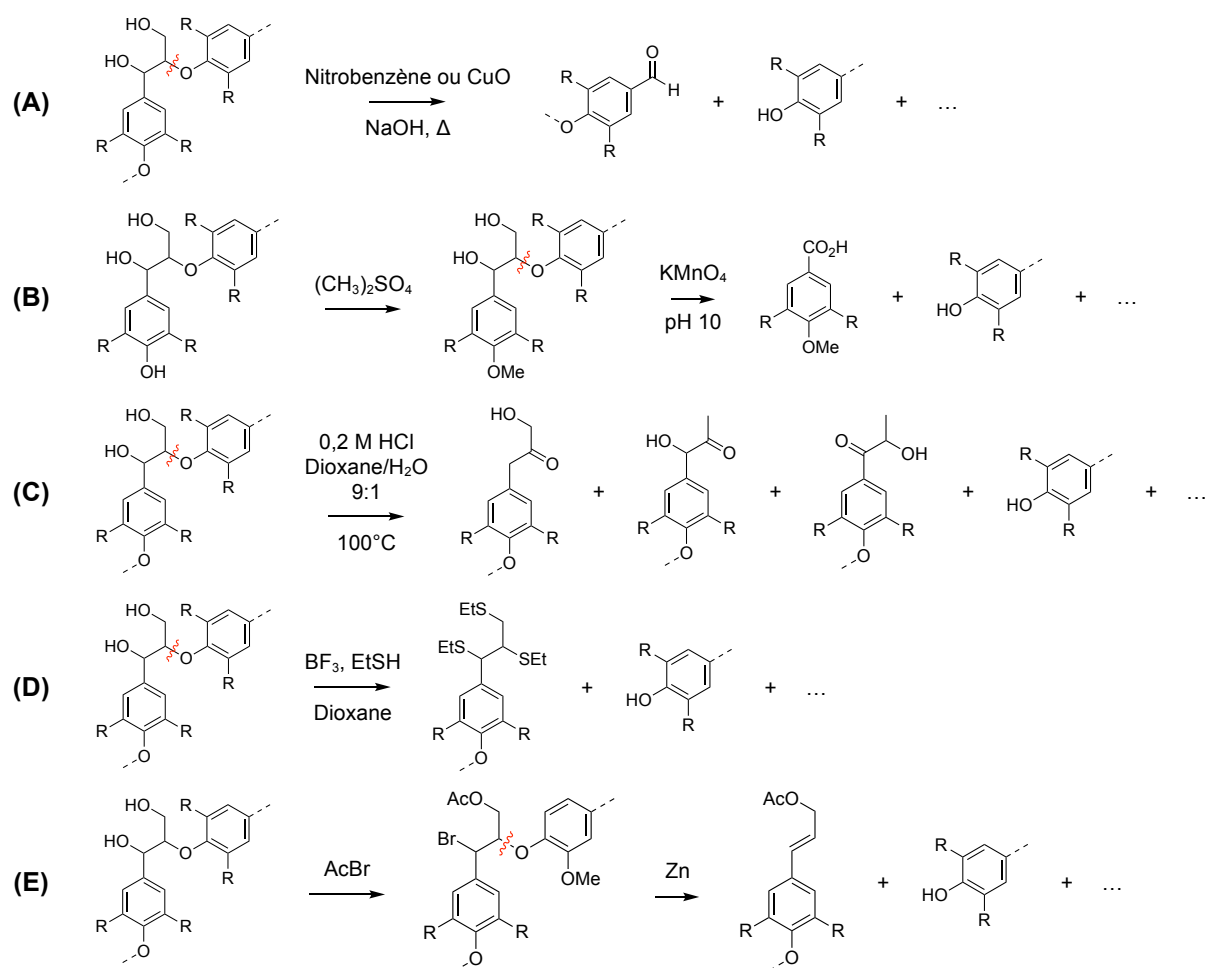


Figure I.5. Dégradation des liaisons β -O-4 ($R = \text{H}$ ou OMe) par (A) oxydation au nitrobenzène ou à l'oxyde de cuivre, (B) oxydation au permanganate de potassium, (C) acidolyse, (D) thioacidolyse et (E) bromation suivie d'une réduction au zinc (DFRC).¹³

I.3.2. Caractérisation de la lignine par méthodes non destructives

De manière générale, la structure de la lignine peut être déterminée par analyses spectroscopiques RMN (^1H , ^{13}C , 2D HSQC, et ^{31}P). Ses masses molaires moyennes et sa dispersité sont évaluées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

I.3.2.1. Caractérisation de la lignine par spectroscopie RMN

Les techniques spectroscopiques actuellement les plus utilisées pour la caractérisation de la lignine sont la RMN 2D HSQC et la RMN ^{31}P . Malgré la complexité des spectres ^{13}C - ^1H , l'analyse par RMN 2D permet d'obtenir des informations sur la présence d'unités H, G et S, ainsi que sur le type d'enchaînements entre ces unités (β -O-4, β - β et β -5). La RMN ^{31}P permet de quantifier les différentes fonctions réactives des lignines après phosphorylation des échantillons. Les analyses par RMN monodimensionnelle ^1H et ^{13}C amènent quelques informations intéressantes sur la présence d'impuretés dans les lignines, ou bien sur leur degré de dégradation. De manière générale, des temps

d'acquisition relativement longs (de quelques heures à quelques jours) sont requis pour l'obtention de spectres exploitables. Cela limite ainsi l'utilisation de ces techniques.

I.3.2.1.1. Caractérisation de la lignine par analyse RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H des lignines s'apparentent à une succession de massifs larges et mal résolus. Un exemple de spectre caractéristique de lignine de paille de blé obtenue par le procédé CIMV est présenté en Figure I.6.¹⁴

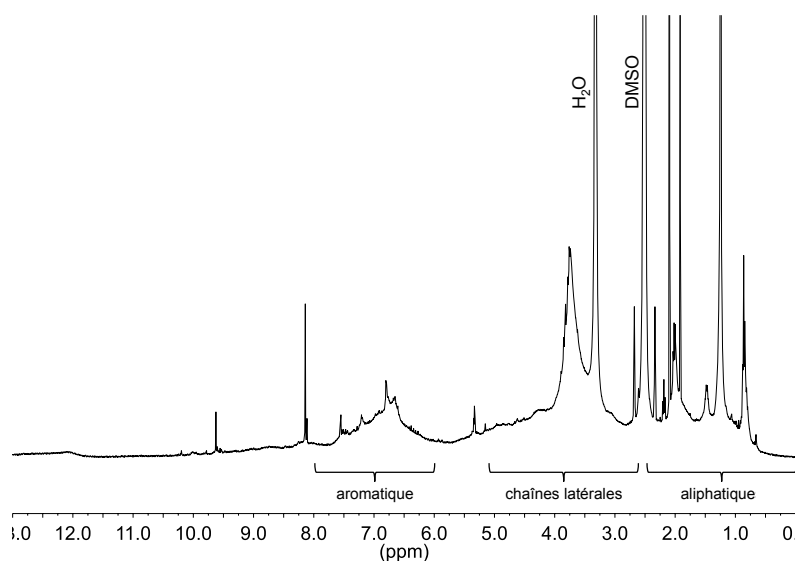


Figure I.6. Spectre RMN ^1H de la Biolignine™ CIMV issue de paille de blé (DMSO- d_6)¹⁴

Trois domaines principaux peuvent être distingués. Le domaine aliphatique (0-2,5 ppm) révèle la présence d'impuretés constituées majoritairement d'acides gras saturés ou insaturés détectés par la résonance de leurs protons méthyliques à 0,83 ppm et méthyléniques à 1,23 et 2,18 ppm ($-\text{CH}_2$ en alpha des groupements carboxy). Est également notée dans ce domaine, à 2 ppm, la présence de groupes acétates naturels ou provenant de l'estérification des alcools lors du procédé d'extraction par les acides organiques. Le domaine « des chaînes latérales » (2,5-5 ppm) correspond à la résonance des protons portés par les positions alpha, beta et gamma des différents enchaînements β -O-4, β -5 et β - β , ainsi que par des carbohydrates résiduels. Le déplacement chimique spécifique des groupements méthoxy des unités aromatiques G et S est observé à 3,72 ppm. Le domaine aromatique (6-8 ppm) est relatif à l'ensemble des protons méthiniques aromatiques et conjugués de la lignine. Des molécules aromatiques libres, c'est à dire non rattachées à la lignine, de faibles masses molaires telles que les acides férulique et *p*-coumarique peuvent parfois être détectées par l'existence de pics fins bien définis. La résonance des protons caractéristiques des doubles liaisons d'acides gras insaturés est notée à 5,32 ppm. Dans le cas des lignines obtenues par le procédé CIMV, la présence d'acides acétique et formique résiduels provenant du procédé d'extraction peut être décelée respectivement à 1,91 et 8,13 ppm. Enfin, l'existence de fonctions acides carboxyliques peut être observée entre 12 et 13 ppm.

I.3.2.1.2. Caractérisation de la lignine par analyse RMN ^{13}C

A l'instar des spectres RMN ^1H , les spectres RMN ^{13}C des lignines sont constitués d'une multitude de pics relativement larges.¹⁵⁻¹⁷ A titre d'exemple, les spectres RMN ^{13}C de deux lignines différentes sont présentés en Figure I.7 ; l'une est de type « MWL » et issue d'épicéa¹⁵, l'autre est organosolve et provient de sapin de Douglas.¹⁸ Le domaine situé entre 50 et 90 ppm correspond aux carbones portés par les chaînes latérales des lignines. L'attribution des signaux spécifiques aux différents enchaînements β -O-4, β -5 et β - β est néanmoins délicate du fait de la superposition des pics. Le signal caractéristique des groupements méthoxy des unités G et S est détecté sans ambiguïté à 56 ppm. Par ailleurs, les résonances des carbones aromatiques entre 100 et 160 ppm donnent des informations sur le type d'unités phénylpropane H, G et S. Enfin, les pics de déplacements chimiques situés entre 160 et 210 ppm peuvent être attribués aux fonctions carboxy et carbonyle (aldéhyde et cétone).

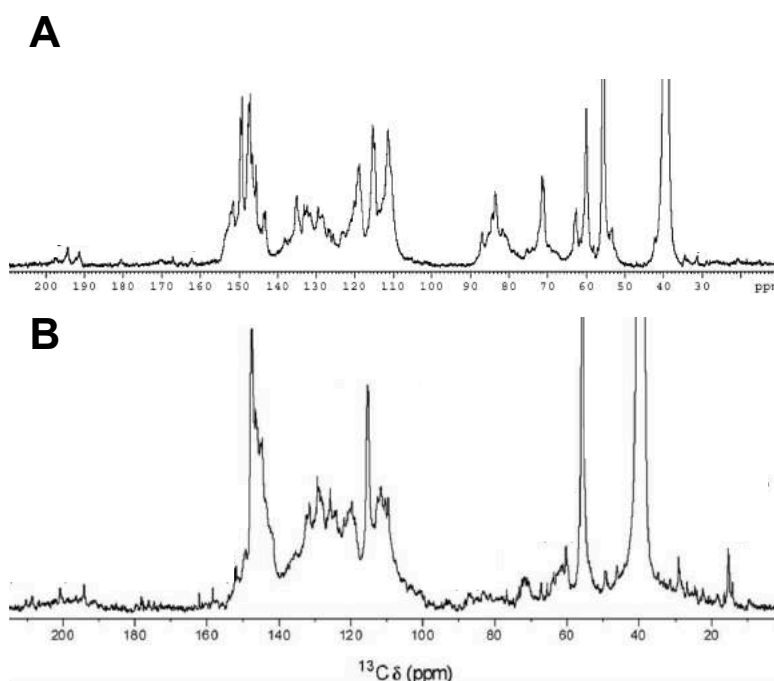


Figure I.7. Spectres RMN ^{13}C (A) de lignine « MWL » d'épicéa¹⁵ et (B) de lignine organosolve de sapin de Douglas.¹⁸

L'analyse RMN ^{13}C réalisée en mode quantitatif peut conduire à des informations structurales intéressantes sur l'état de dégradation de l'échantillon de lignine étudié. Dans le cas d'une lignine peu dégradée (Figure I.7A), plus proche de son état natif et exempt de résidus de polysaccharides, le rapport de l'intégration du domaine aromatique sur celle du domaine des chaînes latérales hors méthoxy (60-90 ppm) est proche de 2 (6 carbones aromatiques pour 3 carbones situés en position alpha, bêta et gamma des chaînes latérales). En revanche, pour une lignine plus dégradée (Figure I.7B), l'augmentation de ce rapport est la conséquence de différentes réactions secondaires faisant suite au clivage des liaisons β -O-4 conduisant à la formation de fonctions carbonyle, carboxy et éthyléniques.¹⁷

I.3.2.1.3. Caractérisation de la lignine par analyse RMN 2D HSQC

L'identification des différentes sous-structures des lignines est réalisée par analyse RMN 2D HSQC grâce aux corrélations directes ^{13}C - ^1H . Les multiples taches de corrélation sont attribuées à l'aide de nombreux travaux réalisés sur différents composés modèles de la lignine et lignines de toutes sortes.^{14,19-24} Les spectres RMN 2D HSQC se décomposent en différentes parties distinctes, comme indiqué sur la Figure I.8. Un premier domaine (15-45/0,4-3,4 ppm), généralement peu interprété, correspond aux résonances des groupements aliphatiques relatifs notamment à la présence d'acides gras et de groupes acétates. Un second domaine (45-90/2,3-6,2 ppm) est attribué aux chaînes latérales des lignines, aux groupements méthoxy des unités G et S (56,0/3,72 ppm) ainsi qu'aux polysaccharides résiduels. Ce domaine est très important dans la mesure où il permet l'identification des différentes structures formées lors de la lignification (β -O-4, β -5 et β - β) et des différentes unités acylées. Un troisième domaine (90-150/6,2-8 ppm) est caractéristique des protons méthiniques aromatiques ou conjugués de la lignine et permet de clairement différencier les unités H, G et S, ainsi que les diverses unités *p*-hydroxycinnammates. Le domaine spécifique des méthines anomériques des polysaccharides (90-110/4-6 ppm) et la tache de corrélation (130/5,32 ppm) relative aux acides gras insaturés renseignent également sur la nature des contaminants dans les échantillons de lignines.

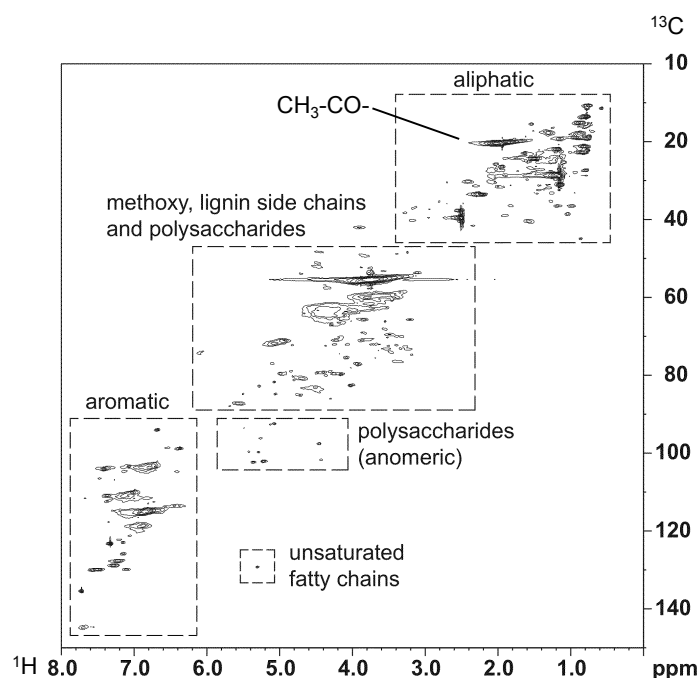


Figure I.8. Spectre RMN 2D HSQC de lignine issue d'Alfa traitée par le procédé CIMV (DMSO- d_6 /pyridine- d_5)¹⁹

Un exemple d'analyse RMN 2D HSQC, réalisée sur deux lignines « MWL » issues de la tige ou du cœur de bambou, est illustré en Figure I.9. Les structures et numérotations des divers motifs détectés sont indiquées en Figure I.10. Les corrélations des principales taches sont résumées dans le Tableau I.2. Dans le domaine des chaînes latérales sont visibles en particulier les liaisons β -O-4

(notées A) caractérisées par de nombreuses taches de corrélation (A_α , A_β et A_γ). Le groupe C_β - H_β (A_β) présente des déplacements chimiques différents selon la nature du noyau phénoxy sur lequel il est lié et également selon la configuration du diastéréoisomère (érythro ou thréo). Dans une moindre mesure, les corrélations caractéristiques des enchaînements β - β et β -5 sont aussi détectées. Dans le domaine aromatique, il est facile de distinguer les différentes unités H, G et S en particulier par les corrélations $H_{2,6}$, G_2 , G_6 et $S_{2,6}$. De même, la présence d'unités d'acides *p*-coumarique (*p*-CE) et férulique (*p*-FA) est aisément observable par les corrélations de leurs groupements méthiniques en position alpha (notée 7) et bêta (notée 8). D'autres types de structures sont également visibles, aussi bien dans le domaine des chaînes latérales que dans le domaine aromatique confirmant ainsi la complexité structurale des lignines.

Tableau I.2. Déplacements chimiques des principales taches de corrélation HSQC des lignines de bambou et attributions correspondantes²⁵

Domaine	Structure	Notation	Corrélations ^{13}C - ^1H , δ (ppm)
Chaînes latérales	β -O-4 (A)	A_α	71,8/4,86
		A_β (G)	83,4/4,38
		A_β (S) - érythro	85,8/4,12
		A_β (S) - thréo	86,7/4,00
		A_γ	59,9/3,35-3,80
	β - β (B)	B_α	84,8/4,66
		B_β	53,5/3,07
		B_γ	71,2/3,82-4,18
	β -5 (C)	C_α	86,8/5,45
		C_β	53,1/3,46
		C_γ	62,2/3,76
Aromatique	H	$H_{2,6}$	127,7/7,17
		G_2	110,8/6,97
		G_5	114,5/6,70
	G	G_6	119,0/6,78
		$S_{2,6}$	103,9/6,70
		$S_{2,6}$	103,9/6,70
	<i>p</i> -CE	<i>p</i> -CE _{3,5}	115,6/6,77
		<i>p</i> -CE _{2,6}	130,2/7,48
		<i>p</i> -CE ₇	144,8/7,51
		<i>p</i> -CE ₈	113,7/6,24
	<i>p</i> -FA	<i>p</i> -FA ₂	110,7/7,35
		<i>p</i> -FA ₆	123,1/7,20
		<i>p</i> -FA ₇	144,8/7,51

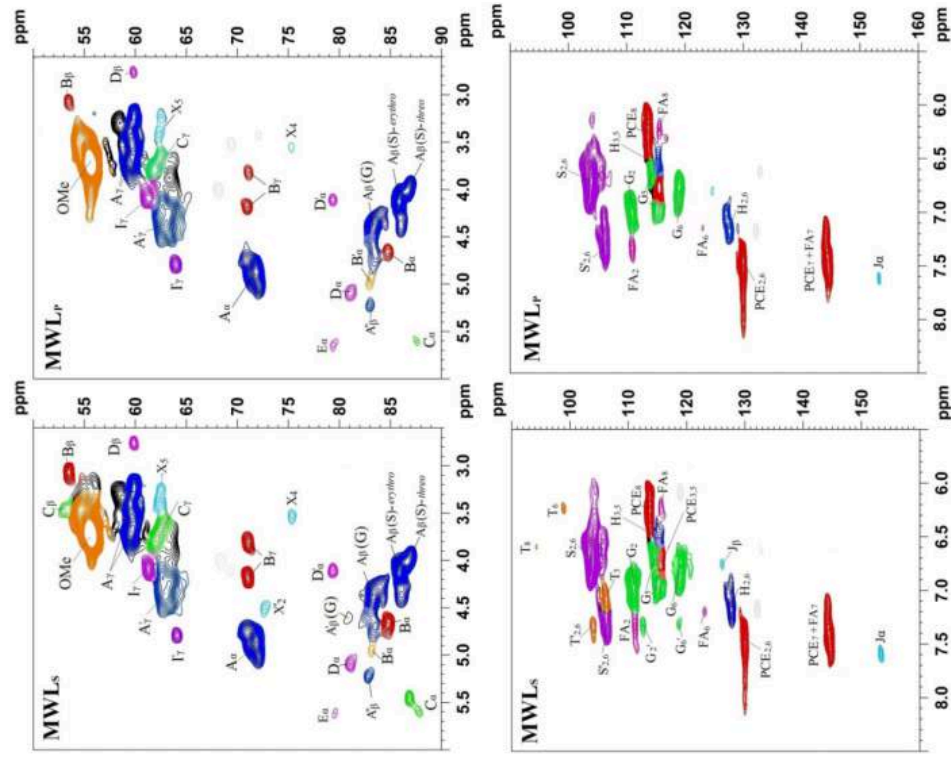


Figure I.9. Spectres RMN 2D HSQC des lignines « Milled Wood » (MWL) issues de la tige ou du cœur de bambou (respectivement MWL_L et MWL_P). Domaines des chaînes latérales (50-90/2,5-6,0 ppm) et aromatique (90-160/5,5-8,5 ppm).²⁵

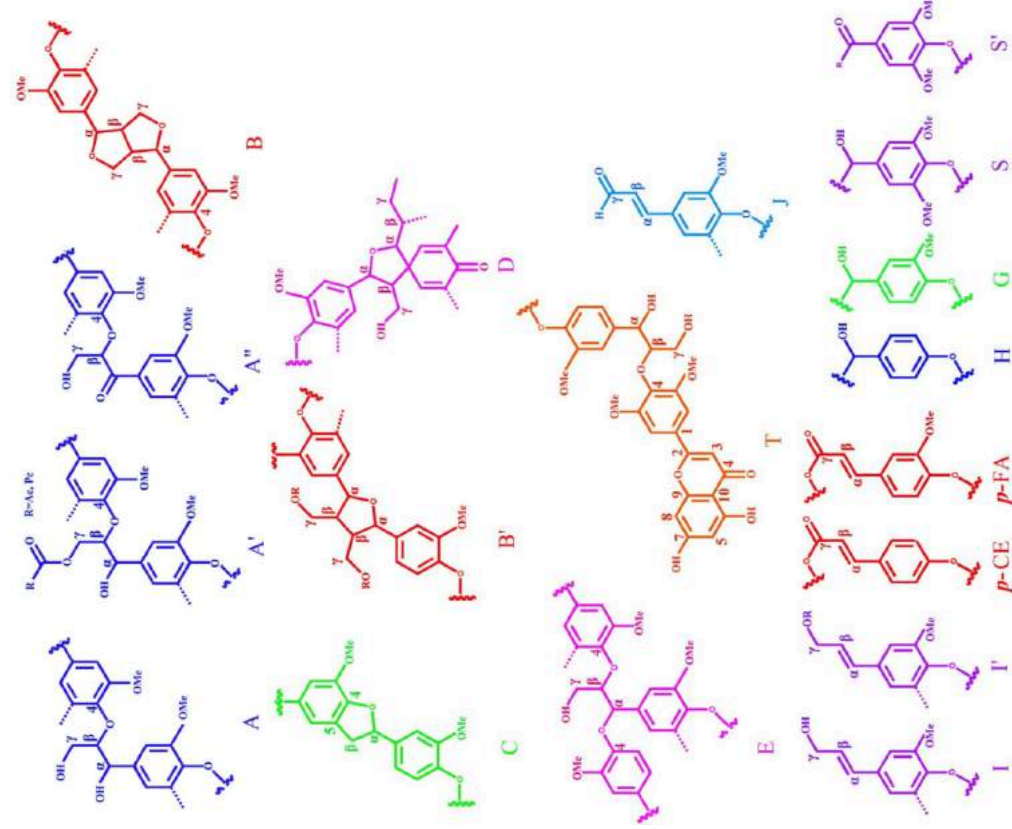


Figure I.10. Principales structures présentes dans la lignine de bambou selon Wen et al.²⁵

I.3.2.1.4. Caractérisation de la lignine par analyse RMN ^{31}P

La spectroscopie RMN ^{31}P est une technique développée dans les années 90 par Argyropoulos et ses collaborateurs^{26,27}. Elle permet de distinguer et de quantifier les différents types de fonctions de la lignine que sont les alcools aliphatiques, les phénols et les acides carboxyliques après réaction de phosphorylation rapide et quantitative des atomes d'oxygène portant des protons labiles à l'aide d'un agent phospholane (Figure I.11).

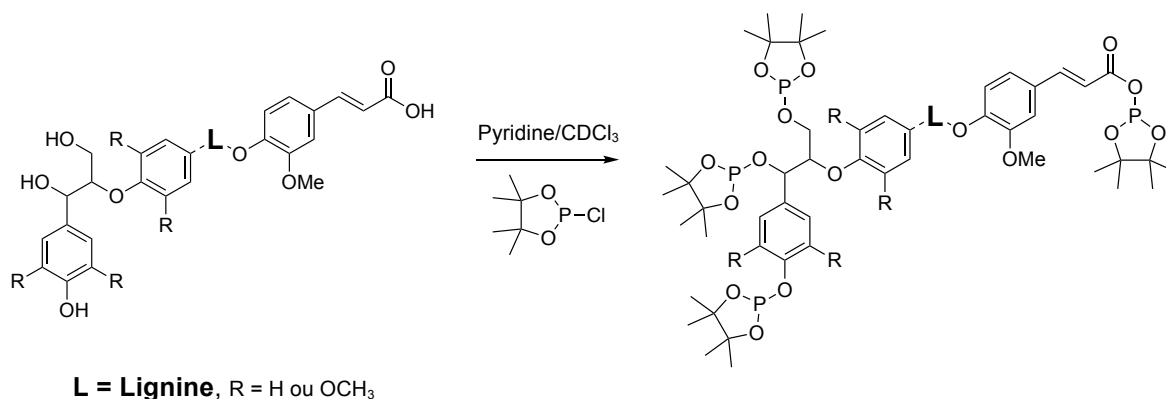


Figure I.11. Exemple de réaction de phosphorylation de lignine en présence de 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane.

Différents agents phospholanes ont été testés. Le plus utilisé est le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane dans la mesure où il permet une bonne séparation des différents signaux détectés. Un exemple de spectre RMN ^{31}P est présenté en Figure I.12. Il correspond à l'analyse d'une lignine issue de paille de blé.²⁷ Les attributions des divers massifs ont été établies à partir d'études réalisées sur des composés modèles représentatifs de la lignine.^{28,29} Le domaine situé entre 145 et 150 ppm est caractéristique des alcools aliphatiques primaires et secondaires incluant ceux d'éventuels carbohydrates résiduels. Les signaux observés entre 137 et 144 ppm correspondent aux fonctions phénoliques. Plus précisément, le massif entre 137 et 138 ppm correspond aux unités H et celui entre 139 et 140 ppm aux unités G (139-140 ppm). Entre 141,5 et 144 ppm sont attribués les unités S ainsi que les unités de type 5-5 ou 4-O-5, nommées « G-condensées ». La région entre 133 et 136 ppm est spécifique des acides carboxyliques aliphatiques provenant d'acides gras (134,7 ppm), ou conjugués (135,05 ppm).

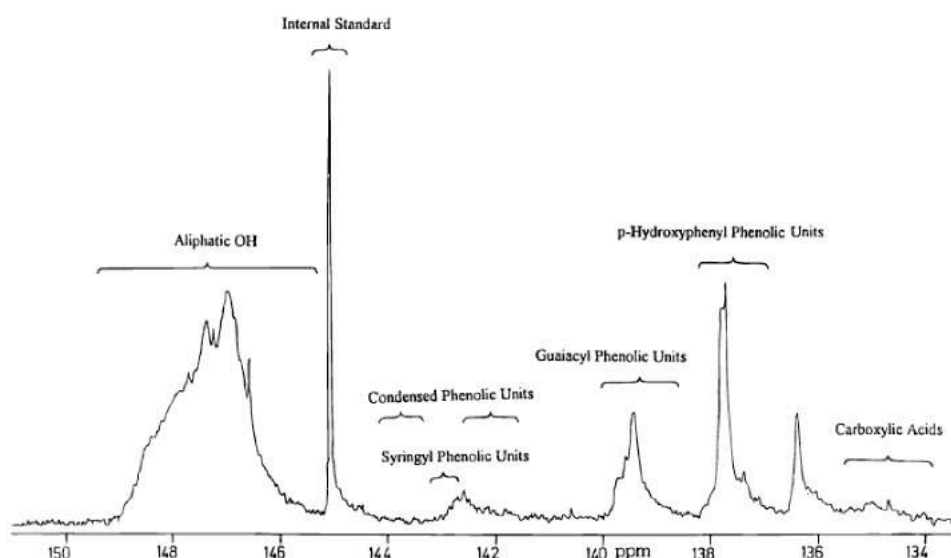


Figure I.12. Spectre RMN ^{31}P de lignine issue de paille de blé phosphorylée en présence de 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane²⁷

De manière à quantifier ces fonctions, l'ajout d'un agent de relaxation tel que l'acétylacétone de chrome (III) permet l'homogénéisation et l'accélération de la relaxation des spins du phosphore. La quantification se fait en présence d'un étalon interne. Le cholestérol³⁰ ou le cyclohexanol²⁶ sont parfois utilisés, néanmoins, leurs signaux caractéristiques ont un déplacement chimique à environ 145 ppm intermédiaire entre ceux de la lignine. Le chevauchement de ces signaux peut entraîner une sous estimation des teneurs en fonctions hydroxy allant jusqu'à 25%.³⁰ Pour contourner ce problème, l'utilisation de composés de type *N*-hydroxy, tels que le *N*-Hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide ou le *N*-hydroxy-naphtalimide, a été développée.^{30,31} Ces composés présentent des pics caractéristiques situés au delà de 150 ppm non confondus avec ceux de la lignine. La détermination des teneurs respectives en fonctions hydroxy de la lignine, exprimées en mmol/g, s'effectue en comparant les intégrations relatives aux signaux de la lignine à celle de l'étalon interne. Il faut souligner que les teneurs en unités phénoliques H, G et S ne sont représentatives que des unités portant une fonction phénol disponible et, par conséquent, ne rendent pas compte de l'ensemble de ces unités dans la lignine. Par exemple, les unités aromatiques impliquées dans les liaisons β -O-4 ou β -5 ne sont pas comptabilisées. Ainsi, ces résultats ne peuvent pas être comparés à ceux des analyses destructives, mais ils sont importants dans la mesure où ils permettent la détermination des taux de fonctions réactives d'un échantillon de lignine donné pour son utilisation en synthèse.

Les résultats d'une analyse récente réalisée sur 6 lignines représentatives de différentes catégories de végétaux (conifères, feuillus, herbacées) et extraites selon divers procédés alcalins (Kraft, Soda) ou organosolubles (Alcell) sont résumés en Figure I.13 ainsi que dans le Tableau I.3.³² Cette étude illustre bien la nature variable des unités phénoliques selon les différentes lignines. Les lignines issues de conifères (Indulin AT Kraft et OS-S) sont principalement composées d'unités G et G-condensées, celles issues de feuillus (Alcell et OS-P) d'unités S, G et G-condensées. Les lignines d'herbacées (Soda P1000 et OS-W) contiennent en plus des unités H. Le rapport de la teneur en OH

Tableau I.3. Résultats d'analyses RMN ³¹P réalisées sur différentes lignines³²

Lignine	Teneur en OH (mmol/g)					
	aliphatique (ROH)	Set G condensées	Unités G	Unités H	Total ArOH	COOH
OS-S ^a	1,43	1,21	1,44	0,08	2,73	0,06
OS-P ^b	0,80	1,83	0,58	0,18	2,59	0,07
OS-W ^c	1,27	1,24	0,92	0,38	2,54	0,21
Alcell ^d	1,04	1,68	0,58	0,11	2,37	0,22
Soda P1000 ^e	1,26	1,73	0,73	0,40	2,86	0,80
Indulin Kraft ^f	1,79	1,31	1,30	0,16	2,77	0,33

^{a,b,c} Lignines issues respectivement d'épicéa, de peuplier et de paille de blé selon le procédé Alcell, ^dLignine Alcell issue d'un mélange érable/bouleau/peuplier, ^eLignine Soda issue d'un mélange paille de blé/Sarkanda (herbacée) (GreenValue), ^fLignine de Pin (MeadWestvaco).

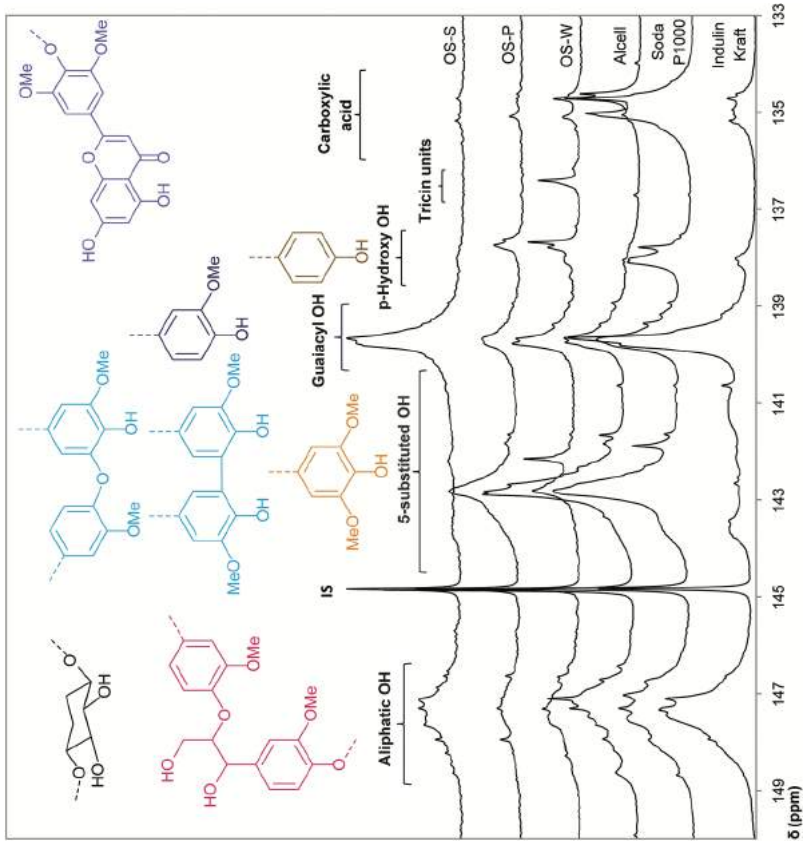


Figure I.13. Spectres RMN ³¹P réalisés sur différentes lignines (étalon interne (IS) : cyclohexanol, agent phospholane : 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane)³²

aliphatiques sur phénoliques peut permettre d'estimer le taux de dégradation de la lignine utilisée. Plus ce rapport est faible, autrement dit plus la teneur en phénols est élevée et plus les lignines peuvent être considérées comme dégradées, principalement par clivage des liaisons β -O-4 générant de nouvelles fonctions phénols.

1.3.2.2. Caractérisation de la lignine par chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est utilisée pour estimer les masses molaires moyennes en nombre et en masse (M_n et M_w) d'échantillons de lignines, ainsi que leurs dispersités ($\mathcal{D}$). En absence d'étalons de lignines, ces valeurs sont déterminées en équivalents poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), polystyrène (PS), ou bien poly(oxyde d'éthylène) (POE). Un certain nombre de difficultés sont rencontrées pour ces analyses. D'une part, la solubilité des lignines dans les éluants usuels est faible, notamment dans le THF couramment utilisé. Pour contourner ce problème et obtenir des résultats relatifs à l'ensemble des échantillons de lignines, leur modification chimique est réalisée. Elle s'effectue principalement par acétylation en présence d'anhydride acétique dans la pyridine, ou acétobromation à l'aide de bromure d'acétyle en solution dans l'acide acétique glacial.³³ Les lignines non modifiées sont plus solubles dans les solvants polaires (DMF, DMSO, mélange DMSO/H₂O ou DMAc) dans lesquels l'ajout de LiBr ou LiCl est nécessaire pour éviter la formation d'agrégats. Enfin, les résultats des analyses sont très dépendants de l'appareillage utilisé, c'est à dire du type de colonnes, de la phase stationnaire, de la taille des pores et des limites d'exclusion, mais aussi du type de calibration et de détection (indice de réfraction (RI) ou UV). La comparaison des résultats d'une étude à l'autre est donc difficile.³⁴

Par exemple, l'analyse d'un même échantillon de lignine acétylé réalisée par six laboratoires différents dans des conditions expérimentales dissemblables conduit à des résultats très variables (Tableau I.4).³⁴ Selon les équipes, des variations importantes sont constatées aussi bien sur les valeurs de M_n (d'un facteur 4 à 10 selon les échantillons) que sur celles des dispersités (d'un facteur pouvant aller jusqu'à 50). Par ailleurs, les échantillons de lignines présentent des différences notables de solubilité dans le THF, même après acétylation. Les lignines Kraft et Soda ne sont solubles qu'à hauteur de 90 et 94% dans le THF. La lignine Alcell est quant à elle totalement soluble dans ce solvant. En fonction de la solubilité, l'échantillon analysé sera plus ou moins représentatif de la lignine dans son ensemble.

Ainsi, les résultats obtenus par SEC doivent être considérés avec précaution et des conditions d'analyse similaires doivent être employées pour leur comparaison.

Tableau I.4. Domaines de valeurs des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et des dispersités ($\mathcal{D}$) obtenus par différents laboratoires pour le même échantillon de lignine acétylé³⁴

Lignine	M_n (g/mol)	$\mathcal{D}$
Kraft (conifère)	455 - 2755	1,8 - >100
Soda (Bagasse)	200 - 2680	2,3 - >100
Alcell (feuillus)	440 - 1500	1,6 - 50

1.3.3. Caractérisation de la Biolignine™

L'ensemble des techniques spectroscopiques et chromatographiques décrites précédemment a été utilisé pour la caractérisation de la Biolignine™ organosolve issue de paille de blé, entre autres par le laboratoire de Chimie des Polymères de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire.¹⁴ Seuls les résultats des analyses les plus pertinentes, à savoir la RMN 2D HSQC, la RMN ³¹P, la SEC et les analyses thermiques réalisées par analyse thermique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (TGA), seront développées dans ce sous chapitre.

1.3.3.1. Caractérisation de la Biolignine™ par spectroscopie RMN

1.3.3.1.1. Caractérisation de la Biolignine™ par analyse RMN 2D HSQC

Les spectres RMN 2D HSQC de la Biolignine™ sont présentés en Figure I.14. Les structures, numérotations et corrélations des différentes unités détectées sont indiquées en Figure I.15. Le spectre relatif au domaine des chaînes latérales (Figure I.14A) montre la présence majoritaire de liaisons β -O-4 (taches de corrélation **1- α** , **1- γ**), partiellement estérifiées en position gamma (**2- β** et **2- γ**) ou oxydées en position α (**3- β**). Dans une moindre mesure, les résonances spécifiques aux liaisons β -5 et β - β sont également visibles (respectivement **4** et **5**). Par ailleurs, l'analyse de ce domaine entre 65-80/3-4,5 ppm révèle la présence relativement importante de résidus de polysaccharides. L'étude du domaine aromatique (Figure I.14B) indique la présence des unités H, G et S, des acides *p*-coumarique et férulique (**7** et **9**) et de leurs esters (**8** et **10**). L'acide férulique est également observé sous forme étherifiée (**11**). De plus, divers composés aromatiques de faibles masses molaires tels que l'acide syringique (**14**), la vanilline (**15**) ou le syringaldéhyde (**16**) sont détectés, ainsi que du furfural (**18**), produit issu de la dégradation des polysaccharides. Dans le domaine aliphatique (15-45/0,5-3,5 ppm), non présenté, de nombreuses taches de corrélation sont visibles traduisant entre autres la présence de composés à chaînes aliphatiques plus ou moins ramifiées dont les acides gras et celle de groupes acétates. La Biolignine™ a donc une structure très similaire à celle d'autres herbacées (alfa, *Miscanthus*, ou bambou) qui présente toutefois une forte teneur en fonctions acétates. Elle contient également des contaminants tels des polysaccharides, des acides gras et des petites molécules organiques aromatiques.

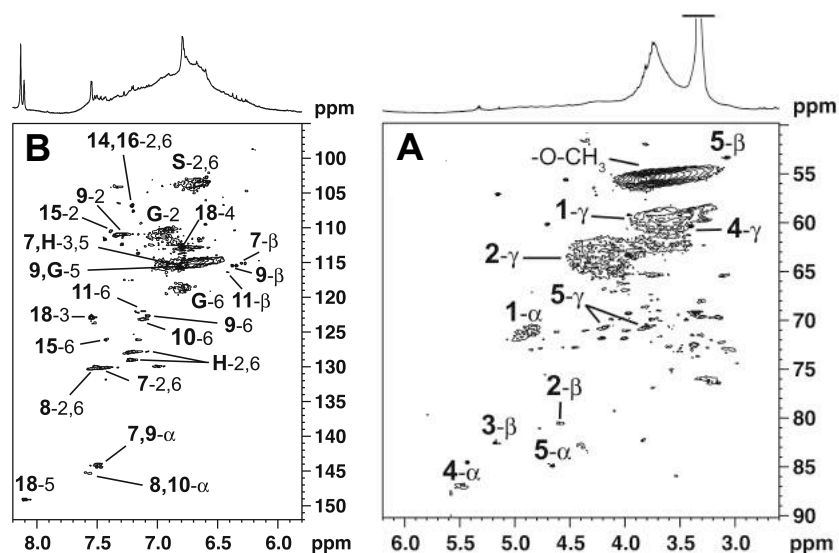


Figure I.14. Spectres RMN 2D (^1H - ^{13}C) HSQC de la BiolignineTM

(A) domaine des chaînes latérales (50-90/2,6-6,2 ppm), (B) domaine aromatique (95-152/5,8-8,2 ppm)¹⁴

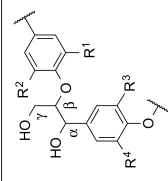
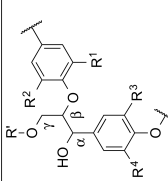
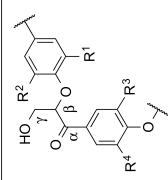
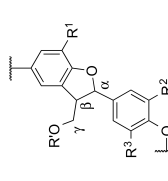
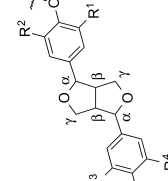
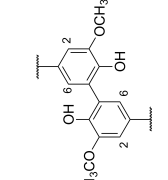
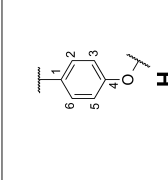
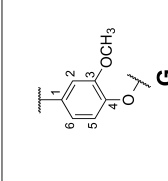
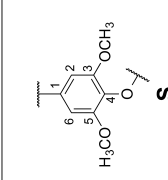
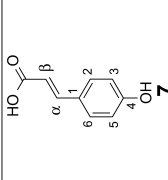
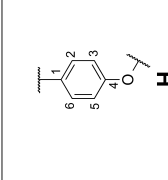
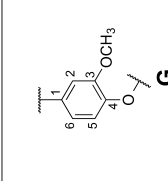
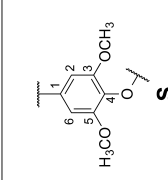
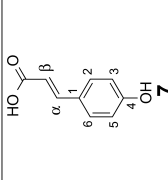
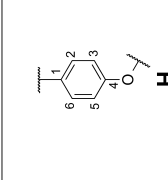
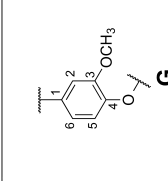
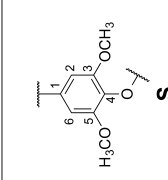
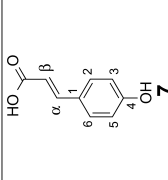
 1 β-O-4 linkages α(H,G): 70.55-71.25/4.75 α(S): 71.10-71.90/4.89 β(H): 82.90/4.43 β(G) threo: 84.00/4.27 β(G) erythro: 83.20/4.31 β(S) threo: 86.40/4.02 β(S) erythro: 85.65/4.11 V: 59.65/3.60	 2 γ-esterified β-O-4 linkages β: 80.50/4.59 V: 63.10/4.20	 3 α-keto β-O-4 linkages β: 82.40/5.14
 4 β-5 linkages α: 86.60-87.30/5.48-5.58 β: 52.30-52.80/3.47-3.53 V: 61.40/3.54	 5 β-β linkages α: 84.80/4.64 β: 53.30/3.06 V: 70.70-70.80/3.76-4.18	 6 5-5 units 2: 109.50/7.10 6: 119.40/6.95

Figure I.15. Structures, numérotations et corrélations HSQC (δ^C/δ^H , ppm) des unités constitutives de la Biolignine™ ($R^{1-4} = H$ ou OCH_3 , $R' = H$, CO)¹⁴

 7 2,6: 127.75-128.85/7.22 3,5: 114.90/6.69	 8 2,6: 130.10/7.55 3,5: 115.40/6.80 α: 145.10/7.58 β: 114.00/6.38	 9 2: 110.90/7.27 5: 115.40/6.80 6: 122.60/7.08 α: 144.20/7.49 β: 115.40/6.35	 10 2: 111.00/7.31 5: 115.40/6.80 6: 122.90/7.12 α: 145.10/7.58 β: 114.30/6.46	 11 2: 110.90/7.27 5: 112.50/7.04 6: 122.00/7.12 α: 143.80/7.49 β: 116.35/6.40
 12 2,6: 131.30/7.75 3,5: 115.10/6.82	 13 2: 112.60/7.44 5: 115.00/6.84 6: 123.40/7.44	 14 2,6: 106.70/7.21	 15 2: 110.70/7.39 5: 115.40/6.95 6: 126.00/7.42	
 16 2,6: 106.70/7.20	 17 2,6: 105.90/7.23	 18 3: 122.90/7.54 4: 112.80/6.78 5: 149.10/8.10 6: 178.30/9.61	 19 3: 117.60/7.20 4: 112.00/6.64 5: 147.00/7.90	

1.3.3.1.2. Caractérisation de la BiolignineTM par analyse RMN ³¹P

L'analyse de la BiolignineTM par RMN ³¹P a été réalisée par différentes équipes dont les résultats sont résumés dans le Tableau I.5.^{14,35-39} Les teneurs en fonctions hydroxy et carboxy varient respectivement de 1,90 à 5,0 mmol/g et de 0,2 à 0,7 mmol/g. La variation de la teneur en fonctions hydroxy peut s'expliquer par la présence plus ou moins élevée de groupes acétates et de carbohydrates dans les différents lots de BiolignineTM analysés. D'autre part, la présence inégale d'acides gras, de molécules aromatiques de faibles masses molaires portant des extrémités COOH (**7**, **9**, **12**, **13**, **14**, Figure I.15) et d'unités *p*-hydroxycinnamiques (**11**) peut être à l'origine de la variabilité de la teneur en fonctions carboxy. Enfin, les valeurs du rapport molaire des OH aliphatiques sur phénoliques, noté r_{OH} (ROH/ArOH), sont quasiment toutes inférieures à 1. Cela indique la prépondérance des fonctions phénols au sein de la BiolignineTM et ce quel que soit le lot utilisé.

Tableau I.5. Analyses RMN ³¹P de la BiolignineTM

aliphatique (ROH)	OH (mmol/g)			r_{OH} (ROH/ArOH)	Conditions opératoires		Réf.
	phénolique (ArOH)	Total hydroxy	COOH		Etalon	Agent phospholane	
1,51	1,58	3,09	0,69	0,95	a	1	35
1,39	1,62	3,01	0,5	0,86	a	1	36
0,95	2,19	3,14	0,24	0,43	b	2	37
1,11	1,74	2,85	0,27	0,64	b	2	38
2,24	2,84	5,08	0,53	0,79	c	1	14
1,20	0,73	1,93	0,41	1,65	d	1	39

Etalon : (a) cyclohexanol, (b) *N*-hydroxynaphtalimide, (c) *N*-hydroxy-6-norbornène-2,3-dicarboximide, (d) cholestérol, **Agent phospholane** : (1) : 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane, (2) 2-chloro-1,3,2-dioxaphospholane

1.3.3.2. Caractérisation de la BiolignineTM par SEC

Les analyses SEC de la BiolignineTM réalisées dans des conditions opératoires différentes sont rapportées dans la littérature.^{10,14,35-42} Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau I.6. Ces études confirment la grande variabilité des valeurs obtenues selon les conditions opératoires utilisées. Il s'avère que la BiolignineTM est un polymère de faible masse molaire ; les M_n sont comprises entre 500 et 2200 g/mol. En revanche, les dispersités sont beaucoup plus variables. Seules deux de ces études^{10,38} donnent des valeurs relativement faibles (1,3 et 2), la majorité étant bien plus élevées, allant jusqu'à 24,5. Il est donc possible de conclure que la BiolignineTM est très hétérogène en masse molaire.

Tableau I.6. Détermination de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et de la dispersité ($\mathcal{D}$) de la Biolignine™ obtenue par SEC réalisée dans différentes conditions opératoires (éluant, étalons, type de colonnes)

Acétylation	Eluant	Etalon	Colonnes	M_n (g/mol)	$\mathcal{D}$	Réf.
1	THF	POE	2 x PLgel 8 μ m	1630	1,3	10
1	THF	PS	3 x PLgel 5 μ m Mixed-C (200 – 2.10 ⁶ Å) (300 x 7,5 mm)	1660	19,2	14
Dissolution dans MeOH/dioxane/THF 1/1/6 v/v/v	THF	PS	3 x PLgel 5 μ m, SDVB (300 x 7,5 mm) (100, 500, 1000 Å)	900	2,1	38
2*	THF	PS	3 x PLgel 5 μ m (500, 1000, 10000 Å) (300 x 7,5 mm) (40°C)	860	5,9	39,40
1	THF	PS	3 x PLgel 5 μ m (500, 1000, 10000 Å) (300 x 7,5 mm)	750	18	40
non	DMSO - LiBr	PSS	3 x PLgel 5 μ m (300 x 7,5 mm)	480	17,5	42
non	HFIP + trifluoroacétate de potassium (0,02M)	PMMA	PSS PFG linear M, 7 μ m (300 x 8 mm)	2200	24,5	36
non	NaOH (0,5 M)	PSS	Ethylene glycol- methacrylate** (TSK gel Toyopearl HW-55F) (300 x 46 mm)	1050	10,6	35,41

Acétylation : (1) anhydride acétique/pyridine, (2) bromure d'acétyle/acide acétique glacial, *échantillon partiellement soluble ;
Eluant : HFIP : hexafluoropropan-2-ol ; **Etalon** : PSS : Poly(styrène sulfonate de sodium), **Colonnes** : **colonne non commerciale

1.3.3.3. Analyses thermiques de la Biolignine™

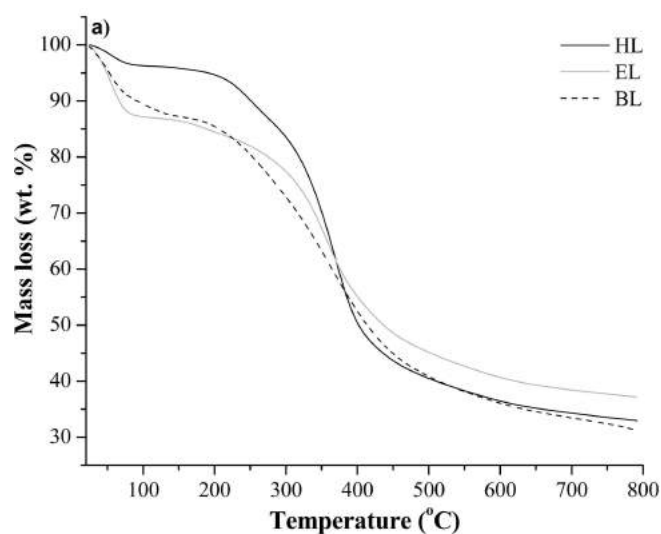
Les lignines sont des matériaux amorphes dont les propriétés thermiques dépendent de leurs masses molaires, de leur taux d'humidité et de leur histoire thermique.^{43–46} Leur température de transition vitreuse (T_g) est généralement comprise entre 90 et 175°C. Ces valeurs élevées s'expliquent notamment par la rigidité de leur structure aromatique et la formation possible de liaisons hydrogènes intermoléculaires entre les différentes fonctions hydroxy et carboxy.

Les analyses thermiques de la Biolignine™ par DSC réalisées par différentes équipes (Tableau I.7) montrent que sa T_g est proche de 170°C, bien qu'une de ces études indique une valeur beaucoup plus faible (110 °C).³⁷ La stabilité thermique de la Biolignine™ a également été évaluée par analyse TGA (Tableau I.7 et Figure I.16). Elle présente une température de début de dégradation proche de 200°C.³⁶ Cependant, Milovanović et al.⁴⁷ attribuent la perte de masse d'environ 12% entre 0 et 200°C à l'évaporation de molécules d'eau. Le taux de perte de masse maximale est observé à 360°C.^{37,39,47}

Tableau I.7. Analyses thermiques de la BiolignineTM par DSC et TGA

DSC - T _g (°C)	TGA	Réf.
110	-	37
170	T _d (5%) : 190 °C, T _d (max) : 360°C	36
177	-	41
178	T _d (max) : 360°C	39
nd	T _d (max) : 360°C	47

nd : non déterminée

Figure I.16. Analyses TGA de lignines Kraft de feuillus (HL), d'eucalyptus (EL) et de BiolignineTM (BL)⁴⁷

I.4. Utilisation de la lignine pour l'élaboration de matériaux polyesters

Actuellement, la lignine sert essentiellement de combustible dans les procédés papetiers. Dans le domaine des matériaux, elle est utilisée comme charge ou renfort dans des polymères thermoplastiques (polyéthylène, polypropylène, PVC, etc.) et les caoutchoucs. Elle est également valorisée en tant que comonomère phénolique ou hydroxylé dans l'élaboration de systèmes thermodurcissables (lignine-phénol-formol, lignine-diépoxy, lignine-diols-diisocyanates), avec des applications dans le domaine des résines formo-phénoliques (bois agglomérés, contre-plaqués), des résines époxy et des mousses polyuréthanes.^{43,46,48-53} Un problème majeur rencontré lors de la préparation de ces matériaux est lié à la connaissance incomplète de la structure des lignines et à la complexité et variabilité de celle-ci. Cela complique leur emploi comme comonomères dans le domaine des polymères thermoplastiques où les polymérisations demandent une connaissance précise de la stoechiométrie des fonctions réactives mises en réaction. Néanmoins, un nombre d'études croissant s'intéresse à l'utilisation de lignine comme macromonomère pour la synthèse de copolymères variés, principalement en étoile ou greffés, via différents modes de polymérisation. Par exemple, des copolymères greffés lignine-polystyrène⁵⁴ ou lignine-PMMA⁵⁵ ont été obtenus par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) amorcée par des lignines modifiées

chimiquement. Dans le domaine des polyesters, les études sur la valorisation des lignines se divisent en trois catégories : leur incorporation dans des mélanges avec des polyesters aliphatiques biodégradables, leur copolymérisation avec des dérivés d'acides difonctionnels, et l'élaboration de lignines greffées polyester.

I.4.1. Mélanges lignine-polyester

Comme dans le cas des mélanges polyoléfines-lignine cités plus haut, la lignine a été testée comme renfort rigide biodégradable dans un certain nombre de polyesters aliphatiques, en particulier la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et le poly(acide lactique) (PLA), afin d'en améliorer les propriétés. Les mélanges PCL-lignine (1-40 % en masse en lignine) sont généralement décrits comme étant non homogènes et présentent un module d'Young plus élevés mais une contrainte à la rupture plus faible que la PCL de départ.⁵⁶ La plupart des auteurs utilisent donc des lignines modifiées chimiquement, ou compatibilisées. Pucciariello et al.⁵⁷ emploient une association lignine sulfonée-polymère cationique comme compatibilisant de mélanges PCL-lignine (5-20 % en masse), mais l'effet sur la contrainte à la rupture reste marginal. Des mélanges PCL-lignine ont également été compatibilisés par une PCL greffée anhydride maléïque, mais les matériaux obtenus (10 à 60 % en masse de lignine) présentent une contrainte à la rupture peu modifiée et une résistance aux chocs Izod beaucoup plus faible que la PCL de départ.⁵⁸ Teramoto et al.^{59,60} décrivent des mélanges PCL-lignine estérifiée par des acides aliphatiques (25-50 % en masse) comme étant homogènes pour les chaînes de 4 et 5 carbones. Cependant, si le module d'Young augmente bien, la contrainte maximale diminue.

Les résultats obtenus sur les mélanges PLA-lignine sont peu différents de ceux obtenus sur les mélanges PCL-lignine. L'incorporation de lignine brute dans le PLA (jusqu'à 40 % en masse) conduit à des résultats contrastés sur le module d'Young : augmentation,⁶¹ diminution⁶² ou encore peu de changements.⁶³ La contrainte à la rupture diminue dans tous les cas. L'homogénéité des mélanges obtenus avec des lignines acylées est meilleure, sans que les propriétés mécaniques, et en particulier la contrainte à la rupture, ne soient améliorées par rapport au PLA de départ.^{62,64} Il faut noter une amélioration de 50 % de la résistance aux chocs pour des PLA contenant au maximum 10 % en masse de lignine non modifiée pour Mu et al.,⁶³ alors que Ouyang et al.⁶¹ signalent au contraire une diminution de la résistance aux chocs pour des mélanges similaires.

Des mélanges de lignine et d'autres types de polyesters ont également été étudiés. La présence de lignine augmente la vitesse de cristallisation et la cristallinité du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET),⁶⁵ facilite la nucléation du poly(succinate de butylène) (PBS)⁶⁶ et augmente la stabilité thermique du poly(acide 3- hydroxybutanoïque) (PHB).⁶⁷ Des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus pour la PCL et le PLA sont obtenus sur les propriétés mécaniques du PBS : augmentation du module d'Young, et diminution de la contrainte et de l'allongement à la rupture.⁶⁶

Ainsi, les mélanges lignine-polyesters, même compatibilisés, ne conduisent pas à des améliorations décisives des propriétés des polyesters de départ.

I.4.2 Copolyesters par réaction de la lignine avec des dérivés d'acides carboxyliques difonctionnels

La réaction des lignines avec des dichlorures d'acides (Figure I.17) a été décrite depuis longtemps⁶⁸⁻⁷⁰ et réexaminée récemment.^{11,45,71-74}

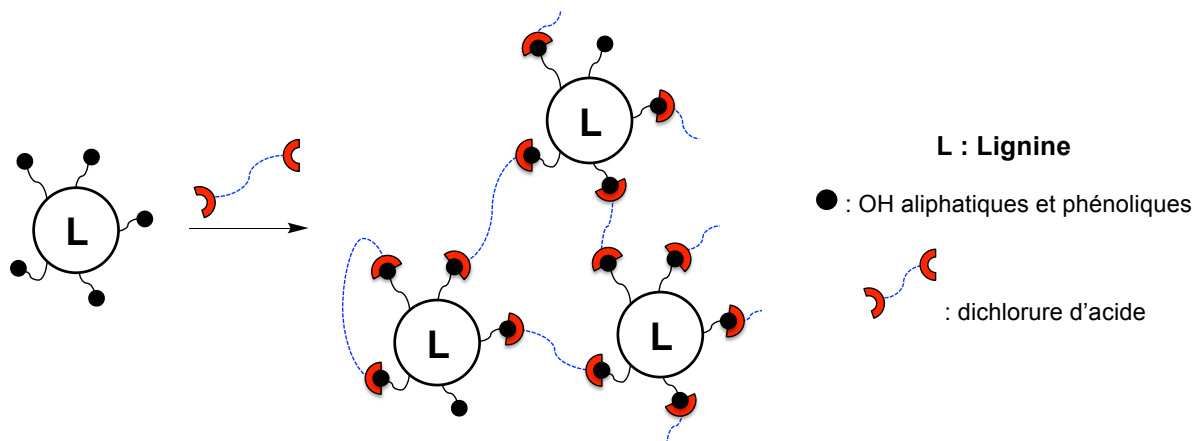


Figure I.17. Réaction de la lignine en présence de dichlorures d'acides

Les synthèses sont réalisées à partir de lignines d'origines diverses (lignine Kraft de pin, lignine Acetosolve de peuplier, lignine de paille extraite par explosion à la vapeur) et de dichlorures d'acides aliphatiques (chlorure de sébaçoyle ou dichlorure de dodécanoyle) ou aromatique (chlorure de téréphthaloyle). Les réactions sont effectuées en solution dans le *N,N*-diméthylacétamide (DMAc) ou le THF, en présence d'une base, la pyridine ou la triéthylamine, à des températures allant de 0 à 120°C, en faisant varier le rapport molaire $r_{\text{COCl/OH}}$ en fonctions chlorure d'acide et hydroxyle présentes initialement dans le mélange réactionnel. Des systèmes sol-gel sont observés dans tous les cas. Selon les études, les fractions insolubles ou solubles sont récupérées et analysées. Ainsi Guo et al.⁶⁹ obtiennent des rendements en produit insoluble par rapport à la masse de lignine engagée de 35 à 123%, les rendements les plus élevés étant obtenus lors de l'utilisation d'un excès de chlorure de 1,5 ou 2 équivalents. Pour un rapport $r_{\text{COCl/OH}}$ de 1, la fraction soluble est alors majoritaire. Les auteurs précisent que les échantillons obtenus ne présentent pas de T_g observable. D'autres équipes s'intéressent aux fractions solubles. Bonini et al.⁷¹ montrent que lorsque l'excès en chlorure d'acide est élevé (supérieur à 2) les rendements en fractions solubles deviennent plus importants mais leurs masses molaires moyennes en nombre sont inférieures à celle de la lignine initiale. A l'inverse, Binh et al.⁷² obtiennent des fractions solubles présentant des M_n croissantes lorsque l'excès de chlorure d'acide augmente sans toutefois préciser les rendements obtenus.

Des réactions en masse entre les dichlorures d'acides et les lignines ont été également décrites.^{68,70} Dans ces études, du poly(oxyde d'éthylène) (POE) à extrémités hydroxy présentant des masses molaires variables de 300 à 2000 g/mol est ajouté à la fois en guise de solvant et de co-macromonomère. Les réactions sont réalisées à haute température (120°C pour les réactions effectuées avec le chlorure de sébaçoyle, 180°C pour celles réalisées avec le chlorure de

téréphtaloylé) avec des rapports massiques initiaux en lignine et POE de 1/3 à 1/1, des valeurs plus importantes aboutissant à des mélanges inhomogènes. Les rendements en produit insoluble par rapport à la masse totale initiale sont de 35 à 66%. Les fractions solubles renferment des oligomères de structure ramifiée et des chaînes linéaires provenant de la réaction entre le POE et le dichlorure d'acide. La T_g des échantillons insolubles est proche de celle du POE (entre -60 et -20°C).

Une autre étude décrit la polyestérification d'un macromonomère de fonctionnalité en acide carboxylique supérieure à 2, un oligomère hyper-ramifié provenant de la polycondensation de l'acide adipique et de la triéthanolamine (HBPEA), avec une lignine industrielle soluble dans le méthanol dans un rapport massique de 75/25 à 50/50.⁷³ Dans ce cas, la fraction soluble est beaucoup plus faible, entre 6 et 14% selon les conditions expérimentales. Les fractions insolubles présentent toutes une T_g intermédiaire entre celles du macromonomère HBPEA (-42°C) et de la lignine (110°C).

De manière générale, ces études montrent que la polyestérification de lignines et de dérivés d'acides carboxyliques di- ou multifonctionnels est difficilement contrôlable et génère des produits plus ou moins réticulés ne permettant pas d'obtenir des polyesters thermoplastiques avec de bons rendements.

I.4.3. Synthèse de lignines greffées polyesters

Un certain nombre d'études traitent de l'élaboration de lignines greffées par des polyesters aliphatiques tels la PCL et le PLA. Dans les deux cas, les structures obtenues sont similaires, en étoile, présentant un seul motif lignine par macromolécule. Les synthèses sont décrites selon deux procédés :

- le greffage divergent ou « grafting from » (Figure I.18) dans lequel la lignine joue le rôle de macroamorceur dans des polymérisations par ouverture de cycle (ROP) d'esters cycliques selon le mécanisme réactionnel de coordination-insertion. Dans ce cas, les propriétés physico-chimiques des matériaux résultants dépendent à la fois du nombre de fonctions hydroxy disponibles de la lignine déterminant la quantité de chaînes greffées, mais aussi du rapport ester cyclique/lignine conditionnant leur taille (i.e. leur degré de polymérisation moyen en nombre).

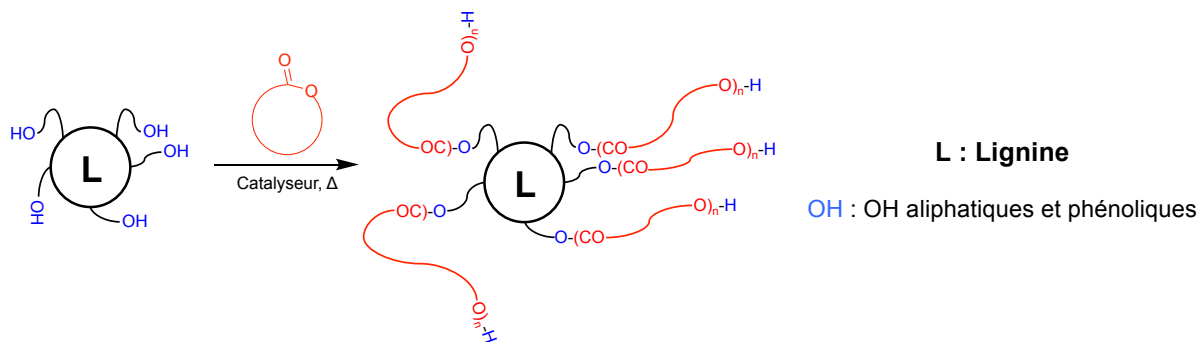


Figure I.18. Synthèse de lignines greffées polyester par greffage divergent

- le greffage convergent ou « grafting onto » (Figure I.19) est constitué de deux étapes. Dans un premier temps la synthèse de polyester présentant une extrémité réactive de type chlorure d'acide ou isocyanate est effectuée. Celui-ci est ensuite mis en réaction avec la lignine pour former un copolyester dont les propriétés physico-chimiques dépendent de la masse molaire des chaînes greffées, ainsi que du nombre de chaînes greffées (i.e. du rapport molaire entre le polyester et les fonctions hydroxy disponibles de la lignine).

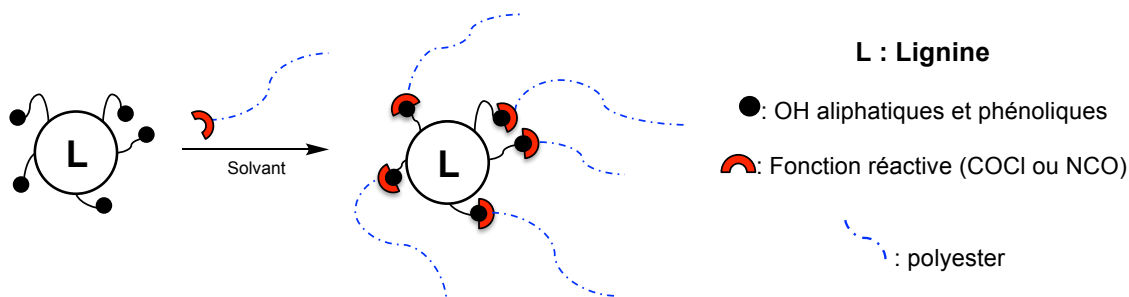


Figure I.19. Synthèse de lignines greffées polyester par greffage convergent

I.4.3.1. Polymérisation par greffage divergent

De manière générale, les synthèses sont réalisées en masse ou en solution, à température élevée et en présence de divers catalyseurs, principalement dérivés de métaux ou de bases organiques azotées. Les plus courants sont représentés en Figure I.20.

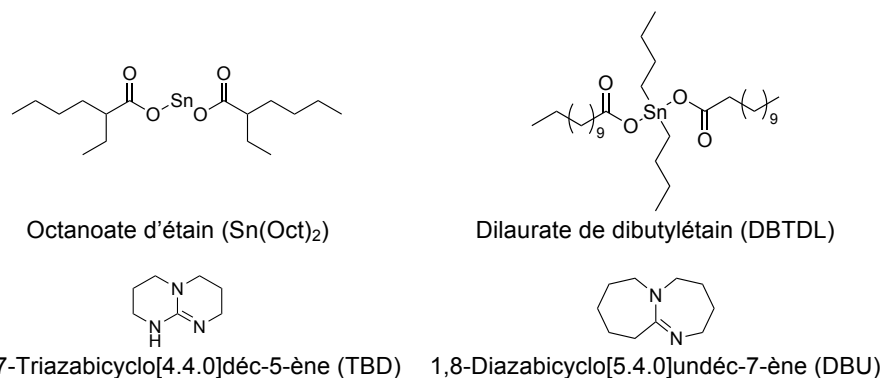


Figure I.20. Structures des principaux catalyseurs utilisés en ROP d'esters cycliques

I.4.3.1.1. Synthèse de lignines greffées PCL

Plusieurs équipes se sont intéressées à la ROP de l' ϵ -caprolactone (CL) amorcée par les fonctions hydroxy des lignines (Figure I.21, Tableau I.8.).⁷⁵⁻⁸¹ L' ϵ -caprolactone est un monomère bon marché, non toxique, dont la polymérisation conduit à des polyesters biodégradables.

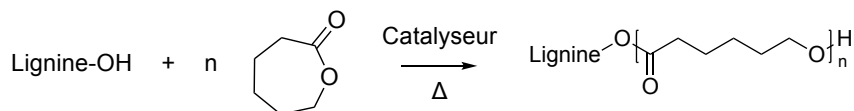


Figure I.21. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par les fonctions hydroxy de la lignine

Dès les années 90, De Oliveira et al.⁷⁵ ont cherché à obtenir des copolymères lignine-PCL multiphasés par polymérisation en masse de l' ϵ -caprolactone en présence de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ amorcée par une lignine Kraft préalablement modifiée par hydroxypropylation. La réaction est effectuée à température élevée (100-160°C) avec des proportions massiques de lignine de 3 à 45 %. Cette étude portait essentiellement sur la caractérisation des propriétés thermiques des produits résultants. La cristallisation de la PCL en fonction de la longueur des greffons envisagés a également été étudiée.

En 2002, Hatakeyama et al.⁷⁶ ont décrit des synthèses similaires à partir de lignines non modifiées en présence de dilaurate de dibutylétain (DBTDL). Cette étude avait pour finalité l'incorporation de ces copolymères dans des polyuréthanes. Depuis 2010, d'autres équipes ont utilisé cette méthode sur des lignines de nature très diverse, Kraft, Soda ou organosolve, en employant des catalyseurs dérivés de métaux ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, DBTDL, ZnCl_2) ou de bases organiques azotées (TBD).⁷⁷⁻⁸¹ La teneur massique initiale en lignine est très variable, allant de 1 à 43 %. Cela correspond à des rapports molaires $r_{\text{CL/OH}}$ entre les unités CL et les fonctions hydroxy compris entre 1 et 154. Les différentes réactions sont conduites généralement en masse, à températures élevées (125-150°C) avec des temps de réaction de 2 à 48h. Pour une teneur en lignine élevée, la réaction est menée dans le toluène afin de faciliter l'homogénéisation du milieu réactionnel.⁷⁸

Globalement, les auteurs observent que la cristallinité des copolymères résultants augmente avec la quantité de monomère introduite. Lorsque la proportion en unités CL est importante, leurs propriétés thermiques se rapprochent de celles de la PCL ($T_g \approx -60^\circ\text{C}$, $T_f \approx 60^\circ\text{C}$). Dès que la teneur massique en lignine excède 28%, ils sont amorphes et leur T_g tend vers celle de la lignine. D'autre part, le greffage de PCL se traduit par une amélioration de la stabilité thermique des lignines, laquelle croît avec la taille des greffons.

Quelques études s'intéressent à la caractérisation des copolymères obtenus par SEC. Pour des teneurs massiques en lignine de 28 à 2 %, Laurichesse et al.⁷⁸ indiquent des masses molaires moyennes en nombre de 2200 à 41000 g/mol avec des dispersités étendues de 3 à 42. Cependant, lorsque le rapport $r_{\text{CL/OH}}$ varie d'un facteur 10 (de 5 à 50), les M_n observées ne dépassent pas 7000 g/mol. De même, Liu et al.⁸⁰ observent des M_n variant de 370 à 8160 g/mol pour un rapport $r_{\text{CL/OH}}$

Tableau I.8. ROP de l'ε-caprolactone amorcée par les fonctions hydroxy de la lignine

Lignine			Catalyseur		Conditions opératoires		Copolyester					Ref.			
Type	M _n ^a (g/mol)	f _{OH} ^b	T _d ^c (°C)	Type	% (m) ^e	t (h)	T (°C)	%(m) lignine ^f	r _{CL} /OH ^g	M _n ^a (g/mol)	T _d ^c (°C)	T _g ^d (°C)	T _r ^d (°C)	X _c ^d (%)	Ref.
A	2100 (Đ = 4,8)	7	-	85	1	-	15 5 - 10	100 - 110 150 - 160	45 - 3	2 - 63	-	-	27 - 48	9 - 44	75
A	6400 (Đ = 10,6)	3,5	-	-7	1	-	15 5 - 10	100 - 110 150 - 160	18 - 7	7,5 - 43	-	-20 à -75	39 - 58	32 - 50	
B	-	-	-	100	2	-	12	150	-	1 - 4	-	-30 à -55	-	-	76
C	-	-	-	137	2	-	12	150	-	5 - 25 1 - 2 3 - 25	-	-55 -20 -40 à -55	45 - 50 - 35 - 50	3 - 58 - 1 - 58	
D	-	-	-	-	3	-	12	150	25 - 4,8	-	-	-	46,5 - 61,8	-	77
E	1120 (Đ = 3,9)	5,2	148 (2%)	143	1	0,35 - 1,7 0,05 - 1 0,1	17 20 - 48 48	130 (toluène) 130 130	28 16 - 4 2	5 10 - 50 100	2200 - 4500 (Đ : 3 - 6) 3900 - 7000 (Đ : 10 - 42) 41000 (Đ = 4)	224 (2%) 225 - 257 (2%) 265 (2%)	-30 à -40 - 53	- 10 - 49 50	78
B	-	-	-	170	2	0,3	2 - 8	150	43 - 36 33 - 20	1,8 - 2,4 2,7 - 5,4	-	-30 à -40 -35 à -45	- 40 - 45	- 1 - 45	79
F	543 (Đ = 1,6)	3,0	238 (5%)	-	4	1,5	24	135	40 20 - 1	2,3 6,2 - 154,5	insoluble THF 370 - 8160	280 (5%) 300 - 325 (5%)	- 52 - 55	12 35 - 49	80
-	1400	2,6	-	-	1	1	3,5	125	9	46	12300	-	-	-	81

^adétermination par SEC, ^bestimation de la fonctionnalité moyenne en fonctions hydroxy par macromolécule de lignine, ^cdétermination par DSC, ^e% massique de catalyseur par rapport aux masses de monomère et amorceur, % massique initial de lignine dans le milieu réactionnel, ^frapport molaire entre les unités CL et les fonctions hydroxy de la lignine, **Types de lignine** : A : Lignine Indulin AT Kraft (MeadWestvaco) hydroxypropylée, B : Lignine Indulin AT Kraft (MeadWestvaco), C : Lignine Alcell, D : « Sulfuric Acid Lignin », lignine extraite en conditions acides, E : Lignine Soda (GreenValue), F : « Biobutanol Lignin » - sous produit de la production de butanol à partir de la biomasse, **Types de catalyseur** : 1 : Sn(Oct)₂, 2 : DBTDL, 3 : ZnCl₂, 4 : TBD.

allant de 6 à 154. Ils précisent également qu'à partir d'une teneur en lignine de 40% en masse, les échantillons deviennent insolubles dans le THF. D'autre part, à proportion en ϵ -caprolactone élevée ($r_{\text{CL/OH}} \geq 20$), Laurichesse et al.⁷⁸ observent un épaulement sur les chromatogrammes obtenus par détection RI. Celui-ci est absent sur les chromatogrammes obtenus par détection UV dans la gamme de longueurs d'onde où la PCL n'absorbe pas. Il en est déduit la présence de chaînes de PCL libres, c'est à dire non greffées à la lignine.

Enfin, quelques auteurs rapportent la formation d'un réseau tridimensionnel à teneur massique en lignine élevée (25-28%). Ce phénomène est justifié par la condensation, à haute température (150°C), des fonctions carboxy de la lignine avec les fonctions hydroxy aliphatiques situées aux extrémités des chaînes de PCL greffées.⁷⁷ D'autres auteurs suggèrent la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes entre les phénols de la lignine et les groupements ester des chaînes de PCL formées.⁷⁸

De manière générale, ces études s'intéressent principalement aux propriétés thermiques des matériaux obtenus, sans pour autant fournir de caractérisations structurales détaillées confirmant l'efficacité du greffage.

I.4.3.1.2. Synthèse de lignines greffées PLA

Depuis 2013, la ROP du lactide (LA) amorcée par différentes lignines a également été étudiée (Figure I.22, Tableau I.9).⁸²⁻⁹⁰ Ce monomère est plus onéreux que l' ϵ -caprolactone mais permet l'obtention de polyester biosourcé (issu de l'acide lactique obtenu par fermentation de sucres ou d'amidon) et biodégradable. Comparé à la PCL, les propriétés thermiques et mécaniques du poly(acide lactique) (PLA) sont améliorées.

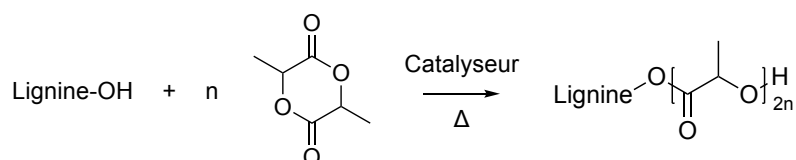


Figure I.22. ROP de LA amorcée par les fonctions hydroxy de la lignine

Les lignines utilisées comme macroamorceurs sont de natures diverses, Kraft, alcaline, ou organosolve, modifiées chimiquement ou non. Leur teneur massique dans les copolyesters varie de 0,5 à 50 %. Cela correspond à des rapports molaires $r_{\text{LA/OH}}$ entre les unités LA et les fonctions hydroxy de la lignine compris entre 0,6 et 256. Les catalyseurs employés sont dérivés de métaux ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, CaH_2 , $\text{InCl}_3/\text{NEt}_3$) ou de bases organiques azotées (TBD, DBU, DMAP). Les polymérisations sont réalisées en masse, ou en solution, à des températures variant entre 25 et 140°C avec des temps de réaction de 2 à 48h.

Tableau I.9. ROP de LA amorcée par les fonctions hydroxy de la lignine

Lignine			Catalyseur		Conditions opératoires		Copolyester						Réf.					
Type	M _n ^a (g/mol)	f _{OH} ^b	T _c ^c (°C)	T _g ^d (°C)	Type	%(m) ^e	t (h)	T (°C)	%(m) lignine ^f	r _{LAOH} ^g	M _n ^a (g/mol)	X _n ^h	T _c ^c (°C)	T _g ^d (°C)	T _d ^d (°C)	X _c ^d (%)		
A	-	-	-	150	1	1	2 - 3,5	130 - 140	50 - 20 10 - 1	1,36 - 5,45 12,2 - 135	- (Đ : 1,7 - 9,3)	3,5 - 150	-	48 - 85 45 - 55	- 110	-	-	82,83
B	1130 ou 3000	4,4	-	-	2	1	24	TA (CH ₂ Cl ₂)	50 - 2	5,2 - 256	15400 - 89000 (Đ : 1,2 - 1,4)	10 - 390	-	49 - 55	-	-	-	84,85
C	543 (Đ : 1,61)	3,0	238 (5 %)	-	1	1,5	4	135	40 20 - 1	1,8 4,95 - 122,3	insoluble THF 2540 - 7030 (Đ : 1,49 - 2,39)	-	228 - 258 (5%)	-	-	-	-	86
D	970 (M _w)	-	-	-	3	2	3	140	0,5	-	56340 (Đ : 1,42)	-	-	51	164	8,6	-	87
E	430 (Đ : 1,09)	-	-	85	4	2	10	110	20	-	-	12 - 13	-	45	-	-	-	88
F	1305	8,0	-	-	5	2,4	24	80 (DMF)	28	-	4050 (Đ : 1,6)	8	-	-	-	-	-	89
A	656 (Đ : 9,9)	15,1	-	-	1	1 ⁱ	3 - 4	130	20 - 2,6	1,3 - 12	36700 - 33700 (Đ : 1,48 - 1,92)	155 - 70	-	-	-	-	-	90
					6	0,4 - 0,5	48	120 (toluène)	33 - 5	0,6 - 6,1	93000 - 510000 (Đ : 1,16 - 1,4)	10 - 100	-	-	-	-	-	

^adétermination par SEC, ^bestimation de la fonctionnalité en fonctions hydroxy par macromolécule de lignine, ^cdétermination par TGA, ^ddétermination par DSC, ^e% massique de catalyseur par rapport aux masses de monomère et amorceur, ^f% massique initial de lignine dans le milieu réactionnel, ^grapport molaire entre les unités lactide et les fonctions hydroxy de la lignine, ^hdegré de polymérisation moyen en nombre des chaînes PLA déterminé par RMN ¹H, ⁱ%massique de catalyseur par rapport à la masse de monomère, **Types de lignine** : A : Lignine Indulin AT Kraft (MeadWestvaco), B : Lignine alcaline (TCI) dodécylée, C : « Biobutanol Lignin » - sous produit de la production de butanol à partir de la biomasse, D : lignine organosolve issue d'herbacée (*Panicum virgatum*), E : Lignine « pyrolytique », F : Lignine alcaline, **Types de catalyseur** : 1 : TBD, 2 : DBU, 3 : Sn(Oct)₂, 4 : CaH₂, 5 : DMAP (4-diméthylaminopyridine), 6 : InCl₃/NEt₃ (chlorure d'indium/triéthylamine).

Chung et al.^{82,83} réalisent la réaction en masse à 130-140°C en présence de TBD (1 % en masse). Une lignine Kraft est employée en guise de macroamorceur. Sa teneur massique initiale varie de 1 à 50%. Après 2 à 3,5h de réaction, le milieu réactionnel est précipité dans le méthanol. Pour une teneur en lignine supérieure à 10%, les copolymères sont obtenus avec des rendements massiques de 30 à 70%. La solubilité des lignines greffées dans le chloroforme permet leur analyse par spectroscopie RMN ^1H dans CDCl_3 . Sur les spectres obtenus (Figure I.23), il est possible de distinguer les massifs caractéristiques de la lignine, notamment celui correspondant à la résonance des protons portés par ses chaînes latérales et par les groupements méthoxy de ses unités aromatiques G et S (3,5-4ppm). L'intensité de ce massif augmente avec la proportion en lignine initiale incorporée. Les pics caractéristiques des greffons de PLA sont également visibles. Les protons notés H_A sont attribués aux méthines des unités LA incorporées dans les chaînes formées. Leur résonance est observée à 5,2 ppm. Les protons notés H_B situés en alpha des extrémités hydroxy des greffons résonnent à 4,4 ppm. La comparaison des intégrations de ces deux types de protons permet d'accéder au degré de polymérisation moyen en nombre des chaînes greffées (noté X_n). Pour une teneur massique en lignine de 50 à 1%, X_n varie de 3,5 à 150. Néanmoins, certains auteurs rapportent l'effet inverse. Chile et al.⁹⁰ polymérisent le lactide en masse à 130°C avec une lignine Kraft en présence de TBD. Pour une teneur massique en lignine de 20%, ils déterminent un X_n proche de 155, lequel diminue de moitié lorsque la teneur en lignine est divisée par 10.

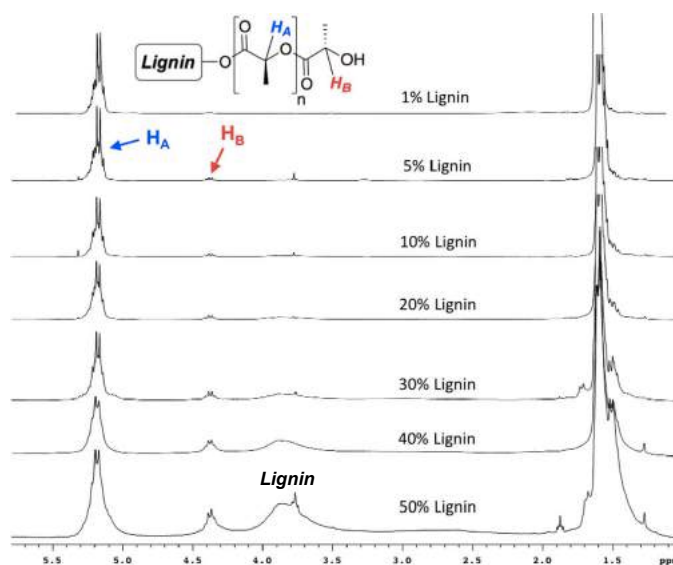


Figure I.23. Spectres RMN ^1H de lignine-g-PLA (CDCl_3)⁸²

A l'instar des lignines greffées PCL, la cristallinité des copolymères résultants augmente lorsque le pourcentage massique en LA s'élève. Une teneur massique en lignine supérieure à 20% conduit à l'obtention de systèmes amorphes présentant une T_g de 45°C à 85°C.^{82,88} A proportion plus faible en lignine, ils deviennent semi-cristallins. Leur température de fusion dépasse les 100°C et peut atteindre 165°C lorsque la quantité de lignine est très faible (0,5% en masse).^{82,87} D'autre part, Zong et al.⁸⁶ précisent que le greffage de PLA améliore la stabilité thermique des lignines, laquelle augmente avec la taille des greffons.

Les analyses SEC des copolyesters obtenus révèlent des résultats très différents, parfois même incohérents au sein d'une même étude. Par exemple, Chile et al.⁹⁰ indiquent que la M_n des copolymères obtenus reste comprise entre 33700 à 36700 g/mol pour un rapport molaire $r_{LA/OH}$ variant d'un facteur 10. D'autre part, Zong et al.⁸⁶ précisent l'insolubilité des copolymères dans le THF lorsque la teneur massique en lignine dépasse 40 %.

La polymérisation en solution a également été décrite. Kai et ses collaborateurs^{84,85} éthérifient une lignine alcaline par réaction de Williamson en présence de 1-bromotétradécane en milieu basique. Le matériau obtenu devient alors soluble dans les solvants peu polaires. Celui-ci sert ensuite de macroamorceur dans la synthèse de lignine greffée PLA. La réaction est réalisée à température ambiante, en solution dans le dichlorométhane et en présence de DBU (1% en masse). La quantité massique initiale de lignine varie de 2 à 50%. Après 24h de réaction, le mélange réactionnel est précipité dans le méthanol. Les copolyesters sont alors récupérés avec des rendements de 69 à 80% pour des teneurs massiques en lignine respectives de 40 à 10%. Leur analyse par RMN 1H permet d'estimer le degré de polymérisation moyen en nombre des greffons de 10 à 390 pour des teneurs en lignine de 50 à 2%. Les signaux caractéristiques de la lignine sont également observés. Par ailleurs, l'analyse SEC des copolyesters résultants indique une M_n variant de 15400 à 89000 g/mol et des dispersités faibles inférieures à 1,4. Contrairement aux synthèses opérées en masse, les matériaux obtenus en solution sont amorphes, quelle que soit la teneur en lignine. Enfin, Chile et al.⁹⁰ polymérisent le lactide dans le toluène à 120°C à partir d'une lignine Kraft non modifiée chimiquement. La réaction est catalysée par $InCl_3/NEt_3$ (0,4-0,5% en masse). Dans ce cas, des M_n de 93000 à 510000 g/mol sont observées pour des rapports $r_{LA/OH}$ respectifs de 0,6 et 6,1.

De manière générale, toutes ces études s'intéressent beaucoup plus à la caractérisation structurale des copolyesters formés que dans le cas des lignines greffées PCL. Néanmoins, un certain nombre d'incohérences concernant les résultats présentés peuvent être soulignées et très peu d'études sont convaincantes.⁸²⁻⁸⁵

I.4.3.1.3. Synthèse de lignines greffées par des copolyesters PCL-co-PLA et PCL-co-PHB

Quelques études très récentes traitent de la synthèse de terpolymères lignine-*g*-(PCL-co-PLA) et lignine-*g*-(PCL-co-PHB) (Figure I.24, Tableau I.10 et Tableau I.11.).^{81,91-93}

Tableau I.10. Synthèses de lignine-g-(PCL-co-PLA)

Lignine			Catalyseur		Conditions opératoires		Copolyester							Réf.
Type	M ^a (g/mol)	f _{OH} ^b	Type	%(m) ^c	t (h)	T (°C)	%(m) lignine ^d	r _{CL/LA} ^e	M ^a (g/mol)	X _n ^f	T _d ^g (°C)	T _g ^h (°C)	T _f ⁱ (°C)	
A	-	-	Sn(Oct) ₂	1,3	45	120 (toluène)	1,3	2	-	222	-	-36	36/134	93
-	1400	2,65	Sn(Oct) ₂	1	3,5	125	9	0,8	6000	-	-	-	-	81
B	5000	-	Sn(Oct) ₂	0,4	24	130	20	1,26	12000 (Đ = 1,25)	-	-	20	-	91
								2,95	6800 (Đ = 2,41)	-	-	-37	-	

^adétermination par SEC, ^bestimation de la fonctionnalité en fonctions hydroxy par macromolécule de lignine, ^c% massique de catalyseur par rapport aux masses de monomères et amorceur, ^d% massique initial de lignine dans le milieu réactionnel, ^erapport molaire entre unités CL et LA, ^fdegré de polymérisation moyen en nombre des chaînes PCL-co-PLA déterminé par RMN ¹H, ^gdétermination par TGA, ^hdétermination par DSC, **Types de lignine** : A : Lignine organosolve (Sigma Aldrich), B : Lignine alcaline.

Tableau I.11. Synthèses de lignine-g-(PCL-co-PHB)

Lignine		Catalyseur		Conditions opératoires		Copolyester						Réf.	
Type	M _n ^a (g/mol)	Type	%(m) ^b	t (h)	T (°C)	%(m) lignine ^c	r _{CL/PHB} ^d	M _n ^a (g/mol)	T _d ^e (°C)	T _g ^f (°C)	T _i ^f (°C)	X _c (%) ^f	Réf.
Alcaline	5000	Sn(Oct) ₂	0,4	8	130	20	0,75	15300 - 19800 (Đ : 1,83 - 4,72)	210 - 250	-30 à -36	-	-	92

^adétermination par SEC, ^b% massique de catalyseur par rapport aux masses de monomères, ^c% massique initial de lignine dans le milieu réactionnel, ^drapport molaire entre les unités CL et le 3-hydroxybutyrate (HB), ^edétermination par TGA, ^fdétermination par DSC.

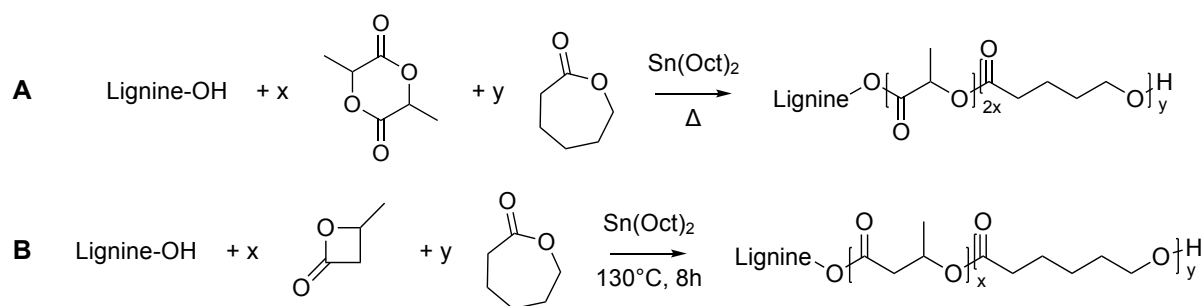


Figure I.24. Synthèses de (A) lignine-g-(PCL-co-PLA) et (B) lignine-g-(PLA-co-PHB)

Les polymérisations sont amorcées par des lignines organosolve ou alcaline introduites à hauteur de 1,3 à 20% en masse. Le catalyseur utilisé est l'octanoate d'étain (0,4 à 1,3 % en masse). Les réactions sont réalisées en masse, ou en solution dans le toluène, à des températures allant de 120 à 130°C pendant 3,5 à 45h. Les rapports molaires $r_{\text{CL/LA}}$ entre les unités CL et LA sont compris entre 0,5 et 2,95.

La polymérisation en solution dans le toluène conduit à des polymères semi-cristallins présentant une T_g de -36°C, ainsi que deux pics endothermiques à 36°C et 134°C attribués respectivement à la fusion des chaînes de PCL et de PLA.⁹³ L'analyse RMN ^1H du terpolymère obtenu permet d'estimer la M_n des chaînes greffées à 16000 g/mol mais aucun signal caractéristique de la lignine n'est observé sur le spectre obtenu. Ce résultat était prévisible étant donné la très faible quantité de lignine incorporée dans les copolymères (1,3% en masse).

