



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de poly(hydroxy-uréthane)s biosourcés dérivés d'érythritol : application à la gélification d'huiles végétales

Victor Salvado

► **To cite this version:**

Victor Salvado. Synthèse et caractérisation de poly(hydroxy-uréthane)s biosourcés dérivés d'érythritol : application à la gélification d'huiles végétales. Polymères. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0220 . tel-03774084

HAL Id: tel-03774084

<https://theses.hal.science/tel-03774084>

Submitted on 9 Sep 2022

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : POLYMERES

Par Victor SALVADO

**Synthèse et caractérisation de
poly(hydroxy-uréthane)s biosourcés dérivés d'érythritol :
application à la gélification d'huiles végétales**

**Erythritol based poly(hydroxy-urethane)s synthesis and characterisation:
application to the gelation of vegetable oils**

Sous la direction de : Pr Henri CRAMAIL
Co-encadrants : Dr Étienne GRAU et Dr Thomas VIDIL

Soutenue le 11 Juillet 2022

Membres du jury :

Mme Fanny BONNET	Directrice de recherche, CNRS	Rapportrice
M Antoine BUCHARD	Reader, Univ. of Bath	Rapporteur
Mme Sophie GUILLAUME	Directrice de recherche, CNRS	Présidente
Mme Anne PAGNOUX	Directrice technique, PolymerExpert	Examinatrice
M Henri CRAMAIL	Professeur, Univ. de Bordeaux	Directeur de thèse
M Étienne GRAU	Maître de conférences, Univ. de Bordeaux	Co-encadrant
M Thomas VIDIL	Chargé de recherche, CNRS	Co-encadrant

Remerciements

C'est pour moi un honneur de vous présenter mes travaux de thèse au travers de ce manuscrit. J'espère que la lecture partielle ou totale de celui-ci pourra vous éclairer sur la chimie des poly(hydroxy-uréthane)s et vous aidera pour vos propres travaux.

Ces travaux n'auraient jamais vu le jour sans la Convention Industrielle de Formation par la Recherche (Cifre) établie entre la société PolymerExpert et le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), dont la mise en œuvre a été confiée à l'Association Nationale Recherche Technologique (ANRT) par le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (MESRI). Je tiens à remercier globalement ces quatre acteurs pour m'avoir permis de développer et renforcer mes compétences et mes savoir-faires.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer ces travaux et pour l'œil critique qu'ils ont pu avoir sur ceux-ci. Plus précisément, je souhaite remercier Mme Fanny BONNET, nouvellement nommée Directrice de recherche au CNRS (félicitations pour cela), et M. Antoine BUCHARD, Reader à l'Université de Bath, pour avoir accepté d'être rapportrice et rapporteur de cette thèse. Merci également à Mme Anne PAGNOUX, Directrice de recherche au sein de la société PolymerExpert, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je voudrais enfin remercier Mme Sophie GUILLAUME, Directrice de recherche au CNRS, qui a accepté de présider ce jury.

La conduite d'une thèse est un cheminement tortueux, fait de moments de grande réussite suivis d'événements non souhaités ou inattendus. Pour la mener à bien, il est nécessaire d'être entouré de bienveillance et de sollicitude. De ce point de vue, j'ai pu compter sur le soutien inconditionnel de mon directeur de thèse, Henri. Je voudrais vous remercier une nouvelle fois pour tout ; pour m'avoir accueilli au sein de votre équipe, pour m'avoir fait confiance dans la conduite de cette thèse et pour m'avoir permis de m'améliorer dans tous les domaines, scientifiques et personnels.

Je tiens également à remercier mes deux co-encadrants au sein du LCPO. Etienne, merci pour l'ensemble des discussions que l'on a pu avoir et pour l'ensemble des travaux que tu as réalisés en parallèle des miens afin de permettre à ce manuscrit d'avoir plus de structure. Il faut l'avouer, on ressort toujours avec une bonne idée de ton bureau lorsque l'on se croit dans l'impasse. Merci également à toi, Thomas, pour l'ensemble du temps passé sur mes travaux et les remarques critiques sur mes résultats, leur présentation et leur rédaction.

Ces travaux sont également issus de la volonté de la société PolymerExpert d'enrichir les connaissances scientifiques de l'entreprise. Je tiens ainsi à remercier M. Marc Dolatkhan pour l'honneur qu'il m'a fait en me confiant la tâche de mener ces travaux. Je souhaite également remercier toutes les personnes, anciennes ou nouvelles, avec qui j'ai eu plaisir à travailler au sein de PolymerExpert : Eric, Olga, Marie-Odile, Catalin, Laurent, Marie, Nicolas, Gwenaëlle, Maylis, Ambre, Sonia, Adrien, Hung, Natascha, Sabine, Ellen, Guillaume, Emilie, Ana, Justine, Elodie, Paul, Alice ...

Les travaux retranscrits dans ce manuscrit sont également le fruit de collaborations avec de nombreux acteurs scientifiques passionnés et passionnants. Je souhaite exprimer ma gratitude aux personnes extérieures au LCPO avec qui j'ai eu la chance de collaborer. Merci à Amine BENTALEB (CRPP) pour les nombreuses heures de DRX passées à étudier les poudres de gélifiants et les gels obtenus. Merci à Brice KAUFFMANN (IECB) pour les mesures DRX sur monocristaux et les résolutions cristallographiques effectuées. Merci à Cybille ROSSY (CESAMO) pour les mesures RMN (solide)

effectuées. Enfin, merci à Isabelle SVAHN, Etienne GONTIER et Sabrina LACOMME du BIC pour les discussions autour des gels et les clichés de MEB effectués.

Je souhaite remercier l'ensemble des équipes du LCPO, à commencer par l'équipe administrative, qui prend soin de nous faciliter le quotidien pour que l'on puisse se consacrer à 100% à nos recherches : Séverine, Dominique, Corinne, Claude et Olivier. Les travaux que l'on mène au LCPO seraient impossibles sans l'ensemble des équipes techniques, qui nous accompagnent et nous conseillent sur nos essais et leurs interprétations. Je leur adresse donc un immense merci ! Merci à Cédric pour les analyses thermomécaniques et rhéologiques (en espérant que le mollet cesse de tirer). Merci à Amélie et Sylvain pour les analyses de chromatographie. Merci à Anne-Laure et l'ensemble des personnes s'occupant de la RMN. Merci à Frédérique pour l'aide qu'elle apporte aux doctorants et post-doctorants de l'équipe Polygreen. Merci à Paul pour les analyses infrarouges et pour la gestion du parc informatique. Merci à Emmanuel pour l'aide sur la microscopie, à Mélanie pour les essais de goniométrie réalisés en salle blanche et à Loïc pour la gestion des produits chimiques et des problèmes du quotidien du laboratoire.

Il me faut maintenant remercier l'ensemble des personnes qui m'ont accompagné au quotidien durant ces dernières années, et qui font du LCPO une grande famille. Je voudrais commencer ici par remercier Thomas LEBARBE, qui n'est certes plus au LCPO depuis un certain temps, mais sans qui cette thèse n'aurait pas eu lieu. Il m'a fait confiance durant mon stage de fin d'étude et m'a poussé à poursuivre sur une thèse. Il est l'initiateur de cette belle aventure qui, malgré la fin de ce chapitre, ne fait que commencer.

Parmi les anciens du LCPO, je souhaite également remercier ceux qui sont un nom sur un manuscrit ou un article, et une photo dans le panthéon du LCPO, ceux qui ont mené leurs travaux avant les miens et que je n'ai pas eu la chance de côtoyer, ceux, sans qui donc, ces travaux n'auraient pas été possibles : Aurélie BOYER, Lise MAISONNEUVE, Océane LAMARZELLE, Estelle RIX, ...

J'ai eu la chance de profiter de l'expertise de Fiona et de Boris juste avant leur soutenance. Malgré le peu de temps qu'ils avaient lors de la rédaction de leur manuscrit, ils ont bien voulu m'en consacrer un peu pour me transmettre leur expérience. Grâce à eux, j'ai pu me lancer bien plus rapidement dans mes propres travaux. Mention spéciale pour Fiona, dont le manuscrit m'a accompagné tout au long de ces trois ans ...et encore plus lors de la rédaction de mon propre manuscrit.

En écrivant cela, je pense immédiatement à Péroline, à qui je souhaite adresser l'un de mes plus grands remerciements. Merci infiniment pour tout. D'avoir été là du début à la fin. On a partagé la totalité de notre temps ensemble. Même bureau, même labo, sujets similaires. On a donc grandi ensemble dans ce processus de thèse et on s'est fait grandir réciproquement. On a pu discuter science mais pas que... Je te souhaite le meilleur pour ce qui t'attend et qui va t'occuper jusqu'à la fin de l'année, mais aussi pour la suite ! Tout va très bien se passer, je n'en ai aucun doute !

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des doctorants, post-doctorants et stagiaires avec qui j'ai eu la chance de travailler ou de partager des moments au sein du LCPO. En premier lieu, je remercie les membres de l'équipe Polygreen : Jamie, Peter, Chloé, Anderson, Pauline, Nicolas, Pauline, Quentin, Charles, Marie, Manon, Thaïssa, Wafa, Jessie, Anne, Simon, Jérémy, Christopher, Martin, Léa, Clémence, Pablo, Zakir, Virgile, Nichollas, Maëva, Florent, Valère, ... Je remercie également tous ceux qui composent les autres équipes du LCPO : Dijwar, Clémence, Samir, Mostafa, Margaux, Hanaé,

Valentin, Corentin, Assia, Anouk, Pierre, David, Thomas, Nadia, Tim, Manon, ... Un merci particulier à Florian Le Goupil pour les travaux réalisés sur les propriétés diélectriques des PHUs d'érythritol.

J'ai également pu passer de très bons moments en dehors du laboratoire grâce aux membres du Tennis Club de Brivazac. Je remercie tous ses membres : Stéphane, JC, Thomas, Julien, Romain, Christophe, Laurent, Coach Dimitri, Fabien, Audrey, ...

Enfin, je souhaite remercier l'ensemble des membres de ma famille : mes parents et ma sœur, sans qui évidemment rien n'aurait été possible, qui sont d'un soutien incondicional, Arthur et Léon. Un immense merci à Mathilde, qui m'a soutenu pendant ces trois dernières années, sans qui tout aurait été bien plus dur ! Je remercie Caro et Eric, pour tous les bons moments passés dans les Landes, et enfin Alain et Martine.

Merci à tous !

Synthèse et caractérisation de poly(hydroxy uréthane)s biosourcés dérivés d'érythritol : application à la gélification d'huiles végétales

Résumé graphique

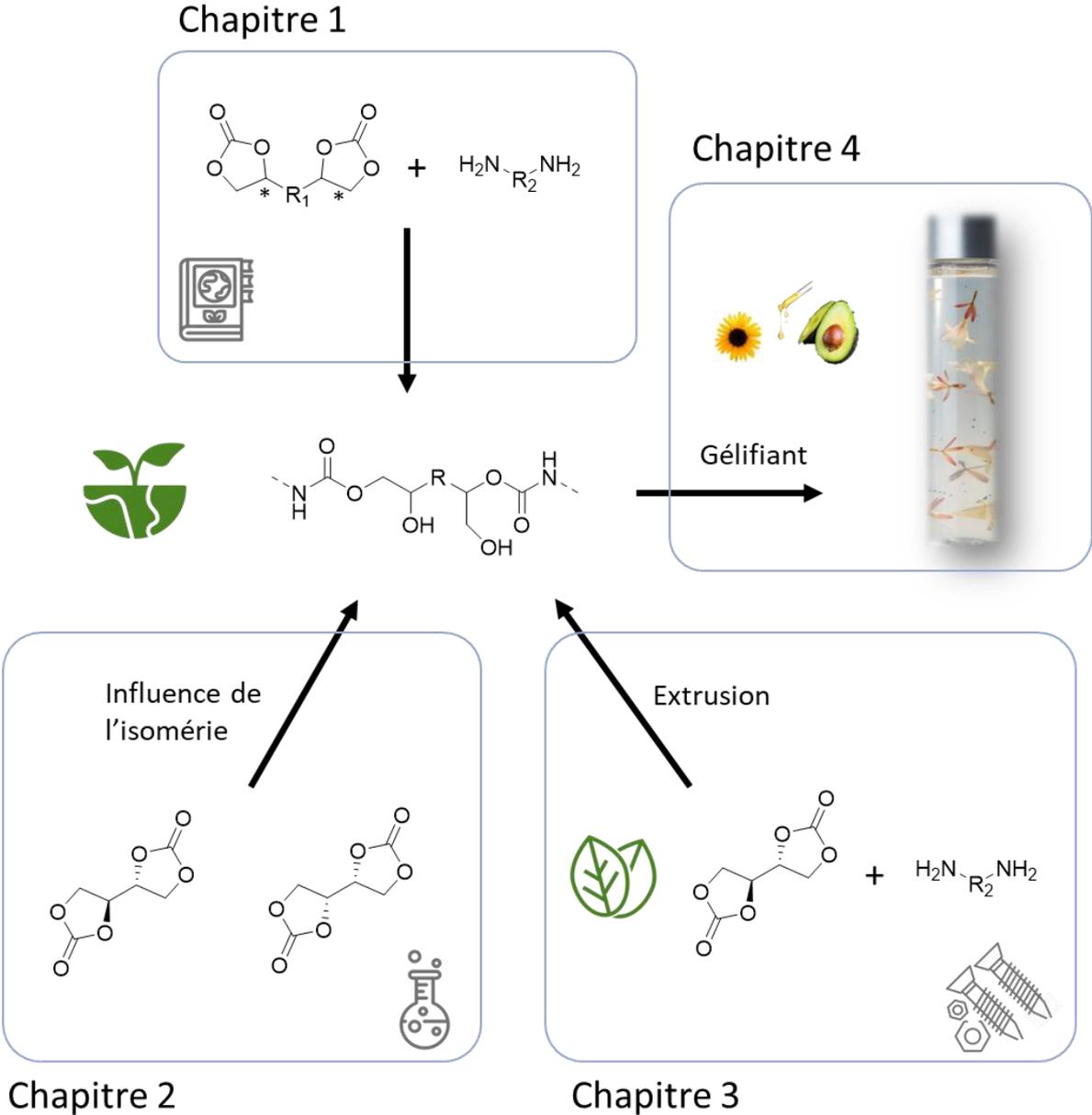


Table des matières

Synthèse et caractérisation de poly(hydroxy uréthane)s biosourcés dérivés d'érythritol : application à la gélification d'huiles végétales

Listes des abréviations..... 12

Introduction générale..... 14

Chapitre 1.

Poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) : développement de précurseurs biosourcés, de réactivité élevée et permettant un contrôle de la microstructure des PHUs 19

Introduction 22

1. Les poly(hydroxy-uréthane)s : des matériaux complémentaires aux polyuréthanes..... 23

1.1. Les PHUs : une alternative à la synthèse de PUs issus de poly(isocyanate)s..... 23

1.2. Polyuréthanes vs Poly(hydroxy-uréthane)s 26

2. Problématiques liées à la synthèse des poly(hydroxy-uréthane)s 29

2.1. Réactions secondaires..... 30

2.2. Procédés de synthèse des PHUs 34

3. Augmentation des cinétiques d'aminolyse des CCs 36

3.1. Réactivité des carbonates cycliques 36

3.2. Réactivité des amines 38

3.3. Catalyse de l'aminolyse des carbonates cycliques..... 39

4. Contrôle de la microstructure des PHUs..... 41

4.1. Régiosélectivité de l'aminolyse des CCs..... 41

4.2. Influence de la microstructure des PHUs sur leurs propriétés 44

5. Recherche de monomères biosourcés et activés chimiquement..... 48

5.1. Origine et synthèse des monomères biosourcés..... 48

5.2. Les polycarbonates vicinaux 53

Conclusion..... 62

Références 64

Chapitre 2

Influence de la diastéréochimie des dicarbonates vicinaux sur les cinétiques d'aminolyse et sur la microstructure des poly(hydroxy-uréthanes)..... 75

Introduction	78
1. Synthèse et propriétés des dicarbonates vicinaux	79
1.1. Synthèse et caractérisations structurales des dicarbonates vicinaux	79
1.2. Propriétés thermiques des dicarbonates vicinaux.....	81
2. Influence de la diastéréochimie des dicarbonates vicinaux sur leur aminolyse.....	82
2.1. Caractérisation de la structure des hydroxyuréthanes d'érythritol et de thréitol	82
2.2. Détermination des constantes cinétiques de l'aminolyse des dicarbonates vicinaux	89
2.3. Etude cinétique par modélisation.....	93
3. Polymères issus des dicarbonates vicinaux	100
3.1. Influence de la stéréochimie sur les PHUs.....	100
3.2. Formation de prépolymères dicarbonates d'érythritol ou de thréitol	106
3.3. PHUs d'érythritol et de thréitol alternées	109
Conclusion.....	119
Annexe 2.1. Caractérisation RMN du monocarbonate d'érythritol.....	121
Annexe 2.2. Caractérisation RMN du monocarbonate de thréitol.....	123
Annexe 2.3 : Caractérisation RMN des dihydroxyuréthanes d'érythritol.....	125
Annexe 2.4 : Caractérisation RMN des dihydroxyuréthanes de thréitol	127
Annexe 2.5 : Caractérisation RMN ¹ H des prépolymères dicarbonates-dihydroxyuréthanes.....	129
Annexe 2.6 : Caractérisation SEC des EPHUs et des TPHUs.....	130
Références	131

Chapitre 3.

Synthèse et caractérisation de poly(hydroxy-uréthane)s d'érythritol 133

Introduction	136
1. Propriétés physico-chimiques de l'EDC et des diamines.	136
1.1. Stabilité thermique de l'EDC.....	137
1.2. Stabilité thermique des diamines.	138
1.3. Etude de la réactivité du couple EDC/diamine A4 : analyse par DSC	139

2.	Synthèses d'EPHUs thermoplastiques sans apport d'énergie thermique	141
2.1.	PHUs d'érythritol à partir des diamines liquides A2 et A4.....	141
2.2.	PHUs d'érythritol à partir de la diamine A3	145
3.	Intérêt de l'extrusion réactive pour la synthèse de poly(hydroxy-uréthane)s thermoplastiques d'érythritol	146
3.1.	Limitations liées à l'extrusion des EPHUs	147
3.2.	EPHU(A4) issus de l'EDC et de la diamine A4.....	152
4.	Poly(hydroxy-uréthane)s thermodurcissables issus de l'EDC.....	159
4.1.	PHURs d'érythritol réticulés grâce à la TAEA	159
4.2.	PHURs d'érythritol réticulés grâce au tricarbonat de mannitol.....	166
5.	Teneur en carbone renouvelable et fin de vie des PHUs d'érythritol	170
5.1.	Teneur en carbone renouvelable des PHUs et PHURs.....	170
5.2.	Biodégradabilité et compostabilité des EPHU(A4), PHUR ₁ et PHUR ₂	172
	Conclusion.....	175
	Annexe 3.1 : Caractérisation de l'oligomère EPHU(A4) terminé 'carbonate cyclique'.....	177
	Annexe 3.2 : Thermogrammes de mélanges dicarbonate/A4 (Test 'Kissinger').....	178
	Annexe 3.3 : Spectres RMN ¹ H des EPHUs obtenus <i>via</i> PE1 et PS2.	180
	Annexe 3.4 : Thermogrammes DSC des EPHUs et absorption d'eau.....	184
	Références	185

Chapitre 4.

Poly(hydroxy-uréthane)s : étude exploratoire pour la gélification d'huiles végétales utilisées en cosmétique

	Introduction	190
1.	Cosmétiques et gélification.....	191
1.1.	Polymères et polyuréthanes dans les produits cosmétiques	191
1.2.	Les gels	193
1.3.	Mécanismes de gélification illustrés par des polyuréthanes gélifiants	202
2.	Etude de dihydroxyuréthanes pour la gélification d'huiles végétales.....	212
2.1.	Description des huiles végétales et des solvants utilisés.....	212

2.2. Etude de la gélification des dihydroxyuréthanes par comparaison à des composés difonctionnels symétriques.....	217
2.3. Etude de dihydroxyuréthanes pour la gélification des huiles végétales	231
3. Etude de Poly(hydroxy-uréthane)s pour la gélification d'huiles.....	239
3.1. Comportement de poly(hydroxy-uréthane)s issus de la Priamine 1075 dans les huiles végétales	240
3.2. Couplage du poly(hydroxy-uréthane) d'érythritol (PHU4) avec le PRICA.....	247
Conclusion.....	250
Annexe 4.	252
Références	257
Conclusion générale	267
Matériels et Méthodes	271
Matériels	271
Méthodes.....	272

Listes des abréviations

Produits Chimiques

5CC : Carbonate cyclique à 5 chaînons	IPDA : Diamine isophorone
6CC : Carbonate cyclique à 6 chaînons	K₂CO₃ : Carbonate de potassium
7CC : Carbonate cyclique à 7 chaînons	KOH : Hydroxyde de potassium
8CC : Carbonate cyclique à 8 chaînons	LDI : Diisocyanate de Lysine
AD : Mélange Acétone/DMSO	m-CPBA : Acide métachloroperbenzoïque
adip-5CC : Dicarbonate cyclique d'acide adipique	MOF : Metal–Organic framework
AE : Mélange Acétone/ Ethanol	MTC : Tricarbonat de mannitol
AT : Mélange Acétone/Toluène	NaHCO₃ : Hydrogénocarbonate de sodium
CC : Carbonate cyclique	NIPU : Polyuréthane sans isocyanate
CCO : Carbonate cyclique d'octadiène	OH : Fonction hydroxyle
CCT : Triglycéride caprique/caprylique	PC : Carbonate de propylène
CD : Cyclodextrine	PEG : Polyéthylène glycol
CeO₂ : Dioxyde de césium	PHU : Poly(hydroxy-uréthane)
CO₂ : Dioxyde de carbone	PPG : Polypropylène glycol
DC : Prépolymère dicarbonate	PS : Polystyrène
DCM : Dichlorométhane	PU : Polyuréthane
DGDC : Dicarbonate de diglycérol	STC : Tricarbonat de sorbitol
DMAc : Diméthylacétamide	TAEA : Tris(2-aminoéthyl)amine
DMC : Carbonate de diméthyle	TAG : Triacylglycérol ou Triglycéride
DMF : Diméthylformamide (deutérié : DMF-d ₇)	t-BaBr : Bromure de tétra-n-butylammonium
DMSO : Diméthylsulfoxyde (deutérié : DMSO-d ₆)	TBD : 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène
DPC : Carbonate de diphényle	TD : Mélange toluène-DMSO
DTC : Tricarbonat de Dulcitol	TDC : Dicarbonat de thréitol
EA : Ethanolamine	TDH : Dihydrazide téréphtalique
ED : Mélange Ethanol/DMSO	TDI : Diisocyanate de toluène
EDC : Dicarbonat d'érythritol	TEA : Triéthylamine
EPHU : Poly(hydroxy-uréthane)s d'érythritol	THF : Tétrahydrofurane (deutérié : THF-d ₈)
ET : Mélange Ethanol/Toluène	TMHMDA : Triméthylhexaméthylène diamine
HA : Hexylamine	TPHU : Poly(hydroxy-uréthane)s de thréitol
HDI : Hexaméthylène diisocyanate	Zn(OAc)₂ : Acétate de zinc
HU : Dihydroxyuréthane	