Kai et al.⁹¹ réalisent la polymérisation en masse à 130°C pendant 24h en faisant varier le rapport molaire $r_{\text{CL/LA}}$ de 0,5 à 2,95 tout en conservant une teneur massique en lignine de 20 %. En 2018, les mêmes auteurs⁹² ont répétés l'opération en remplaçant le lactide par la β -butyrolactone (HB) pour générer des lignine-g-(PCL-co-PHB) (20 % en masse de lignine, $r_{\text{CL/HB}} = 0,75$). Pour ces deux études, les copolymères obtenus sont solubles dans les solvants usuels. Cela permet leur analyse par SEC dans le THF sans acétylation, ou encore par RMN ^1H dans CDCl_3 . Selon la nature des comonomères utilisés (CL, LA ou HB), les M_n varient de 6800 à 19800 g/mol avec des dispersités de 1,25 à 4,72. Sur les spectres RMN ^1H , les signaux relatifs aux greffons sont visibles ainsi que ceux attribués à la lignine, en particulier le massif relatif à ses chaînes latérales entre 3,5 et 4 ppm. Les différents copolymères sont amorphes et leurs T_g varient de -37 à 34°C selon la nature et le rapport en monomères utilisés.

De manière globale, la synthèse de lignine greffée polyester par greffage divergent ne semble pas être une technique de choix. A teneurs massiques en lignine non négligeables excédant 20%, des problèmes de réticulation peuvent être notés et le nombre d'études convaincantes reste limité. Les résultats les plus encourageants indiquent que les copolyesters sont obtenus avec des rendements massiques relativement faibles.

I.4.3.2. Synthèse par greffage convergent

Très peu d'études s'intéressent à la synthèse de lignine-*g*-polyester par greffage convergent (Tableau I.12). Dans les années 90, De Oliveira et al.⁷⁵ ont synthétisé des chaînes de PCL monofonctionnalisées isocyanate (notées PCL-NCO) présentant une M_n de 4400 ou 11300 g/mol. Ces dernières ont été mises en réaction à 50°C dans le THF pendant 24h avec une lignine modifiée chimiquement par hydroxypropylation (notée HPL) en présence d'octanoate d'étain comme catalyseur (Figure I.25). La proportion massique de lignine incorporée dans les copolyesters varie de 4 à 14 %. Les propriétés thermiques des matériaux obtenus sont proches de celles de PCL.

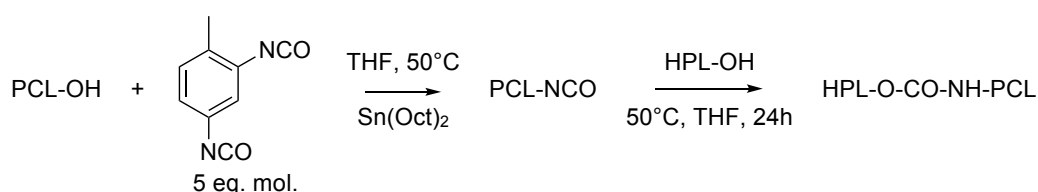


Figure I.25. Synthèse de lignine-*g*-PCL selon De Oliveira et al.⁷⁵

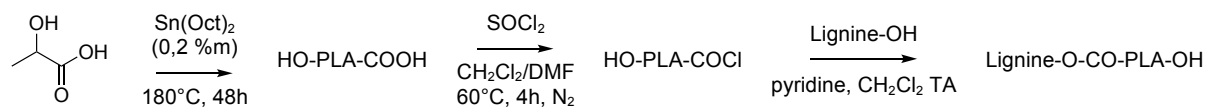
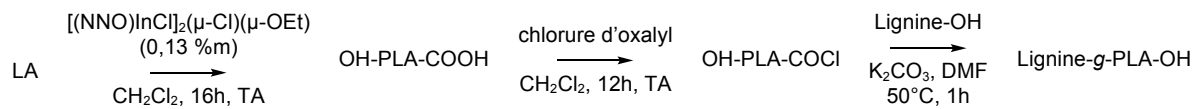
En 2016, Kim et al.⁹⁴ synthétisent différents échantillons de PLA difonctionnel de M_n variable (5400-25000 g/mol) portant une extrémité alcool et une extrémité chlorure d'acide (noté HO-PLA-COCl). Ces derniers sont ensuite greffés à une lignine Kraft soluble dans le méthanol (60% en masse de lignine) par réaction effectuée en solution dans un mélange pyridine/dichlorométhane à température ambiante (Figure I.26). Les copolymères sont obtenus avec de faibles rendements, de l'ordre de 30%. Leurs analyses SEC réalisées dans le DMF indiquent des M_n particulièrement élevées, variant de 1.10^6 à 9.10^6 g/mol. Les dispersités correspondantes sont relativement faibles, comprises entre 1,65 et 2,2. Enfin, les copolymères sont insolubles dans le chloroforme et le dichlorométhane, solvants usuel du PLA.

En 2018, Chile et al.⁹⁰ ont décrit des synthèses similaires à partir de lignine Kraft (5 à 20% en masse) et de PLA de M_w variant de 18200 à 154000 g/mol. Les rapports molaires $r_{\text{COCl/OH}}$ entre les fonctions chlorure d'acide et hydroxy de la lignine sont compris entre 0,03 et 4,17. Les réactions ont été menées à 50°C pendant 1h en solution dans un mélange $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{DMF}$ (Figure I.27). Les M_n des chaînes de PLA greffées sont estimées entre 270 et 22300 g/mol. La solubilité des copolyesters obtenus dans le THF permet leur analyse par SEC. Les M_n des copolymères sont évaluées entre 19300 et 153000 g/mol et leurs dispersités comprises entre 1,1 et 9,45. Les copolyesters sont également décrits comme étant solubles dans le chloroforme, mais leurs spectres RMN ^1H dans leur intégralité ne sont pas présentés. Cependant, pour ces deux dernières études, le contrôle de la taille des segments greffés semble difficile étant donné la possibilité de réaction entre les extrémités alcool et chlorure d'acide des PLA synthétisés.

Tableau I.12. Élaboration de lignine-*g*-polyester par greffage convergent

Lignine			Polyester				Conditions opératoires				Copolyester				Ref.			
Type	M _n ^a (g/mol)	T _g ^b (°C)	Type	M _n (g/mol)	T _g ^b (°C)	T _f ^b (°C)	X _c ^b (%)	Catalyseur	Solvant	t (h)	T (°C)	%(m) lignine ^c	r _{PEOH} ^d	M _n ^a (g/mol)	T _g ^b (°C)	T _f ^b (°C)	X _c ^b (%)	Ref.
A	3500 (Đ = 5,8)	1	1	4400	-	55	59	Sn(Oct) ₂	THF	24	50	8 - 14	0,3 - 0,6	-	-	57	37 - 47	75
	3500 (Đ = 5,8)	1	1	11300	-	57	60	Sn(Oct) ₂	THF	24	50	4 - 7	0,3 - 0,6	-	-	57	38 - 54	
	6400 (Đ = 10,6)	-7	1	4400	-	55	59	Sn(Oct) ₂	THF	24	50	7 - 11	0,6 - 1,15	-	-	-	47	
B	1600 (Đ = 6,19)	58	2	5400 - 25000	-	-	-	-	Pyridine/CH ₂ Cl ₂	72	TA	60	-	9,0.10 ⁶ - 1,1.10 ⁶ (Đ = 1,62 - 2)	50	140 - 150	-	94
	C	656 (Đ = 9,9)	-	2	18200- 154000 ^e	-	-	-	-	DMF, K ₂ CO ₃	1	50	5 - 20	0,03 - 4,17	19300 - 153000 (Đ = 1,1 - 9,45)	-	-	-

^adétermination par SEC, ^bdétermination par DSC, ^c% massique initial de lignine dans le milieu réactionnel, ^drapport molaire des fonctions réactives de polyester (PE)/fonctions hydroxy de la lignine, ^e M_n déterminée par SEC
Types de lignine : A : Lignine Indulin AT Kraft (MeadWestvaco) hydroxypropylée, B : Lignine Kraft, fraction soluble dans le MeOH, C : Indulin AT Kraft (MeadWestvaco) ; **Polyesters greffés** : 1 : PCL-NCO, 2 : HO-PLA-COCl

Figure I.26. Synthèse de lignine-*g*-PLA selon Kim et al.⁹⁴Figure I.27. Synthèse de lignine-*g*-PLA selon Chile et al.⁹⁰

L'utilisation de la méthode de greffage convergent reste marginale bien qu'elle s'avère intéressante. Toutefois, une optimisation des conditions expérimentales de synthèse est primordiale afin de contrôler au mieux la structure des copolyesters obtenus à base de lignine.

I.5. Conclusion et orientation du travail

Le but principal de nos travaux de recherche est la préparation et l'évaluation des propriétés de copolyesters thermoplastiques utilisant la BiolignineTM comme comonomère. Compte tenu de l'étude bibliographique précédente, deux principales voies pourraient être mise à profit dans la réalisation de cet objectif. Les études portant sur l'élaboration de copolyesters à base de lignine par réaction avec des dérivés d'acides carboxyliques difonctionnels indiquent des problèmes de réticulation. L'utilisation de cette méthode pour l'obtention des matériaux recherchés semble alors non appropriée. En revanche, les synthèses par greffage divergent et convergent s'avèrent plus adaptées. Cependant, un contrôle de la taille des chaînes greffées est nécessaire, ainsi que l'incorporation d'une quantité de lignine suffisante pour avoir un quelconque effet sur les propriétés physico-chimiques des matériaux finaux. D'autre part, plusieurs points méritent également d'être soulignés. La grande majorité des travaux utilisent des lignines issues de l'industrie papetière. Peu d'entre eux sont relatifs à des lignines organosolubles, comme la BiolignineTM, actuellement en cours de développement. Par ailleurs, il n'y a pas de réel contrôle de leur fonctionnalité, réactivité, masse molaire et dispersité, ce qui est évidemment un frein à l'élaboration de copolymères à structure contrôlée.

Pour répondre à notre problématique, l'accent sera mis de préférence sur des systèmes biodégradables. La purification et la modification chimique de la BiolignineTM permettront d'obtenir un panel d'échantillons de structure, de fonctionnalité et de réactivité variables et contrôlées. Ces derniers seront ensuite utilisés comme comonomères dans l'élaboration de thermoplastiques techniques. Le choix du polyester greffé s'est porté sur la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), polyester aliphatique peu coûteux et biodégradable. Deux voies de synthèses seront explorées. D'une part, les fonctions hydroxy de la lignine seront utilisées pour amorcer des réactions de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone réalisées en masse ou en solution selon la solubilité du macroamorceur employé. D'autre part, des oligomères de PCL monofonctionnalisés en chlorure d'acide seront synthétisés puis greffés à la lignine. L'ensemble des matériaux obtenus, tant les lignines que les copolyesters, seront analysés en détails par des techniques appropriées, notamment par spectroscopie RMN et analyse SEC.

Références Bibliographiques

- (1) Rubin, E. M. Genomics of Cellulosic Biofuels. *Nature* **2008**, 454 (7206), 841–845.
- (2) Ralph, J. Lignins. *Handb. Plant Sci.* **2007**, 2, 1123–1132.
- (3) Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P. F.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H.; et al. Lignins: Natural Polymers from Oxidative Coupling of 4-Hydroxyphenyl- Propanoids. *Phytochem. Rev.* **2004**, 3 (1–2), 29–60.
- (4) Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M. Lignin Biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, 54 (1), 519–546.
- (5) Gellerstedt, G.; Henriksson, G. Chapter 9 - Lignins: Major Sources, Structure and Properties. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N., Gandini, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 201–224.
- (6) Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W. Lignin Biosynthesis and Structure. *PLANT Physiol.* **2010**, 153 (3), 895–905.
- (7) Lora, J. Chapter 10 - Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N., Gandini, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 225–241.
- (8) Berlin, A.; Balakshin, M. Chapter 18 - Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications. In *Bioenergy Research: Advances and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 315–336.
- (9) Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A. Lignin as Renewable Raw Material. *ChemSusChem* **2010**, 3 (11), 1227–1235.
- (10) Delmas, G.-H.; Benjelloun-Mlayah, B.; Bigot, Y. L.; Delmas, M. Functionality of Wheat Straw Lignin Extracted in Organic Acid Media. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121 (1), 491–501.
- (11) Upton, B. M.; Kasko, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (4), 2275–2306.
- (12) Banoub, J.; Delmas, G.-H.; Joly, N.; Mackenzie, G.; Cachet, N.; Benjelloun-Mlayah, B.; Delmas, M. A Critique on the Structural Analysis of Lignins and Application of Novel Tandem Mass Spectrometric Strategies to Determine Lignin Sequencing. *J. Mass Spectrom.* **2015**, 50 (1), 5–48.
- (13) Brunow, G. Methods to reveal the structure of lignin. *Biopolymers* **2001**, 1, 89–116.
- (14) Mbotchak, L.; Le Morvan, C.; Duong, K. L.; Rousseau, B.; Tessier, M.; Fradet, A. Purification, Structural Characterization, and Modification of Organosolv Wheat Straw Lignin. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, 63 (21), 5178–5188.
- (15) Capanema, E. A.; Balakshin, M. Y.; Kadla, J. F. A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52 (7), 1850–1860.
- (16) Balakshin, M. Y.; Capanema, E. A. Comprehensive Structural Analysis of Biorefinery Lignins with a Quantitative ¹³C NMR Approach. *RSC Adv.* **2015**, 5 (106), 87187–87199.

- (17) Holtman, K. M.; Chang, H.; Jameel, H.; Kadla, J. F. Quantitative ^{13}C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques. *J. Wood Chem. Technol.* **2006**, 26 (1), 21–34.
- (18) Berlin, A.; Balakshin, M.; Gilkes, N.; Kadla, J.; Maximenko, V.; Kubo, S.; Saddler, J. Inhibition of Cellulase, Xylanase and β -Glucosidase Activities by Softwood Lignin Preparations. *J. Biotechnol.* **2006**, 125 (2), 198–209.
- (19) Abdelkafi, F.; Ammar, H.; Rousseau, B.; Tessier, M.; El Gharbi, R.; Fradet, A. Structural Analysis of Alfa Grass (*Stipa Tenacissima* L.) Lignin Obtained by Acetic Acid/Formic Acid Delignification. *Biomacromolecules* **2011**, 12 (11), 3895–3902.
- (20) del Río, J. C.; Rencoret, J.; Prinsen, P.; Martínez, Á. T.; Ralph, J.; Gutiérrez, A. Structural Characterization of Wheat Straw Lignin as Revealed by Analytical Pyrolysis, 2D-NMR, and Reductive Cleavage Methods. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, 60 (23), 5922–5935.
- (21) del Río, J. C.; Rencoret, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Ibarra, D.; Santos, J. I.; Jiménez-Barbero, J.; Zhang, L.; Martínez, Á. T. Highly Acylated (Acetylated and/or p-Coumaroylated) Native Lignins from Diverse Herbaceous Plants. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56 (20), 9525–9534.
- (22) Martínez, Á. T.; Rencoret, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Ibarra, D.; Jiménez-Barbero, J.; del Río, J. C. Monolignol Acylation and Lignin Structure in Some Nonwoody Plants: A 2D NMR Study. *Phytochemistry* **2008**, 69 (16), 2831–2843.
- (23) Kim, H.; Ralph, J. Solution-State 2D NMR of Ball-Milled Plant Cell Wall Gels in DMSO- D_6 /Pyridine- D_5 . *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8 (3), 576–591.
- (24) Zeng, J.; Helms, G. L.; Gao, X.; Chen, S. Quantification of Wheat Straw Lignin Structure by Comprehensive NMR Analysis. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61 (46), 10848–10857.
- (25) Wen, J.-L.; Sun, S.-L.; Xue, B.-L.; Sun, R.-C. Recent Advances in Characterization of Lignin Polymer by Solution-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methodology. *Materials* **2013**, 6 (1), 359–391.
- (26) Granata, A.; Argyropoulos, D. S. 2-Chloro-4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-Dioxaphospholane, a Reagent for the Accurate Determination of the Uncondensed and Condensed Phenolic Moieties in Lignins. *J. Agric. Food Chem.* **1995**, 43 (6), 1538–1544.
- (27) Crestini, C.; Argyropoulos, D. S. Structural Analysis of Wheat Straw Lignin by Quantitative ^{31}P and 2D NMR Spectroscopy. The Occurrence of Ester Bonds and α -O-4 Substructures. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45 (4), 1212–1219.
- (28) Archipov, Y.; Argyropoulos, D. S.; Bolker, H. I.; Heitner, C. ^{31}P NMR Spectroscopy in Wood Chemistry. I. Model Compounds. *J. Wood Chem. Technol.* **1991**, 11 (2), 137–157.
- (29) Jiang, Z.-H.; Argyropoulos, D. S.; Granata, A. Correlation Analysis of ^{31}P NMR Chemical Shifts with Substituent Effects of Phenols. *Magn. Reson. Chem.* **1995**, 33 (5), 375–382.
- (30) Balakshin, M.; Capanema, E. On the Quantification of Lignin Hydroxyl Groups With ^{31}P and ^{13}C NMR Spectroscopy. *J. Wood Chem. Technol.* **2015**, 35 (3), 220–237.

- (31) Zawadzki, M.; Ragauskas, A. N-Hydroxy Compounds as New Internal Standards for the ^{31}P -NMR Determination of Lignin Hydroxy Functional Groups. *Holzforschung* **2005**, *55* (3), 283–285.
- (32) Constant, S.; Wienk, H. L. J.; Frissen, A. E.; Peinder, P. de; Boelens, R.; Es, D. S. van; Grisel, R. J. H.; Weckhuysen, B. M.; Huijgen, W. J. J.; Gosselink, R. J. A.; et al. New Insights into the Structure and Composition of Technical Lignins: A Comparative Characterisation Study. *Green Chem.* **2016**, *18* (9), 2651–2665.
- (33) Asikkala, J.; Tamminen, T.; Argyropoulos, D. S. Accurate and Reproducible Determination of Lignin Molar Mass by Acetobromination. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60* (36), 8968–8973.
- (34) Baumberger, S.; Abaecherli, A.; Fasching, M.; Gellerstedt, G.; Gosselink, R.; Hortling, B.; Li, J.; Saake, B.; de, J. E. Molar Mass Determination of Lignins by Size-Exclusion Chromatography: Towards Standardisation of the Method. *Holzforschung* **2007**, *61* (4), 459–468.
- (35) Arshanitsa, A.; Ponomarenko, J.; Dizhbite, T.; Andersone, A.; Gosselink, R. J. A.; van der Putten, J.; Lauberts, M.; Telysheva, G. Fractionation of Technical Lignins as a Tool for Improvement of Their Antioxidant Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *103*, 78–85.
- (36) Arshanitsa, A.; Vevere, L.; Telysheva, G.; Dizhbite, T.; Gosselink, R. J. A.; Bikovens, O.; Jablonski, A. Functionality and Physico-Chemical Characteristics of Wheat Straw Lignin, BioligninTM, Derivatives Formed in the Oxypropylation Process. *Holzforschung* **2015**, *69* (6), 785–793.
- (37) Cachet, N.; Camy, S.; Benjelloun-Mlayah, B.; Condoret, J.-S.; Delmas, M. Esterification of Organosolv Lignin under Supercritical Conditions. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *58*, 287–297.
- (38) Tachon, N.; Benjelloun-Mlayah, B.; Delmas, M. Organosolv Wheat Straw Lignin as a Phenol Substitute for Green Phenolic Resins. *BioResources* **2016**, *11* (3), 5797–5815.
- (39) Lange, H.; Schiffels, P.; Sette, M.; Sevastyanova, O.; Crestini, C. Fractional Precipitation of Wheat Straw Organosolv Lignin: Macroscopic Properties and Structural Insights. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (10), 5136–5151.
- (40) Lange, H.; Rulli, F.; Crestini, C. Gel Permeation Chromatography in Determining Molecular Weights of Lignins: Critical Aspects Revisited for Improved Utility in the Development of Novel Materials. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (10), 5167–5180.
- (41) Arshanitsa, A.; Krumina, L.; Telysheva, G.; Dizhbite, T. Exploring the Application Potential of Incompletely Soluble Organosolv Lignin as a Macromonomer for Polyurethane Synthesis. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *92*, 1–12.
- (42) Sulaeva, I.; Zinovyev, G.; Plankeele, J.-M.; Sumerskii, I.; Rosenau, T.; Potthast, A. Fast Track to Molar-Mass Distributions of Technical Lignins. *ChemSusChem* **2017**, *10* (3), 629–635.
- (43) Doherty, W. O. S.; Mousavioun, P.; Fellows, C. M. Value-Adding to Cellulosic Ethanol: Lignin Polymers. *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33* (2), 259–276.
- (44) Sen, S.; Patil, S.; Argyropoulos, D. S. Thermal Properties of Lignin in Copolymers, Blends, and Composites: A Review. *Green Chem.* **2015**, *17* (11), 4862–4887.
- (45) Wang, C.; Kelley, S. S.; Venditti, R. A. Lignin-Based Thermoplastic Materials. *ChemSusChem* **2016**, *9* (8), 770–783.

- (46) Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (7), 1266–1290.
- (47) Milovanović, J.; Rajić, N.; Romero, A. A.; Li, H.; Shih, K.; Tschentscher, R.; Luque, R. Insights into the Microwave-Assisted Mild Deconstruction of Lignin Feedstocks Using NiO-Containing ZSM-5 Zeolites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (8), 4305–4313.
- (48) Pouteau, C.; Baumberger, S.; Cathala, B.; Dole, P. Lignin–Polymer Blends: Evaluation of Compatibility by Image Analysis. *C. R. Biol.* **2004**, *327* (9), 935–943.
- (49) Delmas, G.-H.; Benjelloun-Mlayah, B.; Bigot, Y. L.; Delmas, M. BioligninTM Based Epoxy Resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *127* (3), 1863–1872.
- (50) Chung, H.; Washburn, N. R. Chemistry of Lignin-Based Materials. *Green Mater.* **2013**, *1* (3), 137–160.
- (51) Thakur, V. K.; Thakur, M. K.; Raghavan, P.; Kessler, M. R. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (5), 1072–1092.
- (52) Delmas, M.; Benjelloun Mlayah, B. Phenolic Resin Obtained by Polycondensation of Formaldehyde, Phenol and Lignin. WO/2014/206586, January 1, 2015.
- (53) Kun, D.; Pukánszky, B. Polymer/Lignin Blends: Interactions, Properties, Applications. *Eur. Polym. J.* **2017**, *93*, 618–641.
- (54) Chung, H.; Al-Khouja, A.; Washburn, N. R. Lignin-Based Graft Copolymers via ATRP and Click Chemistry. In *Green Polymer Chemistry: Biocatalysis and Materials II*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2013; Vol. 1144, pp 373–391.
- (55) Hilburg, S. L.; Elder, A. N.; Chung, H.; Ferebee, R. L.; Bockstaller, M. R.; Washburn, N. R. A Universal Route towards Thermoplastic Lignin Composites with Improved Mechanical Properties. *Polymer* **2014**, *55* (4), 995–1003.
- (56) Pucciariello, R.; Bonini, C.; D'Auria, M.; Villani, V.; Giammarino, G.; Gorrasi, G. Polymer Blends of Steam-Explosion Lignin and Poly(ϵ -Caprolactone) by High-Energy Ball Milling. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109* (1), 309–313.
- (57) Pucciariello, R.; D'Auria, M.; Villani, V.; Giammarino, G.; Gorrasi, G.; Shulga, G. Lignin/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends with Tuneable Mechanical Properties Prepared by High Energy Ball-Milling. *J. Polym. Environ.* **2010**, *18* (3), 326–334.
- (58) Nitz, H.; Semke, H.; Landers, R.; Mülhaupt, R. Reactive Extrusion of Polycaprolactone Compounds Containing Wood Flour and Lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81* (8), 1972–1984.
- (59) Teramoto, Y.; Lee, S.-H.; Endo, T. Phase Structure and Mechanical Property of Blends of Organosolv Lignin Alkyl Esters with Poly(ϵ -Caprolactone). *Polym. J.* **2009**, *41* (3), 219–227.
- (60) Teramoto, Y.; Lee, S.-H.; Endo, T.; Nishio, Y. Scale of Homogeneous Mixing in Miscible Blends of Organosolv Lignin Esters with Poly(ϵ -Caprolactone). *J. Wood Chem. Technol.* **2010**, *30* (4), 330–347.

- (61) Ouyang, W.; Huang, Y.; Luo, H.; Wang, D. Poly(Lactic Acid) Blended with Cellulolytic Enzyme Lignin: Mechanical and Thermal Properties and Morphology Evaluation. *J. Polym. Environ.* **2012**, *20* (1), 1–9.
- (62) Gordobil, O.; Egüés, I.; Llano-Ponte, R.; Labidi, J. Physicochemical Properties of PLA Lignin Blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *108*, 330–338.
- (63) Mu, C.; Xue, L.; Zhu, J.; Jiang, M.; Zhou, Z. Mechanical and Thermal Properties of Toughened Poly(L-Lactic) Acid and Lignin Blends. *BioResources* **2014**, *9* (3), 5557–5566.
- (64) Thunga, M.; Chen, K.; Grewell, D.; Kessler, M. R. Bio-Renewable Precursor Fibers from Lignin/Polylactide Blends for Conversion to Carbon Fibers. *Carbon* **2014**, *68*, 159–166.
- (65) Canetti, M.; Bertini, F. Supramolecular Structure and Thermal Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Lignin Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (15), 3151–3157.
- (66) Lin, N.; Fan, D.; Chang, P. R.; Yu, J.; Cheng, X.; Huang, J. Structure and Properties of Poly(Butylene Succinate) Filled with Lignin: A Case of Lignosulfonate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121* (3), 1717–1724.
- (67) Mousavioun, P.; Doherty, W. O. S.; George, G. Thermal Stability and Miscibility of Poly(Hydroxybutyrate) and Soda Lignin Blends. *Ind. Crops Prod.* **2010**, *32* (3), 656–661.
- (68) Guo, Z.-X.; Gandini, A. Polyesters from Lignin—2. The Copolyesterification of Kraft Lignin and Polyethylene Glycols with Dicarboxylic Acid Chlorides. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27* (11), 1177–1180.
- (69) Guo, Z.-X.; Gandini, A.; Pla, F. Polyesters from Lignin. 1. The Reaction of Kraft Lignin with Dicarboxylic Acid Chlorides. *Polym. Int.* **1992**, *27* (1), 17–22.
- (70) Evtugin, D. V.; Gandini, A. Polyesters Based on Oxygen-Organosolv Lignin. *Acta Polym.* **1996**, *47* (8), 344–350.
- (71) Bonini, C.; D'Auria, M.; Emanuele, L.; Ferri, R.; Pucciariello, R.; Sabia, A. R. Polyurethanes and Polyesters from Lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98* (3), 1451–1456.
- (72) Binh, N. T. T.; Luong, N. D.; Kim, D. O.; Lee, S. H.; Kim, B. J.; Lee, Y. S.; Nam, J.-D. Synthesis of Lignin-Based Thermoplastic Copolyester Using Kraft Lignin as a Macromonomer. *Compos. Interfaces* **2009**, *16* (7–9), 923–935.
- (73) Sivasankarapillai, G.; McDonald, A. G. Synthesis and Properties of Lignin-Highly Branched Poly (Ester-Amine) Polymeric Systems. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35* (2), 919–931.
- (74) Kang, Y.; Chen, Z.; Wang, B.; Yang, Y. Synthesis and Mechanical Properties of Thermoplastic Films from Lignin, Sebacic Acid and Poly(Ethylene Glycol). *Ind. Crops Prod.* **2014**, *56*, 105–112.
- (75) de Oliveira, W.; Glasser, W. G. Multiphase Materials with Lignin. 11. Starlike Copolymers with Caprolactone. *Macromolecules* **1994**, *27* (1), 5–11.
- (76) Hatakeyama, T.; Izuta, Y.; Hirose, S.; Hatakeyama, H. Phase Transitions of Lignin-Based Polycaprolactones and Their Polyurethane Derivatives. *Polymer* **2002**, *43* (4), 1177–1182.
- (77) Matsushita, Y.; Inomata, T.; Takagi, Y.; Hasegawa, T.; Fukushima, K. Conversion of Sulfuric Acid Lignin Generated during Bioethanol Production from Lignocellulosic Materials into Polyesters with ϵ -Caprolactone. *J. Wood Sci.* **2011**, *57* (3), 214–218.

- (78) Laurichesse, S.; Avérous, L. Synthesis, Thermal Properties, Rheological and Mechanical Behaviors of Lignins-Grafted-Poly(ϵ -Caprolactone). *Polymer* **2013**, *54* (15), 3882–3890.
- (79) Kandula, M.; Schwenke, T.; Friebe, S.; Salthammer, T. Effect of Ball Milling on Lignin Polyesterification with ϵ -Caprolactone. *Holzforschung* **2014**, *69* (3), 297–302.
- (80) Liu, X.; Zong, E.; Jiang, J.; Fu, S.; Wang, J.; Xu, B.; Li, W.; Lin, X.; Xu, Y.; Wang, C.; et al. Preparation and Characterization of Lignin-Graft-Poly (ϵ -Caprolactone) Copolymers Based on Lignocellulosic Butanol Residue. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *81*, 521–529.
- (81) Han, Y.; Yuan, L.; Li, G.; Huang, L.; Qin, T.; Chu, F.; Tang, C. Renewable Polymers from Lignin via Copper-Free Thermal Click Chemistry. *Polymer* **2016**, *83*, 92–100.
- (82) Chung, Y.-L.; Olsson, J. V.; Li, R. J.; Frank, C. W.; Waymouth, R. M.; Billington, S. L.; Sattely, E. S. A Renewable Lignin–Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1* (10), 1231–1238.
- (83) Olsson, J. V.; Chung, Y.-L.; Li, R. J.; Waymouth, R.; Sattely, E.; Billington, S.; Frank, C. W. Lignin Poly(Lactic Acid) Copolymers. US20140080992A1, March 20, 2014.
- (84) Ren, W.; Pan, X.; Wang, G.; Cheng, W.; Liu, Y. Dodecylated Lignin-g-PLA for Effective Toughening of PLA. *Green Chem.* **2016**, *18* (18), 5008–5014.
- (85) Kai, D.; Ren, W.; Tian, L.; Chee, P. L.; Liu, Y.; Ramakrishna, S.; Loh, X. J. Engineering Poly(Lactide)–Lignin Nanofibers with Antioxidant Activity for Biomedical Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (10), 5268–5276.
- (86) Zong, E.; Jiang, J.; Liu, X.; Fu, S.; Xu, Y.; Chu, F. Combination of Lignin and L-Lactide towards Grafted Copolymers from Lignocellulosic Butanol Residue. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *86*, 80–88.
- (87) Harris, S. B.; Tschirner, U. W.; Lemke, N.; van Lierop, J. L. Characteristic Properties of Organosolv Lignin/Poly(lactide) Copolymers. *J. Wood Chem. Technol.* **2017**, *37* (3), 211–224.
- (88) Atz Dick, T.; Couve, J.; Gimello, O.; Mas, A.; Robin, J.-J. Chemical Modification and Plasma-Induced Grafting of Pyrolytic Lignin. Evaluation of the Reinforcing Effect on Lignin/Poly(l-Lactide) Composites. *Polymer* **2017**, *118*, 280–296.
- (89) Liu, R.; Dai, L.; Hu, L.-Q.; Zhou, W.-Q.; Si, C.-L. Fabrication of High-Performance Poly(l-Lactic Acid)/Lignin-Graft-Poly(d-Lactic Acid) Stereocomplex Films. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *80*, 397–403.
- (90) Chile, L.-E.; Kaser, S. J.; Hatzikiriakos, S. G.; Mehrkhodavandi, P. Synthesis and Thermorheological Analysis of Biobased Lignin-Graft-Poly(Lactide) Copolymers and Their Blends. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 1650–1661.
- (91) Kai, D.; Zhang, K.; Jiang, L.; Wong, H. Z.; Li, Z.; Zhang, Z.; Loh, X. J. Sustainable and Antioxidant Lignin–Polyester Copolymers and Nanofibers for Potential Healthcare Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (7), 6016–6025.
- (92) Kai, D.; Chong, H. M.; Chow, L. P.; Jiang, L.; Lin, Q.; Zhang, K.; Zhang, H.; Zhang, Z.; Loh, X. J. Strong and Biocompatible Lignin /Poly (3-Hydroxybutyrate) Composite Nanofibers. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *158*, 26–33.

- (93) Sun, Y.; Yang, L.; Lu, X.; He, C. Biodegradable and Renewable Poly(Lactide)–Lignin Composites: Synthesis, Interface and Toughening Mechanism. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (7), 3699–3709.
- (94) Kim, S. J.; Kim, Y. S.; Lee, O.-K.; Ahn, B.-J. Synthesis and Characterization of Kraft Lignin-Graft-Polylactide Copolymers. *Wood Sci. Technol.* **2016**, 50 (6), 1293–1304.

Chapitre II - Purification et modifications chimiques de la lignine

II.1. Introduction	59
II.2. Étude Bibliographique	60
II.2.1. Purification de la lignine	60
II.2.2. Modifications chimiques de la lignine.....	64
II.2.2.1. Modifications par incorporation de nouveaux sites actifs	65
II.2.2.2. Modifications des fonctions réactives de la lignine	66
II.2.3. Conclusion	71
II.3. Résultats et discussion	71
II.3.1. Purification de la Biolignine TM CIMV	72
II.3.1.1. Analyses par RMN ¹ H et RMN 2D HSQC.....	72
II.3.1.2. Analyse par RMN ³¹ P	76
II.3.1.3. Analyse par SEC	77
II.3.1.4. Analyses thermiques	78
II.3.2. Fractionnement de la lignine purifiée	78
II.3.3. Modifications chimiques de la lignine purifiée	81
II.3.3.1. Estérification des fonctions carboxy par réaction avec le triéthylène glycol	81
II.3.3.2. Ethérisation des phénols par réaction de Williamson	85
II.3.3.3. Doubles modifications de la lignine purifiée	95
II.4. Conclusion.....	100
II.5. Partie expérimentale	101
II.5.1. Produits chimiques.....	101
II.5.2. Purification de la Biolignine TM CIMV	101
II.5.3. Fractionnement de la lignine purifiée	102
II.5.4. Modifications chimiques de la lignine purifiée	102
II.5.4.1. Estérification des fonctions carboxy par réaction avec le triéthylène glycol	102
II.5.4.2. Ethérisation des phénols par réaction de Williamson	102
II.5.4.3. Doubles modifications de la lignine purifiée	104
II.5.5. Méthodes analytiques	104
II.5.5.1. Résonance Magnétique Nucléaire	104
II.5.5.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique	105
II.5.5.3. Analyse thermogravimétrique	105
II.5.5.4. Analyse thermique différentielle	105
II.6. Annexes	106
II.7. Bibliographie	110

II.1. Introduction

Les procédés de déstructuration de la matière végétale actuels ne permettent pas d'obtenir des lignines totalement « pures », c'est à dire dépourvues de composés autres que les macromolécules de lignine. Des contaminants, libres ou liés à leur structure par des liaisons éther et ester, sont souvent présents. Ces derniers peuvent être des résidus de sucres, des acides gras, des terpènes, ou encore des composés aromatiques de faibles masses molaires tels l'acide syringique, la vanilline, ou le syringaldéhyde. Leur teneur est variable d'un lot à l'autre et d'un procédé d'extraction à l'autre. Leur présence entraîne des modifications importantes de la réactivité des lignines techniques et, de manière plus générale, de leurs propriétés. De plus, des groupes acétates, naturels ou provenant de réactions secondaires avec les solvants d'extraction, peuvent également modifier leur fonctionnalité.

Par ailleurs, les lignines techniques sont faiblement solubles dans les solvants organiques usuels. Cet inconvénient restreint la plupart du temps leur utilisation à des synthèses réalisées en masse ou en milieu hétérogène. D'autre part, la multiplicité de leurs fonctions réactives limite leur emploi pour des applications à haute valeur ajoutée dans le domaine des matériaux polymères et plus particulièrement dans l'élaboration de matériaux thermoplastiques demandant une connaissance précise de la stoechiométrie des fonctions réactives mises en jeu. Par conséquent, afin de contrôler au mieux la structure des lignines techniques, mais aussi leur réactivité et leur fonctionnalité, différentes voies de purification et de modifications chimiques peuvent être utilisées.¹⁻¹¹ L'obtention de lignines plus solubles et plus homogènes en terme de fonctions réactives est alors recherchée.

Dans ce contexte, notre étude s'est portée en premier lieu sur la purification et la modification chimique de la BiolignineTM issue de paille de blé obtenue par le procédé organosolve CIMV.

II.2. Étude Bibliographique

II.2.1. Purification de la lignine

La purification de la lignine, sous entendant l'élimination des contaminants cités précédemment, est peu décrite dans la littérature. La plupart des travaux portant sur son utilisation dans le domaine des matériaux ne tiennent pas compte de leur présence. Parfois, des procédés d'élimination de « cires » développés à l'échelle du laboratoire sont utilisés. Ils font intervenir des lavages organiques antérieurs aux procédés d'extraction, directement sur les pailles, par des mélanges de solvants apolaire/polaire (on parle alors de « dewaxed straw »).¹²⁻¹⁵ De manière plus générale, les techniques de purification développées directement sur les lignines impliquent des conditions basiques permettant la rupture des liaisons ester liant les lignines aux contaminants, principalement aux hémicelluloses.^{2,7} Néanmoins, des réactions secondaires de dégradation peuvent alors être engendrées.

Lors de travaux effectués en 2015 au laboratoire de Chimie des Polymères de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Mbotchak et al.⁷ se sont intéressés à la purification de la Biolignine™ CIMV issue de paille de blé. Le processus utilisé repose sur une hydrolyse en milieu alcalin suivie de lavages successifs au dichlorométhane et à l'acétate d'éthyle à chaud (Schéma II.1). Une lignine purifiée, notée L_p, a ainsi été obtenue avec un rendement global de 70,5%.

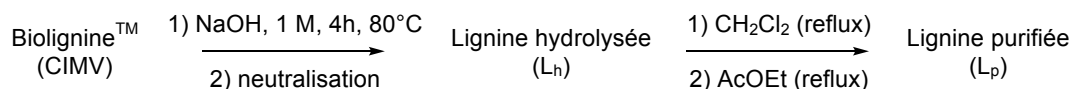


Schéma II.1. Purification de la Biolignine™ CIMV issue de paille de blé selon Mbotchak et al.⁷

Les étapes de purification ont été suivies par analyses RMN ¹H, RMN 2D HSQC et RMN ³¹P après phosphorylation des échantillons de lignine. Leurs masses molaires respectives ont été évaluées par analyse SEC après acétylation.

Les spectres RMN ¹H de la Biolignine™, de la lignine hydrolysée (L_h), de la lignine purifiée (L_p), ainsi que des résidus d'hydrolyse et de lavage à l'acétate d'éthyle sont présentés en Figure II.1. Le traitement alcalin entraîne l'hydrolyse des acétates qui est détectée par la forte diminution de leur signal caractéristique à 2 ppm (Figure II.1B). La présence d'unités saccharides et de polysaccharides (3-5 ppm) sur le spectre du résidu d'hydrolyse (Figure II.1C) indique également le clivage des liaisons lignine-hémicelluloses. De plus, les signaux relatifs à la présence d'acides acétique et formique (respectivement à 1,91 et 8,13 ppm) résultant du procédé CIMV disparaissent (Figure II.1B). Dans une moindre mesure, des acides gras caractérisés par la résonance de leurs protons méthyliques et méthyléniques, respectivement à 0,83 et 1,23 ppm, et des composés aromatiques probablement de faibles masses molaires (6-9 ppm) sont éliminés (Figure II.1C). Les divers lavages organiques permettent d'extraire davantage d'acides gras et de molécules aromatiques, tels les acides *p*-coumarique et férulique (notées **7** et **9**). Leurs signaux caractéristiques sont visibles sur le spectre du

résidu d'extraction (Figure II.1E). Ainsi, le spectre RMN ^1H de L_p (Figure II.1D) présente des massifs très larges majoritairement attribués aux macromolécules de lignine.

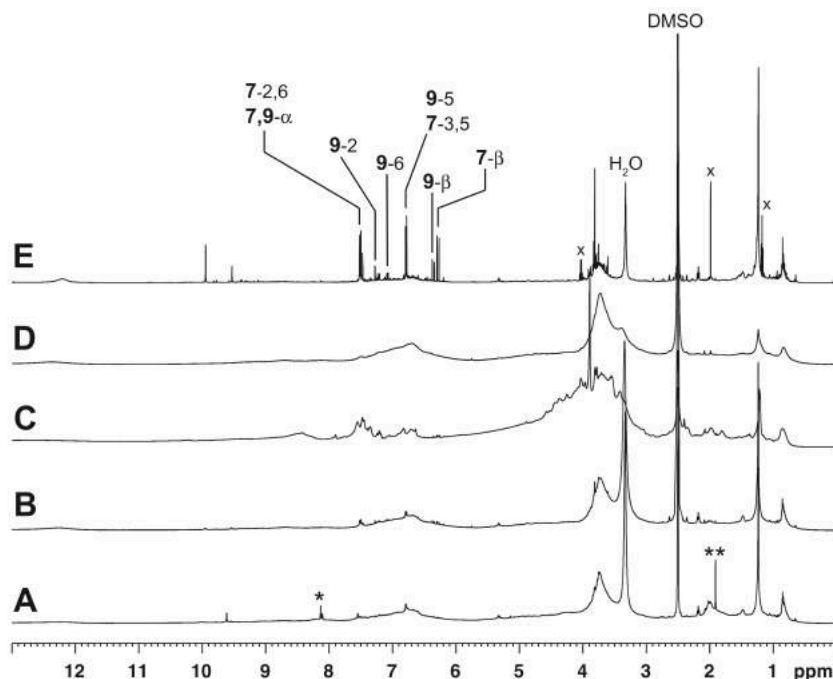


Figure II.1. Spectres RMN ^1H (A) de la BiolignineTM, (B) de L_h , (C) des résidus d'hydrolyse, (D) de L_p et (E) des résidus de lavage à l'acétate d'éthyle ($\text{DMSO}-d_6$). x : acétate d'éthyle ; * : acide formique ; ** : acide acétique.⁷

Les spectres RMN 2D HSQC de la BiolignineTM et des échantillons L_h et L_p sont présentés en Figure II.3. Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et les structures associées, sont indiqués en Figure II.2. Dans le domaine des chaînes latérales (Figure II.3A, II.3C et II.3E), la disparition des taches de corrélation des liaisons $\beta\text{-O-4}$ estérifiées en position γ (notées **2**) et la nette diminution de celles attribuées aux polysaccharides (68-78/2,7-4 ppm) sont observées après purification. Dans le domaine aromatique et après hydrolyse (Figure II.3D), les taches de corrélation des composés de type *p*-coumarate et férulate (**8** et **10**) disparaissent. La présence d'acides libres (**7**, **9** et **14**), ou étherifié (**11**) et d'aldéhydes (**15** et **16**) est toujours visible. Par ailleurs, une tache supplémentaire (**17**) attribuée à la présence d'acétosyringone est décelée. Les divers lavages organiques permettent l'élimination de ces molécules aromatiques de faibles masses molaires. Le spectre de L_p obtenu est alors grandement simplifié (Figure II.3F) ; les signaux relatifs aux unités H, G et S et à l'acide férulique étherifié (**11**) sont majoritaires.

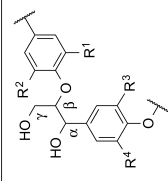
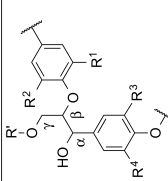
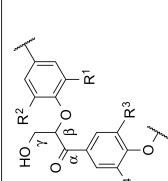
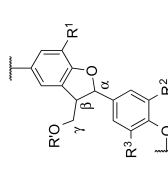
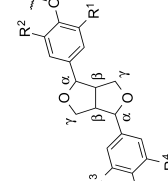
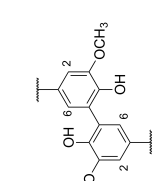
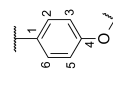
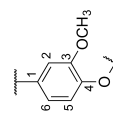
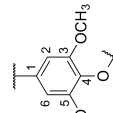
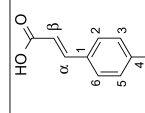
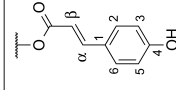
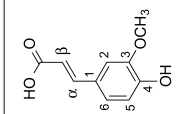
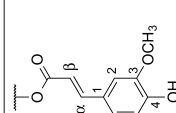
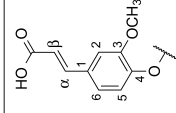
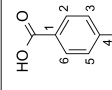
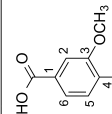
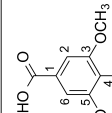
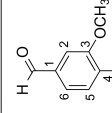
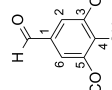
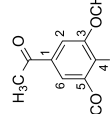
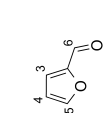
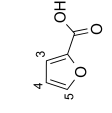
 1 β-O-4 linkages α(H,G): 70.55-71.25/4.75 α(S): 71.10-71.90/4.89 β(H): 82.90/4.43 β(G) threo: 84.00/4.27 β(G) erythro: 83.20/4.31 β(S) threo: 86.40/4.02 β(S) erythro: 85.65/4.11 V: 59.65/3.60	 2 γ-esterified β-O-4 linkages β: 80.50/4.59 V: 63.10/4.20	 3 α-keto β-O-4 linkages β: 82.40/5.14
 4 β-5 linkages α: 86.60-87.30/5.48-5.58 β: 52.30-52.80/3.47-3.53 V: 61.40/3.54	 5 β-β linkages α: 84.80/4.64 β: 53.30/3.06 V: 70.70-70.80/3.76-4.18	 6 5-5 units 2: 109.50/7.10 6: 119.40/6.95

Figure II.2. Structures, numérotations et corrélations HSQC (δ^C/δ^H , ppm) des unités constitutives de la lignine (R^{1-4} = H ou OCH_3 , R' = H, CO).⁷

 H 2,6: 127.75-128.85/7.22 3,5: 114.90/6.69	 G 2: 111.00/7.00 5: 114.90/6.69 6: 118.60/6.79	 S 2,6: 103.75/6.66	 7 2,6: 129.80/7.50 3,5: 115.40/6.80 α: 143.90/7.49 β: 115.10/6.28
 8 2,6: 130.10/7.55 3,5: 115.40/6.80 α: 145.10/7.58 β: 114.00/6.38	 9 2: 110.90/7.27 5: 115.40/6.80 6: 122.60/7.08 α: 144.20/7.49 β: 115.40/6.35	 10 2: 111.00/7.31 5: 115.40/6.80 6: 122.90/7.12 α: 145.10/7.58 β: 114.30/6.46	 11 2: 110.90/7.27 5: 112.50/7.04 6: 122.00/7.12 α: 143.80/7.49 β: 116.35/6.40
 12 2,6: 131.30/7.75 3,5: 115.10/6.82	 13 2: 112.60/7.44 5: 115.00/6.84 6: 123.40/7.44	 14 2,6: 106.70/7.21	 15 2: 110.70/7.39 5: 115.40/6.95 6: 126.00/7.42
 16 2,6: 106.70/7.20	 17 2,6: 105.90/7.23	 18 3: 122.90/7.54 4: 112.80/6.78 5: 149.10/8.10 6: 178.30/9.61	 19 3: 117.60/7.20 4: 112.00/6.64 5: 147.00/7.90

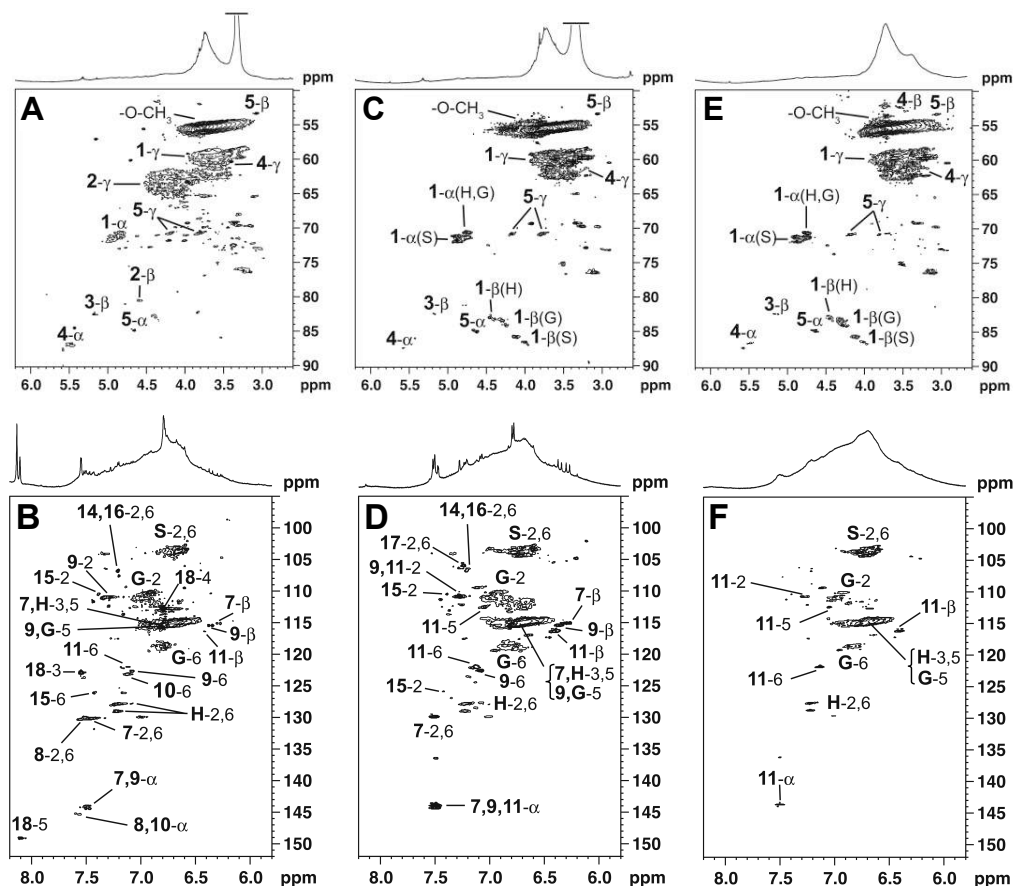


Figure II.3. Spectres RMN 2D HSQC (A-B) de la BiolignineTM, (C-D) de L_h et (E-F) de L_p (DMSO-*d*₆)
Domaine des chaînes latérales (50-90/2,6-6,2 ppm) et domaine aromatique (95-152/5,8-8,2 ppm).⁷

Les spectres RMN ³¹P de la BiolignineTM et de L_p, après phosphorylation, sont illustrés en Figure II.4. Les teneurs en fonctions hydroxy et carboxy obtenues sont résumées dans le Tableau II.1. Dans la BiolignineTM, le rapport r_{OH} entre les fonctions alcool aliphatiques (ROH) et phénoliques (ArOH) est inférieur à 1, indiquant la prépondérance des phénols. Après purification, une très légère diminution de celui-ci est observée. Celle-ci s'explique par l'élimination des résidus de polysaccharides à forte teneur en alcools aliphatiques, compensée par la génération de fonctions ROH suite à l'hydrolyse des fonctions ester de la lignine. Par ailleurs, une légère augmentation de la teneur en COOH est notée. Cette dernière provient de la rupture des liaisons ester liant la lignine aux carbohydrates, libérant ainsi les fonctions acide des unités acide férulique (FA). L'ampleur de cette augmentation est limitée par l'élimination d'une grande partie des acides aliphatiques, acétique, formique et acides gras (signal à 134,7 ppm, Figure II.4B) et des acides cinnamiques libres.

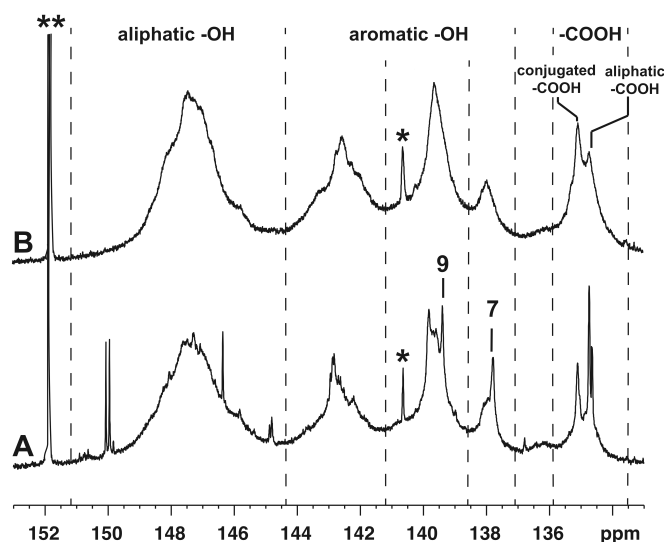


Figure II.4. Spectres RMN ^{31}P (A) de la Biolignine[™] et (B) de L_p , après phosphorylation des échantillons. (*) impuretés, (**) étalon interne (*N*-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide).⁷

Tableau II.1. Teneurs en fonctions hydroxy et carboxy de la Biolignine[™] et de L_p ⁷

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)			Teneur en OH (%)			r_{OH}^a
	aliphatique (ROH)	phénolique (ArOH)	COOH	ROH	ArOH	COOH	
Biolignine [™]	2,24	2,84	0,53	39,95	50,6	9,45	0,79
L_p	2,57	3,49	0,84	37,25	50,6	12,15	0,74

$$^a r_{\text{OH}} = [\text{ROH}]/[\text{ArOH}]$$

Les analyses SEC indiquent que la Biolignine[™] acétylée est constituée d'oligomères ($M_n = 1660$ g/mol) présentant une large gamme de masses molaires ($\text{Đ} = 19,2$). La purification n'affecte pas la masse molaire moyenne en nombre ($M_n = 1560$ g/mol), mais conduit à la diminution de la dispersité, bien que toujours élevée (11,8). Ainsi, aucune dégradation structurale majeure ne semble avoir eu lieu durant l'étape de purification.

II.2.2. Modifications chimiques de la lignine

La lignine présente une faible solubilité dans les solvants organiques usuels, est instable thermiquement et est décrite comme étant peu compatible avec la plupart des polymères thermoplastiques.¹⁶ Dès les années 80-90, Glasser et ses collaborateurs se sont intéressés à sa modification chimique, notamment par hydroxypropylation,¹⁷ pour favoriser son incorporation dans les matériaux tels que le poly(méthacrylate de méthyle).¹⁸ À partir des années 2010, les lignines ont commencé à susciter un intérêt économique majeur dans le cadre du développement durable et de la chimie verte et la recherche sur leur modification s'est intensifiée. De nombreuses méthodes de modifications chimiques ont été développées, notamment par estérification et étherification. Le but était d'homogénéiser la nature de leurs fonctions réactives, d'améliorer leur solubilité dans les

solvants courants, ou de modifier leur fonctionnalité. L'étude bibliographique ultérieure traitera uniquement des méthodes éventuellement intéressantes pour la synthèse de copolyesters. Deux principales voies de modifications chimiques sont à distinguer : l'incorporation de nouveaux sites actifs dans les lignines et la modification de leurs fonctions réactives déjà existantes.

II.2.2.1. Modifications par incorporation de nouveaux sites actifs

L'incorporation de nouveaux sites actifs peut être réalisée selon différents procédés.¹⁰ Deux exemples particulièrement intéressants pour l'élaboration de matériaux, l'hydroxyméthylation et l'amination, sont présentés en schéma II.2. Ces réactions sont réalisées en présence de formaldéhyde en milieu basique. Elles permettent d'introduire sur les positions libres C₃ et C₅ des unités H et G des groupements hydroxyméthyle (Schéma II.2A), ou aminométhyle mono ou disubstitués (Schéma II.2B). Lorsque la base utilisée est la soude (Schéma II.2A), des lignines hydroxyméthylées sont obtenues.¹⁹ Elles peuvent être incorporées jusqu'à 50% en masse comme substituant du phénol dans l'élaboration de résines phénol-formaldéhyde.^{20,21} La synthèse peut également être réalisée en présence d'autres types d'aldéhydes, moins toxiques que le formaldéhyde, tels le glyoxal ou le glutaraldéhyde.^{22,23} Lorsque la soude est remplacée par une amine primaire ou secondaire (Schéma II.2B), des lignines aminées sont obtenues par réaction de Mannich. Par exemple, la synthèse effectuée en présence de diméthylamine permet l'élaboration de tensioactifs cationiques.²⁴ L'emploi de diéthanolamine conduit à des lignines utilisées dans la synthèse de mousses polyuréthane.²⁵ L'utilisation de diéthylènetriamine aboutit à des lignines mises à profit comme comptabilisant de systèmes PVC-farine de bois, ou dans l'élaboration de latex à base de polyuréthane.^{26,27} Les lignines ainsi modifiées présentent une fonctionnalité plus élevée que les lignines de départ, favorisant majoritairement leur emploi dans l'élaboration de matériaux réticulés mais limitant leur utilisation comme macromonomères dans la synthèse de copolyesters thermoplastiques.

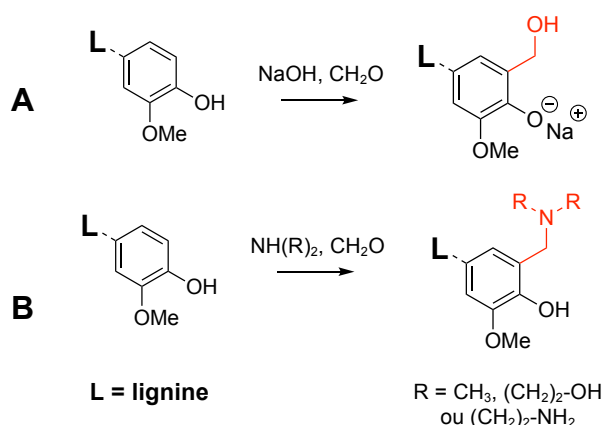


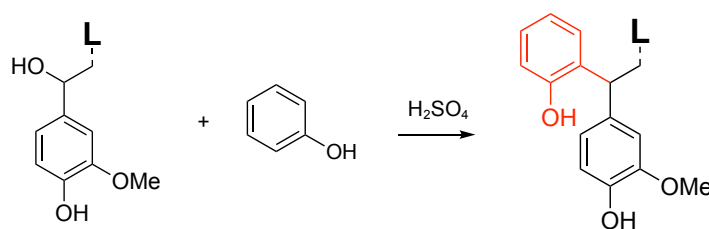
Schéma II.2. Incorporation de nouveaux sites actifs dans la lignine. Exemple sur les unités guaiacyle, modifications par (A) hydroxyméthylation, ou (B) amination.¹⁰

II.2.2.2. Modifications des fonctions réactives de la lignine

Différentes méthodes de modifications chimiques des fonctions réactives de la lignine sont décrites dans la littérature, principalement par incorporation de phénol sur les chaînes latérales, estérification des fonctions hydroxy ou carboxy, ou étherification des fonctions phénoliques de la lignine.

II.2.2.2.1. Phénolation des lignines

Les alcools benzyliques secondaires des chaînes latérales des lignines peuvent réagir avec du phénol en catalyse acide (H_2SO_4) (Schéma II.3). Cela conduit à des lignines composées majoritairement d'unités phénoliques, plus disponibles et par conséquent plus réactives que les unités H, G et S déjà existantes. Bien qu'intéressantes pour des applications en tant qu'antioxydant, ou substituant du phénol dans l'élaboration de phénoplastes,^{28–30} ces lignines ne semblent pas appropriées à la synthèse de copolyesters dans la mesure où les phénols sont connus pour être moins réactifs que les alcools aliphatiques dans des réactions de condensation ou d'ouverture de cycle d'esters cycliques.



L = lignine

Schéma II.3. Phénolation de la lignine en catalyse acide.¹⁰

II.2.2.2.2. Modifications chimiques par estérification des fonctions hydroxy

L'estérification des fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques des lignines a été étudiée. Les principaux réactifs utilisés à cet effet sont des chlorures d'acides ou des anhydrides.

Modifications par réaction avec des chlorures d'acides

La majorité des réactions d'estérification des lignines par des chlorures d'acides font appel à l'utilisation de composés difonctionnels aboutissant à des systèmes plus ou moins gélifiés. Cependant, l'emploi d'espèces monofonctionnels, des chlorures d'acides aliphatiques de taille variable (C_2 à C_{16}), a également été décrit (Schéma II.4).^{31–33} Les synthèses sont effectuées à partir de lignines Kraft ou organosolve, en masse ou en solution, à des températures variant de 20 à 130°C. Lorsque les chaînes greffées sont courtes (C_2 , chlorure d'acétyle), la modification s'effectue sur l'ensemble des fonctions hydroxy. En revanche, lorsque la taille des chaînes croît (C_8 à C_{16}), elle devient plus sélective et se fait préférentiellement sur les alcools aliphatiques.³³ Les lignines obtenues sont plus solubles dans les solvants peu polaires et leurs T_g respectives diminuent. Cela facilite leur

incorporation dans des matériaux composites. Néanmoins, leur fonctionnalité est très réduite, limitant ainsi leur utilisation comme comonomères dans l'élaboration de copolyesters.

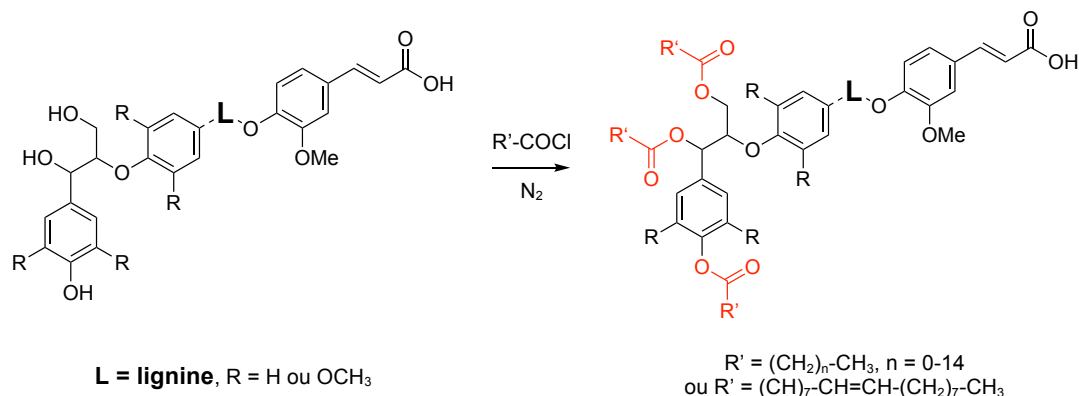


Schéma II.4. Modification chimique de la lignine par estérification avec un chlorure d'acide

Modifications par réaction avec des anhydrides acycliques ou cycliques

L'acétylation est un des procédés les plus courants d'estérification de composés hydroxylés. La plupart du temps, cette réaction s'effectue en présence d'anhydride acétique en milieu basique dans la pyridine. Ce procédé est entre autre utilisé pour rendre soluble les lignines dans les éluants permettant leur analyse par SEC, notamment dans le THF. Dans le domaine des matériaux, certaines équipes ont réalisé des réactions similaires, à partir d'anhydrides aliphatiques acycliques (Schéma II.5).³⁴⁻⁴⁴ Les réactions mettent en jeu diverses lignines (organosolve, Kraft ou Soda), en présence d'anhydrides de différents types : acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, hexanoïque, crotonique ou méthacrylique. Elles peuvent être réalisées en masse, ou en solution dans la pyridine, le dioxane, ou dans un mélange pyridine/4-diméthylaminopyridine (DMAP). La pyridine ou le 1-méthylimidazole peuvent être employés en guise de catalyseur. Les réactions sont conduites à pression atmosphérique, à des températures de 20 à 140°C, parfois sous micro-ondes, sur des temps compris entre 1h et plusieurs jours, l'augmentation de la température réduisant le temps de réaction. L'efficacité de la réaction est controversée selon le type d'anhydride et les conditions utilisées. De manière générale, des taux d'estérification compris entre 80 et 100% sont observés, lesquels diminuent lorsque la taille des chaînes estérifiées augmente. Les réactions réalisées en présence de pyridine à température ambiante permettent d'obtenir les meilleurs taux d'estérification et d'améliorer nettement la solubilité des lignines dans les solvants usuels. En masse sous micro-ondes, le temps de réaction est largement réduit mais les matériaux obtenus sont décrits comme étant dégradés suite à des réactions secondaires de condensation.³⁶ Enfin, des réactions conduites en présence d'anhydride butyrique et méthacrylique, respectivement en masse ou dans le dioxane, catalysée par le 1-méthylimidazole pendant une nuit à 50°C ont fait l'objet d'une étude cinétique.³⁵ Cette dernière montre notamment que les phénols de la lignine sont estérifiés trois fois plus rapidement que ses fonctions alcool. De manière générale, la T_g des composés obtenus est souvent plus basse que celle de la lignine de départ et diminue lorsque la taille des chaînes estérifiées augmente. Cela facilite l'incorporation de lignines modifiées dans les thermoplastiques non miscibles avec les lignines de

départ. L'augmentation de la stabilité thermique des lignines modifiées est également notée. Enfin, Cachet et al.³⁴ effectuent l'acétylation en conditions « super-critiques », à une température variant de 50 à 150°C sous pression de CO₂ (100-180 bar) pendant 1 à 24h en présence de pyridine en quantité catalytique. Selon les auteurs, l'estérification est optimale après 1h de réaction à 100°C sous 180 bar. Dans ces conditions, un taux d'acétylation de 92% est estimé. Bien que cette méthode soit présentée comme avantageuse, permettant la réduction du temps de réaction, l'utilisation limitée de pyridine et l'absence de traitement après réaction, la lignine obtenue est néanmoins décrite comme étant partiellement soluble dans les solvants usuels (THF, dioxane, acétone). A l'instar de la modification effectuée en présence de chlorures d'acides, l'utilisation d'anhydrides acycliques peut conduire à une lignine plus soluble dans les solvants usuels, mais de fonctionnalité réduite. Son utilisation dans la synthèse de copolyesters n'est donc pas totalement appropriée.

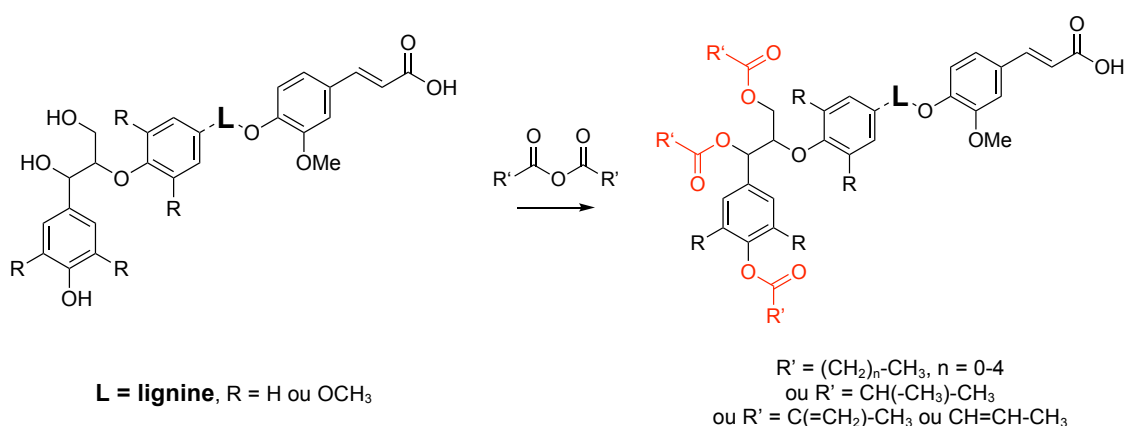


Schéma II.5. Modification chimique de la lignine par estérification avec un anhydride aliphatique acyclique

L'estérification a également été conduite en présence d'anhydride cyclique, principalement à partir des anhydrides succinique, maléique ou phtalique (Schéma II.6). Les réactions ont été réalisées en masse ou en solution, à des températures de 28 à 120°C, parfois sous micro-ondes, pendant 20min à 12h, catalysées ou non par le 1-méthylimidazole.^{35,36,45-49} Comme précédemment, l'élévation de la température permet de réduire le temps de réaction. De manière générale, les auteurs observent que la réaction a lieu préférentiellement sur les fonctions hydroxy aliphatiques des lignines et dans une moindre mesure sur les phénols. Des lignines fonctionnalisées par des fonctions acide sont alors générées. A haute température (au-delà de 100-120°C), ces fonctions sont décrites comme pouvant réagir avec les fonctions hydroxy disponibles de la lignine favorisant ainsi la réticulation du système. L'impact de ce type de modification sur la stabilité thermique des lignines est très variable d'une étude à l'autre, en fonction de l'anhydride mis en jeu. Il en va de même concernant leur T_g. D'autre part, la solubilité des lignines modifiées n'est pas améliorée dans les solvants usuels. En terme d'application, la substitution des fonctions hydroxy par des acides carboxyliques abaisse la réactivité des lignines pour leur utilisation comme macromonomère dans la ROP d'esters cycliques, les fonctions carboxy étant beaucoup moins réactives pour l'amorçage de ce type de polymérisation. En revanche, leur intérêt en polycondensation serait à étudier.

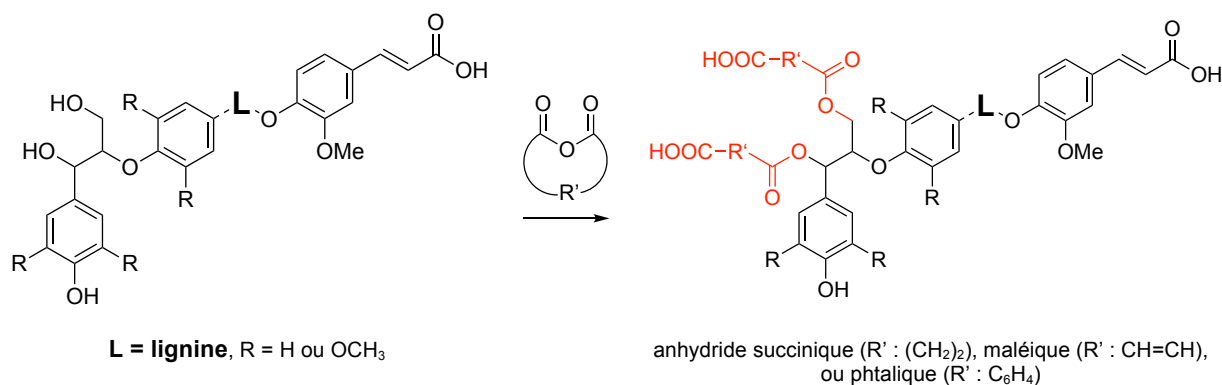
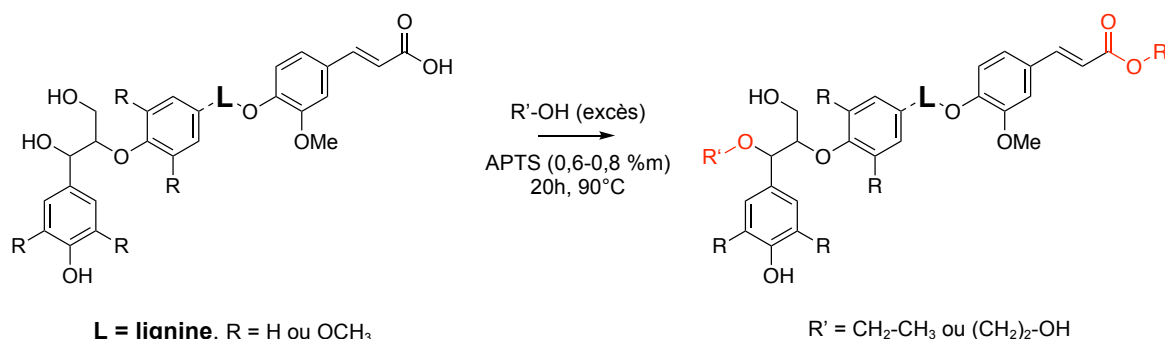


Schéma II.6. Modification chimique de la lignine par estérification avec un anhydride cyclique

II.2.2.2.3. Modifications chimiques par estérification des fonctions carboxy

Dès les années 90, certaines équipes ont travaillé sur l'extraction de lignine en présence d'alcools tels que le 2-chloroéthanol, le glycérol ou encore l'éthanol.⁵⁰⁻⁵³ En 2012, Crestini et ses collaborateurs⁵⁴ s'intéressent à la liquéfaction de la lignine par réaction avec l'éthylène glycol en catalyse acide. Toutes ces études indiquent des modifications structurales des lignines résultantes, notamment en catalyse acide où l'éthérification des fonctions alcool benzyliques secondaires des chaînes latérales est notée. En 2015, le laboratoire Chimie des Polymères de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire a étudié la modification de la BiolignineTM par réaction de solvolysé avec de l'éthanol ou de l'éthane-1,2-diol catalysée par l'acide *p*-toluènesulfonique (APTS) (Schéma II.7).⁷

Schéma II.7. Modifications chimiques de la lignine par solvolysé des fonctions acide selon Mbotchak et al.⁷

La réaction avec l'éthanol avait pour but de masquer les fonctions acide carboxylique de la lignine et de diminuer sa fonctionnalité. Avec l'éthane-1,2-diol, l'homogénéisation de la nature de ses fonctions réactives était visée. Dans les deux cas, les analyses RMN ³¹P des lignines obtenues montrent la nette diminution des teneurs en COOH (de 0,84 à 0,04 mmol/g), indiquant l'estérification quasi-totale des fonctions carboxy. Parallèlement à cette réaction, l'éthérification des fonctions alcool benzyliques secondaires est également observée par analyse RMN 2D HSQC.^{7,52} D'autre part, la solubilité des échantillons résultants semble légèrement améliorée dans les solvants courants, le chloroforme, le THF et le DMSO. Par conséquent, la solvolysé en catalyse acide de la lignine en présence d'éthylène glycol permet d'obtenir une lignine à plus forte teneur en fonctions hydroxy et de

solubilité améliorée. Celle-ci pourrait donc s'avérer très intéressante dans l'élaboration de copolyesters par greffage divergent. L'utilisation d'éthanol permet simplement d'obtenir une lignine de fonctionnalité réduite présentant majoritairement des fonctions phénol. Son emploi dans la synthèse de système lignine-polyester est limité, mais elle pourrait être mise à profit comme substituant du phénol dans l'élaboration de phénoplastes, ou pour des applications en tant qu'antioxydant.

II.2.2.4. Modifications chimiques par étherification

Des méthodes d'étherification de la lignine sont également décrites dans la littérature, généralement par hydroxypropylation ou réaction de Williamson avec des composés halogénés. Celles-ci touchent plus particulièrement les fonctions phénoliques des lignines.

Hydroxypropylation de la lignine

L'hydroxypropylation des lignines, ou oxypropylation, est une des techniques de modification les plus anciennes développée par Glasser et ses collaborateurs dans les années 80^{17,55,56}. Elle est basée sur la réaction d'oxyde de propylène (PO) avec les fonctions phénol des lignines en conditions basiques (KOH, NaOH) sous pression (Schéma II.8). Selon le rapport lignine/PO utilisé, elle conduit à des copolyéthers plus ou moins solubles dans les solvants courants. La plupart du temps, ces lignines modifiées sont utilisées comme prépolymères dans la synthèse de mousses polyuréthanes,⁵⁷⁻⁵⁹ ou plus récemment de copolyesters réticulés.⁶⁰ L'hydroxypropylation ne modifie pas la fonctionnalité globale de la lignine. Elle permet l'homogénéisation de ses fonctions réactives par substitution des phénols par des alcools secondaires, plus accessibles, mais cependant moins réactifs que des alcools primaires dans la synthèse de copolyesters.

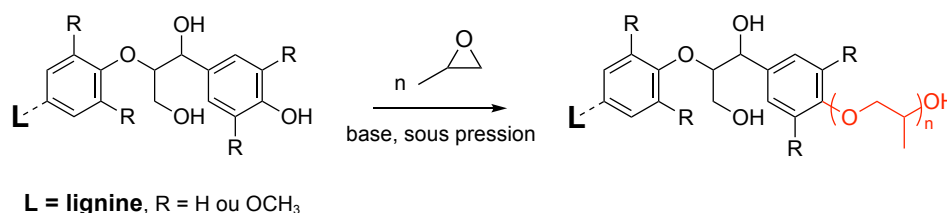


Schéma II.8. Modification chimique de la lignine par réaction d'étherification par de l'oxyde de propylène

Modifications de la lignine par réaction de Williamson

Différents exemples de modifications par étherification de Williamson sont décrits dans la littérature. Les réactions sont effectuées en milieu basique (NaOH ou K₂CO₃) afin de générer les ions phénolates nécessaires pour la substitution nucléophile sur des dérivés halogénés (Schéma II.9). Par exemple, la réaction est conduite en présence d'épichlorohydrine dans une solution aqueuse de soude à 65-90°C pendant 3 à 7h. La lignine résultante fonctionnalisée époxy est utilisée pour des applications dans le domaine des résines époxy.^{9,61,62} Par ailleurs, l'étherification par une longue chaîne alcane, le 1-bromododécane, en milieu aqueux basique (K₂CO₃) pendant 60h à 130°C aboutit à une lignine soluble dans les solvants peu polaires mise à profit comme macroamorceur dans

l'élaboration de lignine-*g*-PLA réalisée en solution dans le dichlorométhane.^{63,64} Enfin, le 2-chloroéthanol a été testé pour étherifier la BiolignineTM dans une solution aqueuse de soude à 90°C pendant 20h.⁷ Les analyses RMN 2D HSQC et RMN ³¹P du matériau obtenu confirment l'efficacité de la réaction. Inversement à la modification précédente, celle-ci ne conduit pas à une amélioration de la solubilité de la lignine dans les solvants usuels.

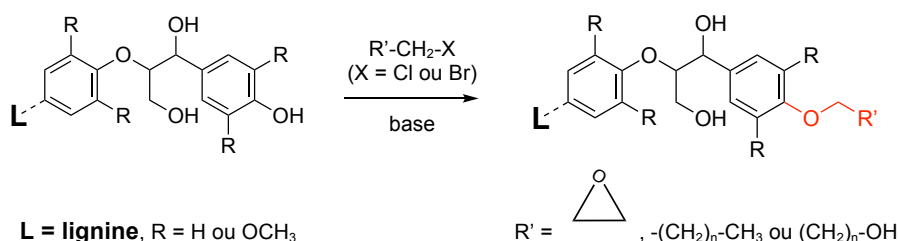


Schéma II.9. Modification chimique de la lignine par réaction de Williamson en milieu basique

II.2.3. Conclusion

Parmi les techniques de modifications présentées ci-dessus, un certain nombre s'avère très intéressantes pour la réalisation de copolyesters à base de lignine. Par exemple, la solvolysse par l'éthylène glycol permet de masquer les fonctions acide carboxylique susceptibles de générer des réactions secondaires lors des polymérisations par ouverture de cycle de lactone.⁶⁵ De plus, la réaction d'éthérification observée sur les positions alpha des chaînes latérales conduit à l'introduction de nouvelles fonctions alcool primaires sans modifier la fonctionnalité globale de la lignine. Toutefois, l'accessibilité de ces nouvelles fonctions reste limitée du fait de la longueur réduite du segment aliphatique du diol utilisé. S'inspirant de ces travaux, une méthode similaire de modification est envisagée en utilisant le triéthylène glycol comme solvant. Celle-ci devrait aboutir à des lignines modifiées possédant des fonctions hydroxy plus accessibles. Par ailleurs, l'ajout d'une courte séquence polyéther devrait améliorer encore la solubilité des échantillons dans les solvants usuels. D'autre part, les modifications par réaction de Williamson sur les fonctions phénoliques permettent également d'homogénéiser les fonctions réactives. Selon le dérivé halogéné utilisé, elles conduisent à l'obtention de lignines dont la solubilité est améliorée mais de fonctionnalité réduite (cas du 1-bromododécane), ou à des lignines moins solubles mais de fonctionnalité inchangée (cas du 2-chloroéthanol). Ce travail s'intéressera à ce type de modification en faisant varier la nature du dérivé halogéné afin de moduler la fonctionnalité et la solubilité des lignines. Des halogénoalcools avec un segment aliphatique plus longs, ou des halogénoéthers seront testés. Le 1-bromotétradécane portant une longue chaîne aliphatique apolaire sera également employé.

II.3. Résultats et discussion

Dans le cadre de nos travaux faisant suite à ceux de Mbotchak et al.⁷, un nouveau lot de BiolignineTM a été utilisé. La première étape a donc été de le purifier.

II.3.1. Purification de la Biolignine™ CIMV

Le procédé de purification employé (partie expérimentale II.5.2, page 101) est similaire à celui décrit par Mbotchak et al.⁷ (Schéma II.1, page 60). Il consiste en une hydrolyse basique, réalisée avec une concentration de soude réduite de moitié, suivie de lavages successifs à l'acétate d'éthyle et au dichlorométhane à chaud. Plusieurs lots ont été obtenus (nommés L_p-1 à L_p-4) en partant de diverses quantités de Biolignine™, les deux plus importants, L_p-1 et L_p-2, à partir de 50 et 100 g. Les différentes lignines hydrolysées intermédiaires sont nommées L_h-1 à L_h-4. Ces échantillons, L_h et L_p, sont insolubles dans la majorité des solvants organiques usuels (THF, chloroforme, dichlorométhane) mais sont solubles dans le DMSO ce qui permet leur analyse par spectroscopie RMN. Des analyses SEC ont également été réalisées sur les échantillons de lignines acétylées.

II.3.1.1. Analyses par RMN ¹H et RMN 2D HSQC

Les spectres RMN ¹H de la Biolignine™, de L_h-1, de L_p-1 et de L_p-2 sont présentés en Figure II.5. La première étape d'hydrolyse se traduit par la nette diminution du signal relatif à la présence de groupes acétates à 2 ppm. Est également observée la disparition des pics fins bien définis à 1,91 et 8,13 ppm correspondants respectivement à la présence d'acides acétique et formique issus du procédé CIMV. L'étape de purification permet l'élimination d'une grande partie des acides gras caractérisés par la résonance de leurs protons méthyliques et méthyléniques (respectivement à 0,83 et 1,23 ppm). La similitude des spectres de L_p-1 et L_p-2 indique que ce procédé de purification est reproductible. Les spectres de lignines purifiées sont majoritairement composés de massifs relatifs à la lignine.

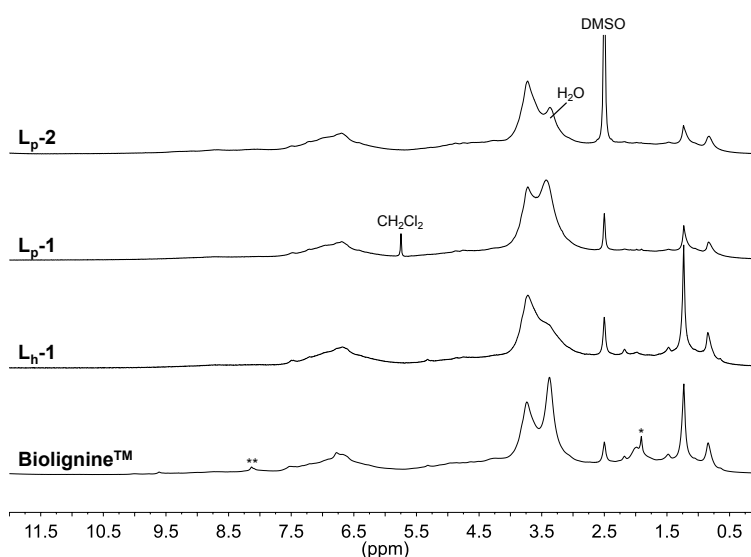


Figure II.5. Spectres RMN ¹H de la Biolignine™, L_h-1, L_p-1 et L_p-2 (DMSO-*d*6, 600 MHz).

* : acide acétique ; ** : acide formique.

Les spectres RMN 2D HSQC de la Biolignine™, d'un échantillon de lignine hydrolysée (L_h-1) et d'un échantillon de lignine purifiée (L_p-2) sont présentés en Figure II.6 (domaine des chaînes

latérales) et Figure II.7 (domaine aromatique). Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et les structures associées, sont indiqués en Figure II.2 (page 62). Dans le domaine des chaînes latérales (Figure II.6), la purification conduit à la disparition des taches de corrélation relatives à la présence d'enchaînements β -O-4 estérifiées en position gamma (**2**), ainsi qu'à la forte diminution de celles attribuées aux carbohydrates résiduels (**PS**) présents dans la lignine. Dans le domaine aromatique et après hydrolyse, l'élimination de composés *p*-hydroxycinnamate (**8** et **10**) et de furfural (**18**) est observée. L'apparition de la tache de corrélation caractéristique de l'acétosyringone (**17**) est également notée. Les divers lavages organiques à l'acétate d'éthyle et au dichlorométhane mènent à l'élimination de molécules aromatiques de faibles masses (**7**, **9**, **14**, **16** et **17**) ; le spectre de la lignine purifiée est alors plus clair, composé majoritairement de taches attribuées aux unités H, G et S, ainsi qu'à l'acide férulique étherifié (**11**). D'autre part, la tache de corrélation à 129,70/7,0 ppm, non attribuée par Mbotchak et al.⁷, semble être relative à la présence de structures stilbéniques (notées Sti.) mises en évidence par Capanema et al.⁶⁶ Ces dernières peuvent être issues de la dégradation des enchaînements β -O-4 et β -5 lors du procédé d'extraction CIMV réalisé en présence d'acide acétique. Une suggestion de mécanisme de réaction de dégradation de structure β -O-4 est présentée Schéma II.10. En partant d'une modèle de type β -O-4, un intermédiaire de type méthide de quinone se forme en milieu acide.⁶⁷ A température élevée, il peut subir une coupure homolytique pour former deux espèces radicalaires.⁶⁸ Après délocalisation du radical phénoxy sur le cycle aromatique, la recombinaison des électrons célibataires conduit à des structures susceptibles de se réarranger en conditions acides pour aboutir aux structures stilbéniques après libération d'eau et de formaldéhyde. Dans le cas de la dégradation de structure β -5, des conditions acides permettent de rompre la liaison entre le carbone en position gamma et l'atome d'oxygène porté par la position phénolique (Schéma II.11).⁶⁹ Après départ de formaldéhyde, des structures stilbéniques sont obtenues.

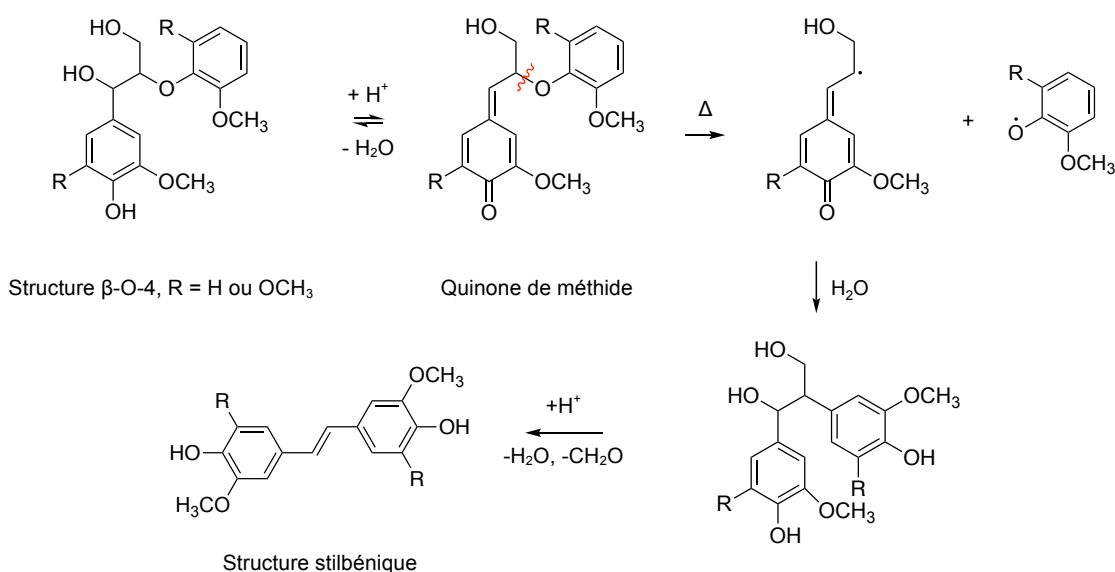


Schéma II.10. Proposition de voie de synthèse de composés stilbéniques par dégradation de structure β -O-4 en présence d'acide acétique dans le dioxane (0,2 M, 160°C, 90 min)^{67,68}

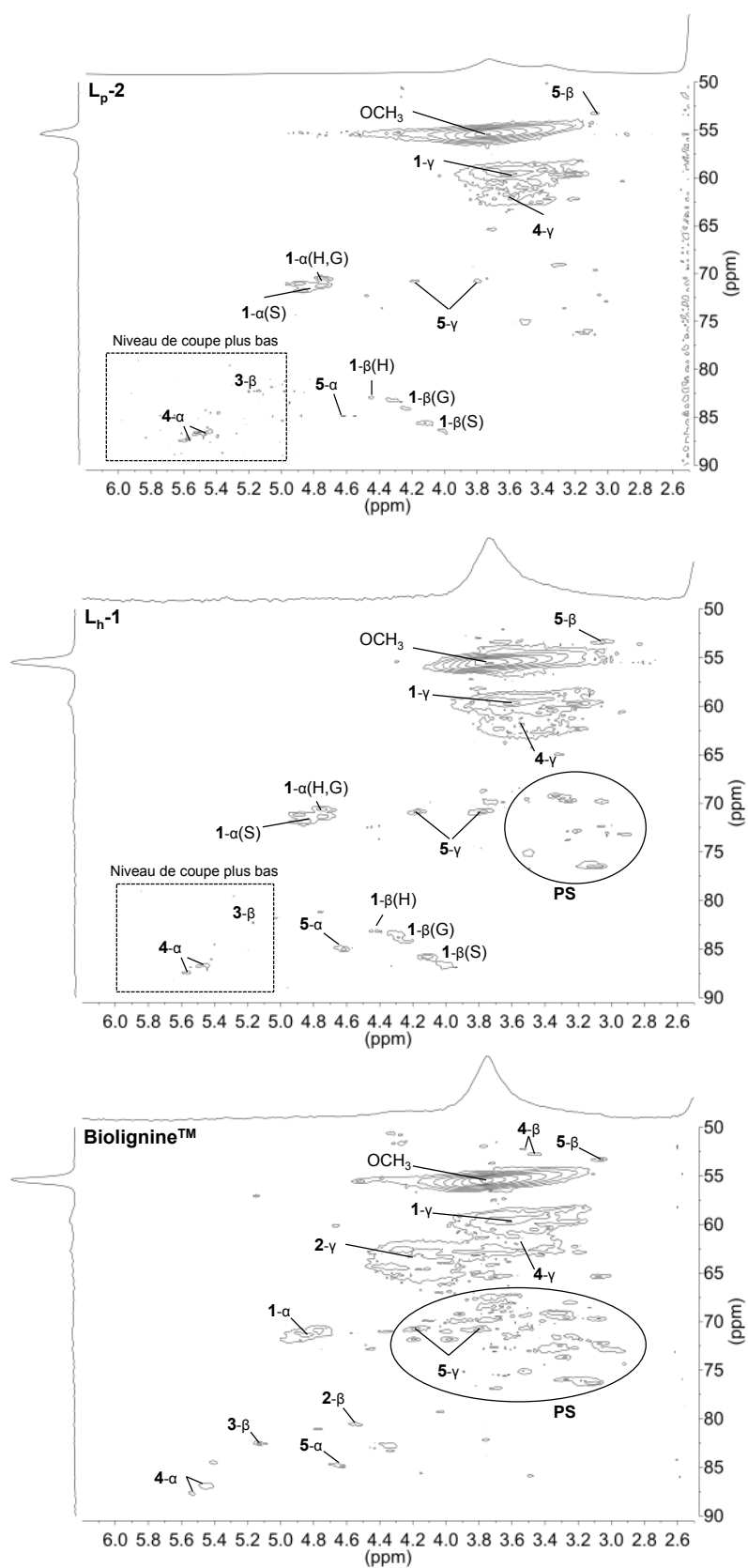


Figure II.6. Spectres RMN 2D HSQC de la Biolignine™, L_h-1 et L_p-2 (DMSO-*d*₆)
 Domaine des chaînes latérales (50-90/2,5-6.2 ppm) ; PS : polysaccharides résiduels.

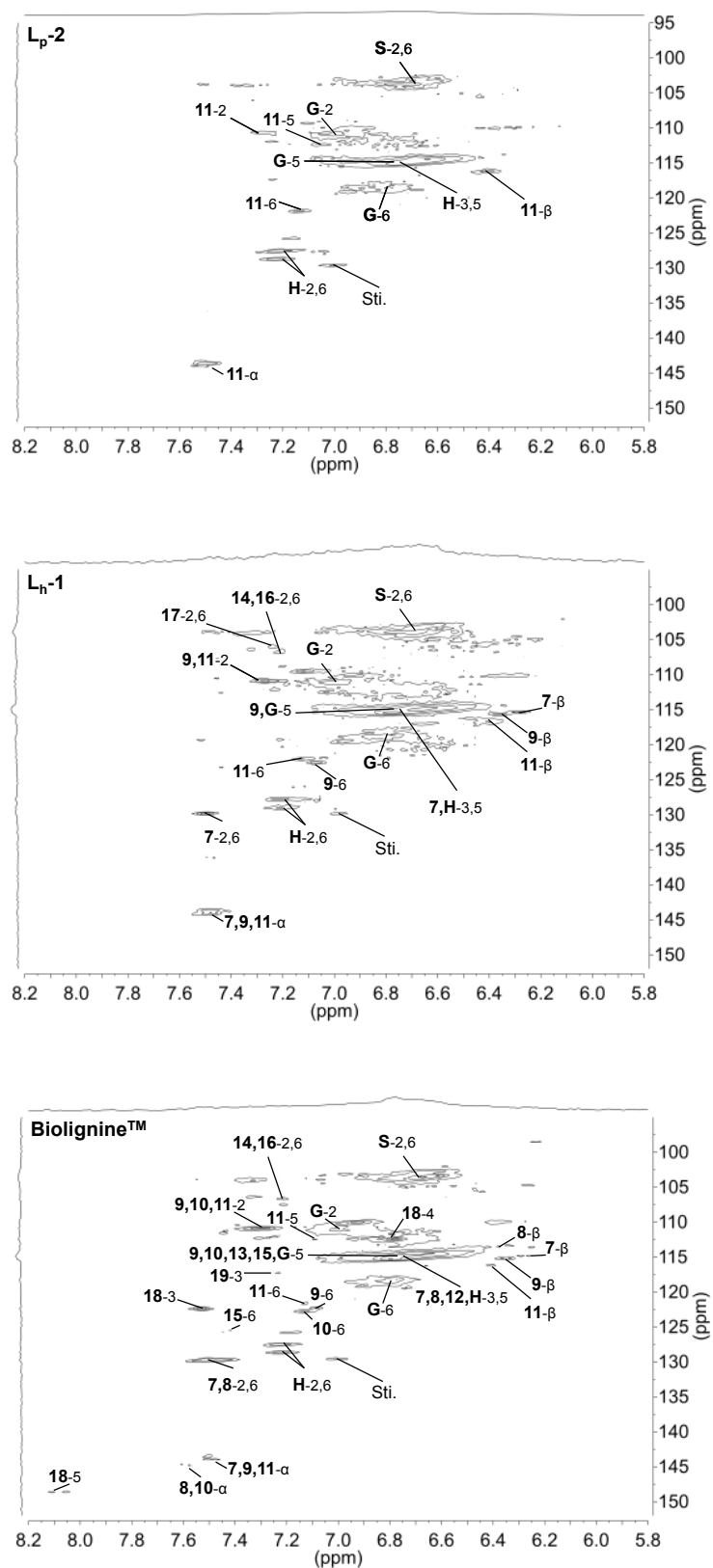


Figure II.7. Spectres RMN 2D HSQC de la Biolignine™, de L_h-1 et de L_p-2 (DMSO-*d*₆)
Domaine aromatique (95-152/5,8-8,2 ppm)

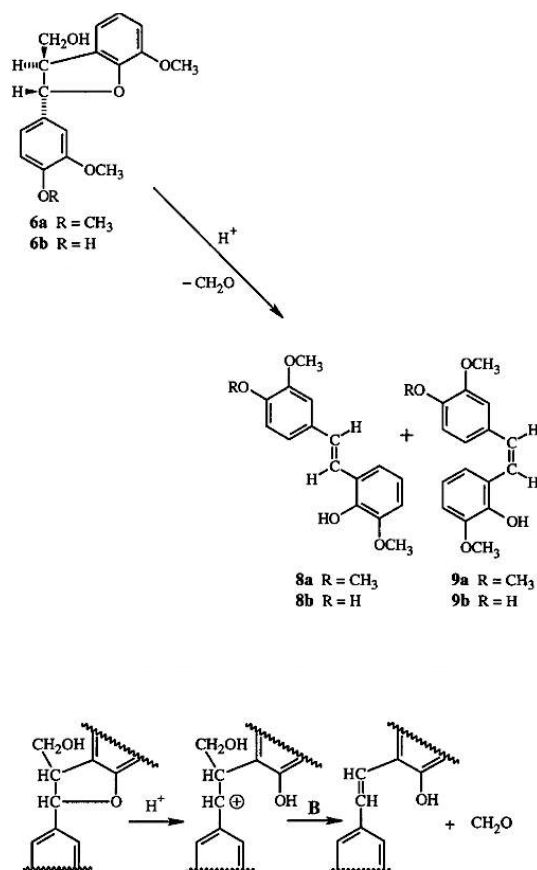


Schéma II.11. Proposition de voie de synthèse de composés stilbéniques par dégradation de structure β -5 en conditions acides, selon Li et al.⁶⁹

II.3.1.2. Analyse par RMN ^{31}P

Les résultats des analyses RMN ^{31}P des échantillons de BiolignineTM et de lignines purifiées L_p -1 à L_p -4 phosphorylés sont résumés dans le Tableau II.2. Les spectres RMN ^{31}P des lots principaux, L_p -1 et L_p -2, sont présentés en Figure II.8. Pour le lot de BiolignineTM utilisé, le rapport r_{OH} des fonctions hydroxy aliphatiques sur phénoliques est légèrement inférieur à 1, traduisant la prédominance des fonctions phénol. D'autre part, cette valeur est supérieure à celle déterminée par Mbotchak et al.⁷ pour un lot différent (0,79). Cette observation montre l'existence d'une relative hétérogénéité de structure entre les différents lots de BiolignineTM. Après purification, pour les mêmes raisons évoquées par Mbotchak et al.⁷ (paragraphe II.2.1., page 60), une légère diminution de r_{OH} est observée. De plus, le signal attribué aux acides aliphatiques à 134,7 ppm est moins intense sur le spectre de L_p -1 que sur celui de L_p -2, dû à une meilleure élimination de ces composés dans le cas de L_p -1.

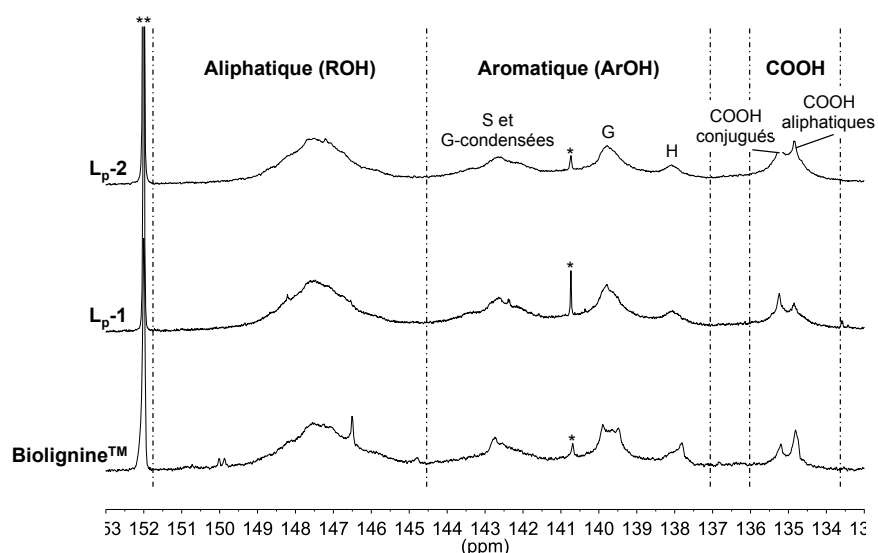


Figure II.8. Spectres RMN ^{31}P de la BiolignineTM, de L_p-1 et L_p-2 après phosphorylation
(*) impureté, (**) étalon interne (*N*-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide)

Tableau II.2. Teneurs en fonctions hydroxy et carboxy de la BiolignineTM et des différents lots de lignine purifiée L_p-1 à L_p-4.

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)				Teneur en OH (%)			r_{OH}^a
	aliphatique (ROH)	phénolique (ArOH)	COOH	Total	ROH	ArOH	COOH	
Biolignine TM	2,50	2,65	0,48	5,63	44,4	47,1	8,5	0,94
L _p -1	2,55	2,80	0,55	5,90	43,2	47,5	9,3	0,91
L _p -2	2,0	2,20	0,70	4,90	40,8	44,9	14,3	0,91
L _p -3	2,10	2,40	0,80	5,30	39,6	45,3	15,1	0,88
L _p -4	1,80	2,0	0,55	4,35	41,4	46,0	12,6	0,90

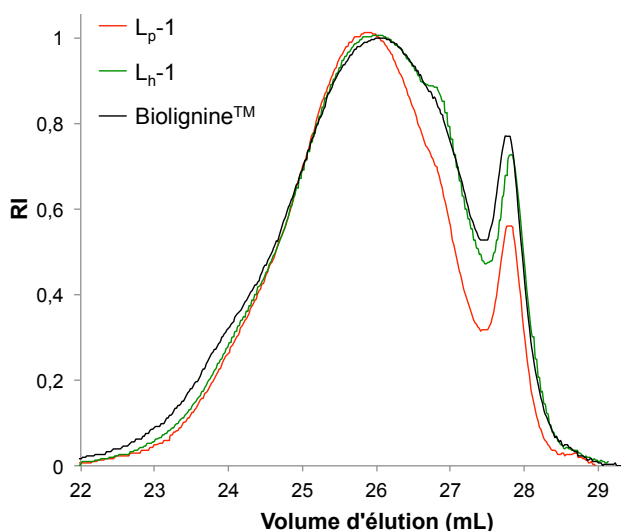
$$^a r_{\text{OH}} = [\text{ROH}]/[\text{ArOH}]$$

II.3.1.3. Analyse par SEC

Les échantillons de BiolignineTM, L_h-1, L_p-1 à L_p-3 acétylés ont été analysés par SEC. Les masses molaire moyenne en nombre (M_n), les dispersités ($\mathcal{D}$) ainsi que les masses molaires en sommet de pic (M_p) obtenues en équivalents PMMA sont présentées dans le Tableau II.3. Les chromatogrammes de la BiolignineTM, de L_h-1 et L_p-1 sont illustrés en Figure II.9. Quel que soit l'échantillon de lignine, la M_n est relativement faible, comprise entre 960 et 1475 g/mol et la dispersité varie autour de 2. Cela indique la nature oligomérique des macromolécules de lignine et confirme l'absence de dégradation majeure lors du procédé de purification.

Tableau II.3. Résultats d'analyse SEC de la Biolignine™, de L_h-1, de L_p-1 à L_p-3, après acétylation (RI, équivalents PMMA).

Echantillon	Biolignine™	L _h -1	L _p -1	L _p -2	L _p -3
M_n (g/mol)	960	990	1170	1475	1180
$\bar{D}$	2,1	1,97	1,90	1,85	1,92
M_p (g/mol)	1445	1540	1700	2300	1715

**Figure II.9. Chromatogrammes de Biolignine™, de L_h-1 et L_p-1 après acétylation (THF, 1 mL/min)**

II.3.1.4. Analyses thermiques

Des analyses thermiques ont été réalisées à partir de la Biolignine™ et de différents échantillons de lignine purifiée, L_p-1 à L_p-3. Les résultats d'analyse thermogravimétrique (TGA) sont très variables selon le lot utilisé (annexes, Figure II.21 et Tableau II.18, pages 106-107). Leur perte de masse de 5% est estimée respectivement à 140, 170, 50 et 200°C, la variation étant principalement attribuée à l'évaporation de molécules d'eau intrinsèquement présentes dans la lignine. L'analyse thermique différentielle (DSC) (annexes, Figure II.22 et Tableau II.18, page 106-107) montre que chaque échantillon de lignine est amorphe. Néanmoins, aucune T_g n'est détectée sur les thermogrammes obtenus.

Ainsi, les différentes analyses réalisées sur les lignines purifiées obtenues mettent en évidence une assez bonne reproductibilité de la purification sur un même lot de Biolignine™ effectuée dans des conditions opératoires semblables.

II.3.2. Fractionnement de la lignine purifiée

De manière à isoler des fractions de lignine de faible et forte masse molaire, une étape d'extraction sélective de la lignine L_p-2 a été réalisée dans le méthanol à chaud (partie expérimentale II.5.3., page 102). Son taux de solubilisation est estimé à 35%. Il est à noter que la même opération

réalisée dans l'acétone ne permet d'extraire que 2,5% de la masse de lignine initialement introduite. Aucune amélioration de la solubilité dans les solvants usuels n'est notée, tant pour la fraction soluble (L_p -2-s-MeOH) que pour la partie insoluble (L_p -2-ins-MeOH). D'autre part, contrairement aux échantillons de L_p -2-s-MeOH et L_p -2, L_p -2-ins-MeOH n'est que partiellement soluble dans le DMSO. La superposition des spectres RMN 1H de L_p -2, L_p -2-s-MeOH et L_p -2-ins-MeOH (après filtration des composés insolubles) est présentée en Figure II.10. Sur le spectre de L_p -2-s-MeOH, l'intensité des pics relatifs à la résonance des protons méthyléniques des acides gras à 1,23 ppm est légèrement accrue. Dans la région des protons aromatiques, l'apparition de pics fins bien définis caractéristiques de composés de faibles masses molaires est décelée. Le spectre de L_p -2-ins-MeOH est tout à fait similaire à celui de L_p -2. Néanmoins, l'intensité des pics relatifs aux acides gras n'est pas plus faible et la présence d'acétate en quantité plus importante est notée (signal à 2 ppm).

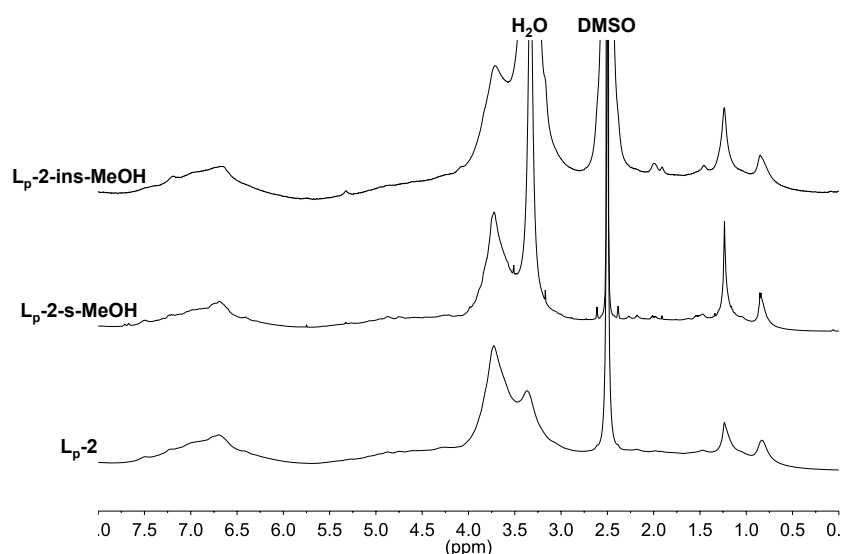


Figure II.10. Spectres RMN 1H de L_p -2 et L_p -2-s-MeOH (DMSO- d_6 , 600 MHz).

L'analyse RMN 2D HSQC de L_p -2-s-MeOH est présentée en Figure II.11. Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et les structures associées, sont indiqués en Figure II.2 (page 62). Aux taches de corrélation caractéristiques de la lignine viennent s'ajouter des taches supplémentaires, difficilement attribuables, correspondant probablement à la présence de composés de faibles masses molaires. Dans le domaine aliphatique (Figure II.11A), les nombreuses taches de corrélation sont relatives à la présence de chaînes plus ou moins ramifiées, dont les acides gras. Leur intensité est nettement plus élevée que sur le spectre de L_p -2 présenté en annexe (Figure II.23, page 107). Dans le domaine des chaînes latérales (Figure II.11B) l'existence de polysaccharides résiduels (**PS**) est beaucoup plus prononcée que sur le spectre de L_p -2 présenté en Figure II.6 (page 74). L'analyse RMN 2D HSQC de L_p -2-ins-MeOH n'a pas été réalisée puisqu'elle ne représenterait pas la fraction insoluble dans son intégralité.

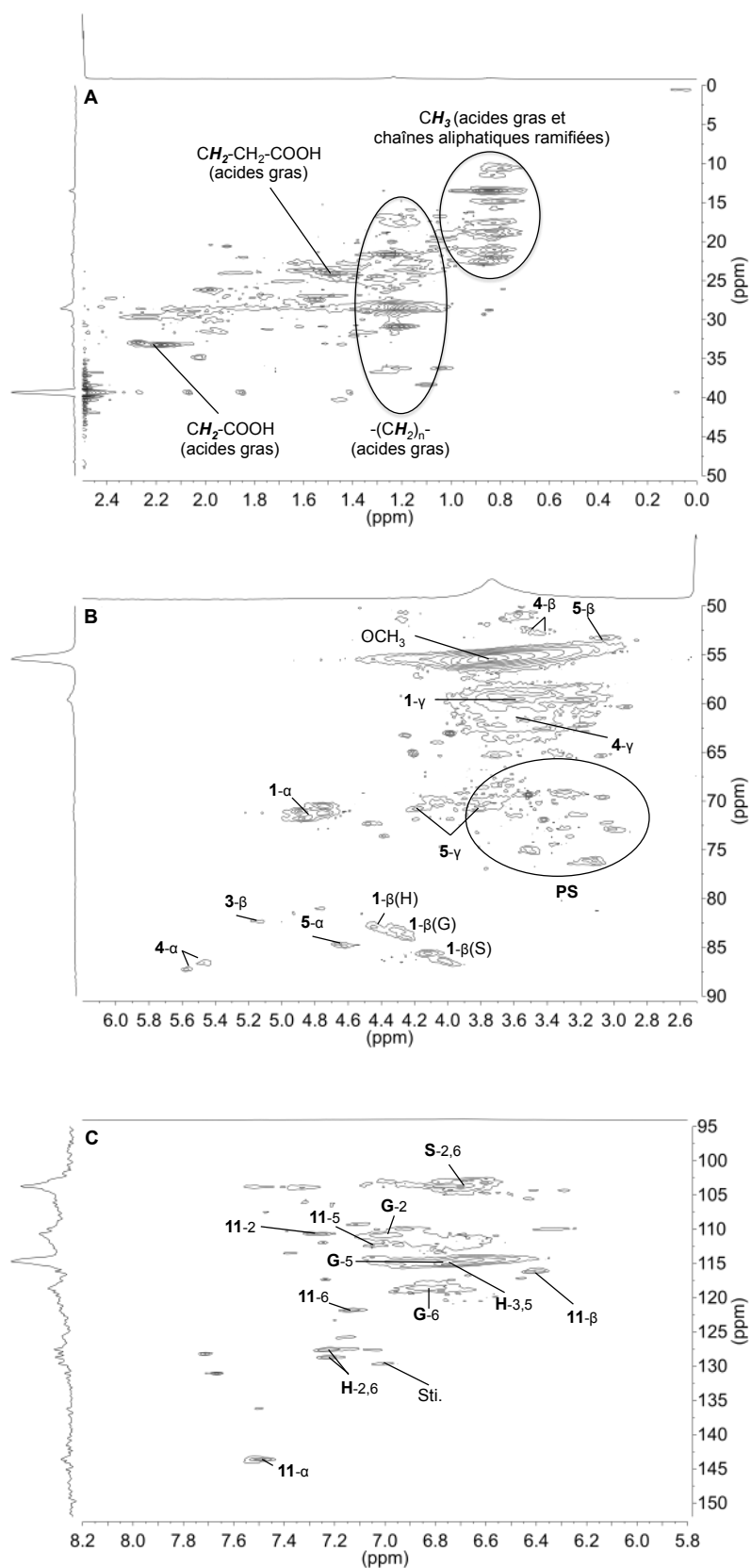


Figure II.11. Spectres RMN 2D HSQC de L_p-2-s-MeOH (DMSO-*d*₆). (A) Domaine aliphatique (0-50/0-2,5), (B) domaine des chaînes latérales (50-90/2,5-6,2 ppm) et (C) domaine aromatique (95-152/5,8-8,2 ppm), PS : polysaccharides résiduels.

L'analyse SEC d'un échantillon de L_p-2-s-MeOH acétylée (annexe, Figure II.24, page 108) indique une M_n réduite d'un facteur 3 (585 g/mol, en équivalents PMMA) comparée à celle de la lignine purifiée (1475 g/mol). Sa dispersité est estimée à 3,9, valeur bien plus élevée que celle obtenue par analyse de L_p-2 (1,85). Sa masse molaire en sommet de pic est évaluée à 780 g/mol ($M_{p,Lp-2}$ = 2300 g/mol). Ces résultats confirment l'extraction de composés de faibles masses molaires par le méthanol. La faible solubilité de L_p-2-ins-MeOH dans la pyridine ne permet pas son acétylation et par conséquent empêche sa caractérisation par analyse SEC.

A l'inverse de l'acétone, le méthanol se révèle être un solvant adapté à la séparation des composés de fortes et faibles masses molaires présents dans la lignine. Néanmoins, la fraction soluble ne présente que très peu d'intérêt dans l'élaboration de matériaux étant donné sa faible masse molaire. La fraction insoluble pourrait s'avérer plus intéressante mais sa solubilité partielle dans la plupart des solvants usuels, en particulier le DMSO et la pyridine, limite sa caractérisation dans son intégralité ce qui est un frein à l'élaboration de matériaux de structure contrôlé. On peut également supposer sa faible solubilité dans l' ϵ -caprolactone limitant alors sa mise à profit dans l'élaboration de copolyesters à base de lignine par greffage divergent.

II.3.3. Modifications chimiques de la lignine purifiée

La lignine purifiée (L_p-1 à L_p-4) a été modifiée chimiquement de manière à homogénéiser et à contrôler la nature de ses fonctions réactives en fonctions alcool, notamment pour faciliter son utilisation comme macroamorceur dans la ROP de l' ϵ -caprolactone à haute température où la présence de fonctions carboxy peut être potentiellement source de réticulation.⁶⁵ Le deuxième objectif de ces modifications était d'améliorer la solubilité de la lignine dans les solvants organiques courants et par conséquent d'ouvrir la voie à des essais de ROP en solution à température modérée en présence de catalyseur adapté. Différentes réactions de modifications ont été testées, par estérification des fonctions carboxy de la lignine par le triéthylène glycol en catalyse acide, ou par éthérification de Williamson de ses fonctions phénol en présence de composés halogénés en conditions basiques. Des doubles modifications mettant en jeu ces deux types de réaction ont été également entreprises. L'ensemble des conditions opératoires utilisées est détaillé en partie expérimentale II.5.4 (page 102). Des tests de solubilité dans les solvants chlorés et dans le THF ont été effectués sur chacune des lignines modifiées.

II.3.3.1. Estérification des fonctions carboxy par réaction avec le triéthylène glycol

La lignine purifiée a été mise en réaction avec un excès de triéthylène glycol (TEG) en catalyse acide (H₂SO₄) à 90°C pendant 20h (Schéma II.12, partie expérimentale II.5.4.1., page 102). Un des objectifs était de substituer ses fonctions acide carboxylique par des fonctions alcool aliphatique plus disponibles que celles portées par les positions alpha et gamma des chaînes latérales de la lignine. L'amélioration de la solubilité de la lignine dans les solvants courants par le greffage de

courtes chaînes polyéther était également visée. Les deux lots de lignines résultants sont notés L_p-1-TEG et L_p-2-TEG, synthétisés respectivement à partir des lignines purifiées L_p-1 et L_p-2.

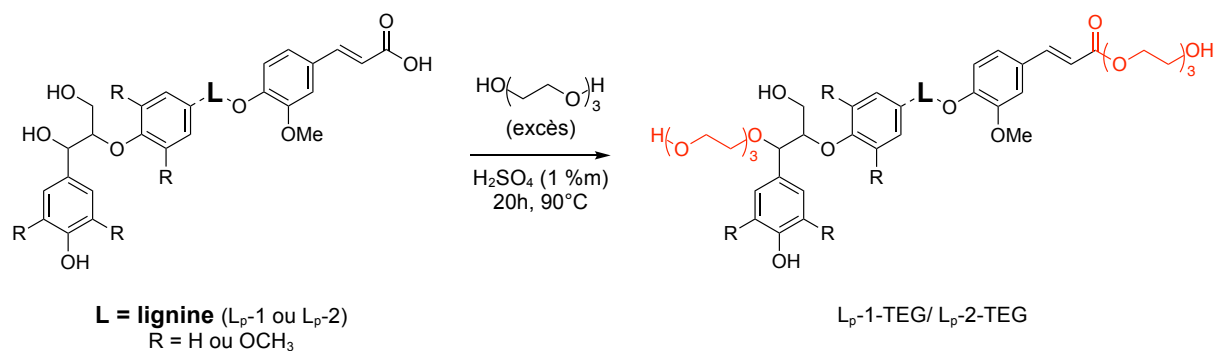


Schéma II.12. Estérification de la lignine purifiée (L_p-1 ou L_p-2) par réaction avec le triéthylène glycol (TEG) en catalyse acide.

La lignine modifiée a d'abord été analysée par RMN ¹H. Un exemple de spectre obtenu correspondant à L_p-1-TEG est présenté en Figure II.12. Sur celui-ci, il est possible d'observer les signaux caractéristiques de la lignine purifiée déjà décrits précédemment (Figure II.5, page 72). Dans le domaine des chaînes latérales, un massif supplémentaire à 3,49 ppm est attribué aux résonances des protons méthyléniques des chaînes TEG greffées. Entre 4,0 et 4,2 ppm est détecté un petit massif spécifique des groupements méthylène en alpha des fonctions ester formées. A 4,60 ppm se trouve un massif relatif à la résonance des protons labiles des extrémités alcool des chaînes TEG estérifiées. Cependant, l'analyse RMN ¹H ne permet en aucun cas de conclure sur l'efficacité de la modification. Une analyse plus poussée est nécessaire, notamment par RMN 2D HSQC.

L'analyse RMN 2D HSQC de L_p-1-TEG est présentée en Figure II.13. Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et les structures associées, sont indiqués dans le Tableau II.4. L'estérification des acides gras et des fonctions carboxy de la lignine par le TEG est mise en évidence par la présence des taches de corrélation relatives aux méthylènes en alpha des fonctions ester formées (respectivement **20-a**, **22-a**). Une réaction d'éthérification des fonctions alcool benzyliques secondaires de la lignine est également observée (**21**), à l'instar de la réaction antérieure menée par le laboratoire en présence de éthane-1,2-diol.⁷ Cela se traduit par la disparition des taches de corrélation 1-α (H, G et S) caractéristiques des groupements méthines situés en alpha des chaînes latérales de la lignine purifiée (Figure II.6, page 74).

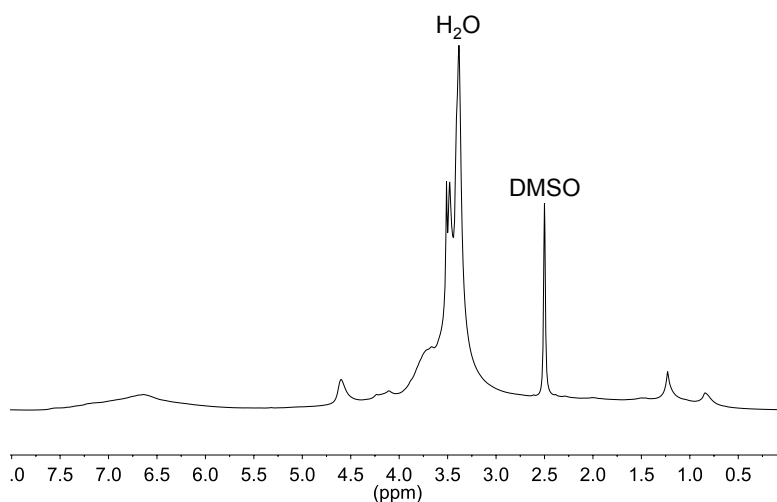


Figure II.12. Spectre RMN ^1H de L_p-1-TEG (DMSO-*d*₆)

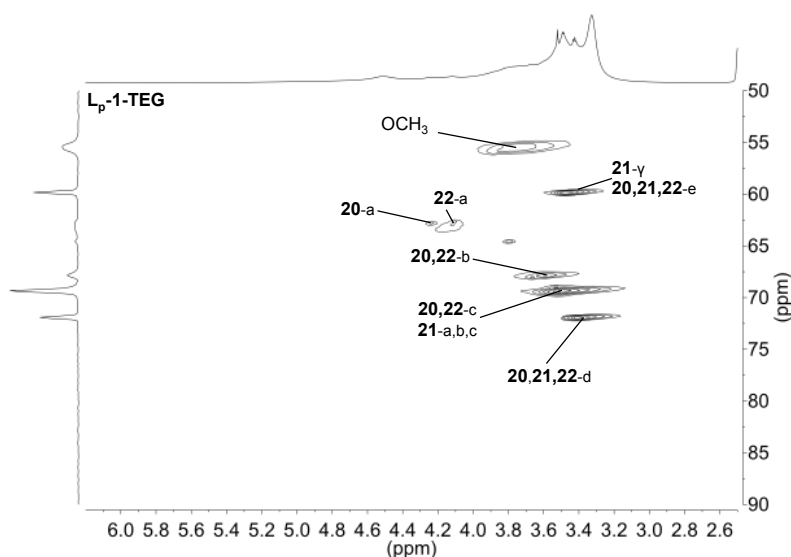


Figure II.13. Spectre RMN 2D HSQC de L_p-1-TEG (DMSO-*d*₆)

Tableau II.4. Structures, numérotations et corrélations HSQC ($\delta^{\text{C}}/\delta^{\text{H}}$, ppm) des unités constitutives de la L_p-1-TEG ($\text{R}^{1-4} = \text{H}$ ou OCH_3).

20 unité FA estérifiée	21 structure β-O-4 et hydroxy α éthérifié ($\text{R}^{1-4} = \text{H}$ ou OCH_3)	22 acide gras estérifié ($\text{R}' = (\text{CH}_2)_n$)
a: 62,80/4,23 b: 67,90/3,58 c: 69,40/3,50 d: 71,95/3,41 e: 59,90/3,46	a,b,c: 69,40/3,49 d: 71,95/3,41 e,γ: 59,90/3,46	a: 62,75/4,11 b: 67,90/3,58 c: 69,40/3,50 d: 71,95/3,41 e: 59,90/3,46

Les lignines modifiées L_p-1-TEG et L_p-2-TEG ont également été analysées par RMN ³¹P après phosphorylation. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau II.5. Un exemple de spectre obtenu est illustré en annexe (Figure II.26, page 109). L'estérification des fonctions carboxy des lignines, et par conséquent leur substitution par des fonctions alcool primaires, se traduit par la nette diminution des teneurs en acides carboxyliques ainsi que l'élévation des teneurs en alcools aliphatiques ; l'augmentation du rapport r_{OH} entre les fonctions aliphatiques et phénoliques en est une conséquence. L'éthérification des fonctions alcool benzyliques secondaires n'influence quasiment pas les teneurs déterminées par RMN ³¹P puisqu'un alcool aliphatique en substitue un autre. Cette réaction secondaire permet simplement d'augmenter la masse molaire du matériau final, diminuant ainsi les teneurs globales en fonctions réactives de lignine exprimées en mmol/g. D'autre part, il faut noter que r_{OH} est plus élevé pour L_p-1-TEG que pour L_p-2-TEG. Cela s'explique par la présence de TEG libre non complètement éliminé lors du traitement de L_p-1-TEG ayant pour effet d'augmenter légèrement la teneur en alcool aliphatique. Les différents lavages organiques au dichlorométhane et au méthanol réalisés en fin de synthèse de L_p-2-TEG ont permis de favoriser son élimination.

Tableau II.5. Teneur en fonctions réactives des lignines L_p1, L_p-2, L_p-1-TEG et L_p-2-TEG (RMN ³¹P)

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)				Teneur en OH (%)			
	Aliphatique (ROH)	Phénolique (ArOH)	COOH	Total	ROH	ArOH	COOH	r_{OH}^a
L _p -1	2,55	2,80	0,55	5,9	43,2	47,5	9,3	0,91
L _p -2	2,0	2,20	0,70	4,9	40,8	44,9	14,3	0,91
L _p -1-TEG	2,95	2,65	0,15	5,75	51,3	46,1	2,6	1,11
L _p -2-TEG	2,40	2,50	0,15	4,9	47,5	49,5	3,0	0,96

$$^a r_{OH} = [ROH]/[ArOH]$$

L'analyse SEC des lignines L_p-1-TEG et L_p-2-TEG acétylées a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II.6. Le chromatogramme obtenu par détection RI relatif à L_p-1-TEG (Figure II.14). présente une distribution multimodale liée à la présence de TEG libre dans l'échantillon de lignine analysé. Celui-ci empêche ainsi la détermination d'une masse en sommet de pic correcte et conduit à l'élévation de la dispersité. Sa M_n est néanmoins estimée à 1220 g/mol. Dans le cas de L_p-2-TEG, la présence de TEG libre est moindre. La lignine présente une M_n de 1515 g/mol, une dispersité de 1,80 et une masse en sommet de pic de 2245 g/mol. Ce type de modification conduit donc à une très légère augmentation des masses molaires moyennes en nombre comparées aux lignines de départ, ce qui permet d'affirmer qu'aucune dégradation majeure de la structure de la lignine n'a lieu lors du processus de modification.

Tableau II.6. Evaluation par SEC des masses molaires moyennes en nombre (M_n), masses molaires en sommet de pic (M_p) et des dispersités ($\mathcal{D}$) de L_p-1, L_p-2, L_p-1-TEG et L_p-2-TEG, après acétylation (THF, détecteur RI, équivalents PMMA).

Echantillon	L _p -1	L _p -2	L _p -1-TEG	L _p -2-TEG
M_n (g/mol)	1170	1475	1220	1515
$\mathcal{D}$	1,90	1,85	2,35	1,80
M_p (g/mol)	1700	2300	Multimodal	2245

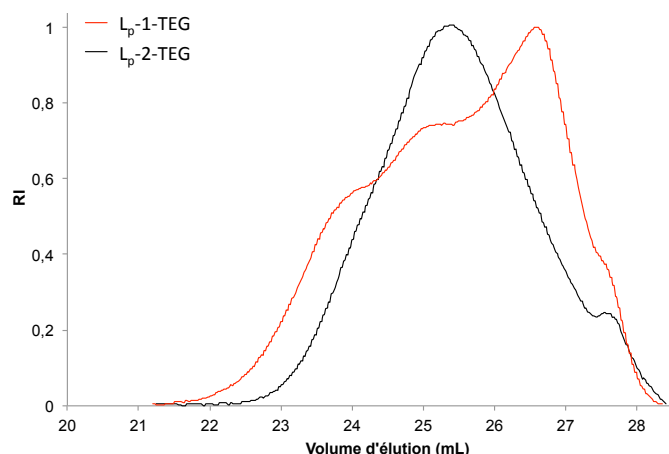


Figure II.14. Chromatogrammes SEC des lignines L_p-1-TEG et L_p-2-TEG (THF, détecteur RI)

Les analyses thermiques réalisées par DSC (annexes, Figure II.22 et Tableau II.18, pages 106-107) montrent que les thermogrammes ne présentent pas d'endotherme de fusion. Les lignines peuvent ainsi être considérées comme amorphes. Leur T_g n'est cependant pas détectée. Leurs analyses TGA révèle une perte de masse de 5% à 185°C dans le cas de L_p-1-TEG et à 220°C dans le cas de L_p-2-TEG (annexes, Figure II.21 et Tableau II.18, pages 106-107). La stabilité thermique accrue de L_p-2-TEG peut s'expliquer par sa masse molaire plus élevée et sa concentration en TEG libre moindre par rapport L_p-1-TEG.

Ainsi, la modification par le TEG permet d'homogénéiser la nature des fonctions réactives de la lignine et d'obtenir une lignine constituée majoritairement de fonctions phénol et alcool aliphatique primaire. D'autre part, une légère amélioration de la solubilité de celle-ci dans les solvants testés est notée et beaucoup plus importante dans la pyridine. Son utilisation comme comonomère dans la synthèse de copolyester par greffage divergent ou convergent peut se révéler être très intéressante.

II.3.3.2. Éthérification des phénols par réaction de Williamson

Les fonctions phénoliques de la lignine purifiée ont été éthérifiées par réaction de Williamson menée en conditions basiques en présence de composés halogénés (Schéma II.13). Des méthoxyalcanes chlorés (1-chloro-2-méthoxyéthane et 1-chloro-3-méthoxypropane), des halogénoalcools (3-chloro-1-propanol, 11-bromo-1-undécanol) et le 1-bromotétradécane ont été

utilisés. Chacune de ces espèces a été employée dans un but précis présenté en détail dans la suite de cette partie. Les différentes lignines obtenues sont notées : $L_p\text{-X-C}_y\text{Z}$, où X est le numéro attribué à la lignine purifiée (par exemple, $L_p\text{-1}$), y correspond au nombre d'atomes de carbone portés par la chaîne alcane de l'espèce halogénée greffée terminée par une extrémité Z (par exemple, $C_3\text{OH}$ correspond au propanol du 3-chloro-1-propanol). Les conditions opératoires utilisées sont indiquées dans le Tableau II.7 et détaillées en partie expérimentale II.5.4.2 (page 102). Pour ces modifications, seules les analyses les plus pertinentes seront présentées, majoritairement la RMN 2D HSQC, la RMN ^{31}P et la SEC. Les spectres RMN ^1H et RMN ^{31}P des différents matériaux obtenus sont présentés en annexes de ce chapitre (Figure II.25 et Figure II.26, pages 108-109).

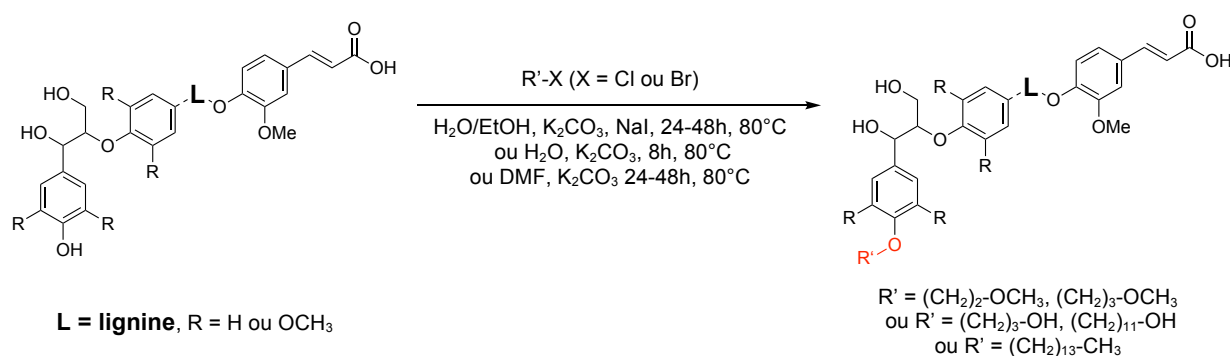


Schéma II.13. Ethérification de la lignine purifiée par réaction de Williamson en présence de méthoxyalcane chlorés, d'halogénoalcools ou de 1-bromotétradécane

Tableau II.7. Ethérification de la lignine purifiée par réaction de Williamson

Lignine	Espèce halogénée		K_2CO_3 (éq.) ¹	Solvant	Catalyseur	t (h)	T (°C)	Lignine modifiée
	Type	éq. ¹						
$L_p\text{-1}$	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	8,80	6,15	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	NaI (4 %m)	24	80	$L_p\text{-1-C}_2\text{OCH}_3$
$L_p\text{-1}$	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	8,80	6,15	$\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	NaI (4 %m)	48	80	$L_p\text{-1-C}_3\text{OCH}_3$
$L_p\text{-1}$	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	5,71	2,68	H_2O	-	8	80	$L_p\text{-1-C}_3\text{OH}$
$L_p\text{-4}$	$\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$	8,44	8,35	DMF	-	24	80	$L_p\text{-4-C}_{11}\text{OH}$
$L_p\text{-3}$	$\text{Br}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	4,16	4,11	DMF	-	48	80	$L_p\text{-3-C}_{13}\text{CH}_3$

¹équivalents molaires par rapport aux fonctions phénol de la lignine purifiée

II.3.3.2.1. Modifications à l'aide de méthoxyalcane chlorés

Les fonctions phénol de la lignine purifiée $L_p\text{-1}$ ont été éthérifiées par des méthoxyalcane chlorés, le 1-chloro-2-méthoxyéthane ou 1-chloro-3-méthoxypropane. Le but était de réduire la fonctionnalité de la lignine, tout en espérant améliorer sa solubilité dans les solvants usuels en substituant les fonctions phénol par des groupes méthoxyalcane. Les réactions ont été menées à 80°C, pendant 24 à 48h, dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{éthanol}$, en conditions basiques (K_2CO_3), catalysées

par l'iodure de sodium (NaI). Le choix de NaI comme catalyseur se base sur la réaction de Finkelstein : ce composé provoque l'échange équilibré d'un atome de chlore avec un atome d'iode, permettant d'obtenir des composés iodés beaucoup plus réactifs en substitution nucléophile que les composés chlorés, l'iode étant meilleur nucléofuge que le chlore. Par ailleurs, le mélange eau/éthanol permet une bonne homogénéisation du milieu réactionnel.

Un exemple d'analyse RMN 2D HSQC réalisée sur le produit L_p -1- C_2OCH_3 est illustré en Figure II.15. Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et la structure associée, sont indiqués dans le Tableau II.8. L'éthérification efficace des phénols est confirmée par l'apparition des taches de corrélation relatives aux méthylènes situés en alpha et en bêta des éthers phénoliques formés (respectivement notés **23-a** et **23-b**). Leurs déplacements chimiques dépendent de la nature du noyau aromatique (H, G, S) sur lequel ils sont liés. Sont également visibles les extrémités méthoxy des chaînes éthérifiées (**23-c**, 57,90/3,27 ppm), lesquelles se différencient des méthoxy portées par les unités G et S de la lignine (55,55/3,71 ppm). Les taches spécifiques des enchaînements β -O-4 (**23- α** , **23- β** et **23- γ**) et β - β (**5- α**) sont toujours présentes sur le spectre.

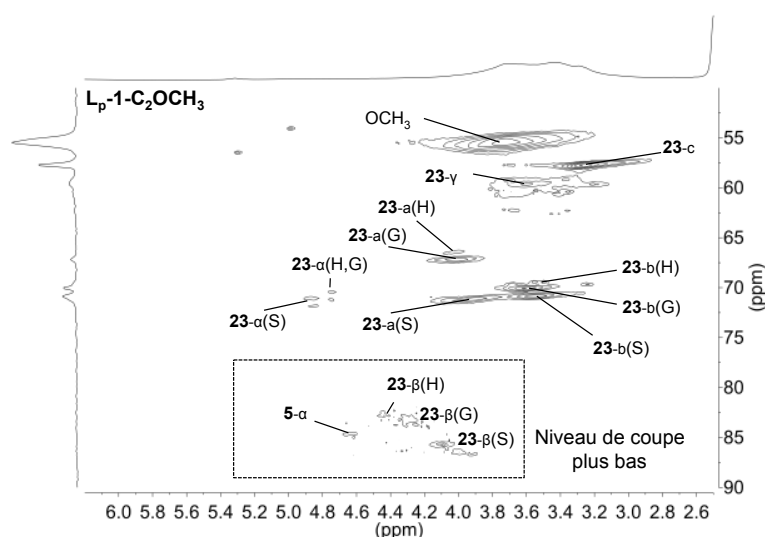


Figure II.15. Spectre RMN 2D de L_p -1- C_2OCH_3 (DMSO- d_6)

Tableau II.8. Structures, numérotations et corrélations HSQC (δ^C/δ^H , ppm) des unités constitutives de L_p -1- C_2OCH_3 ($R^{1-4} = H$ ou OCH_3)

23 structure β-O-4 et phénol éthérifié ($R^{1-4} = H$ ou OCH_3)		
a(H): 66,41/4,02 a(G): 67,30/4,01 a(S): 71,15/3,91 b(H): 69,45/3,52 b(G): 70,10/3,60	b(S): 70,90/3,54 c: 57,90/3,27 α(H,G): 70,50-71,20/4,75 α(S): 71,10-71,90/4,86	β(H): 82,85-4,45 β(G) erythro: 83,40/4,29 β(G) threo: 83,75/4,25 β(S) erythro: 85,75/4,09 β(S) threo: 86,55/4,00 γ: 59,70/3,60

Les résultats des analyses RMN ^{31}P des produits résultants, après phosphorylation, sont indiqués dans le Tableau II.9. Un exemple de spectre obtenu est illustré en annexe (Figure II.26, page 109). L'éthérification des phénols entraîne une diminution de leur teneur dans la lignine. La prépondérance des fonctions alcool aliphatiques est alors observée : le rapport r_{OH} des fonctions aliphatiques sur phénoliques devient supérieur à 1.

Tableau II.9. Teneur en fonctions réactives des lignines phosphorylées L_p-1, L_p-1-C₂OCH₃ et L_p-1-C₃OCH₃ (RMN ^{31}P)

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)				Teneur en OH (%)			r_{OH}^a
	Aliphatique (ROH)	Phénolique (ArOH)	COOH	Total	ROH	ArOH	COOH	
L _p -1	2,55	2,80	0,55	5,9	43,2	47,5	9,3	0,91
L _p -1-C ₂ OCH ₃	1,50	1,10	0,80	3,40	44,1	32,4	24	1,36
L _p -1-C ₃ OCH ₃	1,25	0,75	0,60	2,60	48,1	28,8	23,1	1,67

$$^a r_{\text{OH}} = [\text{ROH}]/[\text{ArOH}]$$

Néanmoins, l'éthérification chimique de la lignine par les méthoxyalcanes chlorés dans les conditions utilisées est partielle et n'améliore pas, ou peu, la solubilité de celle-ci dans les solvants chlorés et dans le THF. Un masquage total des phénols par ces chaînes aurait pu éventuellement conduire à une solubilité totale. Comparée à la lignine précédente modifiée par le TEG, celle-ci se révèle moins intéressante pour l'élaboration de copolyester.

II.3.3.2.2. Modifications à l'aide d'halogénoalcools

L'objectif de l'éthérification des fonctions phénol par des halogénoalcools, tels le 3-chloro-1-propanol et le 11-bromo-1-undécanol, était de créer de nouvelles fonctions alcool aliphatiques primaires sans modifier la fonctionnalité globale de la lignine mais en obtenant des fonctions réactives plus homogènes et plus efficaces pour amorcer des réactions de ROP d'esters cycliques. Un second objectif était d'étudier l'effet de la longueur (C₃ et C₁₁) du segment aliphatique greffé sur la solubilité des lignines dans les solvants usuels.

Modification par le 3-chloro-1-propanol

La réaction d'éthérification a été réalisée à partir de la lignine L_p-1 et de 3-chloro-1-propanol, pendant 8h à 80°C, en absence de catalyseur, en milieu aqueux basique (K₂CO₃) permettant à la fois la solubilisation de la lignine mais aussi de l'espèce chlorée (sans ajout d'éthanol cette fois-ci).

Sur le spectre RMN ^1H de L_p-1-C₃OH présenté en annexe (Figure II.25, page 108), un petit massif à 1,80 ppm est détecté. Celui-ci est attribué à la résonance des protons méthyléniques en bêta des phénoxy formés. A 3,52 ppm est noté le signal relatif aux méthylènes en alpha des extrémités hydroxy du propanol greffé.

L'analyse RMN 2D HSQC du produit résultant est présentée en Figure II.16. Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et les structures associées, sont indiqués dans le Tableau II.10. En premier lieu, l'analyse confirme l'efficacité de la réaction d'éthérification par la présence des taches de corrélations relatives aux méthylènes situés en alpha et bêta des éthers phénoliques formés (respectivement **25-a** et **25-b**). Leurs déplacements chimiques respectifs varient selon la nature du noyau aromatique (H, G ou S) auquel ils sont liés. De plus, une réaction secondaire inattendue d'estérification des fonctions carboxy de la lignine et des acides gras est observée. Elle se traduit par la présence de taches de corrélation numérotées respectivement **24-a,b** et **26-a,b** attribuées aux groupements méthylène en alpha et en bêta des fonctions ester créées. D'autre part, la tache de corrélation caractéristique des méthylènes en alpha des extrémités alcool du propanol greffé (**24,25,26-c**) est décelée. Les taches de corrélation relatives aux liaisons β -O-4 sont également visibles (**25- α** , **25- β** et **25- γ**), ainsi que la tache de corrélation **5- α** caractéristique des structures β - β .

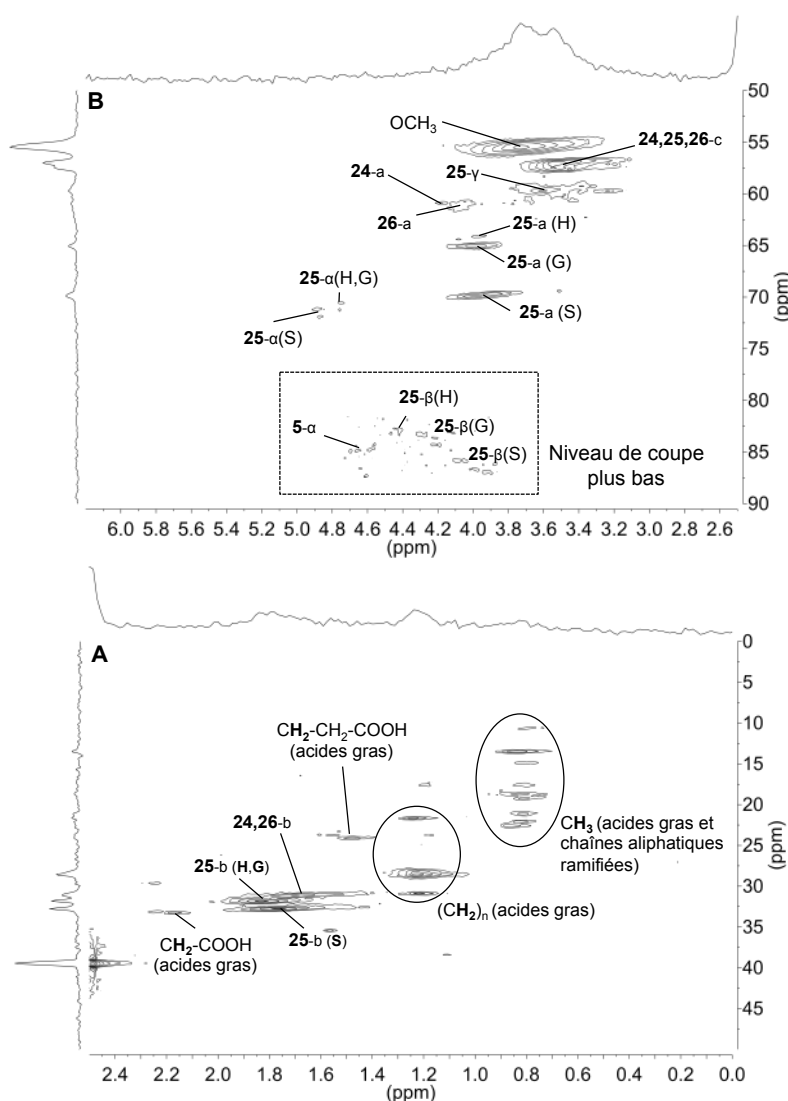
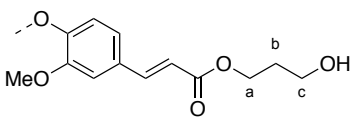
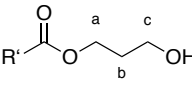
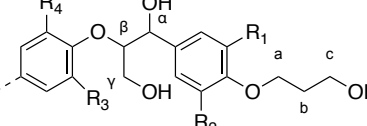


Figure II.16. Spectres RMN 2D de L_p-1-C₃OH (DMSO-*d*₆) (domaine aliphatique (0-50/0-2,5 ppm, A) et domaine des chaînes latérales, 50-90/2,5-6,2 ppm, B)

Tableau II.10. Structures, numérotations et corrélations HSQC (δ^C/δ^H , ppm) des unités constitutives de L_p -1-C₃OH ($R^{1-4} = H$ ou OCH₃)

 24 unité FA estérifiée a: 60,85/4,17 b: 31,20/1,70 c: 57,25/3,52  26 acide gras estérifié ($R' = (CH_2)_n$) a: 61,20/4,07 b: 31,20/1,70 c: 57,25/3,52	 25 structure β-O-4 et phénol étherifié ($R^{1-4} = H$ ou OCH₃) a(H): 65,20/3,96 a(G): 65,10/3,98 a(S): 69,85/3,88 b(H,G): 31,90/1,83 b(S): 32,85/1,76 c: 57,25/3,52 α(H,G): 70,60-71,35/4,75 α(S): 71,20-71,95/4,86 β(H): 82,90-4,43 β(G) erythro: 83,25/4,30 β(G) threo: 84,20/4,23 β(S) erythro: 85,65/4,10 β(S) threo: 86,50/4,01 γ: 59,75/3,59
---	--

Les résultats d'analyse RMN ^{31}P de la lignine modifiée L_p -1-C₃OH phosphorylée sont présentés dans le Tableau II.11. Le spectre correspondant est illustré en annexe (Figure II.26, page 109). La substitution des phénols par des alcools aliphatiques primaires se traduit par une baisse de leur teneur dans le produit de réaction et par l'augmentation du rapport r_{OH} entre les fonctions aliphatiques et phénoliques. Néanmoins, l'expérience montre que l'éthérification n'est pas totale. Enfin, l'estérification des fonctions acide de la lignine et des acides gras se traduit par une baisse très partielle de leur teneur.

Tableau II.11. Teneur en fonctions réactives des lignines L_p -1 et L_p -1-C₃OH (RMN ^{31}P)

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)				Teneur en OH (%)			r_{OH}^a
	Aliphatique (ROH)	Phénolique (ArOH)	COOH	Total	ROH	ArOH	COOH	
L_p -1	2,55	2,80	0,55	5,9	43,2	47,5	9,3	0,91
L_p -1-C ₃ OH	3,10	1,75	0,40	5,25	59,0	33,3	7,6	1,77

$^a r_{OH} = [ROH]/[ArOH]$

Ainsi, la modification en présence de 3-chloro-1-propanol conduit à une lignine présentant majoritairement des fonctions alcool aliphatiques primaires après éthérification et estérification partielles respectivement des fonctions phénol et carboxy. Toutefois, aucune amélioration de la solubilité de la lignine dans les solvants organiques courants n'est observée. Par ailleurs, L_p -1-C₃OH est amorphe (annexes, Figure II.22 et Tableau II.18, pages 106-107) et ne présente pas de T_g

délectable. Sa température de dégradation à 5% est estimée à 130°C (annexes, Figure II.21 et Tableau II.18, pages 106-107).

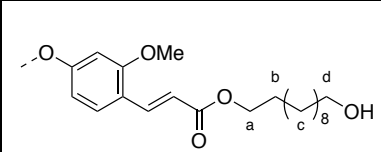
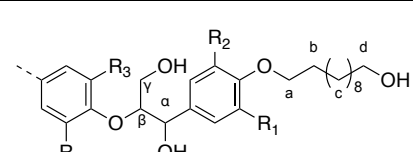
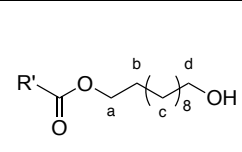
Modification par le 11-bromo-1-undécanol

Une réaction similaire à celle décrite précédemment a été réalisée à l'aide de 11-bromo-1-undécanol présentant une chaîne linéaire apolaire susceptible d'aider la solubilisation de la lignine dans les solvants usuels après modification. De manière à favoriser l'éthérification, la réaction a été menée dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF), solvant aprotique polaire favorisant la SN_2 , en milieu basique (K_2CO_3) pendant 24h à 80°C. Le brome étant meilleur nucléofuge que le chlore, la réactivité du composé devrait être exacerbée.

Sur le spectre RMN 1H de L_p -4- $C_{11}OH$ présenté en annexe (Figure II.25, page 108), les chaînes alcanes greffées sont visibles entre 0,5 et 2 ppm et leurs signaux s'ajoutent aux massifs « classiques » de la lignine. Le pic situé vers 4,0 ppm est attribué aux méthylènes en alpha des ester probablement formés suite à l'estérification des carboxy de la lignine et des acides gras par le 11-bromo-1-undécanol.

Le spectre RMN 2D HSQC illustré en Figure II.17 permet une analyse plus fine de l'échantillon. Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et les structures associées, sont indiqués dans le Tableau II.12. A l'instar de la modification avec le 3-chloro-1-propanol, l'éthérification des fonctions phénol est observée, en particulier par la présence des taches de corrélations **28**-a,b (H, G et S) correspondant aux méthylènes en alpha et en bêta des phénoxy formés. L'estérification des carboxy de la lignine et des acides gras résiduels se traduit par l'existence des taches de corrélation **27,29**-a,b relatives aux méthylènes en alpha et en bêta des fonctions ester créées.

Tableau II.12. Structures, numérotations et corrélations HSQC (δ^C/δ^H , ppm) des unités constitutives de L_p -4- $C_{11}OH$ ($R^{1-4} = H$ ou OCH_3)

 27 unité FA estérifiée a: 63,45/4,07 b: 60,35/3,35	 28 structure β-O-4 et phénol éthérifié ($R^{1-4} = H$ ou OCH_3) a(H): 66,85/3,87 a(G): 67,85/3,87 a(S): 71,90/3,77 b: 60,35/3,35 γ: 60,35/3,35	 29 acide gras estérifié ($R' = (CH_2)_n$) a: 63,30/3,96 b: 60,35/3,35
---	---	---

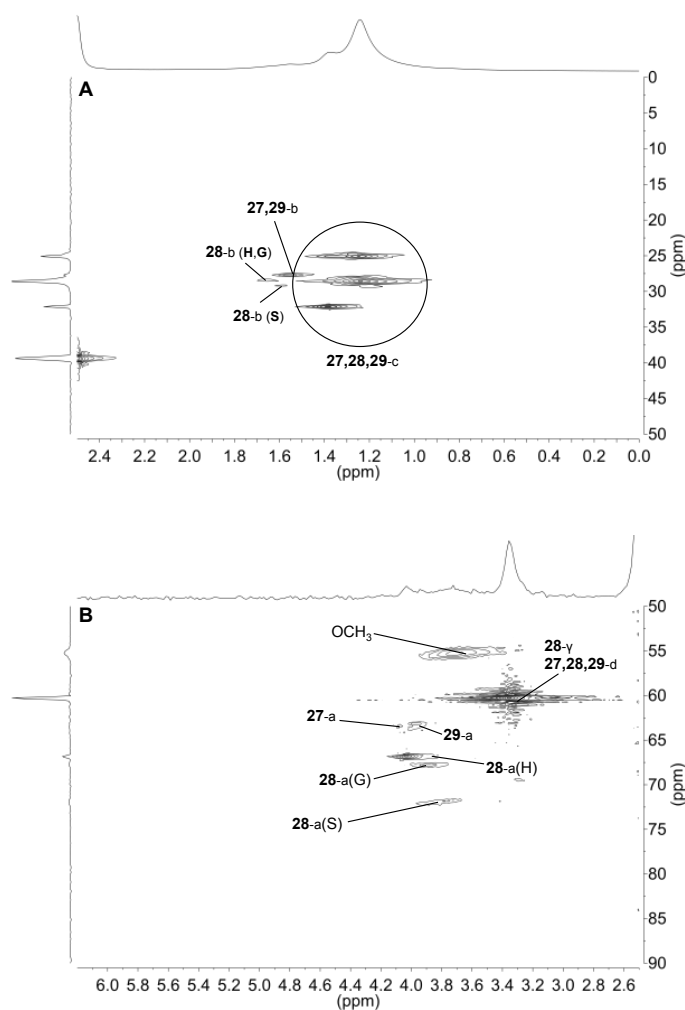


Figure II.17. Spectres RMN 2D de $L_p-4-C_{11}OH$ ($DMSO-d_6$), A : domaine aliphatique (0-50/0-2,5 ppm), B : domaine des chaînes latérales (50-90/2,5/6,2 ppm)

En revanche, l'insolubilité de l'échantillon de $L_p-4-C_{11}OH$ dans le mélange pyridine/chloroforme, même après phosphorylation, ne permet pas de quantifier ses teneurs en fonctions réactives. D'autre part, la solubilité de cette lignine n'est pas améliorée dans les solvants testés, contrairement à nos attentes. La modification par des longues chaînes alcanes apolaires à extrémités méthyle pourraient s'avérer beaucoup plus intéressante : l'éthérification de la lignine par le 1-bromotétradécane a donc été testée.

II.3.3.2.3. Modifications par le 1-bromotétradécane

Le 1-bromotétradécane présente une chaîne linéaire apolaire dont le greffage sur la lignine devrait améliorer sa solubilité dans les solvants peu polaires et par ailleurs réduire sa fonctionnalité globale. La réaction a été menée dans le DMF, en conditions basiques (K_2CO_3), pendant 48h à 80°C. Contrairement aux autres lignines modifiées précédentes, $L_p-3-C_{13}CH_3$ présente l'avantage d'être totalement soluble dans le chloroforme et le THF permettant son analyse par RMN dans $CDCl_3$ et par SEC. Cette lignine est en revanche insoluble dans le DMSO.

Sur le spectre RMN ^1H présenté en annexe (Figure II.25, page 108), en plus des massifs usuels de la lignine, les chaînes alcanes greffées sont visibles entre 0,5 et 2 ppm. Le pic caractéristique de leur extrémité méthyle est décelé à 0,86 ppm. A 1,75 ppm est noté un petit massif relatif aux méthylènes en alpha des fonctions phénoxy créées.

L'analyse RMN 2D HSQC du produit obtenu est illustrée en Figure II.18. Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et les structures associées, sont indiqués dans le Tableau II.13. La présence de bromoalcane étherifié sur les fonctions phénol (**31-a,b**) est notée. L'estérification des carboxy de la lignine et des acides gras se traduit par l'existence des taches de corrélation **30-a,b** et **32-a,b** caractéristiques des méthylènes en alpha et bêta des fonctions ester créées.

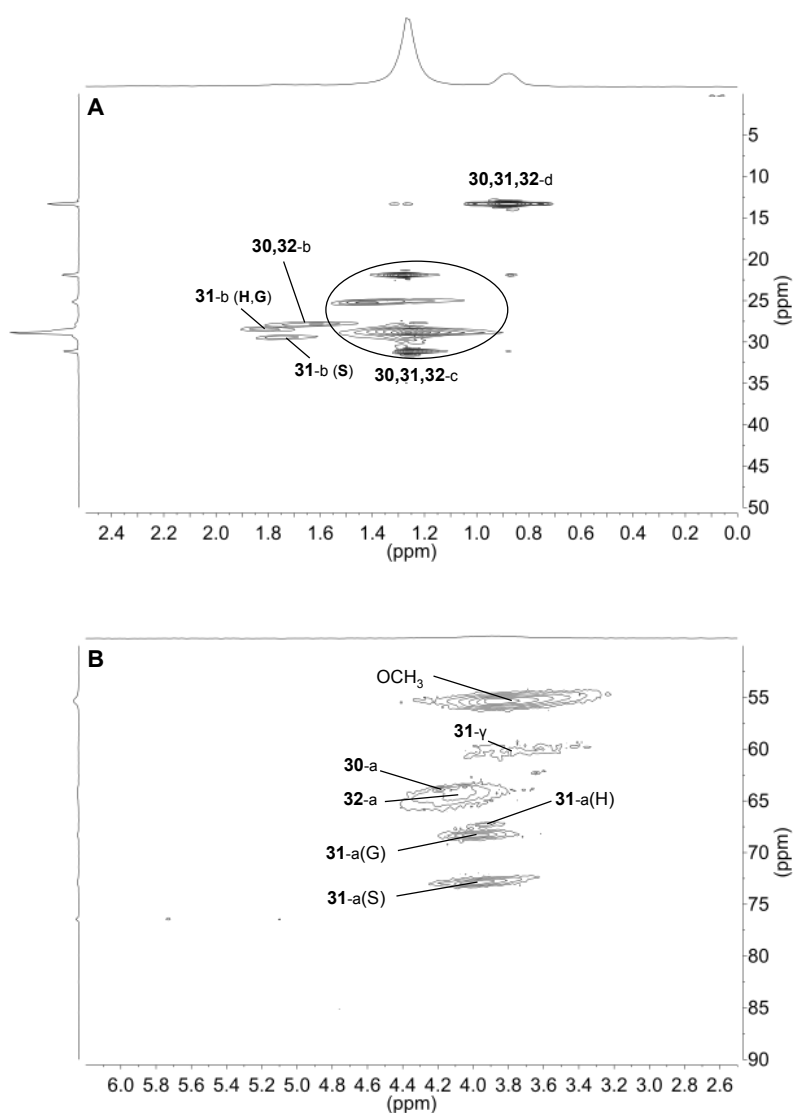
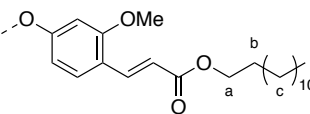
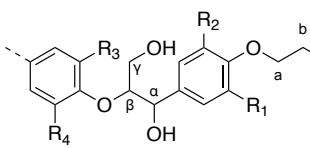
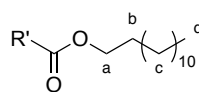


Figure II.18. Spectres RMN 2D de $\text{L}_p\text{-1-C}_{13}\text{CH}_3$ (CDCl_3), **A** : domaine aliphatique (0-50/0-2,5 ppm), **B** : domaine des chaînes latérales (50-90/2,5/6,2 ppm)

Tableau II.13. Structures, numérotations et corrélations HSQC (δ^C/δ^H , ppm) des unités constitutives de $L_p\text{-}3\text{-}C_{13}CH_3$ ($R^{1-4} = H$ ou OCH_3)

 30 unité FA estérifiée a: 64,0/4,18 b: 1,61/27,84 d: 13,42/0,87	 31 structure β-O-4 et phénol étherifié ($R^{1-4} = H$ ou OCH_3) a(H): 67,35/3,93 a(G): 68,35/3,99 a(S): 73,0/3,94 b(H,G): 28,55/1,82 b(S): 29,40/1,75 y: 60,15/3,75 d: 13,42/0,87	 32 acide gras estérifié ($R' = (CH_2)_n$) a: 64,55/4,07 b: 1,61/27,84 d: 13,42/0,87
--	--	---

Les résultats d'analyse RMN ^{31}P effectuée sur $L_p\text{-}3\text{-}C_{13}CH_3$ phosphorylée sont résumés dans le Tableau II.14. Le spectre correspondant est illustré en annexe (Figure II.26, page 109). La forte diminution de la teneur en fonctions phénol et l'augmentation du rapport r_{OH} entre fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques confirment l'efficacité de la réaction. Par ailleurs, une diminution marquée de la teneur en acide est également observée faisant suite à leur estérification quasi-totale.

Tableau II.14. Teneur en fonctions réactives des lignines $L_p\text{-}3$ et $L_p\text{-}3\text{-}C_{13}CH_3$ (RMN ^{31}P)

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)				Teneur en OH (%)			r_{OH}^a
	Aliphatique (ROH)	Phénolique (ArOH)	COOH	Total	ROH	ArOH	COOH	
$L_p\text{-}3$	2,10	2,40	0,80	5,3	39,6	45,3	15,1	0,88
$L_p\text{-}3\text{-}C_{13}CH_3$	0,80	0,45	0,06	1,31	61,1	34,4	4,6	1,77

$$^a r_{OH} = [ROH]/[ArOH]$$

L'analyse SEC réalisée sur un échantillon non acétylé indique une M_n de 3340 g/mol, une M_p de 3335 g/mol et une dispersité de 1,30, en équivalents PMMA. $L_p\text{-}3\text{-}C_{13}CH_3$ possède donc des masses molaires plus élevées que $L_p\text{-}3$ ($M_n = 1170$ g/mol, $\bar{D} = 1,92$ et $M_p = 1715$ g/mol), ce qui était attendu compte tenu du greffage de chaînes de masse molaire relativement élevée.

Par ailleurs, $L_p\text{-}3\text{-}C_{13}CH_3$ est amorphe mais sa T_g n'est pas observable par analyse DSC (annexes, Figure II.22 et Tableau II.18, pages 106-107). En revanche, on estime sa température de dégradation à 5% à environ 210°C (annexes, Figure II.21 et Tableau II.18, pages 106-107), valeur légèrement supérieure comparée à celle de la lignine purifiée $L_p\text{-}3$ (200°C).

Ainsi, la modification de la lignine purifiée par le 11-bromotétradécane est très intéressante et permet d'obtenir une lignine majoritairement constituée de fonctions alcool aliphatiques et de solubilité améliorée. Cela ouvre alors la voie à des réactions de ROP d'esters cycliques en solution.

Néanmoins, la présence des longues chaînes alcanes greffées pourrait entraîner une gêne stérique limitant l'accessibilité des fonctions hydroxy aliphatiques réactives.

II.3.3.3. Doubles modifications de la lignine purifiée

En tenant compte des résultats précédents, la combinaison des deux types de modifications, par estérification et étherification, a été expérimentée dans le but de conjuguer les différents atouts des diverses modifications (amélioration de la solubilité et obtention de fonctions réactives plus homogènes et plus accessibles).

Modification de L_p-1-C₃OH par le triéthylène glycol

Dans cette expérience, l'obtention d'une lignine principalement constituée de fonctions alcool aliphatiques primaires est recherchée. La réaction a été réalisée dans les mêmes conditions que pour la synthèse de L_p-1-TEG, à partir de L_p-1-C₃OH et d'un excès de TEG, en catalyse acide (H₂SO₄, 1% en masse) pendant 20h à 90°C (Schéma III.14, partie expérimentale II.5.4.3, page 104).

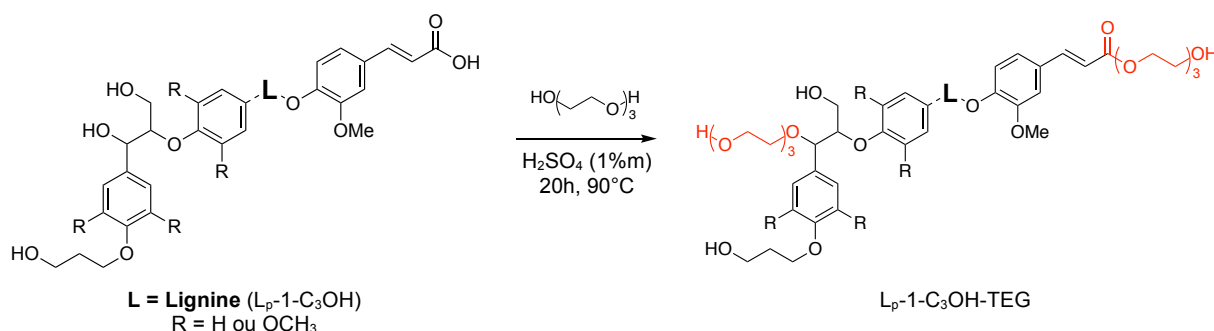
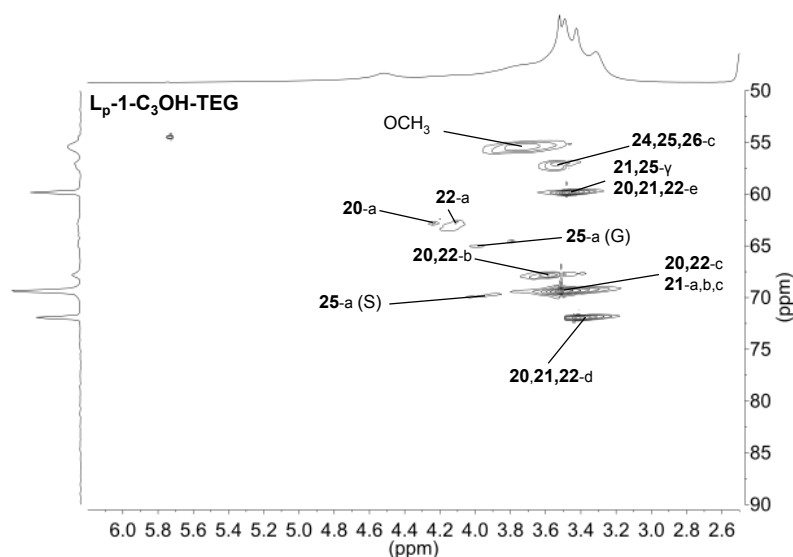


Schéma III.14. Estérification de la L_p-1-C₃OH par réaction avec le TEG en catalyse acide

Le spectre RMN ¹H de L_p-1-TEG-C₃OH synthétisé (annexe, Figure II.25, page 108) est une superposition des spectres de L_p-1-C₃OH et L_p-1-TEG. Son spectre RMN 2D HSQC est illustré en Figure II.19. Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation et les structures associées, sont indiqués en Tableau II.10 (page 90) et Tableau II.4 (page 83). Comparé au spectre de L_p-1-C₃OH, les taches de corrélation **24-a** et **26-a** ne sont plus visibles. Elles ont été remplacées les taches de corrélation **20-a** et **22-a** caractéristiques des méthylènes en alpha de fonctions ester issues de l'estérification des carboxy de la lignine et des acides gras par le TEG. L'étherification des fonctions alcool benzyliques secondaires de la lignine est également observée (**21**).

Figure II.19. Spectres RMN 2D de L_p-1-C₃OH-TEG (DMSO-*d*₆)

L'analyse RMN ³¹P de L_p-1-C₃OH-TEG (Tableau II.15, et annexe Figure II.26, page 109) met en évidence l'efficacité de l'estérification des carboxy de la lignine de par la nette diminution de leur teneur comparée à la lignine de départ. L'augmentation du rapport r_{OH} des fonctions aliphatiques sur phénoliques était attendue et montre la légère prépondérance des alcools aliphatiques dans la lignine modifiée.

Des analyses thermiques réalisées par DSC et TGA (annexes, Figure II.21 et II.22 et Tableau II.18, pages 106-107) montrent que L_p-1-C₃OH-TEG est amorphe (bien que sa T_g ne soit pas visible sur le thermogramme obtenu) et que sa température de dégradation à 5% (135°C) est légèrement supérieure à celle de L_p-1-C₃OH (130°C).

Bien que doublement modifiée, L_p-1-C₃OH-TEG n'est pas plus soluble que L_p-1-C₃OH ou L_p-1-TEG, excepté dans la pyridine. Cependant, cette lignine retient quand même notre attention quand à son utilisation dans l'élaboration de copolyesters par greffage convergent ou divergent.

Tableau II.15. Teneur en fonctions réactives des lignines L_p-1-C₃OH et L_p-1-C₃OH-TEG (RMN ³¹P)

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)				Teneur en OH (%)			r_{OH}^a
	Aliphatique (ROH)	Phénolique (ArOH)	COOH	Total	ROH	ArOH	COOH	
L _p -1-C ₃ OH	3,10	1,75	0,40	5,25	59,0	33,3	7,6	1,77
L _p -1-C ₃ OH-TEG	3,35	1,50	0,05	4,9	68,4	30,6	1,0	2,23

$$^a r_{OH} = [ROH]/[ArOH]$$

Modification de L_p-2-TEG par le 1-bromotétradécane

La synthèse de L_p-2-TEG-C₁₃CH₃ a été réalisée à partir de L_p-2-TEG dans le DMF en conditions basiques (K₂CO₃), pendant 24h à 80°C catalysée par le NaI (0,2% en masse) (Schéma II.15). A la hauteur de nos attentes, le matériau obtenu est totalement soluble dans les solvants testés permettant son analyse par RMN dans CDCl₃ et par SEC dans le THF sans acétylation préalable.

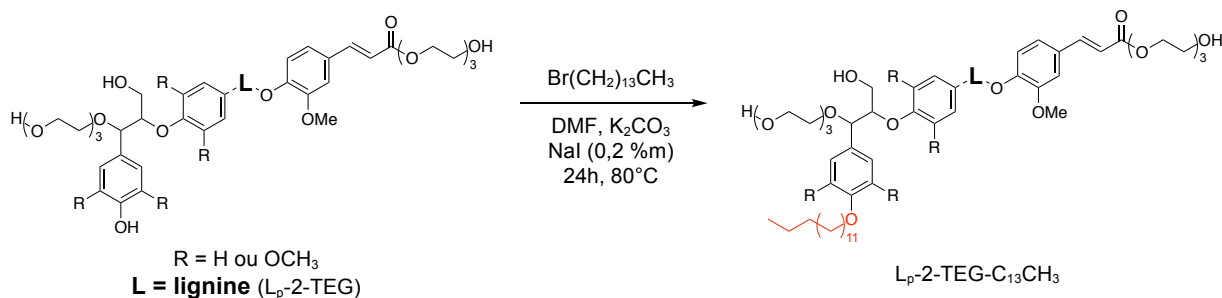


Schéma II.15. Éthérification des fonctions phénol de L_p-2-TEG par réaction de Williamson en présence de 1-bromotétradécane

Le spectre RMN ¹H de L_p-2-TEG-C₁₃CH₃ (annexe, Figure II.25, page 108) est comparable à celui de L_p-2-TEG (Figure II.13, page 83) auquel s'ajoutent les signaux relatifs aux chaînes alcanes greffées (signaux à 0,86 et 1,25 ppm) ainsi qu'aux méthylènes en bêta des fonctions phénoxy formées (signal à 1,75 ppm).

Le spectre de la lignine modifiée obtenu par analyse RMN 2D HSQC est illustré en Figure II.20. Il représente une superposition quasi-parfaite des spectres de L_p-2-TEG (Figure II.13, Tableau II.4, pages 83-83) et de L_p-3-C₁₃CH₃ (Figure II.18, Tableau II.13, pages 93). Dans le domaine des chaînes latérales (Figure II.20B), la seule différence observée est l'absence de la tache de corrélation **30,32-a** relative aux méthylènes en alpha d'esters issus de l'estérification des carboxy libres de la lignine (i.e. non estérifiés par le TEG) par le 1-bromotétradécane. Néanmoins, à niveau de coupe relativement bas et dans le domaine aliphatique (Figure II.20A), il est possible d'apercevoir la tache de corrélation **30,32-b** bien caractéristique des méthylènes en bêta de ces fonctions. L'éthérification des phénols de L_p-2-TEG par le bromoalcane se traduit par la présence des taches **31-a,b** attribuées aux méthylènes en alpha et en bêta des phénoxy formés.

Les résultats d'analyse RMN ³¹P de la lignine modifiée L_p-2-TEG-C₁₃CH₃ phosphorylée sont présentés dans le Tableau II.16. Le spectre correspondant est illustré en annexe (Figure II.26, page 109). La prépondérance des fonctions alcool aliphatiques se traduit par une augmentation du rapport r_{OH} entre les fonctions alcool aliphatiques et phénoliques. Comparé à la lignine de départ, l'éthérification des phénols et l'estérification partielle des fonctions carboxy entraîne une diminution importante de leur teneur respectives. La diminution globale des concentrations en fonctions hydroxy et carboxy est aussi liée à l'augmentation de la masse molaire de la lignine modifiée comparée à la

lignine initiale, laquelle est visible par analyse SEC (Tableau II.16 et II.17). Un facteur d'environ 4 est observé entre les masses molaires des lignines avant et après modification.

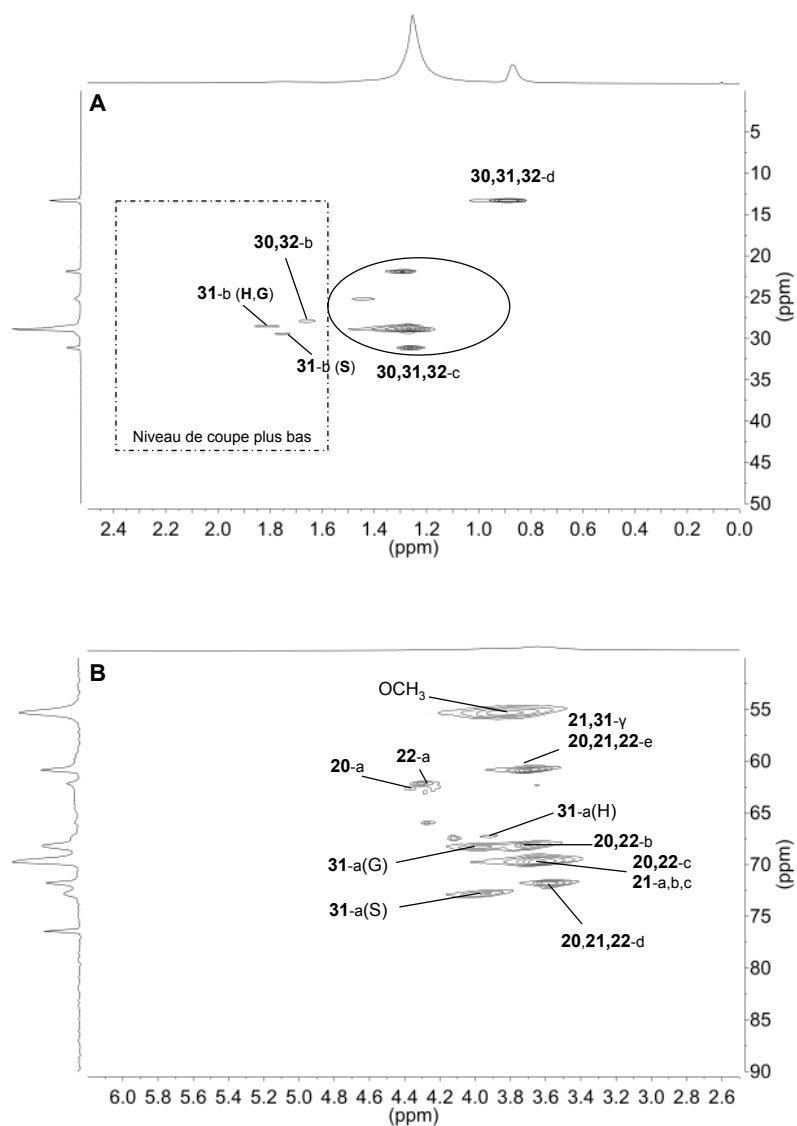


Figure II.20. Spectres RMN 2D de L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$ ($CDCl_3$), **A** : domaine aliphatique (0-50/0-2,5 ppm), **B** : domaine des chaînes latérales (50-90/2,5/6,2 ppm)

Tableau II.16. Teneur en fonctions réactives des lignines L_p -2-TEG et L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$ (RMN ^{31}P)

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)				Teneur en OH (%)			
	Aliphatique (ROH)	Phénolique (ArOH)	COOH	Total	ROH	ArOH	COOH	r_{OH}^a
L_p -2-TEG	2,40	2,50	0,15	4,9	47,5	49,5	3,0	0,96
L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$	0,70	0,40	0,03	1,13	61,9	35,4	2,7	1,75

$$^a r_{OH} = [ROH]/[ArOH]$$

Tableau II.17. Evaluation par SEC des masses molaires moyennes en nombre (M_n), des masses en sommet de pic (M_p) et des dispersités ($\mathcal{D}$) de L_p-2, L_p-2-TEG, L_p-3-C₁₃CH₃ et L_p-2-TEG-C₁₃CH₃ (RI, équivalents PMMA).

Echantillon	L _p -2-TEG ¹	L _p -2-TEG-C ₁₃ CH ₃
M_n (g/mol)	1515	6225
$\mathcal{D}$	1,80	1,65
M_p (g/mol)	2245	8430

¹échantillon acétylé

Des analyses thermiques réalisées par DSC et TGA (annexes, Figure II.21 et II.22 et Tableau II.18, pages 106-107) mettent en évidence le caractère amorphe de L_p-2-TEG-C₁₃CH₃ (bien que sa T_g ne soit pas observée sur le thermogramme obtenu). Sa température de dégradation à 5% (250°C) est augmentée comparée à celle de L_p-2-TEG. La double modification permet donc l'obtention d'une lignine de stabilité thermique améliorée.

Il s'avère que cette modification est peut être la plus intéressante en vue d'utiliser la lignine en tant que macroamorceur dans la synthèse de système lignine-polyester par ROP d' ϵ -caprolactone, en masse ou en solution à température modérée en présence de catalyseur adapté. Cette dernière présente à la fois une bonne solubilité dans les solvants chlorés, le THF et la pyridine, une fonctionnalité réduite et des fonctions réactives homogènes et accessibles. Elle est néanmoins insoluble dans le DMSO.

II.4. Conclusion

Les diverses modifications réalisées sur la lignine de paille de blé purifiée, par estérification de ses fonctions carboxy et/ou éthérification de ses fonctions phénol, ont permis l'obtention d'un panel de lignines modifiées non dégradées, toutes différentes les unes des autres, présentant chacune des avantages et des inconvénients. De manière générale, la solubilité des lignines modifiées dans les solvants usuels n'est que très peu améliorée comparée à celle des lignines de départ. Seules les modifications à partir de 1-bromotétradécane en milieu basique permettent d'obtenir des lignines plus solubles. D'autre part, les fonctions alcool aliphatiques des lignines modifiées sont globalement prépondérantes faisant ainsi de ces lignines des macroamorceurs potentiellement efficaces pour amorcer des réactions de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d' ϵ -caprolactone en masse à haute température. Par ailleurs, la solubilité de L_p -3- $C_{13}CH_3$ et L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$ ouvre la voie à des essais de ROP en solution à température modérée en présence d'un catalyseur adapté. Enfin, la solubilité de la lignine modifiée par le TEG dans la pyridine est très intéressante. En effet, comme indiqué dans la partie bibliographique de ce chapitre, cette base sert à la fois de catalyseur et de solvant à l'estérification des lignines par des chlorures d'acides aliphatiques. En imaginant la synthèse d'une PCL monofonctionnalisée chlorure d'acide, il serait possible d'obtenir les systèmes lignine-PCL recherchés. C'est à l'ensemble de ces différents défis que s'intéresse le chapitre suivant.

II.5. Partie expérimentale

II.5.1. Produits chimiques

La BiolignineTM employée a été fournie par la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV). Elle est issue de paille de blé et extraite par le procédé organosolve du même nom (acide acétique/acide formique/eau, 30/55/15 v/v/v, 105°C, pression atmosphérique). Les produits suivants sont utilisés sans purification préalable : triéthylène glycol (99%, Sigma), 1-chloro-2-méthoxyéthane (>98%, TCI), 1-chloro-3-méthoxypropane (>98%, TCI), 3-chloro-1-propanol (98%, Sigma), 11-bromoundécane (98%, Sigma), 1-bromotétradécane (98%, Acros), acide sulfurique (95%, Acros), dichlorométhane ($\geq 99\%$, VWR), acétate d'éthyle (Carlo Erba), acétone (Carlo Erba), éthanol (Normapur, VWR), méthanol (Rectapur, VWR), *N,N*-diméthylformamide (Normapur, VWR), pyridine anhydre (99,8%, Aldrich), anhydride acétique (99+%, Acros), chlorure d'acétyl ($\geq 99\%$, Sigma), hydroxyde de sodium (98.5-100.5%, VWR), pentoxyde de phosphore (99%, Sigma), carbonate de potassium (>99%, Aldrich), iodure de sodium (99%, Jordanelle), 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (95%, Sigma), acétylacétone de chrome (III) (97%, Sigma), *N*-hydroxy-6-norbornène-2,3-dicarboximide (>96%, Fluka).

II.5.2. Purification de la BiolignineTM CIMV

La BiolignineTM (50 g) est hydrolysée par une solution aqueuse de NaOH (750 mL, 0,5 M) pendant 4h à 80°C. Le milieu réactionnel est acidifié par de l'acide chlorhydrique (1 M) jusqu'à précipitation (pH $\approx$ 2) et versé dans un grand volume d'eau distillée (500 mL). Le précipité est filtré sur fritté de porosité 3, puis lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Sur des quantités de lignine plus petites, la filtration a été remplacée par plusieurs cycles de lavages par centrifugation (11000 tr/min pendant 15 minutes) ; le surnageant obtenu est alors éliminé et le culot redispersé dans l'eau distillée et re-centrifugé. Cette opération est répétée jusqu'à retour à pH neutre. Après filtration ou centrifugation, le produit résultant est ensuite séché sous cloche à vide en présence de pentoxyde de phosphore anhydre (P_2O_5) pendant 24h à 50°C. La lignine hydrolysée est obtenue avec un rendement massique de 66% (L_{h-1}). Une hydrolyse similaire réalisée à partir de 100 g de BiolignineTM a permis de récupérer la lignine hydrolysée L_{h-2} avec un rendement massique de 77%.

La lignine hydrolysée (L_{h-1} , 33 g ou L_{h-2} , 77g) est lavée successivement à l'acétate d'éthyle puis au dichlorométhane (3 lavages respectifs, 1h à reflux, 10 mL de solvant par gramme de lignine). Après filtration sur fritté de porosité 3, le matériau obtenu est séché sous vide à 50°C pendant 24h. La lignine purifiée est obtenue avec un rendement massique global de 56% (L_p-1) ou 70% (L_p-2).

II.5.3. Fractionnement de la lignine purifiée

0,94 g de lignine purifiée L_p-2 et 5 mL de méthanol sont introduits dans un ballon équipé d'un réfrigérant. Le milieu réactionnel est alors porté à reflux sous agitation pendant 30 min. Une fois refroidi, le mélange obtenu est filtré sur fritté de porosité 3. Le filtrat est conservé et la partie insoluble est de nouveau mise en suspension dans le méthanol (5 mL) et ainsi de suite jusqu'à obtention d'un filtrat non coloré. Après 5 lavages au méthanol, les différents filtrats sont réunis dans un ballon et le solvant est évaporé sous vide à 40°C. Les fractions solubles et insolubles dans le méthanol sont ensuite séchées sous vide à 50°C pendant 24h sous P₂O₅. Celles-ci sont récupérées avec un pourcentage massique respectif de 35 et 65%. La même opération réalisée dans l'acétone conduit à une solubilisation de la lignine à hauteur de 2,5% en masse.

II.5.4. Modifications chimiques de la lignine purifiée

II.5.4.1. Estérification des fonctions carboxy par réaction avec le triéthylène glycol

30 g de L_p-2 sont pesés dans un ballon, auxquels sont ajoutés 450 mL de triéthylène glycol. 2,87 mL (1% en masse) d'acide sulfurique sont introduits à l'aide d'une propipette. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 90°C pendant 20h. Après refroidissement, le mélange homogène obtenu est versé dans un grand volume d'eau distillée (1,5 L). Le précipité est filtré sur fritté de porosité 3 puis lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Après séchage sous vide à 50°C pendant 24h en présence de P₂O₅, la lignine obtenue est broyée finement puis lavée successivement au méthanol puis au dichlorométhane (3 lavages respectifs à température ambiante). Après filtration sur fritté de porosité 3, le matériau obtenu est séché sous vide à 50°C pendant 24h en présence de P₂O₅. La lignine modifiée L_p-2-TEG est récupérée avec un rendement massique de 87% (28,4 g) calculé à partir de la masse attendue si l'ensemble des fonctions acide avaient réagi. La synthèse de lignine modifiée L_p-1-TEG repose sur le même protocole en absence de lavages au dichlorométhane et au méthanol. Cette lignine est récupérée avec un rendement supérieure à 100% (8,7 g à partir de 5,3 g de L_p-1).

II.5.4.2. Ethérification des phénols par réaction de Williamson

Synthèse des lignines modifiées par le 1-chloro-2-méthoxyéthane (L_p-1-C₂OCH₃) et le 1-chloro-3-méthoxypropane (L_p-1-C₃OCH₃)

La lignine purifiée L_p-1 (201 mg, 0,56 mmol de fonctions phénol) est dissoute à 80°C dans 20 mL d'un mélange eau/éthanol (50:50 v/v) contenant 477 mg (3,45 mmol) de carbonate de potassium. 0,45 mL (4,93 mmol) de 1-chloro-2-méthoxyéthane sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une seringue. 52 mg (0,35 mmol) d'iodure de sodium sont additionnés. La réaction est laissée à 80°C pendant 24 heures. En fin de réaction, le milieu réactionnel est concentré de moitié à l'évaporateur rotatif, puis acidifié à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (1M) jusqu'à précipitation (pH ≈ 3). La

dispersion est alors centrifugée à 11000 tr/min pendant 5 minutes. Le surnageant est éliminé et le culot est redispersé dans l'eau distillée et re-centrifugé. Cette opération est répétée jusqu'à retour à pH neutre. Enfin, le culot est séché sous cloche à vide en présence de P_2O_5 pendant une nuit à 50°C. La lignine modifiée $L_p-1-C_2OCH_3$ est récupérée avec un rendement massique de 72% (0,17g). La synthèse de lignine modifiée par le 1-chloro-3-méthoxypropane ($L_p-1-C_3OCH_3$) repose sur le même protocole avec un temps de réaction de 48h. Cette dernière est obtenue avec un rendement massique de 96%.

Synthèse de la lignine modifiée par le 3-chloro-1-propanol (L_p-1-C_3OH)

3,09 g de L_p-1 (8,65 mmol de fonctions phénol) sont pesés dans un ballon tricol, puis dissous dans 46,3 mL d'une solution aqueuse de K_2CO_3 à 0,5 M (23,15 mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 2h à 60°C, puis 4,13 mL de 3-chloro-1-propanol (49,41 mmol) sont ajoutés à l'aide d'une seringue. La réaction est laissée 8h à 80°C. Le mélange homogène final est acidifié par de l'acide chlorhydrique (1 M). Aucune précipitation n'est observée, même à pH = 1,8. Le milieu réactionnel est alors concentré de moitié sous vide à 50°C, puis versé dans de l'éther diéthylique (350 mL). Le précipité obtenu est filtré sur fritté de porosité 3 puis lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Après séchage sous vide à 50°C en présence de P_2O_5 pendant 24h, la lignine modifiée L_p-1-C_3OH est alors obtenue avec un rendement massique de 81% (2,92 g) basée sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions phénol avait réagit.