Techniques analytiques

AFM : Microscopie à force atomique	MEB : Microscopie électronique à balayage
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité	RMN : Spectroscopie de résonance nucléaire magnétique
DMA : Analyse mécanique dynamique	SAXS : Diffraction des rayons X aux petits angles
DRX : Diffraction des rayons X	SEC : Chromatographie d'exclusion stérique
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage	TEM : Microscopie électronique en transmission
FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	TGA : Analyse thermogravimétrique

Caractérisations

(OH)_I : Fonction hydroxyle primaire	tan(δ) : Facteur d'amortissement
(OH)_{II} : Fonction hydroxyle secondaire	T_c : Température de cristallisation
D : Dispersité	T_{d5%} : Température à 5 %m de dégradation
DP_n : Indice de polymérisation	T_e : Température de transition des gels
E' : Module élastique	T_f : Température de fusion
E'' : Module visqueux	T_g : Température de transition vitreuse
E_a : Energie d'activation	T_p : Température au maximum du signal (Kissinger)
G' : Module de conservation	T_{sol-gel} : Température de transition sol-gel
G'' : Module de perte	X : Concentration des espèces réactives
k : Constante cinétique	β : Vitesse de montée en température
k_{app} : Constante cinétique apparente	δ_d : Paramètre de Hansen lié aux forces de dispersion
M_n : Masse molaire moyenne en nombre	δ_h : Paramètre de Hansen lié aux liaisons hydrogène
M_w : Masse molaire moyenne en masse	δ_p : Paramètre de Hansen lié à la polarité
η : Rendement	ΔH_f : Enthalpie de formation
η^* : Viscosité complexe	v : Nombre d'ondes
R : Constante des gaz parfaits	σ : Paramètre de supersaturation
T : Température	
t : Temps	

Divers

CMR : Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique
DBO : Demande biochimique en oxygène
DCO : Demande chimique en oxygène
ECHA : Agence européenne des produits chimiques
HGP : Paramètres de gélification 'de Hansen'
HSP : Paramètres de solubilité de Hansen
LMWG : Gélifiant de faibles masses molaires
P_{extr}(1) : Procédé d'extrusion en une étape
P_{extr}(2) : Procédé d'extrusion en deux étapes
P_{méca}(1) : Procédé en masse en une étape
P_{méca}(2) : Procédé en masse en deux étapes
P_{solv}(1) : Procédé en solvant en une étape
P_{solv}(2) : Procédé en solvant en deux étapes
RED : Différence d'énergie relative de Hansen
R_g : Rayon de la sphère de gélification
R_s : Rayon de la sphère de solubilité
SAFIN : Réseaux de fibres autoassemblées
S_g : Sphère de gélification
S_s : Sphère de solubilité

Introduction générale

Les polymères, communément appelés 'plastiques', font partie intégrante de notre quotidien.¹ Ces matériaux, développés industriellement depuis plus d'un siècle et présents dans tous les secteurs industriels, se caractérisent par leur versatilité (adaptabilité), leur durabilité et leur excellent rapport coût/performance. Les transports, l'agroalimentaire, l'habitat, les loisirs, la santé, le traitement des eaux et l'extraction pétrolière sont notamment des secteurs utilisateurs de polymères. Leur consommation à travers le monde ne cesse d'augmenter (4%/an), avec une production mondiale de 368 millions de tonnes en 2020.¹ En Europe, plus de 1,5 million de personnes travaillent dans l'industrie des polymères dans plus de 55 000 entreprises.¹ Malgré tous les atouts des polymères, ces derniers font aujourd'hui l'objet d'une très forte préoccupation sociétale liée principalement à la gestion de leur fin de vie et à la pollution qu'ils génèrent. De nombreux objets plastiques sont, en effet, rejetés dans la nature et leur stabilité chimique - en lien avec leur structure essentiellement carbonée - devient une réelle problématique. En raison de leur caractère généralement non biodégradable, les polymères s'avèrent néfastes pour les écosystèmes.² Si pour certains 'plastiques', tel le PET, des filières de recyclage sont en place, beaucoup reste encore à faire pour la très grande majorité des plastiques. Par ailleurs, un des défis auquel notre société est confrontée est d'assurer la pérennité des ressources et la sauvegarde de la biodiversité pour les générations futures. Les pratiques de tous les secteurs économiques doivent évoluer pour être plus durables et respectueuses de l'humain et de l'environnement.

La méfiance de l'opinion publique envers les plastiques - souvent due à une mauvaise connaissance des bénéfices que ceux-ci apportent - et les problématiques liées à leur utilisation ne datent cependant pas d'hier. Dans les années 1970, Jaques Livage, membre de l'Académie des Sciences, essayait d'attirer l'attention sur la surexploitation des richesses naturelles par les industries, dans les colonnes du Monde.³ Pionnier de la chimie douce, il a notamment décrit la chimie non pas comme l'origine des problématiques mais comme un outil indispensable à la résolution des défis de notre époque. Les chercheurs essayent ainsi, depuis près de 50 ans, de trouver des alternatives plus « vertes » et plus durables. Parmi eux, les acteurs du domaine des polymères se mobilisent en utilisant des bioressources et en considérant la fin de vie de ces matériaux durant leur phase de développement (réutilisation, recyclage, dégradation, compostabilité, etc).

Les polyuréthanes (PUs) sont une famille de polymères présentant une large palette de propriétés. Ils entrent dans la composition de nombreux matériaux du quotidien, comme les mousses (rigides et flexibles), les revêtements, les adhésifs, les élastomères, etc. Ils font, eux aussi, l'objet d'évolutions constantes afin de répondre aux enjeux sociétaux.⁴ A ce jour, les PUs sont le plus souvent issus de

ressources non renouvelables et leur synthèse fait appel à l'utilisation de monomères dangereux et suspectés Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique (CMR) pour l'Homme : les poly(isocyanate)s. Les isocyanates sont également issus du phosgène, gaz inodore et mortel. Dans certains domaines d'applications, comme celui des cosmétiques, le possible contact avec l'Homme de dérivés toxiques est donc un réel problème. Les différents acteurs industriels et académiques n'ont pas d'autres choix que de trouver des alternatives durables et respectueuses de l'Homme et de l'environnement pour satisfaire à ce type d'applications et répondre à la forte demande sociétale.

L'une des alternatives à l'emploi d'isocyanates dans la chimie des polyuréthanes investiguée depuis une vingtaine d'années fait appel au développement d'une nouvelle famille dénommée *poly(hydroxyuréthane)s* (PHUs).^{4,5} Issus de l'aminolyse de carbonates cycliques (CCs) en présence d'amines, les PHUs sont des polyuréthanes particuliers car ils possèdent des fonctions hydroxyle le long de leur squelette à proximité de chaque lien uréthane. La chimie des PHUs présente plusieurs avantages : d'une part, en combinant la chimio-sélectivité de la réaction entre CC et amine⁶ à des réactivités se rapprochant de celles des couples isocyanate-alcool⁷ et, d'autre part, l'utilisation de monomères biosourcés moins toxiques que les isocyanates.^{5,9,10} La synthèse des PHUs présente néanmoins des limites qui font que ces matériaux sont encore peu développés industriellement. Parmi celles-ci, on peut citer la disponibilité limitée à grande échelle des CCs et des amines, des cinétiques d'aminolyse des carbonates cycliques parfois trop lentes et des masses molaires insuffisamment élevées des PHUs pour envisager leur utilisation dans bon nombre d'applications ou le peu de contrôle de la régiosélectivité de la réaction d'aminolyse, conduisant à une proportion statistique de fonctions alcool primaires et secondaires le long des chaînes.⁷

L'objectif de ces travaux de thèse était de développer des PHUs biosourcés selon des conditions de synthèse le plus en accord possible avec les principes de la chimie verte et d'étudier le potentiel de ces matériaux à gélifier des huiles pour des applications en cosmétique. Ce projet de thèse a été mené en partenariat entre la société PolymerExpert et le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) dans le cadre d'un financement Cifre du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, *via* l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT).

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres. Le premier est un chapitre bibliographique décrivant les travaux effectués sur les PHUs. Il recense, dans un premier temps, quelques différences importantes entre les PUs et les PHUs et détaille en particulier les limitations en lien avec la synthèse de ces derniers. Dans un second temps, un regard particulier a été porté sur les cinétiques d'aminolyse des carbonates cycliques en présence d'amines et les nombreuses stratégies employées par les auteurs visant à activer ces réactions d'aminolyse. Si cet aspect de la chimie des PHUs est bien décrit, le contrôle de la microstructure des PHUs reste moins étudié. Un état de l'art des stratégies développées

pour le contrôle de la microstructure des PHUs a ainsi été effectué. Dans un dernier temps, une analyse des différents carbonates cycliques biosourcés décrits dans la littérature a été réalisée et nous a permis de cibler les carbonates cycliques vicinaux comme de bons candidats pour synthétiser des PHUs biosourcés avec un bon contrôle de leur microstructure et ce, dans des conditions relativement douces.^{11,12}

Le deuxième chapitre s'intéresse plus précisément à deux dicarbonates vicinaux, à savoir les dicarbonates d'érythritol et de thréitol, issus de deux polyols isomères biosourcés : l'érythritol et le thréitol. Ces dicarbonates cycliques présentent plusieurs caractéristiques intéressantes dans l'optique d'une production de PHUs biosourcés. Tout d'abord, leur synthèse est efficace.¹³ Ils présentent une bonne réactivité à température ambiante en présence d'amines.¹² Enfin, la réactivité discriminée des deux cycles carbonates en deux étapes distinctes n'a jamais été exploitée.¹⁴ Les cinétiques d'aminolyse de ces dicarbonates ont été étudiées et révèlent des mécanismes d'ouverture de cycles en deux étapes influencées par la stéréochimie des deux dicarbonates, ajoutant de l'intérêt à leur étude. La synthèse de prépolymères porteurs de fonctions carbonate terminales a ainsi été réalisée, comme celle de PHUs alternés et présentant une microstructure contrôlée selon la stéréochimie du CC.

Le troisième chapitre décrit les synthèses de PHUs d'érythritol dans des conditions douces. Utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme substitut au 'sucre blanc', ce polyol est disponible à grande échelle et à moindre coût, contrairement au thréitol, ce qui en fait un candidat d'autant plus sérieux pour la production de PHUs biosourcés. Différents procédés de synthèses de ces derniers ont été explorés afin de valoriser la réactivité élevée du dicarbonate d'érythritol vis-à-vis d'amines sans solvant et à basse température ($\leq 80^\circ\text{C}$). L'intérêt du procédé d'extrusion réactive est en particulier discuté au regard des limitations de la synthèse de ces PHUs liées à l'accroissement de viscosité avec la polymérisation et aux propriétés physico-chimiques (stabilité thermique, état physique) du dicarbonate d'érythritol et des diamines biosourcées choisies. Un PHU thermoplastique a plus spécifiquement été étudié car sa synthèse par extrusion réactive a permis d'atteindre des masses molaires 'convenables'. De même, des PHUs thermodurcissables ont été développés afin d'élargir le potentiel de ces monomères à des réseaux tridimensionnels. Enfin, une discussion rapide a été réalisée autour de la nature renouvelable des PHUs synthétisés et de leur fin de vie (biodégradabilité et compostabilité).

Le quatrième chapitre est à vocation plus applicative. Après un point bibliographique sur les mécanismes de gélification et la description de polyuréthanes gélifiants, la capacité des hydroxyuréthanes à gélifier des huiles végétales utilisées dans les formulations cosmétiques a été évaluée par comparaison avec d'autres composés difonctionnels symétriques de type ester, amide, uréthane et hydroxyuréthane. La théorie de Hansen et les paramètres associés ont été utilisés afin de

mieux visualiser la balance entre cristallinité et solubilité nécessaire à la gélification dans le cadre de l'utilisation de gélifiants de faibles masses molaires. Par la suite, le pouvoir gélifiant de composés hydroxyuréthanes difonctionnels symétriques issus de dicarbonates cycliques biosourcés (dérivés d'acide adipique, du diglycérol ou de l'érythritol) a été évalué dans les huiles végétales étudiées. Les faibles masses molaires de ces composés et leur cristallinité n'étant pas souhaitables dans le développement de gélifiants d'huiles végétales, des PHUs également issus de ces dicarbonates cycliques ont été synthétisés et étudiés afin de déterminer le potentiel des segments hydroxyuréthanes à se comporter comme des *vecteurs de gélification* d'huiles végétales.

Références

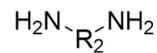
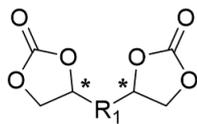
- (1) PlasticsEurope. Association of Plastic Manufacturers. *Plastics – the facts 2020*; 2020.
- (2) Duval, C. *Matières plastiques et environnement - Recyclage. Biodégradabilité. Valorisation*, 2nd éd.; Dunod, Éd.; 2009.
- (3) Livage, J. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole. *Le Monde* **1977**.
- (4) Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 535-552.
- (5) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (22), 12407-12439.
- (6) Kihara, N.; Endo, T. Synthesis and Properties of Poly (hydroxyurethane)s. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2765-2773.
- (7) Gomez-Lopez, A.; Elizalde, F.; Calvo, I.; Sardon, H. Trends in non-isocyanate polyurethane (NIPU) development. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (92), 12254-12265.
- (8) Froidevaux, V.; Negrell, C.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 14181-14224.
- (9) Wang, G.; Lopez, L.; Coile, M.; Chen, Y.; Torkelson, J. M.; Broadbelt, L. J. Identification of known and novel monomers for poly(hydroxyurethanes) from biobased materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (18), 6814-6825.
- (10) Goldstein, B. N.; Goryunov, A. N.; Gotlib, Y. Y.; Elyashevich, A. M.; Zubova, T. P.; Koltzov, A. I.; Nemirovskii, V. D.; Skorokhodov, S. S. Investigation of cooperative kinetics on reactions of functional groups on polymer chains. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1971**, *9*, 769-777.
- (11) Schmidt, S.; Gatti, F. J.; Luitz, M.; Ritter, B. S.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Erythritol Dicarboxylate as Intermediate for Solvent- and Isocyanate-Free Tailoring of Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2296-2303.
- (12) Dannecker, P.-K.; Meier, M. A. R. Facile and Sustainable Synthesis of Erythritol bis(carboxylate), a Valuable Monomer for Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs). *Nat. Sci. Reports* **2019**, *9*, 9858.
- (13) Goldstein, B. N.; Goryunov, A. N.; Gotlib, Y. Y.; Elyashevich, A. M.; Zubova, T. P.; Koltzov, A. I.; Nemirovskii, V. D.; Skorokhodov, S. S. Investigation of cooperative kinetics on reactions of functional groups on polymer chains. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1971**, *9* (5), 769-777.

Chapitre 1

Poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) : développement de précurseurs biosourcés, de réactivité élevée et permettant un contrôle de la microstructure des PHUs



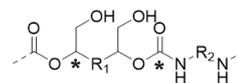
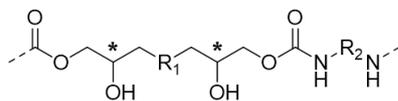
Bioressources ?



stéréochimie ?



k élevé ?



Régiorégularité ?

Chapitre 1. Poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) : développement de précurseurs biosourcés, à la réactivité élevée et permettant un contrôle de la microstructure des PHUs

Introduction	22
1. Les poly(hydroxy-uréthane)s : des matériaux complémentaires aux polyuréthanes	23
1.1. Les PHUs : une alternative à la synthèse de PUs issus de poly(isocyanate)s.....	23
1.1.1. Introduction aux polyuréthanes	23
1.1.2. Polyuréthanes sans isocyanates (NIPUs).	25
1.2. Polyuréthanes vs Poly(hydroxy-uréthane)s	26
1.2.1. Impact de la chimiosélectivité de l'aminolyse des carbonates cycliques	26
1.2.2. Impact des fonctions hydroxyle constituant les PHUs.....	28
2. Problématiques liées à la synthèse des poly(hydroxy-uréthane)s	29
2.1. Réactions secondaires.....	30
2.1.1. Dégradation des monomères	30
2.1.2. Sous-produits de réaction.....	31
2.2. Procédés de synthèse des PHUs	34
3. Augmentation des cinétiques d'aminolyse des CCs	36
3.1. Réactivité des carbonates cycliques	36
3.1.1. Influence de la tension de cycle.....	36
3.1.2. Activation chimique des carbonates cycliques	37
3.2. Réactivité des amines	38
3.2.1. Activation physique des amines	38
3.2.2. Activation chimique des amines	38
3.3. Catalyse de l'aminolyse des carbonates cycliques.....	39
4. Contrôle de la microstructure des PHUs	41
4.1. Régiosélectivité de l'aminolyse des CCs.....	41
4.1.1. Contrôle <i>via</i> la structure des dicarbonates.....	41
4.1.2. Autres paramètres influençant sur la régiosélectivité de l'aminolyse des CCs	44
4.2. Influence de la microstructure des PHUs sur leurs propriétés	44
4.2.1. Impact de la stéréochimie des CCs sur les propriétés des PHUs	45
4.2.2. Synthèse séquentielle de PHUs.....	46

5. Recherche de monomères biosourcés et activés chimiquement	48
5.1. Origine et synthèse des monomères biosourcés.....	48
5.1.1. Amines biosourcées	48
5.1.2. Polycarbonates cycliques biosourcés.....	49
5.2. Les polycarbonates vicinaux	53
5.2.1. Origine et synthèses des polycarbonates vicinaux	54
5.2.2. Aminolyse des polycarbonates vicinaux	58
5.2.3. Propriétés des PHUs issus des polycarbonates vicinaux.....	59
Conclusion	62
Références	64

Introduction

Les polymères sont une des branches de la chimie les plus concernées par les changements réglementaires visant à limiter l'usage de composés nocifs pour l'Homme et l'environnement. Les exigences liées à leur synthèse nécessitent notamment de trouver des alternatives aux voies de synthèses classiques. Les poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) ont été envisagés comme une nouvelle famille de polymères pouvant se substituer aux polyuréthanes (PUs) pour de nombreuses applications. Si les précurseurs des PHUs, les carbonates cycliques (CCs) et les amines, peuvent être d'origine renouvelable, répondant en partie aux exigences environnementales actuelles, le principal défi pour tous les acteurs dans le milieu des polyuréthanes est de trouver des alternatives sûres, pérennes et économiquement viables.

Les principales caractéristiques des PHUs sont décrites dans le chapitre bibliographique ci-après. Bien que PUs et PHUs soient obtenus par polyaddition, la réaction entre CCs et amines s'effectue par ouverture de cycle, induisant des différences structurales majeures entre ces deux familles de polymères. La présence de fonctions hydroxyle dans le squelette des PHUs influe sur leurs propriétés offrant de nombreuses possibilités et, possiblement, de nouveaux champs d'applications. Leur synthèse n'est toutefois pas encore pleinement maîtrisée. En effet, les masses molaires atteintes pour les PHUs sont souvent insuffisantes. L'origine de ces masses molaires limitées est le plus souvent attribuée à de nombreuses réactions secondaires indésirables pouvant se produire durant leur synthèse. La réactivité des couples CCs-amines est également moins élevée que celle des couples polyol-isocyanate. Diverses stratégies ont été développées afin d'*activer* les CCs et de permettre la synthèse de PHUs de plus hautes masses molaires en limitant les températures de réaction et l'occurrence des réactions secondaires. Le contrôle de la microstructure des PHUs est également un défi. Il est complexifié par la possible isomérisation des CCs et le mécanisme d'ouverture de cycle, pouvant conduire à la formation de fonctions hydroxyle primaire et secondaire. Les variations de ces paramètres sur la microstructure des PHUs conduit à des variations de leurs propriétés, encore peu étudiées. Après avoir dressé un état des lieux de ces principales caractéristiques et défis de la chimie des PHUs, il a été étudié des CCs et des amines bio-sourçables pouvant répondre à ces différents points, ce qui a permis de distinguer une classe particulière de CCs à la réactivité élevée : les polycarbonates vicinaux.

1. Les poly(hydroxy-uréthane)s : des matériaux complémentaires aux polyuréthanes

1.1. Les PHUs : une alternative à la synthèse de PUs issus de poly(isocyanate)s.

1.1.1. Introduction aux polyuréthanes

Les polyuréthanes (PUs) ont été découverts dans les années 1930 par Otto Bayer et ont été principalement utilisés pour remplacer les caoutchoucs naturels durant la Seconde Guerre Mondiale. Leur production mondiale était de 25,1 millions de tonnes en 2019,¹ ce qui en a fait la 6^{ème} classe de polymères ² après le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le polystyrène (PS) et le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET).³ Les PUs sont principalement utilisés dans trois grands domaines : les mousses souples, les mousses rigides et les matériaux non poreux (Figure 1.1).² Les mousses souples sont principalement utilisées pour des applications de confort, comme les matelas ou les canapés. Les mousses rigides sont utilisées pour l'isolation, dans le domaine du bâtiment notamment. Le dernier domaine regroupe l'ensemble des produits utilisés dans les revêtements, les adhésifs et les élastomères par exemple.

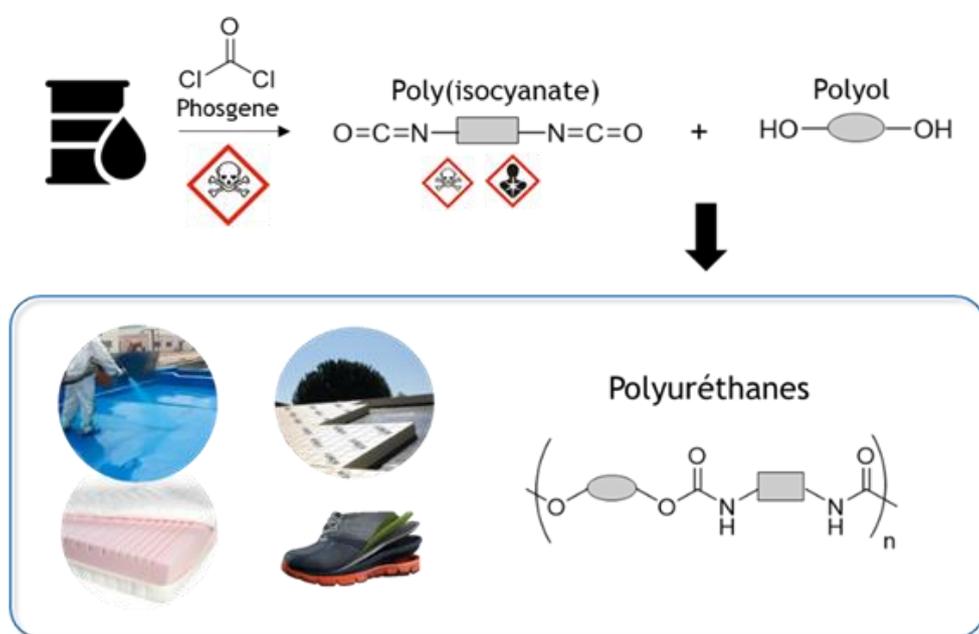


Figure 1.1 : Structure générale des polyuréthanes issus de poly(isocyanate)s et de polyols, et exemples de matériaux constitués de polyuréthanes

Classiquement, les polyuréthanes sont synthétisés par polyaddition de diols (ou de polyols) et de diisocyanates (ou poly(isocyanate)s) (Figure 1.1).⁴ La réaction alcool-isocyanate présente l'avantage d'être 'rapide' dans des conditions considérées comme 'douces', c'est-à-dire sans solvant et à

température ambiante. La large palette de polyols et de poly(isocyanate)s disponibles permet de générer une très large gamme de matériaux aux propriétés spécifiquement adaptées à l'application voulue.⁴ Les polyuréthanes sont notamment utilisés pour leur propriété à former des micro-domaines avec des segments rigides et souples principalement contrôlés par les polyols utilisés (Figure 1.2). Si les diols courts, tels que le butanediol ou l'hexanediol, sont couramment utilisés pour former les segments durs, les polyols polyéther (e.g. PEG ou PPG) ou les polyols polyester peuvent conférer de l'élasticité et de la souplesse aux PUs. Bien que participant à la structuration des segments rigides, les isocyanates, comme l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) ou le diisocyanate de toluène (TDI), sont utilisés comme connecteurs entre ces différents segments.