Synthèse des lignines modifiées par le 11-bromo-1-undécanol ($L_p-4-C_{11}OH$) et le 1-bromotétradécane ($L_p-3-C_{13}CH_3$)

0,51 g de lignine purifiée L_p-4 (1,02 mmol de fonctions phénol), 1,19 g (8,61 mmol) de carbonate de potassium et 2,14 g (8,52 mmol) de 11-bromo-1-undécanol sont dissous dans 50 mL de DMF anhydre dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h à 80°C. Le milieu réactionnel est versé dans l'eau distillée (50 mL) et acidifié jusqu'à précipitation (pH $\approx$ 4). Après filtration sur fritté de porosité 4, le précipité est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis au dichlorométhane. La lignine modifiée $L_p-4-C_{11}OH$ est obtenue, après filtration et séchage à 50°C sous vide pendant 24h, avec un rendement massique de 56% (0,38 g).

La synthèse de la lignine modifiée par le 1-bromotétradécane ($L_p-3-C_{13}CH_3$) repose sur le même protocole, à la différence que la réaction dure 48h et que les lavages au dichlorométhane sont substitués par des lavages à l'éthanol chaud et au méthanol à température ambiante (3 lavages pour chaque solvant). $L_p-3-C_{13}CH_3$ est obtenue avec un rendement massique de 57%.

II.5.4.3. Doubles modifications de la lignine purifiée

Synthèse de la lignine modifiée par le 3-chloro-1-propanol et le TEG (L_p -1- C_3OH -TEG)

La synthèse de la lignine modifiée L_p -1- C_3OH -TEG est similaire à celle de L_p -1-TEG (II.5.4.1.), avec L_p -1- C_3OH comme lignine de départ. La lignine modifiée est obtenue avec un rendement massique de 94%.

Synthèse des lignines modifiées par le TEG et le 1-bromotétradécane (L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$)

La synthèse de L_p -2-TEG modifiée par le 1-bromotétradécane est tout à fait semblable à celle de L_p -3- $C_{13}CH_3$, avec L_p -2-TEG comme lignine de départ. La réaction met en jeu 5,10 équivalents (par rapport aux fonctions phénol de la lignine) de 1-bromotétradécane, 0,2% en masse de NaI, pendant 24h à 80°C. Le matériau final (L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$) est obtenu avec un rendement massique de 76%.

II.5.5. Méthodes analytiques

II.5.5.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Les analyses RMN 1H , 2D (^{13}C - 1H) HSQC et ^{31}P sont réalisées à l'aide des spectromètres Bruker Avance 400 ou 600 (600 MHz pour les spectres RMN 1H , 150 MHz pour les spectres RMN ^{13}C et 162 MHz pour les spectres RMN ^{31}P) équipés d'une sonde BBFO (« Double Resonance Broad Band Probes », observation multi-noyaux en détection directe avec gradient de champ Z, pour des tubes de 5 mm). La calibration des spectres est réalisée en se basant sur le déplacement chimique des signaux caractéristiques des solvants deutérés ($CDCl_3$: δ^H = 7,26 ppm, δ^C = 76,9 ppm, ou $DMSO-d_6$: δ^H = 2,50 ppm et δ^C = 39,43 ppm). Les concentrations des échantillons sont de 10 et 30 mg/mL respectivement pour les RMN 1H et ^{31}P (séquence inverse-gated-decoupling), et de 40 mg/mL pour la RMN 2D (^{13}C - 1H) HSQC (séquence : hsqcetgpsp.2). Les spectres sont traités avec le logiciel MestReNova.

Procédé de phosphorylation

L'échantillon de lignine (30 mg) est dissous dans 0,5 mL d'un mélange $CDCl_3$ /pyridine (1/1,6 v/v). L'agent de phosphorylation, le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (100 μ L) et l'étalon interne, le *N*-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide (100 μ L de solution à 0,1 M réalisée dans le même mélange) sont ajoutés successivement. L'acétylacétonate de chrome (III) (100 μ L d'une solution à 0,016 M réalisée dans le même mélange $CDCl_3$ /pyridine) est ajouté à la solution afin d'homogénéiser et d'accélérer la relaxation des spins du phosphore. Les spectres sont enregistrés avec un temps de relaxation de 10s et avec en moyenne 5000 accumulations. Les déplacements chimiques sont relatifs au signal du produit d'hydrolyse du phospholane fixé à 132,2 ppm. La valeur de l'intégrale de l'étalon interne est utilisée pour les calculs des quantités absolues de chaque groupe fonctionnel.

II.5.5.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique

Les analyses SEC sont réalisées sur un équipement composé d'un module pompe-injecteur Viscotek GPCmax et de trois colonnes PL Gel mixte C 5 μm (7,5 x 300 mm ; limite de séparation 200 - 2.10⁶ g/mol) couplées à un détecteur à indice de réfraction (RI) Viscotek 3580 et un détecteur ultraviolet (UV) Shimadzu SPD20-AV calibré sur 254 nm. Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min. Les échantillons de polymères sont solubilisés dans du THF (5 mg/mL) contenant quelques gouttes de toluène comme marqueur de volume de débit et filtrés avant les injections sur membrane PTFE 0,45 μm . Les analyses sont réalisées à 40°C. Les résultats sont exploités à l'aide du logiciel OmniSec. Le calcul des masses molaires est fait à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec une gamme d'étalons de poly(méthacrylate de méthyle) isomoléculaires.

Acétylation des échantillons de lignine insolubles dans le THF

L'échantillon de lignine à acétyler est directement pesé dans un ballon puis dissous dans la pyridine anhydre (40 mg/mL) à température ambiante. Le mélange est agité pendant 1h jusqu'à dissolution totale de la lignine. Un excès d'anhydride acétique (1 mL pour 40 mg de lignine) est alors ajouté goutte à goutte au mélange à l'aide d'une seringue. La réaction est laissée 6 jours à température ambiante sous faible agitation (200 rpm). En fin de réaction, le mélange est versé dans un grand volume d'eau distillée. Le précipité résultant est filtré sur fritté de porosité 3 et lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La lignine acétylée est séchée sous vide à 50°C en présence de P₂O₅. La même procédure peut être utilisée en remplaçant l'anhydride acétique par le chlorure d'acétyle et en travaillant sous atmosphère inerte. Le temps de réaction est alors divisé par 6 (24h). Les lignines acétylées sont obtenues avec un rendement massique de 95%. La première technique d'acétylation a été appliquée uniquement aux échantillons de BiolignineTM, de L_h-1, L_p-1 et de L_p-3. Les autres échantillons ont été acétylés à l'aide de chlorure d'acétyle.

II.5.5.3. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes sont enregistrés sur un appareil TA Instrument Q50, sous balayage d'azote. Les échantillons à analyser (5 mg) sont placés dans une nacelle en platine. La vitesse de montée en température est de 10°C/min.

II.5.5.4. Analyse thermique différentielle

Les analyses thermiques sont effectuées sous balayage d'azote sur un appareil TA Instrument Q2000. 3 à 9 mg de composé sont disposés dans des capsules en aluminium et utilisés pour les analyses. Les vitesses de montée et descente en température sont de 10°C/min réalisées sur deux cycles. Les plages de température ont été fixées à partir des résultats d'analyses TGA.

II.6. Annexes

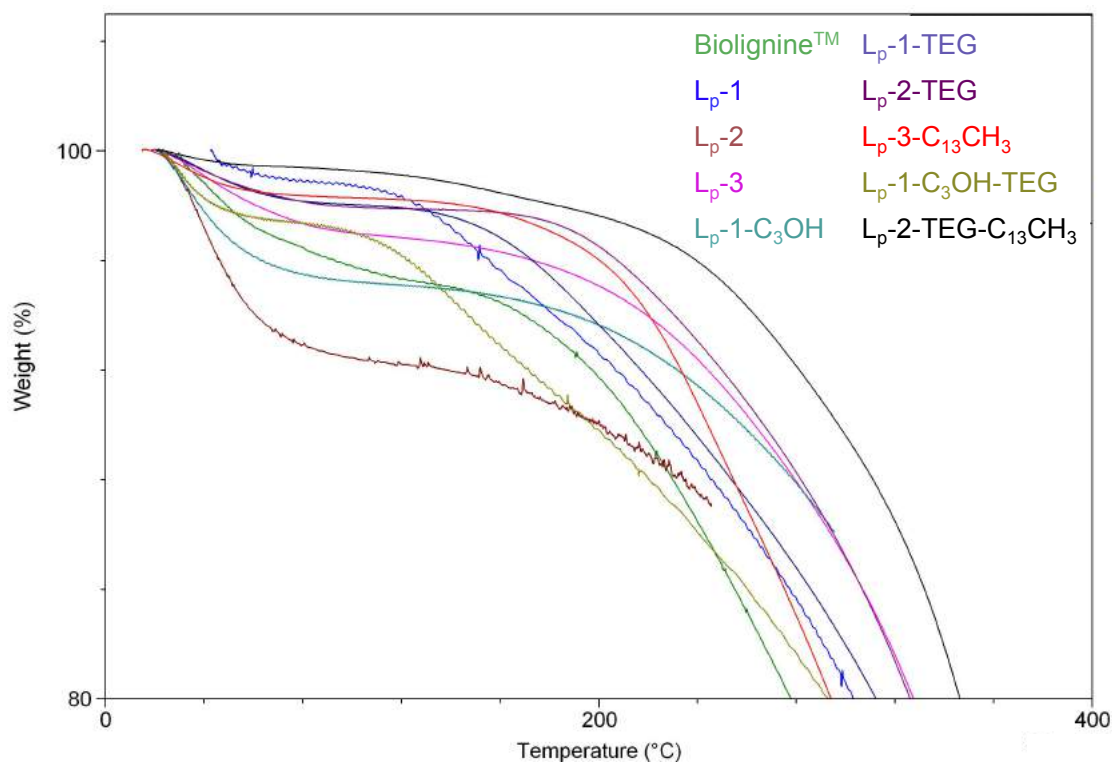


Figure II.21. Analyses TGA de la Biolignine™ et des différents échantillons de lignine purifiée et modifiée chimiquement (10°C/min)

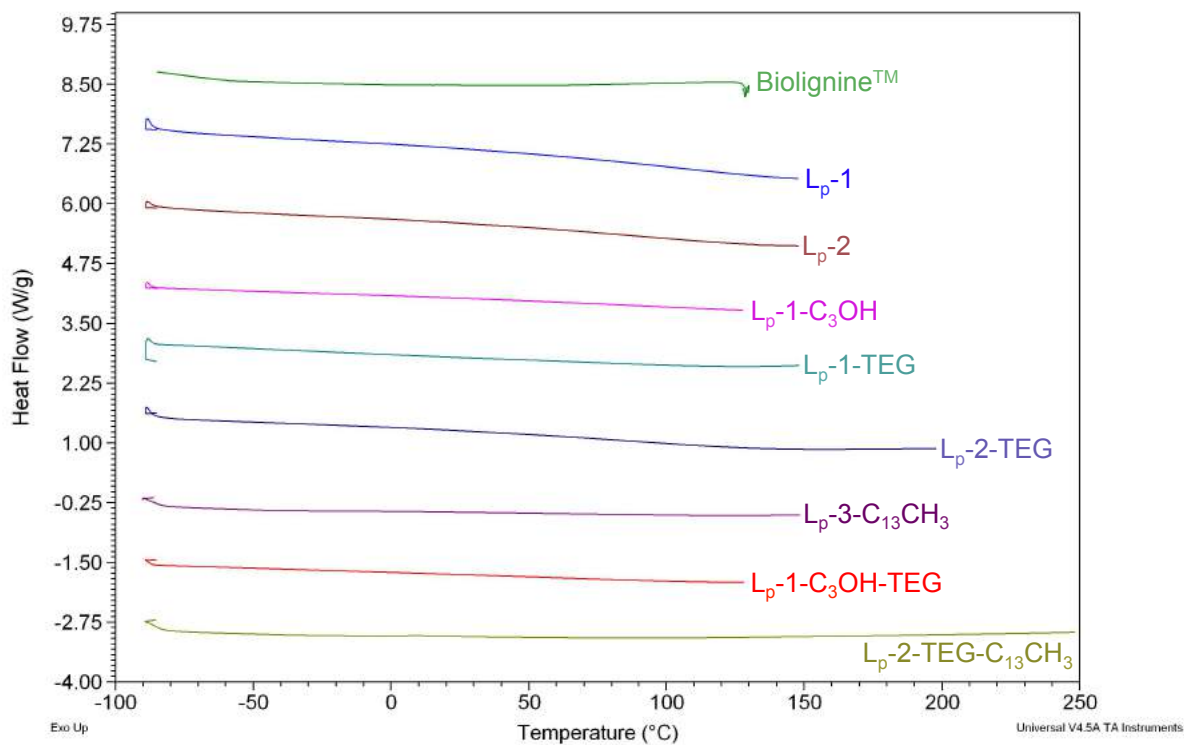
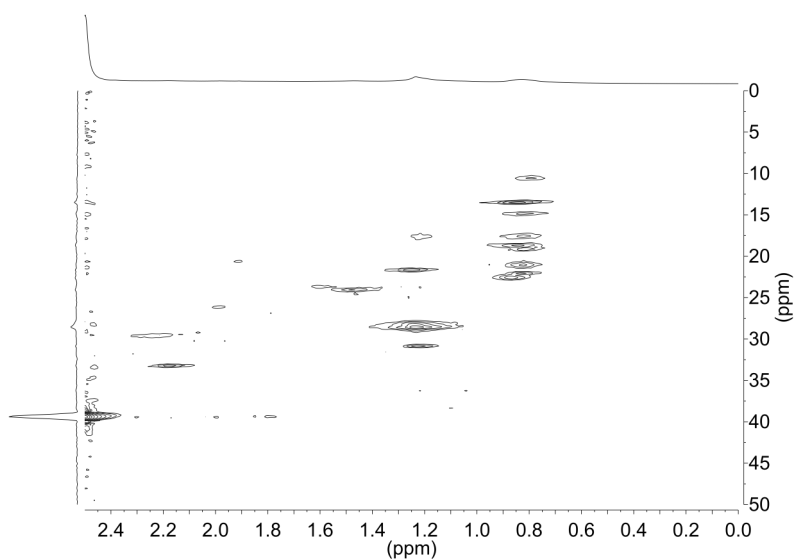


Figure II.22. Analyses DSC de la Biolignine™ et des différents échantillons de lignine purifiée et modifiée chimiquement (10°C/min)

Tableau II.18. Analyses thermiques (DSC et TGA) de la BiolignineTM et des différents échantillons de lignine purifiée et modifiée chimiquement (10°C/min)

Echantillon	TGA	DSC		
	T _d (5%)	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _m (J/g)
<i>Biolignine</i> TM	140	-	-	-
L _p -1	170	-	-	-
L _p -2	50	-	-	-
L _p -3	200		nd	
L _p -1-TEG	185	-	-	-
L _p -2-TEG	220	-	-	-
L _p -1-C ₃ OH	130	-	-	-
L _p -4-C ₁₁ OH	nd	-	-	-
L _p -3-C ₁₃ CH ₃	210	-	-	-
L _p -1-C ₃ OH-TEG	135	-	-	-
L _p -2-TEG-C ₁₃ CH ₃	250	-	-	-

nd : non déterminé

**Figure II.23. Spectres RMN 2D de L_p-2 (DMSO-*d*₆) - Domaine aliphatique (0-50/0-2,5 ppm)**

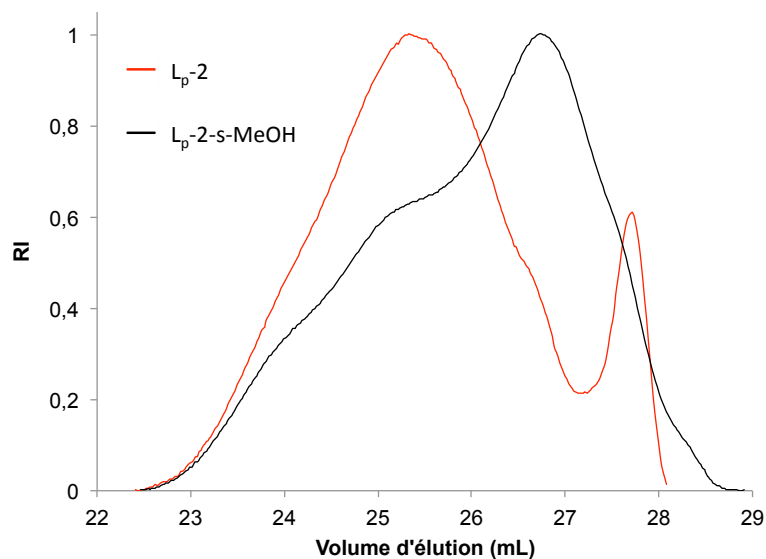


Figure II.24. Chromatogrammes SEC obtenus par détection RI de L_p-2 et L_p-2-s-MeOH (THF)

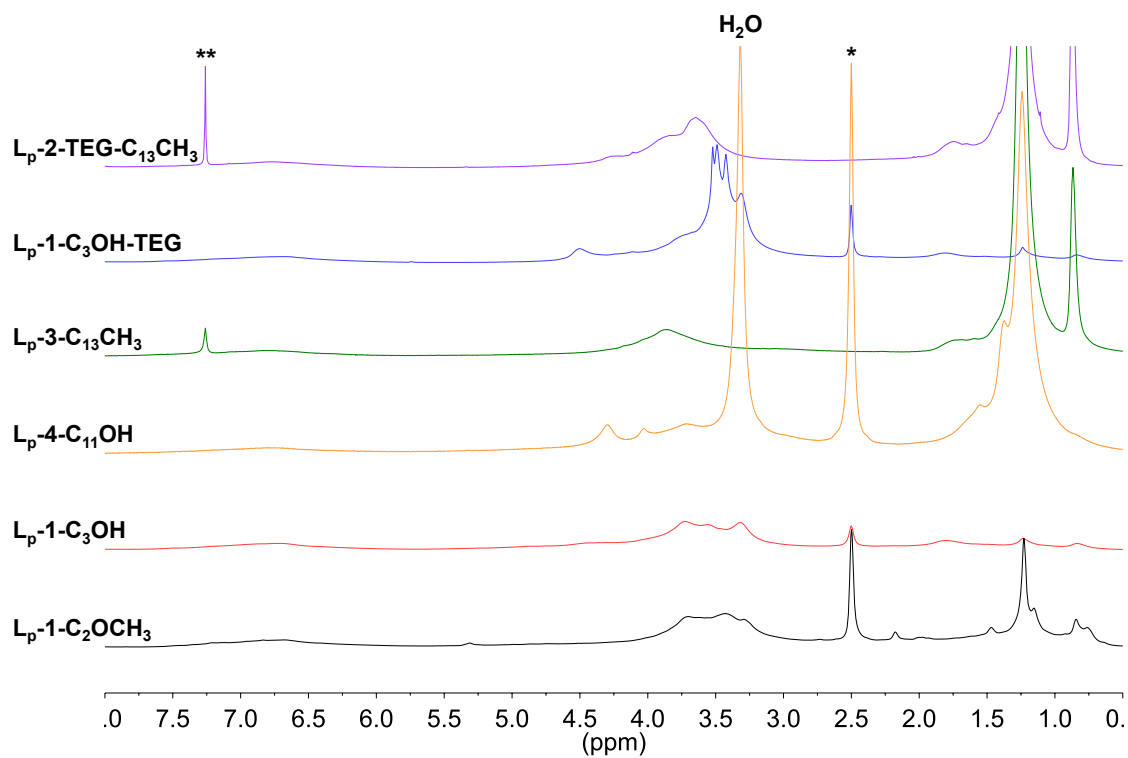


Figure II.25. Spectres RMN ¹H des principales lignines modifiées (* : DMSO-*d*6, ou ** : CDCl₃, 600 MHz)

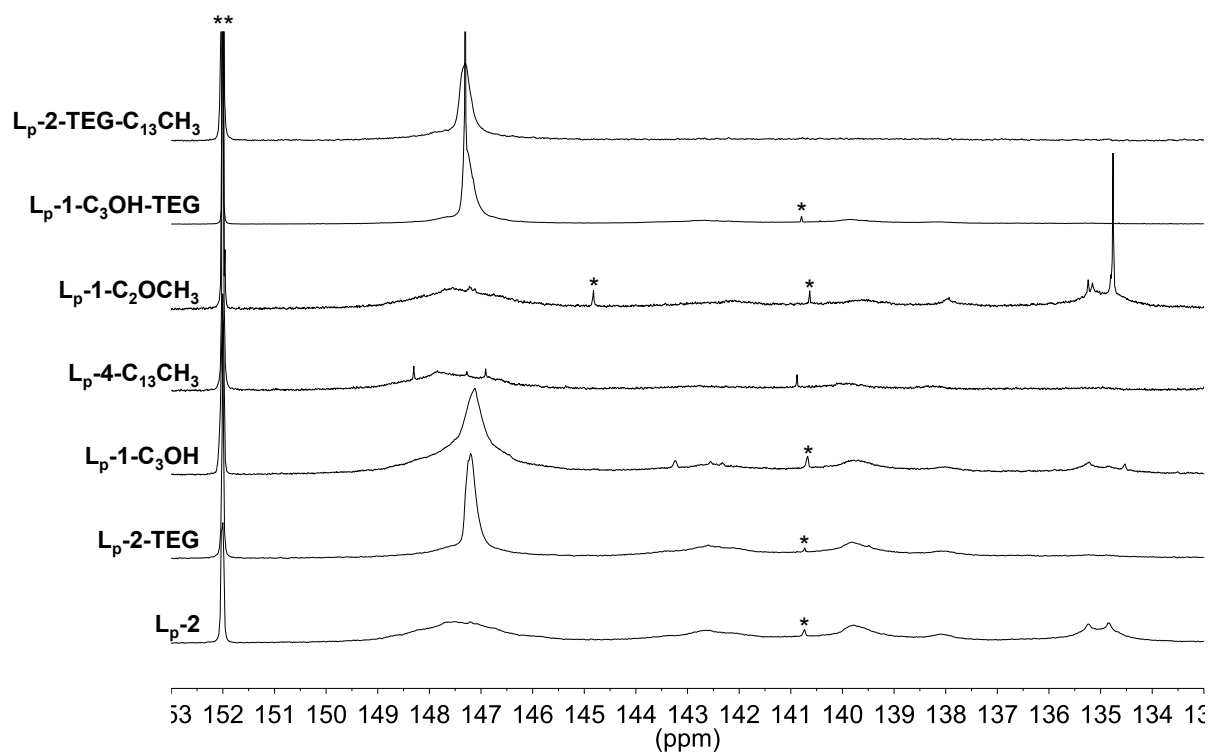


Figure II.26. Spectres RMN ^{31}P des lignines modifiées phosphorylées ($\text{CDCl}_3/\text{pyridine}$, 400 MHz)
 (*) impuretés, (**) étalon interne (*N*-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide)

II.7. Bibliographie

- (1) Calvo-Flores, F. G.; Dobado, J. A. Lignin as Renewable Raw Material. *ChemSusChem* **2010**, 3 (11), 1227–1235.
- (2) Abdelkafi, F.; Ammar, H.; Rousseau, B.; Tessier, M.; El Gharbi, R.; Fradet, A. Structural Analysis of Alfa Grass (*Stipa Tenacissima* L.) Lignin Obtained by Acetic Acid/Formic Acid Delignification. *Biomacromolecules* **2011**, 12 (11), 3895–3902.
- (3) Chung, H.; Washburn, N. R. Chemistry of Lignin-Based Materials. *Green Mater.* **2013**, 1 (3), 137–160.
- (4) Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39 (7), 1266–1290.
- (5) Duval, A.; Lawoko, M. A Review on Lignin-Based Polymeric, Micro- and Nano-Structured Materials. *React. Funct. Polym.* **2014**, 85, 78–96.
- (6) Matsushita, Y. Conversion of Technical Lignins to Functional Materials with Retained Polymeric Properties. *J. Wood Sci.* **2015**, 61 (3), 230–250.
- (7) Mbotchak, L.; Le Morvan, C.; Duong, K. L.; Rousseau, B.; Tessier, M.; Fradet, A. Purification, Structural Characterization, and Modification of Organosolv Wheat Straw Lignin. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, 63 (21), 5178–5188.
- (8) Wang, C.; Kelley, S. S.; Venditti, R. A. Lignin-Based Thermoplastic Materials. *ChemSusChem* **2016**, 9 (8), 770–783.
- (9) Upton, B. M.; Kasko, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (4), 2275–2306.
- (10) Kai, D.; Tan, M. J.; Chee, P. L.; Chua, Y. K.; Yap, Y. L.; Loh, X. J. Towards Lignin-Based Functional Materials in a Sustainable World. *Green Chem.* **2016**, 18 (5), 1175–1200.
- (11) Figueiredo, P.; Lintinen, K.; Hirvonen, J. T.; Kostianen, M. A.; Santos, H. A. Properties and Chemical Modifications of Lignin: Towards Lignin-Based Nanomaterials for Biomedical Applications. *Prog. Mater. Sci.* **2018**, 93, 233–269.
- (12) Sun, R.-C.; Sun, X.-F.; Wen, J.-L. Fractional and Structural Characterization of Lignins Isolated by Alkali and Alkaline Peroxide from Barley Straw. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49 (11), 5322–5330.
- (13) Xiao, B.; Sun, X. .; Sun, R. Chemical, Structural, and Thermal Characterizations of Alkali-Soluble Lignins and Hemicelluloses, and Cellulose from Maize Stems, Rye Straw, and Rice Straw. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 74 (2), 307–319.
- (14) Xu, F.; Sun, J.-X.; Sun, R.; Fowler, P.; Baird, M. S. Comparative Study of Organosolv Lignins from Wheat Straw. *Ind. Crops Prod.* **2006**, 23 (2), 180–193.
- (15) Zhang, J.; Deng, H.; Lin, L.; Sun, Y.; Pan, C.; Liu, S. Isolation and Characterization of Wheat Straw Lignin with a Formic Acid Process. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101 (7), 2311–2316.
- (16) Kun, D.; Pukánszky, B. Polymer/Lignin Blends: Interactions, Properties, Applications. *Eur. Polym. J.* **2017**, 93, 618–641.

- (17) Wu, L. C.-F.; Glasser, W. G. Engineering Plastics from Lignin. I. Synthesis of Hydroxypropyl Lignin. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29 (4), 1111–1123.
- (18) Cierniecki, S. L.; Glasser, W. G. Multiphase Materials with Lignin: 1. Blends of Hydroxypropyl Lignin with Poly(Methyl Methacrylate). *Polymer* **1988**, 29 (6), 1021–1029.
- (19) Gonçalves, A. R.; Benar, P. Hydroxymethylation and Oxidation of Organosolv Lignins and Utilization of the Products. *Bioresour. Technol.* **2001**, 79 (2), 103–111.
- (20) Alonso, M. V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; Astarloa, G.; Echeverría, J. M. Use of a Methylolated Softwood Ammonium Lignosulfonate as Partial Substitute of Phenol in Resol Resins Manufacture. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94 (2), 643–650.
- (21) Engelmann, G.; Ganster, J. 7 - Lignin Reinforcement in Thermosets Composites. In *Lignin in Polymer Composites*; William Andrew Publishing, 2016; pp 119–151.
- (22) Mansouri, N.-E. E.; Yuan, Q.; Huang, F. Study of Chemical Modification of Alkaline Lignin by the Glyoxalation Reaction. *BioResources* **2011**, 6 (4), 4523–4536.
- (23) da Silva, C. G.; Grelier, S.; Pichavant, F.; Frollini, E.; Castellan, A. Adding Value to Lignins Isolated from Sugarcane Bagasse and Miscanthus. *Ind. Crops Prod.* **2013**, 42, 87–95.
- (24) Matsushita, Y.; Yasuda, S. Reactivity of a Condensed-Type Lignin Model Compound in the Mannich Reaction and Preparation of Cationic Surfactant from Sulfuric Acid Lignin. *J. Wood Sci.* **2003**, 49 (2), 166–171.
- (25) Huo, S.-P.; Nie, M.-C.; Kong, Z.-W.; Wu, G.-M.; Chen, J. Crosslinking Kinetics of the Formation of Lignin-Aminated Polyol-Based Polyurethane Foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125 (1), 152–157.
- (26) Liu, J.; Liu, H.-F.; Deng, L.; Liao, B.; Guo, Q.-X. Improving Aging Resistance and Mechanical Properties of Waterborne Polyurethanes Modified by Lignin Amines. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130 (3), 1736–1742.
- (27) Yue, X.; Chen, F.; Zhou, X. Improved Interfacial Bonding of PVC/Wood-Flour Composites by Lignin Amine Modification. *BioResources* **2011**, 6 (2), 2022–2044.
- (28) Vázquez, G.; González, J.; Freire, S.; Antorrena, G. Effect of Chemical Modification of Lignin on the Gluebond Performance of Lignin-Phenolic Resins. *Bioresour. Technol.* **1997**, 60 (3), 191–198.
- (29) Yang, S.; Wen, J.-L.; Yuan, T.-Q.; Sun, R.-C. Characterization and Phenolation of Biorefinery Technical Lignins for Lignin–Phenol–Formaldehyde Resin Adhesive Synthesis. *RSC Adv.* **2014**, 4 (101), 57996–58004.
- (30) Jiang, X.; Liu, J.; Du, X.; Hu, Z.; Chang, H.; Jameel, H. Phenolation to Improve Lignin Reactivity toward Thermosets Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6 (4), 5504–5512.
- (31) Laurichesse, S.; Huillet, C.; Avérous, L. Original Polyols Based on Organosolv Lignin and Fatty Acids: New Bio-Based Building Blocks for Segmented Polyurethane Synthesis. *Green Chem.* **2014**, 16 (8), 3958–3970.
- (32) Gordobil, O.; Robles, E.; Egüés, I.; Labidi, J. Lignin-Ester Derivatives as Novel Thermoplastic Materials. *RSC Adv.* **2016**, 6 (90), 86909–86917.

- (33) Koivu, K. A. Y.; Sadeghifar, H.; Nousiainen, P. A.; Argyropoulos, D. S.; Sipilä, J. Effect of Fatty Acid Esterification on the Thermal Properties of Softwood Kraft Lignin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4 (10), 5238–5247.
- (34) Cachet, N.; Camy, S.; Benjelloun-Mlayah, B.; Condoret, J.-S.; Delmas, M. Esterification of Organosolv Lignin under Supercritical Conditions. *Ind. Crops Prod.* **2014**, 58, 287–297.
- (35) Thielemans, W.; Wool, R. P. Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling. *Biomacromolecules* **2005**, 6 (4), 1895–1905.
- (36) Monteil-Rivera, F.; Paquet, L. Solvent-Free Catalyst-Free Microwave-Assisted Acylation of Lignin. *Ind. Crops Prod.* **2015**, 65, 446–453.
- (37) Glasser, W. G.; Jain, R. K. Lignin Derivatives. I. Alkanoates. *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood* **1993**, 47 (3), 225–233.
- (38) Teramoto, Y.; Lee, S.-H.; Endo, T. Phase Structure and Mechanical Property of Blends of Organosolv Lignin Alkyl Esters with Poly(ϵ -Caprolactone). *Polym. J.* **2009**, 41 (3), 219–227.
- (39) Fox, S. C.; McDonald, A. G. Chemical and Thermal Characterization of Three Industrial Lignins and Their Corresponding Esters. *BioResources* **2010**, 5 (2), 990–1009.
- (40) Dehne, L.; Vila Babarro, C.; Saake, B.; Schwarz, K. U. Influence of Lignin Source and Esterification on Properties of Lignin-Polyethylene Blends. *Ind. Crops Prod.* **2016**, 86, 320–328.
- (41) Ding, R.; Wu, H.; Thunga, M.; Bowler, N.; Kessler, M. R. Processing and Characterization of Low-Cost Electrospun Carbon Fibers from Organosolv Lignin/Polyacrylonitrile Blends. *Carbon* **2016**, 100, 126–136.
- (42) Vila, C.; Santos, V.; Saake, B.; Parajó, J. C. Manufacture, Characterization, and Properties of Poly-(Lactic Acid) and Its Blends with Esterified Pine Lignin. *BioResources* **2016**, 11 (2), 5322–5332.
- (43) Dehne, L.; Vila, C.; Saake, B.; Schwarz, K. U. Esterification of Kraft Lignin as a Method to Improve Structural and Mechanical Properties of Lignin-Polyethylene Blends: ARTICLE. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (11).
- (44) Luo, S.; Cao, J.; McDonald, A. G. Esterification of Industrial Lignin and Its Effect on the Resulting Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) or Polypropylene Blends. *Ind. Crops Prod.* **2017**, 97, 281–291.
- (45) Xiao, B.; Sun, X. F.; Sun, R. The Chemical Modification of Lignins with Succinic Anhydride in Aqueous Systems. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 71 (2), 223–231.
- (46) Sailaja, R. R. N.; Deepthi, M. V. Mechanical and Thermal Properties of Compatibilized Composites of Polyethylene and Esterified Lignin. *Mater. Des.* **2010**, 31 (9), 4369–4379.
- (47) Maldhure, A. V.; Chaudhari, A. R.; Ekhe, J. D. Thermal and Structural Studies of Polypropylene Blended with Esterified Industrial Waste Lignin. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, 103 (2), 625–632.
- (48) Chen, Y.; Stark, N. M.; Cai, Z.; Frihart, C. R.; Lorenz, L. F.; Ibach, R. E. Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties. *BioResources* **2014**, 9 (3), 5488–5500.
- (49) Scarica, C.; Suriano, R.; Levi, M.; Turri, S.; Griffini, G. Lignin Functionalized with Succinic Anhydride as Building Block for Biobased Thermosetting Polyester Coatings. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6 (3), 3392–3401.

- (50) Nimz, H. Organosolv Pulping with Chloroethanol. *Holzforschung* **1986**, 40 (Suppl.), 125–132.
- (51) Saberikhah, E.; Rovshandeh, J. M.; Rezayati-Charani, P. Organosolv Pulping of Wheat Straw by Glycerol. 9.
- (52) Bauer, S.; Sorek, H.; Mitchell, V. D.; Ibáñez, A. B.; Wemmer, D. E. Characterization of Miscanthus Giganteus Lignin Isolated by Ethanol Organosolv Process under Reflux Condition. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, 60 (33), 8203–8212.
- (53) Saberikhah, E.; Mohammadi-Rovshandeh, J.; Mamaghani, M. Spectroscopic Comparison of Organosolv Lignins Isolated from Wheat Straw. 10.
- (54) Jasiukaitytė-Grojzdek, E.; Kunaver, M.; Crestini, C. Lignin Structural Changes During Liquefaction in Acidified Ethylene Glycol. *J. Wood Chem. Technol.* **2012**, 32 (4), 342–360.
- (55) Glasser, W. G.; Barnett, C. A.; Rials, T. G.; Saraf, V. P. Engineering Plastics from Lignin II. Characterization of Hydroxyalkyl Lignin Derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29 (5), 1815–1830.
- (56) Kelley, S. S.; Glasser, W. G.; Ward, T. C. Engineering Plastics from Lignin XIV. Characterization of Chain-Extended Hydroxypropyl Lignins. *J. Wood Chem. Technol.* **1988**, 8 (3), 341–359.
- (57) Nadji, H.; Bruzzèse, C.; Belgacem, M. N.; Benaboura, A.; Gandini, A. Oxypropylation of Lignins and Preparation of Rigid Polyurethane Foams from the Ensuing Polyols. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290 (10), 1009–1016.
- (58) Cateto, C. A.; Barreiro, M. F.; Rodrigues, A. E.; Belgacem, M. N. Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (5), 2583–2589.
- (59) Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; et al. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* **2014**, 344 (6185), 1246843.
- (60) Lee, Y.; Park, C.-H.; Lee, E. Y. Chemical Modification of Methanol-Insoluble Kraft Lignin Using Oxypropylation Under Mild Conditions for the Preparation of Bio-Polyester. *J. Wood Chem. Technol.* **2017**, 37 (5), 334–342.
- (61) Jablonskis, A.; Arshanitsa, A.; Arnautov, A.; Telysheva, G.; Evtuguin, D. Evaluation of Ligno Boost™ Softwood Kraft Lignin Epoxidation as an Approach for Its Application in Cured Epoxy Resins. *Ind. Crops Prod.* **2018**, 112, 225–235.
- (62) Mansouri, N. E. E.; Yuan, Q.; Huang, F. Synthesis and Characterization of Kraft Lignin-Based Epoxy Resins. *BioResources* **2011**, 6 (3), 2492–2503.
- (63) Kai, D.; Ren, W.; Tian, L.; Chee, P. L.; Liu, Y.; Ramakrishna, S.; Loh, X. J. Engineering Poly(Lactide)–Lignin Nanofibers with Antioxidant Activity for Biomedical Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4 (10), 5268–5276.
- (64) Ren, W.; Pan, X.; Wang, G.; Cheng, W.; Liu, Y. Dodecylated Lignin-g-PLA for Effective Toughening of PLA. *Green Chem.* **2016**, 18 (18), 5008–5014.
- (65) Matsushita, Y.; Inomata, T.; Takagi, Y.; Hasegawa, T.; Fukushima, K. Conversion of Sulfuric Acid Lignin Generated during Bioethanol Production from Lignocellulosic Materials into Polyesters with ϵ -Caprolactone. *J. Wood Sci.* **2011**, 57 (3), 214–218.

- (66) Capanema, E. A.; Balakshin, M. Y.; Chen, C.-L.; Gratzl, J. S.; Gracz, H. Structural Analysis of Residual and Technical Lignins by ^1H - ^{13}C Correlation 2D NMR-Spectroscopy. *Holzforschung* **2005**, 55 (3), 302–308.
- (67) Shiming, L. Cleavage of Arylglycerol β -Aryl Ethers under Neutral and Acid Conditions. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2000**, 15, 292–299.
- (68) Cui, C.; Sadeghifar, H.; Sen, S.; Argyropoulos, D. S. Toward Thermoplastic Lignin Polymers; Part II: Thermal & Polymer Characteristics of Kraft Lignin & Derivatives. *BioResources* **2013**, 8 (1).
- (69) Li, S.; Lundquist, K. Acid Reactions of Lignin Models of β -5 Type. *Holzforschung* **2005**, 53 (1), 39–42.

Chapitre III - Synthèse de lignine greffée poly(ϵ -caprolactone)

III.1. Introduction	121
III.2. Généralités sur la synthèse de la poly(ϵ-caprolactone)	122
III.3. Résultats et discussion	124
III.3.1. Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone	124
III.3.1.1. Amorçage par la lignine	124
III.3.1.2. Amorçage par les molécules modèles de la lignine	140
III.3.2. Synthèse de copolyester lignine-poly(ϵ -caprolactone) par greffage convergent	158
III.3.2.1. Synthèse en deux étapes	158
III.3.2.2. Synthèse en une seule étape - « one-pot synthesis »	166
III.3.2.3. Conclusion	169
III.4. Conclusion	170
III.5. Partie expérimentale	171
III.5.1. Produits chimiques	171
III.5.2. Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone	171
III.5.2.1. Amorçage par la lignine	171
III.5.2.2. Amorçage par les molécules modèles de la lignine	174
III.5.3. Synthèse de système lignine-poly(ϵ -caprolactone) par greffage convergent	176
III.5.3.1. Synthèse en deux étapes	176
III.5.3.2. Synthèse en une seule étape, « one-pot synthesis »	177
III.5.4. Méthodes analytiques	178
III.5.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire	178
III.5.4.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique	178
III.5.4.3. Analyse thermogravimétrique	179
III.5.4.5. Analyse thermique différentielle	179
III.5.4.6. Spectrométrie de masse MALDI-TOF	179
III.6. Annexes	180
III.7. Bibliographie	187

III.1. Introduction

L'un des axes de recherche pour valoriser la lignine consiste à élaborer des copolyesters de structure en étoile dont la lignine est le cœur. Ses fonctions hydroxy libres sont alors utilisées pour amorcer des réactions de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters cycliques, tels l' ϵ -caprolactone (CL) ou le lactide (greffage divergent). Leur emploi comme points de greffage de polyester préformé a également été examiné (greffage convergent). Néanmoins, la majorité des études consacrées à ce sujet met en jeu des lignines techniques issues des procédés papetiers. Rares sont celles qui impliquent des lignines organosolubles, telle la BiolignineTM, présentant une structure moins dégradée. D'autre part, les copolyesters obtenus sont souvent peu caractérisés et l'efficacité du greffage peut être contestée.

Dans ce contexte, notre recherche s'est portée sur l'adaptation des différentes voies de greffage à la synthèse de copolyesters thermoplastiques techniques à valeur ajoutée composés de BiolignineTM et de poly(ϵ -caprolactone) (PCL). Ce polyester aliphatique présente comme avantages d'être biodégradable, biocompatible, et miscible avec une large gamme d'autres polymères.^{1,2} De plus, étant produit à grande échelle en tant que produit intermédiaire dans la synthèse d'acide adipique,³⁻⁵ l' ϵ -caprolactone se révèle être un monomère relativement peu onéreux comparé au lactide. En premier lieu, la ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par les fonctions hydroxy de la lignine a été testée dans différentes conditions. Dans un deuxième temps, un oligomère de PCL monofonctionnalisé en chlorure d'acide a été synthétisé puis greffé sur la lignine modifiée par le triéthylène glycol (L_p-1-TEG ou L_p-2-TEG). Par ces méthodes, le contrôle de la taille des greffons PCL et de la quantité de lignine incorporée dans les copolymères est escompté. L'obtention de matériaux à propriétés améliorées comparées à celles de PCL est recherchée. D'autre part, un intérêt particulier a été porté sur la caractérisation structurale des copolyesters obtenus de manière à évaluer l'efficacité de chacune des expériences réalisées.

III.2. Généralités sur la synthèse de la poly(ϵ -caprolactone)

La PCL peut être synthétisée soit par polycondensation de l'acide 6-hydroxycaproïque (Schéma III.1A), soit par ROP de l' ϵ -caprolactone (Schéma III.1B).^{1,2} De manière générale, la polycondensation de l'acide 6-hydroxycaproïque est peu utilisée car elle est limitée par une cinétique relativement lente et conduit à des oligomères ou des polymères de faibles masses molaires. La ROP de l' ϵ -caprolactone est considérée comme étant la meilleure voie de synthèse de PCL de structure contrôlée.^{1,2} Les réactions peuvent être réalisées en masse ou en solution à différentes températures selon le catalyseur employé. Trois systèmes catalytiques se distinguent : les sels ou les alkoxydes métalliques, les bases fortes organiques ou acides inorganiques et les systèmes enzymatiques biologiques. Les catalyseurs les plus utilisés sont les dérivés de métaux présentant des propriétés d'acides de Lewis comme l'aluminium, l'étain, le titane ou le zinc. En particulier, le 2-éthylhexanoate d'étain, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ et usuellement nommé octanoate d'étain, est souvent choisi pour son efficacité, sa disponibilité commerciale, son faible coût et sa facilité d'utilisation. Son mécanisme d'action est de type coordination-insertion (Schéma III.2).⁶ L'octanoate d'étain n'amorce pas lui-même la polymérisation. L'ajout d'un dérivé nucléophile, généralement un alcool (noté ROH), est nécessaire et conduit par échange de ligands aux mono et dialkoxyde d'étain correspondants (Schéma III.2A, III.2B). La polymérisation est amorcée par la coordination d'une molécule d' ϵ -caprolactone sur l'une de ces espèces actives. Il s'en suit l'insertion du premier motif monomère au niveau de leur liaison métal-oxygène (Schéma III.2C). La répétition de ce processus (étape de propagation) permet l'extension des chaînes de PCL (Schéma III.2D). Des équilibres rapides d'échange d'hydrogène entre les alkoxydes d'étain et les espèces porteuses de protons (H_2O , ROH, RCOOH) entraînent la libération de chaînes dormantes (Schéma III.2E).

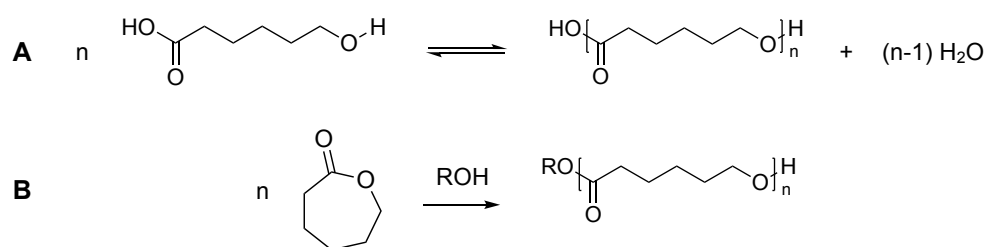


Schéma III.1. Synthèse de PCL (A) par polycondensation de l'acide 6-hydroxycaproïque ou (B) par ROP de l' ϵ -caprolactone

Kowalski et al.⁷ montrent que la réaction réalisée en absence d'alcool est amorcée par des impuretés hydroxylées ou par des traces d'eau résiduelle contenues dans l'octanoate d'étain. Une étape de distillation préalable peut permettre de réduire leur concentration. Dans le cas d'amorçage par l'eau, des macromolécules difonctionnelles sont obtenues, présentant une extrémité alcool aliphatique primaire et une extrémité acide. En absence de composé nucléophile, la polymérisation n'est pas contrôlée. Le choix du rapport molaire entre l' ϵ -caprolactone et l'amorceur permet de définir le degré de polymérisation moyen en nombre des macromolécules formées, et la structure de l'amorceur détermine la nature de leurs extrémités.

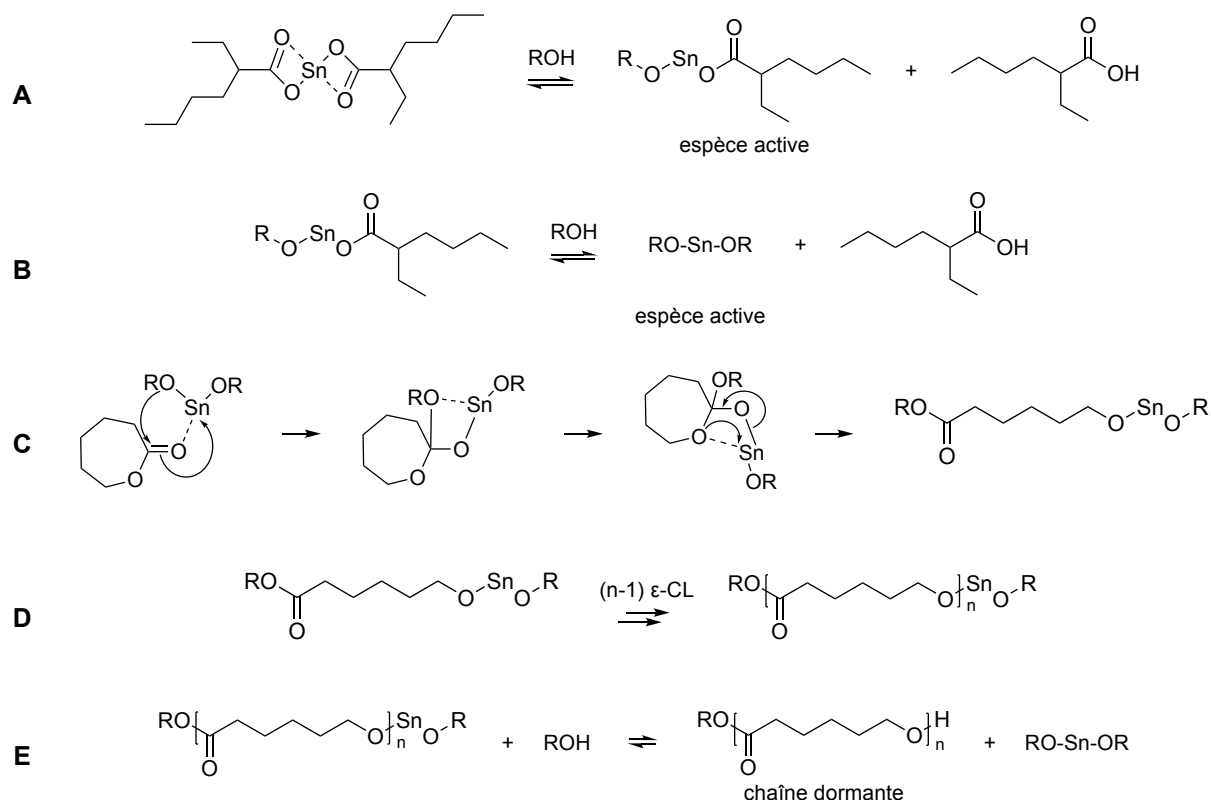


Schéma III.2. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par un alcool (ROH) et catalysée par l'octanoate d'étain. Mécanisme selon Storey et al.⁶

D'autre part, des réactions secondaires de transestérification intra- et inter-moléculaires peuvent avoir lieu à haute température (supérieure à 100°C), en particulier lorsque le catalyseur utilisé est l'octanoate d'étain.⁶⁻⁹ Elles conduisent à la formation de macromolécules cycliques (Schéma III.3A, on parle alors de « backbiting »), ainsi qu'à des réarrangements aléatoires de chaînes (Schéma III.3B). Ces deux phénomènes induisent une augmentation de la dispersité et la perte du contrôle de la polymérisation.

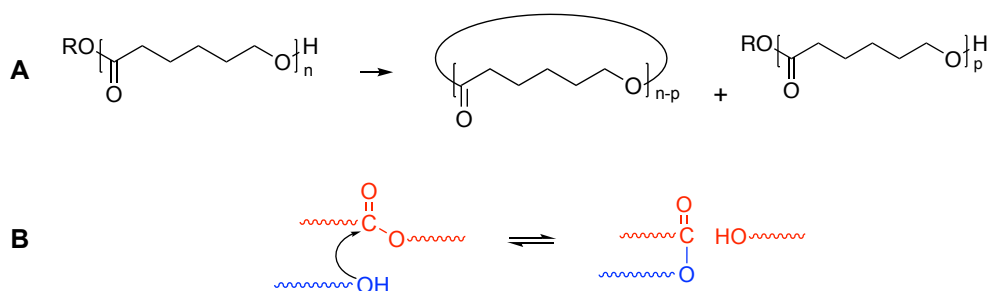


Schéma III.3. Transestérification (A) intra- et (B) inter-moléculaire

Enfin, quelques auteurs se sont intéressés à la synthèse d'oligomères de PCL amorcée non pas par un alcool, mais par un monoacide aliphatique (octanoïque, laurique ou caprique) (Schéma III.4).¹⁰⁻¹⁵ La polymérisation s'effectue en masse, à température élevée comprise entre 170 et 230°C, en absence ou en présence de catalyseur, tel le tétrabutoxyde de titane ou l'acide camphre-sulfonique. A l'instar de l'amorçage par un alcool, le choix de l'amorceur détermine la nature des

extrémités des chaînes formées, et son rapport molaire avec l' ϵ -caprolactone conditionne leur taille. Les polymères obtenus portent une extrémité acide qui pourrait être mise à profit dans la synthèse de système lignine-PCL par greffage convergent.

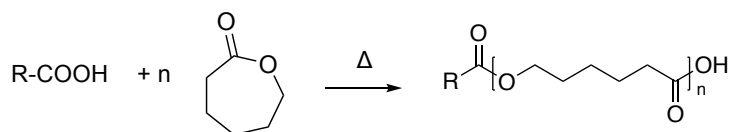


Schéma III.4. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par un monoacide aliphatique (R-COOH)

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone

III.3.1.1. Amorçage par la lignine

Des essais de ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par les fonctions hydroxy de la lignine purifiée et des lignines modifiées chimiquement ont été entrepris (Schéma III.5). L'ensemble des conditions opératoires utilisées est résumé dans le Tableau III.1 (expériences numérotées de 1 à 12) et détaillé en partie expérimentale (III.5.2.1. page 171). La plupart des réactions ont été conduites en masse à 150°C pendant 4h en présence de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (0,2 % en masse). Seule l'une d'entre elles a été réalisée à 100°C (expérience n°2, Tableau III.1). Parallèlement, d'autres tests ont également été menés, en masse à 80°C pendant 4h ou en solution dans le dichlorométhane à 40°C ou à température ambiante pendant 10 à 48h, catalysés par le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD, 3% en masse). Pour l'ensemble des copolymérisations décrites, un rapport massique CL/lignine de 80/20 a été choisi. Celui-ci correspond à un rapport molaire $r_{\text{CL/OH}}$ entre l' ϵ -caprolactone et les fonctions hydroxy aliphatiques de la lignine variant de 10 à 50 selon le type de lignine utilisé. Dans ces conditions, la teneur en lignine dans les copolyesters ciblés est non négligeable et les mélanges sont homogènes et agitables.

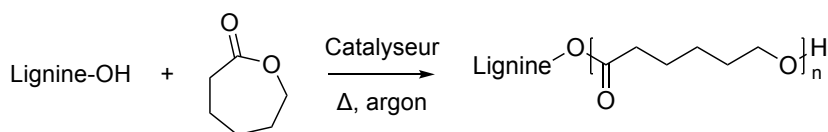


Schéma III.5. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par les fonctions hydroxy de la lignine

Pour toutes les expériences réalisées en masse, l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel a été observée au bout d'un temps de réaction noté « t_{gel} » compris entre 45 minutes et 3,5 heures. En fin de réaction, des tests de solubilité ont été réalisés sur chacun des produits obtenus (partie expérimentale, III.5.2.1., page 171). Pour ce faire, des échantillons ont été prélevés et mis en solution dans le DMSO ou le chloroforme à une concentration de 10 mg/mL. Dans le DMSO, l' ϵ -caprolactone, l'homopolymère de PCL et la majorité des lignines utilisées comme macroamorceurs sont solubles (exceptées les lignines modifiées par le 1-bromotétradécane, L_p -4- C_{13}CH_3 et L_p -2-TEG-

$C_{13}CH_3$). Dans le chloroforme, seuls l' ϵ -caprolactone, l'homopolymère de PCL et les lignines L_p -4- $C_{13}CH_3$ et L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$ se solubilisent. Compte tenu du pourcentage massique en ϵ -caprolactone introduit initialement, un taux de solubilisation d'au moins 80 % des produits de réaction obtenus est escompté, tant dans le DMSO que dans le chloroforme et quel que soit l'avancement de la réaction. En premier lieu, la solubilité des échantillons a été déterminée visuellement selon la coloration (la lignine étant une poudre marron foncé) et l'homogénéité des solutions obtenues (Figure III.1). Dans le chloroforme, la coloration permet en plus de pré-évaluer l'efficacité de la réaction, une solution colorée contenant nécessairement davantage de lignine greffée PCL qu'une solution claire (sauf lorsque la lignine employée comme macroamorceur y est soluble). Le pourcentage massique de la partie soluble peut être estimé après filtration des composés insolubles et évaporation du solvant. Entre deux prélèvements, une erreur d'environ $\pm 10\%$ est généralement observée et attribuée à l'hétérogénéité des matériaux obtenus. Cette fraction soluble est ensuite analysée par RMN 1H dans $CDCl_3$ afin d'estimer la « conversion » en monomère, notée $p_{CL(sol)}$, et le degré de polymérisation moyen en nombre expérimental ($X_{n,RMN}$) des chaînes de PCL formées. Il est à noter que la conversion $p_{CL(sol)}$ ne rend compte uniquement que des unités CL incorporées dans les chaînes de PCL synthétisées par rapport à l'ensemble de ces unités présentes dans la fraction soluble dans le chloroforme. En d'autres termes, cette valeur n'est en aucun cas représentative de la conversion en monomère réelle (p_{CL}) de la polymérisation. Des analyses complémentaires par spectrométrie MALDI-TOF ont également été réalisées.



Figure III.1. Exemple de solubilité dans le DMSO des matériaux obtenus par ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par la lignine. De gauche à droite, du moins soluble (-) au plus soluble (+).

Tableau III.1. Essais de ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par la lignine

n°	Type de lignine (macroamorceur)	Catalyseur		Solvant	T (°C)	t (h)	$r_{\text{CL/OH}}^b$	t_{gel}^c (h)	DMSO		CHCl ₃		p_{CL}^g (%) ^g
		Type	%(m) ^a						solubilité visuelle ^d	solubilité visuelle ^d	fraction soluble (%)	$X_{n,\text{RMN}}^e$	p_{CL}^f (sol) (%) ^f
1	L _p -2	Sn(Oct) ₂	0,2	-	150	4	17,4	0,75	-	-	41-37	6,4-5,5	83-96
2	L _p -2	Sn(Oct) ₂	0,2	-	100	4	17,0	2,0	+	-	69-81	0	0
3	L _p -2	-	-	-	150	4	17,5	2,25	-/+	-/+	60	10,7	96
4	L _p -1-C ₃ OH	Sn(Oct) ₂	0,2	-	150	4	11,1	1,5	-	-	46-38	9,2-8,3	96,5-98,5
5	L _p -2-TEG	Sn(Oct) ₂	0,2	-	150	4	15,3	3,0	-/+	-/+	53-90	nd	74-91
6	L _p -2-TEG	-	-	-	150	4	15,1	3,0	-/+	-/+	51-63	nd	93-89
7	L _p -4-C ₁₃ CH ₃	Sn(Oct) ₂	0,2	-	150	4	40,8	2,0	-	-/+	57-66	nd	92-97
8	L _p -1-C ₃ OH-TEG	Sn(Oct) ₂	0,2	-	150	4	11,0	0,75	-	-	50-52	nd	75-94
9	L _p -2-TEG-C ₁₃ CH ₃	Sn(Oct) ₂	0,2	-	150	4	49,2	3,5	-	-/+	86-77	nd	84-96
10	L _p -2-TEG	TBD	3	-	80	4	15,0	1,0	-/+	-	45-60	nd	96
11	L _p -2-TEG-C ₁₃ CH ₃	TBD	3	CH ₂ Cl ₂ anhydre	TA	48	50,0	-	+	+	100	nd	30
12	L _p -2-TEG-C ₁₃ CH ₃	TBD	3	CH ₂ Cl ₂ anhydre	40	10	50,0	-	-	-/+	80	nd	97

^a% massique par rapport aux masses de lignine et d' ϵ -caprolactone, ^brapport molaire entre l' ϵ -caprolactone et les fonctions hydroxy aliphatiques de la lignine, ^ctemps au bout duquel l'agitation du mélange réactionnel devient difficile, ^dtests à 10 mg/mL : (-) insoluble, (-/+) partiellement soluble, gonflé ou dispersé, (+) soluble, ^edegré de polymérisation moyen en nombre (calculé par RMN ¹H), ^fconversion en monomère dans la fraction soluble dans le chloroforme (calculée par RMN ¹H), ^gconversion en monomère réelle après 4h de réaction, nd : non déterminé.

III.3.1.1.1. Amorçage par la lignine purifiée

Dans un premier temps, la réaction entre la lignine purifiée L_p-2 et l' ϵ -caprolactone a été conduite en masse à 150°C en présence de Sn(Oct)₂ avec un rapport molaire $r_{CL/OH}$ d'environ 17 (Tableau III.1, expérience n°1). Après 45 minutes d'agitation, la viscosité du milieu réactionnel a fortement augmenté. A l'issue de la réaction, un produit gélatineux, collant et relativement hétérogène est obtenu. Visuellement, sa solubilité dans les solvants testés semble faible, toutefois estimée à 40% dans le chloroforme, valeur deux fois inférieure au minimum attendu. L'analyse RMN ¹H de la fraction soluble dans chloroforme est présentée en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Entre 3,5 et 4 ppm, le massif attribué à la résonance des protons portés par les chaînes latérales de la lignine, ainsi que par les groupements méthoxy de ses unités aromatiques G et S n'est pas observé. La formation de PCL libre, c'est à dire non greffée à la lignine, amorcée par les traces d'eau résiduelles présentes au sein du milieu réactionnel est confirmée par la résonance des protons méthyléniques en alpha des extrémités acide et alcool respectivement à 2,36 (2') et 3,64 ppm (6'). Les signaux numérotés **2** (2,30 ppm) et **6** (4,06 ppm) sont attribués aux méthylènes en alpha des fonctions ester. Des unités CL non réagies sont également visibles en particulier par la résonance des protons méthyléniques en alpha de l'ester cyclique (**2CL** et **6CL**, respectivement à 2,64 et 4,22 ppm). A partir de ce spectre, la conversion $p_{CL(sol)}$ et $X_{n,RMN}$ sont estimés grâce aux relations suivantes :

$$p_{CL(sol)} = \frac{I_2 + I_{2'}}{I_2 + I_{2'} + I_{2CL}} * 100 = \frac{I_6 + I_{6'}}{I_6 + I_{6'} + I_{6CL}} * 100, \text{ et } X_{n,RMN} = \frac{I_6}{I_{6'}} + 1$$

(où I_x correspond à l'intégration du signal relatif au méthylène numéroté x)

La conversion $p_{CL(sol)}$ est évaluée entre 83 et 96% selon le prélèvement réalisé. A partir de ces valeurs et considérant (i) la teneur massique initiale en ϵ -caprolactone (80%), (ii) l'absence de lignine dans la fraction soluble et (iii) le pourcentage massique de cette fraction (environ 40%), il alors est possible d'estimer que 50% des unités CL introduites initialement dans le milieu réactionnel ont été greffées à la lignine et sont présentes dans la fraction insoluble dans le chloroforme. Par conséquent, la conversion p_{CL} peut être évaluée entre 91,5 et 98% selon l'échantillon prélevé. D'autre part, $X_{n,RMN}$ est 3 fois inférieur à la valeur théorique attendue si les sites d'amorçage avaient été les fonctions hydroxy aliphatiques de la lignine. Cela confirme bien la présence d'eau en quantité non négligeable dans le milieu réactionnel provenant à la fois de la lignine et du catalyseur.

L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure III.3) de la fraction soluble dans le chloroforme montre la présence de deux populations de macromolécules. La première (population 1, Tableau III.2) est relative aux chaînes de PCL libres amorcées par l'eau et cationisées par un adduit sodium Na⁺. L'échange du proton porté par l'extrémité carboxy avec un atome de sodium conduit à la seconde population (population 2, Tableau III.2). Au sein d'une même population, l'écart entre deux pics correspond à une unité CL (+ 114,07 Th). Entre les deux populations, une différence de +22 Th est observée.

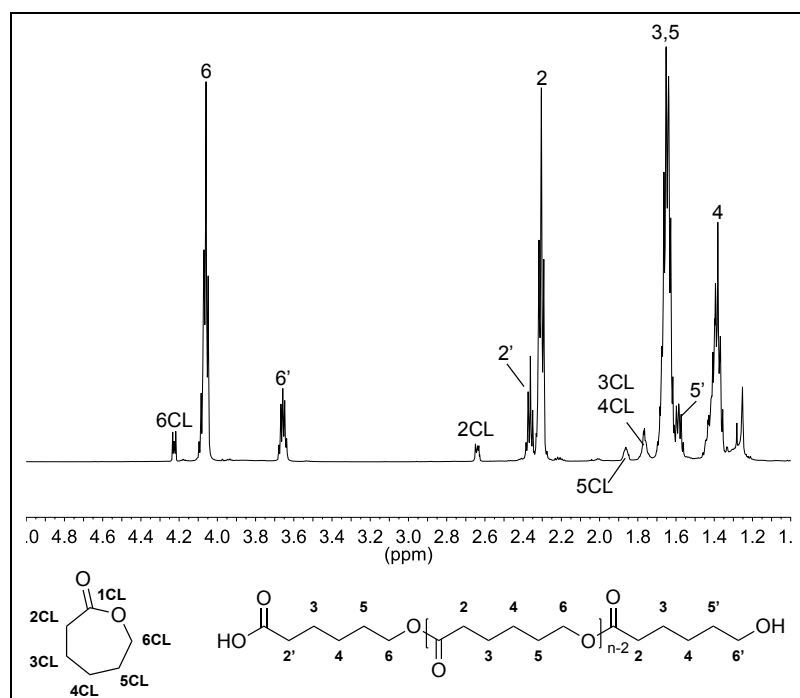


Figure III.2. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-2 (expérience n°1). Spectre RMN ^1H de la fraction soluble dans le chloroforme (600 MHz, CDCl_3)

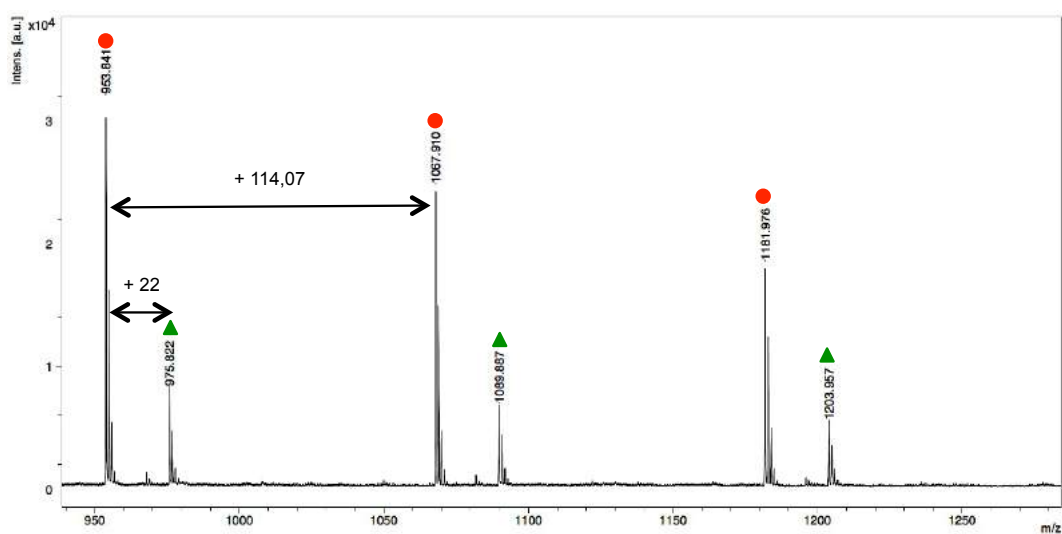


Figure III.3. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-2 (expérience n°1). Analyse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (THF, matrice : DHB, sel : NaI).

Tableau III.2. Structures et rapports m/z théoriques des macromolécules ionisées formées (expérience n°1).

Population	Structure	m/z (Th)		
		$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$
1 (●)	$\text{Na, HO} \left[\text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \right]_n \text{H}$	953,56	1067,63	1181,70
2 (▲)	$\text{Na, NaO} \left[\text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \right]_n \text{H}$	975,55	1089,62	1203,69

D'autre part, la stabilité de L_p-2 a été testée dans le DMSO à 150°C (lignine/DMSO 9/91 m/m) en absence de monomère et d'octanoate d'étain (expérience n°13, Tableau III.19, page 173). Après 4h d'agitation, aucune réticulation du système n'est observée. L'ajout de catalyseur (1% en masse par rapport à la lignine) n'entraîne pas non plus de réactions secondaires après 4h supplémentaires. La lignine est donc stable à 150°C, et si une réaction a eu lieu entre ses fonctions hydroxy et carboxy, celle-ci ne permet pas la gélification du système. La gélification du système n'a donc lieu qu'à haute température en présence d' ϵ -caprolactone impliquant uniquement les extrémités OH des greffons PCL et les fonctions carboxy de la lignine.

Parallèlement, la polymérisation a été menée en absence de catalyseur (Tableau III.1, expérience n°3) de manière à évaluer l'efficacité de ce dernier dans les conditions de réaction utilisées. Après 4h de réaction à 150°C, le produit résultant est très peu soluble dans le DMSO et son taux de solubilisation dans le chloroforme est estimé à 60%. Les spectres RMN ¹H et MALDI-TOF de la partie soluble dans le chloroforme (annexe, Figure III.36 et Figure III.37, page 180) ont une allure identique à ceux obtenus dans les mêmes conditions en présence de catalyseur (expérience n°1). La similarité des résultats en absence ou en présence de catalyseur semble indiquer l'inhibition partielle de l'activité de celui-ci dans ces conditions de réaction. Des échanges de ligands avec la lignine pourraient en être la cause en formant des alkoxydes relativement stables (Schéma III.7).

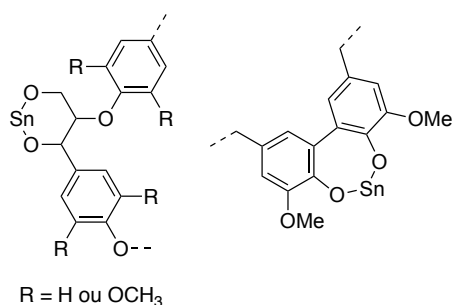


Schéma III.7. Structures hypothétiques d'alkoxydes d'étain formés à partir de liaisons β -O-4 (gauche) et 5-5 (droite) et d'octanoate d'étain

III.3.1.1.2. Amorçage par les lignines modifiées chimiquement

III.3.1.1.2.1. Amorçage par la lignine modifiée par le 3-chloro-1-propanol

De manière à minimiser l'estérification impliquant les fonctions carboxy de la lignine, la polymérisation a été amorcée par L_p-1-C₃OH dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour l'expérience n°1 (expérience n°4, Tableau III.1). Comparativement à L_p-2, cette lignine présente comme avantages une teneur en fonctions carboxy légèrement plus faible (0,40 contre 0,70 mmol/g) et une concentration en fonctions alcool aliphatiques plus élevée (3,10 mmol/g contre 2 mmol/g). Dans ce cas, l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel est observée après 1h30 de réaction. Après 4h, le produit résultant est insoluble dans le DMSO et se solubilise à hauteur de 40-45% dans le chloroforme. Les spectres RMN ¹H et MALDI-TOF de la partie soluble dans le chloroforme (annexe, Figure III.38 et Figure III.39, page 181) ont une allure très semblable à ceux

obtenus lors de l'expérience n°1 et la conversion $p_{CL(sol)}$ est évaluée entre 94 et 97%. L'emploi de L_p -1-C₃OH en tant que macroamorceur permet donc de ralentir le phénomène de condensation à l'origine de la gélification du système, sans pour autant l'éviter. L'utilisation d'une lignine à teneur en carboxy beaucoup plus faible, telle la lignine modifiée par le triéthylène glycol, a été ensuite testée.

III.3.1.1.2.2. Amorçage par la lignine modifiée par le triéthylène glycol

La réaction a été conduite en présence de L_p -2-TEG (expérience n°5, Tableau III.1). Cette lignine porte majoritairement des fonctions hydroxy, sa teneur en fonctions carboxy étant nettement réduite (0,15 mmol/g). De plus, sa structure est composée de courtes séquences polyéther à extrémités alcool aliphatiques primaires qui devraient favoriser sa solubilisation dans l' ϵ -caprolactone et faciliter l'amorçage de la réaction. Après 3h de réaction, la viscosité du milieu réactionnel est plus élevée. Le produit final est gélatineux et soluble dans le chloroforme à hauteur de 55 à 90% selon l'échantillon prélevé, ce qui montre l'hétérogénéité importante du matériau obtenu. Contrairement aux expériences précédentes, l'analyse RMN ¹H de la fraction soluble dans le chloroforme (Figure III.5) semble indiquer la présence de plusieurs types de macromolécules, des chaînes de PCL amorcées par l'eau ou par les fonctions hydroxy aliphatiques de la lignine. En effet, les massifs caractéristiques de la présence de fonctions carboxy (2,36 ppm) et hydroxy (3,65 ppm), et de groupes oxyméthylènes (3,65 et 3,69 ppm) sont particulièrement bien visibles sur le spectre. Dans la région aromatique, le large massif relatif aux unités H, G et S de la lignine est observé. La complexité du spectre ne permet pas d'estimer correctement $X_{n,RMN}$; seule la conversion $p_{CL(sol)}$ est évaluée entre 75 et 90% selon l'échantillon prélevé.

L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (Figure III.6) confirme l'amorçage de la polymérisation par l'eau (populations 1 et 2, Tableau III.3). L'existence de chaînes de PCL amorcées par du TEG libre est également notée (population 3, Tableau III.3). Celles-ci ne sont pas discernables par analyse RMN ¹H, leurs signaux caractéristiques étant confondus avec ceux des chaînes amorcées par la lignine. Les origines du TEG libre sont diverses. Il peut être présent dans l'échantillon L_p -2-TEG de départ, ou bien être le sous-produit de la réaction de transestérification inter-moléculaire entre deux macromolécules de lignine (Schéma III.8), cette dernière hypothèse pouvant conduire à la gélification du système.

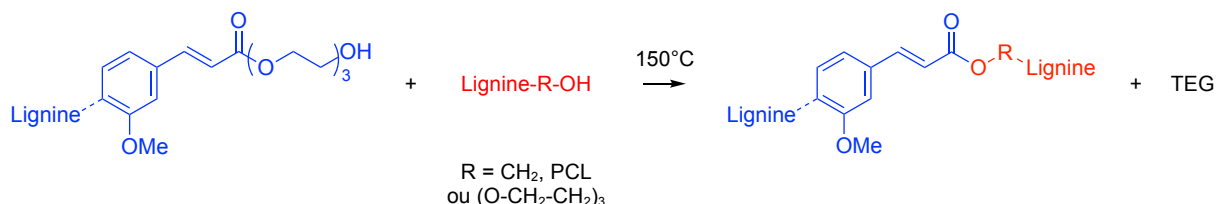


Schéma III.8. Transestérification inter-moléculaire entre deux macromolécules de lignine L_p -2-TEG à 150°C

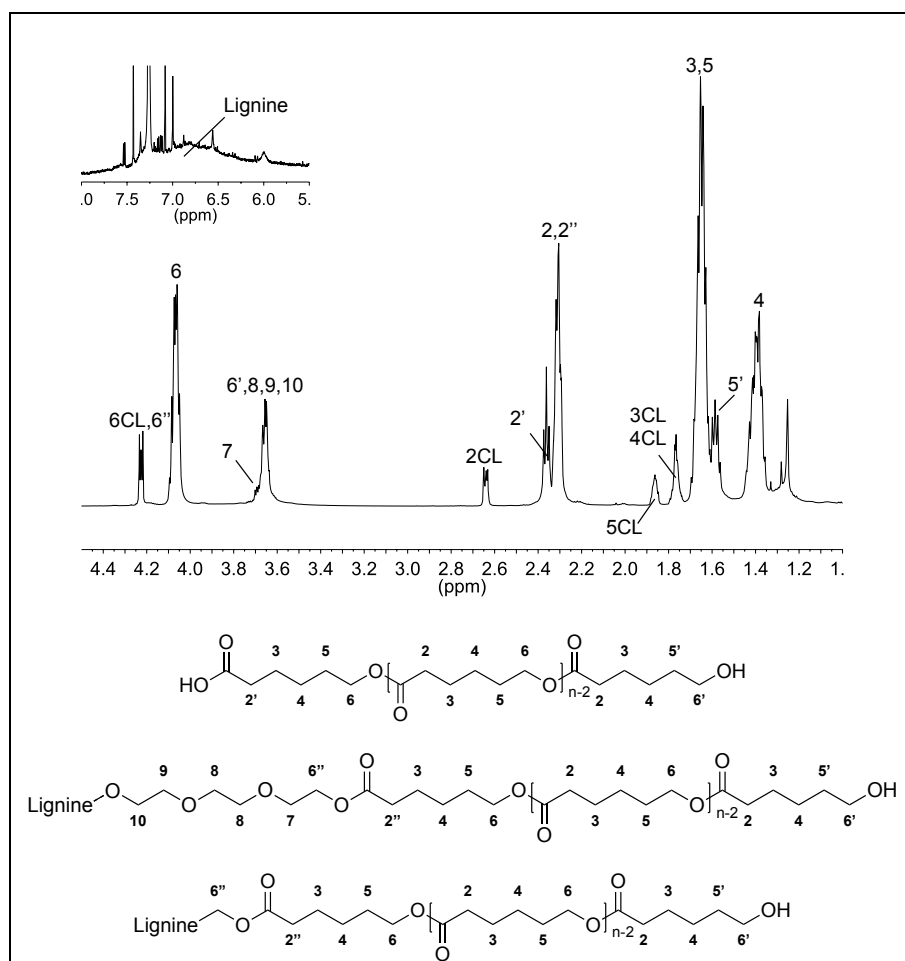


Figure III.5. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-2-TEG (expérience n°5). Spectre RMN ^1H de la fraction soluble dans le chloroforme (600 MHz, CDCl_3).

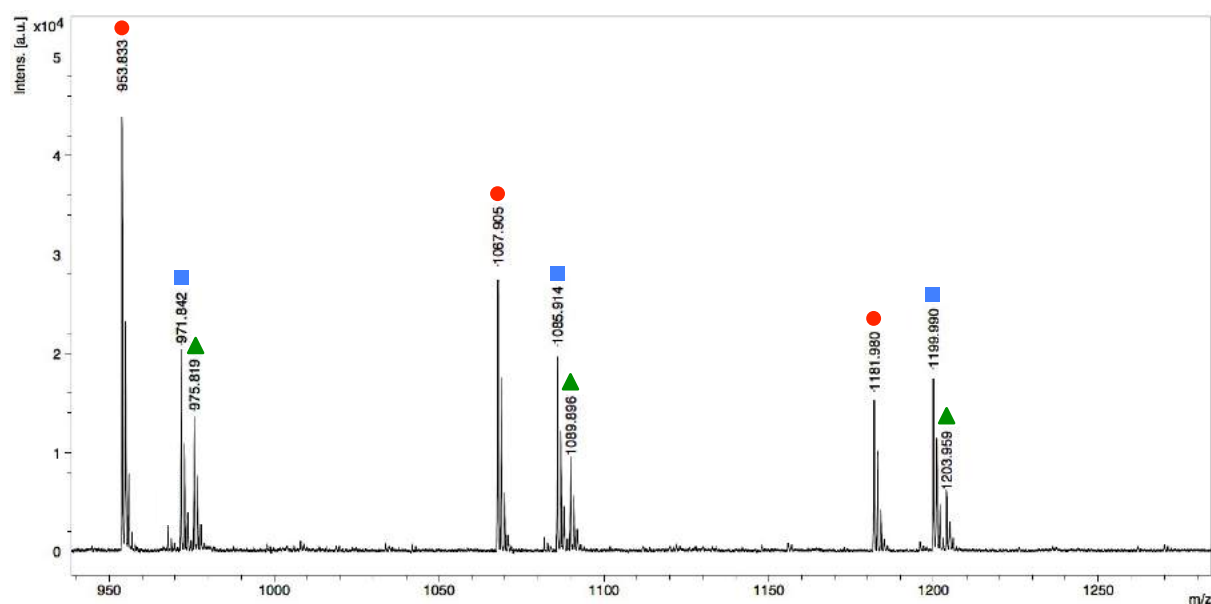


Figure III.6. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-2-TEG (expérience n°5). Analyse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (THF, matrice : DHB, sel : NaI).

Tableau III.3. Structures et rapports m/z théoriques des macromolécules ionisées formées (expérience n°5).

Population	Amorceur	Structure	m/z (Th)			
			n = 7	n = 8	n = 9	n = 10
1 (●)	H ₂ O	$\text{Na,HO} \left[\text{C}(=\text{O}) \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right]_n \text{H}^+$	-	953,56	1067,63	1181,70
2 (▲)	H ₂ O	$\text{Na,NaO} \left[\text{C}(=\text{O}) \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right]_n \text{H}^+$	-	975,55	1089,62	1203,69
3 (■)	TEG	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \left[\text{C}(=\text{O}) \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right]_n \text{H,Na}^+$	971,57	1085,64	1199,71	-

Dans le DMSO, le produit de réaction ne se solubilise que très peu et l'analyse RMN ¹H de la fraction soluble (annexe, Figure III.42, page 183) présente essentiellement des signaux de chaînes de PCL amorcées par l'eau.

Ainsi, l'emploi de L_p-2-TEG permet à nouveau de ralentir le phénomène de réticulation, sans pour autant l'empêcher. Une réaction semblable effectuée pendant 4h à 150°C en absence de catalyseur (expérience n°6, Tableau III.1) donne des résultats très similaires (annexe, Figure III.40 et Figure III.41, page 182). L'inhibition du catalyseur vis-à-vis de la polymérisation est à nouveau observée. Dans ces deux cas, des réactions d'interéchange de type hydroxy-ester entre les fonctions hydroxy et ester de la lignine sont à l'origine de la gélification du système. La mise en température de la lignine L_p-2-TEG seule à 150°C dans le DMSO (lignine/DMSO 9/91 m/m, expérience 14, Tableau III.19, page 173) ne conduit à aucune réaction secondaire et l'ajout d'octanoate d'étain (1% en masse par rapport à la lignine) n'entraîne pas non plus de réticulation après 4h supplémentaires. L_p-2-TEG est donc stable à haute température et la réaction de transestérification observée n'a lieu qu'à 150°C en présence d'unités CL. L'implication directe des fonctions hydroxy de la lignine dans ce phénomène de réticulation peut alors être écartée, seules les fonctions OH terminales des greffons PCL sont engagées.

Conformément à nos attentes, l'emploi des lignines doublement modifiées (L_p-1-C₃OH-TEG et L_p-2-TEG-C₁₃CH₃) comme macroamorceurs de la polymérisation (expériences n°8 et 9, Tableau III.1) conduit à des résultats tout à fait semblables à ceux obtenus lors des expériences n°5 et 6. Comparée à L_p-2-TEG, ces lignines présentent en plus des fonctions phénol partiellement masquées. Par conséquent, il semblerait que les fonctions hydroxy phénoliques n'influencent pas, ou très peu, la ROP de l' ϵ -caprolactone à 150°C catalysée par Sn(Oct)₂.

III.3.1.1.2.3. Amorçage par la lignine modifiée le par 1-bromotétradécane

Pour confirmer le phénomène de transestérification décrit ci-dessus, la polymérisation a été réalisée en présence de L_p-4-C₁₃CH₃ à 150°C pendant 4h et catalysée par Sn(Oct)₂ (expérience n°7, Tableau III.1). Dans la théorie, le phénomène d'interéchange hydroxy-ester devrait générer des

molécules de tétradécan-1-ol capables d'amorcer la ROP de l' ϵ -caprolactone (Schéma III.9). En fin de réaction, un système gélifié est obtenu. Le matériau résultant est insoluble dans le DMSO, et se solubilise à hauteur de 57 à 66% dans le chloroforme. Sur le spectre RMN ^1H de la partie soluble dans le chloroforme (Figure III.7), les signaux caractéristiques des chaînes de PCL amorcées par l'eau sont visibles (**2'** et **6'** respectivement à 2,36 et 3,65 ppm). Cependant, le rapport des intégrations $I_{6'}/I_{2'}$ est proche de deux indiquant la présence d'autres macromolécules, des chaînes de PCL amorcées par la lignine ou par le tétradécan-1-ol précédemment cité. Un agrandissement du spectre permet de déceler le massif attribué aux chaînes latérales des lignines (3 - 4,5 ppm) ainsi que celui correspond à ses unités aromatiques (6 - 8 ppm).

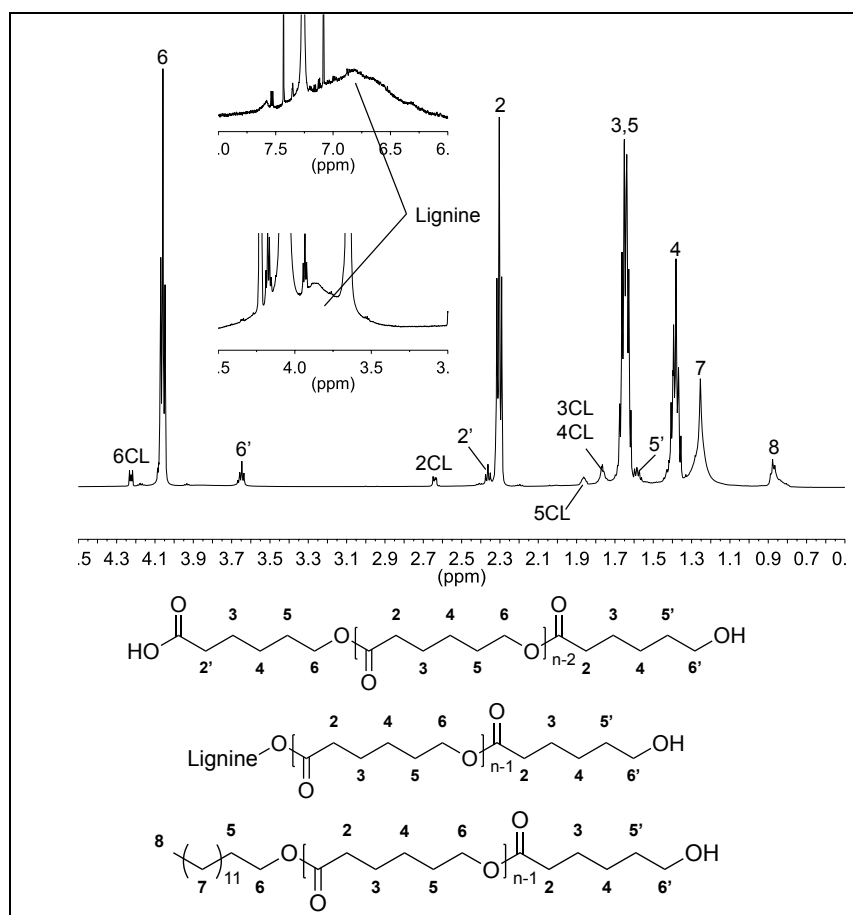


Figure III.7. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par $\text{L}_p\text{-4-C}_{13}\text{CH}_3$ (expérience n°7). Spectre RMN ^1H de la fraction soluble dans le chloroforme (600 MHz, CDCl_3).

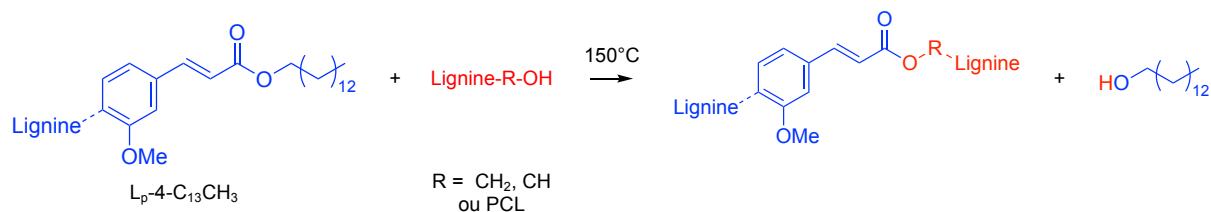


Schéma III.9. Transestérification inter-moléculaire entre deux macromolécules de lignine $\text{L}_p\text{-4-C}_{13}\text{CH}_3$ à 150°C

Comme attendu, l'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure III.8) de la fraction soluble dans le chloroforme permet de mettre en évidence le phénomène de transestérification de type hydroxy-ester évoqué ci-dessus. Le spectre obtenu révèle la présence de chaînes de PCL amorcées par l'eau (populations 1 et 2, Tableau III.4) ou par le tétradécane-1-ol (population 3, Tableau III.4). L'existence de macromolécules cycliques issues de réactions de transestérification intramoléculaires est également observée (population 4, Tableau III.4).

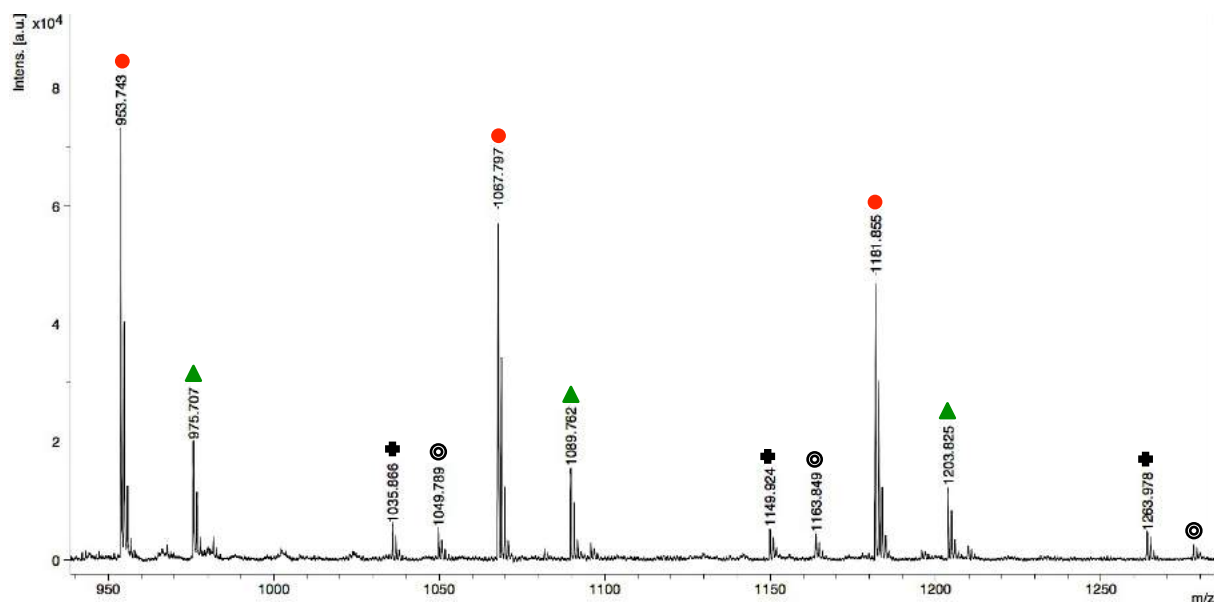


Figure III.8. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_P -4- $C_{13}CH_3$ (expérience n°7). Analyse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (THF, matrice : DHB, sel : NaI).

Tableau III.4. Structures et rapports m/z théoriques des macromolécules ionisées formées (expérience n°7).

Population	Amorceur	Structure	m/z (Th)				
			$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	$n = 10$	$n = 11$
1 (●)	H_2O	$Na, HO-C(=O)-(CH_2)_6-OH_n^+$	-	953,56	1067,63	1181,70	-
2 (▲)	H_2O	$Na, NaO-C(=O)-(CH_2)_6-OH_n^+$	-	975,55	1089,62	1203,69	-
3 (✱)	$CH_3-(CH_2)_{13}-OH$	$(CH_2)_{13}-O-C(=O)-(CH_2)_6-OH_n^+, Na^+$	1035,71	1149,78	1263,85	-	-
4 (⊙)	-	$C(=O)-(CH_2)_6-O-C(=O)-(CH_2)_6-OH_n^+, Na^+$	-	-	1049,62	1163,69	1277,76

III.3.1.1.2.4. Essais de polymérisations catalysées par le TBD

De manière à éviter les problèmes de réticulation observés précédemment, la polymérisation a été réalisée en masse à 80°C et en solution dans le dichlorométhane à température ambiante et à 40°C, en présence d'un catalyseur adapté : le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD, 3% en masse). Cette base organique azotée conduit à un mécanisme de polymérisation de type coordination-insertion (Schéma III.10).¹

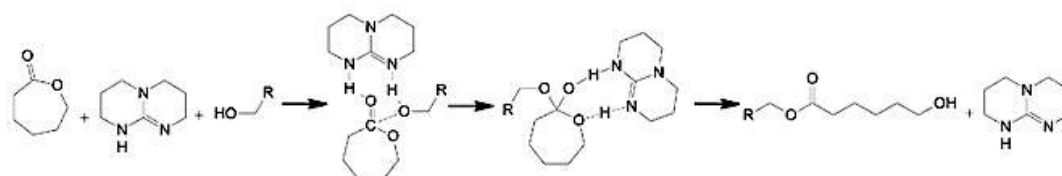


Schéma III.10. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée un alcool ($R-CH_2-OH$) en présence de TBD.¹

Le premier essai effectué met en jeu la lignine L_p -2-TEG en masse à 80°C (expérience n°10, Tableau III.1). Les résultats obtenus ne sont guère différents de ceux issus de la réaction amorcée par $Sn(Oct)_2$ à 150°C (expérience n°3). Néanmoins, l'emploi de TBD accélère la vitesse de réticulation d'un facteur 3. L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme du produit final (Figure III.9) indique la présence de chaînes de PCL libres amorcées par l'eau ou le TEG libre (populations 1-3, Tableau III.3), et de macromolécules cycliques (population 4, Tableau III.4).

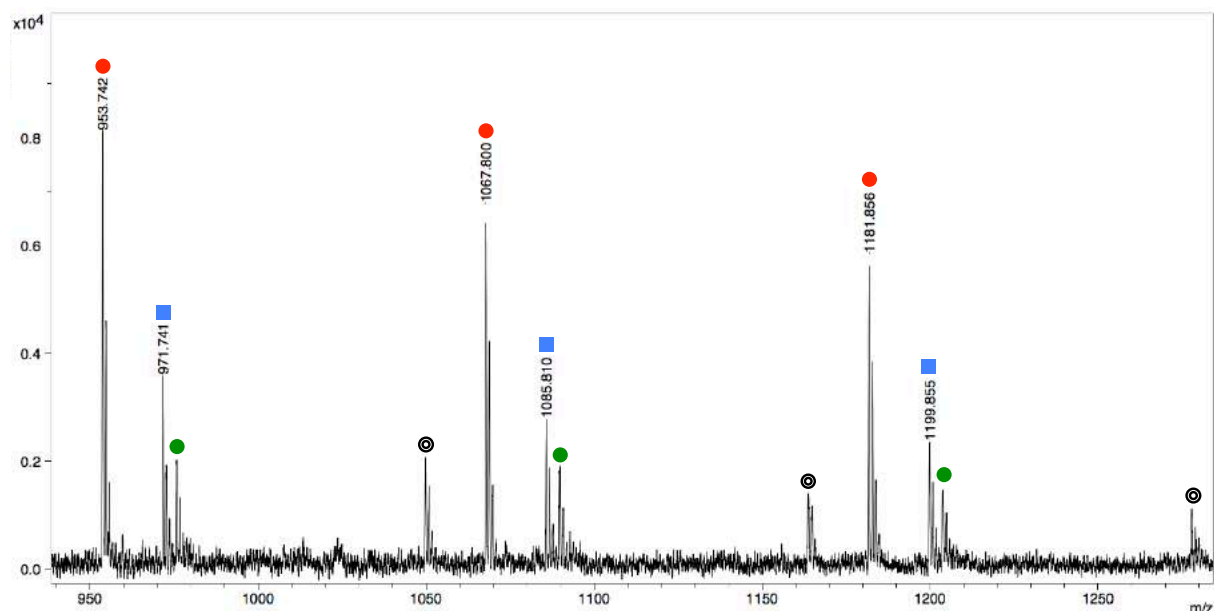


Figure III.9. ROP de l' ϵ -caprolactone réalisée en masse à 80°C, amorcée par L_p -2-TEG et catalysée par le TBD (expérience n°10). Analyse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

L'emploi de L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$ en guise d'amorceur permet de réaliser la réaction en solution dans le dichlorométhane, solvant solubilisant parfaitement cette lignine. La polymérisation menée à température ambiante pendant 48h (expérience n°11, Tableau III.1) suit un mode opératoire adapté de celui ayant permis à Kai et ses collaborateurs d'obtenir des systèmes lignine-PLA.^{18,19} Le produit de réaction est totalement soluble dans le chloroforme et le DMSO. Son analyse RMN 1H réalisée dans le DMSO- d_6 ou $CDCl_3$ (Figure III.10A et III.10B) indiquent que seulement 30% des unités CL incorporées dans le milieu réactionnel ont réagi. Dans ces conditions, la vitesse de polymérisation est donc relativement faible. Pour tenter d'accroître cette dernière, la température de réaction a été augmentée à 40°C (expérience n°12, Tableau III.1). Aucune gélification visuelle du système n'est observée après 10h de réaction. En revanche, le produit résultant est insoluble dans le DMSO et se solubilise à hauteur de 80% dans le chloroforme. La conversion $p_{CL(sol)}$ est estimée à 97%, valeur bien supérieure à celle obtenue lors de l'expérience précédente. Sur le spectre RMN 1H de la fraction soluble dans le chloroforme (Figure III.10C), aucun triplet caractéristique de la présence de PCL amorcée par l'eau n'est décelé à 2,36 ppm. Entre 3,65 et 3,69 ppm, les signaux spécifiques aux hydroxy et aux groupes oxyméthylène des chaînes amorcées par la lignine sont observés. Un agrandissement du spectre entre 3-4,5 ppm et 6-8 ppm permet d'apprécier les massifs relatifs à la lignine. L'analyse SEC de la partie soluble dans le chloroforme a été réalisée. Le chromatogramme obtenu par détection RI (Figure III.11) est multimodal indiquant la présence de plusieurs espèces macromoléculaires, le copolyester recherché (nommée L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$ -g-PCL) et la PCL amorcée par le TEG libre présent dans le milieu réactionnel. La M_n du mélange est estimée à 9370 g/mol et sa dispersité à 1,90, contre 6225 g/mol et 1,65 pour la lignine de départ. Le chromatogramme obtenu par détection UV confirme bien la formation de lignine greffée PCL puisque des espèces de plus forte masse molaire que la lignine initiale sont décelées. Il faut souligner que les macromolécules de PCL amorcées par l'eau ou le TEG n'absorbent pas dans cette gamme de longueur d'onde. Enfin, l'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de la partie soluble (Figure III.12) révèle essentiellement la présence de chaînes cycliques (population 4, Tableau III.4). L'existence de PCL amorcée par l'eau (non observée par analyse RMN 1H), par le TEG (population 1, 2 et 3, Tableau III.3) ou par le tétradécan-1-ol (population 3, Tableau III.4) faisant suite à des réactions de transestérification décrites précédemment (Schéma III.9) est également notée. Des massifs de faible intensité sont également visibles sur le spectre ; bien que n'étant pas attribués, ils pourraient correspondre à des macromolécules de lignine greffées PCL.

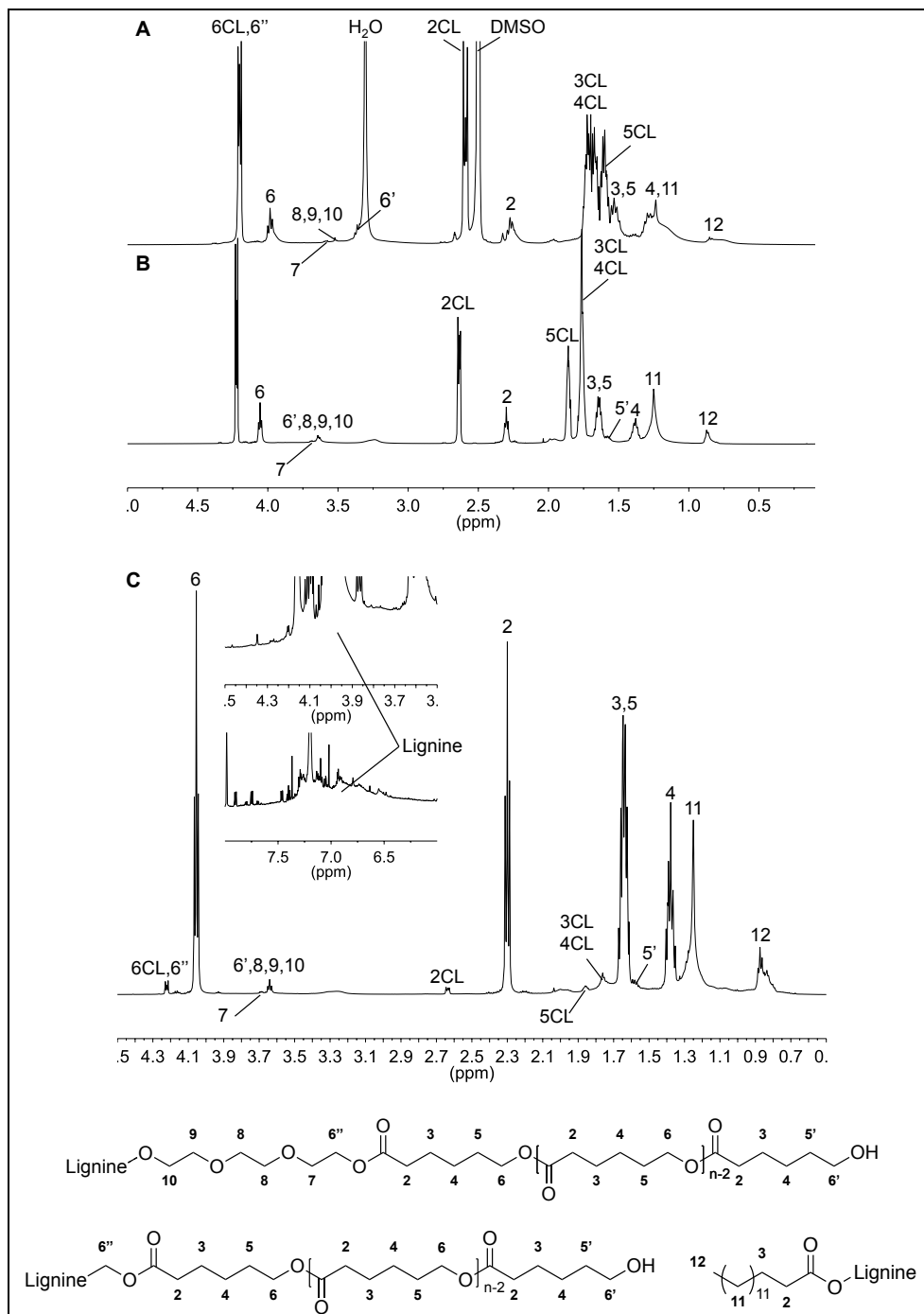


Figure III.10. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-2-TEG-C₁₃CH₃ en solution dans le dichlorométhane en présence de TBD. (A et B, expérience n°11) TA, 48h et (C, expérience n°12) 40°C, 10h. Spectres RMN ¹H réalisés dans (A, C) CDCl₃ et (B) DMSO-*d*₆ (600 ou 400 MHz)

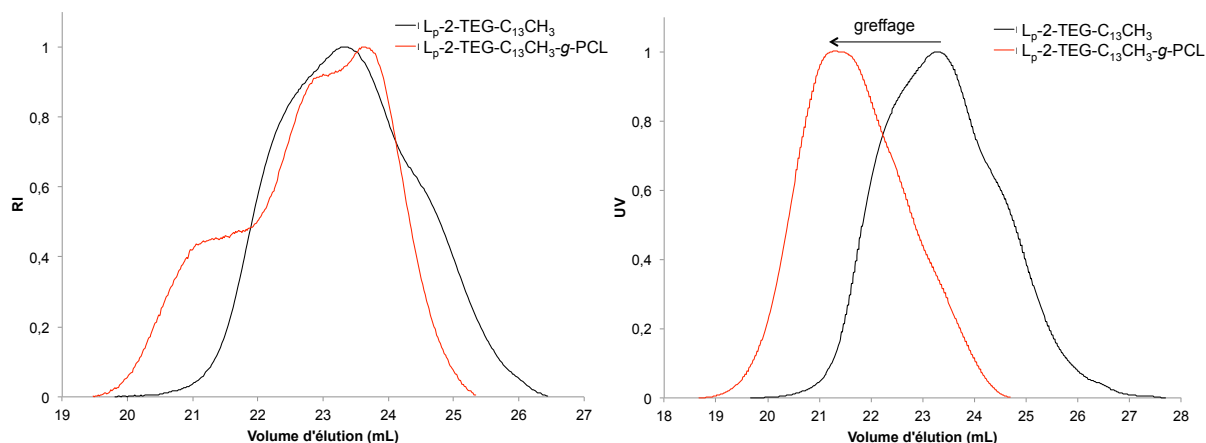


Figure III.11. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p -4- $C_{13}CH_3$ (expérience n°12).

Chromatogrammes SEC obtenus par détections RI et UV - Fraction soluble dans le chloroforme

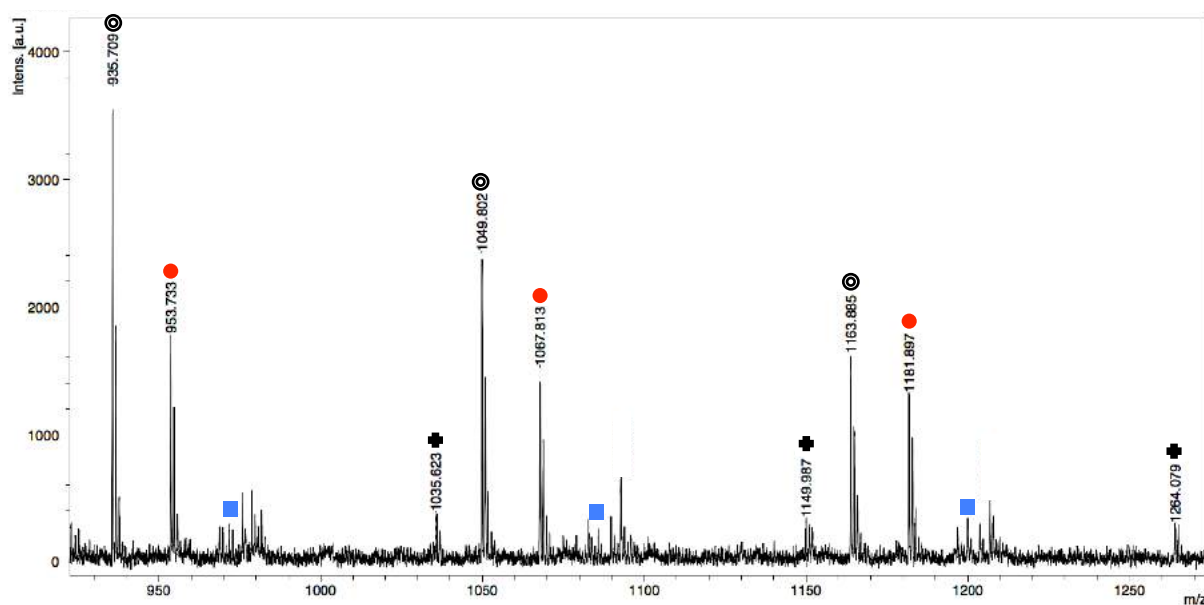


Figure III.12. ROP de l' ϵ -caprolactone réalisée en solution dans le dichlorométhane à 40°C, amorcée par L_p -2-TEG- $C_{13}CH_3$ et catalysée par le TBD (expérience n°12). Analyse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

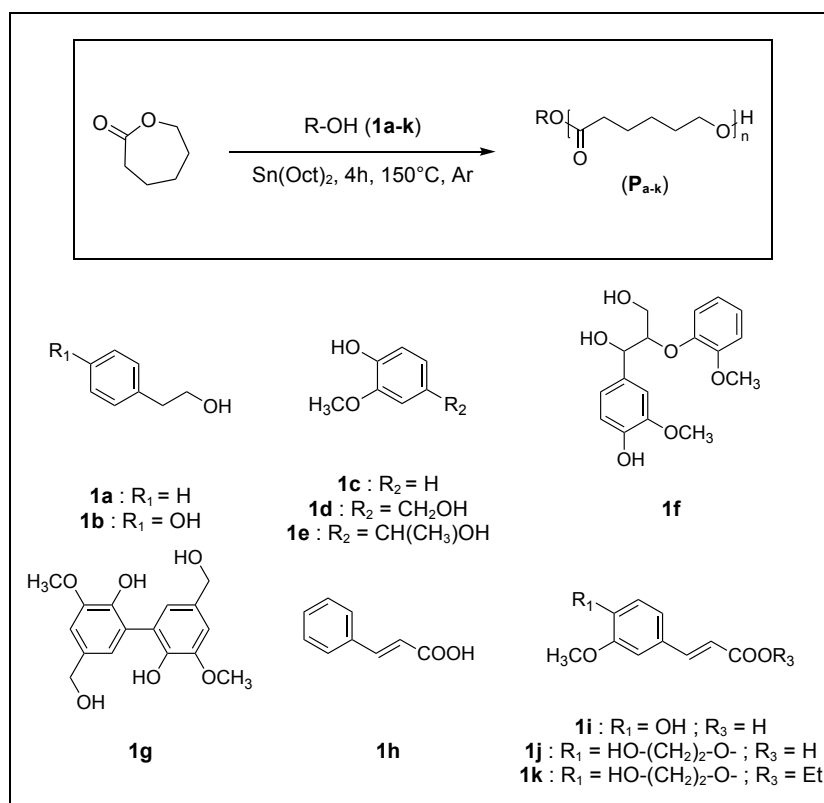
III.3.1.1.3. Conclusion

De manière générale, la ROP de l' ϵ -caprolactone effectuée en masse à 80°C à partir de lignine purifiée ou modifiée chimiquement en présence de TBD ou à 150°C catalysée par $Sn(Oct)_2$ conduit en début de réaction à la formation de copolyester de lignine. Au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation, les fonctions hydroxy des greffons PCL semblent être impliquées dans des réactions secondaires d'estérification ou de transestérification aboutissant à la réticulation du système en libérant des molécules d'eau, de triéthylène glycol ou de tétradécan-1-ol également capables d'amorcer la polymérisation. Une des solutions pour contourner ce problème de gélification serait de masquer les fonctions acide de la lignine sans les estérifier. A ce jour, aucune réaction de modification de la lignine susceptible de répondre à cette problématique n'a été testée. D'autre part,

les études les plus convaincantes décrites dans la littérature font part de l'utilisation de lignines dépourvues de structures condensées de type 5-5 et 4-O-5, leurs signaux étant absents des spectres RMN ^{31}P entre 141,5 et 144 ppm.¹⁸⁻²¹ La présence de ce genre d'enchaînements dans la structure des lignines, en particulier dans la BiolignineTM, pourrait donc également avoir un rôle dans la réticulation du système. La polymérisation réalisée en solution dans le dichlorométhane à 40°C à partir d'une lignine doublement modifiée ($\text{L}_p\text{-2-TEG-C}_{13}\text{CH}_3$) et catalysée par le TBD (expériences n°12) permet d'aboutir en partie au système lignine-PCL recherché. Néanmoins, une réaction secondaire de transestérification intervient également dans ces conditions opératoires et mène aux mêmes conclusions qu'évoquées précédemment (réticulation partielle du système et libération de tétradécan-1-ol jouant le rôle d'amorceur). Lorsque la réaction est effectuée à température ambiante (expériences n°11), une cinétique très lente de polymérisation est observée.

III.3.1.2. Amorçage par les molécules modèles de la lignine

Des essais de ROP de l' ϵ -caprolactone ont été réalisés en utilisant des molécules « modèles » aromatiques en tant que simples amorceurs (notées **1a-k**, Schéma III.11). Leurs structures ont été choisies pour être proches de celles des monolignols mis en jeu dans l'édification du réseau ligneux de manière à rendre compte de la réactivité chimique de la lignine. Bien que la majorité d'entre elles soit d'origine commerciale, quelques unes (**1g**, **1j**, et **1k**) ont toutefois été synthétisées selon les protocoles expérimentaux décrits en partie expérimentale (III.5.2.2.1, page 174). Le but de ces réactions était d'évaluer d'une part l'efficacité des différents sites d'amorçage selon leur nature (alcool aliphatique, alcool benzylique primaire ou secondaire, et phénol), et d'autre part l'influence d'autres groupes fonctionnels (par exemple les acides carboxyliques) sur la cinétique de polymérisation. Les diverses expériences ont été conduites en masse à 150°C en présence d'octanoate d'étain (0,2% en masse), conformément aux polymérisations amorcées par la lignine. Un rapport molaire monomère/amorceur de 10 a été choisi, lequel a été doublé en présence de diols (**1f** et **1g**). Ces conditions ont permis de faciliter la détection, par analyse spectroscopique, des extrémités des polymères formés (notés **P_{a-k}** selon l'amorceur utilisé, Schéma III.11), ainsi que celle des groupes méthylène situés en alpha de la première fonction ester générée. Pour chaque réaction menée, l'avancement de la polymérisation a été suivi par analyse RMN ^1H afin d'estimer les conversions en monomère et en amorceur (respectivement notées p_{CL} et p_{A}). Les structures et les masses molaires moyennes en nombre ($M_{n,\text{RMN}}$) des macromolécules synthétisées ont également été déterminées. Lorsque l'amorceur est un alcool primaire ou secondaire, sa conversion est calculée en comparant l'intégration relative au méthylène ou au méthine en alpha du site d'amorçage avec celle du groupement équivalent en alpha de la première fonction ester formée. Lorsque le site d'amorçage est un phénol (**1c** et **1i**), l'intégration du groupement méthoxy en ortho de celui-ci est comparée à celle de son homologue en ortho de l'ester phénolique créé. La dispersité ($\bar{D}$) ainsi que la masse molaire moyenne en nombre ($M_{n,\text{SEC}}$) des oligomères synthétisés sont évaluées par analyse SEC. Les résultats résumés dans le Tableau III.5 sont relatifs à ceux obtenus à conversions maximales en monomère et en amorceur.

Schéma III.11. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par des composés modèles de la lignine (1a-k)Tableau III.5. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par des composés modèles de la lignine (1a-k). Masse molaire moyenne en nombre (M_n) et dispersité ($\mathcal{D}$) des oligomères de PCL synthétisés à conversions maximales en monomère et en amorceur (p_{CL} et p_A)

Amorceur	$[\text{M}]/[\text{A}]/[\text{Cat}]^a$	t (min)	p_{CL}^b (%)	p_A^b (%)	$M_{n,\text{th}}^c$	$M_{n,\text{NMR}}$	$M_{n,\text{SEC}}$	$\mathcal{D}$
-	-	180	98	-	-	27350	62340	1.85
1a	10/1/6.3 10^{-3}	30	99	98	1260	1210	1800	1.38
1b	10/1/6.3 10^{-3}	15	98	99	1280	1190	1760	1.32
1c	10/1/6.3 10^{-3}	90	96	8 ^d	1270	5400	9960	1.54
1d	10/1/6.4 10^{-3}	15	99	98	1300	1260	1880	1.30
1e	10/1/6.5 10^{-3}	180	97	100 ^e	1310	1680	2150	2.22
1f	20/1/1.3 10^{-2}	30	99	100	2600	2470	3500	1,23
1g	20/1/1.3 10^{-2}	180	98	nd ^f	2590	nd ^f	11490	3.00
1h	10/1/6.4 10^{-3}	180	30	0	1290	7640	17160	1.36
1i	10/1/6.6 10^{-3}	240	25	3	1340	2270	5070	1.36
1j	10/1/6.8 10^{-3}	90	96	97	1380	1170	1800	1.26
1k	10/1/6.8 10^{-3}	15	98	100	1410	1310	1900	1.28

^a rapport molaire [monomère]/[amorceur]/[catalyseur]^b conversions en monomère (p_{CL}) et en amorceur (p_A) calculées à partir des données RMN ^1H ^c M_n théorique calculée en considérant une conversion totale en monomère et en amorceur^d calculée en tenant compte de l'évaporation du guaiacol^e amorceur incorporé dans les chaînes de PCL par ROP ou par réaction d'éthérification^f nd: non déterminé

Pour chaque expérience réalisée, un suivi cinétique a été entrepris. Pour ce faire, huit échantillons ont été prélevés directement dans le milieu réactionnel à intervalles réguliers. Dans le cas

de l'amorceur **1f**, le nombre de prélèvements a été réduit de moitié compte tenu de son prix élevé. Les courbes représentant l'évolution de la conversion p_{CL} en fonction du temps sont illustrées en Figure III.13. Pour les réactions réalisées à partir des amorceurs **1a** à **1f**, le temps initial ($t=0$) a été pris au moment où la température de réaction atteint 150°C, soit 10 minutes après l'introduction du catalyseur au sein du milieu réactionnel à 100°C.

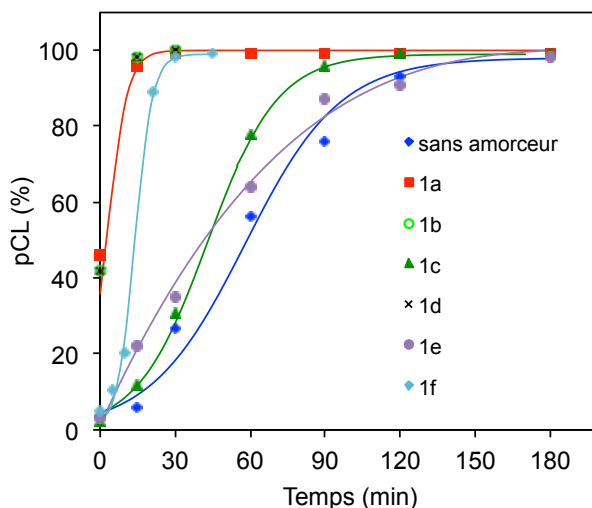


Figure III.13. Conversion en ϵ -caprolactone en fonction du temps pour les polymérisations effectuées sans amorceur ou à partir des amorceurs **1a-1f (150°C, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$).**

III.3.1.2.1. Amorçage par les alcools aliphatiques primaires et les phénols

De manière à évaluer l'efficacité de l'amorçage des alcools aliphatiques primaires comparée à celle des phénols, la ROP de l' ϵ -caprolactone a été testée en présence de 2-phényléthanol (**1a**), de 2-(4-hydroxyphényl)éthanol (**1b**), et de guaiacol (**1c**). Une réaction préliminaire a également été réalisée sans amorceur.

En absence d'amorceur, la conversion quasi-totale en monomère est atteinte après 3h de réaction (Figure III.13, Tableau III.5). La polymérisation est amorcée par les traces d'eau résiduelles présentes en particulier dans le catalyseur utilisé sans précautions particulières. Celle-ci n'est donc pas contrôlée et conduit à la formation de macromolécules de forte masse molaire ($M_{n,\text{RMN}} = 27350$ g/mol) présentant une extrémité hydroxy et une extrémité acide. La courbe représentant la conversion p_{CL} en fonction du temps a une allure sigmoïdale. Un temps d'induction d'environ 15 min est nécessaire à la création des mono- et dihydroxyde d'étain par échanges de ligands entre l'eau et le catalyseur en quantité suffisante pour amorcer la polymérisation.

Lorsque l'amorceur est un alcool aliphatique primaire (**1a**), les vitesses d'amorçage et de propagation sont très élevées (Figure III.13, Tableau III.5). Au temps $t=0$, les conversions en monomère et en amorceur sont estimées respectivement à 46 et 98%. Après 30 min de réaction, la conversion p_{CL} est quasi-totale, la $M_{n,\text{RMN}}$ est très proche de la valeur visée (1210 g/mol), et la dispersité des chaînes obtenues est relativement faible ($\bar{D} = 1,38$). Sur le spectre RMN ^1H de

l'oligomère formé (Figure III.14), les signaux **7a'** et **8a'** (respectivement à 4,29 et 2,93 ppm) sont attribués à la résonance des protons méthyléniques des extrémités phényléthyl ester des macromolécules formées. A 2,36 ppm, l'absence du signal caractéristique du groupe méthylène en alpha d'une fonction carboxy indique qu'aucun amorçage par l'eau n'a eu lieu. Pour des temps de réaction plus longs, la masse molaire et la dispersité des macromolécules formées augmentent progressivement et la libération de 2-phényléthanol est observée. Au temps $t=240$ min, la $M_{n,RMN}$ est évaluée à 1600 g/mol, la dispersité est estimée à 2,12 et la conversion p_A est égale à 93%. Ceci est dû à des réactions d'inter-échange entre les extrémités hydroxy et les fonctions ester des chaînes de PCL formées.

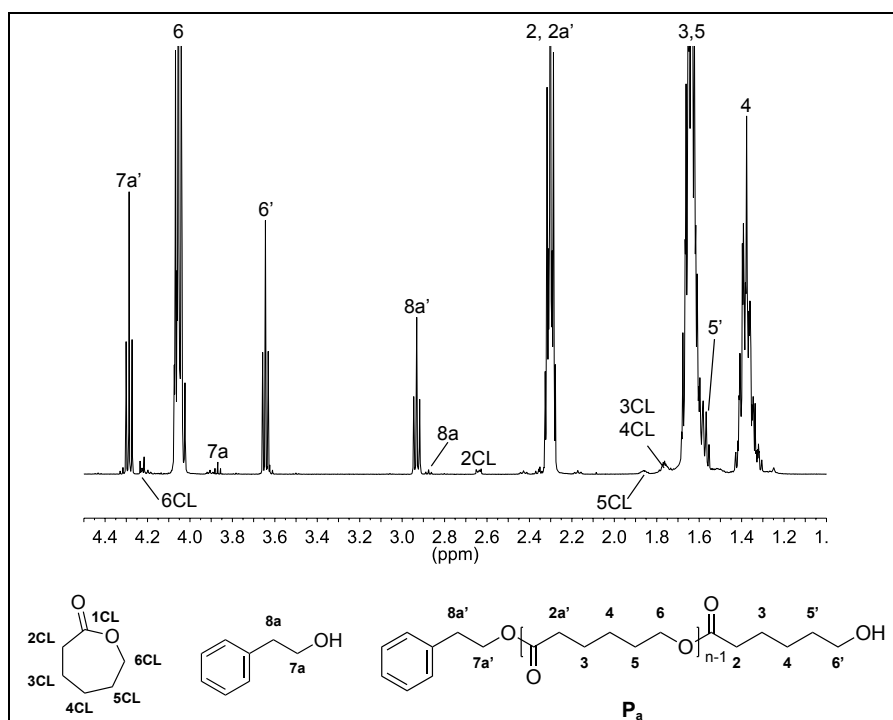
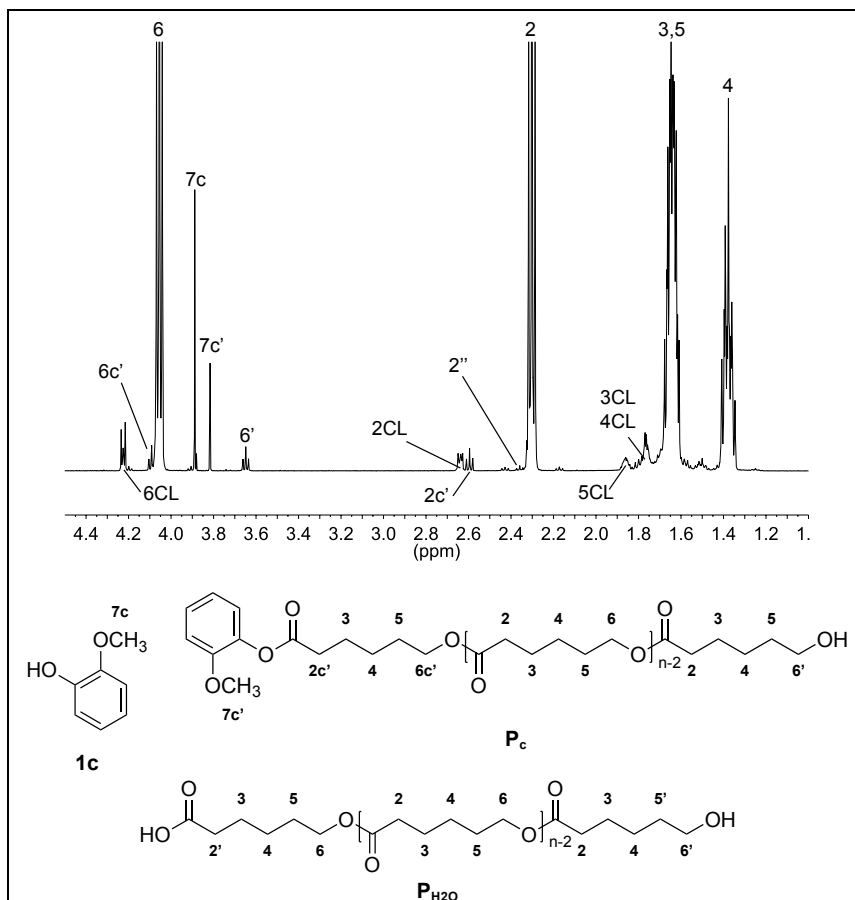


Figure III.14. Spectre RMN 1H du produit de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par le 2-phényléthanol (1a) (prélèvement à $t = 30$ min, $CDCl_3$, 600 MHz)

Lorsque le guaiacol (**1c**) est utilisé en guise d'amorceur, le seul site d'amorçage potentiel est le phénol (Schéma III.11). Comparée à l'expérience précédente, les cinétiques d'amorçage et de polymérisation sont ralenties (Figure III.13, Tableau III.5). Après 90 minutes d'agitation, la conversion p_{CL} est quasi-totale (96%) et la $M_{n,RMN}$ obtenue est environ quatre fois plus élevée que la valeur théorique ciblée (5400 g/mol). La polymérisation n'est donc pas contrôlée. Différentes raisons peuvent expliquer ce phénomène. D'une part, l'élévation du rapport molaire monomère/amorceur est observée par analyse RMN 1H . Cette variation s'explique par l'évaporation du guaiacol à 150°C sous léger flux d'argon (30% après 1h de réaction, jusqu'à 75% après 4h). D'autre part la conversion en amorceur reste très faible même à des temps longs de polymérisation ; après 90 minutes de réaction et en tenant compte de l'évaporation de l'amorceur, la conversion p_A n'est estimée qu'à seulement 8% (Figure III.15). Il faut souligner que l'amorçage par l'eau résiduelle présente dans le milieu réactionnel prédomine en tout début de la polymérisation et conduit à la formation de macromolécules notées

P_{H_2O} . Progressivement, la proportion des chaînes à extrémité ester phénolique (P_c) augmente pour atteindre 85%.



En ce qui concerne la polymérisation effectuée avec l'amorceur **1b** présentant une fonction alcool aliphatique primaire et un phénol, les vitesses d'amorçage et de polymérisation observées sont très rapides (Figure III.13, Tableau III.5). A $t=0$, les conversions p_{CL} et p_A sont respectivement estimées à 42 et 97%. Après 15 minutes de réaction, ces conversions sont quasi-totales, la $M_{n,RMN}$ est proche de la valeur théorique attendue (1190 g/mol) et la dispersité est faible ($\bar{D} = 1,32$). Dans ces conditions opératoires, la présence de phénol n'affecte donc pas la cinétique de polymérisation comparativement à l'expérience amorcée par **1a**. L'amorçage par l'alcool aliphatique primaire est largement prédominant et conduit à la formation des macromolécules nommées P_b-1 caractérisées par la présence du signal **8b'** à 2,85 ppm attribué à la résonance de leur protons méthyléniques en position benzylique (Figure III.16), lesquels résonnent à 2,92 ppm (**8b''**) dès lors que la fonction phénol amorce simultanément la polymérisation pour générer les espèces macromoléculaires notées P_b-2 . L'amorçage supplémentaire par le phénol se traduit également par la résonance des protons méthyléniques situés en alpha des fonctions ester phénolique formées (signal **2b''** à 2,56 ppm). D'autre part, la comparaison des intégrations $I_{8b''}$ et $I_{8b'}$ permet d'estimer à 5% la teneur en macromolécules P_b-2 après 15 min d'agitation. Au fur et à mesure que la réaction progresse, ce

pourcentage diminue et tend vers 0. Les réactions de transestérification évoquées précédemment conduisent à la disparition des macromolécules de types **P_b-2** et à la libération de 4-hydroxy-2-phényléthanol. Après 4h de réaction, la conversion p_A équivaut à 91% et la dispersité des macromolécules atteint 2,12 contre respectivement 99% et 1,32 après 30 minutes. Pour cette expérience, aucun amorçage par l'eau n'a été détecté.

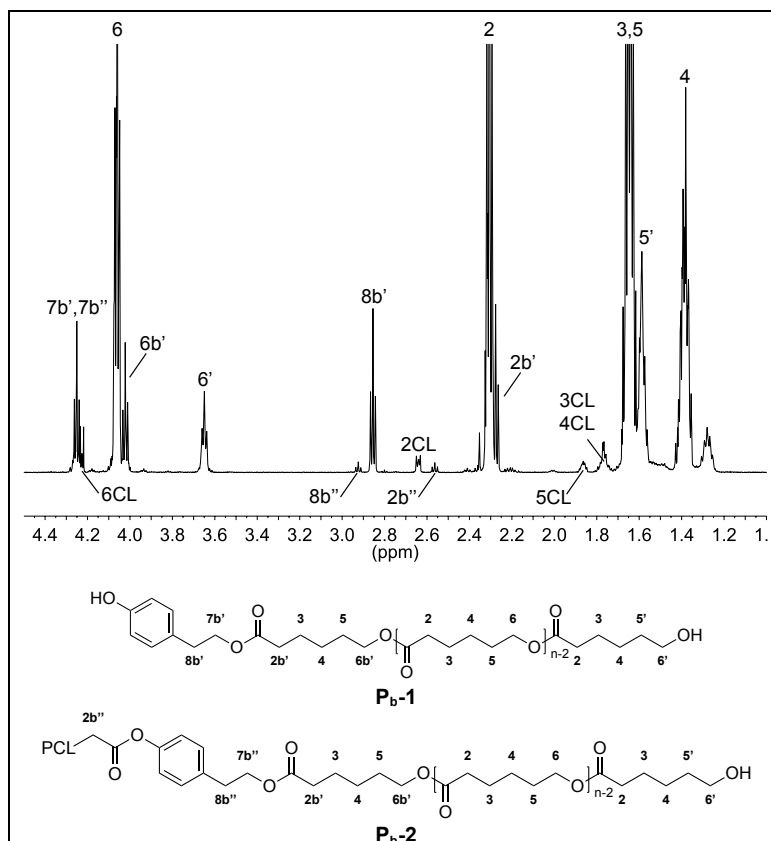


Figure III.16. Spectre RMN ^1H du produit de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par le 2-(4-hydroxyphényl)éthanol (**1b**) (prélèvement à $t = 15$ min, CDCl_3 , 600 MHz)

III.3.1.2.2. Amorçage par les alcools benzyliques primaires et secondaires

L'efficacité d'amorçage des alcools benzyliques primaires et secondaires vis-à-vis de la ROP d'unités CL a également été évaluée. Pour ce faire, deux amorceurs ont été testés : le 4-hydroxy-3-méthoxyphényl méthanol (**1d**) et le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)éthanol (**1e**) (Schéma III.11).

En présence de 4-hydroxy-3-méthoxyphényl méthanol (**1d**), les étapes d'amorçage et de propagation sont très rapides (Figure III.13, Tableau III.5). Au temps $t=0$, les conversions p_A et p_{CL} sont estimées respectivement à 97 et 39%. Après 15 minutes de réaction, les conversions en monomère et amorceur sont quasi-totales, la $M_{n,RMN}$ des chaînes formées (1260 g/mol) est proche de la valeur escomptée, et la dispersité est faible ($\bar{D} = 1,30$). Tous ces éléments confirment l'efficacité de l'amorceur **1d**, à l'instar des composés **1a** et **1b**. L'analyse RMN ^1H du produit obtenu après 15 minutes de réaction (Figure III.17) révèle la présence majoritaire de chaînes de PCL amorcées par la fonction alcool benzylique primaire de **1d** (nommées **P_d-1**) détectées par la résonance de leurs

protons méthyléniques en alpha de l'ester benzylique formé (**2d'** et **7d'** respectivement à 2,34 et 5,02 ppm). Aucun amorçage par le phénol n'est décelé. Pour des temps plus longs, des réactions d'échange se produisent et conduisent en particulier à la libération de l'amorceur **1d**. La réaction d'éthérification entre ce dernier et l'extrémité hydroxy des espèces **P_d-1** donne naissance à des macromolécules nommées **P_d-2** présentant deux extrémités phénoliques (Schéma III.12). Les signaux caractéristiques des oxyméthylènes formés sont notés **6d''** et **7d''** et présentent des déplacements chimiques respectivement à 3,44 ppm et 4,40 ppm. La proportion des espèces **P_d-2** atteint 8% après 4h de réaction.

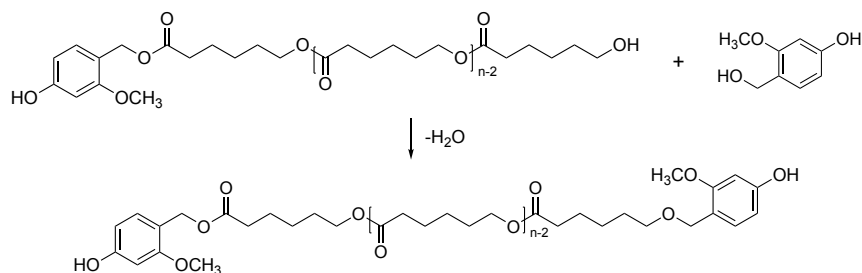


Schéma III.12. Réaction d'éthérification entre les extrémités hydroxy des macromolécules **P_d-1** et de l'amorceur **1d**

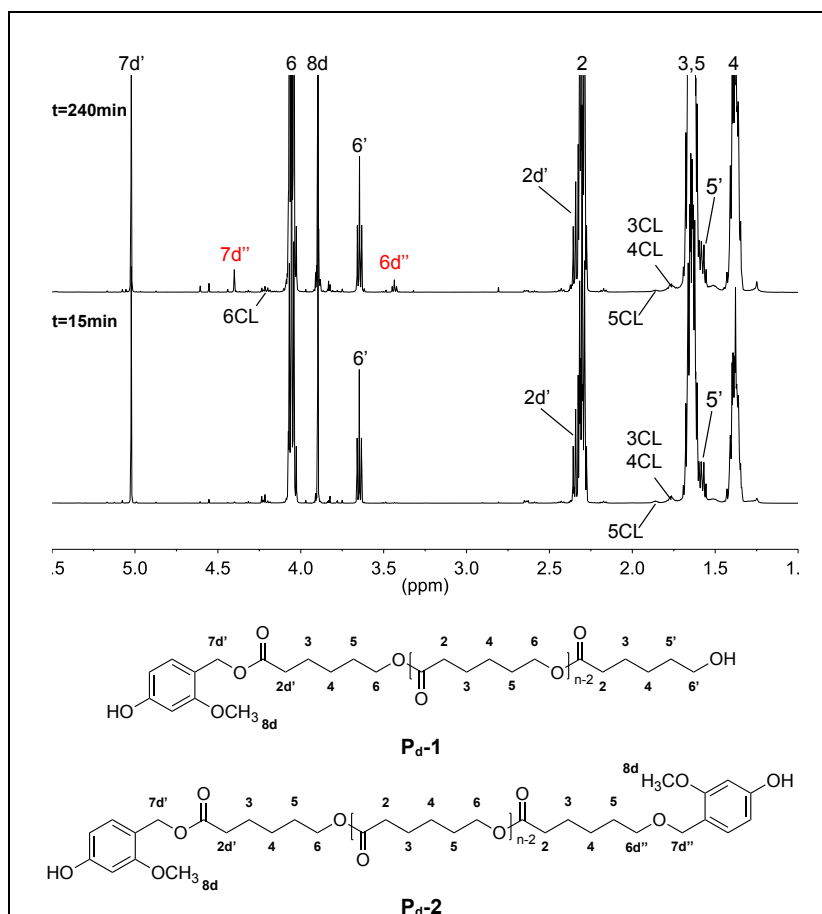


Figure III.17. Spectres RMN ^1H du produit de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par le 4-hydroxy-3-méthoxyphényl méthanol (**1d**) (prélèvement à $t = 15$ et 240 min, CDCl_3 , 600 MHz)

Lorsque l'amorceur **1e** est utilisé, l'efficacité de l'amorçage par un alcool benzylique secondaire est examinée. Les résultats révèlent une cinétique de polymérisation relativement lente (Figure III.13, Tableau III.5). Après 3h de réaction les conversions p_{CL} et p_A sont quasi-totales, $M_{n,RMN}$ est légèrement plus élevée que la valeur théorique attendue (1680 g/mol), et la dispersité est supérieure à 2. Le spectre RMN 1H du produit obtenu après 15 minutes de réaction (Figure III.18) révèle la formation de chaînes **P_e-1** amorcées par l'alcool benzylique secondaire de **1e** caractérisées par la résonance des protons méthiniques en alpha de l'ester benzylique formé (signal **7e'** à 5,83 ppm). Cependant, nous pouvons noter la présence de nouveaux signaux caractéristiques de la réaction d'éthérification s'effectuant d'une part entre deux molécules **1e** conduisant à la formation du dimère **2e** (signaux **7ee**, **7ee'**, **8ee**, **8ee'**) et d'autre part entre le composé **1e** et l'espèce **P_e-1** en générant les macromolécules **P_e-2** (signaux **7e''** et **6e''** respectivement à 4,29 et 3,27 ppm). L'eau libérée par cette réaction amorce également la polymérisation et donne naissance aux espèces **P_{H2O}** dont l'éthérification par l'amorceur conduit au polymère **P_e-3**. Pour des temps de réaction plus élevés, les réactions classiques de transestérification et d'éthérification sont à l'origine de l'augmentation de la dispersité des macromolécules formées et de la perte du contrôle de la polymérisation. De plus, dans une moindre mesure, l'amorçage par la fonction phénol est également observé (polymère **P_e-4**). L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de l'échantillon obtenu après 4h de réaction (Figure III.19) confirme la présence de ces différentes espèces macromoléculaires mais également celle de macrocycles PCL (Tableau III.6).

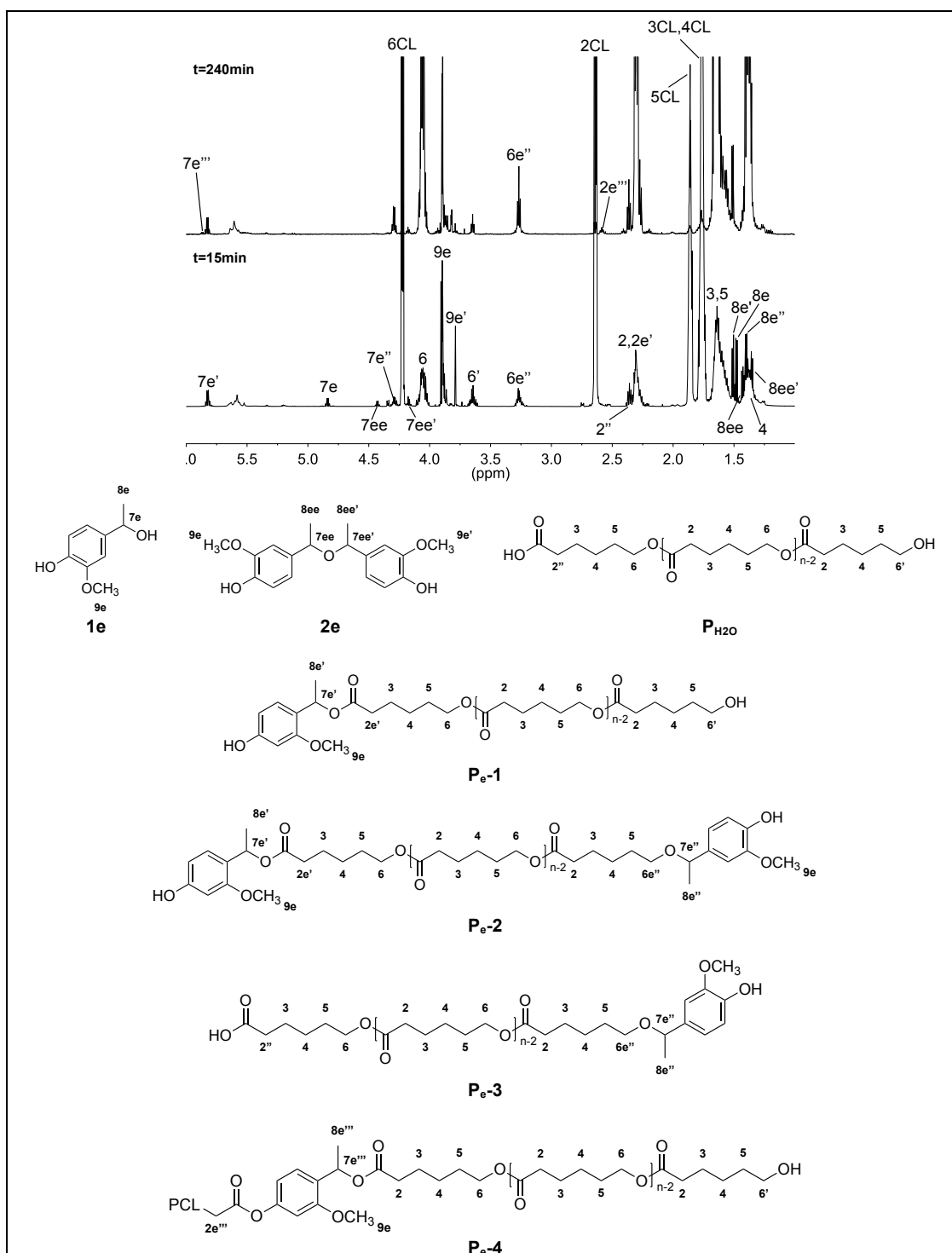


Figure III.18. Spectres RMN ^1H du produit de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par le 1-(4-hydroxy-3-methoxyphényl)éthanol (**1e**) (prélèvement à $t = 15$ et 240 min , CDCl_3 , 600 MHz)

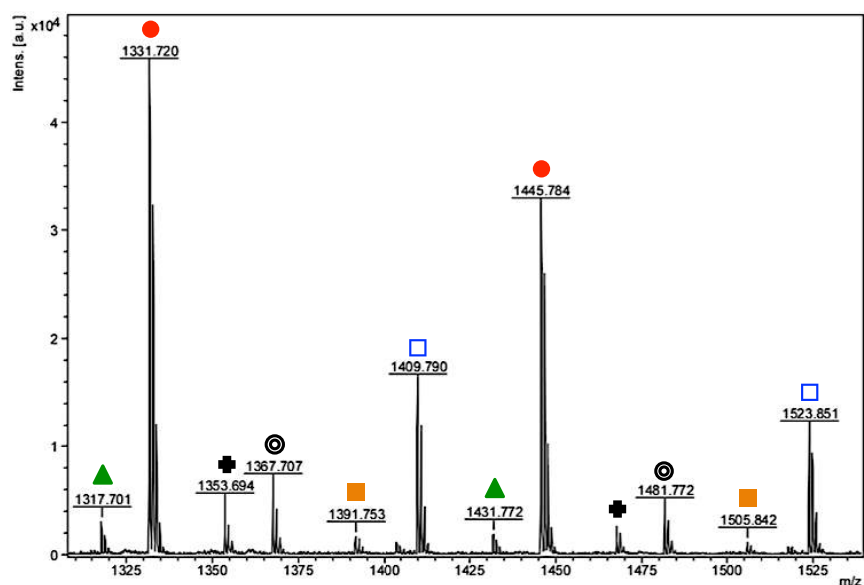
Figure III.19. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par 1e. Analyse MALDI-TOF (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

Tableau III.6. Structures et rapports m/z théoriques des macromolécules ionisées formées

Population	Structure	m/z (Th)				
		n = 9	n = 10	n = 11	n = 12	n = 13
1 (●)	 $\text{P}_e\text{-1}$	-	1331,77	1445,84	-	-
1 (●)	 $\text{P}_e\text{-3}$	-	1331,77	1445,84	-	-
1 (●)	 $(n = p + q), \text{P}_e\text{-4}$	-	1331,77	1445,84	-	-
2 (⊕)	 $\text{P}_e\text{-3}$	-	1353,75	1467,82	-	-
3 (⊙)	 $\text{P}_e\text{-2}$	1367,77	1481,84	-	-	-
4 (■)		-	-	-	1391,83	1505,90
5 (□)	 $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$	-	-	-	1409,84	1523,91
6 (▲)	 $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$	-	-	1317,76	1431,83	-

III.3.1.2.3. Amorçage par les modèles de structures β -O-4 et 5-5

De manière à modéliser les différents enchaînements caractéristiques de la lignine, deux amorceurs ont été utilisés, le guaiacylglycérol- β -guaiacyl éther (**1f**) et le 5-5'-bis(1-hydroxyéthyl)-3,3'-diméthoxy-2,2'-bisphényldiol (**1g**, nommé « divanilline réduite » dans la suite de cette étude) (Schéma III.11). Le premier amorceur (**1f**) a pour rôle de mimer la structure β -O-4 tandis que le second modélise les structures condensées de type 5-5 de la lignine.

L'efficacité du composé **1f** semble légèrement inférieure à celle des amorceurs **1a**, **1b** et **1d** (Figure III.13). Au temps $t=0$, la conversions p_{CL} et p_A sont respectivement est estimées à 5% et à 50%. Après 30 minutes de réaction, ces conversions sont quasi-totales (Figure III.13, Tableau III.5). Cette cinétique plus lente en début de polymérisation pourrait s'expliquer par l'échange de ligands effectué entre l'amorceur et l'octanoate d'étain pour former des alkoxydes d'étain plus ou moins stables (Schéma III.7, page 130). Après 60 minutes de réaction, l'analyse RMN 1H du polymère obtenu (Figure III.20) montre la présence de trois espèces macromoléculaires, des chaînes de PCL uniquement amorcées par l'alcool aliphatique primaire ou par l'alcool benzylique secondaire (respectivement **P_r-1** et **P_r-2**), ou bien simultanément par ces deux sites d'amorçages (**P_r-3**). Les trois structures résultantes se distinguent par la résonance de leur proton méthinique en position bêta (**8f'**, **8f''** et **8f'''**), respectivement à 4,44, 4,28 et 4,69 ppm. La comparaison des intégrations de ces signaux

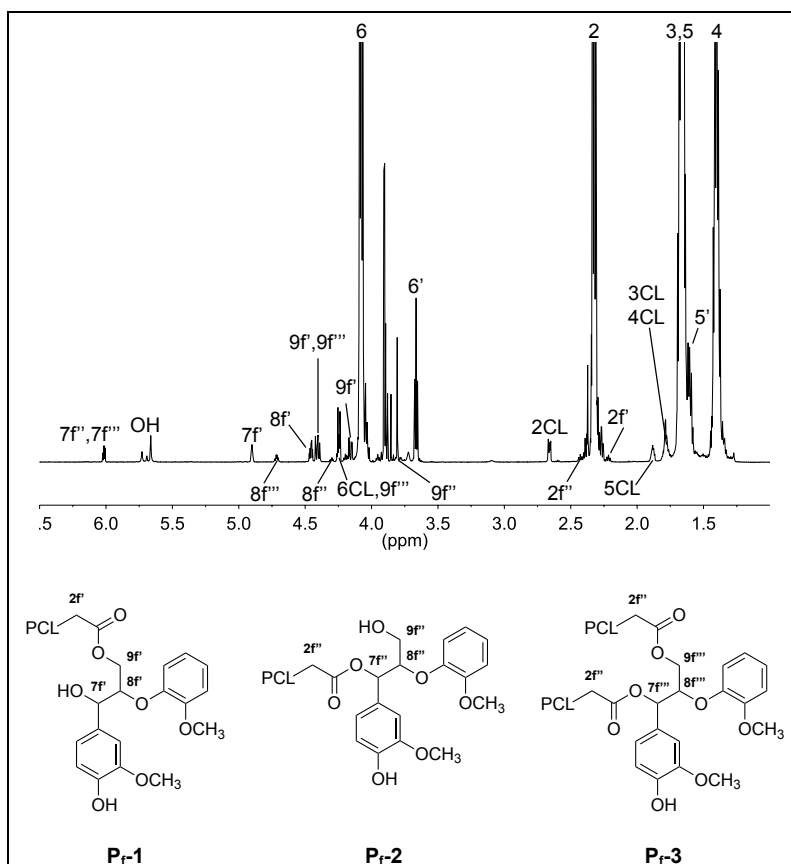


Figure III.20. Spectre RMN 1H du produit de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par le guaiacylglycérol- β -guaiacyl éther (**1f**) (prélèvement à $t = 60$ min, $CDCl_3$, 600 MHz)

permet de mettre en évidence la formation prédominante des chaînes **P_r-1** dont la teneur varie de 40 à 70% avec le temps de réaction (en tenant compte du pourcentage d'amorceur libre, Figure 21). Contrairement à l'expérience réalisée en présence de l'amorceur **1e**, la présence d'alcool benzylique secondaire n'induit pas de réaction secondaire d'éthérification. Une gêne stérique pourrait en être l'explication.

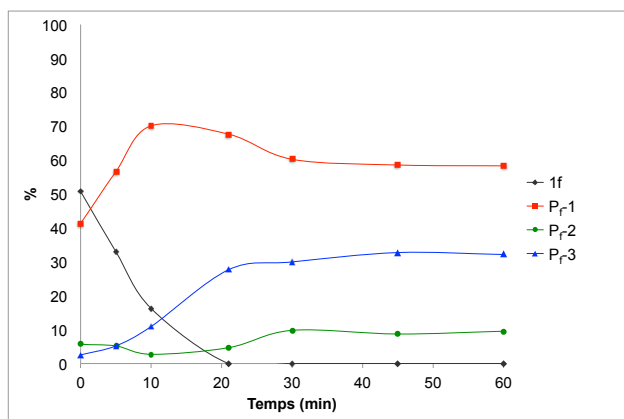


Figure 21. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par **1f. Evolution de la teneur en macromolécules (**P_r-1**, **P_r-2** et **P_r-3**) et en amorceur en fonction du temps de réaction**

Dans le cas de l'amorçage par **1g**, un produit dégradé, réticulé et difficilement analysable est obtenu dès le début de la polymérisation. Toutefois, les fractions solubles des divers échantillons prélevés au cours de la réaction, aussi bien dans le chloroforme que dans le DMSO, ont été analysées par RMN ^1H . Celles-ci sont exclusivement constituées de chaînes de PCL ayant été amorcées par l'eau probablement issue de la dégradation par éthérification de **1g**. L'analyse TGA de **1g** permet de confirmer ce résultat en révélant un début de dégradation à environ 130°C.

III.3.1.2.4. Amorçage par les dérivés d'acide cinnamique

Une étude visant à déterminer l'influence des fonctions carboxy sur la ROP de l' ϵ -caprolactone, et en particulier sur sa cinétique, a été conduite. Pour cela, différents amorceurs ont été utilisés, du simple acide cinnamique (**1h**), à des composés plus complexes portant plusieurs fonctions réactives (**1i-k**). Pour ces réactions, l'évolution de la conversion p_{CL} en fonction du temps est illustré en Figure III.22.

Dans les conditions expérimentales utilisées et conformément à nos attentes, l'acide cinnamique (**1h**) n'amorce pas la polymérisation. Seule la présence de PCL amorcée par l'eau résiduelle contenue dans le milieu réactionnel est notée. Dans ce cas, une cinétique lente de polymérisation est observée ; la conversion p_{CL} est estimée à 30% après 4h de réaction (Figure III.22, Tableau III.5).

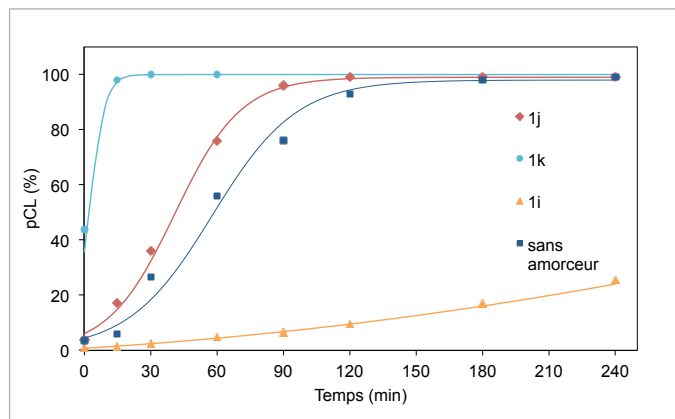


Figure III.22. Conversion en ϵ -caprolactone en fonction du temps pour les réactions effectuées sans amorceur ou à partir des amorceurs 1i-1k (150°C, Sn(Oct)₂).

Lorsque l'acide férulique est utilisé (**1i**), la cinétique de polymérisation est également très lente, après 4h de réaction seules 25% des unités CL introduites initialement dans le milieu réactionnel ont réagi (Figure III.22, Tableau III.5). Sur le spectre RMN ¹H du produit obtenu (Figure III.23), la multitude des signaux observés indique la présence de plusieurs espèces, la plus abondante

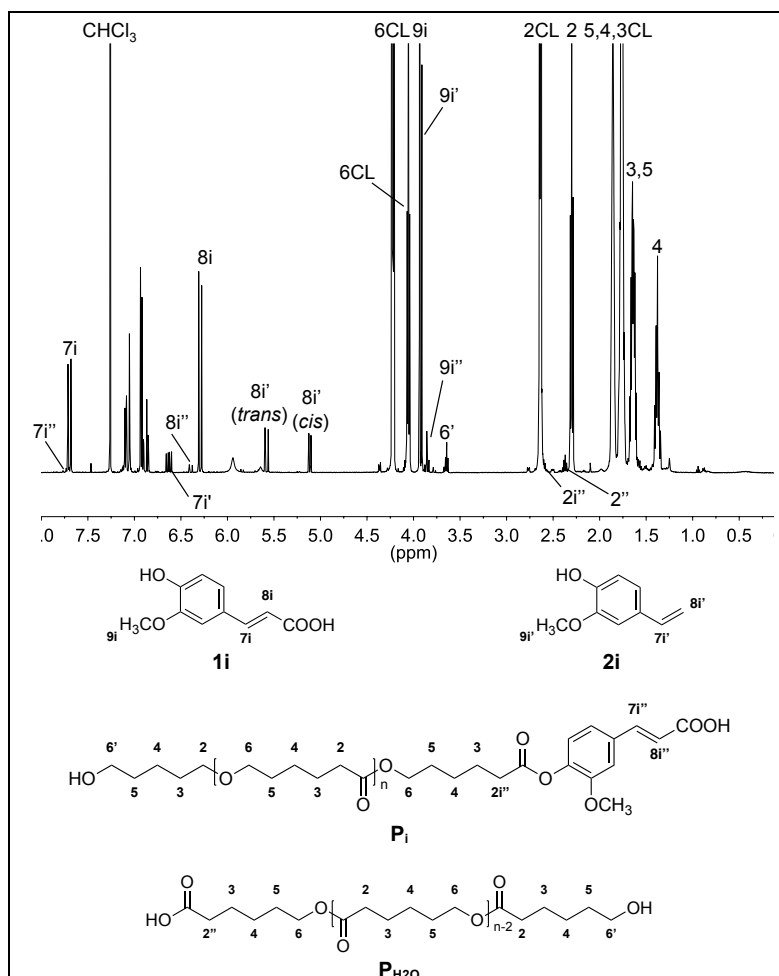


Figure III.23. Spectres RMN ¹H du produit résultant de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par l'acide férulique (**1i**) (prélèvement à $t = 240$ min, CDCl₃, 600 MHz)

étant relative à l'amorceur non réagi (environ 97%). L'existence de deux espèces macromoléculaires est notée, des chaînes de PCL amorcées par l'eau (P_{H_2O}) ou par la fonction phénol de **1i** (P_i) (respectivement 73 et 27%). Ces conditions de réaction conduisent aussi à la décarboxylation de l'acide férulique (Schéma III.13) détectée par la résonance des protons vinyliques générés à 5,11 (**8i'-cis**), 5,58 (**8i'-trans**) et 6,63 ppm (**7i'**). En fin de réaction, le taux de décarboxylation atteint 23%.

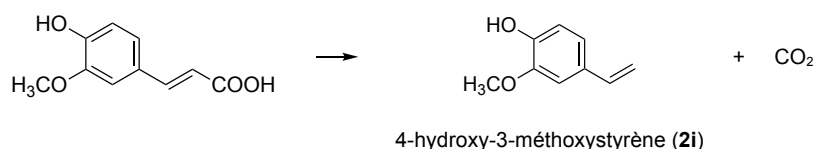


Schéma III.13. Décarboxylation de l'acide férulique

Lorsque la réaction est amorcée par l'acide 4-(2-hydroxyéthoxy)-3-méthoxycinnamique (également nommé EGFA, **1j**), l'alcool aliphatique primaire absent dans l'amorceur **1i** permet d'accroître la cinétique de polymérisation. Cependant, celle-ci est plus lente qu'en présence des amorceurs **1a**, **1b**, et **1d**. Après 90 min d'agitation, les conversions p_{CL} et p_A sont quasi totales, la $M_{n,RMN}$ des chaînes résultantes (notées P_j-1) est proche de la valeur visée (1170 g/mol) et la dispersité est faible ($\bar{D} = 1,26$) (Figure III.22, Tableau III.5). Sur le spectre RMN 1H de l'échantillon prélevé (Figure III.24A), les signaux **2j'**, **9j'** et **10j'** sont caractéristiques des méthylènes en alpha et en bêta de la première fonction ester formée, respectivement à 2,36, 4,27 et 4,46 ppm. Pour des temps plus longs, une réaction secondaire d'estérification entre fonctions acide et alcool est observée conduisant à la formation de nouvelles macromolécules notées P_j-2 . Le spectre RMN 1H obtenu après 4h de réaction (Figure III.24B) montre l'apparition de nouveaux signaux de faible intensité en particulier ceux relatifs aux protons éthyléniques notés **7j''** et **8j''** respectivement à 7,61 et 6,31 ppm. La comparaison des intégrations $I_{7j''}$ et $I_{9j''}$ permet d'estimer la proportion de macromolécules P_j-2 à 5%. La dispersité de cet échantillon est plus élevée (1,61) confirmant l'existence de réactions de transestérification. La présence de fonctions carboxy entraîne alors le ralentissement de la cinétique de polymérisation. Ceci peut être expliqué par le fait que ces fonctions carboxy, en quantité équivalente à celles des groupes hydroxy dans le milieu réactionnel, peuvent former un complexe relativement stable par échange de ligands avec le catalyseur $Sn(Oct)_2$ (Schéma III.14). Ainsi, la concentration en espèces actives (alkoxyde d'étain) dans le milieu réactionnel est réduite ce qui affecte la cinétique de la polymérisation. Pour vérifier cette hypothèse, la polymérisation a été réalisée en substituant l'EGFA par un composé similaire estérifié : le 4-(2-hydroxyéthoxy)-3-méthoxycinnamate d'éthyle (également nommé EGFA-Et, **1k**).

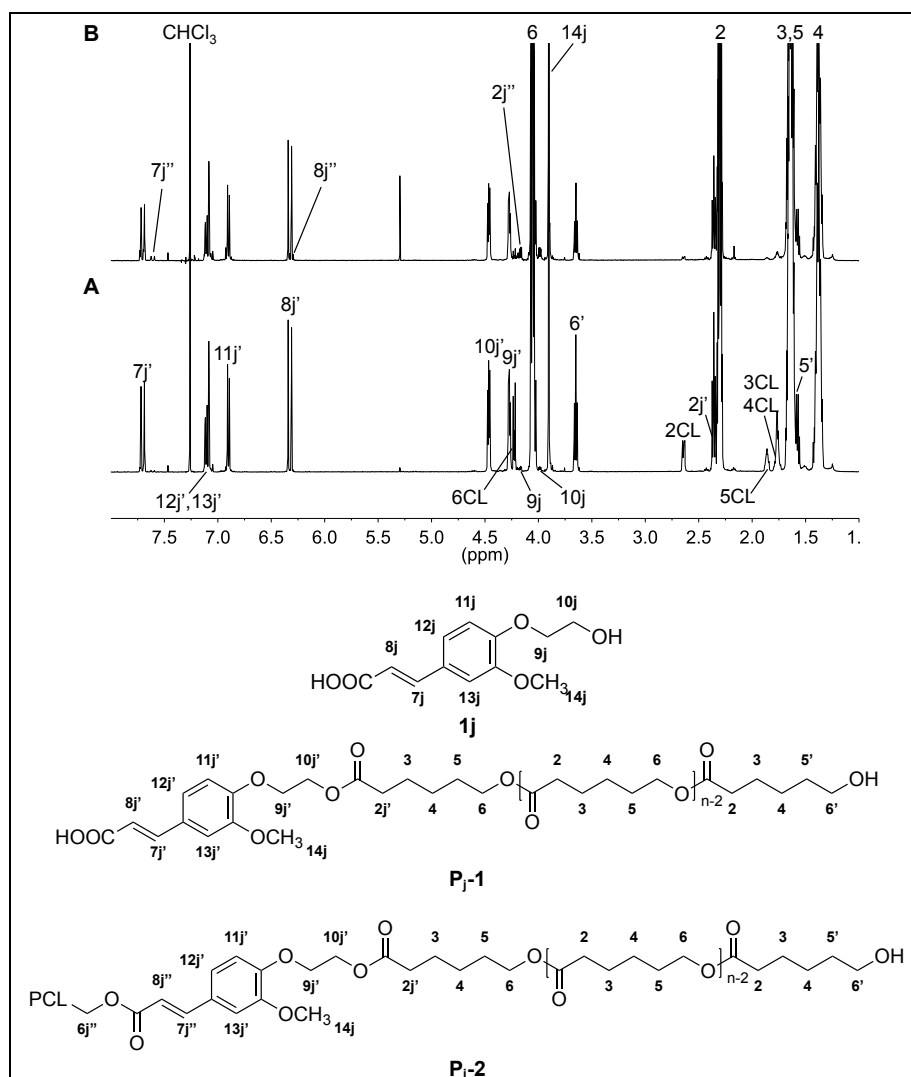


Figure III.24. Spectre RMN ^1H du produit résultant de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par l'EGFA (**1j**) (prélèvement à (A) $t = 90$ min et (B) 240 min, CDCl_3 , 600 MHz)

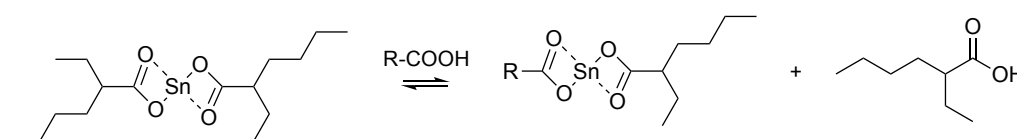


Schéma III.14. Echange de ligand possible entre l'octanoate d'étain et une espèce portant une extrémité carboxy (R-COOH)

Dans le cas de l'amorçage par le composé **1k**, la vitesse de polymérisation est beaucoup plus rapide comparée à la réaction précédente. Au temps $t=0$, les conversions en monomère et amorceur sont respectivement estimées à 44 et 100%, comme dans le cas des polymérisations amorcées par **1a**, **1b** et **1d**. Après seulement 15 min de réaction, les conversions p_{CL} et p_{A} sont quasi-totales, la $M_{n,\text{RMN}}$ du polymère obtenu (**P_{k-1}**) est proche de la valeur théorique visée (1310 g/mol), et sa dispersité est faible ($\bar{D} = 1,28$) (Figure III.22, Tableau III.5). Sur son spectre RMN ^1H (Figure III.25), les signaux des méthylènes en alpha et bêta de la première fonction ester formée sont bien visibles (**2k'**, **10k'** et **9k'**, respectivement à 2,36, 4,26 et 4,46 ppm). Après 4h de réaction, les réactions de

transestérification conduisant à une redistribution des chaînes macromoléculaires avec en particulier libération d'une part de l'amorceur **1k** (12%) et d'autre part d'éthanol donnant naissance aux espèces **P_k-2** (Schéma III.15). Un agrandissement du domaine aromatique entre 6 et 8 ppm permet d'observer la résonance des **7k''** et **8k''** des chaînes de **P_k-2** (Figure III.26). Ce phénomène se traduit par une augmentation de la $M_{n, RMN}$ (1895 g/mol) et de la dispersité (2,09). Une analyse par spectrométrie MALDI-TOF (Figure III.27 et Tableau III.7) permet de mettre en évidence la formation de ces espèces.

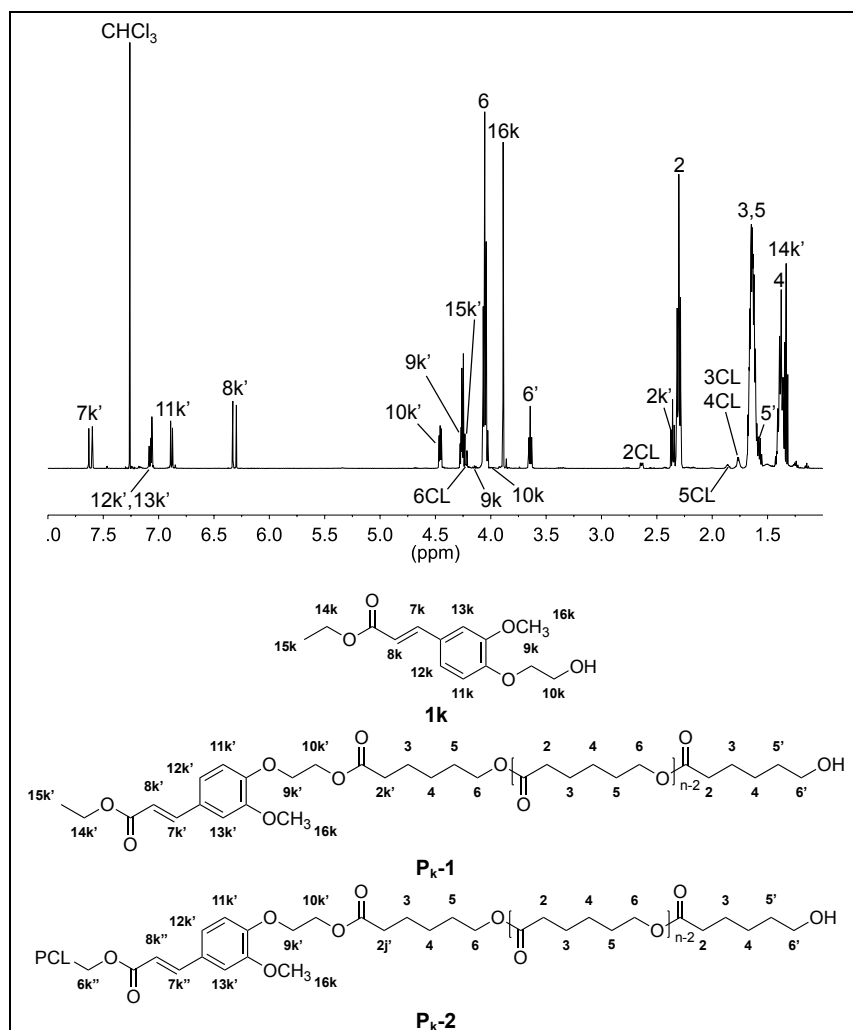


Figure III.25. Spectres RMN ^1H du produit résultant de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par l'EGFA-Et (**1k**) (prélèvement à $t = 15$ min, CDCl_3 , 600 MHz)

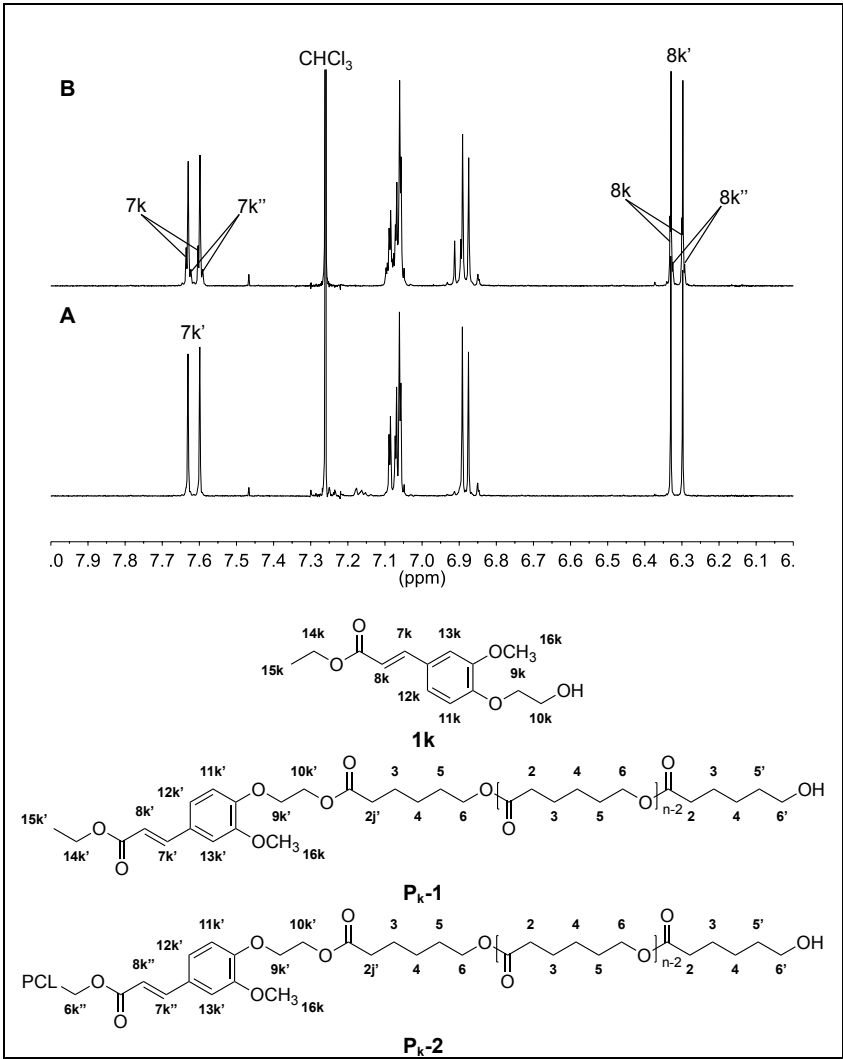


Figure III.26. Spectres RMN ^1H du produit résultant de la ROP d' ϵ -caprolactone amorcée par l'EGFA-Et (1k) (prélèvement à (A) $t = 15$ min et (B) $t = 240$ min, CDCl_3 , 600 MHz)

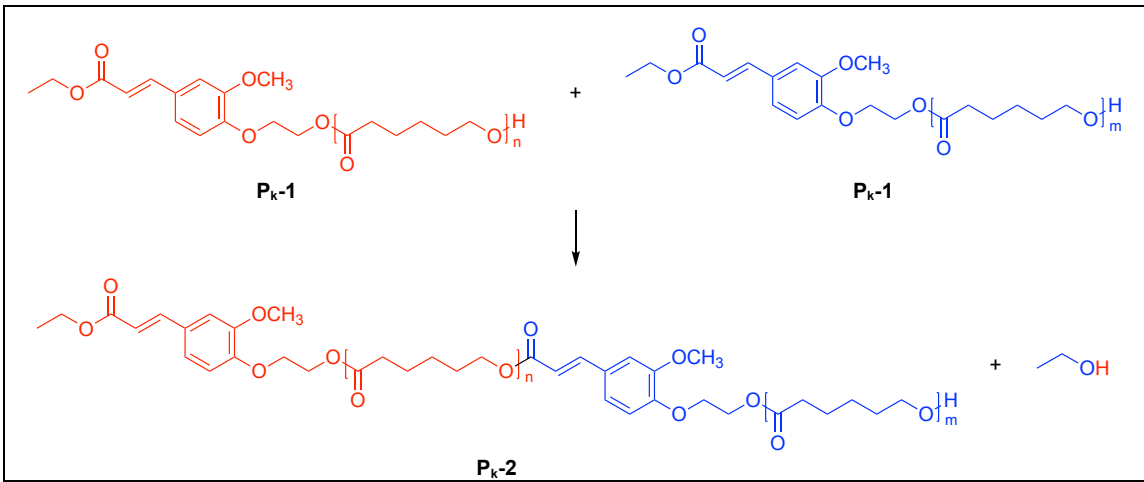


Schéma III.15. Transestérification inter-moléculaire entre deux macromolécules P_k-1 avec libération d'éthanol

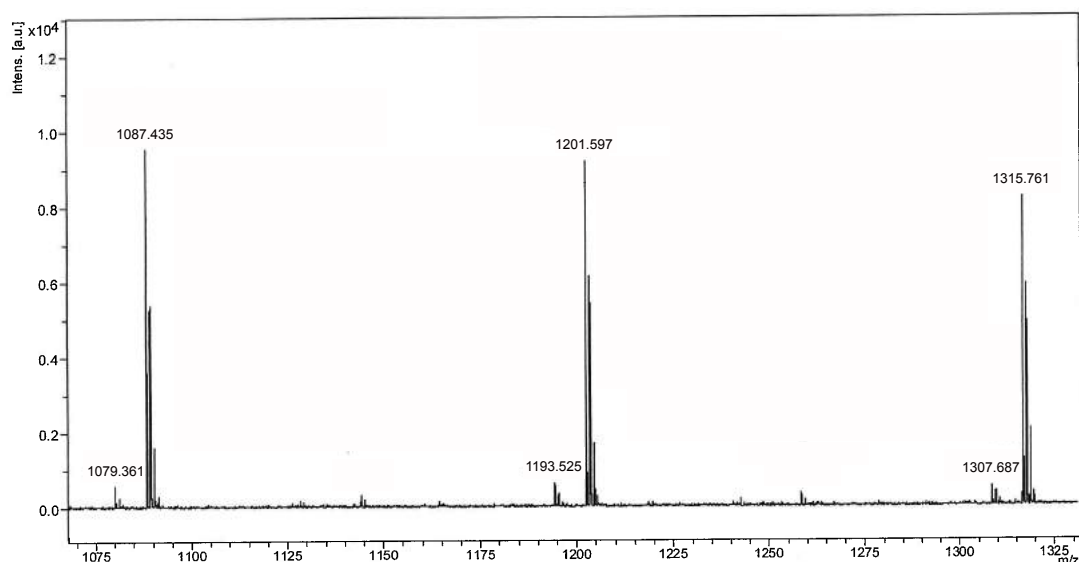
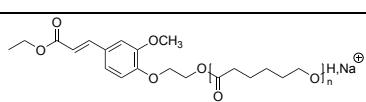
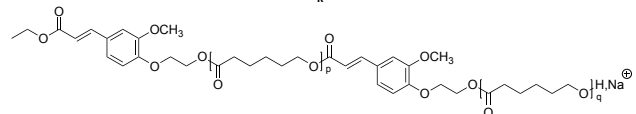
Figure III.80. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par 1k. Analyse MALDI-TOF (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

Tableau III.37. Structures et rapports m/z théoriques des macromolécules ionisées formées

Structure	m/z (Th)					
	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8	n = 9	n = 10
 P_k-1	-	-	1087,60	1201,67	1315,74	
 P_k-2 (n = p + q)	1079,54	1193,61	1307,68	-	-	-

III.3.1.2.5. Conclusion

Dans les conditions opératoires utilisées, cette étude permet de mettre en évidence l'efficacité d'amorçage des alcools aliphatiques et benzyliques primaires, contrairement à celle des phénols qui n'amorcent pas ou très peu la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone. D'un point de vue cinétique, la présence de phénols n'influence pas la vitesse de polymérisation tandis que celle des carboxy la ralentit. De manière générale, pour des temps de polymérisation prolongés, des réactions de transestérification conduisent à l'augmentation de la distribution des chaînes macromoléculaires. En présence d'acide ou d'alcool benzylique secondaire, des réactions respectivement d'estérification ou d'éthérification ont lieu, l'eau libérée amorçant également la polymérisation. Ces divers phénomènes peuvent expliquer en partie la réticulation observée lors de la polymérisation amorcée par la lignine. Par ailleurs, l'utilisation d'amorceur de structure condensée conduit à l'obtention d'un système dégradé et réticulé. L'emploi de lignine dépourvue de ce genre d'enchaînement pourrait être une des clés pour aboutir aux copolyesters escomptés.

Compte tenu de ces résultats, une autre méthode de greffage a été testée : la synthèse de copolyester-lignine par greffage convergent.

III.3.2. Synthèse de copolyester lignine-poly(ϵ -caprolactone) par greffage convergent

Des chaînes de PCL monofonctionnalisées en chlorure d'acide (PCL-COCl) ont été greffées sur les fonctions hydroxy de la lignine (Schéma III.16). L'estérification a été réalisée en employant des conditions particulièrement douces, à température ambiante pendant 24h, en présence de lignine modifiée par le triéthylène glycol (L_p-1-TEG ou L_p-2-TEG) présentant une bonne solubilité dans la pyridine utilisée à la fois comme solvant et catalyseur de réaction. Deux méthodes expérimentales ont été testées, en une ou deux étapes.

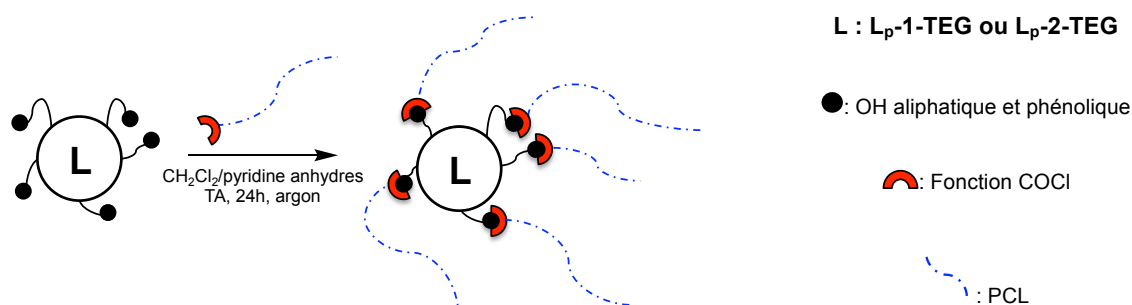


Schéma III.16. Synthèse de lignine greffée PCL par greffage convergent

III.3.2.1. Synthèse en deux étapes

III.3.2.1.1. Synthèse de poly(ϵ -caprolactone) monofonctionnalisée en chlorure d'acide

En premier lieu, des oligomères de PCL monofonctionnels à extrémité acide (PCL-COOH) ont été synthétisés en se basant sur les travaux de Gref et al.¹⁰ (Schéma III.17, partie expérimentale III.5.3.1., page 176). La réaction a été menée en masse en milieu fermé et en absence de catalyseur à 230°C pendant 48h. La polymérisation a été amorcée par l'acide caprique dont la température d'ébullition (269°C) est supérieure à la température de réaction. En ajustant le rapport molaire entre l' ϵ -caprolactone et l'amorceur à 7,2, une M_n d'environ 1000 g/mol a été visée. Dans un second temps, la fonction carboxy de PCL-COOH a été convertie en chlorure d'acide par réaction avec un excès de chlorure d'oxalyle dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 24h.

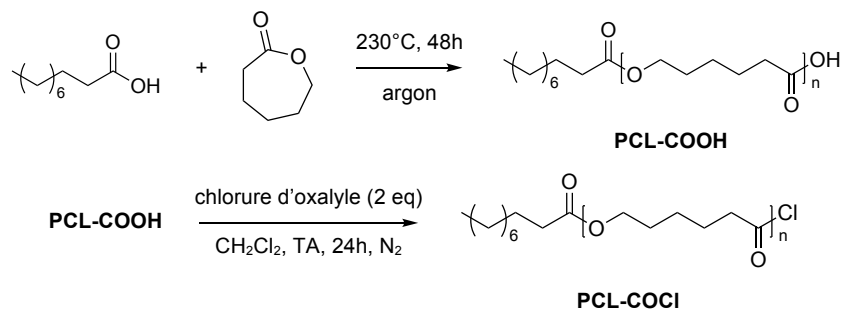


Schéma III.17. Synthèse de poly(ϵ -caprolactone) monofonctionnalisée en chlorure d'acide (PCL-COCl)

Sur le spectre RMN ^1H de PCL-COOH (Figure III.28), les signaux relatifs aux méthylènes en alpha des fonctions ester sont décelés à 2,30 (2) et 4,06 ppm (6). Les signaux 8 (0,86 ppm) et 2' (2,36 ppm) sont attribués respectivement à l'extrémité méthyle et au groupe $\text{CH}_2\text{-COOH}$. Les signaux relatifs à l' ϵ -caprolactone (2CL à 6CL) non réagi sont également présents mais de très faible intensité. La conversion en monomère (p_{CL}), ainsi que le degré de polymérisation moyen en nombre des macromolécules ($X_{n,\text{RMN}}$) sont estimés d'après les relations suivantes :

$$p_{\text{CL}} = \frac{I_6}{I_6 + I_{6\text{CL}}} * 100 = \frac{I_{2'} + I_2}{I_{2'} + I_2 + I_{2\text{CL}}} * 100, \quad \text{et } X_{n,\text{RMN}} = \frac{3I_6}{2I_8}$$

La conversion p_{CL} est évaluée à 99% et $X_{n,\text{RMN}}$ est égal à 7,2 correspondant à une $M_{n,\text{RMN}}$ de 995 g/mol tout à fait cohérente avec la valeur escomptée. Sur le spectre RMN ^1H de PCL-COCl (Figure III.28), la conversion de l'extrémité acide en chlorure d'acide se traduit par la disparition du signal 2' (2,36 ppm) et par l'apparition du triplet caractéristique du groupe $\text{CH}_2\text{-COCl}$ résultant (signal 2'' à 2,90 ppm).

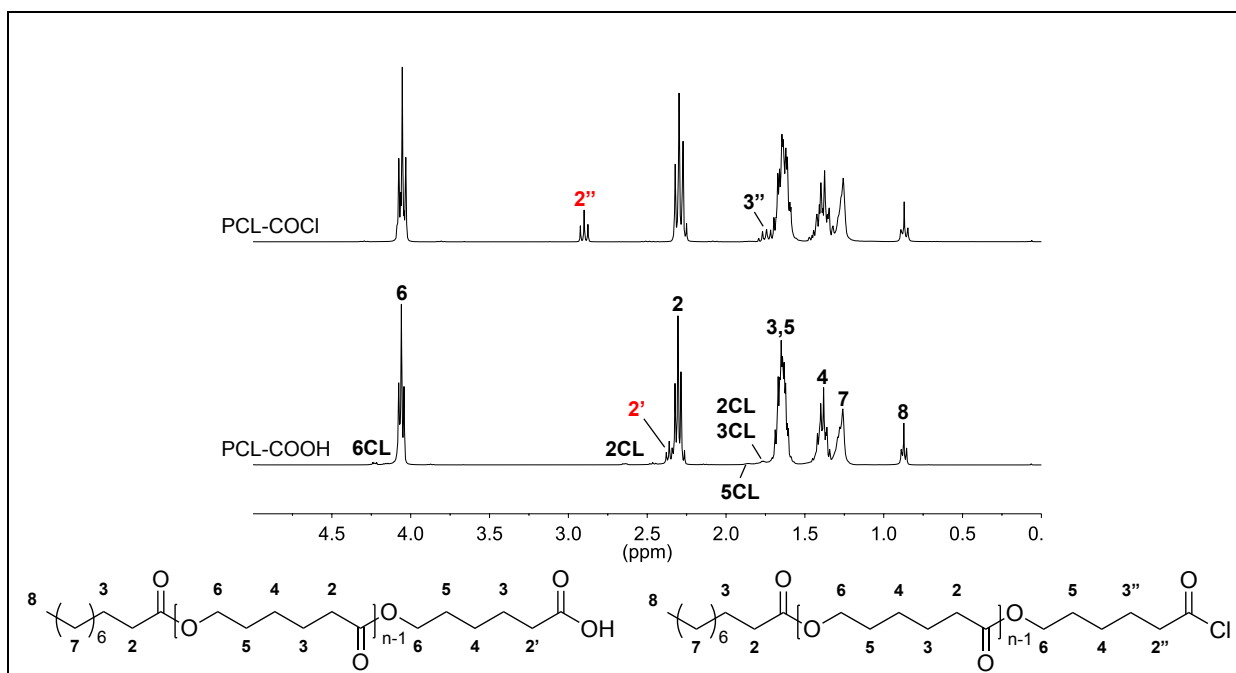


Figure III.28. Spectres RMN ^1H de PCL-COOH et de PCL-COCl (respectivement 400 et 600 MHz, CDCl_3)

L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure III.29) de PCL-COOH confirme bien sa structure (populations 1 et 2, Tableau III.8). La présence de macromolécules cycliques est également observée (population 3, Tableau III.8). Une masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 1690 g/mol, une masse molaire en sommet de pic (M_p) de 2450 g/mol, et une dispersité de 1,90 (en équivalents PMMA) ont été déterminées par SEC. L'analyse TGA de cet oligomère (annexe Figure III.45, page 185) permet d'estimer sa température de dégradation à 5% à 190°C. Enfin, sur le thermogramme obtenu par analyse DSC (annexe, Figure III.46, page 186) deux pics endothermiques

de fusion sont observés à 36 et 45°C ($\Delta H_m = 84$ J/g) traduisant la présence de deux domaines cristallins distincts.

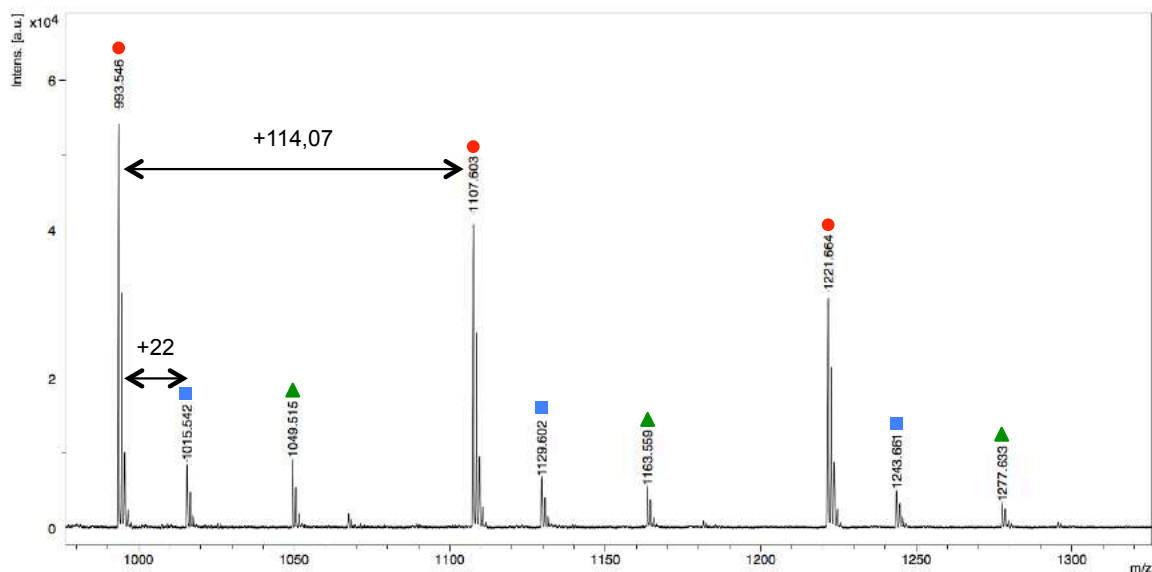


Figure III.29. Analyse MALDI-TOF de PCL-COOH (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

Tableau III.8. Structures et rapports m/z théoriques des macromolécules ionisées formées

Population	Structure	m/z (Th)				
		n = 7	n = 8	n = 9	n = 10	n = 11
1 (●)		993,63	1107,7	1221,77	-	-
2 (▲)		1015,62	1129,69	1243,76	-	-
3 (■)		-	-	1049,62	1163,69	1277,76

III.3.2.1.2. Synthèse des copolyesters

Une solution de PCL-COCl dans le dichlorométhane est additionnée à température ambiante à une solution de lignine L_p -1-TEG dans la pyridine (Schéma III.16 et partie expérimentale III.5.3.2., page 176). Le rapport molaire $r_{COCl/OH}$ initial entre les fonctions chlorure d'acide des chaînes de PCL-COCl et les fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine est choisi inférieur à 1, compris entre 0,25 à 0,70 (Tableau III.9). Cela correspond à une teneur massique en lignine dans le milieu réactionnel variant de 40 à 20%. La réaction est menée pendant 24h à température ambiante. En fin de réaction, le milieu réactionnel est versé dans un grand volume d'eau ; les fonctions chlorure d'acide résiduelles sont alors converties par hydrolyse en fonctions acide. Le précipité ainsi obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane puis précipité dans le méthanol. La fraction soluble dans le méthanol contient exclusivement des oligomères de PCL-COOH de très faibles masses molaires

n'ayant pas réagi. Les copolyesters sont obtenus avec un rendement massique de 68 à 82% basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions chlorure d'acide avait réagi. En tenant compte de ces valeurs, il est possible d'évaluer la teneur massique réelle en lignine présente dans chacun des échantillons entre 60 et 25%. Les copolyesters sont notés L_p-1-TEG-*g*-PCL-X où X correspond au rapport molaire initial $r_{\text{COCl/OH}}$. Pour toutes les expériences réalisées, le produit obtenu est soluble dans les solvants usuels, et en particulier dans le chloroforme et le THF ce qui permet d'une part de présager l'efficacité du greffage (la lignine de départ n'étant pas soluble dans ces solvants), et d'autre part de réaliser des analyses par spectroscopie RMN dans CDCl₃, ou par SEC dans le THF sans acétylation préalable.