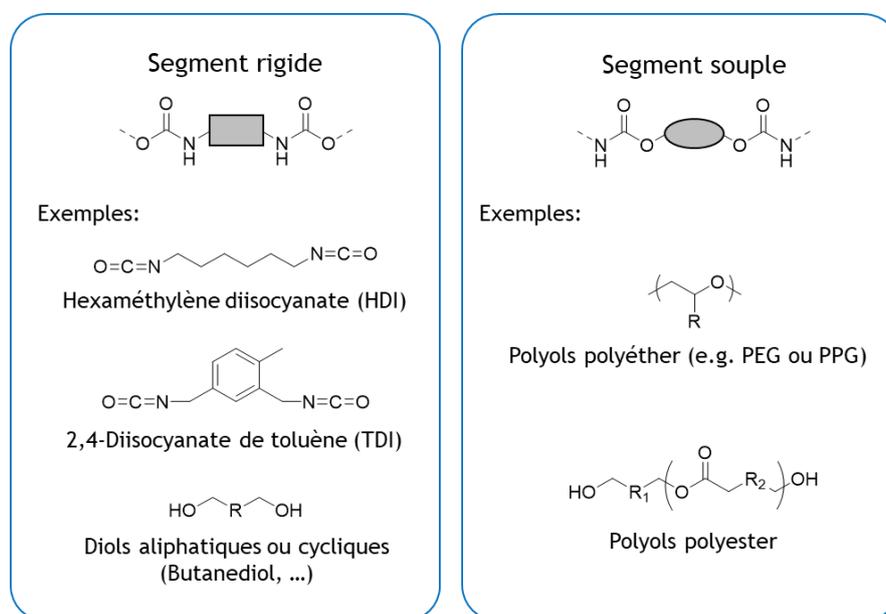
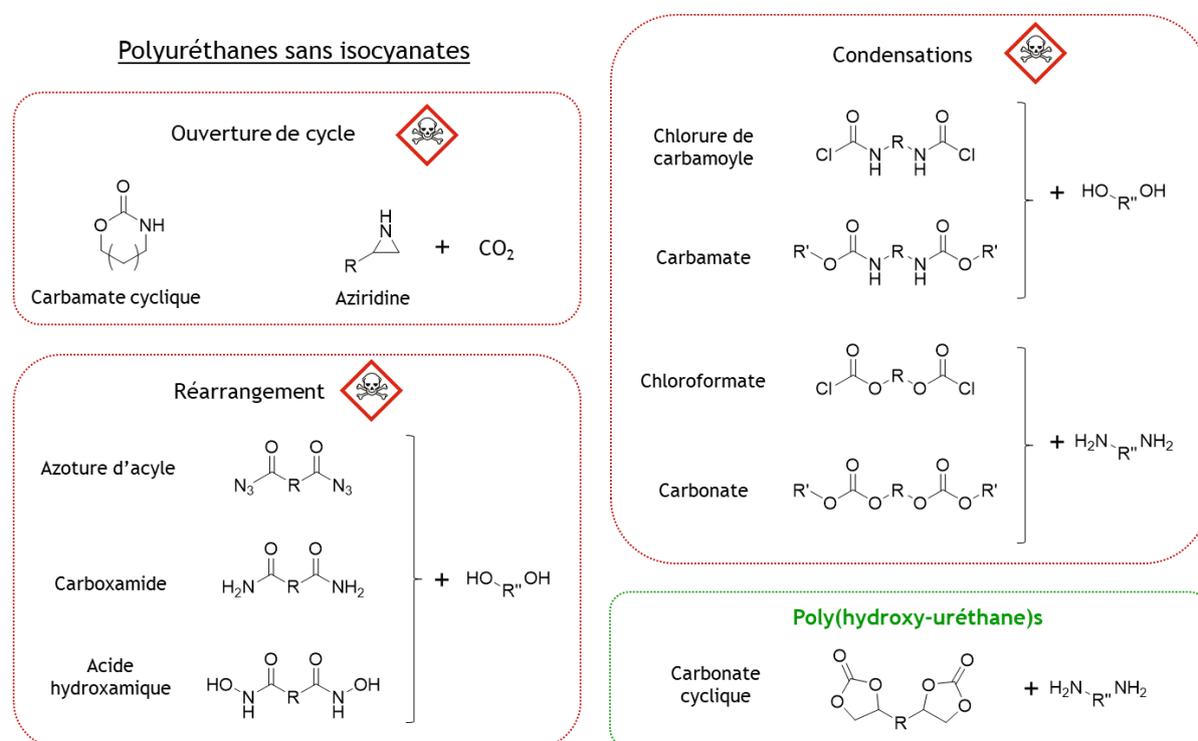


Figure 1.2 : Structures pour les segments rigides et les segments souples pouvant constituer les polyuréthanes.

Malgré les nombreux avantages que présentent les PUs, leur synthèse présente des inconvénients majeurs. En effet, le phosgène à l'origine des isocyanates est un gaz mortel et les isocyanates sont classés CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique), donc très toxiques pour l'Homme.² Par ailleurs et comme pour la très grande majorité des polymères, les PUs sont principalement issus de ressources fossiles. La synthèse d'isocyanates biosourcés est possible mais leur dangerosité demeure un véritable problème.⁵ Dans l'optique de limiter les risques pour les producteurs et les utilisateurs d'isocyanates, des alternatives à la synthèse des PUs, par voie « sans isocyanate », ont été étudiées et développées. Elles conduisent à la formation de polymères communément appelées polyuréthanes sans isocyanates (en anglais, Non Isocyanates PolyUrethanes, abrégé NIPUs).

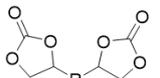
1.1.2. Polyuréthanes sans isocyanates (NIPUs).

Les voies de synthèse et les propriétés des NIPUs, sont maintenant étudiées depuis de nombreuses années. Plusieurs revues ont été publiées et résument ces différentes voies de synthèse.^{2,4,6-11} Elles peuvent être regroupées selon quatre types de polymérisations: par polycondensation, par polyaddition, par réactions de réarrangement et par ouverture de cycle (Figure 1.3). De nombreux efforts ont été réalisés pour développer des voies de synthèse des PUs plus vertes et moins dangereuses pour l'homme. Même si un bon nombre d'entre elles ont permis d'éviter l'utilisation des isocyanates, elles font néanmoins appel à des composés dangereux. L'utilisation de phosgène, d'halogénures d'acyle ou encore d'azotures demeurent nécessaires pour la synthèse des précurseurs des PUs ou pour leur synthèse.



Poly(hydroxy-uréthane)s

Carbonate cyclique



}

+ H₂N-R''-NH₂

Figure 1.3 : Différentes voies de synthèses des polyuréthanes sans isocyanates (NIPUs).

En plus de la limitation des risques chimiques, l'intérêt de trouver des alternatives aux PUs est également de produire des matériaux d'origine renouvelable. Des voies de synthèse prometteuses, étudiées massivement depuis quelques années, mettent en œuvre la polycondensation de biscarbamates et de polyols ou la polyaddition de polycarbonates cycliques (CCs) et de pluri-amines (Figure 1.3).^{2,6} Cette dernière voie de synthèse conduit à l'obtention de poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) qui peuvent être en grande partie biosourcés.

Considérés comme peu dangereux pour l'Homme et l'environnement, les CCs biosourcés présentent une vraie alternative aux poly(isocyanate)s.^{12,13} La toxicité et la corrosivité des amines sont plus problématiques bien qu'elles soient présentes à une certaine teneur chez les organismes vivants.¹⁴ En effet, toxicité et corrosivité dépendent principalement de la structure chimique des amines. Les amines cycliques et aromatiques peuvent être dangereuses voire mortelles tandis que certaines amines linéaires sont peu dangereuses. Sélectionnées et manipulées avec précaution, elles sont globalement moins toxiques que les isocyanates et beaucoup peuvent être biosourcées.

Les PHUs ont ainsi pour vocation d'être une alternative aux polyuréthanes obtenus par la voie « isocyanate ». Cependant, leur structure chimique *hydroxyuréthane* diffère de celle des PUs et leurs propriétés sont impactées par cette différence structurale.

1.2. Polyuréthanes vs Poly(hydroxy-uréthane)s

1.2.1. Impact de la chimiosélectivité de l'aminolyse des carbonates cycliques

La polymérisation des PUs nécessite de prendre quelques précautions car les isocyanates réagissent principalement avec les alcools mais également avec l'eau, les amines ou les acides (Figure 1.4).¹⁵ La réaction d'aminolyse des CCs présente, quant à elle, une forte chimiosélectivité.¹⁶ Les polymérisations des PHUs peuvent ainsi s'effectuer dans des conditions moins contrôlées, avec notamment la présence de traces d'eau, sans engendrer de réactions secondaires.

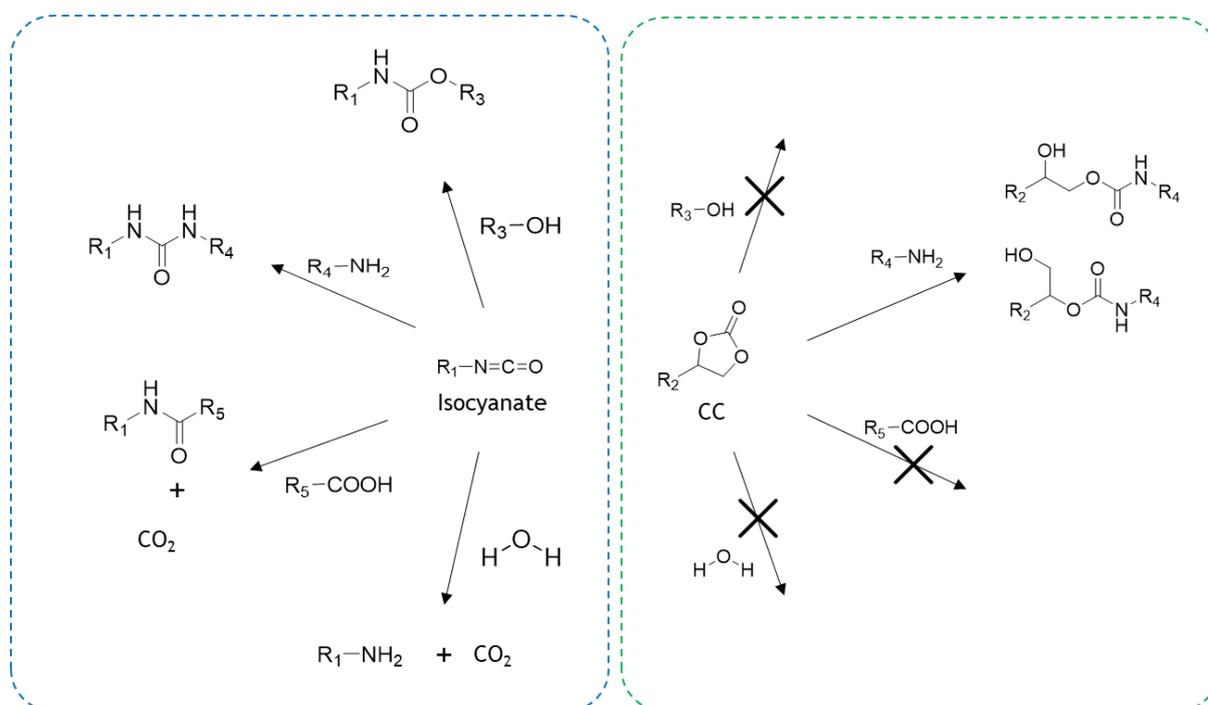


Figure 1.4 : Réactions entre les isocyanates et les alcools, les amines, les acides ou l'eau en comparaison à la réaction entre les CCs et les amines, dans des conditions douces/usuelles.

Cette première différence de réactivité entre les monomères utilisés pour la polymérisation des PUs et celle des PHUs a un impact fort sur les applications de ces familles de polymères. Les réactions secondaires des isocyanates peuvent être des réactions de condensation, générant ainsi des gaz, comme par exemple du CO₂ en présence d'eau (Figure 1.4). Ces gaz sont nécessaires et valorisés pour la principale application des PUs, à savoir la formation de mousse. La synthèse des PHUs ne présente pas, *a priori*, cette même particularité de générer des gaz *in situ* à cause de la chimiosélectivité de la réaction d'aminolyse des CCs.

Dans une revue récente de Gomez-Lopez *et al.*,¹⁷ les trois grands types de procédés de moussage des PHUs sont discutés. Le premier consiste à incorporer un agent gonflant au sein d'un mélange réactionnel contenant des CCs et des pluri-amines. Cet agent gonflant entraîne un dégagement gazeux, grâce à différents mécanismes thermique, physique ou chimique, et permet de « gonfler » les PHUs durant ou après leur réticulation.¹⁸⁻²¹ Le deuxième procédé consiste à incorporer du CO₂ sous pression, au sein des PHUs. Après réticulation de ces derniers, une mousse est obtenue par dépressurisation, sans recourir à l'utilisation d'un agent gonflant.²² Enfin, une dernière stratégie, plus complexe, consiste à générer du CO₂ *in situ* durant la polymérisation.²³⁻²⁵ Ce procédé ne nécessite pas l'ajout de composés ne prenant pas part à la polymérisation mais il se base sur la compétition entre la réaction principale de polymérisation, entre les CCs et les amines, et une réaction secondaire entre les CCs et les thiols, générant du CO₂ (Figure 1.5).

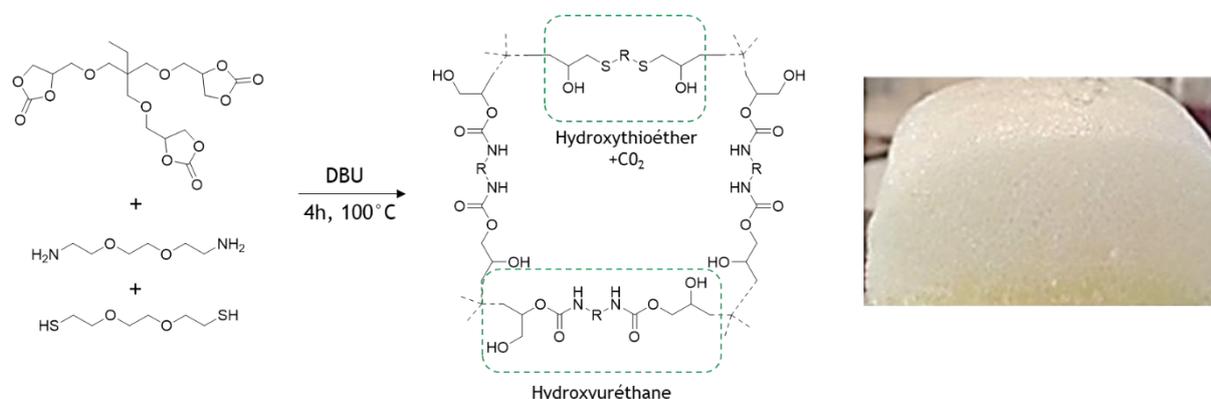


Figure 1.5 : Mousse basée sur les réactions entre CCs et amines (hydroxyuréthane), et CCs et thiols (hydroxythioéther + CO₂), décrite par Monie *et al.*^{23,25}

La synthèse de mousses PHUs est en plein développement. Pour l'heure, elle n'est pas pleinement compétitive à l'échelle industrielle par rapport à la synthèse par voie 'classique' polyol-isocyanate de mousses PUs. L'utilisation de PHUs semble toutefois pouvoir être une réelle alternative à ces mousses PUs dans le futur.

1.2.2. Impact des fonctions hydroxyle constituant les PHUs

La synthèse des PHUs se démarque un peu plus de celle des PUs car il s'agit également d'une polymérisation par ouverture de cycles des CCs en présence d'amines. Cette aminolyse des CCs génère des fonctions hydroxyle primaires (OH)_I (O-alkyl primaire) ou secondaires (OH)_{II} (O-alkyl secondaire) (Figure 1.6).

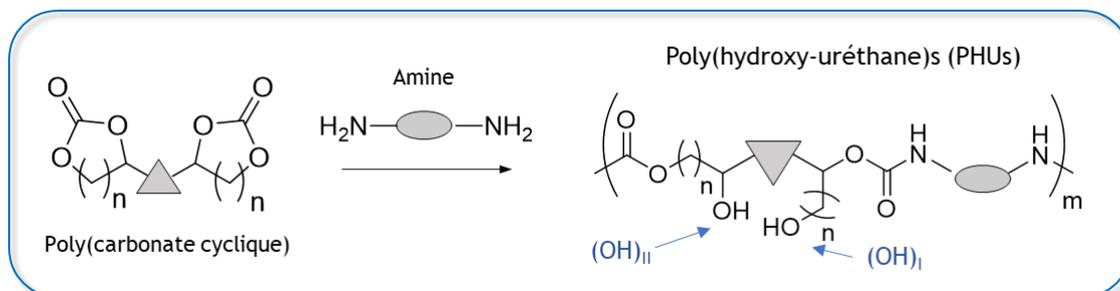


Figure 1.6 : Structure des poly(hydroxy-uréthane)s issus de la réaction entre des poly(carbonate)s cycliques et des amines.

Bien que les PHUs soient rarement comparés directement à leurs homologues PUs car il n'est pas aisé de trouver des couples de monomères CCs-amines similaires aux couples polyols-poly(isocyanate)s, la présence de fonctions hydroxyle le long du squelette a démontré avoir un impact sur les propriétés des PHUs par rapport à celles des PUs. Ainsi, les propriétés thermiques des PHUs, comme les températures de transition vitreuse et de dégradation thermique, sont généralement plus élevées que celles de PUs à la structure comparable.^{16,26} Ces propriétés sont expliquées par la capacité des (OH)_s à également interagir par liaisons hydrogène (Figure 1.7).

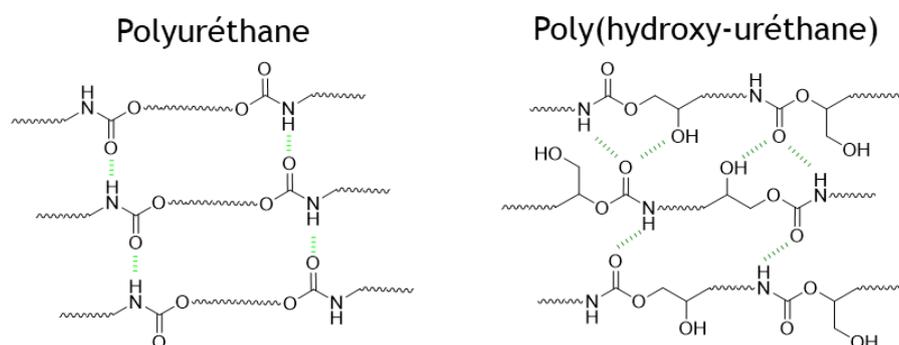


Figure 1.7 : Liaisons hydrogène (en vert) intermoléculaires présentes au sein des PUs et des PHUs

En complément, les PHUs sont capables d'absorber l'humidité ambiante. Récemment, Monie *et al.*²⁵ ont démontré des différences entre 12°C et 50°C des températures de transition vitreuse, entre des PHUs secs et ceux contenant de l'eau (2 à 3%), absorbée naturellement par le polymère. Les

interactions intra- et intermoléculaires de type liaisons hydrogène sont perturbées par la présence de molécules d'eau et la mobilité et la diffusion des chaînes polymères sont favorisées. Ce phénomène de plastification a également été observé par Choong *et al.*²⁷ Les auteurs montrent que les PHUs possédant des structures plus flexibles et hydrophiles sont plus susceptibles d'absorber de l'eau et donc d'être plus facilement plastifiés.

Les PHUs sont également parfois présentés comme possédant une meilleure résistance chimique, notamment à l'hydrolyse, par rapport au PUs.^{8,28,29} Des liaisons hydrogène intramoléculaires peuvent se former entre les liaisons hydroxyle et les carbonyles au sein des PHUs. Lorsque le carbonyle est ainsi 'bloqué', la liaison uréthane des PHUs est moins sensible à l'hydrolyse comparativement à celle des PUs.^{8,28,29}

L'ensemble des propriétés induites par les (OH)s font des PHUs des polymères particulièrement adaptés aux applications de type revêtements ou adhésifs, comme il a été très bien décrit dans deux revues récentes, par Gomez-Lopez *et al.*³⁰ et Khatoon *et al.*³¹ Les PUs exhibent déjà d'excellentes propriétés de résistance à l'abrasion et d'adhésivité grâce notamment à la formation de micro domaines induits par les fortes interactions électrostatiques de type liaisons hydrogène entre les liaisons uréthane.³² Les PHUs présentent également de bonnes aptitudes à être utilisés comme adhésifs et revêtements grâce aux (OH)s qu'ils contiennent. Leurs propriétés d'adhésion aux substrats sont améliorées par rapport à leurs homologues PUs aux propriétés similaires.^{26,31,33} Des études systématiques complémentaires comparant PUs et PHUs permettraient de souligner l'intérêt des PHUs par rapport aux PUs développés industriellement.³⁰

Les PHUs présentent ainsi un large potentiel applicatif. Néanmoins, si les applications des PHUs sont prometteuses, leur développement présente encore quelques limitations importantes liées au contrôle de leur polymérisation.

2. Problématiques liées à la synthèse des poly(hydroxy-uréthane)s

Les réactions entre carbonates cycliques et amines, conduisant à la formation d'hydroxyuréthanes, sont décrites depuis plus d'un demi-siècle. Cependant, certaines questions scientifiques restent encore non résolues comme notamment celle des masses molaires qui sont généralement faibles (i.e. inférieures à 30 000 g.mol⁻¹) en regard de leurs homologues polyuréthanes.³⁴

La loi de Carothers démontre la difficulté d'obtenir des masses molaires élevées pour les réactions de polyaddition. De faibles écarts à la stœchiométrie entre fonctions réactives entraînent une baisse significative des degrés de polymérisation obtenus (DP_n) (Figure 1.8A). Dans le cas où la stœchiométrie entre fonctions réactives est assurée, une conversion incomplète a également un impact fort sur les

DP_n (Figure 1.8B). Cela n'explique cependant pas pleinement les différences de masses molaires observées entre PUs et PHUs puisque les deux polymères sont obtenus par polyaddition.

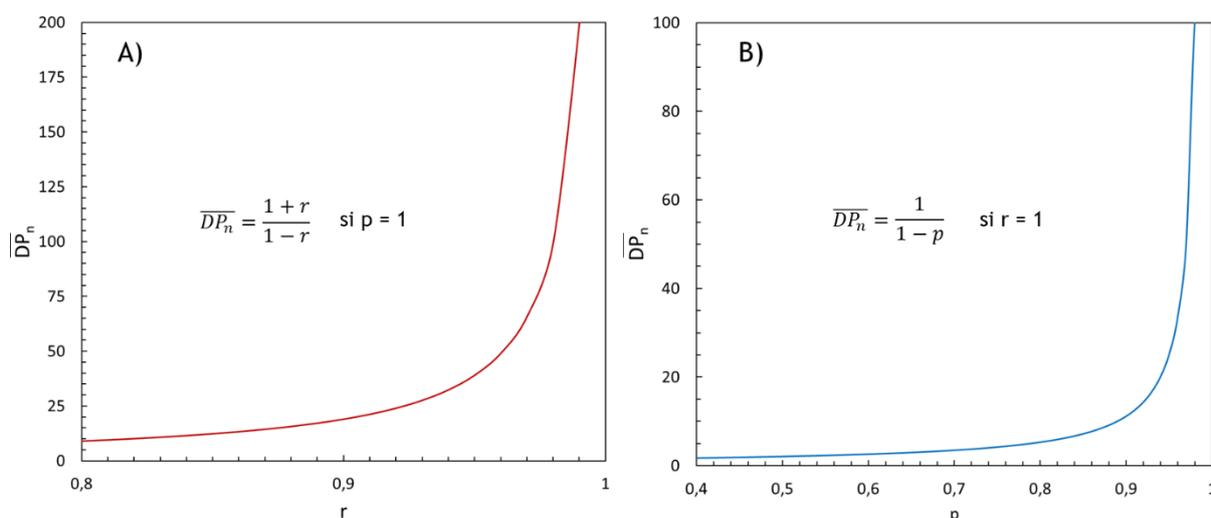


Figure 1.8 : Degré de polymérisation en fonction (A) du rapport stœchiométrique entre réactifs pour une conversion complète du réactif présent en défaut et (B) de la conversion en fonctions réactives dans le cas d'un rapport stœchiométrique entre monomères.

Les fonctions hydroxyle générées durant la polymérisation sont parfois tenues comme responsables de la limitation de la conversion des fonctions réactives et par extension, des masses molaires.³⁵ Les paramètres de synthèse peuvent être ajustés comme la température afin d'augmenter la conversion des fonctions réactives et ainsi les masses molaires. Mais une température excessive entraîne l'apparition de nombreuses réactions secondaires et donc des écarts à la stœchiométrie.

2.1. Réactions secondaires

Les réactions secondaires peuvent être de différentes natures et survenir tout au long de la polymérisation. Si, comme vu précédemment, la réaction d'aminolyse des CCs est chimio-sélective, ces réactions secondaires peuvent intervenir sur les monomères eux-mêmes ou directement sur les PHUs formés.

2.1.1. Dégradation des monomères

Les monomères nécessaires à la synthèse des PHUs sont donc les premiers concernés par ces réactions parasites. Les amines sont connues pour se carbonater plus ou moins facilement au regard de leur structure chimique au contact du CO_2 présent dans l'air ambiant (Figure 1.9).³⁵⁻³⁹ Cette réaction est largement évitable par le contrôle des conditions de synthèse, en travaillant en atmosphère inerte (sous flux d'azote par exemple).

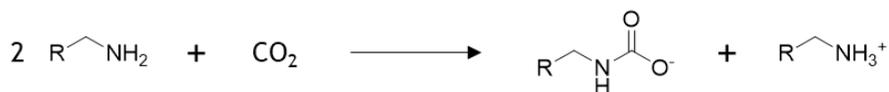


Figure 1.9 : Réaction de carbonatation des amines.

Les carbonates cycliques peuvent, quant à eux, être soumis à deux réactions secondaires. Des réactions de décarboxylation des carbonates cycliques ont été observées, conduisant à la formation d'époxydes et de CO₂ (Figure 1.10 (1)).⁴⁰⁻⁴³ Ces décarboxylations sont principalement décrites pour la synthèse de glycidol à partir du carbonate de glycérol. Elles surviennent dans des conditions spécifiques, à haute température (> 150°C) et en présence de catalyseurs organométalliques. La production de CO₂ peut également être issue de l'attaque de l'amine sur le carbone en position α du carbonate, conduisant à la génération de CO₂, d'un alcool primaire et d'une amine secondaire (Figure 1.10 (2)).⁴⁴ Cette réaction a seulement été rapportée dans un bulletin technique⁴⁴ et n'a jamais été développée plus en détail dans la littérature.

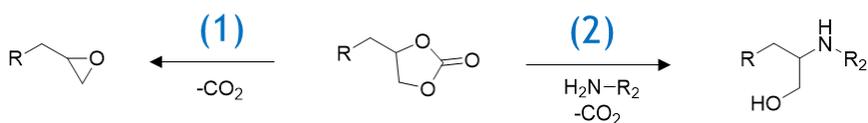


Figure 1.10 : Réaction de décarboxylation des CCs (1) pouvant survenir en présence d'amine (2).

Les réactions secondaires affectant les CCs et les amines surviennent dans des conditions spécifiques, qui ne sont pas les conditions de synthèse usuellement utilisées pour la formation des PHUs. Elles ne peuvent donc pas justifier pleinement les masses molaires faibles des PHUs observées.

2.1.2. Sous-produits de réaction

Des sous-produits de réactions peuvent apparaître suite à la formation des PHUs. L'une des principales réactions secondaires est la réaction entre des fonctions amine et des fonctions uréthane, constituant le squelette des PHUs, conduisant à la formation d'urée et de diol-1,2 (Figure 1.11 (3)).^{6,34,35,45-49} Cette réaction, thermiquement favorisée, est particulièrement présente à des températures supérieures à 100°C.

D'autres réactions secondaires peuvent être observées sous certaines conditions. Dans le cas de l'utilisation de dicarbonates cycliques porteurs de fonctions ester en β du cycle, la formation de fonctions amide par trans-amidation entre les fonctions ester et amine a été observée à des températures comprises entre 70°C et 100°C (Figure 1.11 (4)).⁴⁶ Ces fonctions peuvent représenter jusqu'à 25 % de l'ensemble des fonctions produites (urée ou uréthane).⁵⁰ Boyer *et al.*⁵¹ ont observé

que cette réaction secondaire est principalement dépendante de l'amine utilisée et ne semble pas se produire dans le cas de diamines plus encombrées comme l'isophorone diamine (IPDA).

Les diols-1,2 générés durant la formation d'urée ou d'amide sont des alcools de bout de chaînes. Ils sont considérés comme des agents de terminaison et empêchent ainsi la formation de chaînes de hautes masses molaires. Ces alcools, et les alcools primaires liés au squelette des PHUs, peuvent réagir avec les fonctions uréthane par transuréthanisation (Figure 1.11 (5)).^{35,52} Cette réaction est alors intramoléculaire et conduit à l'augmentation du taux de (OH)_{II} en parallèle à la diminution du taux de (OH)_I. Cette réaction secondaire peut également être intermoléculaire et donc aboutir à une réticulation d'une partie des chaînes.

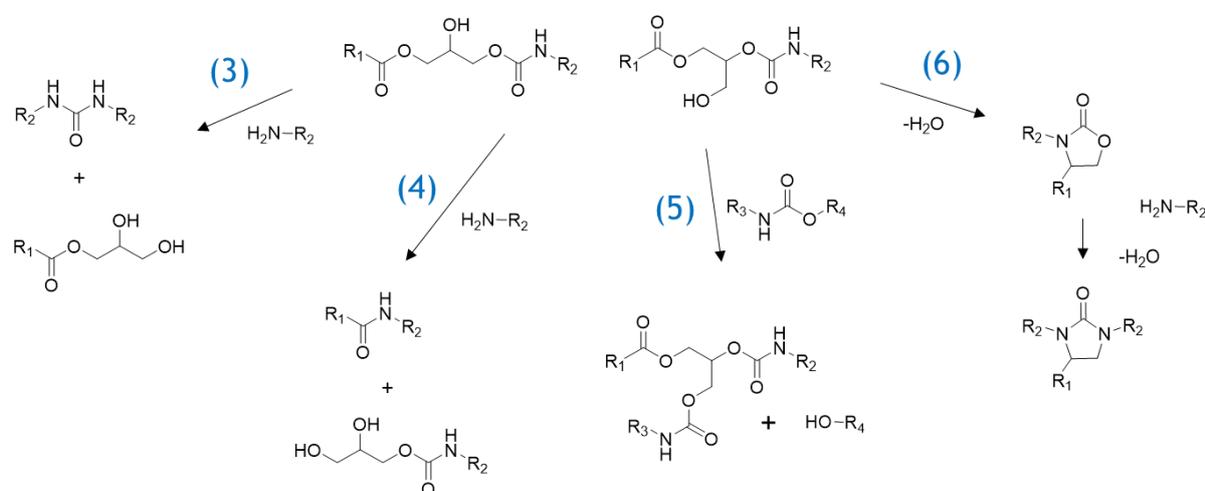


Figure 1.11 : Réactions secondaires potentielles lors de la synthèse des PHUs. (3) Formation d'urée à partir d'un HU et d'une amine. (4) Formation d'amide à partir d'un ester et d'une amine. (5) Formation d'uréthane à partir d'un alcool primaire et d'un uréthane. (6) Formation d'oxazolidinone par déshydratation et cyclisation d'un hydroxyuréthane, pouvant mener à la formation d'imidazolidinone en présence d'amine.

Par ailleurs, la formation d'oxazolidinone a été observée dans certaines conditions de synthèse, sans catalyseur et à 80°C (Figure 1.11 (6)).^{34,53} Cette réaction se produit par déshydratation des hydroxyuréthanes. En présence d'un excès d'amine, les oxazolidinones conduisent à la formation d'imidazolidinones, suite à une nouvelle déshydratation de ces composés.

La formation de carbonates linaires a également été observée lors de la polymérisation de carbonates cycliques composés de cycles à 6 chaînons (6CC) (Figure 1.12 (7)).^{45,54,55} Les alcools primaires, générés durant la synthèse, peuvent réagir avec les monomères 6CC pour former des carbonates linéaires conduisant à la réticulation du système.

Poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) : développement de précurseurs biosourcés, à la réactivité élevée et permettant un contrôle de la microstructure finale des PHUs

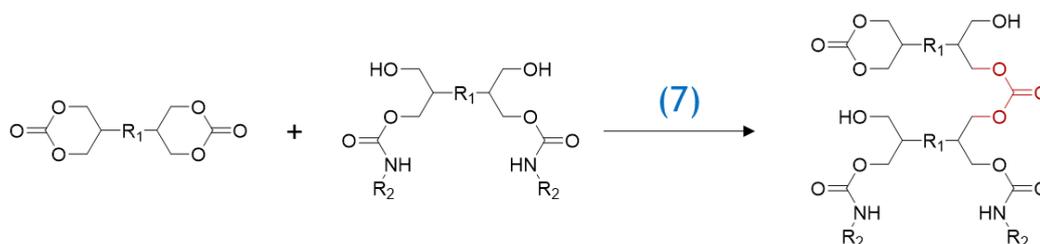


Figure 1.12 : Formation de carbonate linéaire (7), dans le cas de dicarbonates cycliques à 6 chaînons (6CC).

Enfin, les liaisons uréthane composant les polyuréthanes (et donc les poly(hydroxy-uréthane)s) peuvent être l'objet de réactions secondaires (Figure 1.13). Ces réactions sont d'ailleurs résumées par Delebecq *et al.* dans une revue datant de 2013.⁷ Au nombre de cinq selon les auteurs, elles se produisent principalement à des températures supérieures à 120°C. A 250°C environ, la liaison uréthane peut se dissocier pour former un composé isocyanate et un alcool, en particulier dans le cas de l'utilisation de substituants aromatiques et de polyuréthanes N-mono substitués (Figure 1.13 (8)).^{56,57} A plus basse température, environ 200°C, la liaison uréthane peut également se dissocier en produisant une amine primaire, un alcène et du CO₂ (Figure 1.13 (9)).⁵⁶ A *contrario* de (8), cette réaction est favorisée par la présence de substituants aliphatiques.⁵⁶ La production de CO₂ peut également survenir lors de la formation d'une amine secondaire à des températures de l'ordre de 180°C (Figure 1.13 (10)).⁵⁶ Tout comme dans le cas des PHUs, les uréthanes peuvent préférentiellement réagir par transuréthanisation en présence d'alcools (Figure 1.13 (5)_{bis}) ou conduire à la formation d'urée en présence d'amines (Figure 1.13 (4)_{bis}) à des températures proches de 120°C.^{56,58,59} Enfin, des réactions d'échanges entre liaisons uréthanes peuvent se produire et affecter la dispersité en taille des chaînes polyuréthanes.^{56,60}

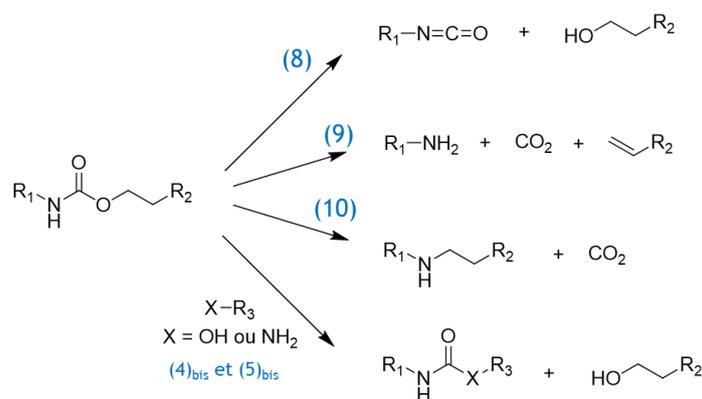


Figure 1.13 : Réactions secondaires occurrents au sein des polyuréthanes, adaptés de Delebecq *et al.*⁷ (8) Réaction inversée entre liaisons uréthanes et isocyanate-alcool correspondant à un équilibre thermodynamique. (9) Réaction de dissociation des uréthanes conduisant à la formation d'amine primaire et d'alcènes. (10) Formation d'une amine secondaire et de dioxyde de carbone. (4)_{bis}/5(bis) Réaction de transuréthanisation similaire au réaction (4) et (5).

En résumé, bien que la chimiosélectivité de la réaction d'aminolyse des CCs soit un avantage majeur pour la formation de PHUs, de nombreuses réactions secondaires peuvent survenir durant leur polymérisation. Des questions se posent toujours quant à la réversibilité de la liaison β -hydroxyuréthane, conduisant à la formation d'isocyanates *in situ* qui peuvent réagir au contact de fonctions hydroxyle. Cette réversibilité pourrait être responsable d'une diminution drastique des masses molaires des PHUs.⁵⁶ Néanmoins, seule la formation d'urée semble affecter de façon systématique la taille des chaînes PHUs. La réaction secondaire de formation d'urée survient à une température supérieure à 100°C. Face à cette limitation de la température de synthèse des PHUs, les équipes de recherches ont étudié divers procédés de synthèse afin d'améliorer les masses molaires des PHUs tout en ayant recourt à une faible activation thermique.

2.2. Procédés de synthèse des PHUs

Les procédés de polymérisation ont une importance cruciale sur les propriétés finales des polymères. Les cinétiques d'aminolyse des CCs sont impactées par la nature des solvants utilisés lors la synthèse des hydroxyuréthanes en solvant. Les solvants protiques favorisent, par exemple, la réaction d'aminolyse entre les CCs et les amines, contrairement aux solvants aprotiques. Garipov *et al.*⁶¹ ont démontré l'influence de ces solvants protiques favorisant l'attaque nucléophile des amines grâce aux liaisons hydrogène qu'ils créent avec les carbonates cycliques. Cornille *et al.*⁶² ont complété cette étude cinétique en s'intéressant à l'influence des solvants aprotiques et les auteurs ont démontré la faible réactivité des carbonates cycliques vis-à-vis de l'aminolyse dans de tels solvants. Les interactions intra- et intermoléculaires de type liaisons hydrogène sont limitées par les solvants protiques (Figure 1.14). Ces derniers permettent ainsi d'atteindre des conversions plus élevées par rapport à l'utilisation de solvants non protiques.³⁵ Les cinétiques de réaction d'aminolyse des CCs en solvant sont évidemment dépendantes de la concentration des réactifs ; des milieux concentrés permettent de réduire les temps de polymérisation pour atteindre une conversion similaire.^{40,63,64}

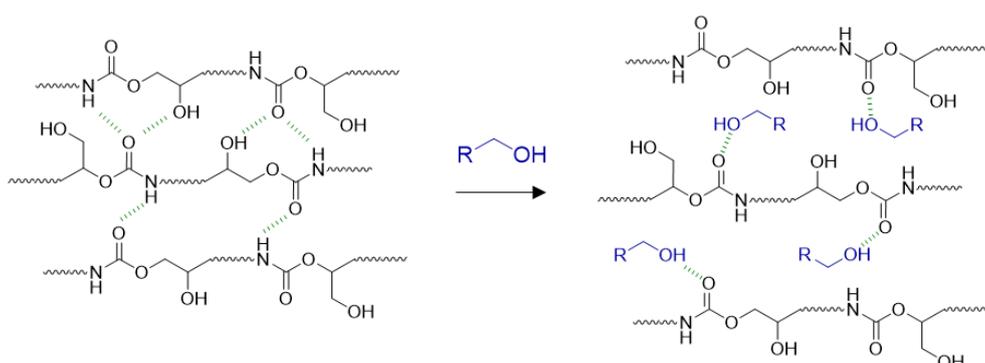


Figure 1.14 : Limitations des interactions intra- et intermoléculaires de types liaisons hydrogène entre composés hydroxyuréthanes en présence d'un solvant protiques (ex : un alcool).

L'utilisation de solvant est néanmoins à limiter pour la synthèse des PHUs, mais aussi pour l'ensemble des polymérisations afin de se rapprocher des principes de la chimie verte.⁶⁵ De ce fait, les synthèses réalisées en masse, sont couramment employées à l'échelle industrielle. Bien que les cinétiques de réactions y soient plus élevées qu'en solvant, une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel, liée à l'augmentation des masses molaires, entraîne un ralentissement des cinétiques de réaction au cours du temps. Dans le cas des PHUs, la présence de nombreuses liaisons hydrogène, et l'accroissement de leur nombre au cours de la synthèse, participent également à cette augmentation de viscosité.³⁵ La diffusion des espèces réactives est ainsi défavorisée, conduisant à une réduction des cinétiques de réaction et une conversion incomplète. Ainsi, les procédés classiques de mélange mécanique, à l'aide de pâle par exemple, présentent quelques limitations à partir d'un certain seuil de viscosité.⁴⁷

Afin de pallier ces difficultés, des mélangeurs à haut taux de cisaillement ont été développés permettant une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel à de plus basses températures. A ce titre, le procédé d'extrusion réactive permet d'assurer l'homogénéité du milieu et de produire un matériau polymère de manière continue. Certains auteurs ont donc développé des synthèses de PHUs grâce au procédé d'extrusion réactive. Le groupe de Mülhaupt^{66,67} a observé que les temps de polymérisation étaient réduits grâce au procédé d'extrusion, comparativement aux synthèses effectuées en solvant. Ces polymérisations sont généralement réalisées à des températures proches de 80°C, contre 100°C en solvant. Les auteurs soulignent néanmoins que des échauffements locaux sont possibles à de haut taux de cisaillement lorsque la viscosité est importante qui peuvent entraîner une dégradation des monomères ou des polymères.

Ces travaux sont corroborés par ceux récemment effectués au laboratoire. Magliozzi *et al.*⁴⁷ ont également observé une augmentation de l'ordre de 50 % de la masse molaire de PHUs synthétisés par extrusion réactive comparativement à ceux issus des procédés par agitation mécanique ou magnétique. Il a également été montré qu'une élévation progressive de la température au cours de l'extrusion permettait d'augmenter les masses molaires des PHUs.

Bien que le procédé d'extrusion réactive soit prometteur car il permet d'atteindre des masses molaires correctes (i.e. supérieures à 5 000 g.mol⁻¹) à des températures inférieures à 100°C, les monomères utilisés doivent posséder des réactivités élevées afin de conduire à l'obtention de masses molaires les plus élevées possibles.¹⁷ En parallèle de l'amélioration du procédé de synthèse des PHUs, diverses stratégies ont donc été étudiées afin d'accroître la réactivité des CCs et des amines.

3. Augmentation des cinétiques d'aminolyse des CCs

La réactivité des carbonates cycliques et des amines peut être accrue grâce à deux stratégies principales : l'activation intramoléculaire des monomères et l'utilisation d'un catalyseur.

3.1. Réactivité des carbonates cycliques

Les recherches concernant les carbonates cycliques ont permis de grandement améliorer leur réactivité vis-à-vis de l'aminolyse et d'atteindre des cinétiques de réaction proches de celles entre alcool et isocyanate. Cette réactivité peut être améliorée en jouant sur la tension du cycle des CCs et par l'introduction de groupes électroattracteurs à proximité du cycle (Figure 1.15).

3.1.1. Influence de la tension de cycle

Bien que les CCs à 5 chaînons soient les plus faciles d'accès, des CCs à 6 et 7 chaînons ont également été décrits. Dans deux études successives, Tomita *et al.*^{68,69} ont démontré que la réactivité des CCs augmente avec le nombre d'atomes composant leur cycle (Figure 1.15). Les CCs à 7 chaînons (7CCs) ont une réactivité vis-à-vis de l'hexylamine environ 50 fois supérieure à celle des CCs à 6 chaînons (6CCs), qui sont eux, 100 fois plus réactifs que les CCs à 5 chaînons (5CCs) à une température égale à 30°C ($k_{7CC} = 48,5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1} > k_{6CC} = 1,2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1} > k_{5CC} = 0,02 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Des carbonates à 8 chaînons (8CCs) ont également été synthétisés et leur réactivité a été étudiée.⁷⁰ Un carbonate cyclique n-substitué à 8 chaînons a révélé une réactivité 20 fois supérieure à celle du carbonate d'éthylène (5CC) et 5 fois supérieure à celle du carbonate de triméthylène (6CC) en présence d'hexylamine.⁷⁰ Cette augmentation de la réactivité s'explique par l'augmentation de la tension de cycle et la moindre stabilité des carbonates cycliques lorsque le nombre d'atomes les composant augmente. L'énergie d'activation de l'aminolyse des CCs est ainsi diminuée et la réactivité améliorée vis-à-vis des amines.