Tableau III.9. Synthèse de lignine greffée PCL par greffage convergent

Copolymère	% _{initial} (m) ^a lignine	% _{initial} (m) ^a PCL	$r_{\text{COCl/OH}}$ initial ^b	R (%) ^c	% _{copo} (m) ^d lignine	% _{copo} (m) ^d PCL
L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL-0,25	40	60	0,25	68	59	41
L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL-0,35	34	66	0,35	69	49	51
L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL-0,60	22	78	0,60	81	27	73
L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL-0,70	20	80	0,70	82	24	76

^a% massique initial dans le milieu réactionnel, ^brapport molaire initial entre la PCL-COCl et les fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine, ^crendement massique basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions chlorure d'acide avait réagi, ^d%massique évalué dans le copolymère

L'analyse RMN ¹H des copolyesters résultants (Figure III.30) montre que l'estérification a été efficace. Elle se traduit par la disparition quasi-totale du triplet à 2,36 ppm relatif au groupe CH₂-COOH (2') de PCL-COOH. Les massifs spécifiques aux chaînes latérales (3-4,5 ppm) et des unités aromatiques de la lignine (6-8 ppm) sont également bien visibles. Leur intensité comparée à celle du signal **8** augmente lorsque le rapport $r_{\text{COCl/OH}}$ décroît.

Les spectres RMN 2D HSQC de L_p-1-TEG-*g*-PCL ($r_{\text{COCl/OH}}$ = 0,25 et 0,60) sont présentés en Figure III.31 (domaine des chaînes latérales), et Figure III.43 (annexe, page 184, domaine aliphatique). Les numérotations et déplacements chimiques des taches de corrélation, et les structures associées, sont indiqués dans le Tableau III.10. Dans le domaine des chaînes latérales, les taches de corrélation attribuées aux unités de lignine non estérifiées par PCL-COCl sont observées, en particulier la tache **2-γ** et **1,2,3-d,e** relative aux CH₂-OH de L_p-1-TEG. Son intensité, comparée à celle de la tache relative aux groupes méthoxy des unités G et S de la lignine, diminue lorsque le rapport $r_{\text{COCl/OH}}$ croît. Dans le domaine aliphatique, la tache **6-2'** de faible intensité à 32,44/2,36 ppm est attribuée aux groupes CH₂-COOH de PCL-COOH libre.

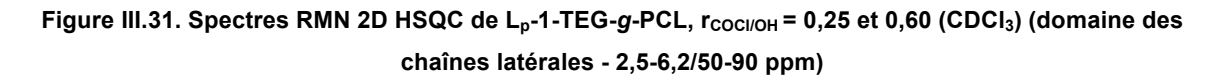
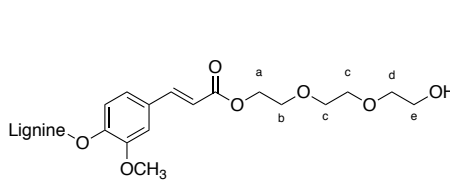
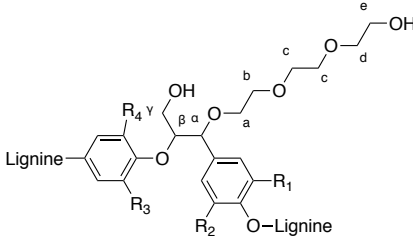
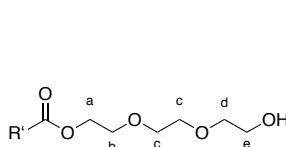
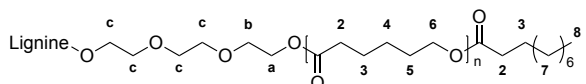
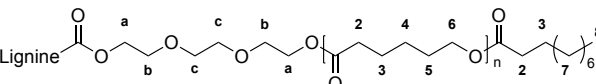
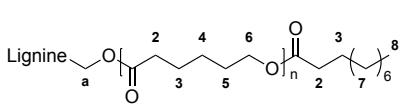
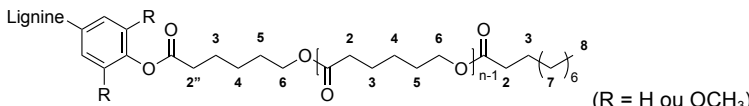
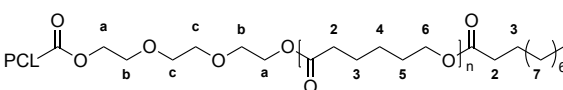
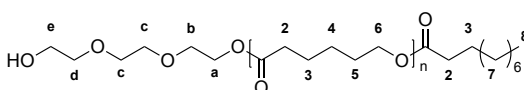
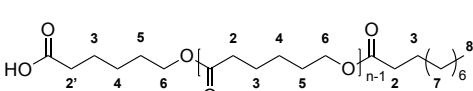


Tableau III.10. Structures, numérotations, et corrélations HSQC (δ^C/δ^H , ppm) des unités constitutives de L_p-1-TEG-g-PCL

																
1 unité FA estérifiée	2 Structure β-O-4 et hydroxy α étherifié (R¹⁻⁴ = H ou OCH₃)	3 acide gras estérifié (R' = (CH₂)_n)														
																
																
4 Fonctions hydroxy de la lignine estérifiées par PCL-COCl																
																
5 Fonctions hydroxy du TEG libre estérifiées par PCL-COCl																
																
6 PCL COOH libre																
<table><tr><td>2: 34,0/2,29</td><td>7: 22,50/1,26, 29,10/1,26, 31,75/1,24</td></tr><tr><td>2': 33,25/2,36</td><td>8: 13,90/0,86</td></tr><tr><td>2'': 33,45/2,59</td><td>a: 63,20/4,22</td></tr><tr><td>3: 24,50/1,64</td><td>b: 69,05/3,69</td></tr><tr><td>4: 25,40/1,37</td><td>c: 70,40/3,64</td></tr><tr><td>5: 28,25/1,63</td><td>d: 72,35/3,60</td></tr><tr><td>6: 64,0/4,05</td><td>e: 61,60/3,72</td></tr></table>			2: 34,0/2,29	7: 22,50/1,26, 29,10/1,26, 31,75/1,24	2': 33,25/2,36	8: 13,90/0,86	2'': 33,45/2,59	a: 63,20/4,22	3: 24,50/1,64	b: 69,05/3,69	4: 25,40/1,37	c: 70,40/3,64	5: 28,25/1,63	d: 72,35/3,60	6: 64,0/4,05	e: 61,60/3,72
2: 34,0/2,29	7: 22,50/1,26, 29,10/1,26, 31,75/1,24															
2': 33,25/2,36	8: 13,90/0,86															
2'': 33,45/2,59	a: 63,20/4,22															
3: 24,50/1,64	b: 69,05/3,69															
4: 25,40/1,37	c: 70,40/3,64															
5: 28,25/1,63	d: 72,35/3,60															
6: 64,0/4,05	e: 61,60/3,72															

Des analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF ont été réalisées sur les copolyesters synthétisés. L'analyse préalable de L_p-1-TEG seule s'est avérée infructueuse ; aucuns signaux relatifs à la désorption et à l'ionisation des macromolécules la composant n'ont été observés. Le spectre de L_p-1-TEG-g-0,70 (Figure III.32) est constitué de pics spécifiques des chaînes PCL-COOH libres (populations 1 et 2, Tableau III.11) ou estérifiées uniquement sur l'une des fonctions hydroxy du TEG libre présent dans le milieu réactionnel (population 3, Tableau III.11). La présence de macromolécules cycliques est également observée (population 4, Tableau III.11).

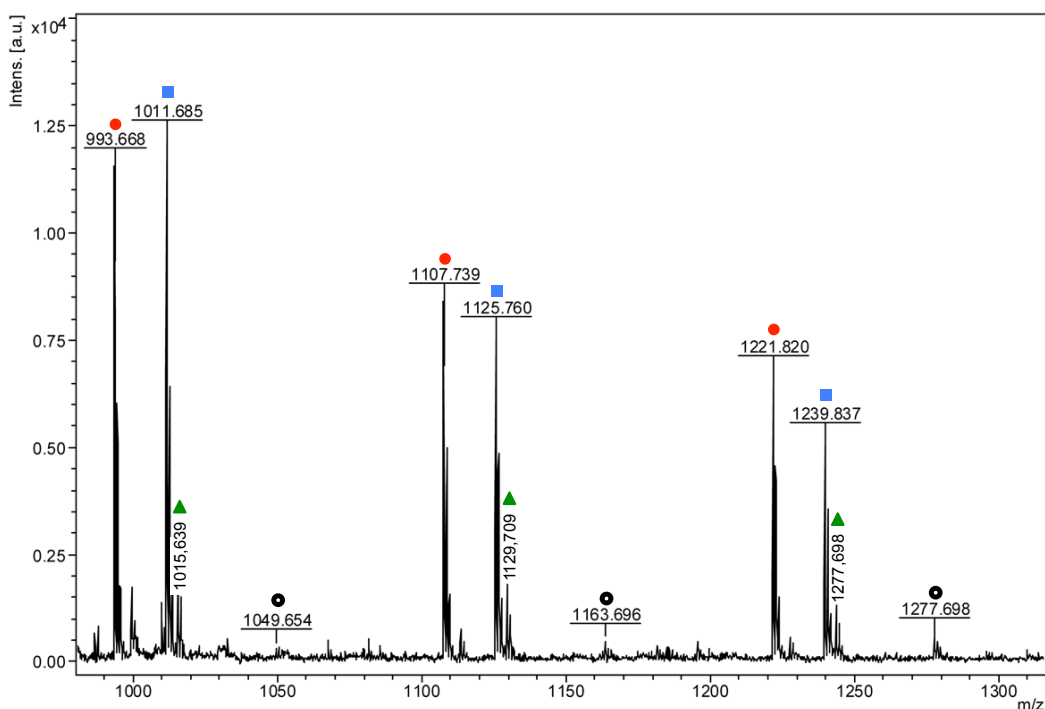
Figure III.32. Analyse MALDI-TOF de la L_p-1-TEG-g-PCL-0,70 (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

Tableau III.11. Structures et rapports m/z théoriques des macromolécules ionisées formées

Population	Structure	m/z (Th)					
		n = 6	n = 7	n = 8	n = 9	n = 10	n = 11
1 (●)		-	993,63	1107,7	1221,77	-	-
2 (■)		-	1015,62	1129,69	1243,76	-	-
3 (▲)		1011,65	1125,72	1239,79	-	-	-
4 (●)		-	-	1049,62	1163,69	1277,76	-

Les résultats des analyses par RMN ^{31}P des copolyesters phosphorylés sont résumés dans le Tableau III.12. Les différents spectres obtenus sont présentés en annexe (Figure II.44, page 185). Pour un essai donné, en tenant compte (i) des quantités de lignine et de PCL-COCl mises en réaction, (ii) du rendement massique obtenu et (iii) de l'élimination exclusive d'oligomères de PCL lors du traitement final par le méthanol, il est alors possible d'estimer les teneurs en fonctions hydroxy et carboxy présentes dans le mélange réactionnel si aucune des chaînes PCL-COCl n'avaient réagi. Ces différentes valeurs sont indiquées entre parenthèses dans le Tableau III.12. Comparativement, les valeurs expérimentales obtenues sont plus faibles, en particulier celles relatives aux teneurs en carboxy qui deviennent insignifiantes. Ces résultats confirment bien la bonne efficacité du greffage.

D'autre part, l'augmentation du rapport $r_{\text{COCl/OH}}$ se traduit par une diminution sensible du rapport r_{OH} entre les teneurs en fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques indiquant que l'estérification se fait préférentiellement sur les fonctions OH aliphatiques de la lignine. Ces résultats sont en accord avec les études décrites dans la littérature portant sur l'estérification de la lignine en présence de chlorures d'alcanoyle de taille variable (Chapitre II, II.2.2.2.2.).

Tableau III.12. Analyse RMN ^{31}P des échantillons de $\text{L}_p\text{-1-TEG-g-PCL}$ phosphorylés ($r_{\text{COCl/OH}} = 0,25\text{-}0,70$). Les chiffres entre parenthèses correspondent aux valeurs calculées si aucune réaction n'avait eu lieu.

Echantillon	$\text{L}_p\text{-1-TEG}$	$\text{L}_p\text{-1-TEG-g-PCL}$			
		$r_{\text{COCl/OH}} = 0,25$	$r_{\text{COCl/OH}} = 0,35$	$r_{\text{COCl/OH}} = 0,60$	$r_{\text{COCl/OH}} = 0,70$
OH aliphatiques (ROH, mmol/g)	2,95	1,30 (1,75)	0,80 (1,45)	0,25 (0,80)	0,20 (0,70)
OH phénoliques (ArOH, mmol/g)	2,65	1,25 (1,55)	0,90 (1,30)	0,30 (0,70)	0,25 (0,65)
COOH (mmol/g)	0,15	0,07 (0,50)	0,10 (0,55)	0,08 (0,75)	0,11 (0,80)
r_{OH}^1	1,10	1,04 (1,13)	0,89 (1,12)	0,83 (1,14)	0,80 (1,08)

$^1r_{\text{OH}} = [\text{ROH}]/[\text{ArOH}]$

L'analyse SEC des différents échantillons de $\text{L}_p\text{-1-TEG-g-PCL}$ non acétylés a été réalisée (Figure III.33, Tableau III.13). Le greffage de PCL sur la lignine se traduit par l'augmentation des masses molaires moyenne en nombre (M_n) et masse molaire en sommet de pic (M_p) des copolyesters formés comparées à celles de la lignine initiale acétylée (Tableau III.13). D'autre part, si la réaction n'avait pas eu lieu, aucun signal n'aurait été visible par détection UV, gamme de longueur d'onde où la PCL n'absorbe pas. Enfin, pour les rapports $r_{\text{COCl/OH}}$ de 0,60 et 0,70, un épaulement est bien visible sur les chromatogrammes obtenus par détection RI, lequel est absent des chromatogrammes obtenus par détection UV. Celui-ci est relatif aux macromolécules de PCL libres présentes dans l'échantillon.

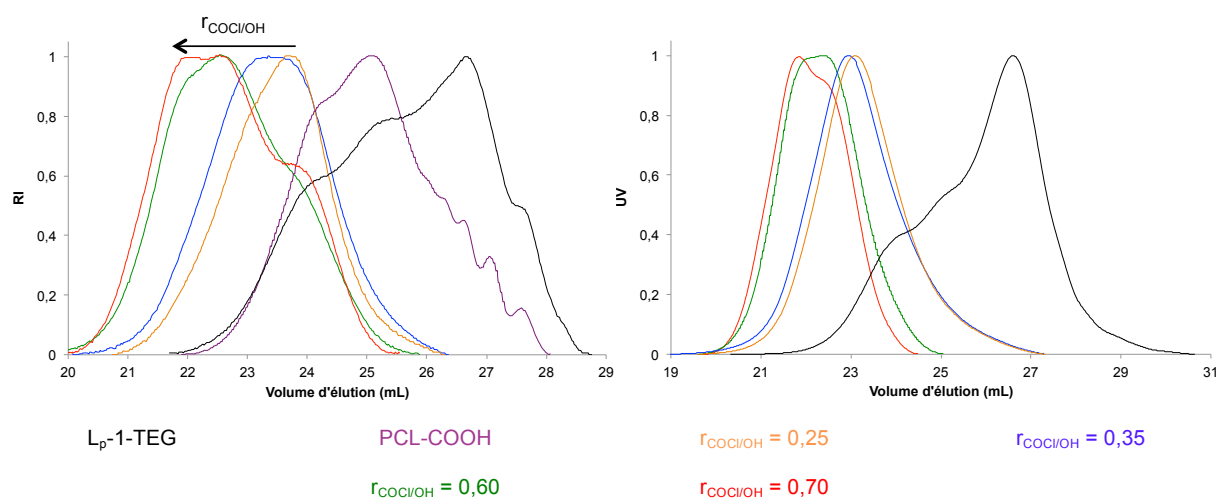


Tableau III.13. Masse molaire moyenne en nombre (M_n), dispersité ($\bar{D}$) et masse molaire en sommet de pic (M_p) des échantillons de L_p-1-TEG-*g*-PCL non acétylés ($r_{\text{COCl/OH}} = 0,25 - 0,70$), de PCL-COOH et de L_p-1-TEG acétylée (THF, équivalents PMMA) (SEC)

Echantillon	L _p -1-TEG ¹	PCL-COOH	L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL			
			$r_{\text{COCl/OH}} = 0,25$	$r_{\text{COCl/OH}} = 0,35$	$r_{\text{COCl/OH}} = 0,60$	$r_{\text{COCl/OH}} = 0,70$
M_n (g/mol)	1220	1690	6980	7670	11760	12330
$\bar{D}$	2,35	1,90	1,50	1,60	1,70	1,70
M_p (g/mol)	multimodal	2450	8150	12500	20900	29700

¹échantillon acétylé

Enfin, des analyses thermiques ont été effectuées sur les différents matériaux obtenus. L'analyse TGA (annexe, Figure III.45, page 185) met en évidence la nette amélioration de la stabilité thermique des copolyesters comparée à celle de la lignine initiale et de PCL-COOH. Pour des rapports initiaux $r_{\text{COCl/OH}}$ de 0,25 à 0,70, la température de dégradation à 5% varie de 245 et 330°C. De manière globale, PCL-COOH se dégrade en partie suite à la réaction de transestérification intra-moléculaire (back-biting) induite entre ses fonctions acide et ester à haute température en générant de l' ϵ -caprolactone. Une fois greffés à la lignine, les segments de PCL ne peuvent plus subir ce phénomène. Les divers thermogrammes obtenus par analyse DSC (annexe, Figure III.46, page 167) présentent chacun un endotherme de fusion à environ 35°C et une température de transition vitreuse aux alentours de -65°C, valeurs associées aux greffons PCL. D'autre part, l'enthalpie de fusion augmente avec le rapport $r_{\text{COCl/OH}}$.

Tableau III.14. Analyses thermiques des échantillons de L_p-1-TEG-*g*-PCL ($r_{\text{COCl/OH}} = 0,25-0,70$)

Echantillon	TGA	DSC		
	$T_d(5\%)$	T_f (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)
L _p -1-TEG	185	-	-	-
PCL-COOH	190	36-44	-	84
L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL-0,25	245	35	-64	12
L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL-0,35	270	33	-62	18
L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL-0,60	305	38	-65	40
L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL-0,70	330	40	-65	42

III.3.2.2. Synthèse en une seule étape - « one-pot synthesis »

Afin de réduire le nombre d'étapes pour l'obtention des copolyesters, la réaction de greffage a été réalisée en une seule étape (« one-pot ») à partir de L_p-2-TEG et de PCL-COOH. Dans ce cas, les réactifs ont été introduits simultanément dans un mélange pyridine/dichlorométhane (80/20 v/v). Un excès de chlorure d'oxalyle a ensuite été additionné au milieu réactionnel pour former *in situ* les fonctions chlorure d'acide nécessaires au greffage de PCL-COCl sur les fonctions hydroxy de la

lignine. En fin de réaction, le mélange est versé dans un grand volume d'eau puis le précipité obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane et précipité dans le méthanol. A titre de comparaison, la réaction a été également réalisée en deux étapes selon le mode opératoire décrit précédemment. Pour ces deux synthèses, un rapport $r_{\text{COCl/OH}}$ initial de 0,60 a été choisi (partie expérimentale, III.5.3.2., page 176). Les copolyesters ont été obtenus avec des rendements massiques similaires de l'ordre de 75%. Ainsi, la teneur réelle en lignine dans chacun des copolyesters est estimée à 33-34% (Tableau III.17).

L'efficacité du greffage est confirmée par analyse RMN ^1H des copolyesters (Figure III.34), les spectres correspondants indiquant à la fois la présence de la lignine et de chaînes de PCL greffées. Sur le spectre relatif à L_p -2-TEG-*g*-PCL-0,60 obtenu après réaction en deux étapes (Figure III.34B), un triplet ($2'$) de faible intensité est toutefois détecté à 2,36 ppm et attribué à la présence de PCL-COOH libre.

Tableau III.15. Synthèse de systèmes lignine-PCL greffage convergent

Copolymère	% _{initial} (m) ^a lignine	% _{initial} (m) ^a PCL	$r_{\text{COCl/OH}}$ initial ^b	R (%) ^c	% _{copo} (m) ^d lignine	% _{copo} (m) ^d PCL
L_p -2-TEG- <i>g</i> -PCL-0,60	25	75	0,60	73	34	66
L_p -2-TEG- <i>g</i> -PCL-0,60 « one-pot »	25	75	0,60	76	33	67

^a% massique initial dans le milieu réactionnel, ^brapport molaire initial entre la PCL-COCl et les fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine, ^crendement massique basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions chlorure d'acide avait réagi, ^d%massique évalué dans le copolymère

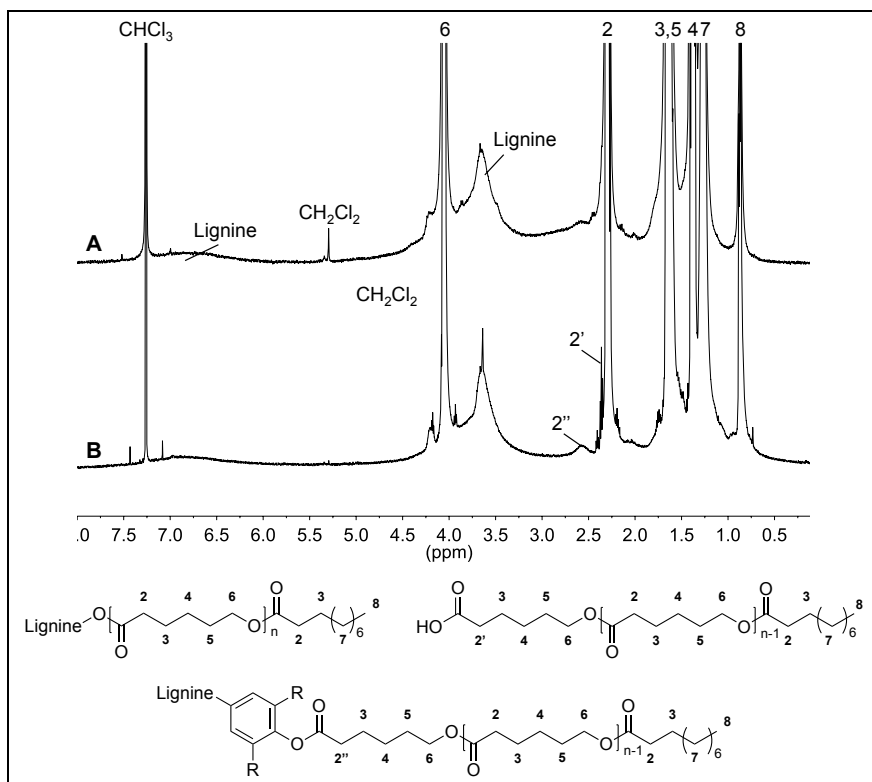


Figure III.34. Spectres RMN ^1H (A) de L_p -2-TEG-*g*-PCL-0,60 « one-pot » et (B) de L_p -2-TEG-*g*-PCL-0,60 (600 MHz, CDCl_3)

Des analyses RMN ^{31}P ont été réalisées sur les matériaux résultants (Figure II.47). Pour les deux expériences menées, l'efficacité du greffage se traduit par la diminution des teneurs en hydroxy et carboxy comparée aux valeurs estimées si la réaction n'avait pas eu lieu (Tableau III.16).

Tableau III.16. Résultats des analyses RMN ^{31}P réalisées sur des échantillons phosphorylés de L_p -2-TEG- g -PCL-0,60 et L_p -2-TEG- g -PCL-0,60 « one-pot ». Les chiffres entre parenthèses correspondent aux valeurs calculées si aucune réaction n'avait eu lieu.

Echantillon	L_p -2-TEG	L_p -2-TEG- g -PCL	
		$r_{\text{COCl/OH}} = 0,60$	$r_{\text{COCl/OH}} = 0,60$ « one-pot »
OH aliphatiques (ROH, mmol/g)	2,40	0,25 (0,82)	0,35 (0,79)
OH phénoliques (ArOH, mmol/g)	2,50	0,30 (0,85)	0,35 (0,82)
COOH (mmol/g)	0,15	0,07 (0,72)	0,08 (0,73)
r_{OH}^1	0,96	0,83 (0,96)	1,0 (0,96)

$$^1r_{\text{OH}} = [\text{ROH}]/[\text{ArOH}]$$

L'analyse SEC permet également d'apprécier l'élévation des masses molaires des copolyesters synthétisés comparées à celles des réactifs de départ (Tableau III.17, Figure III.35). Pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment, la présence de signal sur le chromatogramme UV montre bien l'efficacité de la réaction.

Les analyses thermiques (Tableau III.18) indiquent une amélioration de la stabilité thermique des copolyesters comparées à celles des réactifs de départ. Conformément aux résultats obtenus avec L_p -1-TEG, les copolymères sont semi-cristallins et présentent un endotherme de fusion à environ 40°C et une T_g est estimée à -64°C.

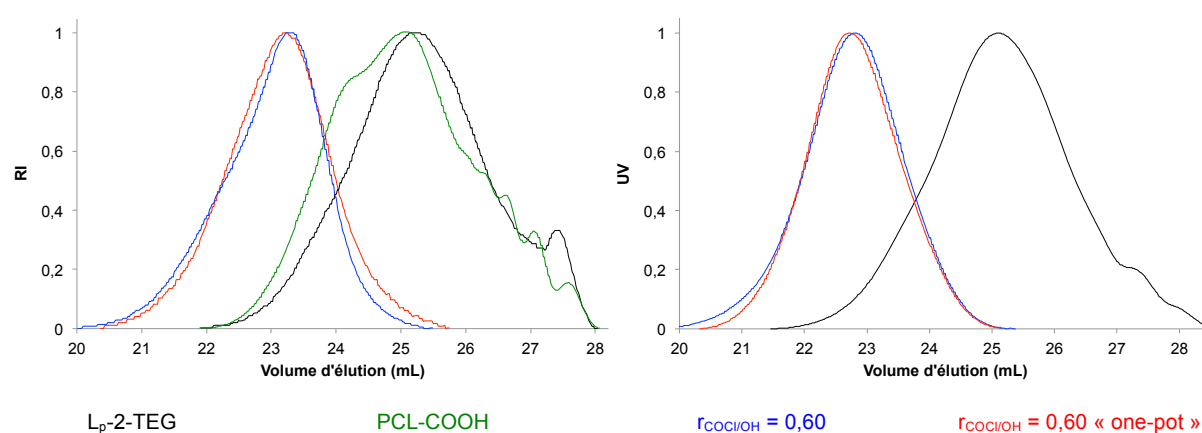


Figure III.35. Chromatogrammes obtenus par détection RI et UV d'un échantillon de L_p -2-TEG acétylée, et des échantillons de L_p -2-TEG- g -PCL-0,60 et L_p -2-TEG- g -PCL-0,60 « one-pot » non acétylés

Tableau III.17. Analyses SEC de L_p-2-TEG acétylée, de PCL-COOH, et des échantillons L_p-2-TEG-*g*-PCL-0,60 et L_p-2-TEG-*g*-PCL-0,60 « one-pot » non acétylés (THF, équivalents PMMA)

Echantillon	L _p -2-TEG ¹	PCL-COOH	L _p -1-TEG- <i>g</i> -PCL	
			$r_{\text{COCl/OH}} = 0,60$	$r_{\text{COCl/OH}} = 0,60$ « one-pot »
M_n (g/mol)	1515	1690	6650	6250
$\bar{D}$	1,80	1,90	1,40	1,40
M_p (g/mol)	2245	2450	6200	6570

¹échantillon acétylé

Tableau III.18. Analyses thermiques des systèmes lignine-PCL L_p-2-TEG-*g*-PCL-0,60 et L_p-2-TEG-*g*-PCL-0,60 « one-pot »

Echantillon	TGA	DSC		
	$T_d(5\%)$	T_f (°C)	T_g (°C)	ΔH_f (J/g)
L _p -2-TEG	185	-	-	-
PCL-COOH	190	36-44	-	84
L _p -2-TEG- <i>g</i> -PCL-0,60	262	42	-64	35
L _p -2-TEG- <i>g</i> -PCL-0,60 « one-pot »	270	39	-64	15

III.3.2.3. Conclusion

Le greffage convergent de poly(ϵ -caprolactone) sur la lignine modifiée par le triéthylène glycol effectué par réaction d'estérification chlorure d'acide-hydroxy a permis d'obtenir, de façon efficace, les copolyesters souhaités. De plus, nous avons pu montrer que la méthode de synthèse dite en une seule étape aboutissait aux mêmes résultats que celle réalisée en deux étapes.

III.4. Conclusion

Cette étude a montré que la méthode de greffage divergent pour l'obtention de copolyesters thermoplastiques lignine-PCL n'était pas adaptée dans le cas de l'utilisation de dérivés issus de la BiolignineTM de paille de blé. Elle conduit à l'obtention de produits réticulés faisant suite à des réactions secondaires d'estérification, de transestérification et éventuellement d'éthérification. En revanche, la méthode de greffage convergent s'est avérée très efficace et aboutit aux copolyesters recherchés. Ces derniers sont solubles dans les solvants organiques usuels, présentent une teneur en lignine importante de 25 à 60% et leur stabilité thermique est nettement améliorée comparée à celle de la lignine et des oligomères de PCL initiaux. Néanmoins, les copolyesters obtenus présentent des masses molaires trop faibles pour être utilisés en tant que matériaux. Le chapitre suivant s'intéresse à l'élaboration de matériaux à masses molaires plus élevées, des copolyesters de lignine réticulés incorporant dans leur structure des liaisons obtenues par réaction de type Diels-Alder qui assurent en fonction de la température la réversibilité du système.

III.5. Partie expérimentale

III.5.1. Produits chimiques

La BiolignineTM employée a été fournie par la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV). Elle est issue de paille de blé et extraite par le procédé organosolve du même nom (acide acétique/acide formique/eau, 30/55/15 v/v/v, 105°C, pression atmosphérique). L' ϵ -caprolactone (97%, Aldrich) est distillée sous vide sur lit d'hydru de calcium avant utilisation puis conservée sous atmosphère inerte. Les produits suivants ont été utilisés sans purification préalable : DMSO, chloroforme ($\geq 99\%$, VWR), dichlorométhane ($\geq 99\%$, VWR), THF ($\geq 99\%$, VWR), toluène ($\geq 99\%$, VWR), acétone ($\geq 99\%$, VWR), éthanol ($\geq 99\%$, VWR), acide acétique ($\geq 99\%$, Sigma), vanilline (99%, Sigma), 2-phényléthanol ($\geq 99\%$, Sigma), 2-(4-hydroxyphényl)éthanol (98%, Sigma), guaiacol (98%, Sigma), alcool 4-hydroxy-3-méthoxyphényl méthanol (98%, Sigma), 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)éthanol (97%, Sigma), guaiacylglycérol- β -guaiacyl éther (CPR, Sigma), acide cinnamique ($\geq 99\%$, Sigma), acide férulique (99%, Sigma), acide caprique ($\geq 98\%$, Sigma), chlorure d'oxalyle ($\geq 99\%$, Alpha), pyridine anhydre (99,8%, Sigma), 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (95%, Sigma), acétylacétate de chrome (III) (97%, Sigma), *N*-hydroxy-6-norbornène-2,3-dicarboximide ($> 96\%$, Fluka), pentoxyde de phosphore (99%, Sigma), peroxidase (116 u/mg), peroxyde d'hydrogène, borohydru de sodium ($\geq 96\%$, Sigma), hydroxyde de sodium (98.5-100.5%, VWR).

III.5.2. Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone

III.5.2.1. Amorçage par la lignine

L'ensemble des conditions opératoires utilisées est résumé dans le Tableau III.19.

La lignine purifiée L_p-2 (0,26 g, 0,52 mmol de fonctions hydroxy aliphatiques) est pesée directement dans un ballon monocol de 50 mL. L'ensemble est ensuite séché sous vide pendant 1 nuit à 50°C en présence de P₂O₅. L' ϵ -caprolactone (1,03 g, 9,02 mmol) fraîchement distillée est alors introduite dans le ballon avec un rapport massique lignine/CL de 20/80 correspondant à un rapport molaire $r_{CL/OH}$ entre l' ϵ -caprolactone et les fonctions hydroxy aliphatiques de la lignine d'environ 17. Le ballon est ensuite équipé d'un septum, placé sous léger flux d'argon, et introduit dans un bain d'huile. L'agitation magnétique est démarrée et la température du bain d'huile est amenée à 100°C. Parallèlement, 25,8 mg d'octanoate d'étain sont dissous dans 1 mL de toluène anhydre. 100 μ L (0,2% en masse de catalyseur par rapport à la lignine et aux unités CL) de cette solution sont ensuite ajoutés au mélange lignine/ ϵ -caprolactone à l'aide d'une seringue. La température du bain d'huile est alors réglée à 150°C et l'agitation à 200 rpm. Après 10 minutes d'agitation (correspondant au temps nécessaire pour passer d'une température de 100 à 150°C), le temps initial de réaction $t=0$ est noté. La réaction est alors laissée 4h à 150°C sous léger flux d'argon.

Toutes les réactions ont été menées de manière similaire en faisant varier la nature de l'amorceur et du catalyseur. Pour l'expérience n°2, la température de réaction a été abaissée à 100°C. Les expériences n°3 et 6 ont été conduites en absence de catalyseur : la lignine est alors simplement chauffée à 150°C en présence d' ϵ -caprolactone (lignine/CL 20/80 m/m) pendant 4h à 150°C sous atmosphère inerte. Pour les expériences n°10 à 12, l'octanoate d'étain est remplacé par le TBD (3% en masse par rapport à la lignine et à l' ϵ -caprolactone). Dans ce cas, le catalyseur est introduit directement dans le milieu réactionnel sans dissolution préalable dans le toluène. Les expériences n°11 et 12 sont réalisées en solution dans le dichlorométhane anhydre (25 mL pour 1 g de lignine) à température ambiante et à 40°C. Après 4h de réaction, quelques gouttes d'acide acétique sont ajoutées au mélange réactionnel afin de stopper la polymérisation. Enfin, les expériences n°13 et 14 sont conduites en absence de monomère, lequel est remplacé par du DMSO (9/91 lignine/DMSO m/m). Après 4h d'agitation, l'octanoate d'étain est ajouté à la solution (1% en masse par rapport à la lignine). La réaction est laissée 4h supplémentaires à 150°C sous atmosphère inerte.

Tests de solubilité des matériaux obtenus dans le DMSO et le chloroforme

Sur chaque produit de réaction, un échantillon est prélevé (50 à 150 mg) et mis en solution dans le DMSO à une concentration de 10 mg/mL. La solution obtenue est ensuite dispersée pendant 30 secondes sous ultrasons. Après 24h d'agitation, sa coloration est notée. La même procédure est réalisée dans le chloroforme sur deux échantillons différents. Les composés insolubles sont ensuite filtrés (filtres PTFE 0,45 μ m). Chaque filtre utilisé est soigneusement rincé du chloroforme. L'évaporation de l'ensemble des filtrats permet d'évaluer le pourcentage massique de la fraction soluble dans le chloroforme.

Tableau III.19. Essais de ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par la lignine

n°	Lignine		Conditions opératoires				Monomère - ε-CL			Catalyseur			
	Type	ROH (mmol/g) ^a	m (g)	n _{OH} (mmol) ^b	Solvant	T (°C)	t(h)	m (g)	n (mmol)	r _{CL,OH} ^c	Type	%(m) ^d	m (mg)
1	L _p -2	2,0	0,26	0,52		150	4	1,03	9,02	17,4	Sn(Oct) ₂	0,2	2,58
2	L _p -2	2,0	0,25	0,50	-	100	4	0,97	8,50	17,0	Sn(Oct) ₂	0,2	2,44
3	L _p -2	2,0	0,35	0,70	-	150	4	1,40	12,3	17,5	-	-	-
4	L _p -1-C ₃ OH	3,10	0,24	0,74	-	150	4	0,94	8,24	11,1	Sn(Oct) ₂	0,2	2,36
5	L _p -2-TEG	2,40	0,26	0,62	-	150	4	1,09	9,55	15,3	Sn(Oct) ₂	0,2	2,70
6	L _p -2-TEG	2,40	0,27	0,65	-	150	4	1,12	9,81	15,1	-	-	-
7	L _p -4-C ₁₃ CH ₃	0,85	0,24	0,20	-	150	4	0,95	8,32	40,8	Sn(Oct) ₂	0,2	2,38
8	L _p -1-C ₃ OH-TEG	3,35	0,18	0,60	-	150	4	0,76	6,66	11,0	Sn(Oct) ₂	0,2	1,88
9	L _p -2-TEG-C ₁₃ CH ₃	0,70	0,15	0,11	-	150	4	0,59	5,17	49,2	Sn(Oct) ₂	0,2	1,48
10	L _p -2-TEG	2,40	0,39	0,94	-	80	4	1,60	14,0	15,0	TBD	3,0	59,7
11	L _p -2-TEG-C ₁₃ CH ₃	0,70	0,14	0,10	CH ₂ Cl ₂ anhydre (3,45 mL)	TA	48	0,55	4,83	50	TBD	3,0	20,7
12	L _p -2-TEG-C ₁₃ CH ₃	0,70	0,13	0,09	CH ₂ Cl ₂ anhydre (3,20 mL)	40	10	0,52	4,51	50	TBD	3,0	19,3
13	L _p -2	2,0	0,24	0,48	DMSO (2,20 mL)	150	8	-	-	-	Sn(Oct) ₂	1 ^e	2,40
14	L _p -2-TEG	2,40	0,14	0,33	DMSO (1,27 mL)	150	8	-	-	-	Sn(Oct) ₂	1 ^e	1,38

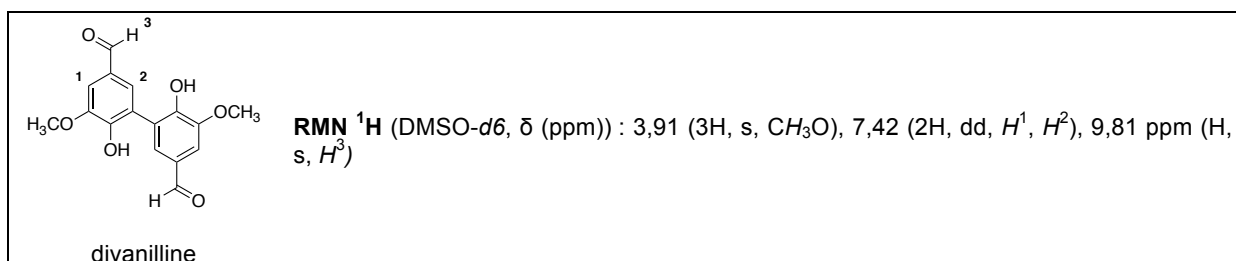
^ateneur en alcools aliphatiques déterminée par RMN ³¹P, ^bnombre de mmol de fonctions hydroxy aliphatiques de la lignine introduite initialement dans le milieu réactionnel, ^crapport molaire entre l' ϵ -caprolactone et les fonctions hydroxy aliphatiques de la lignine, ^d%, ^emassique de catalyseur introduit initialement dans le milieu réactionnel par rapport aux masses de lignine et d' ϵ -caprolactone, % massique par rapport à la masse de lignine initiale

III.5.2.2. Amorçage par les molécules modèles de la lignine

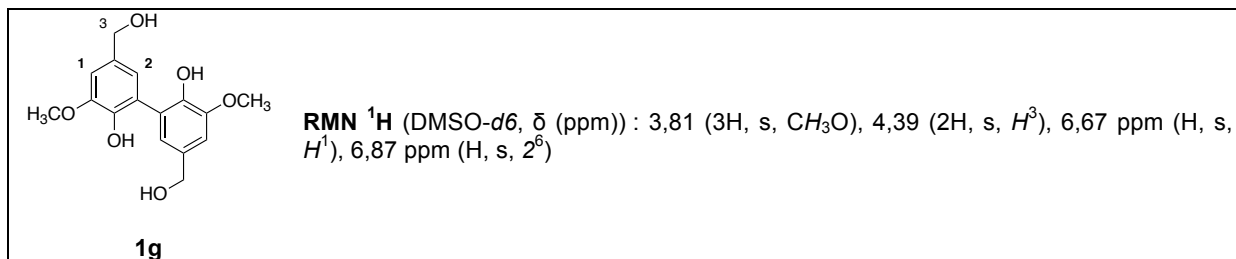
III.5.2.2.1. Synthèses des amorceurs

Synthèse du 5-5'-bis(1-hydroxyéthyl)-3,3'-diméthoxy-2,2'-bisphényldiol (divanilline réduite, 1g)

Dans un erlenmeyer de 2L sont introduits 10 g de vanilline (70 mmol) dans 220 mL d'acétone et 1 L d'eau distillé. Le milieu réactionnel est alors acidifié avec une solution d'acide acétique à 0,01 M jusqu'à pH = 4 puis chauffé à 35°C. Une fois la température atteinte, 85 mg de peroxydase à 116 unités par mg sont ajoutés, puis 7,5 mL de peroxyde d'hydrogène sont additionnés goutte à goutte. Le mélange est laissé à 35°C durant 1h puis à température ambiante durant 1 jour. Le précipité ainsi obtenu est filtré, lavé à l'eau puis à l'acétone à 0°C pour être finalement séché sous cloche à vide à 50°C.



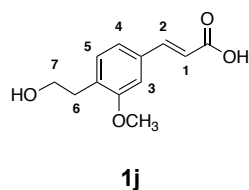
3,01 g de divanilline (9,1 mmol) sont dissous dans 20 mL d'éthanol (solution A). Parallèlement, 0,75 g de NaBH_4 (19,8 mmol) sont dissous dans 7,5 mL d'une solution aqueuse de soude à 1M (solution B). La solution B est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution A à 0°C. Après 20 minutes d'agitation, un changement de couleur (vers l'orange) est noté. Pour dissoudre totalement la divanilline, 25 mL de la solution de soude sont additionnés au milieu réactionnel. Après 20 minutes d'agitation, la solution est acidifiée jusqu'à pH = 4. Après 20 minutes d'agitation, la solution est centrifugée ; le surnageant obtenu est alors éliminé et le culot redispersé dans l'eau distillée et re-centrifugé. Cette opération est répétée jusqu'à retour à pH neutre. Le précipité est ensuite séché sous vide pendant 24h et récupéré avec un rendement de 85% (2,55 g).



Synthèse du 4-(2-hydroxyéthoxy)-3-méthoxycinnamique (EGFA, 1j)

9,8 g d'acide férulique (50 mmol) sont dissous dans 30 mL d'une solution de soude à 3M, puis 6,04 g de chloro-2-éthanol (75 mmol) sont ajoutés goutte à goutte pendant 45 minutes à 50°C. Le mélange est agité pendant 80°C pendant 6h puis acidifié par une solution d'acide sulfurique à 2M

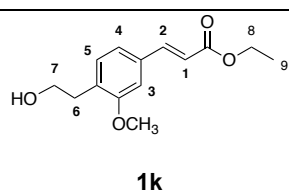
jusqu'à pH = 2. Un solide blanc précipite. Ce produit est filtré, séché et recristallisé dans 200 mL d'éthanol. 6,5 g de cristaux blancs sont obtenus avec un rendement de 63%.



RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ (ppm)) : 3,71 (2H, t, H^7), 3,81 (3H, s, CH_3O), 4,00 (2H, m, H^6), 6,44 (1H, d, $J=16$ Hz, H^1), 6,97 (1H, d, H^5), 7,17 (1H, m, H^4), 7,31 (1H, d, H^3), 7,52 (1H, d, $J=16$ Hz, H^2), 4,88 (1H, s, OH), 12,21 ppm (1H, s, COOH)

Synthèse du 4-(2-hydroxyéthoxy)-3-méthoxycinnamate d'éthyle (EGFA-Et, 1k)

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant sont placés 4 g d'EGFA (16,81 mmol), 0,31 g d'acide sulfurique à 95% (correspondant à 0,6% de la masse du milieu réactionnel) et 60 mL d'éthanol. Le mélange est porté à reflux sous agitation magnétique à 65°C. Le chauffage est prolongé pendant 15h. Après réaction, l'éthanol est évaporé. Le résidu visqueux orangeâtre obtenu est ensuite repris dans 200 mL d'éther diéthylique. La phase organique est lavée avec 3x30 mL d'une solution aqueuse de NaHCO_3 (0,5 M), puis 3x30 mL d'eau osmosée et 3x30 mL d'une solution aqueuse de NaCl saturée. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 avant d'être concentrée à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu sous forme de cristaux blancs est ensuite séché sous vide puis récupéré avec un rendement de 76% (3,39 g).



RMN ^1H (CDCl_3 , δ (ppm)) : 1,33 (3H, t, H^9), 3,91 (3H, s, CH_3O), 4,00 (2H, m, H^7), 4,14 (2H, m, H^6), 4,26 (2H, q, H^8), 6,31 (1H, d, $J=16$ Hz, H^1), 6,89 (1H, d, H^5), 7,06 (1H, m, H^4), 7,08 (1H, d, H^3), 7,61 (1H, d, $J=16$ Hz, H^2)

III.5.2.2.2. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcées par les molécules modèles de la lignine en présence d'octanoate d'étain

Le protocole est identique à celui utilisé lors de l'amorçage par la lignine (III.5.2.1.). En revanche, les réactions sont réalisées non pas dans des ballons mais dans des réacteurs en verre munis d'une encre d'agitation mécanique. Le rapport molaire entre l'amorceur et le monomère est de 10 pour la majorité des réactions et de 20 en présence de diols (amorçeurs **1f** et **1g**). Plusieurs prélèvements sont alors effectués à $t = 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180$, et 240 min.

III.5.3. Synthèse de système lignine-poly(ϵ -caprolactone) par greffage convergent

III.5.3.1. Synthèse en deux étapes

III.5.3.1.1. Synthèse de poly(ϵ -caprolactone) monofonctionnalisée chlorure d'acide

3,59 g (20,8 mmol) d'acide caprique sont pesés directement dans un ballon monocol de 50 mL auxquels sont ajoutés 16,65 mL (150 mmol) d' ϵ -caprolactone fraîchement distillée. Le ballon est ensuite purgé sous argon pendant 1h sous faible agitation (200 rpm) à 40°C (température légèrement supérieure à la température de fusion de l'amorceur, 31°C). La réaction est menée en milieu fermé (à l'aide d'un bouchon de verre) à 230°C pendant 48h sous atmosphère inerte. Après refroidissement, la PCL monofonctionnalisée acide (PCL-COOH) est obtenue avec un rendement de 99%.

2,40 g (2,41 mmol) de PCL-COOH sont introduits dans un ballon de 25 mL puis dissous dans 9,6 mL de dichlorométhane anhydre. Après 30 minutes d'agitation sous léger flux d'argon, 2 équivalents molaires de chlorure d'oxalyle (0,41 mL, 4,82 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à la solution. La réaction est laissée à température ambiante pendant 24h en milieu fermé (à l'aide d'un septum équipé d'un ballon de baudruche rempli d'argon). En fin de réaction, l'excès de chlorure d'oxalyle et le dichlorométhane sont ensuite évaporés sous vide à 40°C. La PCL monofonctionnelle à extrémité COCl est obtenue avec un rendement de 99% puis conservée sous vide jusqu'à utilisation.

III.5.3.1.2. Greffage de la poly(ϵ -caprolactone) monofonctionnalisée chlorure d'acide sur la lignine

L'ensemble des conditions opératoires utilisées est résumé dans le Tableau III.20.

L'ensemble des étapes décrites dans ce paragraphe sont réalisées sous atmosphère inerte. Dans un ballon muni d'un septum, la lignine L_p-1-TEG (0,26 g, 1,46 mmol de fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques) est dissoute dans 6,5 mL de pyridine anhydre pendant 2 heures à température ambiante (solution A). Parallèlement, PCL-COCl (0,39 g, 0,38 mmol) est mis en solution dans 1,60 mL de dichlorométhane anhydre (solution B). La solution B est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution A à l'aide d'un pousse seringue. La réaction est laissée 24h à température ambiante en milieu fermé (à l'aide d'un septum surmonté d'un ballon de baudruche rempli d'argon) sous faible agitation (200 rpm). En fin de réaction, le milieu réactionnel est alors concentré de moitié, puis versé dans l'eau distillée. Le précipité obtenu est alors filtré sur fritté de porosité 3, puis lavé abondamment à l'eau distillée et séché sous vide en présence de P₂O₅ pendant 1 nuit à température ambiante. Le produit résultant est ensuite solubilisé dans le dichlorométhane et précipité dans le méthanol. Le précipité obtenu est alors filtré sur fritté de porosité 3, séché sous vide pendant 24h à température ambiante. Le copolyester L_p-1-TEG-g-PCL-0,25 est obtenu avec un rendement massique de 68% basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions chlorure d'acide avait réagi. La

réaction a été répétée dans les mêmes conditions en faisant varier simplement le rapport molaire $r_{\text{COCl/OH}}$ entre PCL-COCl et les fonctions hydroxy de la lignine (Tableau III.19).

Tableau III.20. Synthèse des copolyesters par greffage convergent – Estérification de PCL-COCl sur les fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine modifiée par le TEG

Lignine - L _p -1-TEG			PCL-COCl			$r_{\text{COCl/OH}}^c$	R (%)
m (g)	ROH (mmol) ^a	%(m) ^b	m (g)	n (mmol)	%(m) ^b		
0,26	1,46	40	0,39	0,38	60	0,25	68
0,28	1,57	34	0,54	0,52	66	0,35	69
0,26	1,46	22	0,93	0,90	78	0,60	81
0,88	4,93	20	3,58	3,53	80	0,70	82

^acalculé en considérant que L_p-1-TEG contient 5,6 mmol de fonctions hydroxy par gramme de lignine, ^b% massique initial dans le copolymère, ^crapport molaire entre les fonctions chlorure d'acide de PCL-COCl et les fonctions hydroxy aliphatiques et phénolique de la lignine, ^erendement massique basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions chlorure d'acide avait réagi.

III.5.3.2. Synthèse en une seule étape, « one-pot synthesis »

L'ensemble des conditions opératoires utilisées est résumé dans le Tableau III.21.

Deux réactions similaires ont été également conduites en substituant L_p-1-TEG par L_p-2-TEG. La première est réalisée de manière identique à celle décrite dans le paragraphe précédent, c'est à dire en deux étapes. La seconde est constituée en une seule étape, « one-pot ». Dans ce cas, la lignine et PCL-COOH sont directement introduits dans un ballon. L'ensemble est ensuite dissous dans un mélange pyridine/dichlorométhane anhydre (80/20 v/v). Après dissolution totale, 2 équivalents (par rapport à PCL-COOH) de chlorure d'oxalyle sont introduits goutte à goutte dans le milieu réactionnel. La réaction est alors laissée 6 jours à température ambiante en milieu fermé. Après réaction, le traitement utilisé est similaire à celui employé lorsque le greffage est effectuée en deux étapes.

Tableau III.21. Synthèse des copolyesters par greffage convergent – Estérification de PCL-COCl sur les fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine modifiée par le TEG

Expérience	Lignine - L _p -2-TEG			PCL-COCl			$r_{\text{COCl/OH}}^c$	R (%)
	m (g)	ROH (mmol) ^a	%(m) ^b	m (g)	n (mmol)	%(m) ^b		
2 étapes	0,50	2,45	25	1,51	1,47	75	0,60	73
1 étape « one-pot »	1,02	5,0	25	3,08	3,0	75	0,60	76

^acalculé en considérant que L_p-2-TEG contient 4,9 mmol de fonctions hydroxy par gramme de lignine, ^b% massique initial dans le copolymère, ^crapport molaire entre les fonctions chlorure d'acide de PCL-COCl et les fonctions hydroxy aliphatiques et phénolique de la lignine, ^erendement massique basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions chlorure d'acide avait réagi.

III.5.4. Méthodes analytiques

II.5.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Les analyses RMN ^1H , 2D (^{13}C - ^1H) HSQC et ^{31}P sont réalisées à l'aide des spectromètres Bruker Avance 400 ou 600 (600 MHz pour les spectres RMN ^1H , 150 MHz pour les spectres RMN ^{13}C et 162 MHz pour les spectres RMN ^{31}P) équipés d'une sonde BBFO (« Double Resonance Broad Band Probes », observation multi-noyaux en détection directe avec gradient de champ Z, pour des tubes de 5 mm). La calibration des spectres est réalisée en se basant sur le déplacement chimique des signaux caractéristiques des solvants deutérés (CDCl_3 : $\delta^{\text{H}} = 7,26$ ppm, $\delta^{\text{C}} = 76,9$ ppm, ou $\text{DMSO-}d_6$: $\delta^{\text{H}} = 2,50$ ppm et $\delta^{\text{C}} = 39,43$ ppm). Les concentrations des échantillons sont de 10 et 30 mg/mL respectivement pour les RMN ^1H et ^{31}P (séquence inverse-gated-decoupling), et de 40 mg/mL pour la RMN 2D (^{13}C - ^1H) HSQC (séquence : hsqcetgpsp.2). Les spectres sont traités avec le logiciel MestReNova.

Procédé de phosphorylation

L'échantillon de lignine (30 mg) est dissous dans 0,5 mL d'un mélange CDCl_3 /pyridine (1/1,6 v/v). L'agent de phosphorylation, le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (100 μL) et l'étalon interne, le *N*-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide (100 μL de solution à 0,1 M réalisée dans le même mélange) sont ajoutés successivement. L'acétylacétonate de chrome (III) (100 μL d'une solution à 0,016 M réalisée dans le même mélange CDCl_3 /pyridine) est ajouté à la solution afin d'homogénéiser et d'accélérer la relaxation des spins du phosphore. Les spectres sont enregistrés avec un temps de relaxation de 10s et avec en moyenne 5000 accumulations. Les déplacements chimiques sont relatifs au signal du produit d'hydrolyse du phospholane fixé à 132,2 ppm. La valeur de l'intégrale de l'étalon interne est utilisée pour les calculs des quantités absolues de chaque groupe fonctionnel.

II.5.4.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique

Les analyses SEC sont réalisées sur un équipement composé d'un module pompe-injecteur Viscotek GPCmax et de trois colonnes PL Gel mixte C 5 μm (7,5 x 300 mm ; limite de séparation 200 - $2 \cdot 10^6$ g/mol) couplées à un détecteur à indice de réfraction (RI) Viscotek 3580 et un détecteur ultraviolet (UV) Shimadzu SPD20-AV calibré sur 254 nm. Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min. Les échantillons de polymères sont solubilisés dans du THF (5 mg/mL) contenant quelques gouttes de toluène comme marqueur de volume de débit et filtrés avant les injections sur membrane PTFE 0,45 μm . Les analyses sont réalisées à 40°C. Les résultats sont exploités à l'aide du logiciel OmniSec. Le calcul des masses molaires est effectué à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec une gamme d'étalons de poly(méthacrylate de méthyle) isomoléculaires.

Acétylation des échantillons de lignine insolubles dans le THF

L'échantillon de lignine à acétyler est directement pesé dans un ballon puis dissous dans la pyridine anhydre (40 mg/mL) à température ambiante. Le mélange est agité pendant 1h jusqu'à dissolution totale de la lignine. Un excès de chlorure d'acétyle (2 équivalents molaires par rapport aux fonctions hydroxy de la lignine) est alors ajouté goutte à goutte au mélange à l'aide d'une seringue sous atmosphère inerte. La réaction est laissée 24 h à température ambiante sous faible agitation (200 rpm). En fin de réaction, le mélange est versé dans un grand volume d'eau distillée. Le précipité résultant est filtré sur fritté de porosité 3 et lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La lignine acétylée est séchée sous vide à 50°C en présence de P_2O_5 et récupérée avec un rendement massique de 95%.

II.5.4.3. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes sont enregistrés sur un appareil TA Instrument Q50, sous balayage d'azote. Les échantillons à analyser (5 mg) sont placés dans une nacelle en platine. La vitesse de montée en température est de 10°C/min.

II.5.4.5. Analyse thermique différentielle

Les analyses thermiques sont effectuées sous balayage d'azote à l'aide d'un appareil TA Instrument Q2000. 3 à 9 mg de composé sont disposés dans des capsules en aluminium et utilisés pour les analyses. Les vitesses de montée et descente en température sont de 10°C/min et réalisées sur deux cycles.

II.5.4.6. Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Les analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Autoflex III Smartbeam équipé d'un laser à azote pulsé (337 nm) en mode réflectron positif. L'ensemble des spectres a été enregistré avec 3000 tirs laser, une puissance laser de 50%, à une fréquence de 20 Hz, des tensions d'extraction IS1 = 18,97 kV et IS2 = 16,48 kV et une tension du réflecteur à 20,98 kV. Dans le but de prévenir la saturation du détecteur par les ions de la matrice, la déflexion a été appliquée à 500 Da.

Préparation des échantillons

20 mg de matrice (DHB) et de sel (NaI), et 5 mg de polymère sont respectivement dissous dans 1 mL de THF. Dans un tube eppendorf sont ajoutés 20 μ L de la solution de matrice, 10 μ L des solutions de sel et de polymère. Après agitation, le mélange est déposé sur la plaque.

III.6. Annexes

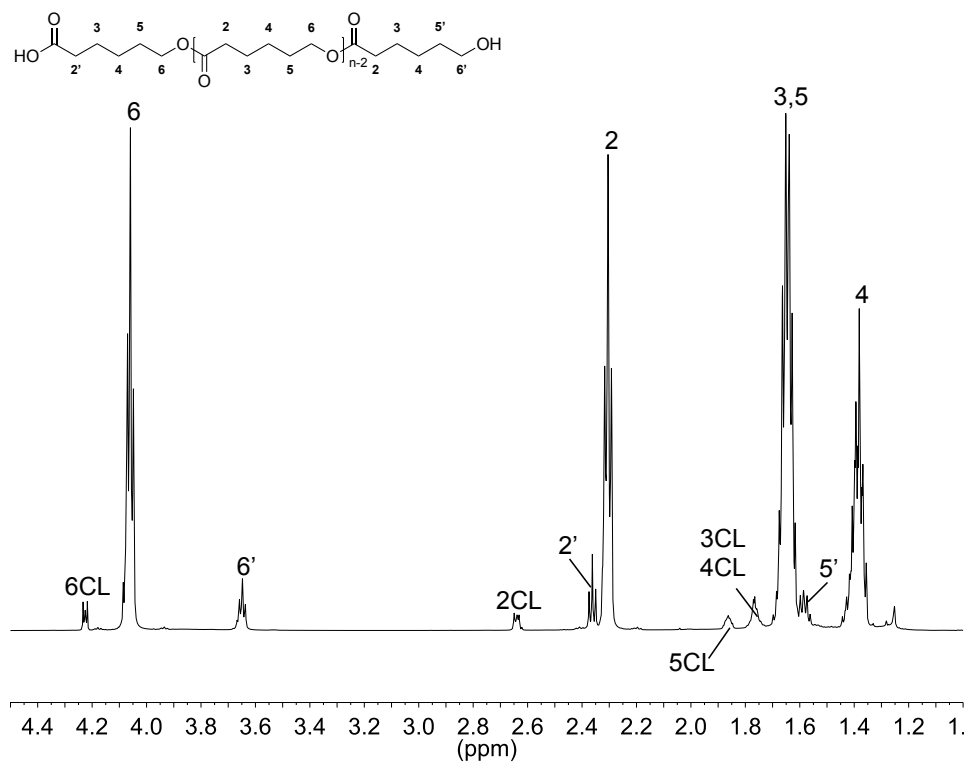


Figure III.36. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p -2 (expérience n°3 - 150°C, 4h, sans catalyseur)
Spectre RMN ^1H de la fraction soluble le chloroforme (600 MHz, CDCl_3)

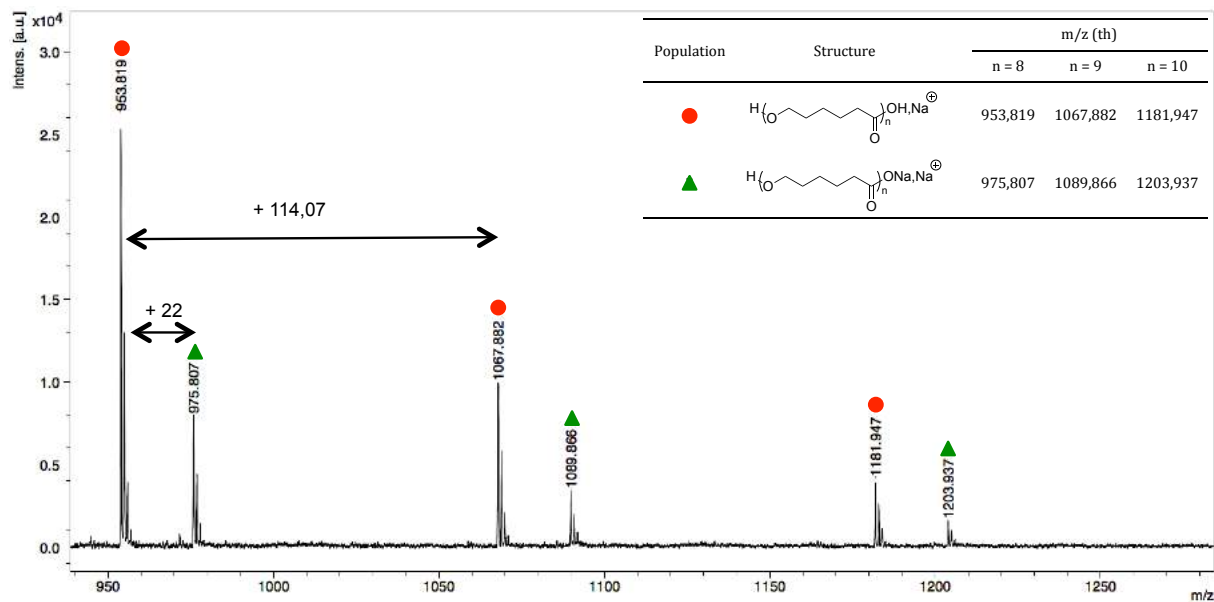


Figure III.37. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p -2 (expérience n°3 - 150°C, 4h, sans catalyseur).
Analyse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

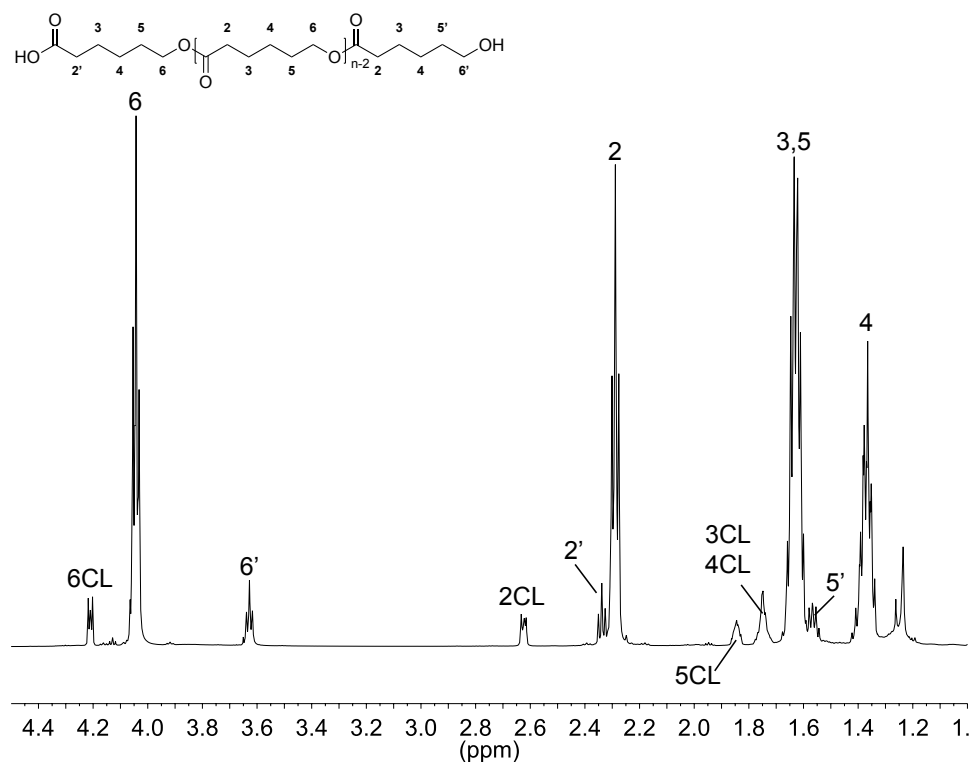


Figure III.38. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-1-C₃OH (expérience n°4 - 150°C, 4h, Sn(Oct)₂)
Spectre RMN ¹H de la fraction soluble le chloroforme (600 MHz, CDCl₃)

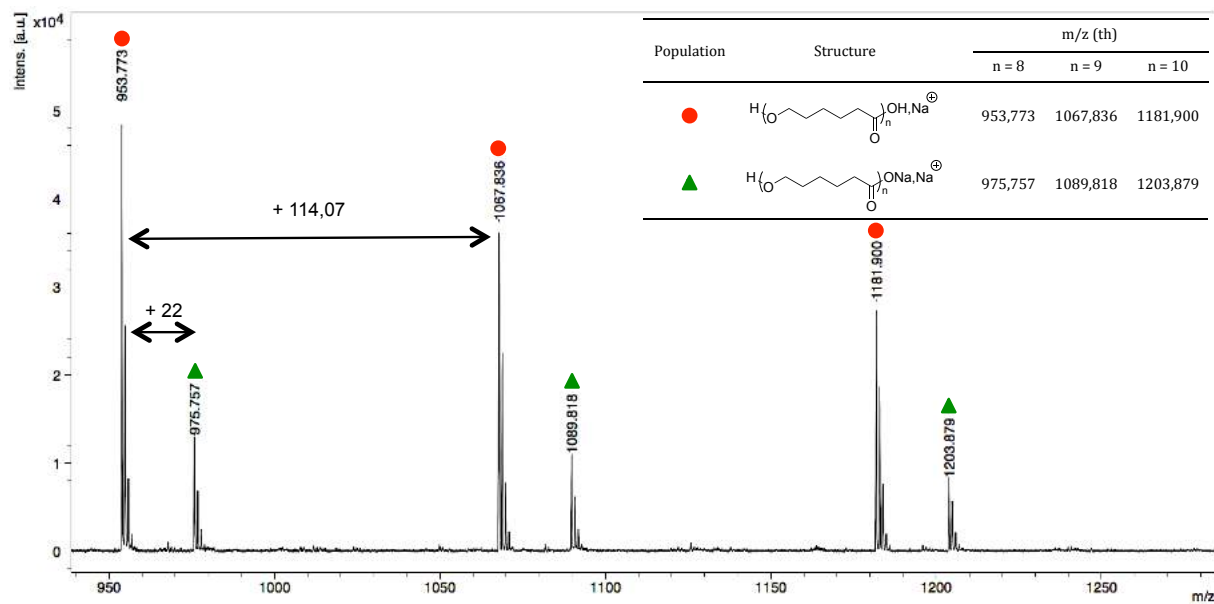


Figure III.39. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-1-C₃OH (expérience n°4 - 150°C, 4h, Sn(Oct)₂)
Analyse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

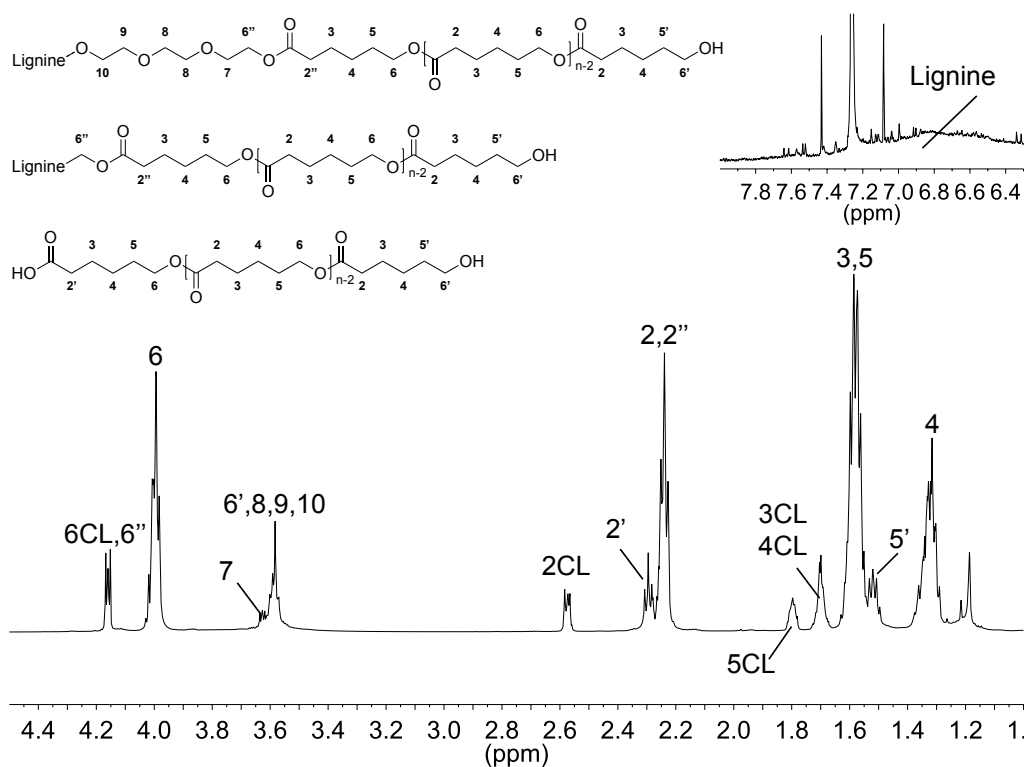


Figure III.40. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-2-TEG (expérience n°6 - 150°C, 4h, sans catalyseur)
Spectre RMN ^1H de la fraction soluble le chloroforme (600 MHz, CDCl_3)

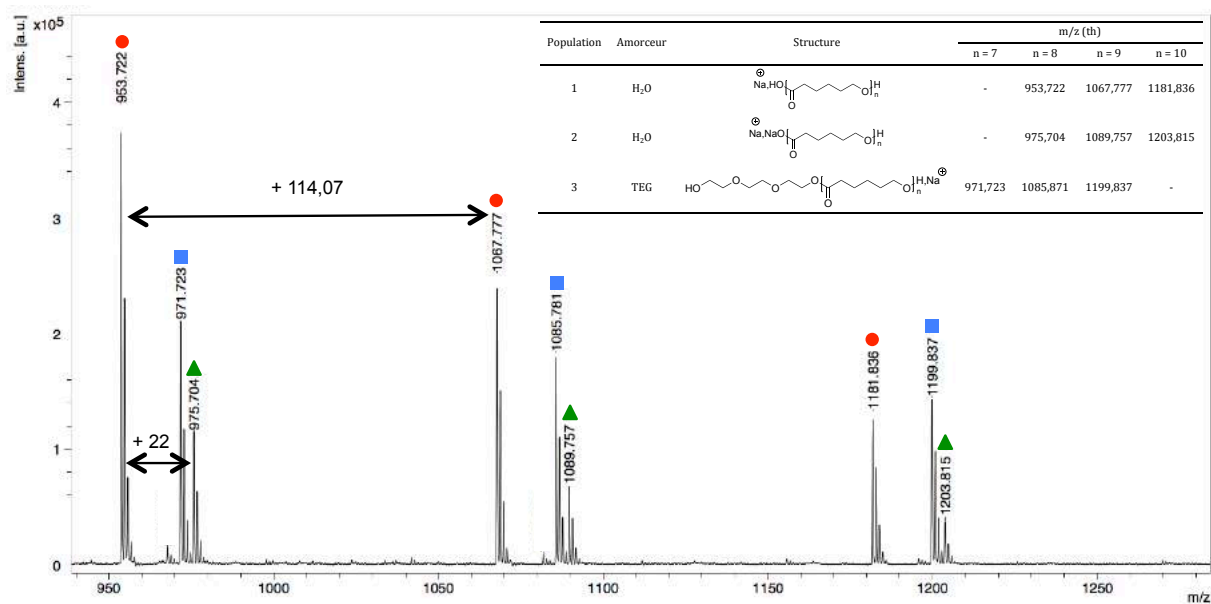


Figure III.41. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-2-TEG (expérience n°6 - 150°C, 4h, sans catalyseur).
Analyse MALDI-TOF de la fraction soluble dans le chloroforme (THF, matrice : DHB, sel : NaI)

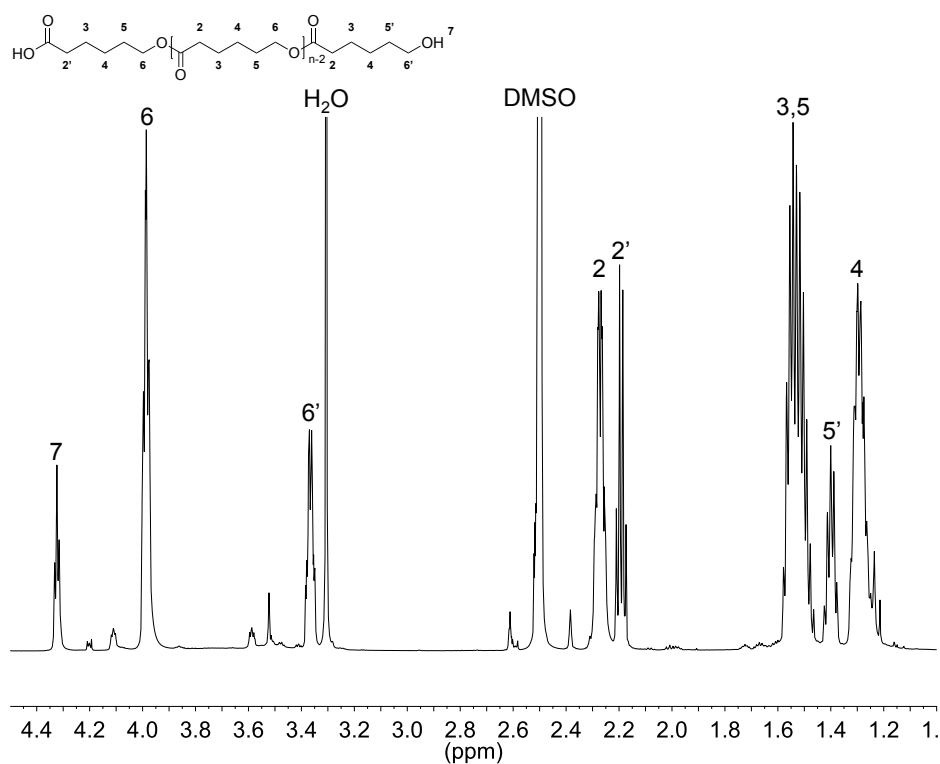


Figure III.42. ROP de l' ϵ -caprolactone amorcée par L_p-2-TEG (expérience n°5 - 150°C, 4h)
Spectre RMN ^1H de la fraction soluble le DMSO (600 MHz, DMSO-*d*₆)

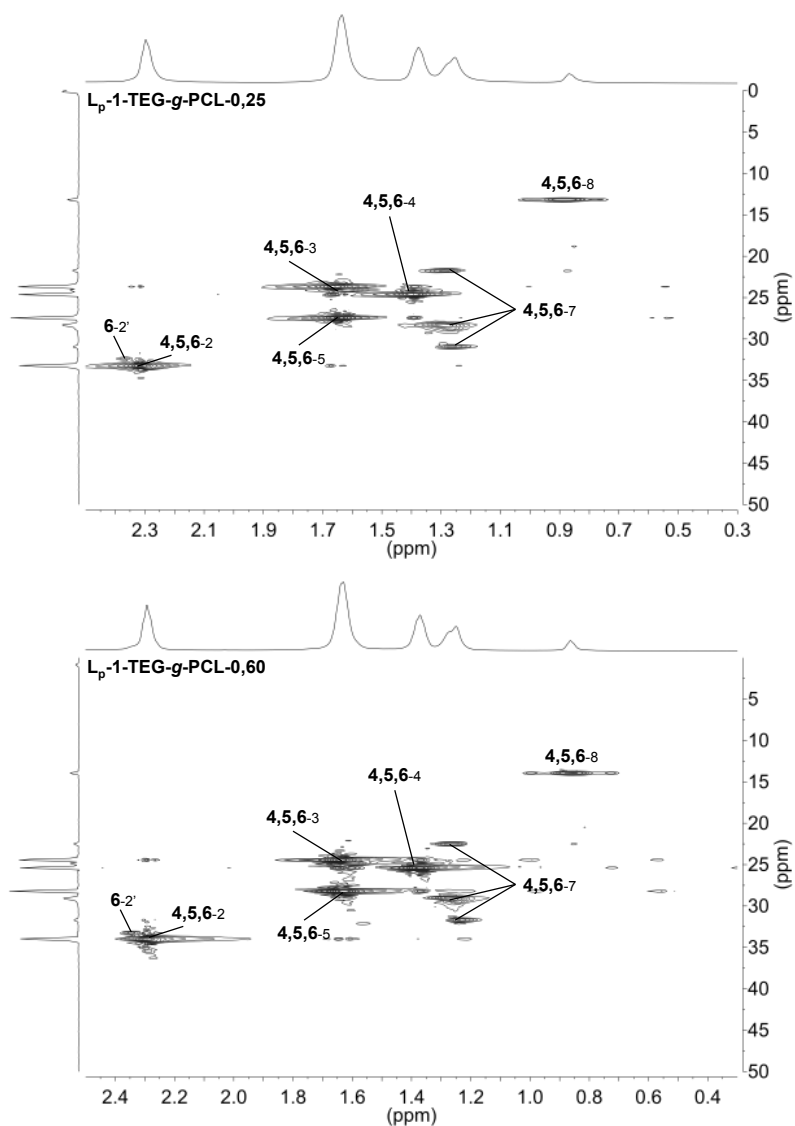


Figure III.43. Spectres RMN 2D HSQC de L_p -1-TEG- g -PCL, $r_{COCl/OH} = 0,25$ et $0,60$ ($CDCl_3$) (domaine aliphatique - 0,3-2,5/0-50 ppm). Les structures et numérotations correspondantes sont indiquées en Erreur ! Source du renvoi introuvable. (page 163)

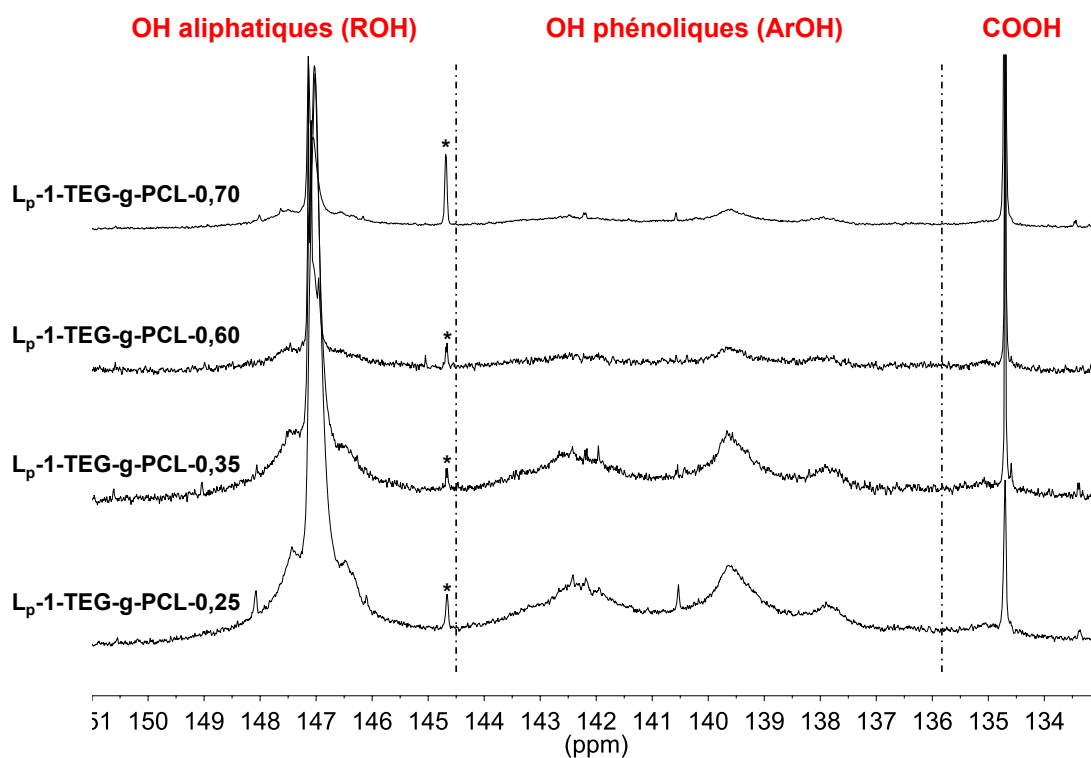


Figure II.44. Spectres RMN ^{31}P de L_p -1-TEG-g-PCL, $r_{\text{COCl/OH}} = 0,25-0,70$ ($\text{CDCl}_3/\text{pyridine}$)
 (*) impuretés, étalon interne : *N*-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide.

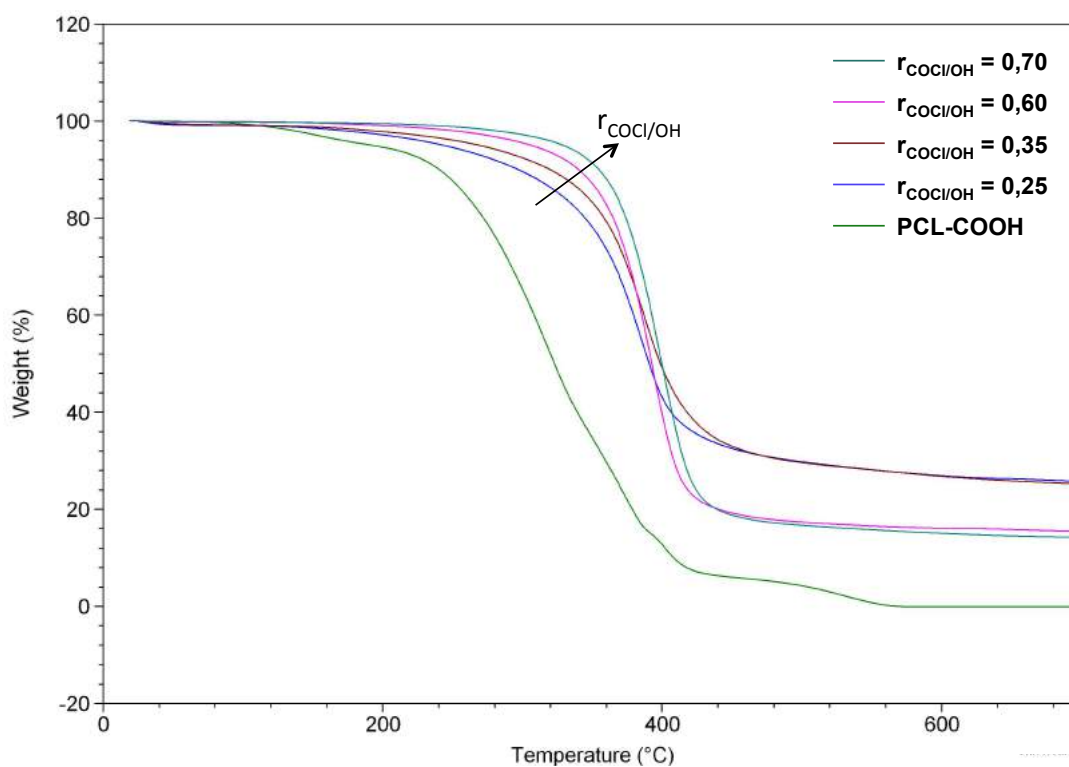
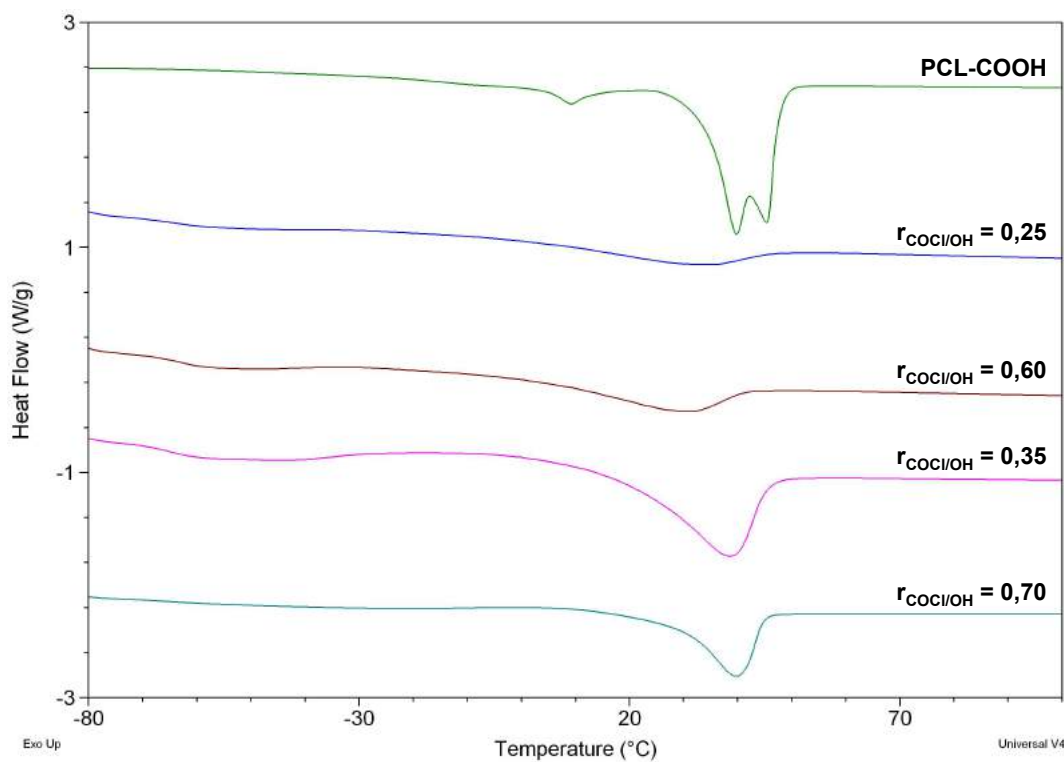
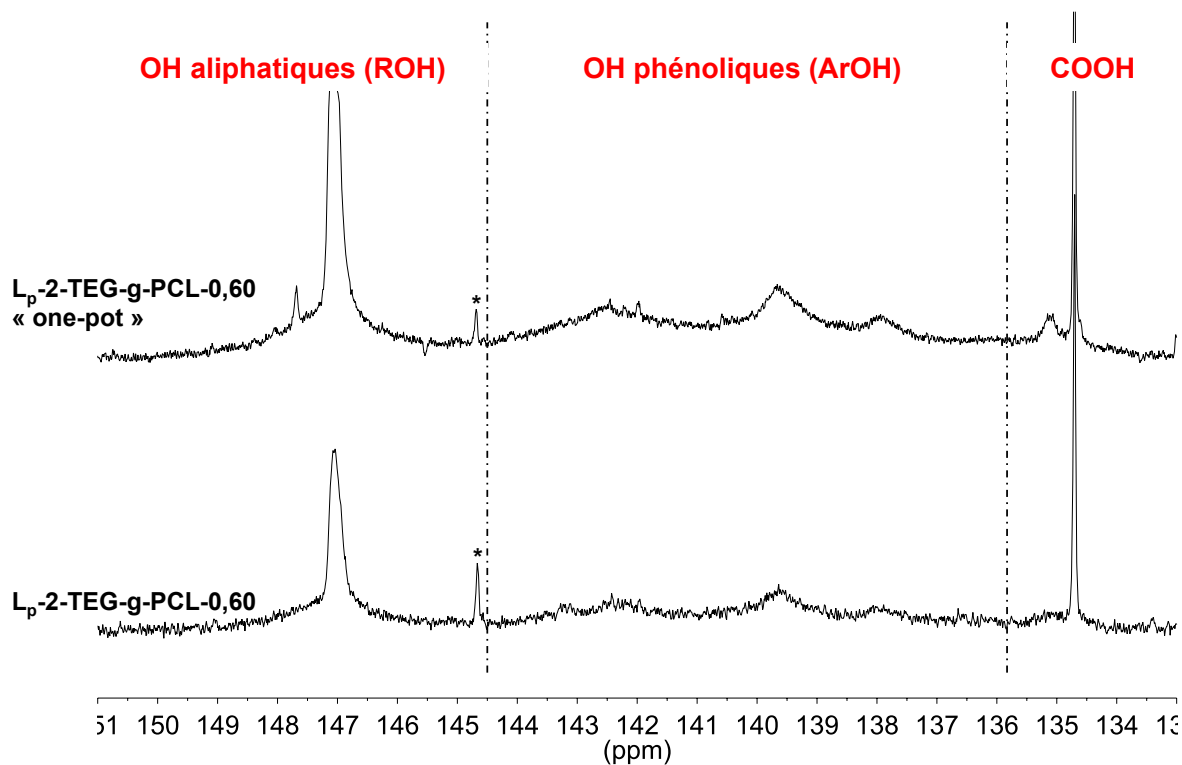


Figure III.45. Analyses TGA de L_p -1-TEG-g-PCL, $r_{\text{COCl/OH}} = 0,25-0,70$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)


 Figure III.46. Analyses DSC de L_p -1-TEG- g -PCL, $r_{COCl/OH} = 0,25-0,70$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

 Figure II.47. Spectres RMN ^{31}P de L_p -2-TEG- g -PCL-0,60 et L_p -2-TEG- g -PCL-0,60 « one-pot » ($\text{CDCl}_3/\text{pyridine}$), (*) impuretés, étalon interne : N -hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide.

III.7. Bibliographie

- (1) Labet, M.; Thielemans, W. Synthesis of Polycaprolactone: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3484–3504.
- (2) Cama, G.; Mogosanu, D. E.; Houben, A.; Dubruel, P. 3 - Synthetic Biodegradable Medical Polyesters: Poly- ϵ -Caprolactone. In *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers*; Zhang, X., Ed.; Woodhead Publishing, 2017; pp 79–105.
- (3) Lecoq, J.-C.; Pralus, M.; Schirmann, J.-P. Process for the Preparation of ϵ -Caprolactone. US4740603A, April 26, 1988.
- (4) Thomas, S. M.; DiCosimo, R.; Nagarajan, V. Biocatalysis: Applications and Potentials for the Chemical Industry. *Trends Biotechnol.* **2002**, *20* (6), 238–242.
- (5) Rocca, M. C.; Carr, G.; Lambert, A. B.; MacQuarrie, D. J.; Clark, J. H. Process for the Oxidation of Cyclohexanone to ϵ -Caprolactone. US6531615B2, March 11, 2003.
- (6) Storey, R. F.; Sherman, J. W. Kinetics and Mechanism of the Stannous Octoate-Catalyzed Bulk Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Macromolecules* **2002**, *35* (5), 1504–1512.
- (7) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate, 1. Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19* (11), 567–572.
- (8) Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N. Poly(Lactones). 9. Polymerization Mechanism of Metal Alkoxide Initiated Polymerizations of Lactide and Various Lactones. *Macromolecules* **1988**, *21* (2), 286–293.
- (9) Rafler, G.; Dahlmann, J. Biodegradable Polymers. 6th Comm. Polymerization of ϵ -Caprolactone. *Acta Polym.* **1992**, *43* (2), 91–95.
- (10) Gref, R.; Rodrigues, J.; Couvreur, P. Polysaccharides Grafted with Polyesters: Novel Amphiphilic Copolymers for Biomedical Applications. *Macromolecules* **2002**, *35* (27), 9861–9867.
- (11) Xu, P.; Van Kirk, E. A.; Zhan, Y.; Murdoch, W. J.; Radosz, M.; Shen, Y. Targeted Charge-Reversal Nanoparticles for Nuclear Drug Delivery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (26), 4999–5002.
- (12) Zhu, Z.; Anacker, J. L.; Ji, S.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W.; Prud'homme, R. K. Formation of Block Copolymer-Protected Nanoparticles via Reactive Impingement Mixing. *Langmuir* **2007**, *23* (21), 10499–10504.
- (13) Ji, S.; Zhu, Z.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W. Maleimide Functionalized Poly(ϵ -Caprolactone)-b-Poly(Ethylene Glycol) (PCL-PEG-MAL): Synthesis, Nanoparticle Formation, and Thiol Conjugation. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210* (10), 823.
- (14) Blanco, M.; Sánchez, M. J.; Alcalà, M. Study of ϵ -Caprolactone Polymerization by NIR Spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *397* (8), 3575–3579.
- (15) Pustulka, K. M.; Wohl, A. R.; Lee, H. S.; Michel, A. R.; Han, J.; Hoyer, T. R.; McCormick, A. V.; Panyam, J.; Macosko, C. W. Flash Nanoprecipitation: Particle Structure and Stability. *Mol. Pharm.* **2013**, *10* (11), 4367–4377.