L'augmentation de la tension de cycle a pour contrepartie de diminuer la stabilité dans le temps des CCs (Figure 1.15).^{46,62,71-73} Une deuxième problématique se pose également quant aux voies de synthèse des 6CCs, 7CCs ou 8CCs, car elles impliquent la plupart du temps l'utilisation de composés toxiques comme le phosgène ou les chloroformates. Cependant, la réactivité des carbonates cycliques, et donc notamment celles des 5CCs, peut être améliorée grâce à la présence de groupes activateurs à proximité du cycle des CCs.

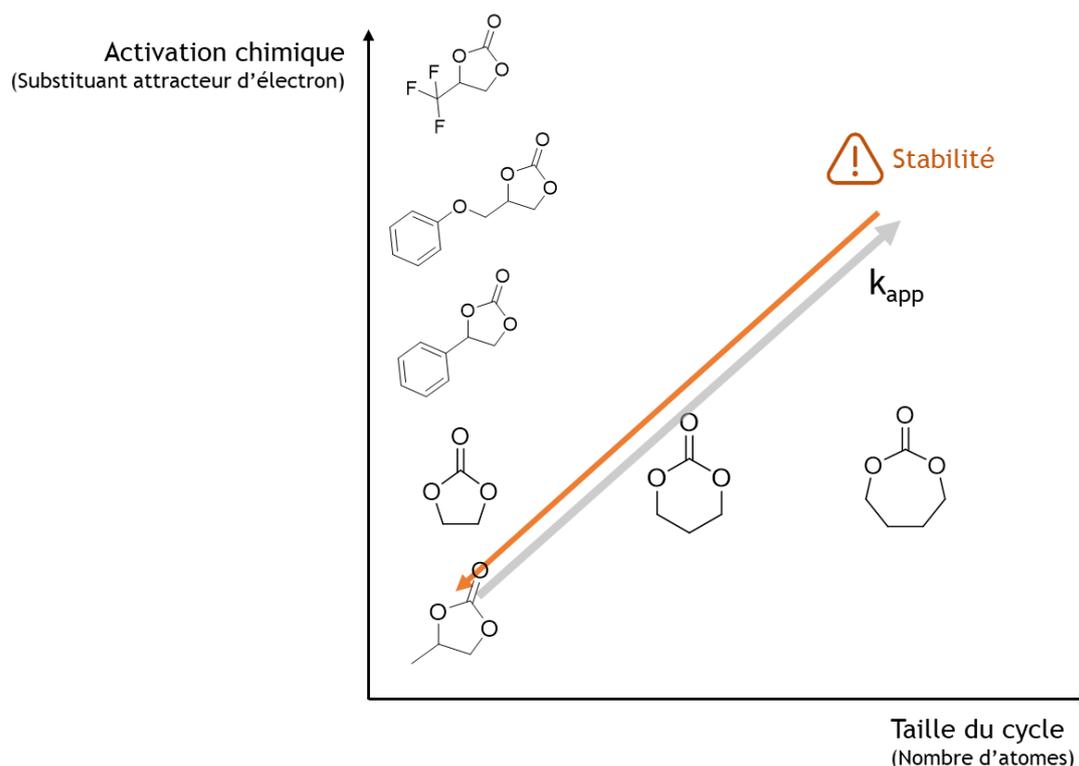


Figure 1.15 : Représentation simplifiée de la réactivité des carbonates cycliques en fonction du nombre d'atome composant le cycle et des groupes attracteurs d'électron.

3.1.2. Activation chimique des carbonates cycliques

La présence de groupes électroattracteurs en position α , β ou γ des carbonates cycliques a pour effet d'augmenter leur réactivité vis-à-vis de la réaction d'aminolyse. Cette activation chimique a été très largement étudiée durant les vingt dernières années.^{6,46,61,62,74,75} En résumé, la réactivité des carbonates cycliques est augmentée lorsque l'effet attracteur du substituant augmente. Ainsi, les CCs auront par exemple une meilleure réactivité s'ils sont activés par des groupes CF_3 , PhOCH_2 , Ph, H, Me, par ordre décroissant (Figure 1.15).⁷⁴ La gêne stérique générée par les groupes activateurs a aussi une influence sur la réactivité des CCs. Cornille *et al.*⁶² ont démontré une meilleure réactivité des CCs substitués respectivement par des groupes -éthyl-éther ($k = 0,04 \text{ L.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$) et -acétate ($k = 0,22 \text{ L.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$) par rapport à des groupes -phényl-éther ($k = 0,01 \text{ L.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$) et -benzoate ($k = 0,04 \text{ L.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$) respectivement, en présence de 1,8-diamino-3,6-oxaoctane dans le chloroforme deutéré.

Le choix de la structure chimique des CCs a donc une influence importante sur les cinétiques de polymérisation des PHUs. Choisi avec soin, le CC peut donc permettre l'accès à des PHUs à basse température ($< 80^\circ\text{C}$) en quelques heures. De même, la cinétique de la réaction d'aminolyse des CCs peut encore être améliorée en fonction de l'amine utilisée.

3.2. Réactivité des amines

La structure des amines a une influence sur les cinétiques d'aminolyse des CCs, tout comme celles de ces derniers. Leur réactivité est dépendante de leur affinité avec les CCs ou les solvants ^{47,76} mais également de leur nucléophilie.

3.2.1. Activation physique des amines

En premier lieu, les cinétiques de réaction d'aminolyse des CCs sont dépendantes de la taille des amines. Nohra *et al.* ⁷⁷ ont démontré qu'une augmentation du nombre de carbones composant la chaîne d'alkylamine conduisait à une diminution des constantes cinétiques d'aminolyse des CCs. Les auteurs expliquent ce phénomène par une augmentation de la gêne stérique mais cela peut également s'expliquer par des problèmes de compatibilité entre réactifs, réduisant les cinétiques.

3.2.2. Activation chimique des amines

La modification de la structure chimique des amines, indépendamment de leur taille, influence leur nucléophilie et par extension leur réactivité vis-à-vis de l'aminolyse des CCs. Cette dernière est premièrement dépendante de leur degré de substitution (Figure 1.16). Camara *et al.* ⁷⁸ ont détaillé ce phénomène en étudiant la réactivité d'amines primaires et secondaires vis-à-vis de plusieurs polycarbonates comportant chacun un atome d'oxygène en position β du carbonate cyclique. Les résultats montrent que les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes plus réactives que les amines secondaires en milieu de chaînes, en présence de CCs. Ces amines réagissent respectivement à des températures proches de 70°C (amines primaire), de 90°C (amines secondaires peu encombrées) et de 200°C (amines secondaires encombrées). Magliozzi *et al.* ⁴⁹ ont confirmé ces résultats en montrant une réactivité à 80°C huit fois supérieure d'une amine trifonctionnelle primaire (tris(2-aminoéthyl)amine (TAEA)) comparativement à son homologue secondaire (tris(2-(méthylamino)éthyl)amine (TMAEA)), avec des points de gels atteints respectivement en 5,5 min et 45 min en présence de dicarbonate de diglycérol.⁴⁹

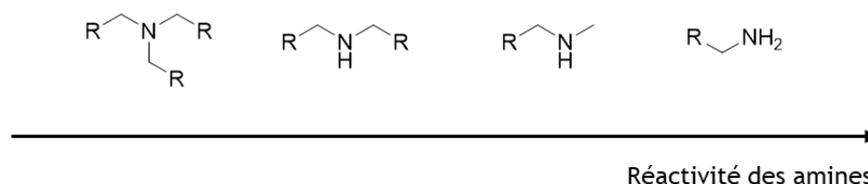


Figure 1.16 : Représentation simplifiée de la réactivité des amines exprimées en fonction de leur degré de substitution

Bien que la littérature à ce sujet soit restreinte, les cinétiques d'aminolyse des CCs sont améliorées par la nucléophilie des amines et la présence de groupes électroattracteurs en position β ou γ de l'amine (Figure 1.17), tout comme les CCs. Tomita *et al.*⁷⁹ ont démontré une meilleure réactivité de la benzylamine comparativement à l'hexylamine en présence d'un 5CC. Récemment, Quienne *et al.*⁸⁰ ont comparé la réactivité de la butylamine et de la 1-amino-2-butanol avec le carbonate d'éthylène. Les réactions réalisées à partir de la β -hydroxylamine présentent des constantes cinétiques environ dix fois plus élevées que les réactions réalisées à partir des alkylamines. Enfin, Diakoumakos *et al.*⁷⁶ ont montré que la réactivité des amines primaires est également améliorée par la présence d'amines secondaires en position γ de l'amine primaire.

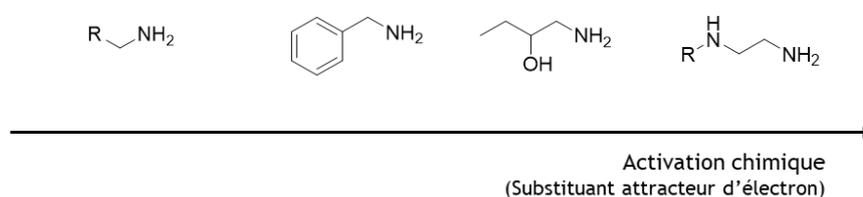


Figure 1.17 : Représentation simplifiée de la réactivité des amines en fonction de l'électro-attractivité des groupes substituants.

L'amélioration de la réactivité des CCs et des amines par modification de leur structure chimique permet la synthèse de PHUs à des températures relativement douces (< 80°C). Cependant, la structure et donc les propriétés des PHUs sont alors prédéfinies par la structure chimique des monomères. Pour des applications où des monomères donnés, et connus pour être peu réactifs, doivent être utilisés, l'emploi d'un catalyseur s'avère indispensable.

3.3. Catalyse de l'aminolyse des carbonates cycliques

Les catalyseurs sont des composés largement utilisés pour réduire les temps de réaction en abaissant les barrières énergétiques de celles-ci. Ils ont été ainsi étudiés pour pouvoir augmenter les conversions durant la synthèse des PHUs, et donc les masses molaires de ces derniers, à des températures peu élevées (< 100°C) afin d'éviter l'apparition de réactions secondaires, précédemment décrites. Les catalyseurs peuvent avoir une action à trois niveaux dans le cas de l'aminolyse des CCs. Ils peuvent rendre le carbonyle plus électrophile, l'amine plus nucléophile ou favoriser l'ouverture du carbonate cyclique par attaque nucléophile du carbonyle.⁸¹ Ces catalyseurs peuvent être des catalyseurs organiques (e.g. pyridines, guanidines, thio-urées ou acides de Brønsted), des sels (e.g. dérivés de lithium ou sels d'ammonium quaternaire) ou des catalyseurs organo-métalliques.⁶ Parmi l'ensemble des catalyseurs de la réaction d'aminolyse des carbonates cycliques décrits, les catalyseurs possédant deux sites catalytiques ont montré les meilleures activités catalytiques comme le triazabicyclodécène

(TBD) ou la phénylcyclohexyl thio-urée. Ces catalyseurs sont en effet capables d'améliorer de façon simultanée l'électrophilie du carbonyle et la nucléophilie de l'amine (Figure 1.18).

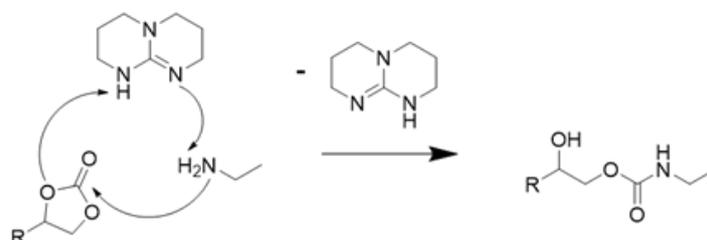


Figure 1.18 : Mécanisme simplifié de l'aminolyse d'un carbonate cyclique en présence de TBD

Ces catalyseurs peuvent néanmoins présenter cependant plusieurs défauts : leur caractère toxique est à vérifier et leur activité catalytique peut être limitée par l'augmentation du nombre de fonctions hydroxyle générés durant la polymérisation, en raison des nombreuses liaisons hydrogène que ces fonctions peuvent générer.^{35,82} Enfin, les catalyseurs ont également pour vocation de conduire à la sélectivité de la réaction qu'il catalyse et donc de diriger la réaction vers la formation d'une fonction chimique précise.

Dans ce cadre, Blain *et al.*⁸³ ont étudié les produits de réaction obtenus lors de l'aminolyse du carbonate de propylène en présence de cyclohexylamine et de divers catalyseurs. Si les auteurs ont observé une augmentation des cinétiques de son aminolyse, aucune influence ou tendance claire n'a pu être établie concernant l'impact des catalyseurs sur la régiosélectivité de cette réaction. Dans d'autres études, le TBD a néanmoins démontré pouvoir conduire à l'obtention sélective d'hydroxyuréthanes constitués à plus de 99% d'hydroxyles secondaires (OH)_{II} tout en augmentant les cinétiques de la réaction d'aminolyse de divers carbonates cycliques particuliers, à savoir tri-substitués, en présence d'amines primaires et secondaires.^{84,85} Sur plus de 18 substrats différents, les auteurs ont observé une régiospécificité en faveur de la formation d'hydroxyles secondaires, (OH)_{II} : (OH)_I = 100 : 0. De façon remarquable, ils ont également synthétisé des dicarbonates 5CC *gem*-disubstitués permettant d'envisager la synthèse de PHUs avec une structure régiorégulière. Ces résultats n'ont cependant pas été pleinement exploités pour la synthèse de PHUs présentant une microstructure régiorégulière et pour comprendre l'influence du ratio (OH)_I : (OH)_{II} sur les propriétés de ces PHUs. Le contrôle de la sélectivité de la réaction d'aminolyse des CCs et de la microstructure des PHUs sont néanmoins possibles grâce à d'autres paramètres. Il convient cependant de revenir plus en détail sur le mécanisme d'aminolyse des CCs pour mieux comprendre comment parvenir à ce contrôle de la microstructure des PHUs.

4. Contrôle de la microstructure des PHUs

L'ouverture de cycle des carbonates cycliques a été étudié par de nombreuses équipes et plusieurs hypothèses ont été formulées au sujet du mécanisme mis en jeu. Tomita *et al.*⁸⁶ proposent un mécanisme d'ouverture de cycle où un intermédiaire ionique serait formé, résultant de l'attaque nucléophile de l'amine sur le carbonyle du carbonate (Figure 1.19 (A)). La liaison carbone-oxygène serait rapidement rompue pour former les fonctions hydroxyuréthanes. D'autres mécanismes ont également été proposés en une ou plusieurs étapes *via* une série d'intermédiaires solvatés. Ces mécanismes font intervenir une seconde amine qui agirait finalement comme catalyseur de la réaction (Figure 1.19 (B)).^{61,87} Les hydroxyuréthanes finalement obtenus peuvent être composés de fonctions hydroxyle primaire (OH)_I ou secondaire (OH)_{II}. La sélectivité de l'aminolyse est dépendante de plusieurs facteurs et peut être contrôlée de diverses façons.

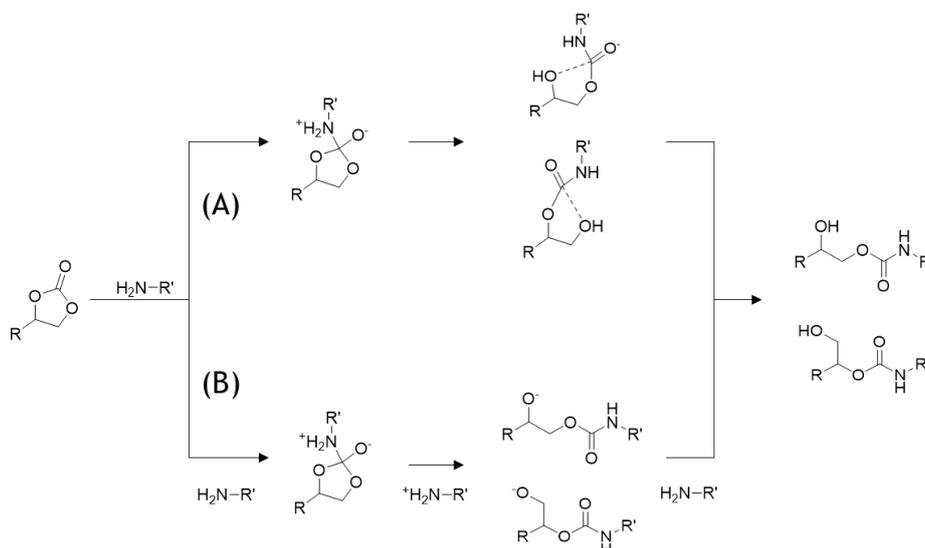


Figure 1.19 : Mécanismes proposés dans la réaction d'aminolyse de carbonates cycliques à 5 chaînons : selon (A) Tomita *et al.*⁸⁶ et (B) Garipov *et al.*⁶¹

4.1. Régiosélectivité de l'aminolyse des CCs

4.1.1. Contrôle *via* la structure des dicarbonates

Le choix de la structure des dicarbonates cycliques est une première façon d'obtenir une sélectivité de la réaction d'aminolyse des CCs. En plus d'une réactivité supérieure à celle des 5CCs, les CCs à six chaînons peuvent conduire sélectivement à la formation de (OH)_I. En effet, l'ouverture de cycle des 6CCs symétriques, c'est-à-dire dont le substituant est situé en β du carbonate, ne peuvent pas conduire à la formation de (OH)_{II} car, quelle que soit la liaison simple carbone-oxygène du carbonate rompue, un alcool primaire sera généré (Figure 1.20).^{45,54,55,62,88,89} La réaction d'aminolyse est alors régiospécifique et les composés *hydroxyuréthane* sont uniquement composés de (OH)_I.

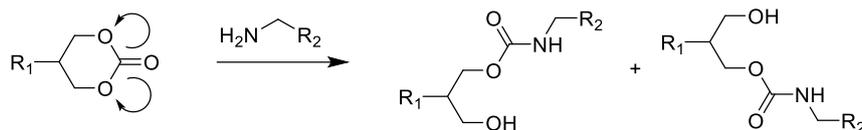


Figure 1.20 : Formation d'hydroxyuréthanes énantiomères uniquement constitués de (OH)_I à partir d'un GCC symétrique.

Les carbonates cycliques non symétriques ne présentent pas cette spécificité *a priori*. En présence d'alcools et de catalyseurs tel le TBD, la régiosélectivité de la réaction d'ouverture de cycle des carbonates cycliques à 6 chaînons non symétriques a pu être démontrée⁹⁰⁻⁹² mais pas pour la réaction d'aminolyse de ces mêmes carbonates (GCCs). Les modélisations réalisées par Garipov *et al.*^{61,87} montrent qu'une majorité de (OH)_{II} est obtenue pour les carbonates cycliques à 5 chaînons (5CCs) comme il a pu être confirmé. Les hydroxyuréthanes ainsi formés contiennent une quantité majoritaire de (OH)_{II} aux alentours de 66%, pour 33% environ de (OH)_I.⁷⁹ Lors de l'étude sur des réactions modèles, Steblyanko *et al.*⁹³ ont effectué des modélisations afin de confirmer la prédominance des hydroxyles secondaires (Figure 1.21). Les calculs effectués confirment que la forme secondaire (OH)_{II} est enthalpiquement plus stable de 1,67 kcal.mol⁻¹ que la forme primaire ($\Delta H_{f(OH)_I} = -8,10$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta H_{f(OH)_{II}} = -9,77$ kcal.mol⁻¹).

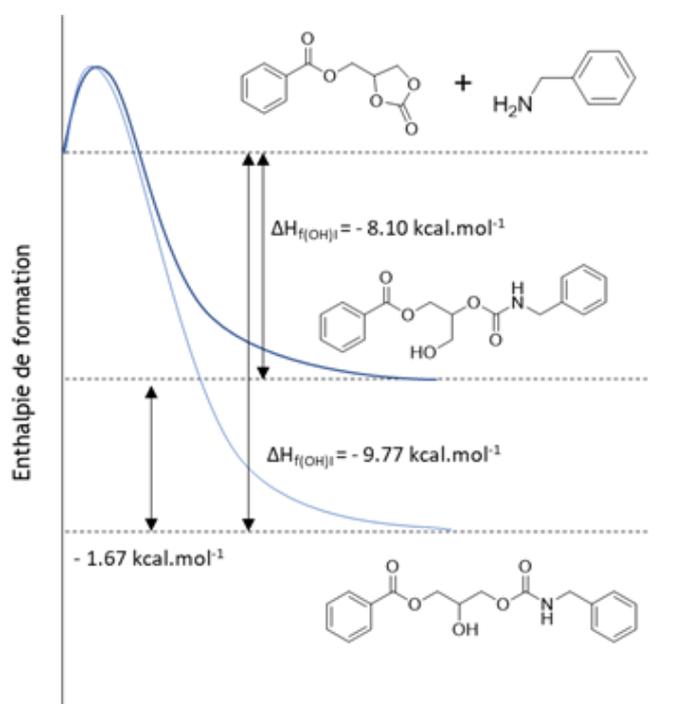
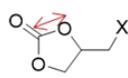
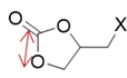
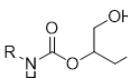
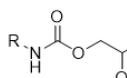


Figure 1.21 : Profil d'énergie de la réaction entre un carbonate cyclique substitué et la benzylamine, déterminé par modélisation et adapté de Steblyanko *et al.*⁹³

Ce phénomène est à relier aux différentes longueurs des liaisons simples C-O du cycle carbonate et des énergies de liaison associées.^{46,74,94} La liaison C-O la plus proche du substituant est plus longue de quelques centièmes d'Angström que la deuxième liaison C-O (Tableau 1.1), son énergie étant inférieure, elle se rompt préférentiellement pour conduire à la formation d'alcools secondaires.

Tableau 1.1: Longueur des liaisons C-O des carbonates cycliques et enthalpies de formation des hydroxyuréthanes correspondants.

-R	-X	Longueur de chaîne (Å)	Longueur de chaîne (Å)	$\Delta H_{f(OH)I}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H_{f(OH)II}$ (kJ.mol ⁻¹)	
						
-CH ₂ CH ₃	-CH ₃	1.358	1.361	-14.91	-36.33	46
-CH ₂ CH ₃	-OMe	1.358	1.363	-27.36	-55.90	46
-CH ₂ CH ₃	-OC(O)Me	1.361	1.363	-57.96	-62.83	46
	-OPh	1.367	1.365			74
-CH ₂ Ph	-OC(O)Ph			-8.10	-9.77	93

La différence d'énergie des deux liaisons simples C-O des carbonates cycliques est également impactée par le pouvoir électroattracteur du substituant du cycle carbonate. Le substituant du carbonate cyclique et en particulier son électro-attractivité a ainsi une influence sur la sélectivité de la réaction d'aminolyse au profit des structures (OH)_{II}. Le groupe de Endo a démontré que l'aminolyse des 5CCs pouvait être régiosélective lorsque les carbonates cycliques étaient activés par des groupes très fortement électroattracteurs (Figure 1.22).^{74,93,95,96} Dans l'étude menée par Iwasaki *et al.*,⁹⁶ les auteurs ont étudié la régiosélectivité de l'aminolyse de carbonates 5CCs activés en position β par des groupements phényle avec différents para-substituants (X). Pour X = H ou CH₃, le ratio (OH)_{II} : (OH)_I est égal à 55 : 45 environ. Ce même ratio s'élève à 77 : 23 dans le cas de X = NO₂, *i.e.* un groupement fortement électroattracteur. L'ouverture des carbonates cycliques est dictée par l'acidité des fonctions hydroxyle générées or celle-ci diminue lorsque la distance entre les fonctions hydroxyle et les groupes électroattracteurs augmente. Les (OH)_{II} sont plus proches (en 'nombre d'atome') des groupes électroattracteurs comparativement aux (OH)_I et sont donc générées préférentiellement. Pour illustrer ces propos, Ochiai *et al.*⁹⁵ et Tomita *et al.*⁷⁴ ont démontré le caractère régiospécifique (à 100 %) de l'aminolyse de 5CCs substitués respectivement par un atome de chlore et un groupement méthyl-fluoré au profit des (OH)_{II}, le chlore et le fluor étant parmi les atomes les plus électroattracteurs.

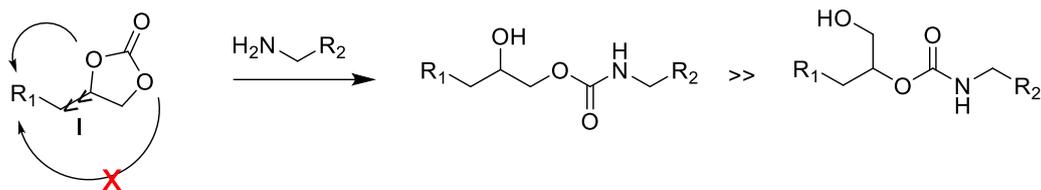


Figure 1.22 : Formation préférentielle d'hydroxyuréthanes constitués de (OH)_{II} grâce à la forte électro-attractivité (I) du substituant R₁.

4.1.2. Autres paramètres influençant sur la régiosélectivité de l'aminolyse des CCs

Les énergies de formation des hydroxyuréthanes constitués de (OH)_I et de (OH)_{II} sont différentes mais les conditions de réaction peuvent modifier cette différence d'énergie et ainsi influencer la régiosélectivité de la réaction d'aminolyse des CCs. Les catalyseurs ont en partie pour vocation d'influer sur ces niveaux d'énergie. La régiosélectivité de la réaction d'aminolyse peut cependant être impactée par d'autres paramètres.

Tomita and co^{68,74,94} ont ainsi démontré que le ratio (OH)_I : (OH)_{II} était indépendant de la température de réaction d'aminolyse des CCs mais qu'il dépendait de la nature du solvant utilisé durant l'aminolyse et de la structure de l'amine. Un solvant polaire tel que le DMSO favorise la formation de (OH)_I par rapport à un solvant comme le toluène à hauteur de 6 % environ. De même, une amine aliphatique tel que l'hexylamine conduit à la formation de 8 % de plus d'hydroxyuréthanes constitués de (OH)_{II} par rapport à la benzylamine. L'influence de la structure des amines sur la sélectivité de la réaction d'aminolyse des CCs a été confirmée et expliquée par Nohra *et al.*⁷⁷ En parallèle de la diminution de la réactivité des amines précédemment discutée, les auteurs démontrent que la quantité de (OH)_I augmente également lorsque la longueur de la chaîne aliphatique des amines augmente.

En résumé, les paramètres tels que le solvant ou la nature de l'amine ont une influence relativement réduite sur la régiosélectivité de l'aminolyse des CCs, contrairement à la structure des CCs (6CCs et groupe électro-attracteur). La sélectivité de la réaction d'aminolyse des CCs est toujours un sujet d'étude des carbonates cycliques. Elle est encore mal contrôlée mais permettrait cependant de synthétiser des PHUs de structures contrôlées et présentant des propriétés originales.

4.2. Influence de la microstructure des PHUs sur leurs propriétés

L'étude de l'influence de la microstructure des PHUs sur leurs propriétés n'est pas très développée. Néanmoins quelques études discutent de l'influence de cette microstructuration sur les PHUs.

4.2.1. Impact de la stéréochimie des CCs sur les propriétés des PHUs

Récemment, l'isomérisation des CCs a révélé avoir un impact sur les propriétés thermiques des PHUs. Magliozzi *et al.*⁴⁸ ont montré que la diastéréoisomérisation du dicarbonate de diglycérol (DGDC) pouvait impacter les températures de transition vitreuse des PHUs, sans modification de la valeur des constantes cinétiques de la réaction d'aminolyse. L'étude s'est intéressée à la polyaddition de deux formes cristallines de DGDC associées à deux couples d'isomères (R,R-S,S) et (S,R-R,S) en présence de diamines aliphatiques telles que la 1,6-diaminohexane (6DA) ou la 1,10-diaminodécane (10DA) (Figure 1.23). Les T_g , mesurées en DSC, des polymères issus du couple d'énantiomère (R,R-S,S) sont plus élevées (de 20% dans le cas de la 6DA et 40% dans le cas de la 10DA) pour des ratios $OH_I : OH_{II}$ identiques ($OH_I : OH_{II} \sim 30 : 70$). L'influence des centres chiraux répartie le long des chaînes de PHUs est une explication de ces observations. En effet, l'enchaînement de ces centres chiraux, en d'autres termes la tacticité, peut modifier la conformation des chaînes et influencer leurs propriétés physico-chimiques et thermiques.

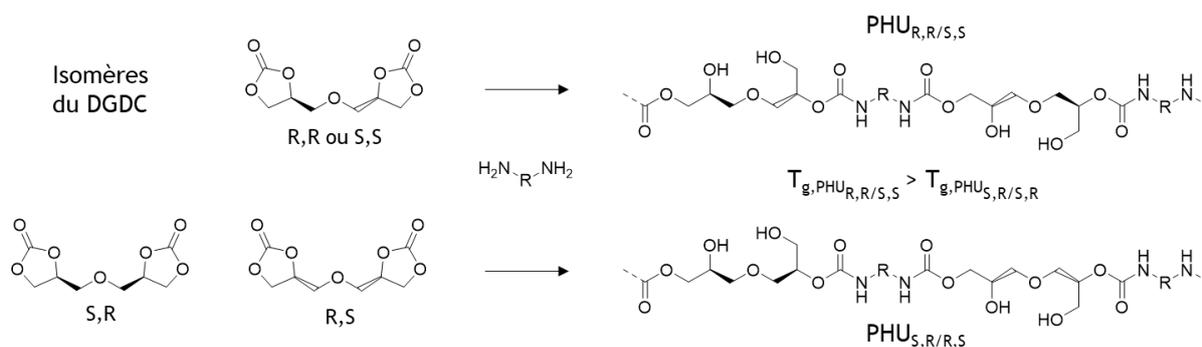


Figure 1.23 : Structures des isomères du DGDC et des PHUs obtenus, adaptées de Magliozzi *et al.*⁴⁸

Si ce phénomène est très bien connu pour les polymères obtenus par polymérisation en chaîne, il est beaucoup moins documenté pour les polymères obtenus par polymérisation par étapes. Plusieurs études ont cependant démontré l'influence de la stéréoisomérisation de certains diols utilisés pour la synthèse de polyuréthanes conventionnels, en particulier les dianhydrohexitols issus du sorbitol qui existent sous forme de trois stéréoisomères : (i) l'isosorbide, (ii) l'isoidide et (iii) l'isomanide.^{97,98}

Les résultats obtenus par Magliozzi *et al.* restent à confirmer par d'autres études pour déterminer l'impact de l'isomérisation sur les propriétés des PHUs comme les propriétés mécaniques notamment.

4.2.2. Synthèse séquentielle de PHUs

Les polymères à séquences contrôlées sont définis par Lutz *et al.*⁹⁹ comme des « macromolécules dans lesquelles les unités monomères, de nature chimique différente, sont agencées de manière ordonnée ». Ces polymérisations permettent d'obtenir des polymères présentant des propriétés très bien définies. Inspirés des protéines comme l'ADN, ces polymères sont particulièrement étudiés depuis une dizaine d'année car ils peuvent permettre le stockage d'une grande quantité de données. Leur stabilité dans le temps et leur stockage à des températures modérées permettent également de résoudre les problématiques de coût énergétique engendré par les gourmands serveurs informatiques pour stocker la même quantité de données.

Le premier article décrivant la synthèse séquentielle de PHUs, sans pour autant y faire référence, a été publié en 2011. De façon élégante, He *et al.*⁷¹ ont élaboré des PHUs à partir d'un bis-cyclo-carbonate comportant un 5CC et un 6CC. Comme nous l'avons décrit précédemment, une grande différence de réactivité existe entre les 5CCs et les 6CCs. La formation d'un tel dicarbonate cyclique permet, lors de l'ajout de 0,5 équivalent de diamine, de créer un nouveau dicarbonate composé de deux cycles 5CCs, les 6CCs réagissant en priorité avec la diamine (Figure 1.24). Un second ajout de 0,5 équivalent de diamines, permet d'obtenir, après polymérisation, un polymère à la structure de type $-CA_1CA_2-$ (C = carbonate cyclique et A = diamine).

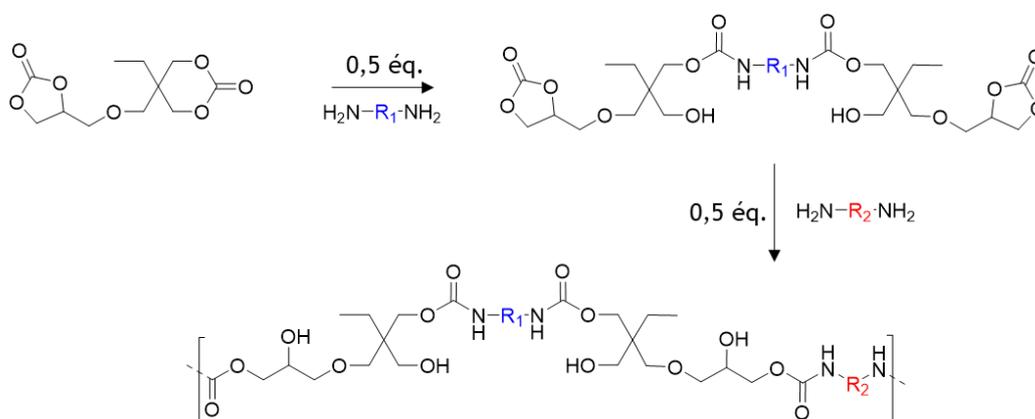


Figure 1.24 : Polymérisation séquentielle à partir d'un dicarbonate cyclique 5CC et 6CC, adaptée de He *et al.*⁷¹

Plus récemment, le premier article faisant explicitement référence à des PHUs à séquences contrôlées a été publié par Ousaka et Endo.⁵⁴ Les auteurs ont synthétisé un dicarbonate particulier, à 6 chaînons, à partir du penta-érythritol. Les études cinétiques réalisées sur ce spiro-carbonate symétrique ont montré que l'ouverture des cycles se déroulait en deux étapes (Figure 1.25). Un premier des deux cycles réagit rapidement avec une amine ($k_1 = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) alors que le deuxième cycle, quant à lui, réagit bien plus lentement avec une seconde amine ($k_2 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette différence de

réactivité, de l'ordre de 100, s'explique par le changement d'environnement chimique du deuxième CC (Figure 1.25). En effet, comme décrit précédemment, l'environnement chimique peut activer les CCs. Dans le cas présent, le premier carbonate cyclique est fortement activé par la présence du deuxième. Lors de la deuxième ouverture de cycle, le second cycle n'est activé que par un alcool primaire en β et l'uréthane en γ . L'électro-attractivité de ces fonctions ne permet pas d'activer aussi fortement le 6CC qu'un carbonate et explique cette différence de réactivité. Des PHUs ont été synthétisés à partir de trois amines en utilisant une procédure en deux étapes (0,5 éq. de diamine A_1 + 0,5 éq. de diamine A_2). Les caractérisations des PHUs par RMN ^1H ont permis de montrer la parfaite insertion alternée des diamines. Malheureusement, la régularité de la structure de ces PHUs n'a pas démontré avoir un impact sur leurs propriétés. En effet, les températures de transition vitreuse ne sont pas modifiées, comparativement à des PHUs à la structure aléatoire obtenue à partir du même spiro-carbonate et des mêmes diamines.

La microstructure des PHUs peut principalement être contrôlée par la structure des carbonates,

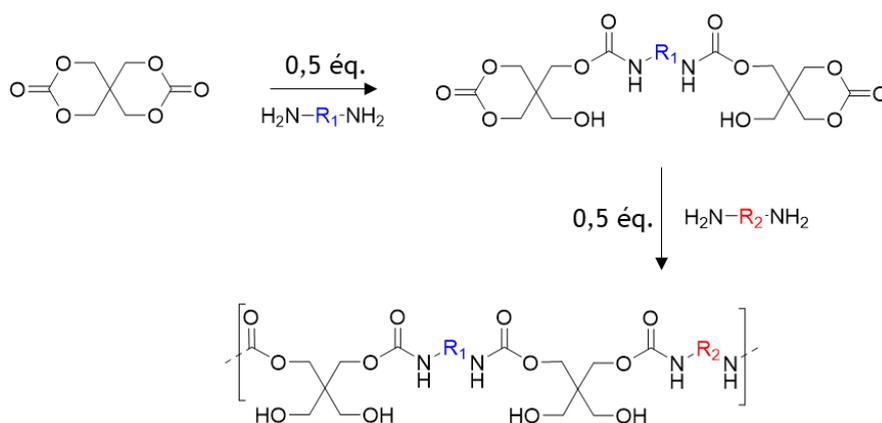


Figure 1.25 : Polymérisation séquentielle à partir du dicarbonate de penta-érythritol, décrite par Ousaka et Endo.⁵⁴

comme la taille du cycle ou l'électro-attractivité des substituants, mais également, et plus faiblement, par la structure des amines et par quelques paramètres extérieurs comme les solvants. Couplée à l'amélioration de la cinétique de la réaction d'aminolyse précédemment décrite, cette microstructuration peut conduire à la synthèse de PHUs aux propriétés bien définies dans des temps de polymérisation relativement courts (quelques heures). Un dernier point n'a cependant pas encore été étudié. Il s'agit de l'origine et de la naturalité des CCs et des amines.

5. Recherche de monomères biosourcés et activés chimiquement

Le nombre de CCs ou d'amines pouvant être issus de bioressources est très élevée car il existe de multiples voies de synthèse de ces monomères. Un tour d'horizon des différents monomères biosourcés et accessibles facilement est présenté ci-après.

5.1. Origine et synthèse des monomères biosourcés

5.1.1. Amines biosourcées

L'une des limitations de la synthèse de PHUs biosourcés à l'échelle industrielle réside dans la disponibilité des amines biosourcées. De nombreuses amines sont produites par les organismes vivants et sont présentes dans la nature.¹⁴ On peut citer la 1,4-diaminobutane (putrescine) et ses dérivés (musculamine, spermine, thermospermine ...) ¹⁰⁰ mais également la L-lysine issue du L-aspartate et pouvant conduire à l'obtention de nombreuses diamines telles que le 1,5-diaminopentane (cadavérine) ou l'homoarginine (Figure 1.26).¹⁰¹ Malheureusement, la plupart de ces molécules ne sont pas disponibles à l'échelle industrielle afin de pouvoir envisager une production de masse. Le chitosane peut également être cité mais sa structure et ses propriétés en font un matériau à part. Il s'agit en effet d'un polysaccharide pluri-amines de la famille des glycosaminoglycanes (Figure 1.26). Après sa dépolymérisation, des dimères peuvent être obtenus mais leur disponibilité reste limitée pour la production de PHUs.^{102,103}

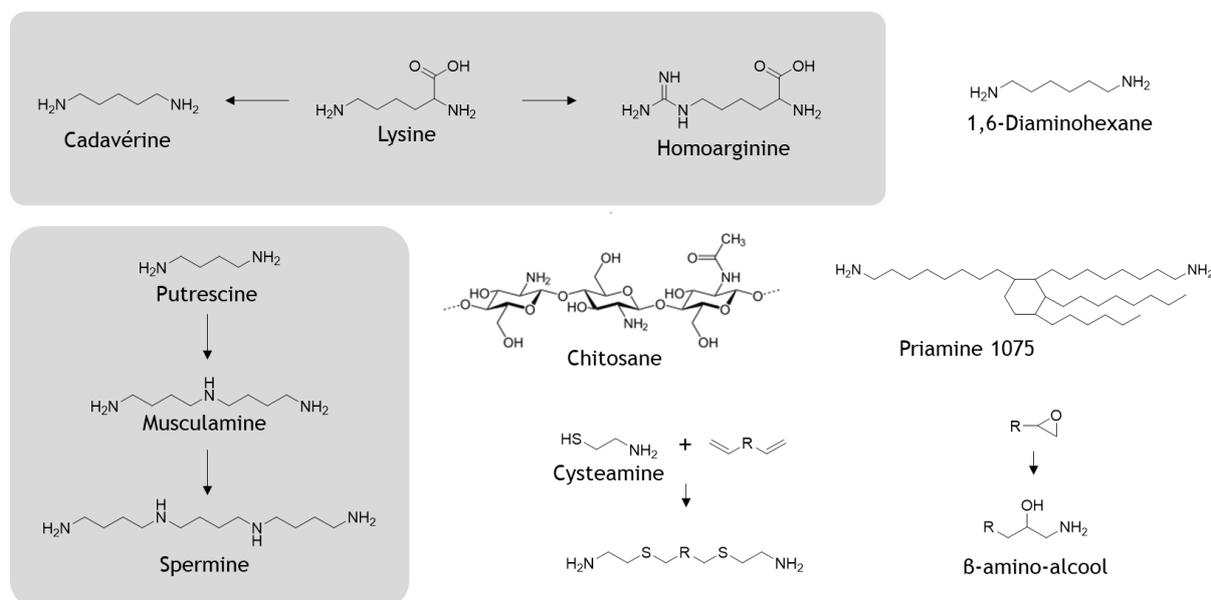


Figure 1.26 : Exemple de structures de polyamines biosourcées.

Des revues récentes recensent les différentes voies de synthèse des amines biosourcées.^{6,104,105} Les amines peuvent être générées par divers procédés à partir de bioressources mais elles sont le plus souvent issues de la réaction entre un acide et l'ammoniaque (Figure 1.27).

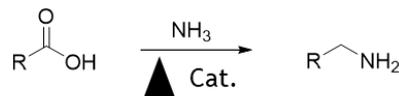


Figure 1.27 : Synthèse d'amine à partir d'acide carboxylique et d'ammoniaque, à température élevée et en présence d'un catalyseur

Bien que les amines soient largement utilisées pour la synthèse de polymères comme les polyamides, seulement quelques-unes sont disponibles commercialement comme par exemple la 1,4-diaminobutane (BASF), la 1,5-diaminopentane (BAYER, Covestro, Mitsubishi Chemical) ou la 1,10-decanediamine (Evonik) (Figure 1.26).¹⁰⁶ Parmi les diamines entièrement biosourcées, on peut citer la diamine issue d'acide gras (et donc d'huiles végétales) commercialisée par la société CRODA sous la marque Priamine™ (Figure 1.26). La diamine 1,6-diaminohexane (6DA) (Figure 1.26), utilisée massivement pour la synthèse de polyamide 6,6, peut également être synthétisée à partir de l'hydroxyméthylfurfural (puis du 1,6-hexanediol), de l'acide glutamique ou de l'acide adipique.¹⁰⁵

D'autres voies de synthèse peuvent conduire à l'obtention de pluri-amines particulières. Les époxydes conduisent à l'obtention de β-amino-alcools par fixation de l'ammoniaque sur ceux-ci (Figure 1.26).¹⁰⁷ La réaction thiol-ène, entre amino-thiols, comme la cysteamine, et des dérivés biosourcés comportant des insaturations terminales peut également être une voie d'accès aux amines (Figure 1.26).^{108,109}

5.1.2. Polycarbonates cycliques biosourcés

Les carbonates sont plus rarement disponibles à l'état naturel. Une revue de Zhang *et al.*¹¹⁰ en décrit quelques-uns. Il s'agit principalement de monocarbonates issus de plantes (carbonates terpenoïdes), générés par des bactéries ou produits par des champignons (Figure 1.28). Ces carbonates cycliques peuvent être des 5CCs ou des 6CCs mais également des macrocycles.

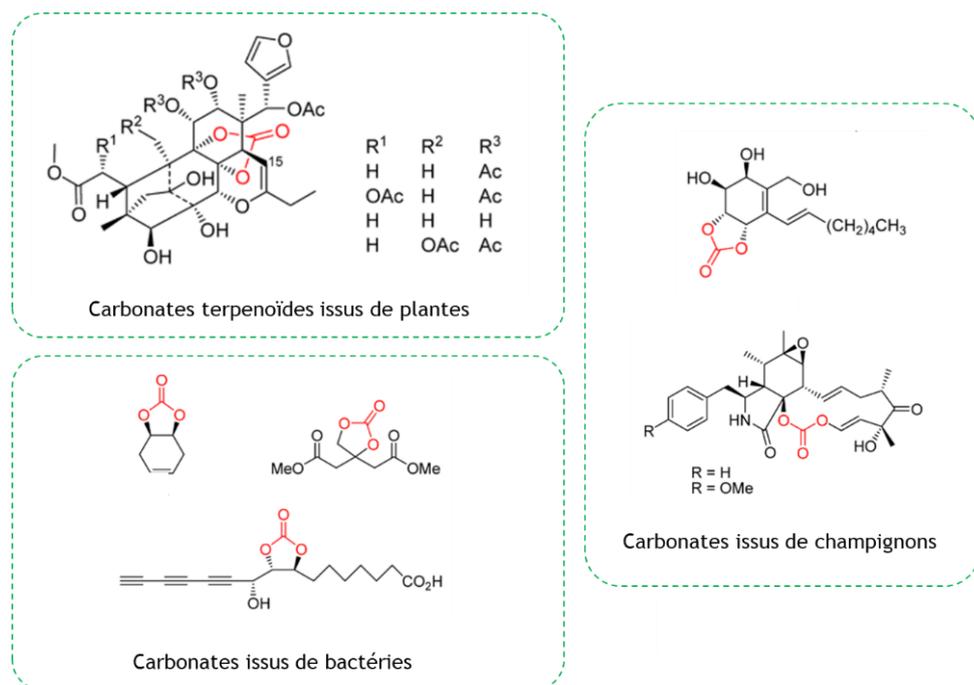


Figure 1.28 : Structures de carbonates cycliques naturellement produits, adaptées de la revue de Zhang *et al.*¹¹⁰

A l'instar des amines, les polycarbonates cycliques biosourcés ne sont disponibles commercialement qu'à de rares exceptions. Certains présentés sur la Figure 1.29 sont commercialisés par l'entreprise *Specific Polymers*.