- (16) Matsushita, Y.; Inomata, T.; Takagi, Y.; Hasegawa, T.; Fukushima, K. Conversion of Sulfuric Acid Lignin Generated during Bioethanol Production from Lignocellulosic Materials into Polyesters with ϵ -Caprolactone. *J. Wood Sci.* **2011**, *57* (3), 214–218.
- (17) Cui, C.; Sadeghifar, H.; Sen, S.; Argyropoulos, D. S. Toward Thermoplastic Lignin Polymers; Part II: Thermal & Polymer Characteristics of Kraft Lignin & Derivatives. *BioResources* **2013**, *8* (1).
- (18) Ren, W.; Pan, X.; Wang, G.; Cheng, W.; Liu, Y. Dodecylated Lignin-g-PLA for Effective Toughening of PLA. *Green Chem.* **2016**, *18* (18), 5008–5014.
- (19) Kai, D.; Ren, W.; Tian, L.; Chee, P. L.; Liu, Y.; Ramakrishna, S.; Loh, X. J. Engineering Poly(Lactide)–Lignin Nanofibers with Antioxidant Activity for Biomedical Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (10), 5268–5276.
- (20) Chung, Y.-L.; Olsson, J. V.; Li, R. J.; Frank, C. W.; Waymouth, R. M.; Billington, S. L.; Sattely, E. S. A Renewable Lignin–Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1* (10), 1231–1238.
- (21) Olsson, J. V.; Chung, Y.-L.; Li, R. J.; Waymouth, R.; Sattely, E.; Billington, S.; Frank, C. W. Lignin Poly(Lactic Acid) Copolymers. US20140080992A1, March 20, 2014.

Chapitre IV - Elaboration de gels thermoréversibles à base de lignine et de poly(ϵ -caprolactone)

IV.1. Introduction	195
IV.2. Etude bibliographique	196
IV.2.1. Application de la réaction de Diels-Alder aux polyesters.....	196
IV.2.2. Application de la réaction de Diels-Alder à la lignine.....	200
IV.2.3. Conclusion	202
IV.3. Résultats et discussion.....	203
IV.3.1. Elaboration de gels thermoréversibles à partir de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide	203
IV.3.1.1. Essais de synthèse de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide ...	203
IV.3.1.2. Essais de synthèse de gel thermoréversible.....	206
IV.3.1.3. Conclusion	206
IV.3.2. Elaboration de gels thermoréversibles par greffage convergent	206
IV.3.2.1. Essai préliminaire : utilisation d'un agent de réticulation modèle.....	207
IV.3.2.2. Utilisation d'un agent de réticulation à base de poly(ϵ -caprolactone)	212
IV.3.2.3. Conclusion	221
IV.4. Conclusion	222
IV.5. Partie expérimentale.....	223
IV.5.1. Produits chimiques	223
IV.5.2. Elaboration de gels thermoréversibles à partir de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide	223
IV.5.2.1. Essais de synthèse de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide ...	223
IV.5.2.2. Essais de synthèse de gel thermoréversible.....	224
IV.5.3. Elaboration de gels thermoréversibles par greffage convergent	225
IV.5.3.1. Essai préliminaire : utilisation d'un agent de réticulation modèle.....	225
IV.5.3.2. Utilisation d'un agent de réticulation à base de poly(ϵ -caprolactone)	226
IV.5.4. Méthodes analytiques.....	228
IV.5.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire	228
IV.5.4.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique	228
IV.5.4.3. Analyse thermogravimétrique	229
IV.5.4.4. Analyse thermique différentielle	229
IV.5.4.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	229
IV.6. Annexes	230
IV.7. Références Bibliographiques	241

IV.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, des systèmes lignine-PCL de structure en étoile composée d'un seul motif lignine par macromolécule ont été obtenus. Bien que ces derniers soient tout à fait intéressants, ils présentent des masses molaires relativement faibles limitant ainsi leur emploi en tant que matériaux. Pour tenter d'obtenir des systèmes de masses molaires plus élevées, plusieurs solutions peuvent être envisagées. Par exemple, la lignine pourrait être mise en réaction avec des dérivés d'acide carboxylique difonctionnels. Cependant, il a été montré que ce type de réaction conduit à des systèmes plus ou moins réticulés dont la mise en forme peut être difficile. La solution que nous avons adoptée consiste à introduire directement dans des gels à base de lignine et de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) des unités réversibles sous l'effet d'un stimuli extérieur. Parmi les différentes liaisons réversibles utilisées dans le domaine des matériaux polymères, les adduits de Diels-Alder ont fait l'objet de nombreuses études durant les vingt dernières années, notamment pour des applications dans le domaine des matériaux auto-cicatrisants.¹ Ils sont issus de la réaction entre un diène et un diénophile aboutissant, dans certains cas, à une liaison thermoréversible (on parle alors de réaction de rétro Diels-Alder). En particulier, lorsque le diène est un furane et que le diénophile est un maléimide, l'adduit de Diels-Alder résultant est stable à température modérée (environ 60°C) et se dissocie à une température non dégradante pour la quasi-totalité des polymères (proche de 120°C).² Par conséquent, les systèmes lignine-PCL comportant ce type d'unités dans leur structure seraient innovants, réticulés à basse température et capables d'être remis en forme à température plus élevée, s'inscrivant parfaitement dans la thématique de recherche actuelle des matériaux durables et renouvelables. Pour aboutir aux systèmes recherchés, deux stratégies ont été abordées. La première consiste à utiliser des chaînes de PCL à extrémités furane ou maléimide comme agents de réticulation entre des macromolécules de lignine préalablement fonctionnalisées respectivement par des cycles maléimide ou furane. La seconde voie s'inspire de la méthode de greffage convergent décrite dans le chapitre précédent. Elle repose sur l'utilisation des fonctions hydroxy de la lignine comme points de greffage de PCL préformée difonctionnalisée en chlorure d'acide et incorporant des adduits de Diels-Alder dans sa structure.

IV.2. Etude bibliographique

La réaction de Diels-Alder (DA) est une réaction de cycloaddition [4+2] suivant un mécanisme concerté mettant en jeu six électrons π , quatre provenant d'un réactif appelé diène et deux issus d'un diénophile (Schéma IV.1).³ Elle conduit à la formation d'un cycle à six atomes portant une insaturation nommé adduit de Diels-Alder. En règle générale, elle est favorisée en présence d'un diène de conformation *cis* riche en électrons et d'un diénophile pauvre en électrons.⁴ A partir de réactifs cycliques et selon la nature des substituants du diénophile, elle conduit à la formation de diastéréoisomères de configuration *endo* ou *exo* en proportions variables. Un exemple de réaction entre un cycle furanique et une fonction maléimide est présenté en Schéma IV.2.⁵ L'étude bibliographique suivante s'intéresse à l'incorporation de ce type d'adduits thermoréversibles dans des systèmes à base de polyester ou de lignine.

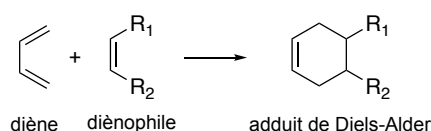


Schéma IV.1. Réaction de Diels-Alder entre un diène conjugué et un diénophile

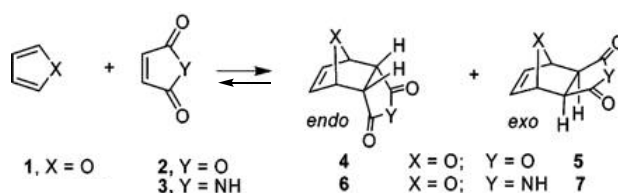


Schéma IV.2. Réaction de Diels-Alder entre un cycle furanique et une fonction maléimide. Formation d'adduits de configuration *endo* ou *exo*, selon Rulisek et al.⁵

IV.2.1. Application de la réaction de Diels-Alder aux polyesters

La réaction de Diels-Alder a été mise à profit depuis quelques années pour l'obtention de polyesters linéaires ou réticulés à partir d'entités mettant en jeu le couple furane/maléimide. Généralement, le composé à extrémités furane (F) est un prépolyester difonctionnel dont les fonctions réactives sont liées au segment polyester par des liaisons de type amide (A), ester (E) ou uréthane (U) (Tableau IV.1). La nature du polyester varie selon les études : le poly(adipate d'éthylène) (PEA), le poly(succinate de butylène) (PBS), la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et le poly(acide lactique) (PLA) ont été utilisés. Les composés à extrémités maléimide (M) présentent souvent une faible masse molaire et jouent le rôle d'agent de couplage ou de réticulation dans les systèmes décrits (Tableau IV.1). Des bis-maléimides, le bis-maléimidoéthane (EM₂) et le 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane (BPM₂), ont été utilisés, ainsi que le tri-(2-maléimidoéthyl)amine (TEAM₃) trifonctionnel. Une PCL tétrafonctionnalisée (PCLM₄) a également été employée. De manière générale, les réactions ont été conduites en masse entre 60 et 80°C à partir de mélanges respectant la stoechiométrie en fonctions réactives (Tableau IV.2 et Tableau IV.3).

Tableau IV.1. Noms et structures des composés à extrémités furane et maléimide utilisés dans la synthèse de polyesters linéaires et réticulés par réaction de Diels-Alder

Prépolyesters à extrémités furane		Maléimides	
PEAF ₂ -U		EM ₂	
PBSF ₂ -U		BPM ₂	
PBSF ₂ -E		PCLM ₂ -E	
PLAF ₂ -A		TEAM ₃	
PLAF ₂ -E		PCLM ₄ -E	
PCLF ₄ -E			

Tableau IV.2. Elaboration de polyesters linéaires par réaction de Diels-Alder (furane/maléimide 1/1)

Maléimide	Prépolyester (furane)			DA					rDA			Réf.			
	Nom	M _n (g/mol) ^a	Đ ^a	T _r (°C) ^b	Solvant	t (h)	T (°C)	M _n (g/mol) ^a	Đ ^a	Solvant	t (min)		T (°C)	M _n (g/mol)	Đ
EM ₂	PEAF ₂ -U	8700	1,58	54	-	15	60	18300	2,43	-	20	145	8800	1,63	6
EM ₂	PBSF ₂ -U-1	2800	1,51	103	-	3	80	12000	nd	-	-	-	-	-	7
	PBSF ₂ -U-2	5800	1,67	110	-	6	60 ou 80	16000	nd	-	20	145	7500	-	
	PBSF ₂ -U-3	8500	1,73	113	-	6	80	22600	nd	-	-	-	-	-	
EM ₂	PBSF ₂ -E	1800	1,51	-	CHCl ₃	48	60	9000	1,72	DMF	60	120	3800	2,57	8

^adétermination par SEC, ^bdétermination par DSC

Tableau IV.3. Elaboration de réseaux polyester tridimensionnels par réaction de Diels-Alder en masse à partir de TEAM₃ (furane/maléimide 1/1)

Type	Prépolyester (furane)			DA ₁			rDA ₁ (145°C, 20 min)			DA ₂			rDA ₂ (145°C, 20 min)			Réf.
	M _n (g/mol) ^a	Đ ^a	T _r (°C) ^b	t (h)	T (°C)	% gel ^c	% gel ^c	M _n (g/mol) ^a	Đ ^a	% gel ^c	% gel ^c	M _n (g/mol) ^a	% gel ^c	M _n (g/mol) ^a	Đ ^a	
PEAF ₂ -U	8700	1,58	54	15	60	100	100	10 000	1,68	100	0	10000	0	10000	1,70	6
PBSF ₂ -U-1	2800	1,51	103	3	-	-	50	5500	-	-	50	5300	-	-	-	-
PBSF ₂ -U-2	5800	1,67	110	6	80	nd	40	7700	-	nd	40	8000	-	-	-	7
PBSF ₂ -U-3	8500	1,73	113	6	-	-	20	10300	-	-	20	10700	-	-	-	-
PLAF ₂ -A-1	3820	104-112	-	6	-	95	40	nd	nd	90	-	-	-	-	-	-
PLAF ₂ -A-2	4190	119-126	-	12	70	90	30	8100	3,0	90	-	-	-	-	-	9
PLAF ₂ -A-3	4660	1,2	133	24	-	70	0	6340	1,7	70	-	-	-	-	-	-
PLAF ₂ -E	5180	117-124	-	48	-	85	0	6750	1,4	85	-	-	-	-	-	-

^adétermination par SEC, ^bdétermination par DSC, ^cpourcentage de polymère insoluble dans le chloroforme

Yoshie et ses collaborateurs ont étudié la synthèse de polyesters linéaires par réaction d'un prépolyester difonctionnel à extrémités furane (PEAF₂-U ou PBSF₂-U) avec un bis-maléimide (EM₂) utilisé comme agent de couplage (Tableau IV.1 et Tableau IV.2).^{6,7} Les polymères résultants (PEAF₂-U-EM₂ ou PBSF₂-U-EM₂) présentent des masses molaires moyennes en nombre deux à quatre fois supérieures à celles des prépolymères de départ et contiennent un à trois adduits de Diels-Alder par macromolécule. Les études d'optimisation de ces réactions montrent que l'équilibre réactionnel à 60°C et 80°C est atteint au bout de 6h lorsque le prépolymère utilisé est de masse molaire relativement élevée (5000-9000 g/mol). A partir d'un prépolymère de masse molaire plus faible, ce temps est réduit de moitié. Une réaction similaire menée en solution dans le chloroforme à 60°C sur un temps plus long (48h) entre le prépolyester PBSF₂-E et le bis-maléimide aromatique (BPM₂) (Tableau IV.1 et Tableau IV.2) a également été réalisée.⁸ La masse molaire du polymère obtenu (PBSF₂-E-BPM₂) est multipliée par un facteur cinq comparée à celle du prépolyester initial. Pour cette réaction, la conversion en fonctions furane est évaluée à 75%, laquelle atteint 92% lorsque la synthèse est réalisée en masse pendant 48h. La thermoréversibilité des systèmes obtenus a été mise en évidence par chauffage en masse à 145°C pendant 20 min (à partir de PEAf₂-U-EM₂ ou de PBSF₂-U-EM₂) ou en solution dans le DMF à 120°C pendant 1h (à partir de PBSF₂-E-BPM₂) conduisant à la récupération des réactifs initialement introduits dans le milieu réactionnel sans dégradation majeure de leur structure. Watanabe et al.⁶ ont suivi par analyse SEC la formation et la dissociation des adduits de Diels-Alder lors de quatre cycles thermiques (Figure IV.1). La quasi-invariance de la M_n et de la dispersité des divers échantillons étudiés montre bien la répétabilité de la réaction.

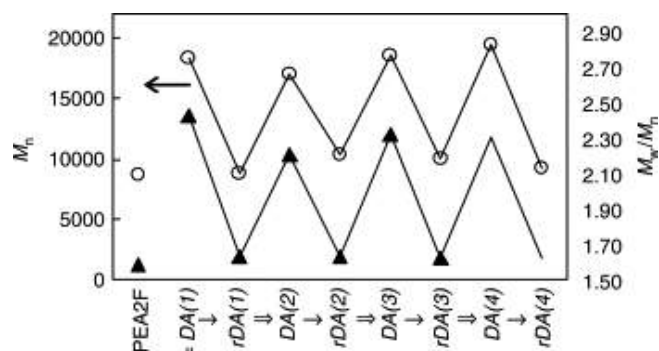


Figure IV.1. Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (○) et de la dispersité (▲) des produits obtenus par réaction de Diels-Alder (15h à 60°C) et de rétro Diels-Alder (20 min à 145°C) entre le prépolyester PEAf₂-U et le bis-maléimide (EM₂) lors de quatre cycles thermiques⁶

L'élaboration d'un réseau polyester tridimensionnel a été étudiée par réaction en masse à 60°C entre le prépolymère PEAf₂-U et le tri-maléimide (TEAM₃) (Tableau IV.1 et Tableau IV.3).⁶ Pour rendre compte de la réticulation du système, le taux de solubilité dans le chloroforme d'échantillons prélevés au cours de la réaction a été évalué. Jusqu'à 8h de réaction, le mélange reste soluble. Entre 8 et 15h, un début de réticulation est observé et la fraction soluble diminue avec l'augmentation du temps de réaction. Après 15h, le système (PEAf₂-U-TEAM₃) est complètement réticulé. En substituant PEAf₂-U par PBSF₂-U et en se plaçant à 80°C (Tableau IV.1 et Tableau IV.3), la

réticulation est plus rapide et observée après 6h de réaction à partir d'un prépolymère de masse molaire relativement élevée (5000-9000 g/mol).⁷ Avec un prépolyester de masse molaire plus faible (2800 g/mol), 3h de réaction suffisent pour l'obtention d'un réseau tridimensionnel. De même, à partir d'un autre polyester, le PLAF₂, et en opérant à 70°C, un temps de réaction variant de 6 à 48h permet d'atteindre l'équilibre réactionnel (Tableau IV.1 et Tableau IV.3) ; les fractions solubles dans le chloroforme sont alors estimées entre 70 et 95%.⁹ Une analyse SEC des échantillons obtenus après réaction de rétro Diels-Alder effectuée à partir de PEA₂F₂-U-TEAM₃ sur plusieurs cycles thermiques (Figure IV.2) permet de mettre en évidence la bonne réversibilité des adduits formés sans détérioration majeure de la structure des entités mises en jeu.⁶

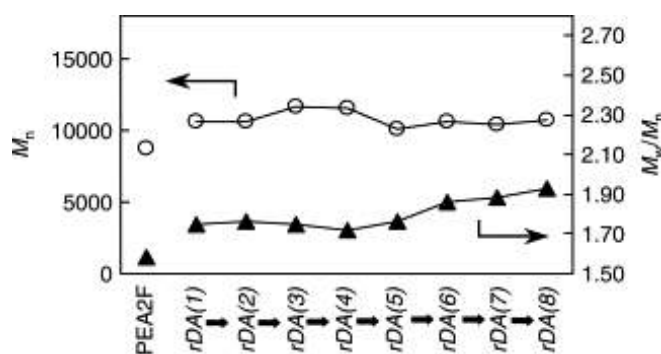


Figure IV.2. Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (○) et de la dispersité (▲) des produits obtenus par réaction de rétro Diels-Alder (20 min à 145°C) à partir du système PEA₂F₂-U-TEAM₃ lors de huit cycles thermiques⁶

Enfin, une étude a été réalisée à partir d'une PCL tétrafonctionnelle à extrémités furane (PCLF₄-E) et de bis-maléimide (BPM₂) (Tableau IV.1 et Tableau IV.3) pour l'élaboration de matériaux à mémoire de formes.¹⁰ La réaction a été menée en masse à 65°C. Pour un temps de réaction inférieur à 6h, aucune réticulation n'est observée. Après 6h, un réseau tridimensionnel se forme et le taux maximale de fraction insoluble dans le chloroforme est évalué à 75% après 48h de réaction. En remplaçant le bis-maléimide BPM₂ par une PCL difonctionnalisée en maléimide (PCLM₂-E) (i.e. en diminuant la concentration en maléimide dans le milieu réactionnel), aucune réticulation du système n'est constatée. A partir d'une PCL tétrafonctionnelle à extrémités maléimide (PCLM₄-E), un réseau tridimensionnel très dense est obtenu. Après 6h de réaction, le rendement en gel est évalué à 80%, lequel atteint 100% après 24h.

IV.2.2. Application de la réaction de Diels-Alder à la lignine

Les travaux concernant l'application de la réaction de Diels-Alder à la lignine sont très récents et peu décrits dans la littérature. Deux études similaires s'intéressent à la réaction entre une lignine fonctionnalisée par des cycles furane (Lignine-F) et une lignine fonctionnalisée par des groupes maléimides (Lignine-M) (Schéma IV.3 et Schéma IV.4).^{11,12} Dans les deux cas, la réaction de Diels-Alder est menée dans le DMSO (15% en masse de lignines) à 70°C à partir d'un rapport équimolaire entre fonctions réactives. Après 4h de réaction, des gels sont obtenus. Lorsque ceux-ci sont chauffés

à 120°C, une fluidification des systèmes est observée validant la réversibilité des adduits de Diels-Alder formés. Pour une concentration initiale en lignines plus faible, aucun gel n'est obtenu.

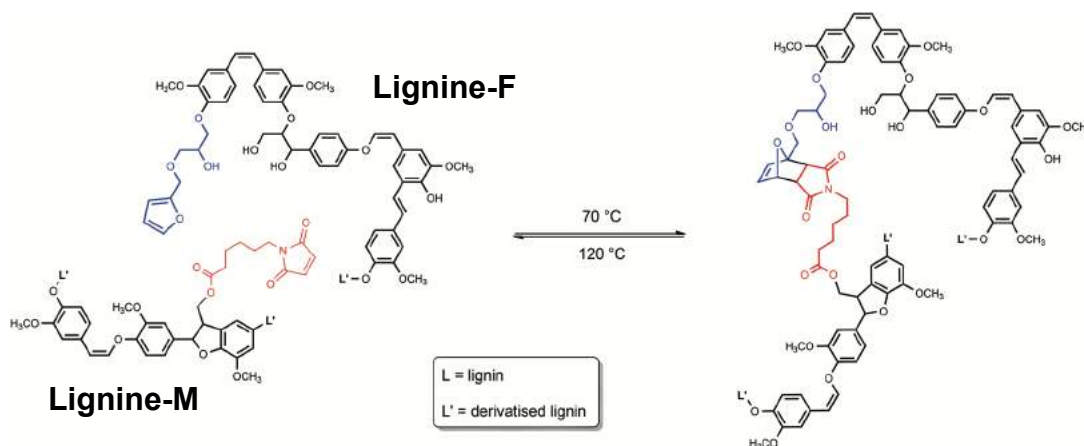


Schéma IV.3. Elaboration d'un gel thermoréversible à base de lignine, selon Duval et al.¹¹

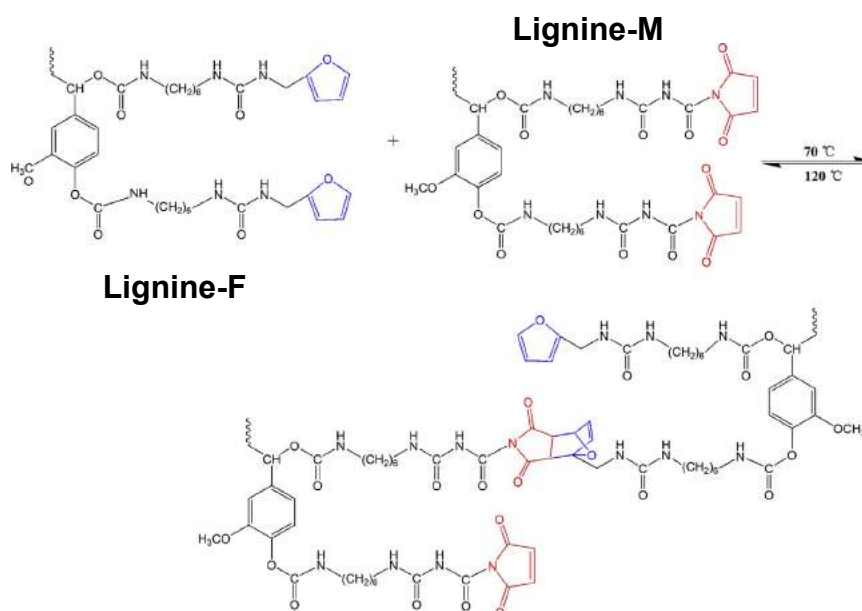


Schéma IV.4. Elaboration d'un gel thermoréversible à base de lignine, selon Zhou et al.¹²

Buono et al.¹³ ont fait réagir une lignine fonctionnalisée par des groupes maléimide (lignine-M) en présence de divers agents de réticulation, aliphatiques ou aromatiques portant deux à quatre cycles furane (SF₂ à SF₄ et SBPF₂) (Schéma IV.5). Les différentes synthèses ont été réalisées en masse à 60°C pendant 48h conduisant à des réseaux tridimensionnels dont la rigidité augmente avec la fonctionnalité et l'aromaticité de l'agent de réticulation utilisé. Après plusieurs cycles thermiques, une rigidification des matériaux est observée, en particulier pour celui élaboré à partir de l'agent de réticulation aromatique (SBPF₂). Ce phénomène rend compte d'une réaction de rétro Diels-Alder incomplète faisant suite à un temps de réaction trop faible.

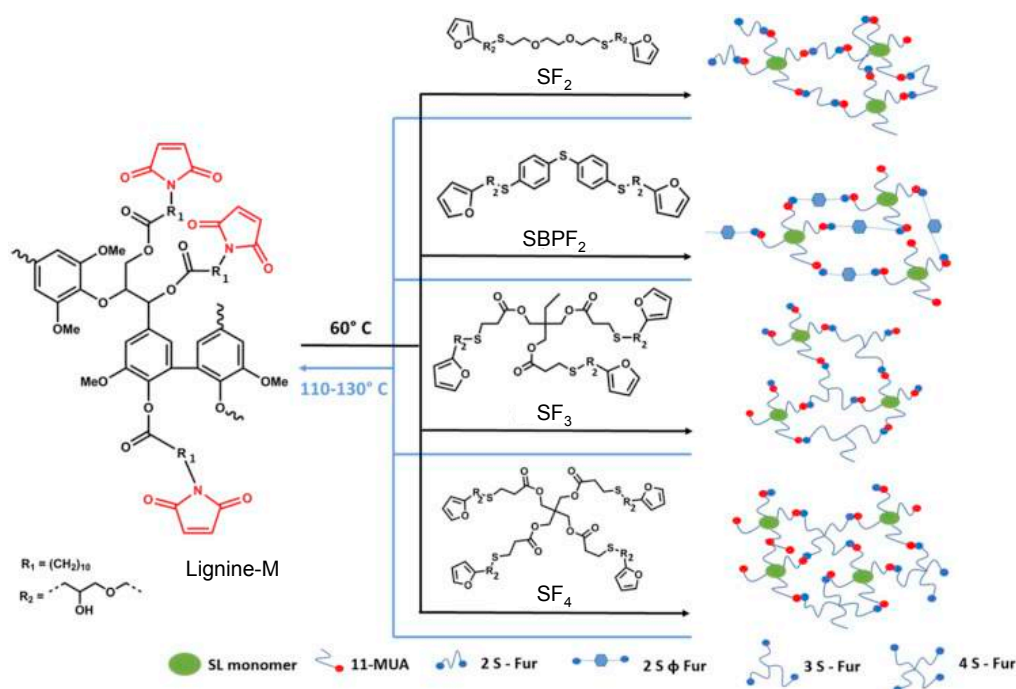


Schéma IV.5. Synthèse de réseaux tridimensionnels à base de lignine par réaction de Diels-Alder entre une lignine fonctionnalisée en maléimide et des agents de réticulations thiolés à extrémités furane, selon Buono et al.¹³

IV.2.3. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence l'efficacité de la réaction de Diels-Alder pour la formation de polyesters linéaires ou réticulés à partir de prépolyesters fonctionnalisés par des cycles furane et d'agents de couplage ou de réticulation portant des fonctions maléimide. L'efficacité de la réaction varie selon plusieurs paramètres, en particulier la masse molaire des prépolymères utilisés et la structure de ces derniers. Pour l'élaboration de matériaux à base de lignine, les réactions réalisées en solution montre bien l'importance de la concentration massique en lignine employée. D'autre part, aucune étude ne décrit l'élaboration de gels thermoréversibles à base de lignine et de polyester aliphatique biodégradable, telle la PCL. Ainsi, nos travaux portent sur la synthèse et l'étude de la réversibilité de tels systèmes.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Elaboration de gels thermoréversibles à partir de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide

La première approche envisagée pour l'obtention de copolyesters réticulés thermoréversibles à base de lignine consiste à synthétiser des chaînes de PCL difonctionnelles à extrémités furane ou maléimide utilisées par la suite comme agents de réticulation entre des macromolécules de lignine fonctionnalisées respectivement en maléimide ou en furane (Schéma IV.6).

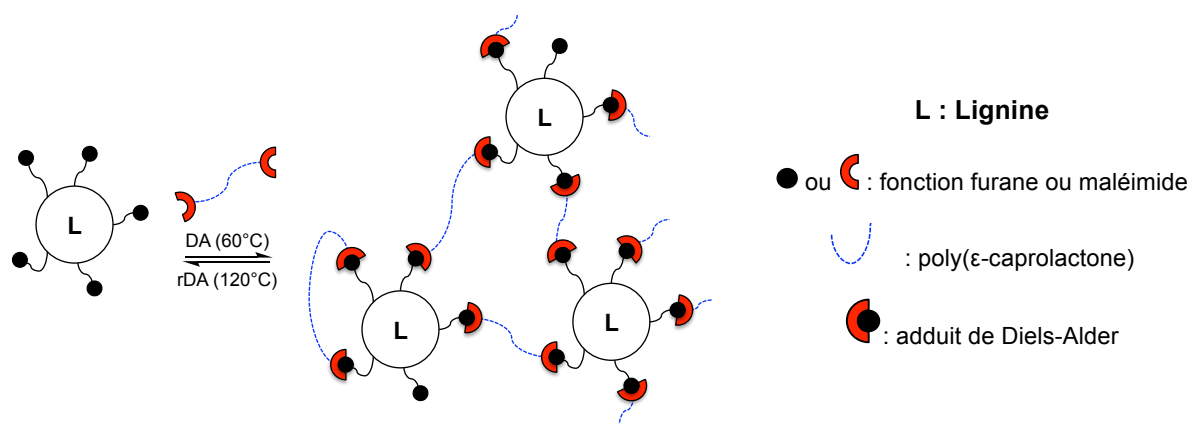


Schéma IV.6. Elaboration de gels thermoréversibles à base de lignine et de poly(ϵ -caprolactone) par réaction de Diels-Alder

IV.3.1.1. Essais de synthèse de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide

La fonctionnalisation de la lignine par des fonctions furane ou maléimide a été envisagée en estérifiant ses fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques par des composés difonctionnels présentant un groupe furane ou maléimide et une fonction chlorure d'acide. Les synthèses ont été effectuées à partir de la lignine L_p-2-TEG possédant des fonctions hydroxy accessibles et une bonne solubilité dans la pyridine, laquelle est utilisée comme solvant et catalyseur de réaction.

IV.3.1.1.1. Essais de synthèse de la lignine fonctionnalisée par des groupements furane

La fonctionnalisation de la lignine par des groupements furane a été envisagée à partir de deux chlorures d'acides : le chlorure de 2-furoyle et le chlorure de 2-furylacétyle (Schéma IV.7). Le premier est commercial tandis que le second doit être synthétisé. Un essai de synthèse effectué dans des conditions classiques à partir de l'acide 2-furylacétique et de chlorure d'oxalyle à température ambiante a conduit à un mélange de produits contenant le chlorure attendu mais également des produits de dégradation (annexe, Figure IV.16, page 230). Le chlorure de 2-furylacétyle n'ayant pas été obtenu avec une pureté suffisante, seule l'estérification du chlorure de 2-furoyle sur les fonctions hydroxy de la lignine a été testée (Schéma IV.8). La réaction a été réalisée à température ambiante

pendant 24h dans la pyridine (partie expérimentale IV.5.2.1., page 223). La lignine fonctionnalisée par des cycles furane (notée L_p -2-TEG- g -F) résultante est totalement soluble dans les solvants chlorés. Son analyse par RMN 1H réalisée dans $CDCl_3$ (Figure IV.3) indique la présence des massifs bien spécifiques à la lignine entre 3,0-4,5 ppm et 6-8 ppm. Dans le domaine aromatique (6-8 ppm), trois massifs sont attribués à la résonance des protons méthiniques des fonctions furane greffées (signaux **1**, **2** et **3** respectivement à 7,55, 6,46 et 7,16 ppm). Les protons méthyléniques en alpha des fonctions hydroxy estérifiées de la lignine résonnent à 4,40 ppm (**4**).

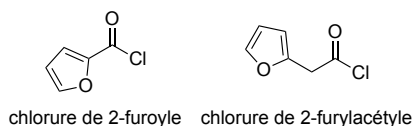
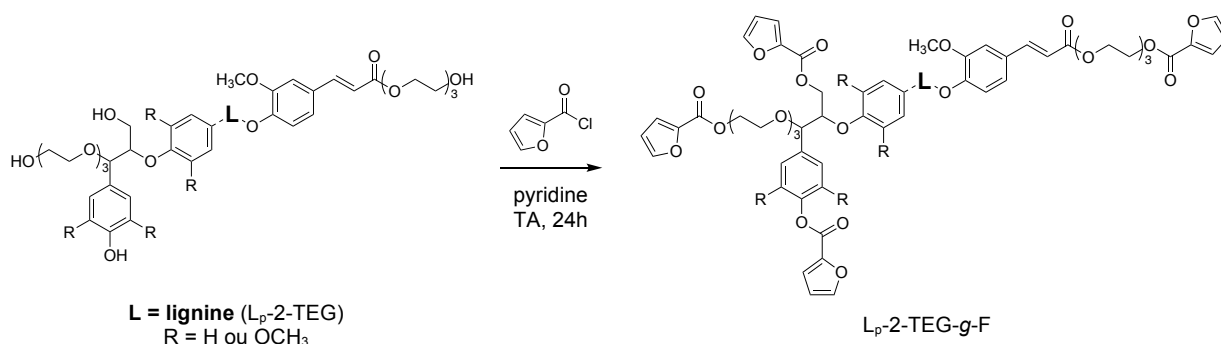
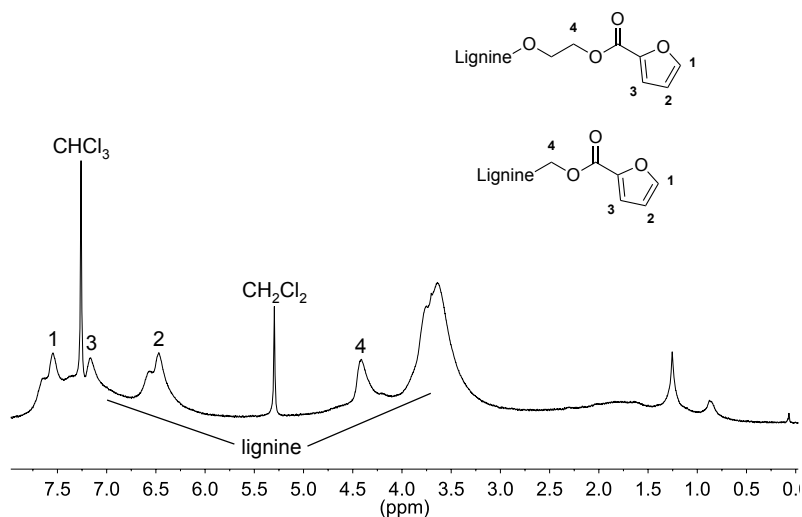


Schéma IV.7. Structure du chlorure de 2-furoyle et du chlorure de 2-furylacétyle

Schéma IV.8. Estérification des fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine L_p -2-TEG par le chlorure de 2-furoyleFigure IV.3. Spectre RMN 1H de la lignine fonctionnalisée par des groupements furane (L_p -2-TEG- g -F, 400 MHz, $CDCl_3$)

IV.3.1.1.2. Essais de synthèse de lignine fonctionnalisée par des groupements maléimide

En se basant sur les travaux déjà décrits dans la littérature,^{11,13} la fonctionnalisation de la lignine L_p-2-TEG par des groupements maléimide a été envisagée en présence de chlorure de 6-maléimidohéxanoyle (6-MC) (Schéma IV.9) synthétisé au préalable à partir de l'acide correspondant (l'acide 6-maléimidohexanoïque, 6-MA) (partie expérimentale IV.5.2.1., page 223). Les spectres RMN ¹H de 6-MA et 6-MC sont présentés en annexe (Figure IV.17, page 230). L'estérification des fonctions hydroxy de la lignine par les fonctions COCl de 6-MC a été testée selon deux voies, en solution dans un mélange dichlorométhane/pyridine pendant 24h à température ambiante, ou en masse en faisant varier graduellement la température de réaction de 60 à 90°C à raison de 10°C/h (partie expérimentale IV.5.2.1., page 223). Pour ces deux synthèses, un rapport entre les fonctions chlorure d'acide et hydroxy égal à 1 a été choisi. Dans les deux cas, les produits obtenus sont très hétérogènes et insolubles dans les solvants organiques usuels et les solvants d'analyse (CDCl₃ et DMSO-*d*₆). Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par Duval et ses collaborateurs qui ont synthétisé des lignines-maléimide à partir du 6-MC ou du chlorure de 11-maléimidoundécanoyle respectivement en solution dans le DMF en milieu basique (K₂CO₃) à 50°C pendant 1h,¹¹ ou en masse à 90°C pendant 48h.¹³ Les produits obtenus sont décrits comme étant solubles dans le DMSO (donc non réticulés). Néanmoins, les analyses RMN de ces derniers montrent la présence importante, voire majoritaire, des acides 6-MA ou maléimidoundécanoïque dans les lignines obtenues. Aussi, des doutes subsistent quant à l'efficacité des synthèses décrites.

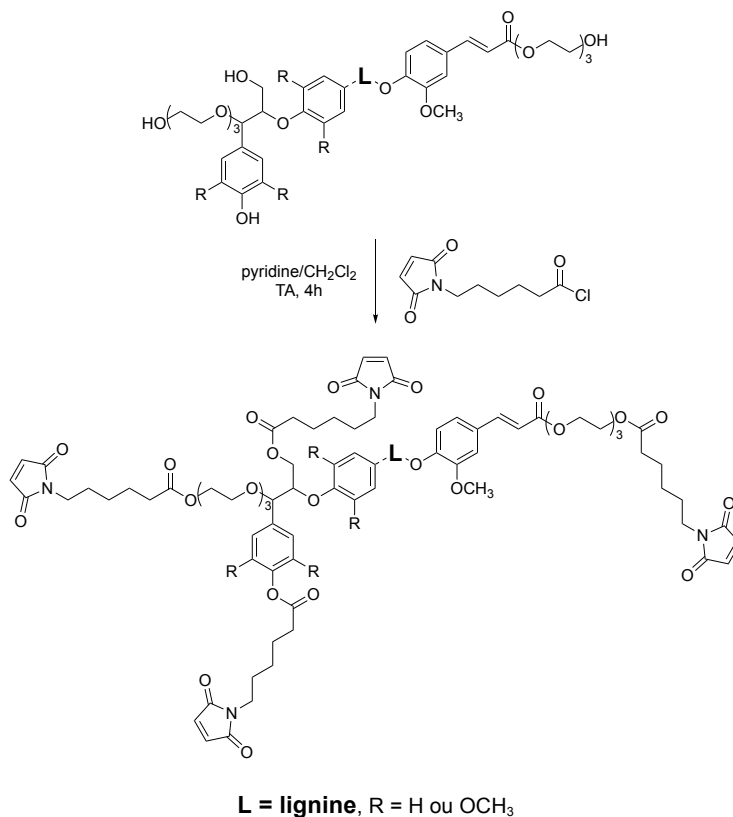


Schéma IV.9. Estérification des fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine L_p-2-TEG par le chlorure de 6-maléimidohéxanoyle

IV.3.1.2. Essais de synthèse de gel thermoréversible

Parmi les différents essais de fonctionnalisation de la lignine par des cycles furane ou maléimide réalisés, seule la synthèse de L_p-2-TEG-*g*-F s'est révélée fructueuse. La réaction de Diels-Alder a donc été testée entre cette lignine et des composés bis-maléimides. Avant toute étude mettant en jeu des agents de réticulation à base de PCL, l'élaboration d'un gel thermoréversible à partir d'un agent de réticulation modèle a été étudiée. Pour ce faire, L_p-2-TEG-*g*-F et le 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane (BPM₂) ont été mis en réaction dans le chloroforme à 60°C (Schéma IV.10, partie expérimentale IV.5.2.2., page 224). Contrairement à nos attentes, aucune précipitation/gélification du système n'a été observée, même après 24h de réaction. Pour tenter d'expliquer ce phénomène, une synthèse similaire a été menée en substituant la lignine L_p-2-TEG-*g*-F par l'acide 2-furoïque (partie expérimentale IV.5.2.2, page 224). Le spectre RMN ¹H du produit obtenu (annexe, Figure IV.18, page 231) est composé de pics superposables à ceux des réactifs de départ indiquant l'inefficacité de la réaction. Des résultats semblables ont été décrits dans la littérature à partir de composés de faible masse molaire, le 2-furoate de pentyle et le *N*-dodécylmaléimide.¹⁴ Cette étude montre que la substitution du cycle furane par un groupement à effet mésomère attracteur induit une baisse de sa densité électronique empêchant la réaction de Diels-Alder d'avoir lieu (selon la règle d'Alder).¹⁴

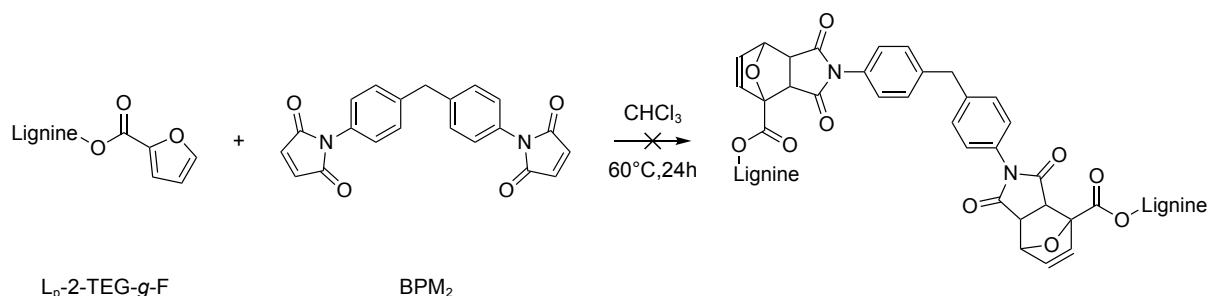


Schéma IV.10. Réaction de DA entre L_p-2-TEG-*g*-F et le 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane (BPM₂)

IV.3.1.3. Conclusion

Les résultats de la fonctionnalisation de la lignine par des groupes maléimide se sont révélés négatifs. En revanche, la fonctionnalisation de la lignine par le chlorure de 2-furoyle a conduit au produit souhaité. Cependant, un essai de réaction de Diels-Alder entre les groupes furane greffés à la lignine et un bis-maléimide s'est révélé infructueux. Face aux difficultés rencontrées, une autre voie de synthèse a été testée.

IV.3.2. Elaboration de gels thermoréversibles par greffage convergent

Pour l'élaboration des matériaux souhaités, une autre stratégie a été envisagée : l'utilisation des fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine comme points de greffage de chaînes de PCL pré-synthétisées difonctionnalisées en chlorure d'acide incorporant des adduits de Diels-Alder dans leur structure (Schéma IV.11).

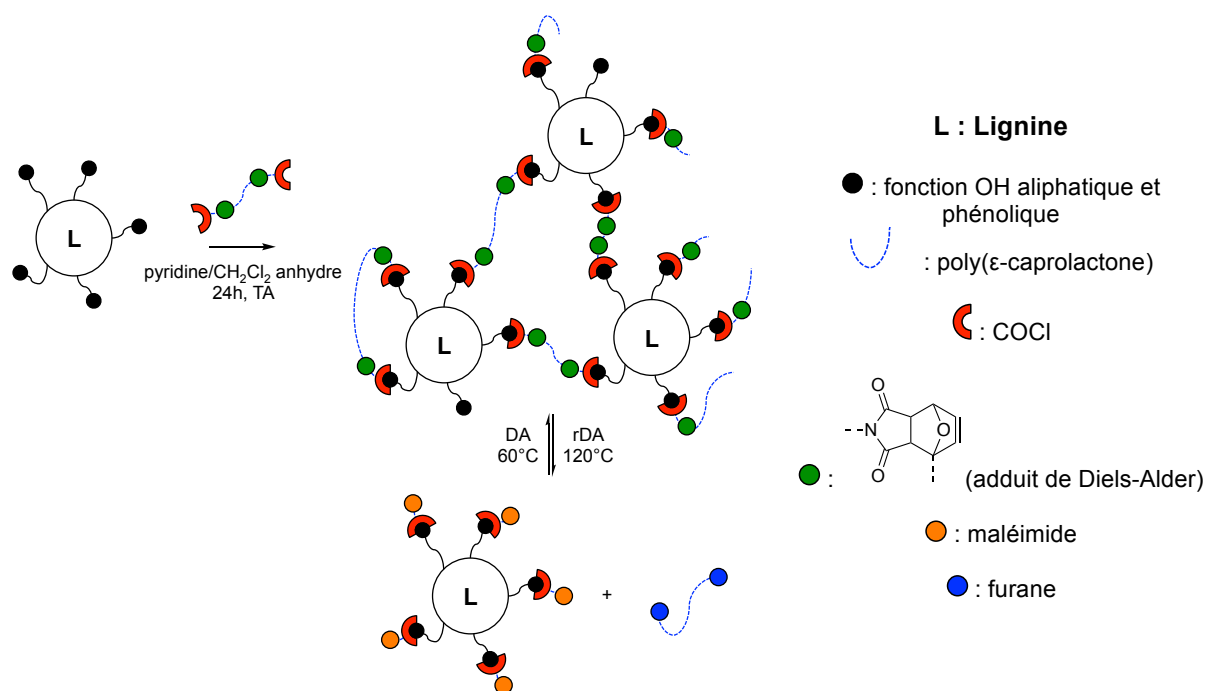


Schéma IV.11. Elaboration de gels thermoréversibles à base de lignine et de poly(ϵ -caprolactone) par voie de greffage convergent

IV.3.2.1. Essai préliminaire : utilisation d'un agent de réticulation modèle

En premier lieu, la synthèse a été mise au point sur un système simplifié à partir de lignine et d'un agent de réticulation modèle de faible masse molaire (noté $(DA)_2$ -diCOCl) à base d'acide sébacique, d'alcool furfurylique et d'acide 6-maléimidohexanoïque.

IV.3.2.1.1. Synthèse de l'agent de réticulation modèle

La synthèse de $(DA)_2$ -diCOCl est constituée de trois étapes (Schéma IV.12). En premier lieu, l'acide sébacique a été estérifié par l'alcool furfurylique pour aboutir au diester correspondant (notée F_2). La synthèse a d'abord été envisagée par réaction classique du chlorure de sébacoyl en présence d'alcool furfurylique dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 24h. Celle-ci s'est cependant révélée infructueuse conduisant à un produit insoluble dans les solvants organiques usuels et solvants d'analyse ($CDCl_3$ et $DMSO-d_6$). Pour contourner ce problème, une autre voie de synthèse a été adoptée : l'estérification de Steglich entre un acide (R_1 -COOH) et un alcool (R_4 -OH) en présence d'un carbodiimide (R_2 -N=C=N- R_3) et d'une base organique azotée utilisée comme catalyseur (le 4-diméthylaminopyridine, ou DMAP).¹⁵ Le principal inconvénient de cette réaction est la libération d'une urée dont la nature varie selon le type de carbodiimide employé. Généralement, le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) est utilisé mais l'urée générée (la dicyclohexylurée, ou DCU) est très peu soluble dans les solvants organiques et difficile à éliminer. En revanche, lorsque le *N*-(3-diméthylaminopropyl)-*N'*-éthylcarbodiimide (EDC) est employé, la réaction est tout aussi efficace et le produit secondaire de réaction est soluble dans l'eau. L'acide sébacique a donc été mis en solution dans le dichlorométhane pendant 48h à température ambiante en présence de DMAP, de EDC.HCl et

d'alcool furfurylique (partie expérimentale IV.5.3.1.1., page 225). Le produit obtenu (F_2) a été analysé par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C (annexe, Figure IV.19, page 232). Sur les spectres correspondants, l'estérification se traduit par l'apparition des signaux spécifiques des méthylènes en alpha et en bêta des fonctions ester formées. Les analyses 2D HSQC et HMBC de F_2 ont permis d'effectuer l'attribution complète des spectres 1D (annexe, Figure IV.20 et Figure IV.21, page 233).

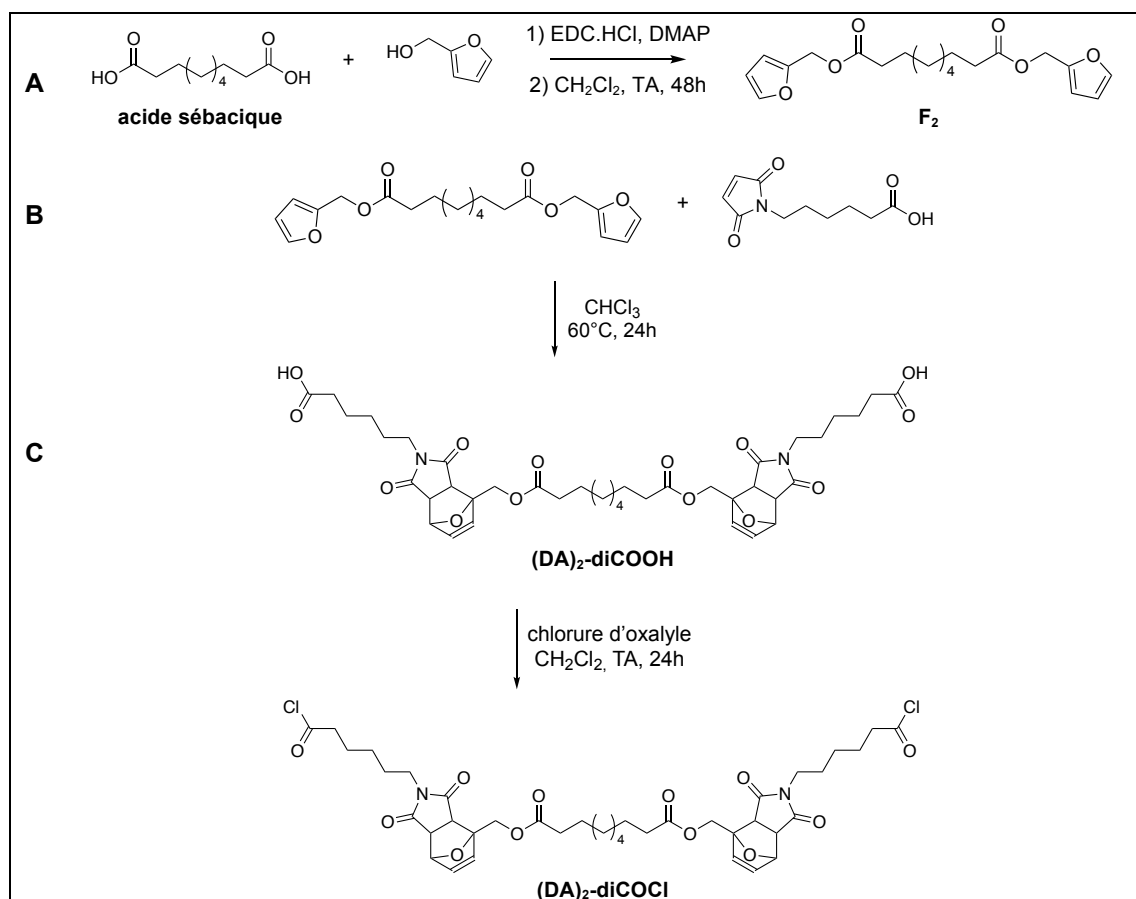
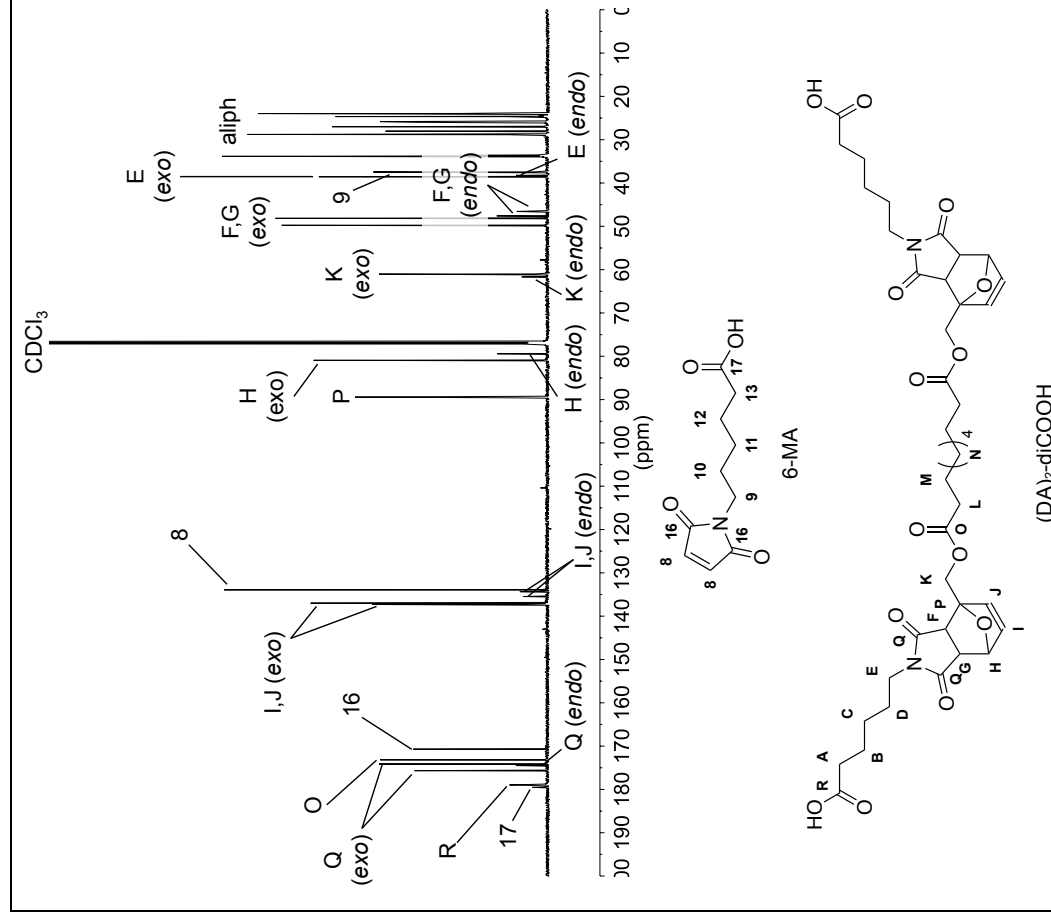
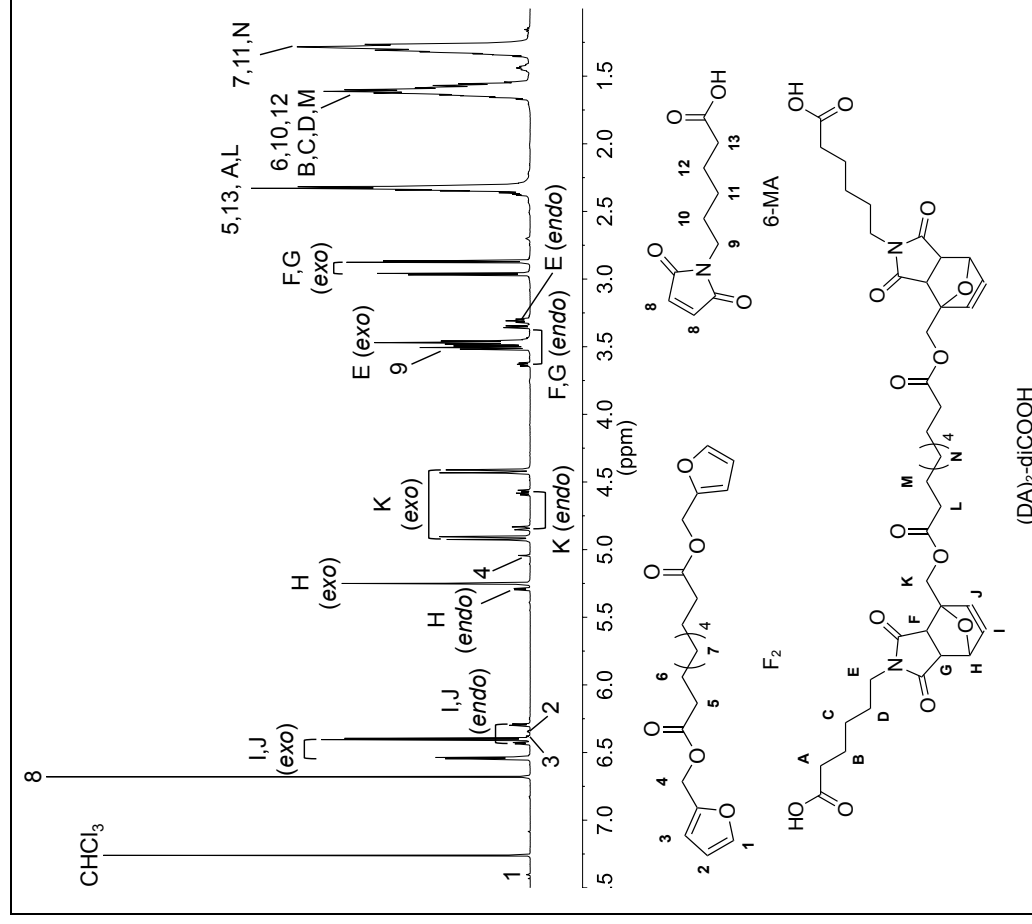


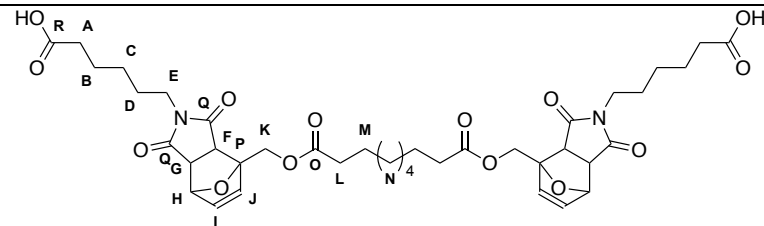
Schéma IV.12. Synthèse de l'agent de réticulation modèle $((\text{DA})_2\text{-diCOCl})$.

La réaction de F_2 avec un léger excès (2,5 équivalents molaires) d'acide 6-maléimido-hexanoïque (6-MA) dans le chloroforme à 60°C pendant 24h (partie expérimentale IV.5.3.1.1., page 225) a conduit au composé $((\text{DA})_2\text{-diCOOH})$ qui présente deux adduits de Diels-Alder et deux fonctions carboxy par molécule (Schéma IV.12B). L'identification des signaux décelés par analyse RMN ^1H (Figure IV.4) a été effectuée à partir d'analyses de systèmes similaires décrits dans la littérature.^{8,14} Les pics détectés par analyse RMN ^{13}C (Figure IV.5) ont été attribués à partir des analyses RMN 2D HSQC et HMBC présentés en annexe (Figure IV.22 et Figure IV.23, page 234). Les signaux relatifs aux groupements méthines portés par les adduits de Diels-Alder formés (**F**, **G**, **H**, **I**, et **J**), ainsi qu'aux méthylènes en alpha de ces derniers (**E** et **K**) sont observés. Leurs déplacements chimiques respectifs sont résumés dans le Tableau IV.4 et varient selon la configuration de l'adduit dont ils dépendent. Sur le spectre RMN ^1H (Figure IV.4) et pour un signal donné, la comparaison des intégrations des signaux *endo* et *exo* indique que la formation d'adduits *exo* est prépondérante et d'environ 85%. Dans une moindre mesure, les signaux caractéristiques des réactifs libres sont



également visibles, en particulier les signaux **1** et **8** spécifiques des protons méthiniques respectivement des cycles furane de F₂ et maléimide du 6-MA. La comparaison de l'intégration du signal **1** (notée I₁) avec celle du signal **K** permet d'évaluer à 98% le taux de furane ayant réagi. A partir des intégrations I₈ et I_{F/G}(*endo* et *exo*) il est possible d'estimer que 76% des fonctions maléimide ont été impliquées dans la formation d'adduits de Diels-Alder. Cette synthèse a été également suivie par spectrométrie IR (Figure IV.6.). Sur le spectre du diacide (DA)₂-diCOOH, les bandes de vibration C=O des fonctions acide et imide sont confondues à 1697 cm⁻¹. A 1733 cm⁻¹ est notée la bande C=O des esters. L'efficacité de la réaction de Diels-Alder est traduite par les disparitions des bandes caractéristiques des cycles maléimide à 696 et 836 cm⁻¹ et de la bande spécifique des fonctions furane à 743 cm⁻¹.¹¹

Tableau IV.4. Déplacements chimiques (δ^C/δ^H , ppm) des signaux relatifs au (DA)₂-diCOOH

 (DA)₂-diCOOH	
I, J (<i>exo</i>): 137,30-136,98/6,54-6,40	A, L: 20-30/2,33
I, J (<i>endo</i>): 135,45-134,33/6,43-6,29	B, C, D, M: 20-30/1,61
H (<i>endo</i>): 79,41/5,29	N: 20-30/1,28
H (<i>exo</i>): 80,92/5,25	R: 178,97 (¹³ C)
K (<i>exo</i>): 61,02/4,92-4,42	Q (<i>exo</i>): 175,66-174,14 (¹³ C)
K (<i>endo</i>): 61,65/4,84-4,58	Q (<i>endo</i>): 174,48-174,27 (¹³ C)
E (<i>exo</i>): 38,56/3,47	O: 173,16 (¹³ C)
E (<i>endo</i>): 38,22/3,31	P (<i>endo</i>): 89,58 (¹³ C)
F, G (<i>endo</i>): 47,59-46,56/3,63-3,35	P (<i>exo</i>): 89,41 (¹³ C)
F, G (<i>exo</i>): 49,76-48,14/2,96-2,87	

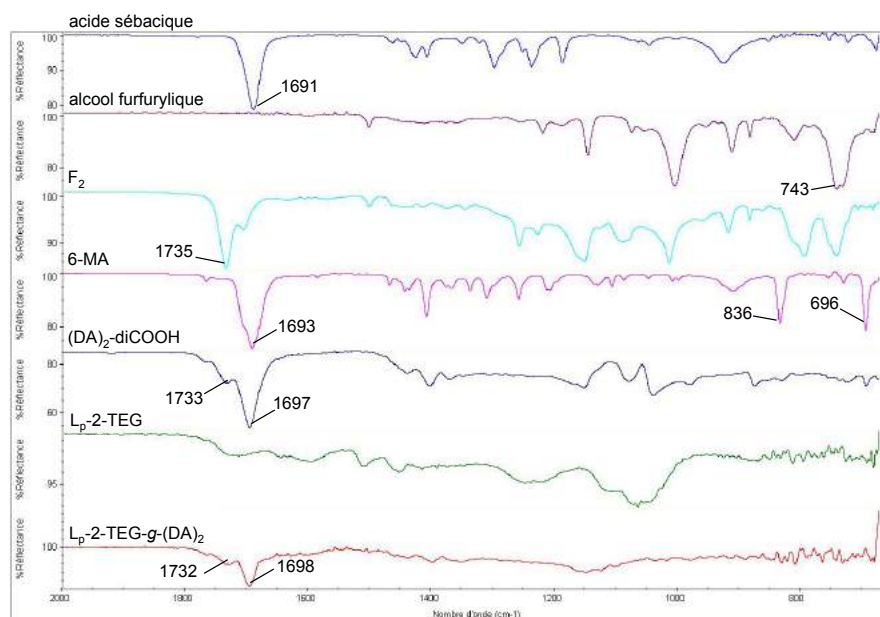


Figure IV.6. Spectre FTIR des différents composés utilisés dans la synthèse de L_p-2-TEG-g-(DA)₂

La conversion des extrémités carboxy de (DA)₂-diCOOH en fonctions chlorure d'acide a été réalisée dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 24h en présence de chlorure d'oxalyle (partie expérimentale IV.5.3.1.1., page 225). Le spectre RMN ¹H du produit obtenu ((DA)₂-diCOCl, annexe, Figure IV.24, page 235) indique que la réaction est quantitative.

IV.3.2.1.2. Synthèse de gel par réaction avec la lignine

En s'inspirant de la méthode de greffage convergent, une solution de dichlorure (DA)₂-diCOCl dans le dichlorométhane a été additionnée progressivement à une solution de L_p-2-TEG dans la pyridine (partie expérimentale IV.5.3.1.2., page 225). Le rapport molaire $r_{\text{COCl/OH}}$ entre les fonctions chlorure d'acide et hydroxy aliphatiques et phénoliques a été choisi égal à 1. Cela correspond à une teneur massique en lignine dans le milieu réactionnel d'environ 30%. La réaction a été menée à température ambiante pendant 4h. En considérant :

(i) l'expression du degré de polymérisation moyen en nombre (X_n) du polymère formé en fonction de la conversion en COCl (p_{COCl}) et de la fonctionnalité moyenne en nombre de COCl

$$(f_{n,\text{COCl}}) : X_n = \frac{1}{1 - p_{\text{COCl}} \cdot f_{n,\text{COCl}}} ;$$

(ii) l'approche de Carothers selon laquelle un gel correspond à un polymère de degré de polymérisation moyen en nombre infini ;

(iii) l'expression de $f_{n,\text{COCl}}$ en fonction du nombre de moles de lignine (x) et de dichlorure (DA)₂-diCOCl ajouté dans le milieu réactionnel (y) : $f_{n,\text{COCl}} = \frac{2y}{x+y}$;

(iv) la conversion en chlorure d'acide $p_{\text{COCl}} \leq 1$.

Il est possible d'estimer que pour $y \geq x$ un gel devrait se former. A partir de ces relations et en estimant la masse molaire de la lignine à 1000 g/mol et sa fonctionnalité moyenne en fonctions OH à environ 5, il est possible de prédire que l'ajout d'environ 40% de la solution de (DA)₂-diCOCl dans le mélange réactionnel conduise à la formation d'un gel. Cette valeur est validée expérimentalement. Après ajout de la totalité de la solution contenant l'agent de réticulation, un gel dense est obtenu. En fin de réaction, le traitement du milieu réactionnel entraîne l'hydrolyse des fonctions COCl résiduelles. Le produit résultant (L_p-2-TEG-g-(DA)₂) se présente sous la forme d'une poudre marron. Son insolubilité dans les solvants organiques usuels et les solvants d'analyse (CDCl₃ et DMSO-*d*6) empêche sa caractérisation par spectroscopie RMN. Son analyse par FTIR (Figure IV.6) ne permet pas de conclure sur l'efficacité de la réaction, les bandes de vibration C=O des acides carboxyliques et des imides étant confondues.

La réaction de rétro Diels-Alder a été testée en plaçant L_p-2-TEG-g-(DA)₂ en suspension dans le DMSO-*d*6. Le mélange a ensuite été chauffé à 120°C. Après une nuit à cette température, une solubilisation très partielle de l'échantillon est observée. L'analyse RMN ¹H de la fraction soluble

(Figure IV.7.) indique la présence majoritaire de signaux relatifs au bis-furane F_2 et au monomaléimide 6-MA libres dans le milieu réactionnel issus de la dissociation des adduits de $(DA)_2$ -diCOOH non greffés à la lignine. Ces résultats montrent que les adduits de Diels-Alder incorporés dans le gel de lignine L_p -2-TEG- g -(DA) $_2$ ne se sont pas dissociés à 120°C. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses peuvent être émises. Le DMSO peut être considéré comme un mauvais solvant pour le matériau obtenu, son gonflement dans ce solvant n'ayant pas été observé. L'agent de réticulation de faible masse molaire présente une structure trop rigide pour pouvoir être dissociée. Pour contourner ce problème, l'emploi d'un agent de réticulation plus long et moins rigide incorporant un segment PCL dans sa structure a été testée.

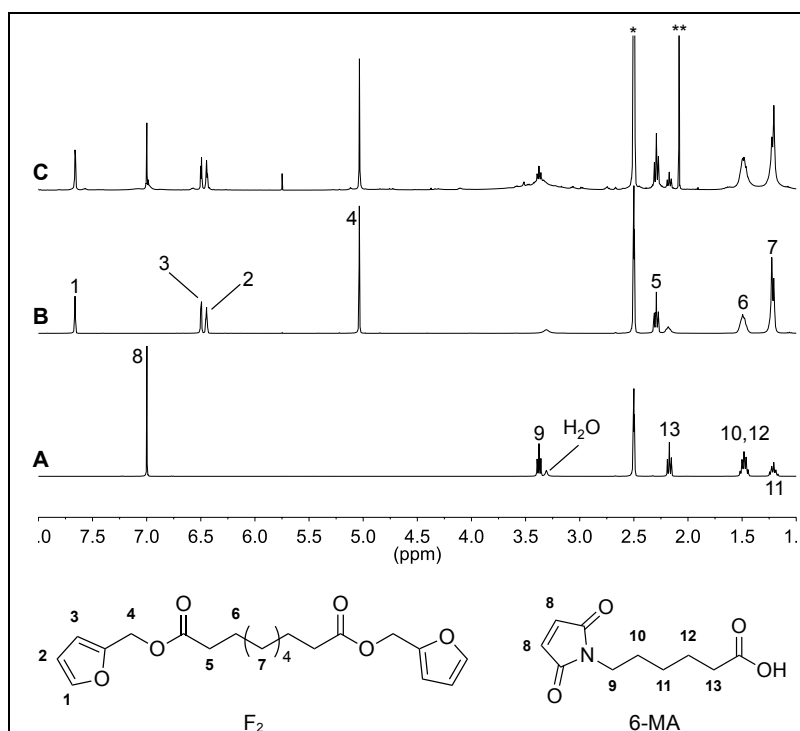


Figure IV.7. Spectres RMN 1H (A) de 6-MA (B) de F_2 et (C) de la fraction soluble de le DMSO- d_6 de L_p -2-TEG- g -(DA) $_2$ après réaction de rétro Diels-Alder à 120°C pendant une nuit dans ce solvant (400 MHz, * : DMSO- d_6 , ** : acétone résiduelle)

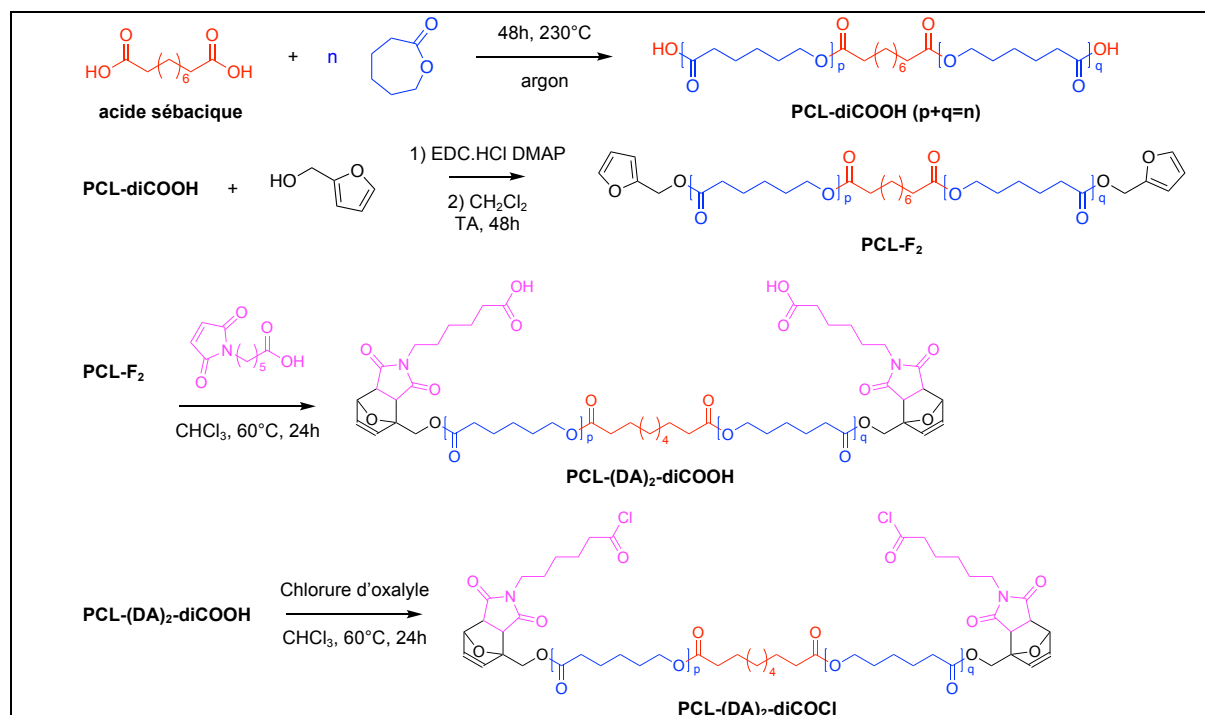
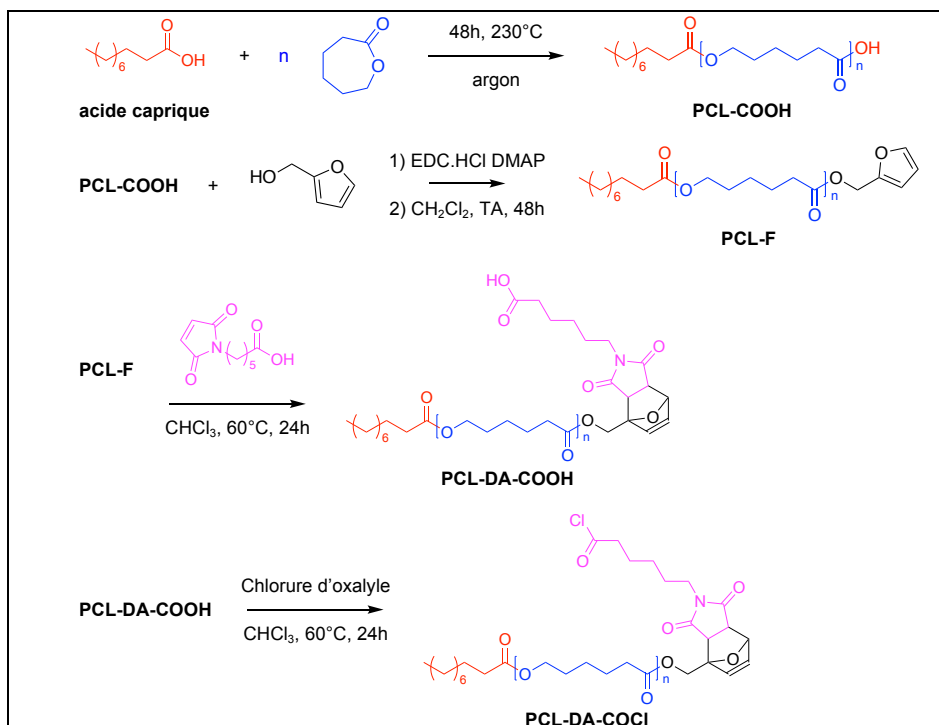
IV.3.2.2. Utilisation d'un agent de réticulation à base de poly(ϵ -caprolactone)

En premier lieu, une PCL monofonctionnelle à extrémité chlorure d'acide incorporant un adduit de Diels-Alder par macromolécule (PCL-DA-COCl) a été synthétisée puis greffée à la lignine. Ce système a servi de modèle avant de réaliser une réaction semblable à partir d'une PCL difonctionnelle (PCL-(DA) $_2$ -diCOCl) pour aboutir au matériau réticulé souhaité.

IV.3.2.2.1. Synthèses des polyesters

Les synthèses de PCL-DA-COCl et de PCL-(DA) $_2$ -diCOCl ont été effectuées en 4 étapes (Schéma IV.13 et Schéma IV.14, partie expérimentale IV.5.3.2.1., page 226). En premier lieu, un mono ou un diacide aliphatique (respectivement les acides caprique et sébacique) est utilisé pour

amorcer la ROP de l' ϵ -caprolactone selon le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent conduisant aux polyesters nommés PCL-COOH et PCL-diCOOH. La suite de la synthèse repose sur des conditions opératoires identiques à celles utilisées pour l'élaboration de l'agent de réticulation (DA)₂-diCOCl, en remplaçant l'acide sébacique de départ par PCL-COOH et PCL-diCOOH. Les polyesters obtenus sont respectivement nommés PCL-DA-COCl et PCL-(DA)₂-diCOCl.



Après chaque étape de synthèse, les produits obtenus ont été analysés par RMN ^1H , DSC, TGA et FTIR. Les résultats de ces analyses sont résumés dans le Tableau IV.5.

Par analyse RMN ^1H (Figure IV.8 et Figure IV.9), les signaux visibles sont tous identiques à ceux décrits pour la synthèse de l'agent de réticulation modèle $(\text{DA})_2\text{-diCOCl}$ (Figure IV.4 et annexe Figure IV.19, pages 209-232). A ceux-ci s'ajoutent les pics caractéristiques de la PCL. Pour la synthèse du polyester monofonctionnel, un degré de polymérisation moyen en nombre de 10 a été ciblé. Dans le cas des chaînes de PCL difonctionnelles, celui-ci était de 7. Les valeurs expérimentales obtenues sont très proches des valeurs visées et ne varient quasiment pas après chaque étape de synthèse ce qui montre qu'aucune dégradation structurale majeure n'a eu lieu. Pour ces deux synthèses, la formation d'adduits de type *exo* est prédominante et d'environ 80%. La teneur en furane libre est estimée à 11% dans le cas de PCL-DA-COOH et 4% dans le cas de PCL- $(\text{DA})_2\text{-COOH}$. La teneur en maléimide non réagi est respectivement évaluée à 7 et 1,5%. Les analyses SEC (annexe, Figure IV.25, page 235) montrent que les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et masses molaires en sommet de pic (M_p) augmentent légèrement après chaque étape de synthèse, conformément à nos attentes. Sur chaque thermogramme obtenu par analyse DSC (annexe, Figure IV.26 et Figure IV.27, page 236), un ou deux endothermes de fusion sont présents montrant le caractère semi-cristallin des polyesters obtenus. Enfin, sur les spectres FTIR (Figure IV.30, page 238), les bandes observées sont identiques à celles décrites lors de la synthèse de l'agent de réticulation modèle $(\text{DA})_2\text{-diCOCl}$. A celles-ci s'ajoutent les bandes de vibration C=O des esters de la PCL bien visibles entre 1720 et 1730 cm^{-1} .

Tableau IV.5. Résultats d'analyses RMN ^1H , SEC, DSC et TGA réalisées à partir d'échantillons de PCL-COOH, PCL-F, PCL-DA-COOH, PCL-diCOOH, PCL-F₂ et PCL- $(\text{DA})_2\text{-diCOOH}$

	$X_{n,i}^1$	$M_{n,i}^2$ (g/mol)	RMN		SEC			DSC		TGA
			$X_{n,\text{RMN}}$	$M_{n,\text{RMN}}$ (g/mol)	$M_{n,\text{SEC}}$ (g/mol)	M_p (g/mol)	$\mathcal{D}$	T_f (°C)	T_g (°C)	$T_d(5\%)$ (°C)
PCL-COOH	10	1315	10,3	1345	2260	3930	1,90	41-47	-	255
PCL-F	10	1395	10,4	1440	2415	4365	1,90	38-46	-	225
PCL-DA-COOH	10	1605	10,0	1605	2385	4420	1,90	33-43	-64	-
PCL-diCOOH	7,0	1000	7,10	1010	1580	2460	1,75	40	-	285
PCL-F ₂	7,0	1160	7,40	1205	1520	2660	1,80	26-34	-23	265
PCL- $(\text{DA})_2\text{-diCOOH}$	7,0	1585	7,30	1620	2380	2730	1,30	28,5	-52	-

¹rapport molaire initial entre l'amorceur et l' ϵ -caprolactone

²masse molaire moyenne en nombre théorique

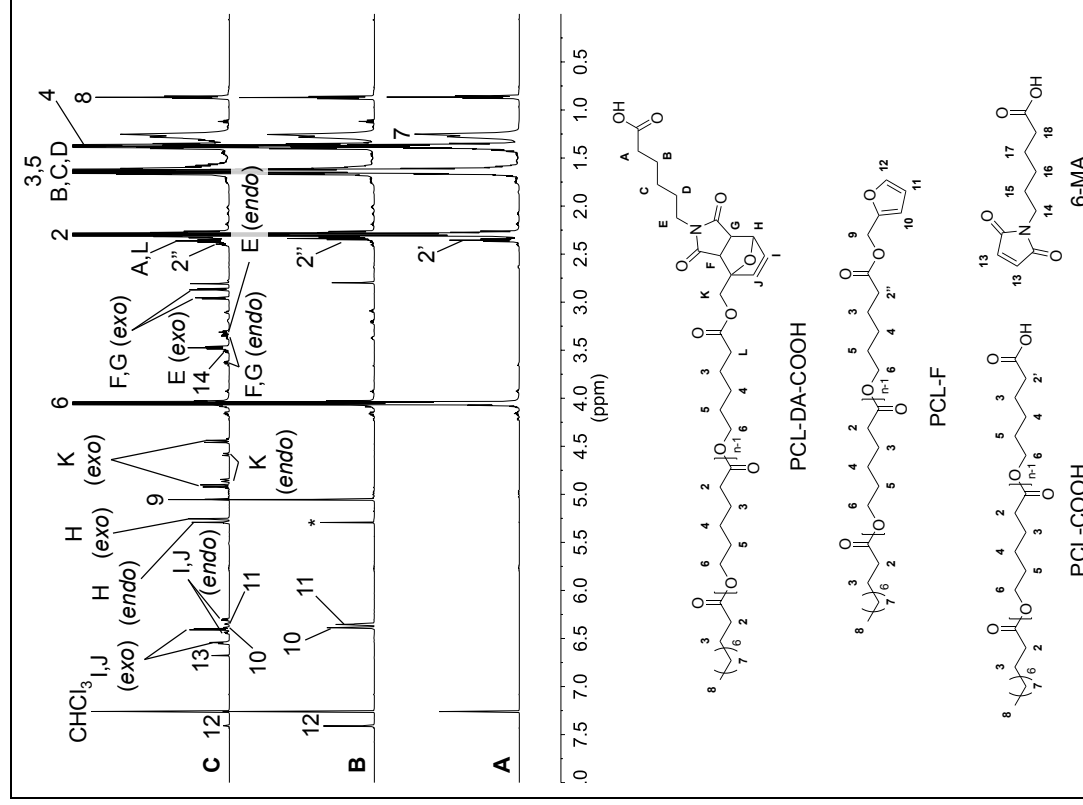


Figure IV.8. Spectres RMN ^1H de (A) PCL-COOH et (B) de PCL-F et (C) PCL-DA-COOH (600 MHz, CDCl_3 , $^*\text{CH}_2\text{Cl}_2$)

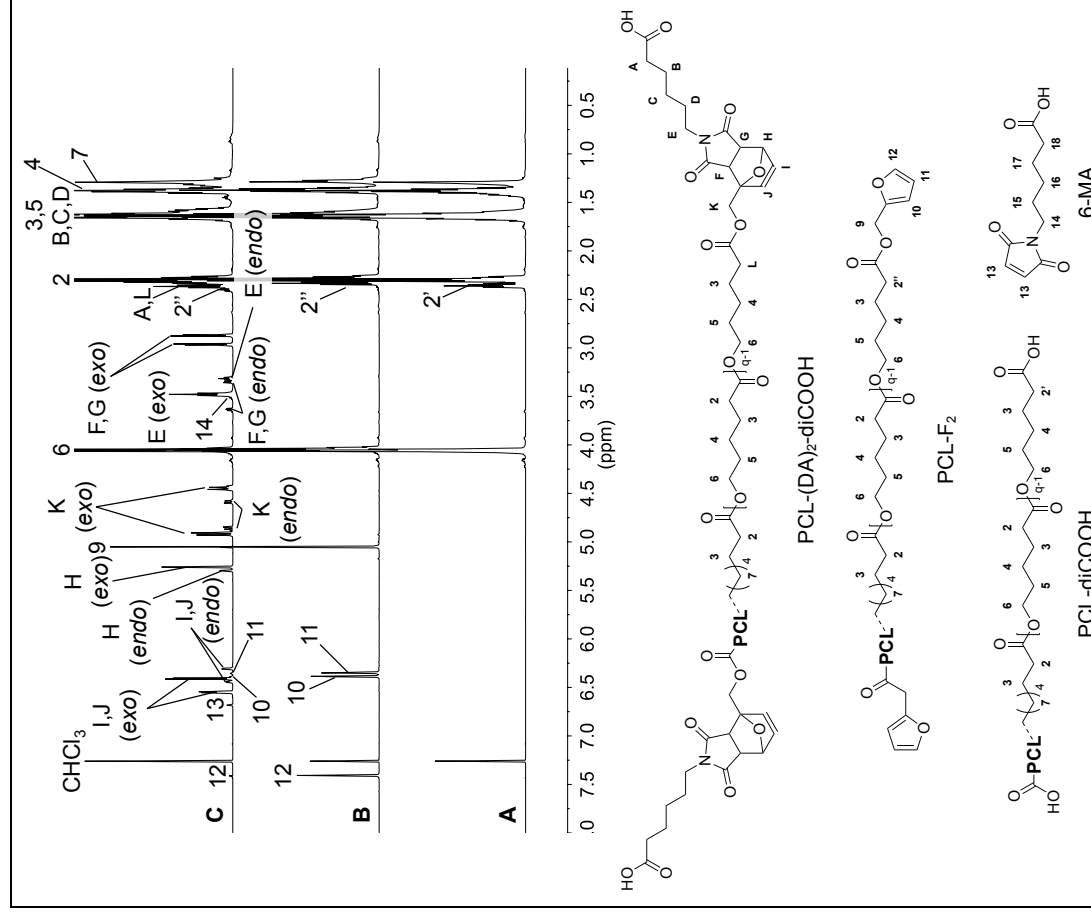


Figure IV.9. Spectres RMN ^1H de (A) PCL-diCOOH et (B) de PCL-F₂ et (C) PCL-(DA)₂-diCOOH (600 MHz, CDCl_3)

IV.3.2.2.2. Greffage de PCL-DA-COCl sur la lignine L_p-2-TEG

Le greffage de PCL-DA-COCl sur la lignine L_p-2-TEG a été réalisé selon le mode opératoire (partie expérimente IV.5.3.2.2., page 227) décrit dans le chapitre précédent. Le rapport $r_{\text{COCl/OH}}$ initial entre les fonctions chlorure d'acide du polyester et les fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine a été choisi égal à 0,60. Cela correspond à une teneur en lignine initiale dans le milieu réactionnel d'environ 20%. Le copolyester résultant (L_p-2-TEG-*g*-PCL-DA) est totalement soluble dans les solvants organiques, en particulier dans le chloroforme et le THF.

L'analyse RMN ^1H du copolyester obtenu dans CDCl_3 est présentée en annexe (Figure IV.31, page 239). Le massif relatif à la présence de lignine est bien visible entre 3 et 4 ppm. A celui-ci s'ajoutent les signaux caractéristiques de la PCL greffée. Lorsque le spectre est enregistré dans le DMSO-*d*₆ (Figure IV.11A), les mêmes signaux sont observés à des déplacements chimiques légèrement différents. Le signal **A** attribué aux $\text{CH}_2\text{-COOH}$ des chaînes de PCL non greffées à la lignine est décelé à 2,18 ppm mais son intensité est bien inférieure à celle du signal **8** attribués aux extrémités méthyles des macromolécules greffées ou libres.

Comme dans le chapitre III, l'analyse SEC (Figure IV.10 et Tableau IV.6) confirme l'efficacité de cette méthode de greffage par l'obtention d'un copolyester dont la masse molaire moyenne en nombre de 6900 g/mol est plus élevée que celle des réactifs initiaux et accompagnée d'une dispersité également accrue. La masse molaire en sommet de pic relative au copolymère formé est estimée à 33000 g/mol. L'analyse RMN ^{31}P (Tableau IV.7, annexe Figure IV.32, page 240) montre la nette diminution des teneurs en fonctions hydroxy et carboxy. Enfin, les résultats des analyses thermiques (annexe, Figure IV.26 et Figure IV.28, page 236-237) réalisés sur L_p-2-TEG-*g*-PCL-DA montrent que cet échantillon est semi-cristallin ($T_f \approx 43^\circ\text{C}$) et qu'il présente une meilleure stabilité thermique que celle de la lignine initiale.

Tableau IV.6. Analyse SEC d'échantillons de L_p-2-TEG acétylée, de PCL-DA-COOH et de L_p-2-TEG-*g*-PCL-DA non acétylée (THF, équivalents PMMA)

Echantillon	L _p -2-TEG ¹	PCL-DA-COOH	L _p -2-TEG- <i>g</i> -PCL-DA
M_n (g/mol)	1515	2385	6900
$\bar{D}$	1,80	1,90	2,75
M_p (g/mol)	2245	4420	bimodal (33000-9100)

¹échantillon acétylé

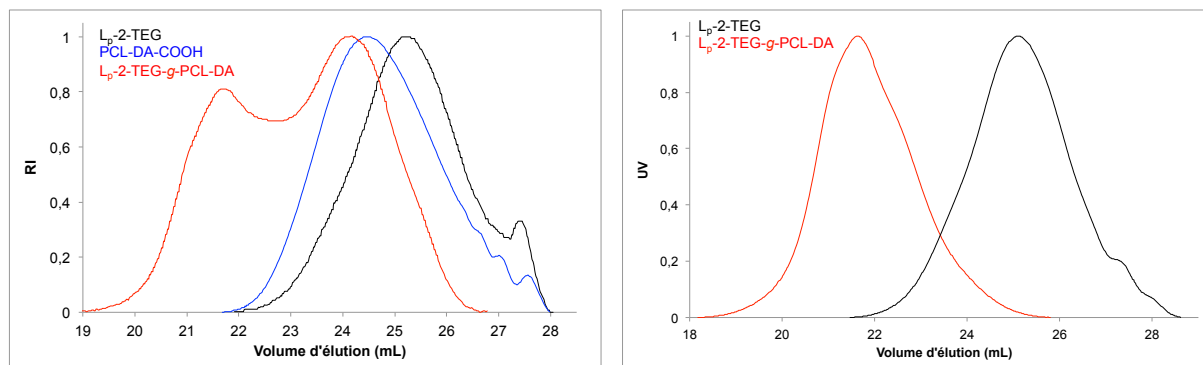


Figure IV.10. Chromatogrammes SEC de L_p-2-TEG, PCL-DA-COOH et L_p-2-TEG-g-PCL-DA obtenus par détections RI et UV

Tableau IV.7. Analyse RMN ³¹P des échantillons de L_p-2-TEG et L_p-2-TEG-g-PCL-DA phosphorylés. Les chiffres entre parenthèses correspondent aux valeurs calculées si aucune chaînes de PCL n'avait été greffée à la lignine.

Echantillon	Teneur en OH (mmol/g)			
	Aliphatique (ROH)	Phénolique (ArOH)	COOH	r _{OH}
L _p -2-TEG	2,40	2,50	0,15	0,96
L _p -2-TEG-g-PCL-DA	0,10 (0,54)	0,20 (0,56)	0,10 (0,52)	0,50

$$^a r_{OH} = [ROH]/[ArOH]$$

Tableau IV.8. Analyses thermiques de L_p-2-TEG, PCL-DA-COOH et L_p-2-TEG-g-PCL-DA

Echantillon	TGA	DSC		
	T _d (5%)	T _f (°C)	T _g (°C)	ΔH _f (J/g)
L _p -2-TEG	220	-	-	-
PCL-DA-COOH	-	33-43	-64	71
L _p -2-TEG-g-PCL-DA	276	43	-	52

A partir du copolyester L_p-2-TEG-g-PCL-DA, la cinétique de dissociation des adduits de Diels-Alder a été réalisée par analyse RMN ¹H. Pour ce faire, L_p-2-TEG-g-PCL-DA a été mise en solution dans le DMSO-*d*₆ (15% en masse) puis chauffée à 120°C pendant 2,5h. L'évolution en fonction du temps des concentrations relatives en fonctions furane et en adduits de Diels-Alder, calculée à partir des intégrations I_g et I_K, est présentée en Figure IV.12. Au temps initial, le pourcentage de furane libre dans le milieu réactionnel est estimée à 17%. Après 2,5h, celui-ci atteint 88%. Dans ces conditions, la vitesse de la réaction de rétro Diels-Alder est donc relativement élevée. Puis, une baisse de la température à 60°C pendant 48h n'a cependant pas permis la formation de nouveaux adduits (Figure IV.11C) montrant ainsi la limite de réversibilité du système étudié dans les conditions utilisées.