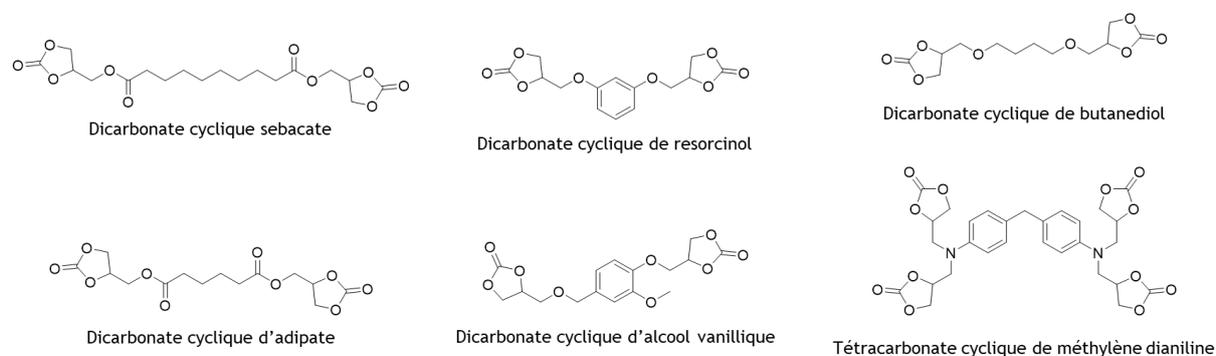


Figure 1.29 : Structures de quelques polycarbonates cycliques biosourcés, commercialisés par la société *Specific Polymers*.

Récemment, Wang *et al.*¹¹¹ ont cherché à référencer les molécules biosourcées susceptibles de conduire à des carbonates cycliques pour la synthèse des PHUs. Le programme informatique développé par l'équipe de recherche a permis de cibler près de 40 000 molécules CCs potentielles, après une ou deux étapes de synthèse et ce, à partir de 15 molécules biosourcées. De nombreuses voies de synthèse de carbonates cycliques ont de plus été développées et très bien décrites par différentes équipes de recherches, dont les principales sont rappelées ci-après.

1.1.1. Dérivatisation des dérivés d'acides.

Une première famille de carbonates cycliques peut être synthétisée à partir des acides carboxyliques ou de leurs dérivés et le carbonate de glycérol (GC) (Figure 1.30) conduisant à la formation de dicarbonates cycliques *activés ester*.



Figure 1.30 : Synthèse des dicarbonates cycliques *activés ester* à partir d'un diacide et du carbonate de glycérol.

Cette voie d'obtention des dicarbonates cycliques a du sens sur un plan de la chimie verte car les diacides et le carbonate de glycérol sont biosourcés et disponibles commercialement. Parmi les diacides les plus courants, on peut citer les diacides succinique, sébacique ou furanique mais également les monoacides dérivés d'acides gras tels que l'acide stéarique.¹¹² Le carbonate de glycérol est, quant à lui, considéré comme un solvant « vert ».¹¹³ De Caro *et al.*¹¹³ ont référencé les différentes voies de synthèse qui conduisent à son obtention, en ayant un regard critique pour définir les plus viables économiquement et industriellement. Les principales voies de synthèse du GC consistent à cycliser le glycérol par réaction avec du dioxyde de carbone ou des urées ou encore des carbonates organiques tel que le carbonate de diméthyle (DMC) (Figure 1.31).^{113,114} Si des entreprises comme Huntsman produisent du carbonate de glycérol biosourcé à 84 %, ¹¹⁵ à notre connaissance, les différents fournisseurs ne commercialisent pas de carbonate de glycérol entièrement biosourcé.

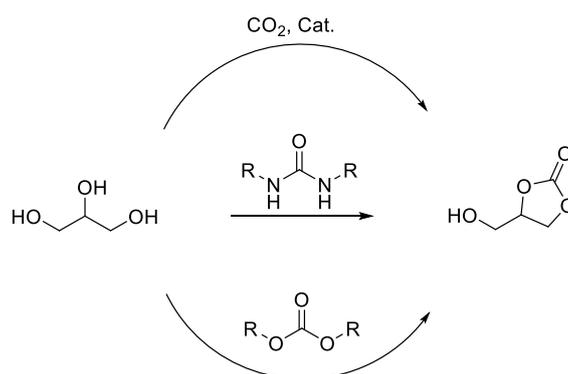


Figure 1.31 : Principales voies de synthèse du carbonate de glycérol à partir du glycérol.

Plus précisément, les polycarbonates cycliques *activés ester* sont obtenus par la dérivation d'acides par réaction avec le carbonate de glycérol.¹¹⁶⁻¹¹⁹ Cette voie de synthèse, bien qu'ayant de bons rendements (>80%), fait intervenir du dichlorométhane (solvant), de la 4-diméthylaminopyridine

(catalyseur) et du N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (agent couplant). L'utilisation de ces réactifs peut freiner l'industrialisation et la production de ces carbonates cycliques car ces derniers ne sont pas en accord avec les principes de la chimie verte.⁶⁵

Les acides peuvent être substitués par leurs dérivés, les chlorures d'acyle, pour réagir avec le carbonate de glycérol.^{47,50,62,120-125} Cette voie de synthèse, présentant des rendements élevés (> 90%) et demandant peu d'énergie ($T \approx 20^\circ\text{C}$ et $t \approx 2\text{h}$), fait néanmoins intervenir l'utilisation de chlorures, composés corrosifs et de la triéthylamine, afin de capter le chlorure d'hydrogène produit par la réaction, un gaz corrosif et toxique pour l'Homme. Cette synthèse présente donc également des limitations sur un plan environnemental.

A l'heure actuelle, la synthèse de CCs *activés ester* a plusieurs limitations afin de produire des polymères entièrement biosourcés. D'une part, le carbonate de glycérol n'est pas entièrement biosourcé et, d'autre part, le procédé de dérivation des dérivés d'acides nécessite d'être optimisé afin de limiter l'utilisation de solvants ou de réactifs toxiques et ainsi de mieux respecter les principes de la chimie verte.⁶⁵

1.1.2. Carbonatation des époxydes

La deuxième voie de synthèse des CCs biosourcés largement décrite dans la littérature est la carbonatation des époxydes en utilisant le CO_2 comme réactif (Figure 1.32).^{6,16,52,67,79,93,119,126-148} Cette voie de synthèse est particulièrement intéressante car elle permet de valoriser le dioxyde de carbone. Le CO_2 est généralement fixé sur les époxydes par un procédé catalysé à haute température et haute pression.

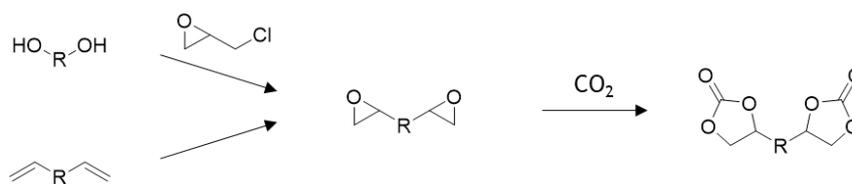


Figure 1.32 : Synthèse des dicarbonates cycliques à partir de diépoxydes et de dioxyde de carbone.

Les époxydes sont générés selon deux voies principales. La première consiste à faire réagir les fonctions alcool avec l'épichlorhydrine.^{126,134,144,149} Malgré la grande disponibilité de polyols naturels et biosourcés, cette voie de synthèse est difficilement transposable à la production verte de CCs et de PHUs biosourcés en raison de la toxicité de l'épichlorhydrine, composé classé CMR. Les insaturations peuvent également être époxydées. Cette voie de synthèse nécessite l'utilisation d'un agent oxydant, généralement l'acide meta-chloroperoxybenzoïque (m-CPBA),¹⁴⁵ ou de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), conduisant à la formation d'acide peroxycarboxylique pouvant réagir avec les alcènes pour obtenir

des époxydes.¹⁵⁰ A ce titre, les triglycérides (huiles végétales) et les acides gras sont des substrats d'intérêt^{151,152} car ils possèdent un nombre variable d'insaturations (entre 1 et 3), pouvant ainsi conduire à la formation de thermoplastiques ou de thermodurcissables, et sont disponibles à grande échelle.^{117,153-157}

1.1.3. Cyclisation des diols

Une autre voie de synthèse permettant l'accès à des carbonates cycliques fait appel à la cyclisation de diols (Figure 1.33), majoritairement 1,2 (pour des dicarbonates cycliques à 5 chaînons) mais aussi 1,3 (pour des dicarbonates cycliques à 6 chaînons).⁶

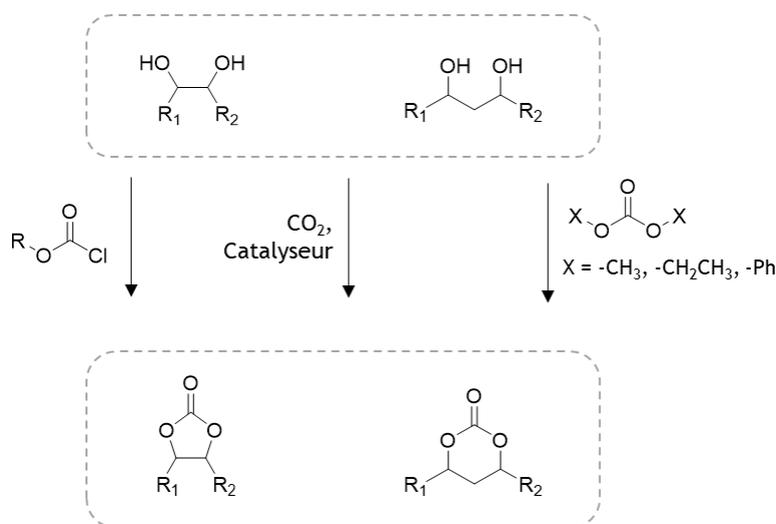


Figure 1.33 : Voies de cyclisation des diols 1,2 et 1,3.

Ces synthèses peuvent faire intervenir l'utilisation de dérivés du phosgène, non désirables ici, ou nécessitent le passage par des intermédiaires époxydés, décrits précédemment. La carbonatation des diols par le CO₂ est également possible mais les principaux agents de carbonatation sont les carbonates de diméthyle, de diéthyle ou de diphényle.^{158,159} Ces cyclisations nécessitent l'utilisation de catalyseurs (bases organiques, oxydes métalliques, enzymes,...) et présentent des rendements variables entre 40 % et 90 %.

5.2. Les polycarbonates vicinaux

Parmi l'ensemble des carbonates cycliques décrits dans la littérature ou synthétisables, une famille particulière a été très peu étudiée mais présente les caractéristiques requises pour la synthèse de PHUs biosourcés dans des conditions douces et présentant une microstructure contrôlée : les polycarbonates vicinaux. Ces derniers sont constitués de carbonates cycliques simplement liés par une liaison carbone-carbone (Figure 1.34).

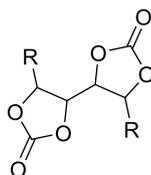


Figure 1.34 : Structure générale d'un dicarbonate vicinal.

5.2.1. Origine et synthèses des polycarbonates vicinaux

Les carbonates cycliques vicinaux peuvent être synthétisés à partir de composés biosourcés disponibles à l'échelle industrielle. Ainsi, l'érythritol peut conduire à l'obtention d'un dicarbonate : le dicarbonate d'érythritol (EDC). Le sorbitol, le mannitol et le dulcitol peuvent, quant à eux, conduire à la synthèse de tricarbonates, respectivement notés STC, MTC et DTC.

1.1.4. Dicarbonates vicinaux

L'érythritol est un sucre composé d'une chaîne linéaire de quatre carbones, comportant chacun un alcool. Découvert en 1852, il est depuis largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme édulcorant, substituant du « sucre » et non calorifique.¹⁶⁰ Cette molécule est naturellement présente dans de nombreux fruits, légumes et aliments fermentés. Industriellement, l'érythritol est produit par fermentation du dextrose ou du sucrose en présence de levure. L'origine de la nomenclature de l'érythritol provient du terme érythro par opposition à thréo. Ces termes font référence à la disposition de deux diastéréoisomères qui, en projection de Fischer, ont leurs substituants identiques du même côté (érythro) ou de chaque côté (thréo) du plan. Ainsi, le thréitol est le diastéréoisomère de l'érythritol. Bien que présent naturellement dans des champignons, il n'est pas utilisé à grande échelle.

Le dicarbonate d'érythritol (EDC) est, quant à lui, référencé pour la première fois dans un brevet américain déposé en 1960.¹⁶¹ Cependant, l'EDC n'est pas synthétisé à partir d'érythritol, mais par carbonatation du 1,4-dichlorobutane-2,3-diol en présence d'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) (Figure 1.35.1). Quelques années plus tard, Meyer décrit la synthèse du dicarbonate de thréitol (TDC) et de l'EDC à partir du DL-diépoxybutane et du méso-diépoxybutane, en présence de bromure de tétraéthylammonium (TEA) et de CO_2 (Figure 1.35.2).¹⁶² Très récemment, Benedito *et al.*¹⁶³ ont également décrit la synthèse de l'EDC par carbonatation du diépoxybutane en présence de CO_2 *via* une catalyse type MOF (Metal-Organic Framework).

La synthèse du dicarbonate d'érythritol a été récemment décrite, en vue de synthétiser des PHUs. Tomczyk *et al.*¹⁶⁴ ont synthétisé l'EDC à partir de l'érythritol par réaction avec le carbonate de diméthyle (DMC) à 70°C en présence de carbonate de potassium (K_2CO_3) (Figure 1.35.3). Le rendement

de cette synthèse est néanmoins très faible (5%). Roth *et al.*¹⁶⁵ ont synthétisé l'EDC à partir d'érythritol et de 1,1'-carbonyldiimidazole, en présence d'hydroxyde de potassium (KOH) dans le THF à 60°C (16h) (Figure 1.35.4). Le rendement de cette synthèse est relativement élevé (87 %). Schmidt *et al.*⁶⁶ ont réalisé la synthèse de l'EDC en solvant (DMSO) en présence d'acétate de zinc, par cyclisation de l'érythritol par le carbonate de diphenyle (Figure 1.35.5). Les rendements sont élevés et compris entre 80% et 90%. Li *et al.*¹⁶⁶ ont synthétisé l'EDC par un procédé de carboxylation/hydratation de l'érythritol en présence de CO₂, de dioxyde de césium (CeO₂) et de 2-Cyanopyridine (Figure 1.35.6). Enfin, quelques brevets récents¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ et un article de Zhou *et al.*¹⁷¹ décrivent la synthèse de différents carbonates cycliques, donc l'EDC, à partir de polyols et d'alcool propargylique (Figure 1.35.7).

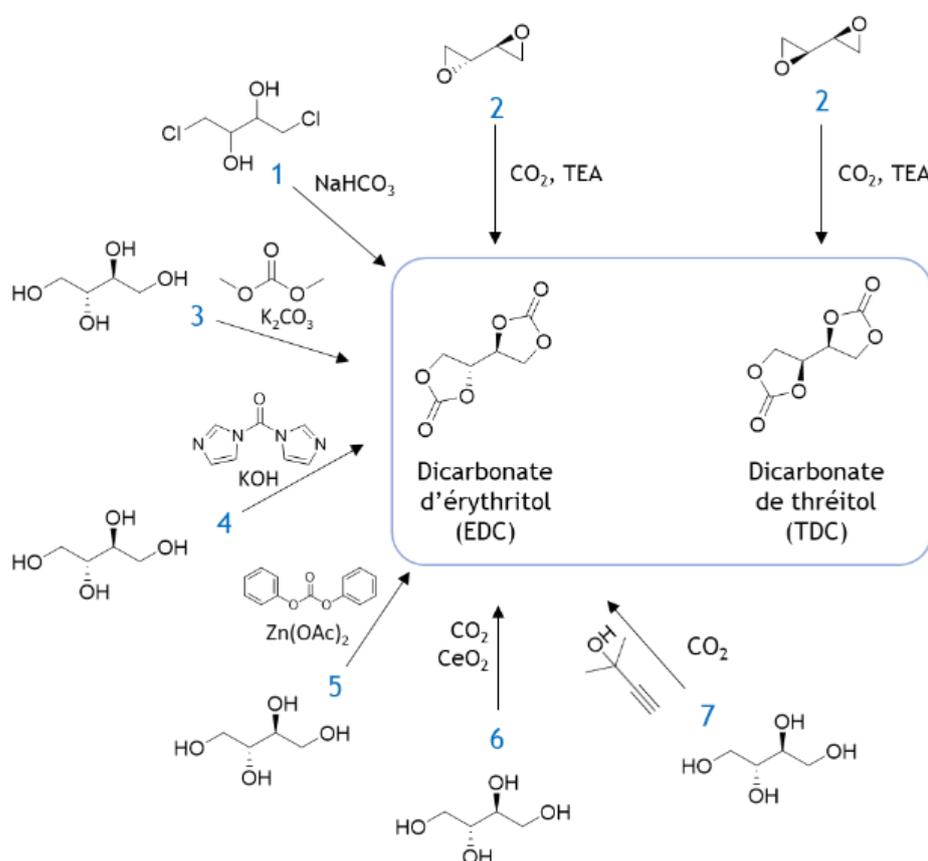


Figure 1.35 : Voies de synthèse du dicarbonate d'érythritol (EDC) et du dicarbonate de thréitol (TDC)

Les synthèses de l'EDC et du TDC présentées ci-dessus font appel à des réactifs plutôt toxiques et ne respectent généralement pas les principes de la chimie verte.⁶⁵ Récemment, Dannecker et Meier¹⁵⁸ ont publié une voie de synthèse efficace et respectueuse de ces principes, qui paraît facilement transposable à l'échelle industrielle (Figure 1.36). L'érythritol est rapidement (40 min) solubilisé et cyclisé par le DMC à 60°C en présence d'un catalyseur, le TBD. L'utilisation de solvant et de catalyseur ne pose *a priori* pas de problème puisque les auteurs démontrent la possibilité de réaliser plusieurs

cycles de synthèse de l'EDC. De plus, la purification de l'EDC est aisée, ne faisant intervenir qu'un lavage à l'eau après filtration du milieu réactionnel. Le DMC est considéré comme un solvant vert mais il n'est commercialement pas d'origine renouvelable. Il existe cependant des voies de synthèse « vertes », à partir de composés biosourcés, pour produire ce solvant.¹⁷² Ainsi, il est possible de produire de l'EDC 100 % biosourcé et de manière efficiente.

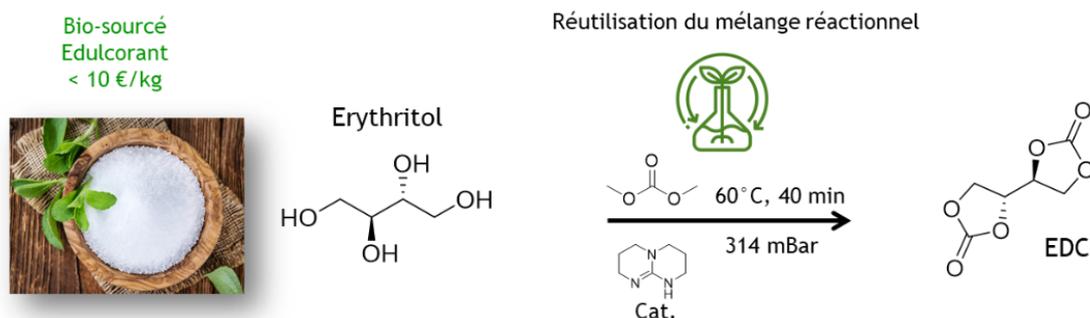


Figure 1.36 : Synthèse du dicarbonate d'érythritol (EDC) selon la procédure proposée par Dannecker et Meier.¹⁵⁸

1.1.5. Tricarbonates vicinaux

Le sorbitol, le mannitol, le dulcitol et l'iditol sont des stéréoisomères composés de six atomes de carbones, comportant chacun une fonction alcool. Le sorbitol et le mannitol sont les plus répandus. Caractérisés à la fin du XIX^{ème} siècle, ils sont respectivement présents dans les fruits et les baies ou dans les algues marines, les champignons et certains arbres.¹⁷³ De même que l'érythritol, ils sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire comme édulcorants, ayant un pouvoir sucrant moindre que le « sucre ». Ils sont obtenus, industriellement, par hydrogénation catalytique des sucres.

Le tricarbonat de mannitol (MTC) est connu et synthétisé depuis plus de 100 ans. Il a été synthétisé pour la première fois par Hochstetter par cyclisation du mannitol en présence de carbonate de diphenyle, en phase fondue de pyrocatechol ou résorcinol (Figure 1.37.1).¹⁷⁴ Plus tard (1961), l'équipe de Hough, Priddle et Theobald s'est intéressé à la cyclisation du mannitol, du sorbitol et du dulcitol. Le tricarbonat de sorbitol (STC) et de dulcitol (DTC) sont synthétisés par cyclisation de leur hexol correspondant en présence de carbonate de diphenyle et d'hydrogénocarbonate de sodium (DMF, resp. 30min/135°C et 40min/110°C) (Figure 1.37.2).¹⁷⁵ Le tricarbonat de mannitol (MTC) est obtenu plus difficilement en deux étapes à partir du mannitol, puis du mannitol 3,4-carbonate. Le tricarbonat de sorbitol a également été synthétisé plus récemment pour la synthèse de PHUs réticulés.^{176,177} Une procédure originale en cinq étapes, à partir du glycérol, est décrite pour l'obtention du STC (Figure 1.37.3).

Poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) : développement de précurseurs biosourcés, à la réactivité élevée et permettant un contrôle de la microstructure finale des PHUs

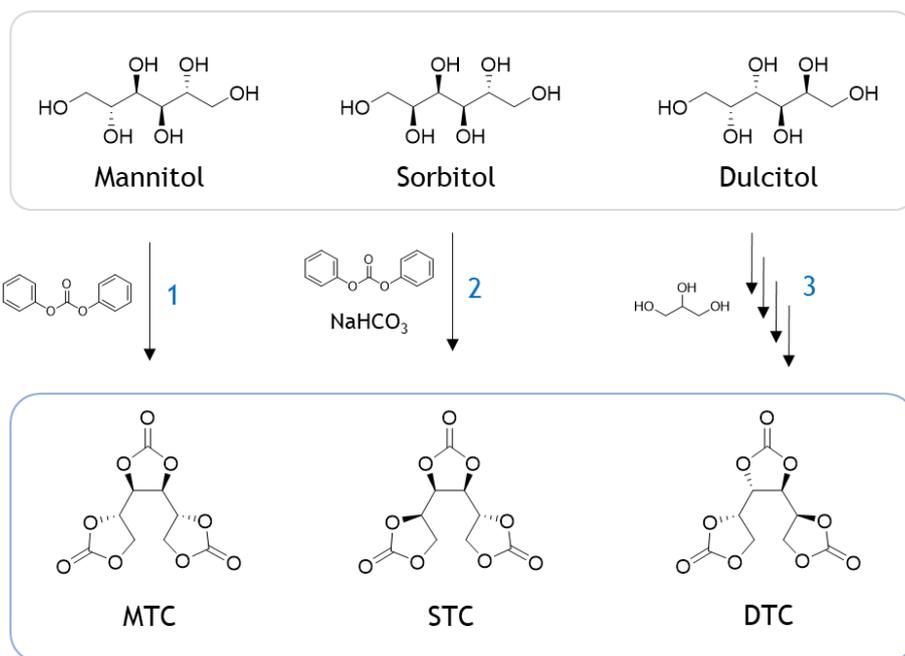


Figure 1.37 : Voies de synthèses des tricarbonates de mannitol (MTC), sorbitol (STC) et dulcitol (DTC).