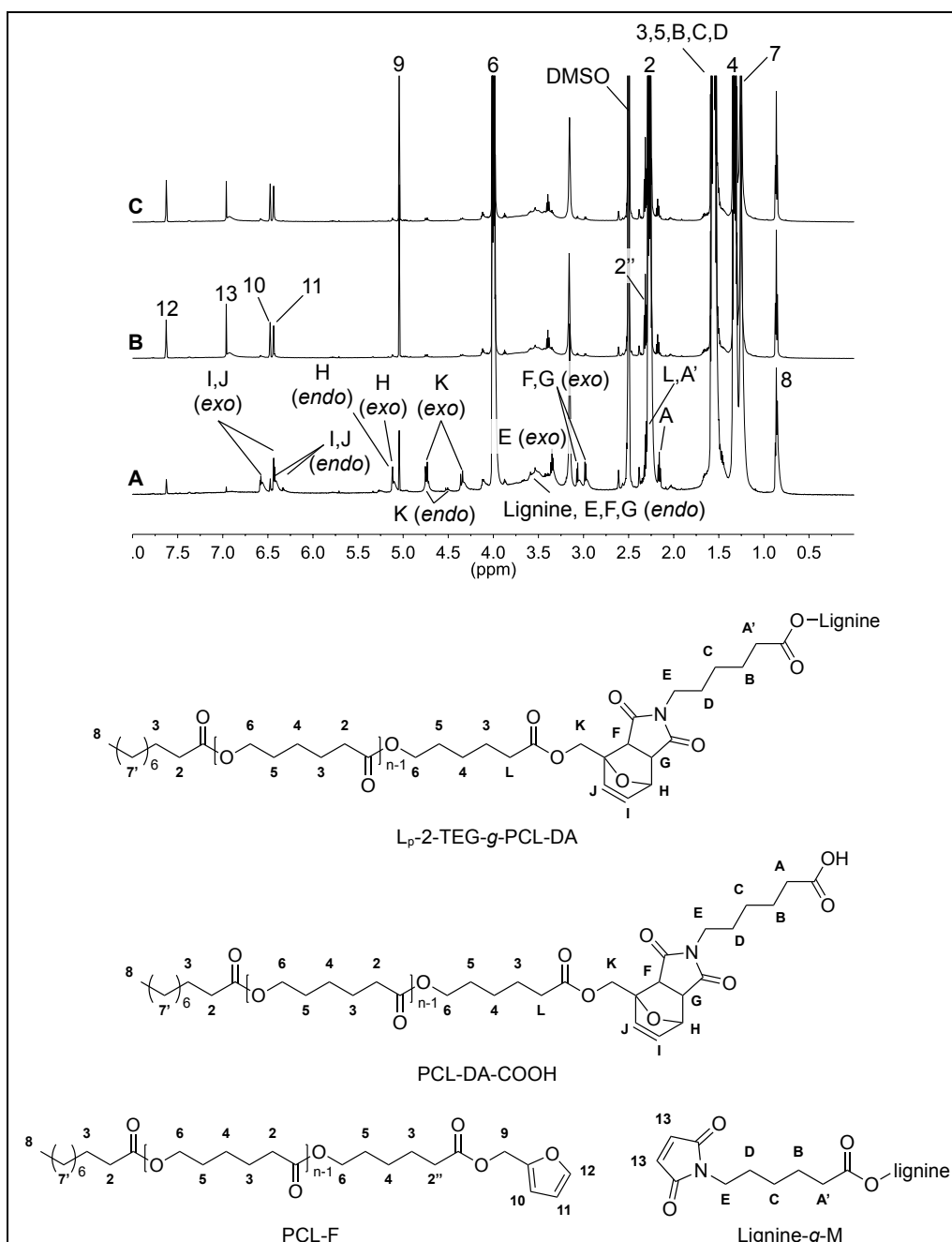


Figure IV.11. Spectres RMN ^1H de (A) L_p-2-TEG-g-PCL-DA, (B) après 2h à 120°C, (C) puis après 48h à 60°C (600 MHz, DMSO)

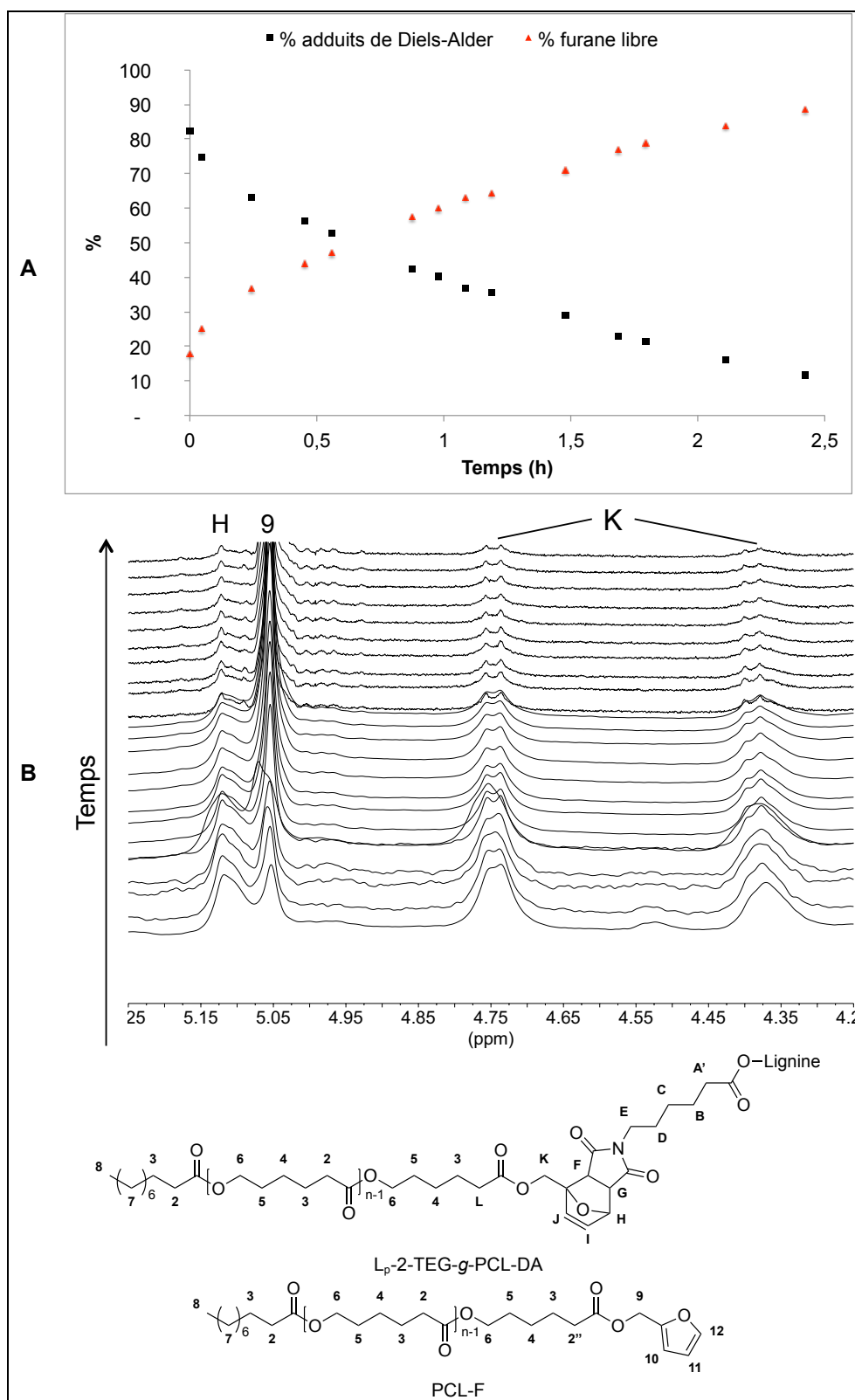
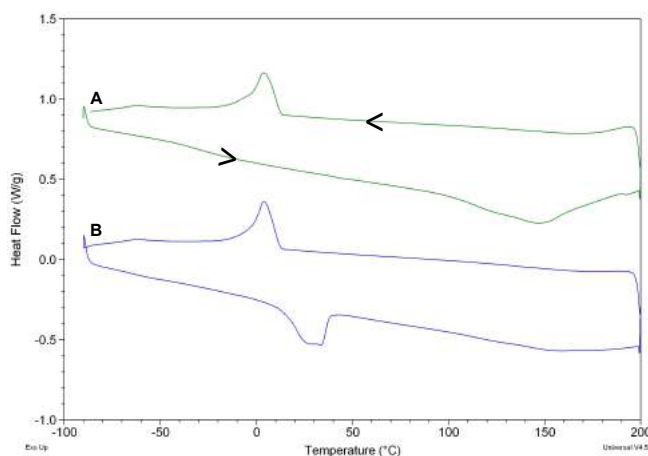


Figure IV.12. (A) Evolution des concentrations relatives en adduits de Diels-Alder et en cycles furane libres en fonction du temps lors de la réaction de rétro Diels-Alder menée dans le DMSO à 120°C à partir de L_p-2-TEG-g-PCL et (B) spectres RMN ^1H correspondants (600 MHz, DMSO- d_6)

IV.3.2.2.3. Greffage de PCL-(DA)₂-diCOCl à la lignine

La mise en réaction de PCL-(DA)₂-diCOCl avec L_p-2-TEG dans un mélange dichlorométhane/pyridine (partie expérimente IV.5.3.2.2., page 227) a permis l'obtention d'un gel. Un rapport molaire $r_{\text{COCl/OH}}$ initial de 1 a été utilisé. Après traitement, un polymère insoluble dans les solvant usuels (L_p-2-TEG-g-PCL-(DA)₂) est obtenu sous forme de granulés. L'analyse DSC de celui-ci est particulièrement intéressante (Figure IV.13). Lors de la première montée en température (Figure IV.13A), aucun endotherme relatif à la fusion de la PCL n'est observé mais une température de transition vitreuse est détectée à -33°C. Seul un endotherme attribué à la rupture des adduits de Diels-Alder est visible aux alentours de 150°C.⁶ Après refroidissement, la cristallisation des chaînes de PCL libérées est décelée, et lors de la deuxième montée en température leur fusion est observée à 28°C. L'analyse TGA de L_p-2-TEG-g-PCL-(DA)₂ (annexe, Figure IV.29, page 237) indique une température de dégradation à 5% de 227°C, valeur légèrement supérieure à celle de L_p-2-TEG (220°C).



**Figure IV.13. Analyse DSC de L_p-2-TEG-g-PCL-(DA)₂.
(A) premier passage, (B) second passage (10°C/min)**

De façon analogue au système précédent, la réaction de rétro Diels-Alder a été étudiée en plaçant le polymère synthétisé dans le DMSO-*d*₆ (15% en masse). Après une nuit à température ambiante, aucune solubilisation de l'échantillon n'a été observée, seul un gonflement a été visualisé (Figure IV.14A). Après 2h à 120°C, une solution limpide est obtenue (Figure IV.14B). Le spectre RMN ¹H correspondant (Figure IV.15) montre sans ambiguïté la présence de signaux caractéristiques de la lignine, de la PCL et des fonctions furane et maléimide. Ceci confirme bien la libération de lignine fonctionnalisée par des groupes maléimide et de PCL-F₂ après réaction de rétro Diels-Alder. Cependant, après 24h à 60°C, aucun précipité ou gel n'est observé indiquant l'incapacité des adduits de Diels-Alder à se reformer dans les conditions utilisées, à l'instar du système précédent.

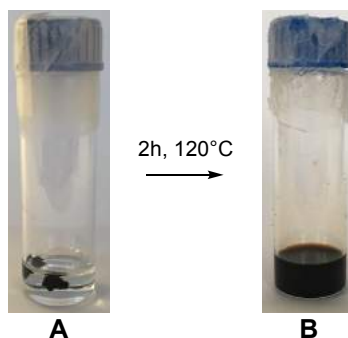


Figure IV.14. L_p -2-TEG-g-PCL-(DA)₂ dans le DMSO (A) à température ambiante avant et (B) après 2h à 120°C

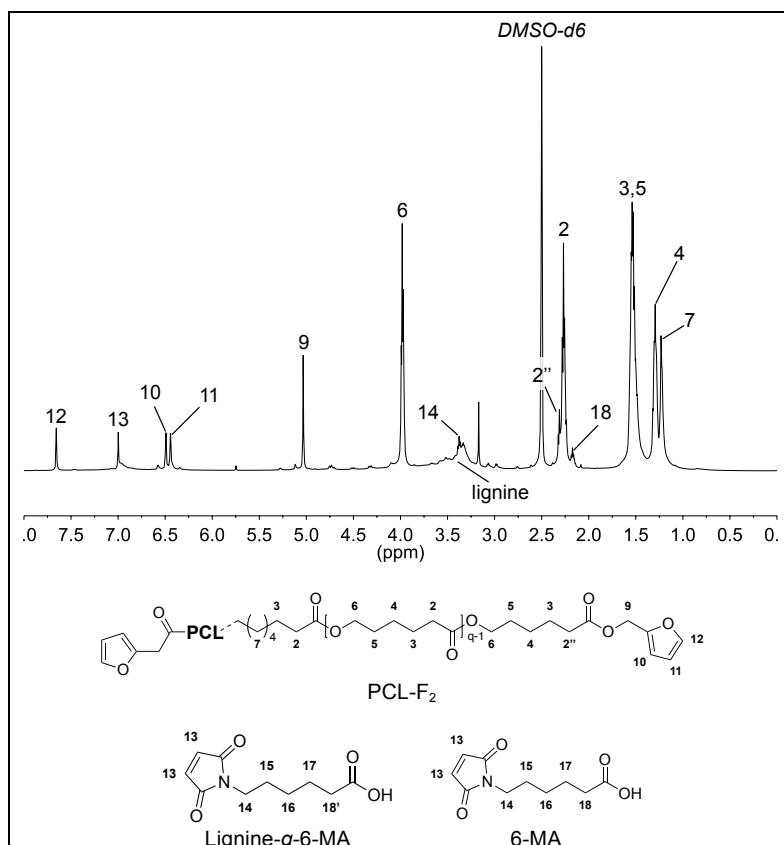


Figure IV.15. Spectres RMN ^1H de (A) PCL-diCOOH et (B) de PCL-F₂ et (C) PCL-(DA)₂-diCOOH (600 MHz, CDCl_3)

IV.3.2.3. Conclusion

La synthèse de gels thermoréversibles à base de lignine et de PCL a été effectuée. A partir d'un agent de réticulation modèle présentant une faible masse molaire, un matériau rigide a été obtenu mais la thermoréversibilité des adduits de Diels-Alder le composant n'a pas été observée dans le DMSO à 120°C. L'ajout d'un segment PCL dans sa structure a conduit à l'obtention d'un polymère réticulé se solubilisant complètement dans ces conditions. En revanche, l'abaissement de la température n'a pas permis la formation des adduits escomptée, montrant la limite de la réversibilité du système dans les conditions utilisées. Aussi, il serait intéressant de modifier ces dernières en opérant en masse ou en solution à une concentration plus élevée.

IV.4. Conclusion

Compte tenu de notre objectif, à savoir l'élaboration de gels thermoréversibles à base de lignine et de PCL par réaction de Diels-Alder, la voie de synthèse à partir de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide ne s'est pas révélée très encourageante. Seule une lignine modifiée par des cycles furoyle a pu être synthétisée, laquelle n'est cependant pas réactive vis-à-vis des fonctions maléimide. Toutefois, cette voie de fonctionnalisation demanderait à être poursuivie, en particulier en utilisant l'acide 3-(2-furyl)propionique comme réactif. L'éthérification des phénols de la lignine par le furfuryl glycidyl éther ou l'estérification des acides par solvolysse en présence d'alcool furfurylique pourraient être testées.

La seconde méthode envisagée, par greffage convergent, a donné des résultats très encourageants. A partir d'une PCL monofonctionnalisée en chlorure d'acide et portant un adduit de Diels-Alder dans sa structure, un copolyester de lignine thermoplastique a été obtenu. Sa solubilité dans le DMSO a permis de montrer que la réaction de rétro Diels-Alder était possible et que celle-ci présentait une cinétique rapide à 120°C. En présence d'une PCL de structure analogue mais difonctionnelle, la formation d'un gel lignine-PCL a été observée. Pour ce système, la dissociation des adduits de Diels-Alder dans le DMSO à 120°C a conduit à l'obtention de deux espèces macromoléculaires solubles dans ce solvant, la lignine fonctionnalisée par des cycles maléimide et la PCL présentant deux extrémités furane (PCL-F₂). Néanmoins, la réaction de rétro Diels-Alder n'est réversible que sur un cycle thermique limitant alors l'usage de ce copolyester en tant que matériau.

IV.5. Partie expérimentale

IV.5.1. Produits chimiques

L' ϵ -caprolactone (97%, Aldrich) est distillée sous vide sur lit d'hydruure de calcium avant utilisation puis conservée sous atmosphère inerte. La BiolignineTM employée a été fournie par la Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (CIMV). Elle est issue de paille de blé et extraite par le procédé organosolve du même nom (acide acétique/acide formique/eau, 30/55/15 v/v/v, 105°C, pression atmosphérique). Les produits suivants sont utilisés sans purification préalable : chlorure de 2-furoyle (95%, Sigma), pyridine anhydre (99,8%, Sigma), 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane (95%, Aldrich), acide 2-furoïque (98%, Sigma), acide 2-furylacétique (97%, Sigma), chlorure d'oxalyle (98%, Alpha), acide sébacique (99%, Sigma), acide 6-maléimidohexanoïque (90%, Sigma), alcool furfurylique (98%, Sigma), 4-diméthylaminopyridine ($\geq 99\%$, Sigma), EDC.HCl ($>98\%$, TCI), chlorure de sébacoyl (99%, Sigma), pentoxyde de phosphore (99%, Sigma), DMSO, chloroforme ($\geq 99\%$, VWR), dichlorométhane ($\geq 99\%$, VWR), THF ($\geq 99\%$, VWR), *N*-hydroxy-6-norbornène-2,3-dicarboximide ($>96\%$, Fluka), acétylacétonate de chrome (III) (97%, Sigma).

IV.5.2. Elaboration de gels thermoréversibles à partir de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide

IV.5.2.1. Essais de synthèse de lignine fonctionnalisée par des cycles furane ou maléimide

L'ensemble de ces synthèses a été réalisé sous atmosphère inerte.

Synthèse de *L_p-2-TEG-g-F*

Dans un ballon monocol de 50 mL, 1,0 g (4,9 mmol de fonctions hydroxy) de *L_p-2-TEG* est introduit. L'ensemble est ensuite séchée sous vide pendant 1 nuit à 50°C en présence de P_2O_5 . La lignine est ensuite dissoute dans 20 mL de pyridine anhydre. Après 1h d'agitation, 1,45 mL (14,7 mmol) de chlorure de 2-furoyle sont ajoutés goutte à goutte au milieu réactionnel à l'aide d'une seringue. La réaction est laissée à température ambiante pendant 24h en milieu fermé. Le mélange est ensuite versé dans 200 mL d'eau distillée. Le précipité obtenu est filtré sur fritté de porosité 3, lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis au méthanol. Une fois séché sous vide pendant 24h en présence de P_2O_5 à 50°C, la lignine fonctionnalisée furane (*L_p-2-TEG-g-F*) est obtenue avec un rendement massique de 84% (1,23 g) basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions hydroxy de la lignine avait réagi.

Estérification des fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de L_p-2-TEG par le chlorure de 6-maléimidohexanoyle

Synthèse du chlorure de 6-maléimidohexanoyle

1,48 g (7,0 mmol) d'acide 6-maléimidohexanoïque sont introduits dans un ballon de 25 mL puis dissous dans 7,4 mL de dichlorométhane anhydre. 1,20 mL (14 mmol) de chlorure d'oxalyle sont ensuite ajoutés goutte à goutte dans le milieu réactionnel à l'aide d'une seringue. La réaction est laissée 24h à température ambiante. Après évaporation du solvant et de l'excès de chlorure d'oxalyle sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif, le chlorure de 6-maléimidohexanoyle est obtenu avec un rendement massique de 99%. Celui-ci est ensuite conservé sous vide jusqu'à utilisation.

Réaction avec la lignine L_p-2-TEG réalisée en solution

Dans un ballon monocol de 50 mL, 1,42 g (7,0 mmol de fonctions hydroxy) de L_p-2-TEG sont introduits. L'ensemble est séché sous vide pendant 1 nuit à 50°C en présence de P₂O₅. La lignine est ensuite dissoute dans 28,4 mL de pyridine anhydre (solution A). Parallèlement, 1,60 g (7,0 mmol) de chlorure de 6-maléimidohexanoyle sont dissous dans 7,1 mL de dichlorométhane anhydre (solution B). Après dissolution totale de chacune des espèces dans leur solvant respectif, la solution B est ajoutée goutte à goutte à la solution A à l'aide d'une seringue. Après 1h de réaction, la viscosité du mélange a fortement augmentée. Après 24h, le précipité obtenu est lavé à l'eau distillée et au méthanol, puis séché sous vide à 50°C pendant 24h.

Réaction avec la lignine L_p-2-TEG réalisée en masse

Dans un ballon de 10 mL sont introduits 0,52 g (2,6 mmol de fonctions hydroxy) de L_p-2-TEG. L'ensemble est ensuite séché sous vide pendant 1 nuit à 50°C en présence de P₂O₅. 0,59 g (2,6 mmol) de chlorure de 6-maléimidohexanoyle sont ensuite ajoutés dans le ballon. La réaction est menée en milieu fermé et la température de réaction est graduellement augmentée de 60 à 90°C à raison de 10°C/h. Le mélange final est très hétérogène et se présente sous forme de « particules » solides noirâtres.

IV.5.2.2. Essais de synthèse de gel thermoréversible

Réaction de Diels-Alder entre la lignine L_p-2-TEG-g-F et le 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane

Dans un ballon bicol de 25 mL, 0,50 g (2,5 mmol de fonctions furane) de L_p-2-TEG-g-F et 0,44 g (1,2 mmol) de 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane sont dissous dans 3,6 mL de chloroforme. Le ballon est ensuite équipé d'un réfrigérant. Le mélange est agité à 60°C pendant 24h en milieu fermé. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif.

La réaction de Diels-Alder entre l'acide 2-furoïque et le 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane (BPM₂) repose sur un mode opératoire similaire.

IV.5.3. Elaboration de gels thermoréversibles par greffage convergent

IV.5.3.1. Essai préliminaire : utilisation d'un agent de réticulation modèle

IV.5.3.1.1. Synthèse de l'agent de réticulation modèle

Synthèse de F₂

Dans un ballon de 150 mL sont ajoutés : 10 g (49,4 mmol) d'acide sébacique ($T_f = 135^\circ\text{C}$), 11,6 g (118,7 mmol) d'alcool furfurylique, 1,45 g (11,9 mmol) de DMAP et 22,7 g (118,7 mmol) de EDC.HCl. Le mélange est dissous dans 30 mL de CH₂Cl₂ puis agité pendant 48h à température ambiante en milieu fermé. Le produit de réaction est extrait par un mélange eau/dichlorométhane (50/50 v/v, 5 lavages). Les différentes phases organiques sont réunies puis séchées sur sulfate de magnésium. Après filtration sur frotté de porosité 3, le dichlorométhane est évaporé et le F₂ est obtenu avec un rendement massique de 92% (16,57 g) basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions acides avait été estérifié. $T_f = 30^\circ\text{C}$

Synthèse de (DA)₂-diCOOH

1,06 g (2,9 mmol) de F₂ et 1,56 g (7,40 mmol) de 6-MA sont introduits dans un ballon bicol de 25 mL puis dissous dans 8,7 mL de CHCl₃. Le ballon est ensuite équipé d'un réfrigérant. Le mélange est agité à 60°C pendant 24h en milieu fermé. En fin de réaction, le solvant est évaporé. Le produit obtenu est séché sous vide à température ambiante pendant 24h.

Synthèse de (DA)₂-diCOCl

2,3 g (2,9 mmol) de (DA)₂-diCOOH sont introduits dans un ballon de 25 mL auquel sont ajoutés 11,5 mL de dichlorométhane anhydre. 1 mL (12 mmol) de chlorure d'oxalyle est ensuite additionné goutte à goutte à l'aide d'une seringue. La réaction est laissée à température ambiante sous atmosphère inerte pendant 24h en milieu fermé. Le solvant ainsi que l'excès de chlorure d'oxalyle sont évaporés sous pression réduite à 40°C à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit résultant est conservé sous vide jusqu'à utilisation.

IV.5.3.1.2. Synthèse de L_p-2-TEG-g-(DA)₂

1,15 g (5,6 mmol de fonctions hydroxy) de L_p-2-TEG sont introduits dans un réacteur. L'ensemble est séché sous vide à 50°C pendant 1 nuit. Le réacteur est ensuite équipé d'une encre d'agitation mécanique en verre. La lignine est dissoute dans 23 mL de pyridine anhydre (solution A).

Parallèlement, 2,32 g (2,8 mmol) de $(\text{DA})_2\text{-diCOCl}$ sont introduits dans un ballon de 25 mL puis dissous dans 11,60 mL de dichlorométhane anhydre (solution B). La solution B est alors ajoutée goutte à goutte à la solution A à l'aide d'un pousse seringue à température ambiante sous atmosphère inerte. Le réaction est laissée 4h à température ambiante. Un gel dense est obtenu, lequel est lavé 3 fois à l'eau distillée et au méthanol, puis séché sous vide pendant une nuit en présence de P_2O_5 . La lignine $\text{L}_p\text{-2-TEG-g-(DA)}_2$ résultante se présente sous forme d'une poudre marron très fine. Un rendement massique de 73,5% (2,40 g) est obtenu basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions hydroxy de la lignine avaient réagi.

IV.5.3.2. Utilisation d'un agent de réticulation à base de poly(ϵ -caprolactone)

IV.5.3.2.1. Synthèse de PCL-DA-COCl et de PCL-(DA)₂-diCOCl

Synthèses de PCL-COOH et PCL-diCOOH

10,02 g (58,2 mmol) d'acide caprique sont pesés directement dans un ballon monocol de 250 mL auxquels sont ajoutés 64,58 mL (580 mmol) d' ϵ -caprolactone fraîchement distillée. Le ballon est ensuite purgé sous argon pendant 1h sous faible agitation (200 rpm) à 40°C. La réaction est menée en milieu entièrement clos (à l'aide d'un bouchon de verre) à 230°C pendant 48h sous atmosphère inerte. Après refroidissement, la PCL monofonctionnalisée acide (PCL-COOH) est obtenue avec un rendement de 99%. La synthèse de PCL-diCOOH repose sur un mode opératoire identique en remplaçant l'acide caprique par l'acide sébacique et en utilisant un rapport molaire monomère/amorceur de 7.

Synthèses de PCL-F/PCL-DA-COOH et de PCL-F₂/PCL-(DA)₂-diCOOH

Les synthèses de PCL-F/PCL-DA-COOH et PCL-F₂/PCL-(DA)₂-diCOOH reposent sur un mode opératoire similaire à celui utilisé pour la synthèse de F₂/(DA)₂-diCOOH (IV.4.3.1.1., page 225). Les quantités de matière mises en jeu sont résumées dans le Tableau IV.9 et le Tableau IV.10.

Tableau IV.9. Quantités de matière mises en jeu dans la synthèse de PCL-F et de PCL-DA-COOH

Synthèse	Réactif	m (g)	n (mmol)	rendement (%)
PCL-F	PCL-COOH	16,65	12,2	94% ¹ (16,62 g)
	alcool furfurylique	1,43	14,6	
	4-diméthylaminopyridine (DMAP)	0,18	1,46	
	EDC.HCl	2,80	14,6	
PCL-DA-COOH	PCL-F	8,78	6,1	≈90% ²
	acide 6-maléimidoheptanoïque	1,28	6,1	

¹rendement massique basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions carboxy de la PCL avait réagi

²rendement molaire calculé à partir de la RMN ¹H du produit résultant

Tableau IV.10. Quantités de matière mises en jeu dans la synthèse de PCL-F₂ et de PCL-(DA)₂-diCOOH

Synthèse	Réactif	m (g)	n (mmol)	rendement (%)
PCL-F ₂	PCL-diCOOH	8,13	7,97	89% ¹
	alcool furfurylique	1,88	19,1	
	4-diméthylaminopyridine (DMAP)	0,23	1,91	
	EDC.HCl	3,67	19,1	
PCL-(DA) ₂ -diCOOH	PCL-F ₂	2,33	2,0	≈98% ²
	acide 6-maléimidohexanoïque	0,83	3,9	

¹rendement massique basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions carboxy de la PCL avait réagi²rendement molaire calculé à partir de la RMN ¹H du produit résultant

Les fonctions COOH de PCL-DA-COOH et PCL-(DA)₂-diCOOH ont été converties en conditions classiques, en présence de chlorure d'oxalyle dans le dichlorométhane anhydre à température ambiante.

IV.5.3.2.2. Synthèses de copolyesters thermoplastique (L_p-2-TEG-*g*-PCL-DA) ou réticulé (L_p-2-TEG-*g*-PCL-(DA)₂) de la lignine

Les synthèses de L_p-2-TEG-*g*-PCL-DA et de L_p-2-TEG-*g*-PCL-(DA)₂ reposent sur un protocole identique à celui utilisé pour la synthèse de L_p-2-TEG-*g*-(DA)₂. L'ensemble des quantités de matière mises en jeu est résumé dans le Tableau IV.11.

Tableau IV.11. Synthèse de copolyesters de la lignine (L_p-2-TEG-*g*-PCL-DA et L_p-2-TEG-*g*-PCL-(DA)₂)

Copolyester	Lignine – L _p -2-TEG			PCL			r _{COCl/OH} ^c	R (%)
	m (g)	ROH (mmol) ^a	%(m) ^b	m (g)	n (mmol)	%(m) ^b		
L _p -2-TEG- <i>g</i> -PCL-DA	0,75	3,70	17	3,70	2,20	83	0,60	75
L _p -2-TEG- <i>g</i> -PCL-(DA) ₂	0,50	2,45	20	2,0	1,22	80	1	78

^acalculé en considérant que L_p-2-TEG contient 4,9 mmol de fonctions hydroxy par gramme de lignine, ^b% massique initial de lignine et de PCL dans le milieu réactionnel, ^crapport molaire initial entre les fonctions chlorure d'acide des chaînes de PCL et les fonctions hydroxy aliphatiques et phénoliques de la lignine, ^erendement massique basé sur la masse attendue si l'ensemble des fonctions chlorure d'acide avait réagi.

IV.5.4. Méthodes analytiques

IV.5.4.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Les analyses RMN ^1H , 2D (^{13}C - ^1H) HSQC et ^{31}P sont réalisées à l'aide des spectromètres Bruker Avance 400 ou 600 (600 MHz pour les spectres RMN ^1H , 150 MHz pour les spectres RMN ^{13}C et 162 MHz pour les spectres RMN ^{31}P) équipés d'une sonde BBFO (« Double Resonance Broad Band Probes », observation multi-noyaux en détection directe avec gradient de champ Z, pour des tubes de 5 mm). La calibration des spectres est réalisée en se basant sur le déplacement chimique des signaux caractéristiques des solvants deutérés (CDCl_3 : $\delta^{\text{H}} = 7,26$ ppm, $\delta^{\text{C}} = 76,9$ ppm, ou $\text{DMSO}-d_6$: $\delta^{\text{H}} = 2,50$ ppm et $\delta^{\text{C}} = 39,43$ ppm). Les concentrations des échantillons sont de 10 et 30 mg/mL respectivement pour les RMN ^1H et ^{31}P (séquence inverse-gated-decoupling), et de 40 mg/mL pour la RMN 2D (^{13}C - ^1H) HSQC (séquence : hsqcetgpsp.2). Les spectres sont traités avec le logiciel MestReNova.

Procédé de phosphorylation

L'échantillon de lignine (30 mg) est dissous dans 0,5 mL d'un mélange CDCl_3 /pyridine (1/1,6 v/v). L'agent de phosphorylation, le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaphospholane (100 μL) et l'étalon interne, le *N*-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide (100 μL de solution à 0,1 M réalisée dans le même mélange) sont ajoutés successivement. L'acétylacétonate de chrome (III) (100 μL d'une solution à 0,016 M réalisée dans le même mélange CDCl_3 /pyridine) est ajouté à la solution afin d'homogénéiser et d'accélérer la relaxation des spins du phosphore. Les spectres sont enregistrés avec un temps de relaxation de 10s et avec en moyenne 5000 accumulations. Les déplacements chimiques sont relatifs au signal du produit d'hydrolyse du phospholane fixé à 132,2 ppm. La valeur de l'intégrale de l'étalon interne est utilisée pour les calculs des quantités absolues de chaque groupe fonctionnel.

IV.5.4.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique

Les analyses SEC sont réalisées sur un équipement composé d'un module pompe-injecteur Viscotek GPCmax et de trois colonnes PL Gel mixte C 5 μm (7,5 x 300 mm ; limite de séparation 200 - $2 \cdot 10^6$ g/mol) couplées à un détecteur à indice de réfraction (RI) Viscotek 3580 et un détecteur ultraviolet (UV) Shimadzu SPD20-AV calibré sur 254 nm. Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min. Les échantillons de polymères sont solubilisés dans du THF (5 mg/mL) contenant quelques gouttes de toluène comme marqueur de volume de débit et filtrés avant les injections sur membrane PTFE 0,45 μm . Les analyses sont réalisées à 40°C. Les résultats sont exploités à l'aide du logiciel OmniSec. Le calcul des masses molaires est fait à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec une gamme d'étalons de poly(méthacrylate de méthyle) isomoléculaires.

Acétylation des échantillons de lignine insoluble dans le THF

L'échantillon de lignine à acétyler est directement pesé dans un ballon puis dissous dans la pyridine anhydre (40 mg/mL) à température ambiante. Le mélange est agité pendant 1h jusqu'à dissolution totale de la lignine. Un excès de chlorure d'acétyle (2 équivalents molaires par rapport aux fonctions hydroxy de la lignine) est alors ajouté goutte à goutte au mélange à l'aide d'une seringue sous atmosphère inerte. La réaction est laissée 24 h à température ambiante sous faible agitation (200 rpm). En fin de réaction, le mélange est versé dans un grand volume d'eau distillée. Le précipité résultant est filtré sur fritté de porosité 3 et lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La lignine acétylée est séchée sous vide à 50°C en présence de P_2O_5 et récupérée avec un rendement massique de 95%.

IV.5.4.3. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes sont enregistrés sur un appareil TA Instrument Q50, sous balayage d'azote. Les échantillons à analyser (5 mg) sont placés dans une nacelle en platine. La vitesse de montée en température est de 10°C/min.

IV.5.4.4. Analyse thermique différentielle

Les analyses thermiques sont effectuées sous balayage d'azote sur un appareil TA Instrument Q2000. 3 à 9 mg de composé sont disposés dans des capsules en aluminium et utilisés pour les analyses. Les vitesses de montée et descente en température sont de 10°C/min réalisées sur deux cycles.

IV.5.4.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres FTIR ont été réalisés sur un appareil Nicolet-Avatar 320 FT-IR, dans un gamme de nombres d'onde de 2000 à 650 cm^{-1} sur des échantillons à l'état solide en utilisant une cellule ATR. Les spectres ont été traités sur le logiciel EZ Omnic.

IV.6. Annexes

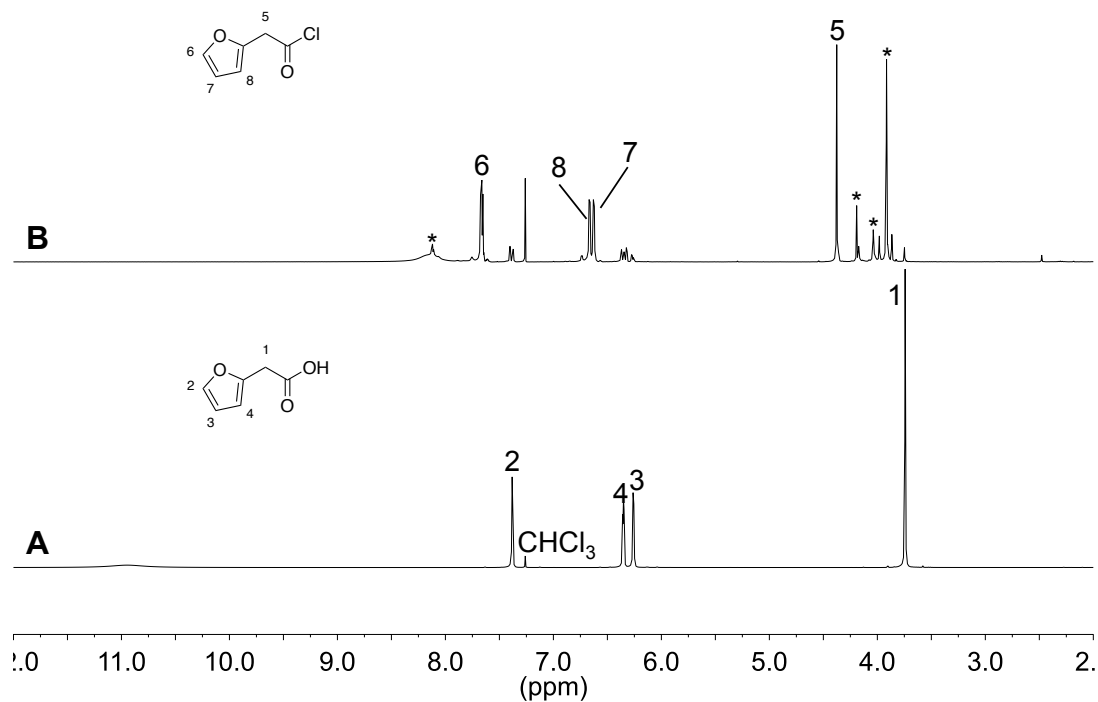


Figure IV.16. Spectres RMN ^1H (A) de l'acide 2-furyle et (B) du produit obtenu par réaction avec le chlorure d'oxalyle (600 MHz, CDCl_3). * : produits secondaires

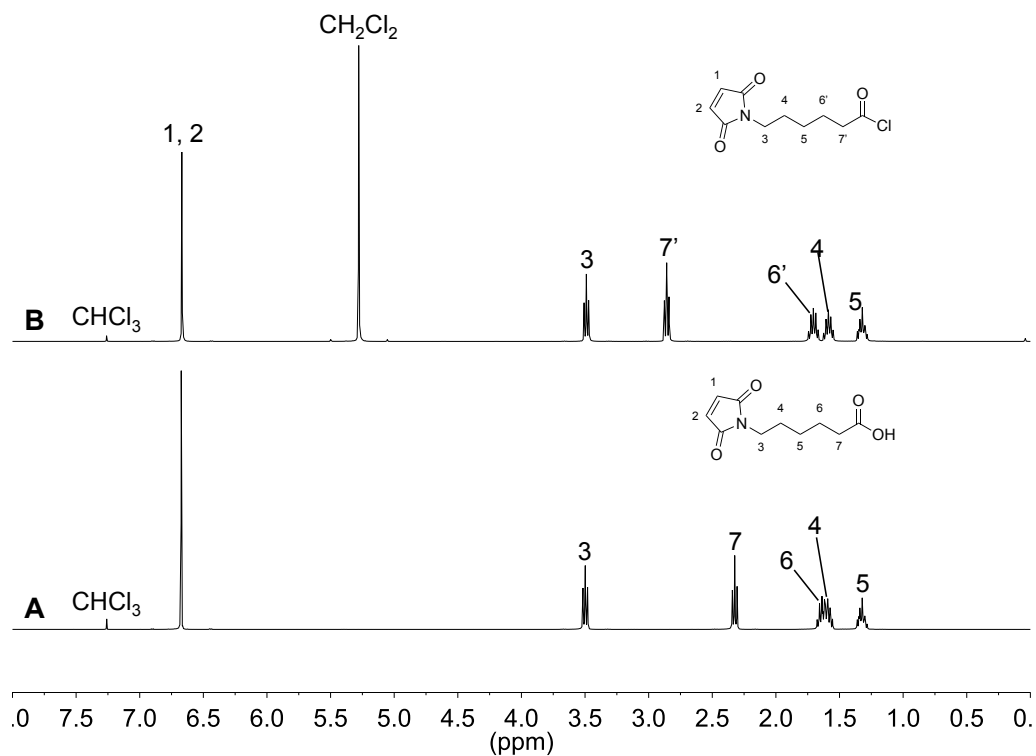


Figure IV.17. Spectres RMN ^1H (A) de l'acide 6-maléimidoheptanoïque et (B) du chlorure correspondant (600 MHz, CDCl_3)

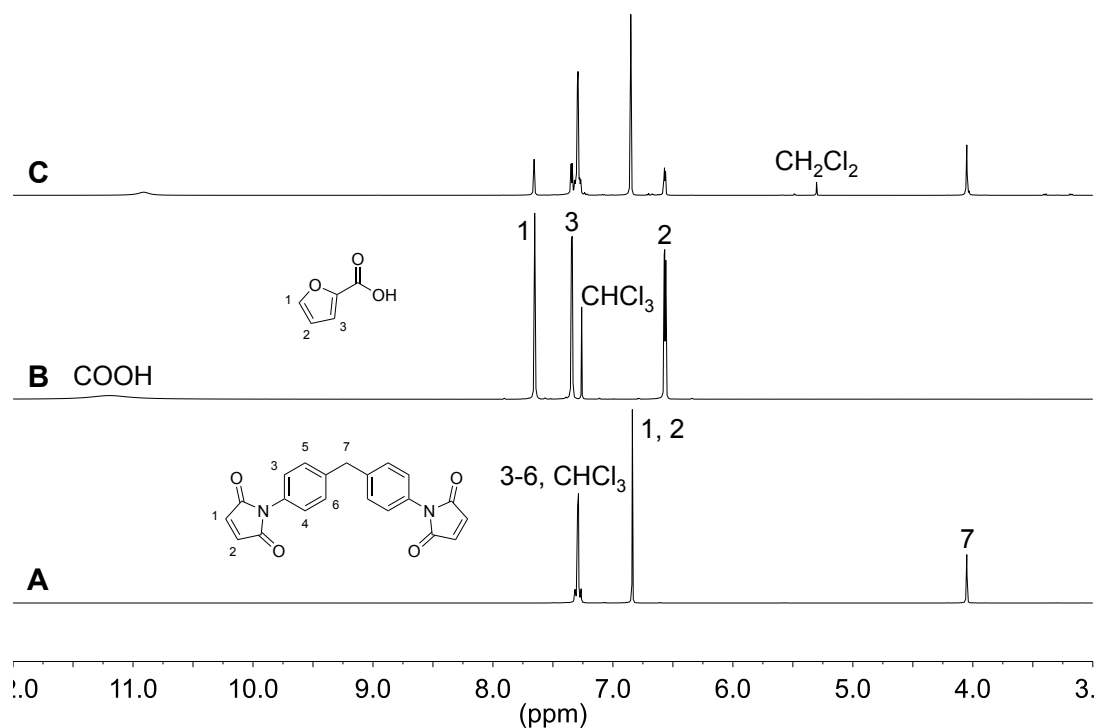


Figure IV.18. Spectres RMN ^1H (A) du 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane, (B) de l'acide 2-furoïque, et (C) du produit de leur réaction après 24h à 60°C dans le chloroforme (600 MHz, CDCl_3)

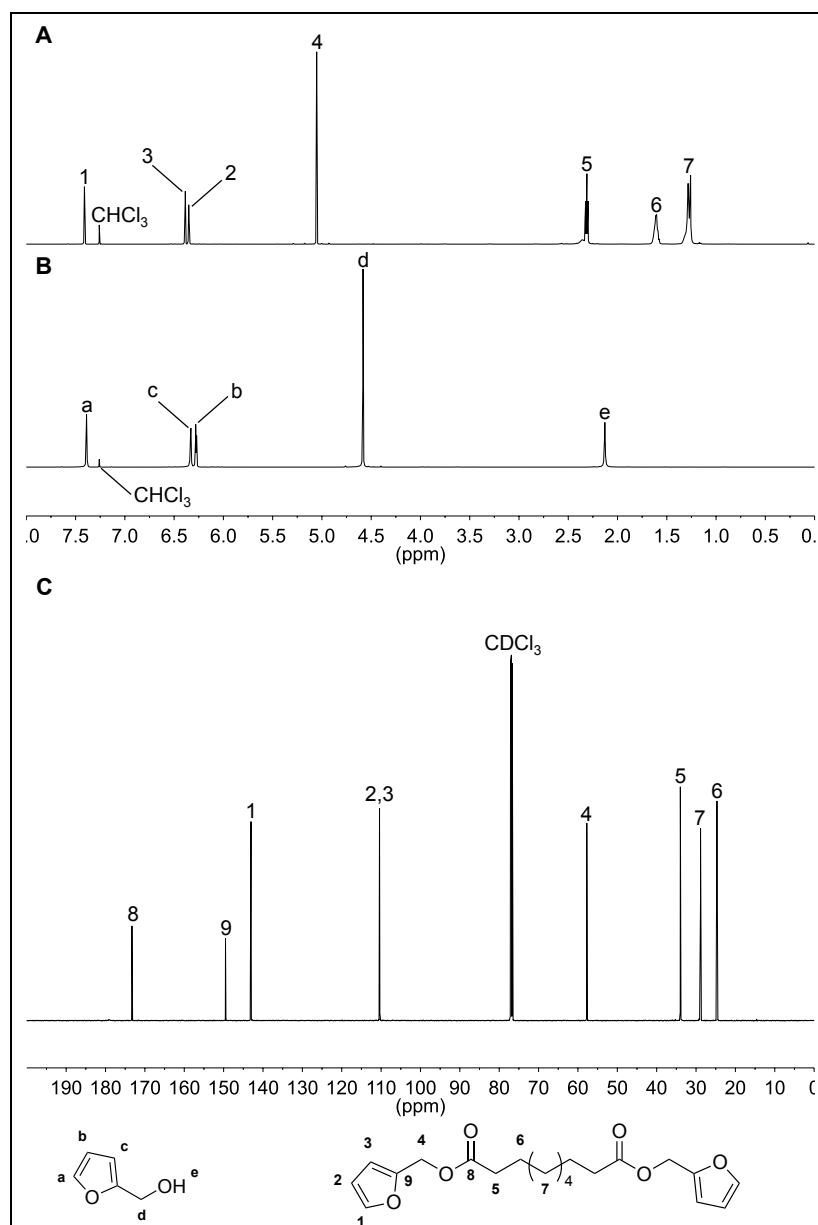
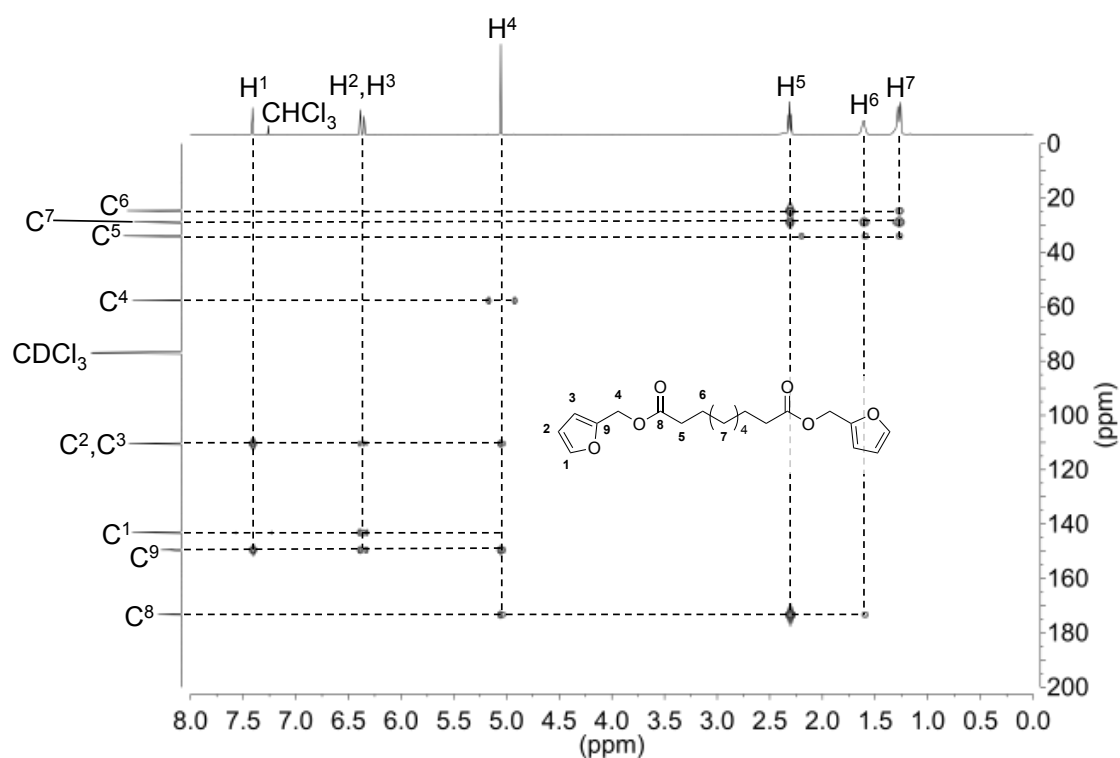
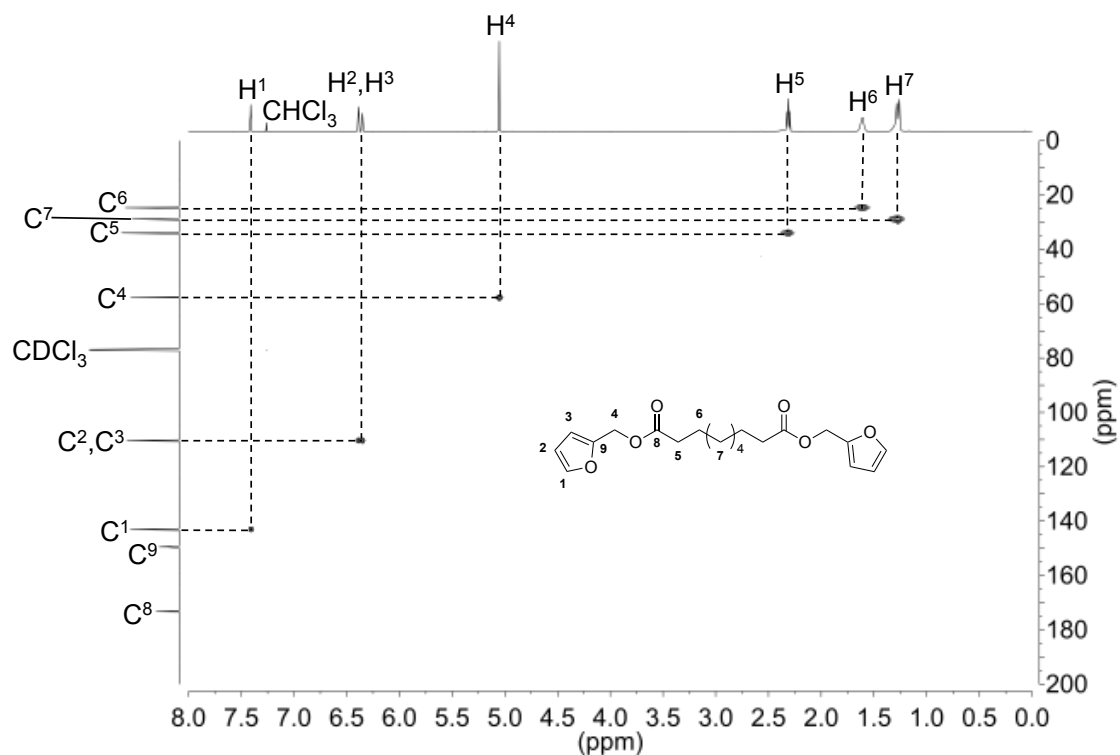


Figure IV.19. Spectres RMN ^1H (A) de F_2 , (B) de l'alcool furfurylique (600 MHz, CDCl_3) et (C) spectre RMN ^{13}C de F_2 (151 MHz, CDCl_3)



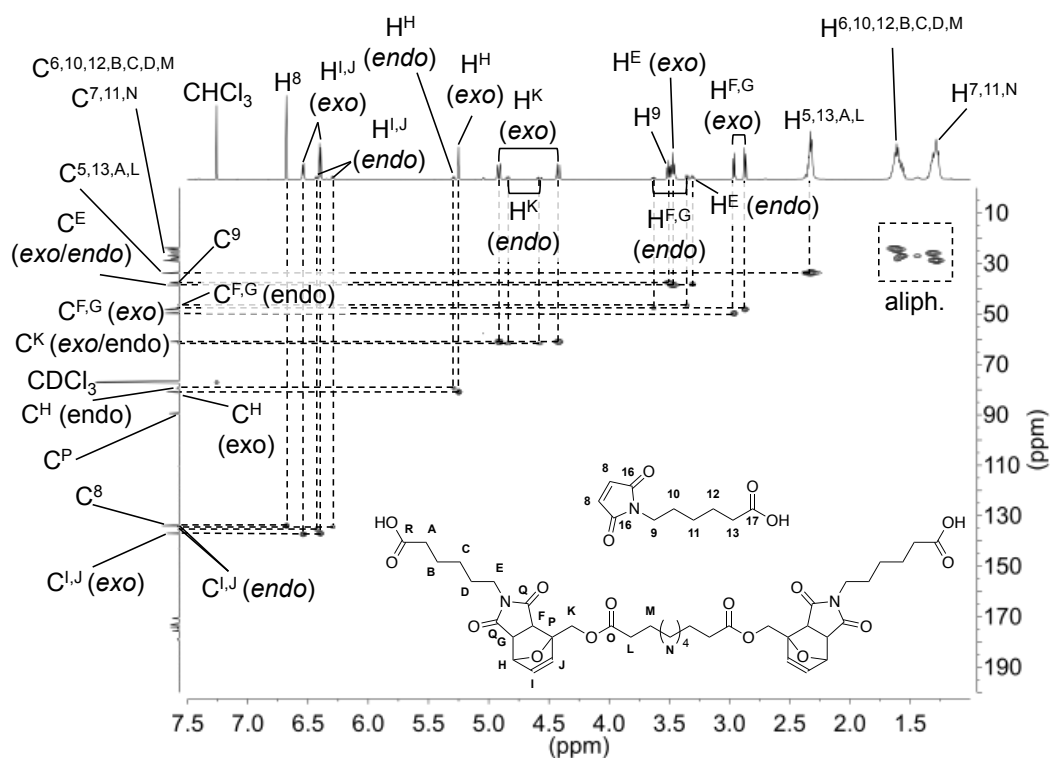


Figure IV.22. Spectre RMN 2D HSQC de $(DA)_2$ -diCOOH ($CDCl_3$)

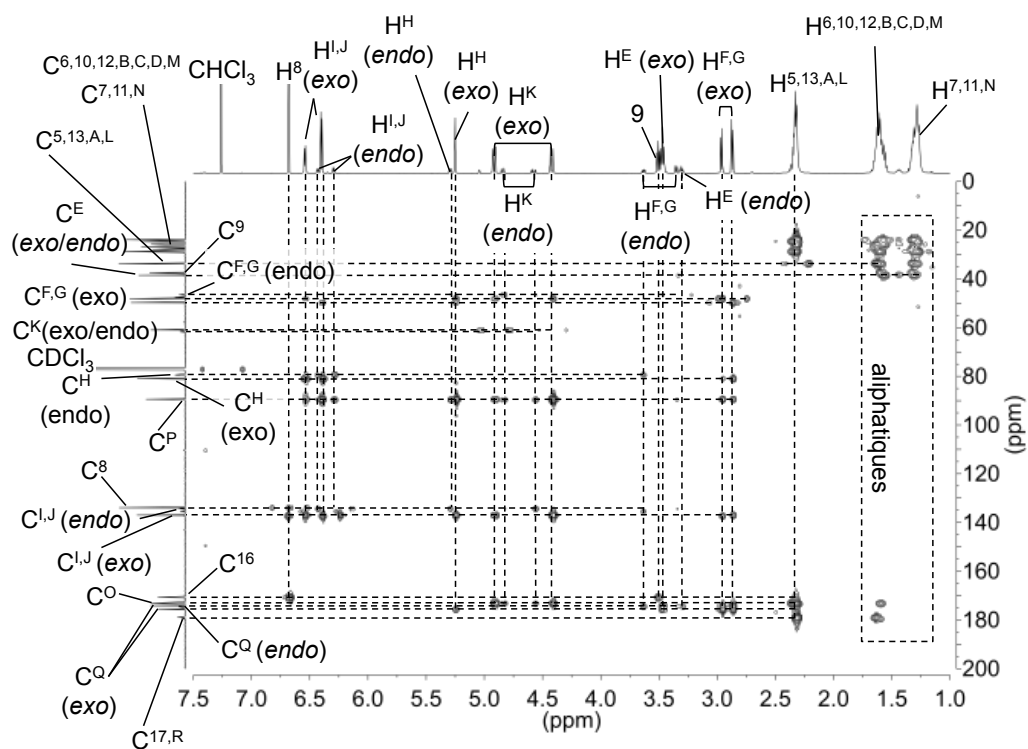


Figure IV.23. Spectre RMN 2D HMBC de $(DA)_2$ -diCOOH ($CDCl_3$)
(cf. structures associées à la numérotation en Figure IV.22)

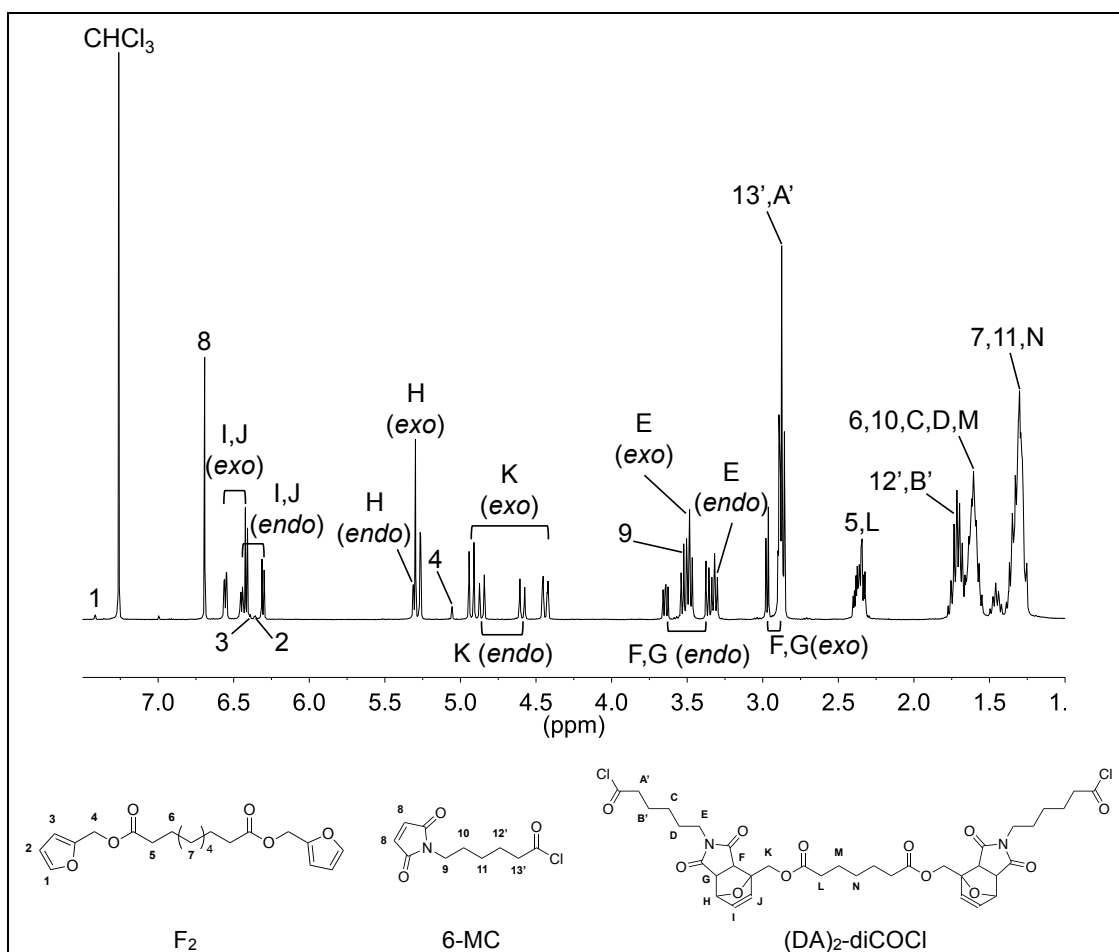


Figure IV.24. Spectre RMN ^1H de $(\text{DA})_2\text{-diCOCl}$

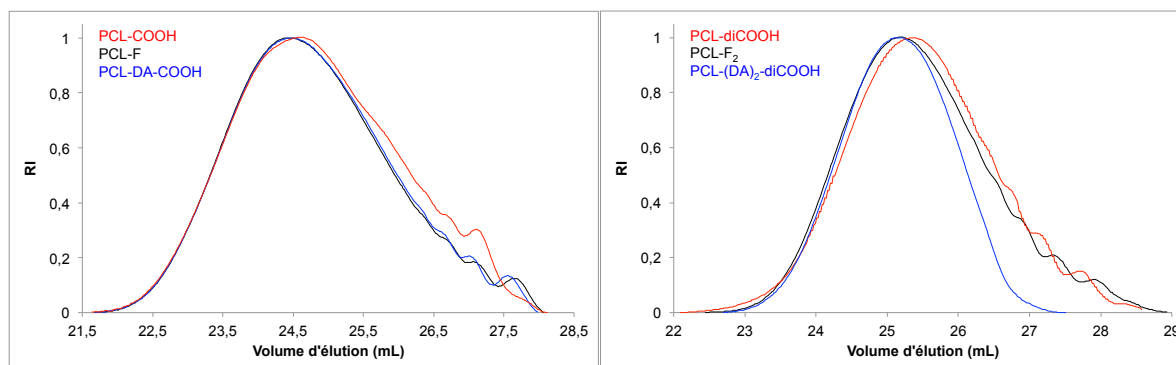


Figure IV.25. Chromatogrammes SEC obtenu par détection RI de PCL-COOH , PCL-F , PCL-DA et PCL-diCOOH , PCL-F_2 et $\text{PCL-(DA)}_2\text{-diCOOH}$

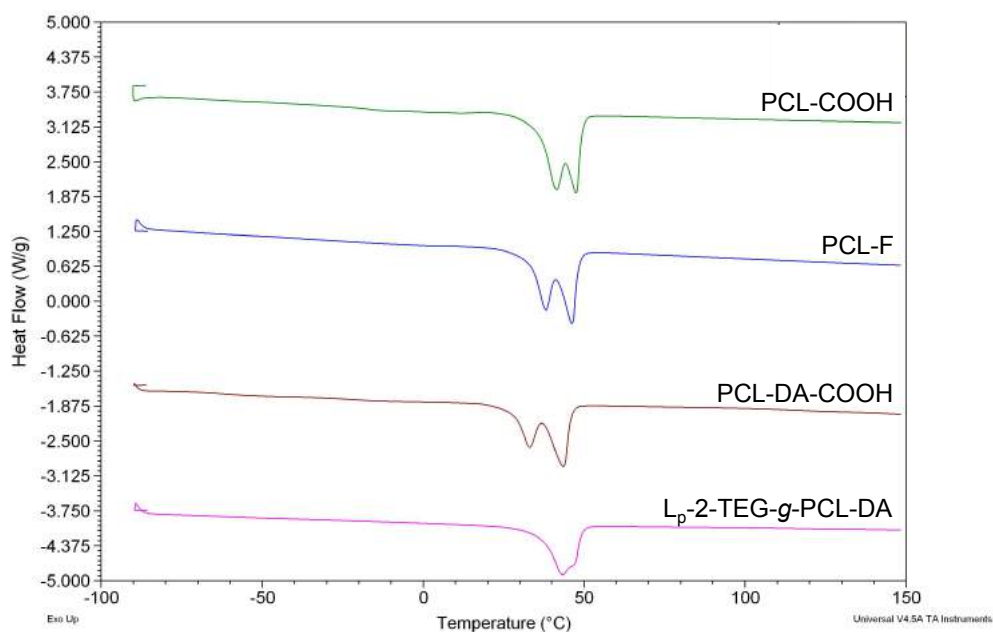


Figure IV.26. Analyse DSC de PCL-COOH, PCL-F, PCL-DA-COOH et L_p-2-TEG-g-PCL-DA (10°C/min)

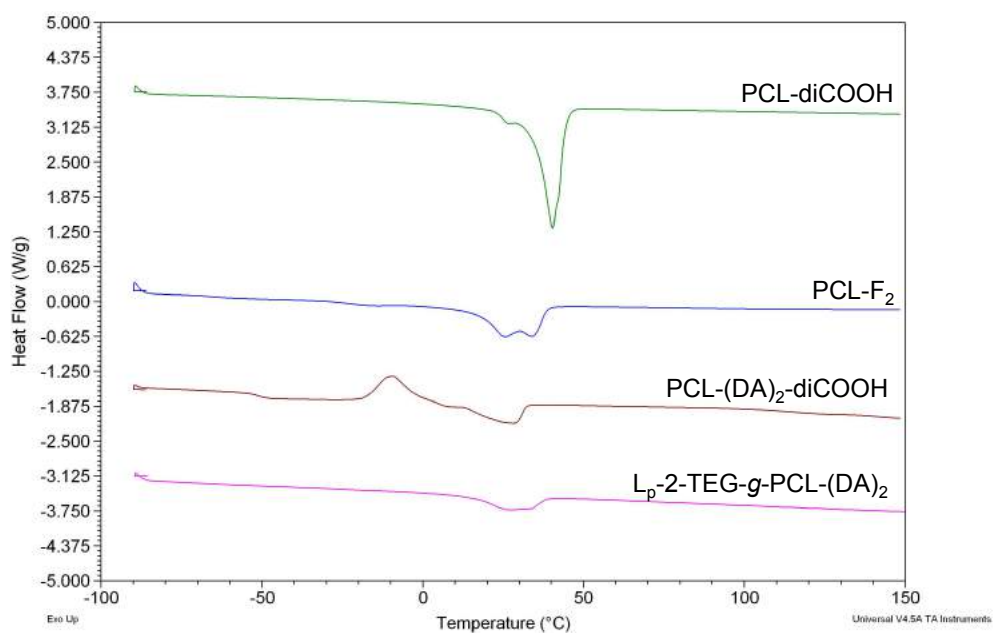


Figure IV.27. Analyse DSC de PCL-diCOOH, PCL-F₂, PCL-(DA)₂-diCOOH et L_p-2-TEG-g-PCL-(DA)₂ (10°C/min)

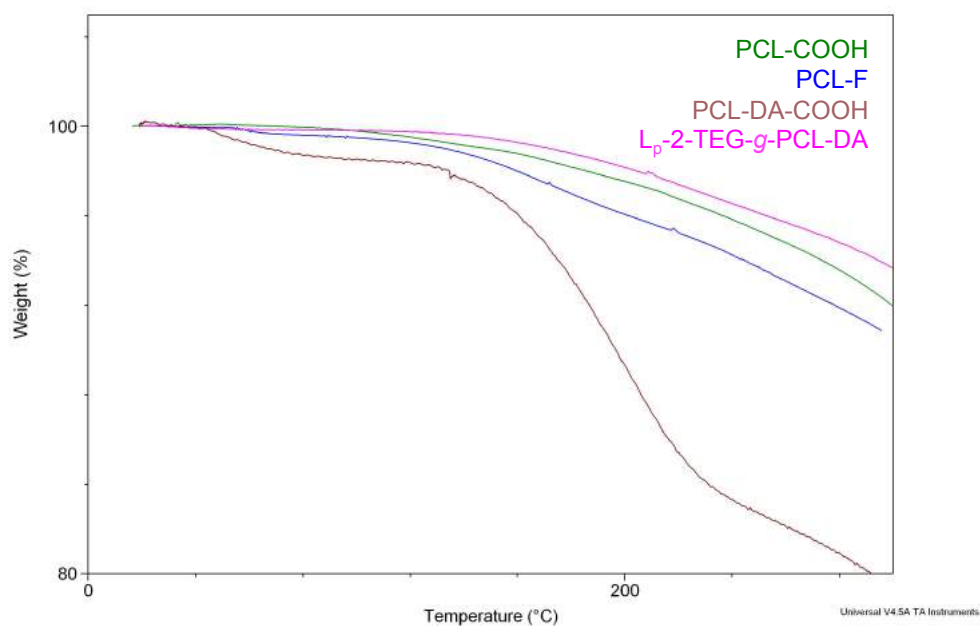


Figure IV.28. Analyse TGA de PCL-COOH, PCL-F, PCL-DA-COOH et L_p-2-TEG-*g*-PCL-DA (10°C/min)

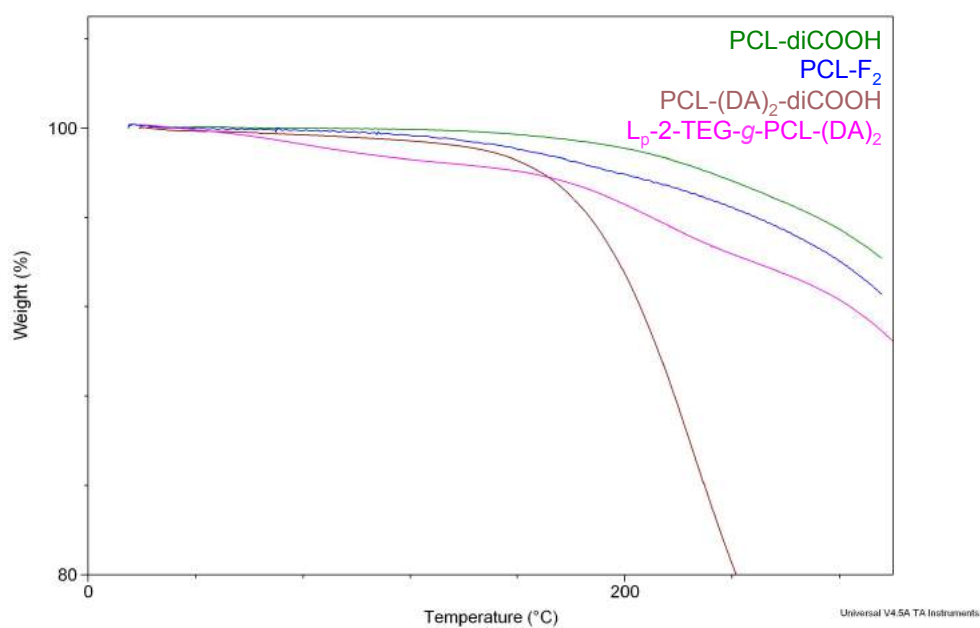


Figure IV.29. Analyse TGA de PCL-diCOOH, PCL-F₂, PCL-(DA)₂-diCOOH et L_p-2-TEG-*g*-PCL-(DA)₂ (10°C/min)

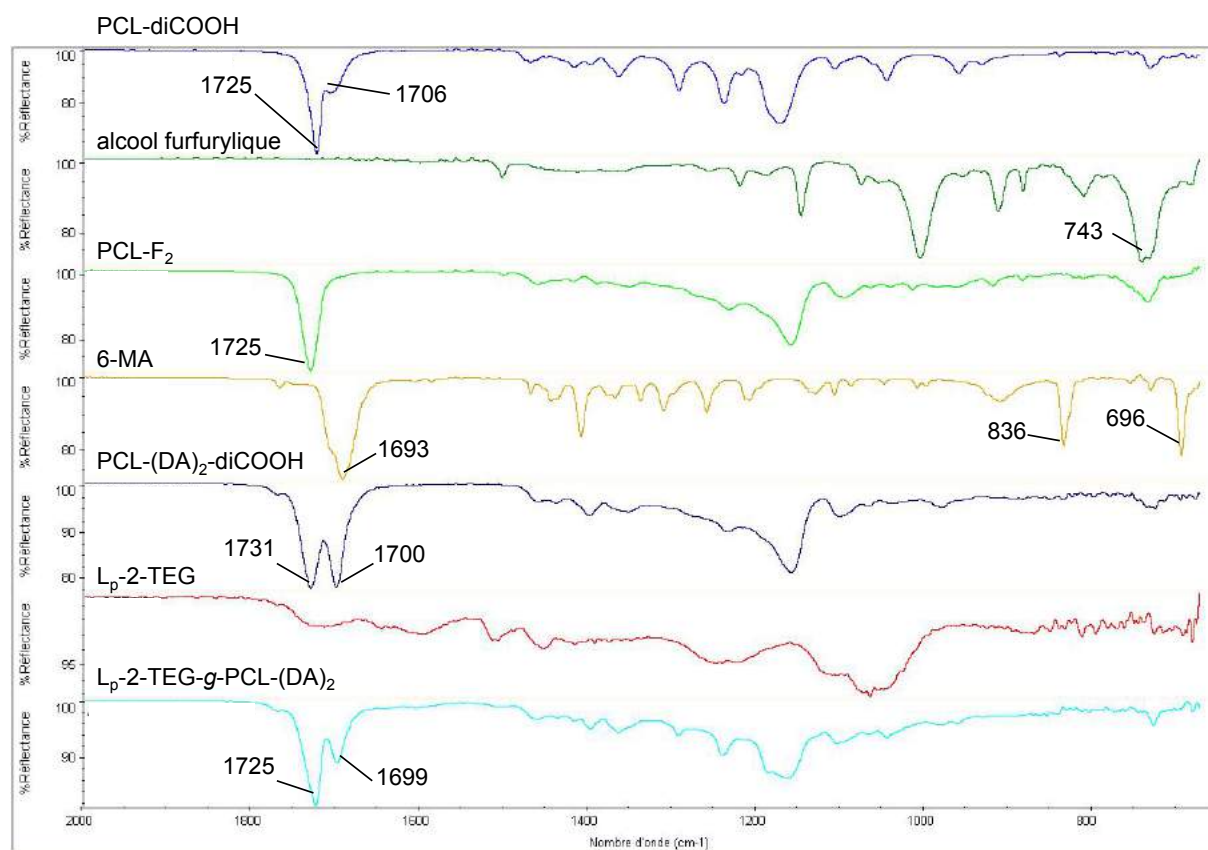
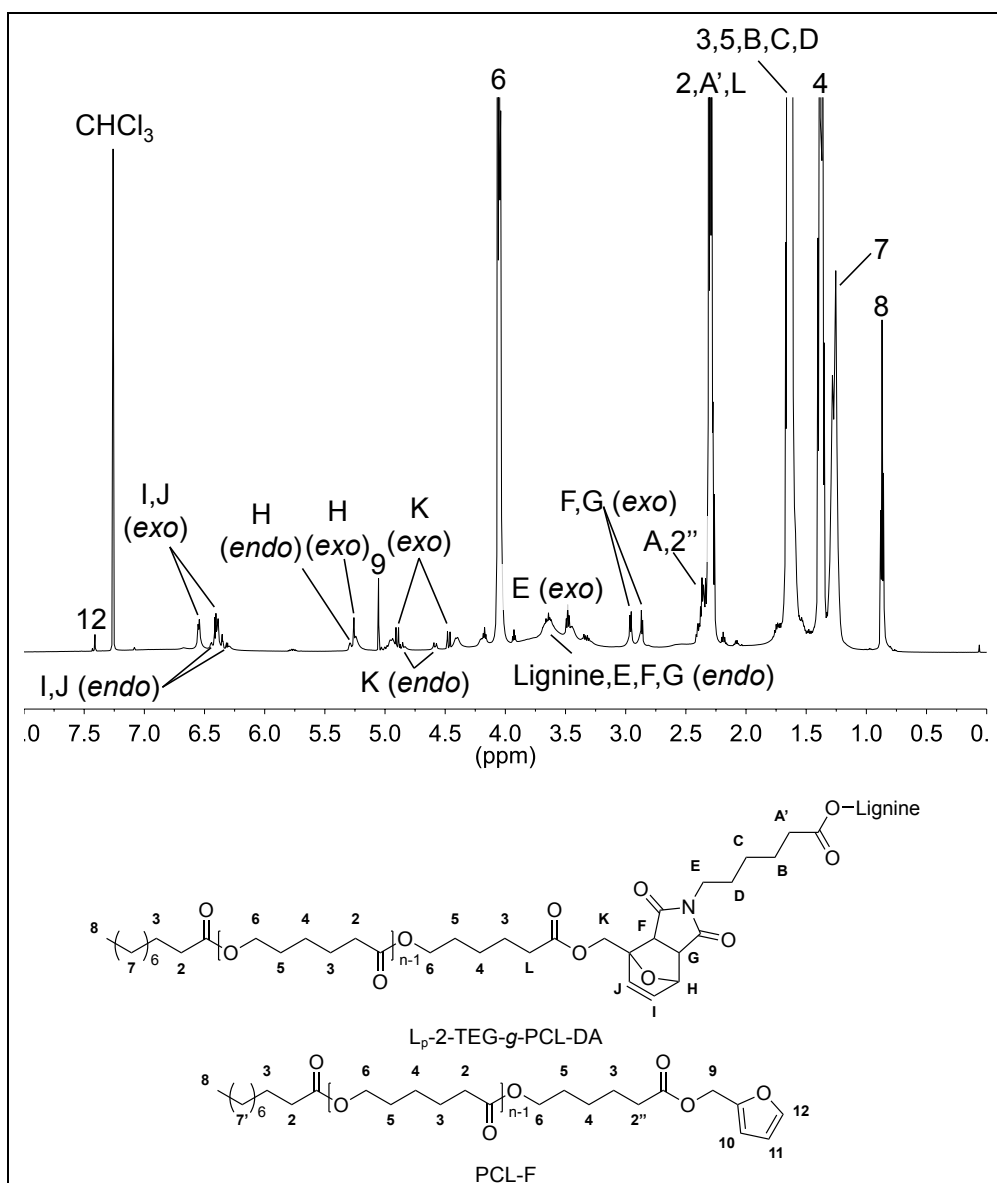


Figure IV.30. Spectre FTIR des différents composés utilisés dans la synthèse de L_p -2-TEG-g-PCL-(DA)₂


 Figure IV.31. Spectres RMN ^1H de $\text{L}_p\text{-2-TEG-g-PCL-DA}$ (CDCl_3)

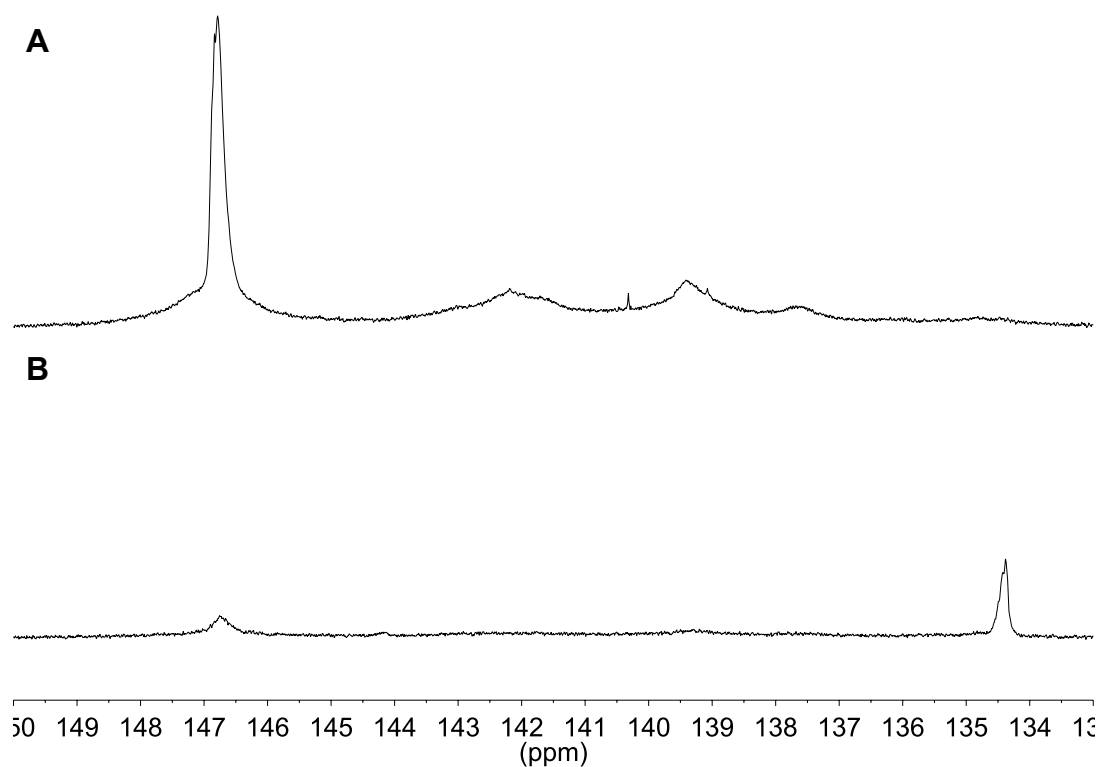


Figure IV.32. Spectres RMN ^{31}P (A) de L_p -2-TEG et (B) de L_p -2-TEG-*g*-PCL-DA phosphorylées ($\text{CDCl}_3/\text{pyridine}$, 400 MHz), étalon interne (*N*-hydroxy-5-norbornène-2,3-dicarboximide)

IV.7. Références Bibliographiques

- (1) Liu, Y.-L.; Chuo, T.-W. Self-Healing Polymers Based on Thermally Reversible Diels–Alder Chemistry. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (7), 2194–2205.
- (2) Gandini, A. The Furan/Maleimide Diels–Alder Reaction: A Versatile Click–Unclick Tool in Macromolecular Synthesis. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (1), 1–29.
- (3) Fringuelli, F.; Fringuelli, Taticchi, A. *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*; John Wiley & Sons, 2002.
- (4) Konovalov, A. I.; Kiselev, V. D. Diels–Alder Reaction. Effect of Internal and External Factors on the Reactivity of Diene–Dienophile Systems. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52* (2), 293–311.
- (5) Rulišek, L.; Šebek, P.; Havlas, Z.; Hrabal, R.; Čapek, P.; Svatoš, A. An Experimental and Theoretical Study of Stereoselectivity of Furan–Maleic Anhydride and Furan–Maleimide Diels–Alder Reactions. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (16), 6295–6302.
- (6) Watanabe, M.; Yoshie, N. Synthesis and Properties of Readily Recyclable Polymers from Bisfuranic Terminated Poly(Ethylene Adipate) and Multi-Maleimide Linkers. *Polymer* **2006**, *47* (14), 4946–4952.
- (7) Ishida, K.; Yoshie, N. Synthesis of Readily Recyclable Biobased Plastics by Diels–Alder Reaction. *Macromol. Biosci.* **2008**, *8* (10), 916–922.
- (8) Shibata, M.; Teramoto, N.; Akiba, T.; Ogihara, M. High-Performance Hybrid Materials Prepared by the Thermo-Reversible Diels–Alder Polymerization of Furfuryl Ester-Terminated Butylene Succinate Oligomers and Maleimide Compounds. *Polym. J.* **2011**, *43* (5), 455.
- (9) Ishida, K.; Furuhashi, Y.; Yoshie, N. Synthesis of Diels–Alder Network Polymers from Bisfuranic Terminated Poly(L-Lactide) and Tris-Maleimide. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *110*, 149–155.
- (10) Defize, T.; Thomassin, J.-M.; Alexandre, M.; Gilbert, B.; Riva, R.; Jérôme, C. Comprehensive Study of the Thermo-Reversibility of Diels–Alder Based PCL Polymer Networks. *Polymer* **2016**, *84*, 234–242.
- (11) Duval, A.; Lange, H.; Lawoko, M.; Crestini, C. Reversible Crosslinking of Lignin via the Furan–Maleimide Diels–Alder Reaction. *Green Chem.* **2015**, *17* (11), 4991–5000.
- (12) Zhou, W.; Zhang, H.; Chen, F. Modified Lignin: Preparation and Use in Reversible Gel via Diels–Alder Reaction. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *107*, 790–795.
- (13) Buono, P.; Duval, A.; Averous, L.; Habibi, Y. Thermally Healable and Remendable Lignin-Based Materials through Diels – Alder Click Polymerization. *Polymer* **2017**, *133*, 78–88.
- (14) Froidevaux, V.; Borne, M.; Laborbe, E.; Auvergne, R.; Gandini, A.; Boutevin, B. Study of the Diels–Alder and Retro-Diels–Alder Reaction between Furan Derivatives and Maleimide for the Creation of New Materials. *RSC Adv.* **2015**, *5* (47), 37742–37754.
- (15) Tsakos, M.; Schaffert, E. S.; Clement, L. L.; Villadsen, N. L.; Poulsen, T. B. Ester Coupling Reactions – an Enduring Challenge in the Chemical Synthesis of Bioactive Natural Products. *Nat. Prod. Rep.* **2015**, *32* (4), 605–632.

Conclusion et perspectives

L'objectif principal de ce travail était de valoriser la BiolignineTM en l'utilisant comme comonomère dans la synthèse de copolyesters à base de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) biodégradable. L'idée était d'incorporer une teneur en lignine suffisante pour assurer un réel effet de celle-ci sur les propriétés physico-chimiques des copolymères ciblés.

Afin d'obtenir une lignine de fonctionnalité et de réactivité variables et contrôlées, la lignine a été purifiée puis modifiée chimiquement par différentes méthodes. Le but était d'obtenir une lignine portant majoritairement des fonctions alcools aliphatiques primaires connues pour amorcer efficacement la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone (CL). Un second objectif était d'améliorer sa solubilité dans les solvants usuels pour ouvrir la voie à des essais de ROP en solution. L'efficacité de chacune des réactions de modifications entreprises a été évaluée à l'aide de techniques adaptées, principalement par analyses RMN ³¹P et RMN 2D HSQC. L'estérification des fonctions carboxy de la lignine à partir d'un excès de triéthylène glycol en catalyse acide s'est révélée efficace et s'est accompagnée d'une réaction secondaire d'éthérification de ses fonctions alcools benzyliques secondaires. L'éthérification des phénols en présence de méthoxyalcanes chlorés, d'halogénoalcools et de 1-bromotétradécane en conditions basiques s'est révélée partielle. Des doubles modifications ont également permis de conjuguer les différents atouts des simples modifications étudiées au préalable. De manière générale, l'ensemble des lignines obtenues présente des fonctions réactives homogènes, majoritairement de type hydroxy, mais leur solubilité dans les solvants testés (les solvants chlorés et le THF) n'est pas améliorée, à l'exception des lignines modifiées à partir de 1-bromotétradécane solubles dans ces solvants. Aussi, il faut noter une bonne solubilité des échantillons de lignines modifiées par le triéthylène glycol dans la pyridine.

Les fonctions hydroxy aliphatiques des lignines modifiées ont ensuite servi pour amorcer la ROP de l' ϵ -caprolactone (méthode de greffage divergent). Celle-ci a été réalisée en masse, à 80 ou 150°C et catalysée par le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène ou l'octanoate d'étain. Les diverses réactions entreprises impliquant l'introduction de 20% en masse de lignine dans les copolymères ont abouti à des systèmes partiellement gélifiés, quelle que soit la nature du macroamorceur de lignine utilisé. En solution dans le dichlorométhane et à température ambiante, aucune gélification n'a été observée mais la réaction est très lente (30% de conversion en monomère après 48h de réaction). Une augmentation de la température de réaction à 40°C a conduit en partie au copolymère lignine-PCL ciblé mais a également donné lieu à une gélification partielle du système. Au fur et à mesure de l'avancement des réactions, les fonctions OH des greffons PCL semblent participer à des réactions secondaires d'estérification ou de transestérification aboutissant à la gélification des systèmes en générant des petites molécules (eau, triéthylène glycol ou tétradécan-1-ol) capables d'amorcer la polymérisation.

Une étude sur la ROP d'unités CL à 150°C amorcée par des molécules aromatiques modèles de la lignine a montré la bonne efficacité d'amorçage des alcools aliphatiques au contraire des

phénols et des acides carboxyliques, associée à une vitesse de polymérisation élevée. La présence de phénols n'influence pas la cinétique de polymérisation alors que celle d'acides carboxyliques la ralentit. Néanmoins, des réactions secondaires de transestérification ou d'éthérification ont été mises en évidence. Celles-ci conduisent à une redistribution aléatoire des macromolécules formées pouvant expliquer la réticulation des systèmes étudiés à partir de la lignine. Pour minimiser les réactions secondaires et éviter les problèmes de réticulation observés, il serait intéressant de modifier les acides carboxyliques de la lignine en fonctions plus stables que les esters et moins sensibles aux réactions d'interéchange à température élevée, par exemple en fonctions amide.

La synthèse de systèmes lignine-PCL a été envisagée par greffage convergent. Les fonctions hydroxy de la lignine modifiée par le TEG ont alors été utilisées comme points de greffage d'oligomères de PCL monofonctionnels à extrémité chlorure d'acide (PCL-COCl). Les réactions ont été menées en faisant varier le rapport $r_{\text{COCl/OH}}$ initial entre les fonctions COCl des macromolécules de PCL et les fonctions hydroxy de la lignine de 0,25 à 0,70. Les copolymères résultants sont solubles dans les solvants chlorés et dans le THF et contiennent jusqu'à 60% de lignine. Leur stabilité thermique est nettement améliorée comparée à celle de la lignine et de la PCL initiales. Ainsi, l'objectif de synthèse de systèmes lignine-PCL à forte teneur en lignine a été atteint. Néanmoins, il serait intéressant de réaliser une étude similaire à partir d'un polyester qui en plus d'être biodégradable est biosourcé et présente de meilleures propriétés mécaniques que la PCL: le poly(acide lactique) (PLA). L'emploi de polyester amide obtenu à partir de l'acide aminoundécanoïque biosourcé serait également une voie à étudier. Aussi, bien que ces systèmes pourraient être employés comme additifs, compatibilisants dans des mélanges polyesters/lignine ou stabilisants thermiques, leur masse molaire est trop faible pour les utiliser en tant que matériaux.

La méthode de greffage convergent a également été utilisée pour l'élaboration de copolyesters de lignine réticulés de masses molaires plus élevées que celles des systèmes décrits précédemment. La synthèse est effectuée à partir d'une PCL difonctionnalisée en COCl incluant des adduits de Diels-Alder thermoréversibles de type furane/maléimide dans sa structure. La réaction s'est révélée efficace conduisant à la formation d'un gel. Une étude de réversibilité dans le DMSO à 120°C a permis la dissociation des adduits par réaction de rétro Diels-Alder. Néanmoins, après retour à 60°C, la reconstitution du gel n'est pas observée, montrant alors la limite de la réversibilité du système dans ces conditions. Cette étude préliminaire est encourageante mais une optimisation des conditions expérimentales doit être encore réalisée pour obtenir des systèmes réversibles sur plusieurs cycles thermiques. Il serait également intéressant de réaliser une étude systématique pour étudier l'influence de la masse molaire des agents de réticulation utilisés sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques des matériaux résultants.

Résumé

Ce travail a été consacré à la synthèse et à la caractérisation de copolyesters dérivés d'une lignine organosolve issue de paille de blé et extraite par le procédé CIMV. Après purification, la lignine a été modifiée chimiquement par estérification ou étherification de ses fonctions réactives en présence de triéthylène glycol, de méthoxyalcane chlorés, d'halogénoalcools ou de 1-bromotétradécane. Les échantillons résultants présentent des fonctions réactives plus homogènes, majoritairement constituées d'alcools aliphatiques, et une solubilité dans les solvants organiques usuels améliorée. Leurs fonctions hydroxy aliphatiques ont ensuite été utilisées pour amorcer la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone. Les polymérisations ont été réalisées en masse ou en solution, à température ambiante ou plus élevée (40-150°C) et catalysées par le 2-éthylhexanoate d'étain ou par le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène. Des systèmes partiellement gélifiés ont été obtenus suite à des réactions secondaires d'estérification, de transestérification et d'étherification. Pour contourner ce problème, les fonctions hydroxy de la lignine modifiée par le triéthylène glycol (L_p -TEG) ont été utilisées comme points de greffage d'oligomères de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) monofonctionnels à extrémité chlorure d'acide (COCl) à partir d'un rapport COCl/OH variant de 0,25 à 0,70. Les synthèses ont abouti à des copolyesters thermoplastiques (M_n = 7000 à 12300 g/mol) incorporant jusqu'à 60% de lignine dans leur structure. Ceux-ci sont solubles dans les solvants courants et leur stabilité thermique est améliorée comparée à celle des réactifs initiaux. En s'inspirant de cette méthode de greffage, un oligomère de PCL difonctionnel à extrémités COCl incorporant deux adduits de Diels-Alder de type maléimide/furane par macromolécule a été greffé à la lignine L_p -TEG. Le matériau résultant est réticulé et devient soluble dans le DMSO à 120°C suite à la dissociation des adduits par réaction de rétro Diels-Alder. L'ensemble des produits synthétisés a été caractérisé par des techniques analytiques adaptées (RMN 1H , ^{13}C , 2D 1H - ^{13}C HSQC, ^{31}P , SEC, TGA, DSC, FTIR).

Mots clés : [lignine, polymérisation par ouverture de cycle, ϵ -caprolactone, Diels-Alder, copolyester]

[Valorisation of lignin by incorporation within aliphatic polyesters]

Abstract

This work was devoted to the synthesis and the characterization of copolyesters derived from an organosolv wheat straw lignin extracted using the CIMV pulping process. A basic hydrolysis step followed by organic washes yielded a purified lignin that was then chemically modified by esterification or etherification of its reactive functions using triethylene glycol, chlorinated methoxyalkanes, haloalcohols or 1-bromotetradecane. The resulting samples exhibit homogeneous reactive functions, mainly composed with aliphatic alcohols. Their solubility within usual organic solvents is improved, especially using bromoalkane. Their aliphatic hydroxy functions were then used to initiate the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone, in bulk or in solution, between 25 et 150°C, using stannous(II) ethylhexanoate or 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene as a catalyst. This led to partially cross-linked systems due to side reactions of esterification, transesterification and etherification. To get around this problem, monofunctional poly(ϵ -caprolactone) (PCL) oligomers bearing an acyl chloride (COCl) end group was grafted onto triethylene glycol-modified lignin (L_p -TEG) with a COCl/OH ratio from 0.25 to 0.70. This led to thermoplastic copolyesters (M_n = 7000 to 12300 g/mol) incorporating up to 60% of lignin in their structure. Those ones are soluble within common solvents and show upgraded thermal stability compared to the starting materials. Adapted from this method, a difunctional PCL oligomer bearing COCl end groups and two Diels-Alder adducts per macromolecule was then grafted onto L_p -TEG. This led to a lignin based innovative 3D PCL network which is soluble in DMSO at 120°C after retro Diels-Alder reaction. All of the synthesized products were characterized by suitable analytical techniques (1H NMR, ^{13}C NMR, 2D 1H - ^{13}C HSQC NMR, ^{31}P NMR, SEC, TGA, DSC, FTIR).

Keywords: [lignin, ring opening polymerization, ϵ -caprolactone, Diels-Alder, copolyester]