Il est important de noter que les tricarbonates sont beaucoup plus difficilement synthétisables par cyclisation des polyols que l'EDC. Beaucoup de publications traitant de cela montrent que la cyclisation des hexols, en présence de carbonates di-substitués (DMC ou DPC), conduit à l'obtention de monocarbonates ou de dicarbonates (Figure 1.38).^{92,164,175,178-181} Ainsi, Furtwengler et Avérous¹⁸² ont référencé les mécanismes et les sous-produits des réactions de la synthèse entre les hexols et le DMC. Bien que peu décrits dans la littérature, les tricarbonates vicinaux sont cependant complémentaires aux dicarbonates vicinaux pour la synthèse de PHUs réticulés.

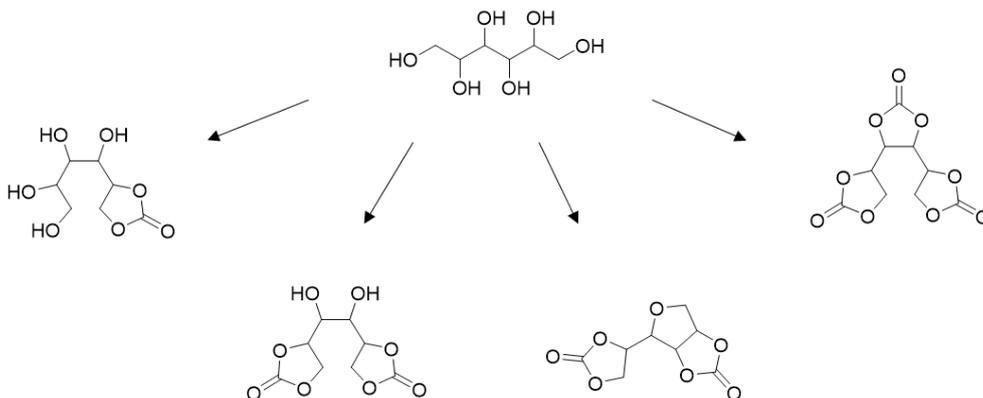


Figure 1.38 : Produits de la réaction entre les hexols et le carbonate de diméthyle (DMC) ou de diphényl (DPC).

5.2.2. Aminolyse des polycarbonates vicinaux

A l'instar de l'aminolyse des carbonates cycliques 5CCs porteurs de substituants électroattracteurs en position β , les carbonates vicinaux révèlent une réactivité particulièrement élevée vis-à-vis des amines. Whelan *et al.*¹⁶¹ ont, les premiers, décrit la réactivité de l'EDC avec des alkylamines primaires, dans le DMSO à température ambiante. Schmidt *et al.*⁶⁶ ont comparé la réactivité de l'EDC à celle du carbonate d'éthylène, en présence d'éthanolamine, à température ambiante par spectroscopie infrarouge. La conversion complète de l'EDC est obtenue en une demi-heure, contre deux heures pour le carbonate d'éthylène.

Une étude approfondie de la réactivité des carbonates vicinaux a été réalisée par Goldstein *et al.*⁷⁵ Les réactivités de l'EDC, du STC, du MTC et du DTC ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) ont été étudiées dans le DMF, en présence de butylamine ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Les auteurs ont comparé leurs valeurs expérimentales à des valeurs calculées afin d'évaluer les constantes cinétiques. Des cinétiques d'ordre global égal à 3 ont été déterminées. Ainsi, pour l'EDC, les résultats indiquent une réactivité différenciée pour la première et la deuxième ouverture de cycle (Figure 1.39 et Tableau 1.2).

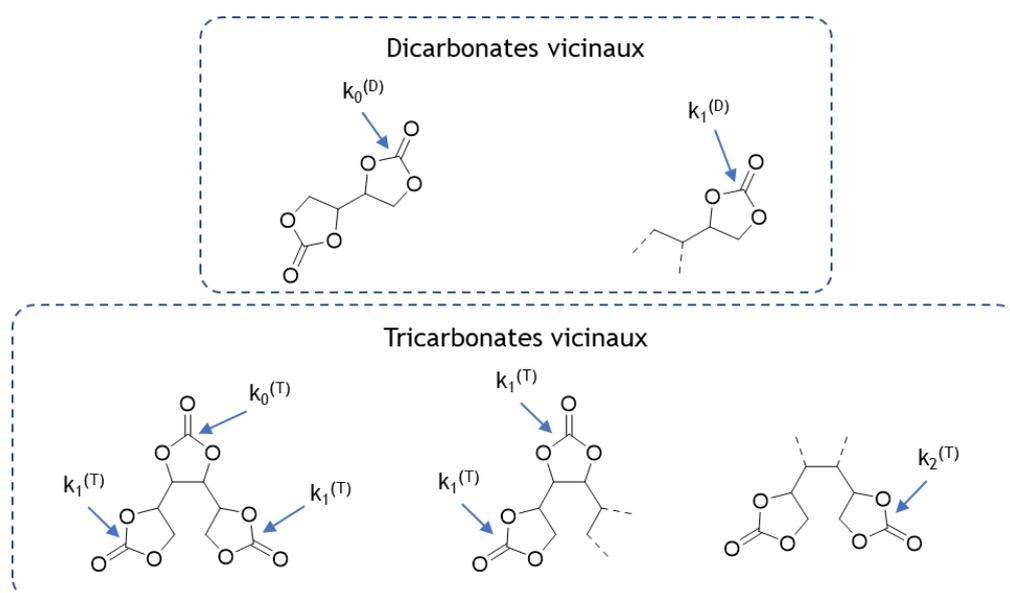


Figure 1.39: Représentation des constantes cinétiques des carbonates vicinaux déterminées par Goldstein *et al.*⁷⁵

La constante cinétique de la première ouverture ($k_0^{(D)}$) est $0,004 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$, tandis que celle de la deuxième ouverture ($k_1^{(D)}$) est estimée de deux à trois ordres de magnitude plus basse. De façon intéressante, trois constantes ont été déterminées pour les tricarbonates vicinaux (Figure 1.39 et Tableau 1.2). L'addition de la butylamine s'effectue de façon préférentielle sur le carbonate central ($k_0^{(T)}$), lequel est activé par les deux carbonates latéraux. Lorsque ce carbonate central a réagi, la

constante cinétique $k_2^{(T)}$ d'aminolyse des carbonates latéraux diminue fortement pour être environ égale à $0,0005 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Une troisième constante intermédiaire ($k_1^{(T)}$) a été déterminée dans le cas où un carbonate latéral a réagi avant le carbonate central. L'influence de la stéréochimie est discutée par les auteurs et il a été montré que le MTC est plus réactif que le STC, lui-même plus réactif que le DTC (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Valeurs des constantes cinétiques des polycarbonates vicinaux en présence de butylamine dans le DMF, déterminées par Goldstein *et al.*⁷⁵

$\text{L}^2.\text{mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$	EDC	MTC	STC	DTC
k_0	0,004	0,1	0,027	0,018
k_1	10^{-6} à 10^{-5}	0,01	0,005	0,005
k_2		0,0005	0,0005	0,0007

Ces différences de réactivité des différents cycles carbonate portés par un même substrat sont à rapprocher des travaux réalisés par Ousaka et Endo⁵⁴ sur le spiro-carbonate de penta-érythritol et soulignent l'intérêt potentiel des carbonates vicinaux pour la synthèse de PHUs de structure contrôlée.

5.2.3. Propriétés des PHUs issus des polycarbonates vicinaux

Si un certain nombre de travaux décrivent la synthèse de polycarbonates vicinaux, très peu les étudient en vue d'élaborer des PHUs originaux. A notre connaissance, il n'existe pas de polymères synthétisés à partir du TDC, du MTC ou du DTC.

D'après les données du brevet, Whelan *et al.*¹⁶¹ ont formulé des PHUs à température ambiante en solvant, à partir de l'EDC et de différentes diamines aliphatiques (1,2-diaminoéthane, 1,6-diaminohexane et 1,3-diaminobutane) et quelques polyamines (tris(aminoethyl)amine, tetraethylenepentamine et diethyl triamine). S'agissant d'un brevet, les propriétés des polymères obtenus ne sont pas décrites de manière détaillées mais les auteurs affirment que les polymères obtenus peuvent posséder un large panel de propriétés selon les amines choisies.

Comme décrit précédemment, Schmidt *et al.*⁶⁶ ont synthétisé des PHUs thermoplastiques à partir de l'EDC selon deux procédés (Figure 1.40). Des PHUs ont été synthétisés, en milieu solvato (DMSO) à 100°C (14-20h), avec trois diamines aliphatiques (1,6-diaminohexane, 1,8-octanediamine et 1,12-dodecanediamine). Ces PHUs ont des masses molaires M_n proches de $10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ($2,4 < \bar{D} < 3,1$) et des températures de transition vitreuse autour de 10°C . D'autres PHUs ont été synthétisés par extrusion réactive ($80-130^\circ\text{C}$, 20min) à partir de cinq diamines (1,6-diaminohexane, 1,12-dodecanediamine, isophorone diamine (IPDA), 2,2,4-triméthylhexaméthylenediamine (TMHMDA) et

diamine grasse (DFS-1,6-AA)). Les propriétés de ces matériaux sont bien plus diversifiées. Le PHU présentant la T_g la plus haute (88°C) est issu de l'IPDA, et possède également la masse molaire M_n la moins élevée (2 200 g.mol⁻¹, $\bar{D} = 2,1$). A l'inverse, le PHU issu de la diamine grasse (DFS-1,6-AA) possède une T_g de -5°C et une masse molaire M_n de 9 000 g.mol⁻¹ ($\bar{D} = 2,9$). Si les masses molaires des matériaux obtenus sont faibles, elles correspondent néanmoins aux valeurs obtenues classiquement pour les PHUs. Les propriétés mécaniques des matériaux ont également été évaluées et les matériaux présentent des modules d'Young compris entre 40 MPa et 1470 MPa pour des élongations à la rupture de 1 % à 220 % (test de traction, 50 mm.min⁻¹).

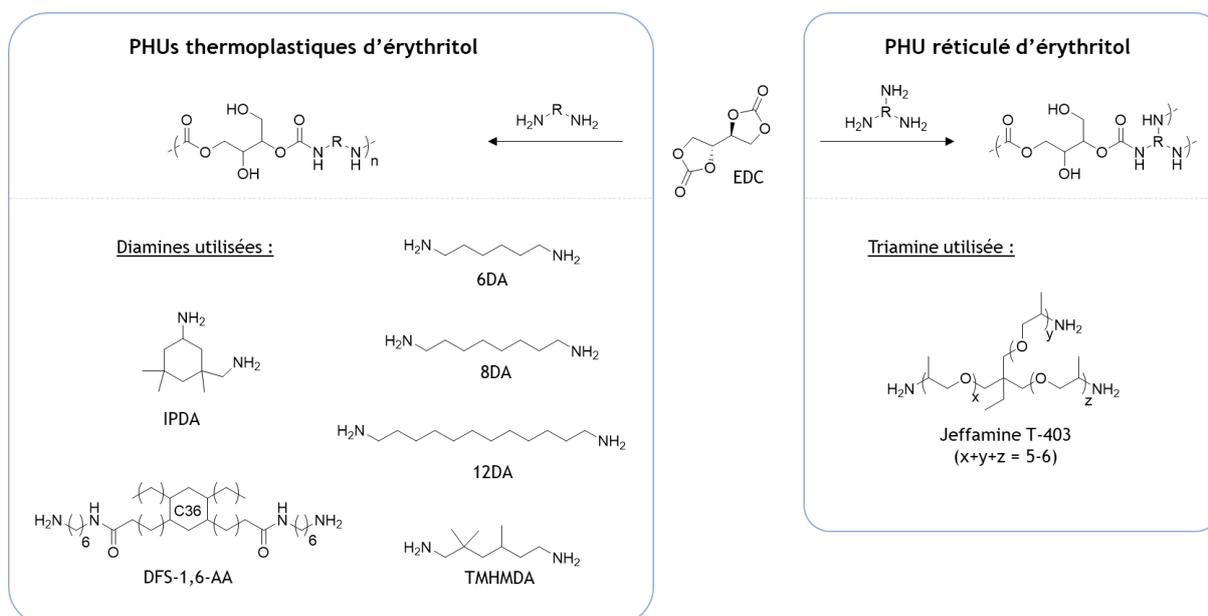


Figure 1.40 : Structures simplifiées des PHUs d'érythritol référencés dans la littérature et des polyamines utilisées pour leur synthèse.

Li *et al.*¹⁶⁶ ont synthétisé un matériau PHU réticulé à partir de l'EDC et d'un polyéther triamine (JEFFAMINE® T-403) à 90°C (24h) (Figure 1.40). Le matériau possède une température de transition vitreuse de -15,7°C et un module d'Young de 16,7 MPa pour un élongation à la rupture de 202 %, caractéristiques qui peuvent être modifiées par l'ajout de nanoparticules de Fe₃O₄.

Schmidt *et al.* ont également synthétisés des PHUs réticulés à partir du STC (Figure 1.41).^{176,177} Dans un cas, la diamine grasse (Priamine 1074) et l'isophorone diamine (IPDA) sont copolymérisées avec le STC. Les T_g varient de 29°C, pour le polymère sans IPDA, à 60°C, pour le polymère contenant 60% d'IPDA. Les modules d'Young varient, quant à eux, de 12 MPa à 630 MPa pour des élongations à la rupture variant de 250 % à 0,3 %. Dans une autre étude,¹⁷⁷ le STC est utilisé, à des pourcentages compris entre 5 et 20%, comme co-réactif avec le sorbitol éther-tricarbonat. Seul l'IPDA est utilisé comme diamine. Les T_g sont cette fois-ci très élevées, comprises entre 160°C et 180°C. Les modules

d'Young le sont également avec des valeurs entre 3 300 MPa et 3 900 MPa, pour des élongations à la rupture faible (0,4 %).

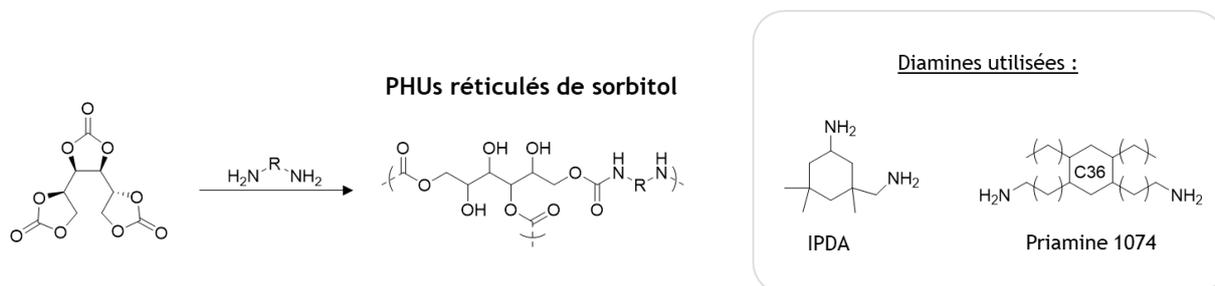


Figure 1.41 : Structures simplifiées des PHUs, issus du sorbitol, référencés dans la littérature et des polyamines utilisées pour leur synthèse.

En conclusion, les carbonates vicinaux sont faciles à synthétiser et donne accès à des PHUs réticulés ou non, aux propriétés variées. Leur structure symétrique semble adaptée pour la synthèse de PHUs *via* un procédé en plusieurs étapes comme décrit sur le dicarbonate de penta-érythritol.⁵⁴ La différence de réactivité des cycles carbonate, entre la première et la deuxième réaction d'aminolyse, tel que décrit par Goldstein,⁷⁵ pourrait permettre une polymérisation séquentielle et donc un contrôle des propriétés des PHUs.

Conclusion

Le nombre de publications sur les PHUs a fortement augmenté depuis les années 2000. Initialement, la vocation de cette famille de polymères était d'offrir une alternative aux polyuréthanes et à l'utilisation de réactifs toxiques. Les propriétés des PHUs sont cependant différentes de celles des PUs et de nouveaux champs d'applications s'ouvrent à ces polymères. De nombreuses problématiques demeurent toujours, notamment liées au contrôle de la réaction de polymérisation.

Les différentes équipes de recherche ont notamment cherché à comprendre l'origine des faibles masses molaires des PHUs. Si le seul mécanisme de polyaddition, comparable à celui des PUs, ne peut expliquer ces masses molaires faibles, la présence de réactions secondaires, comme la formation de motifs urée ou amide à haute température ($> 80^{\circ}\text{C}$) s'est avérée être l'un des paramètres limitants. Des interrogations demeurent sur les réactions d'échange pouvant se produire entre les différentes liaisons uréthane et la génération *in situ* d'isocyanates, ainsi que sur l'activation ou l'inhibition de ces réactions par les β -hydroxyles. Ces deux réactions, difficilement observables et se produisant *a priori* à haute température ($> 120^{\circ}\text{C}$), pourraient aussi expliquer la limitation des masses molaires observées pour les PHUs.

Dans l'optique de rendre concurrentiel la synthèse des PHUs par rapport à celles des PUs, la deuxième problématique rencontrée dans le développement des PHUs concerne la réactivité entre carbonates cycliques et amines. Cette question a été particulièrement étudiée par les différents auteurs. Comme de nombreuses réactions, l'utilisation de catalyseurs est envisageable afin de réduire les barrières énergétiques de la réaction d'aminolyse des carbonates cycliques. Les carbonates cycliques peuvent également être activés, tout comme les amines, par le biais de leur structure. En particulier, l'introduction de groupes électroattracteurs situés à proximité des carbonates cycliques permet d'accroître leur réactivité et facilite la réaction d'aminolyse.

L'activation des carbonates cycliques et la catalyse de la réaction d'aminolyse ont également des conséquences sur la microstructure des PHUs. En effet, elles permettent d'induire un caractère régiosélectif à cette réaction. A titre d'exemple, la présence de groupes fortement électroattracteurs à proximité des carbonates cycliques favorise la formation d'une large majorité de fonctions hydroxyle secondaires $(\text{OH})_{\text{II}}$ au détriment des fonctions hydroxyle primaires $(\text{OH})_{\text{I}}$. L'influence de la régiosélectivité de l'aminolyse des cycles carbonate sur les propriétés des PHUs est cependant rarement discutée.

Enfin, peu de carbonates cycliques biosourcés combinent une certaine facilité d'accès à grande échelle et une réactivité élevée vis-à-vis des amines dans des conditions de synthèse douces ($T \leq 80^{\circ}\text{C}$). Les polycarbonates vicinaux, issus de dérivés de sucre et largement disponibles commercialement tels que

le mannitol ou l'érythritol, semblent pouvoir combiner ces deux caractéristiques. En particulier, la réactivité élevée du dicarbonate d'érythritol a été démontrée à température ambiante en présence d'amine. Par ailleurs, à l'instar du spiro-carbonate de penta-érythritol, les deux cycles carbonates du carbonate d'érythritol présentent des réactivités apparemment très différenciées ouvrant la voie à un contrôle structural des produits d'aminolyse et notamment à la formation de PHUs alternés dont il sera intéressant d'évaluer les propriétés.

Références

- (1) Fernandez, L. *Global polyurethane market volume 2015-2021*. Statista. <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/>.
- (2) Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 535-552.
- (3) Hicks, D. A review of the global PU industry in 2016 and outlook for 2017. **2018**.
- (4) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Adv.* **2016**, *6* (115), 114453-114482.
- (5) Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Sustainable routes to polyurethane precursors. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1431-1455. <https://doi.org/10.1039/c3gc40440d>.
- (6) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (22), 12407-12439.
- (7) Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (1), 80-118.
- (8) Kathalewar, M. S.; Joshi, P. B.; Sabnis, A. S.; Malshe, V. C. Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4110-4129.
- (9) Rokicki, G.; Parzuchowski, P. G.; Mazurek, M. Non-isocyanate polyurethanes: Synthesis, properties, and applications. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26* (7), 707-761.
- (10) Figovsky, O.; Shapovalov, L.; Leykin, A.; Birukova, O.; Potashnikova, R. Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. *PU Mag.* **2013**, *10* (4), 2-9.
- (11) Hannes, B.; Maria, F.; Moritz, B.; Rolf, M. Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (14), 1238-1254.
- (12) Schöffner, B.; Schöffner, F.; Verevkin, S. P.; Börner, A. Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4554-4581.
- (13) Lopes, E. J. C.; Ribeiro, A. P. C.; Martins, L. M. D. R. S. New Trends in the Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates. *Catalysts* **2020**, *10* (479). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-433804-3.50012-3>.
- (14) Pegg, A. E. Toxicity of polyamines and their metabolic products. *Chem. Res. Toxicol.* **2013**, *26* (12), 1782-1800.
- (15) Dyer, E.; Scott, H. The Preparation of Polymeric and Cyclic Urethans and Ureas from Ethylene Carbonate and Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (3), 672-675.
- (16) Kihara, N.; Endo, T. Synthesis and Properties of Poly (hydroxyurethane)s. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2765-2773.
- (17) Gomez-Lopez, A.; Elizalde, F.; Calvo, I.; Sardon, H. Trends in non-isocyanate polyurethane (NIPU) development. *Chem. Commun.* **2021**, *57* (92), 12254-12265.
- (18) Cornille, A.; Guillet, C.; Benyahya, S.; Negrell, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Room temperature flexible isocyanate-free polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 873-888.
- (19) Blattmann, H.; Lauth, M.; Mülhaupt, R. Flexible and Bio-Based Nonisocyanate Polyurethane (NIPU) Foams. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301* (8), 944-952.
- (20) Xi, X.; Pizzi, A.; Gerardin, C.; Lei, H.; Chen, X.; Amirou, S. Preparation and Evaluation of Glucose Based Non-isocyanate Polyurethane Self-Blowing Rigid Foams. **2014**, *23* (2), 2016.
- (21) Cornille, A.; Dworakowska, S.; Bogdal, D.; Boutevin, B.; Caillol, S. A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 129-138.
- (22) Grignard, B.; Thomassin, J. M.; Gennen, S.; Poussard, L.; Bonnaud, L.; Raquez, J. M.; Dubois, P.; Tran, M. P.; Park, C. B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. CO₂-blown microcellular non-isocyanate polyurethane (NIPU)

- foams: From bio- and CO₂-sourced monomers to potentially thermal insulating materials. *Green Chem.* **2016**, *18* (7), 2206-2215.
- (23) Monie, F.; Grignard, B.; Thomassin, J.; Mereau, R.; Tassaing, T.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Chemo- and Regioselective Additions of Nucleophiles to Cyclic Carbonates for the Preparation of Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams. *Angew. Chemie* **2020**, *132* (39), 17181-17189.
- (24) Clark, J. H.; Farmer, T. J.; Ingram, I. D. V.; Lie, Y.; North, M. Renewable Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams from Lysine and Sorbitol. *European J. Org. Chem.* **2018**, N° 31, 4265-4271.
- (25) Monie, F.; Grignard, B.; Detrembleur, C. Divergent Aminolysis Approach for Constructing Recyclable Self-Blown Nonisocyanate Polyurethane Foams. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11*, 236-242.
- (26) Leitsch, E. K.; Heath, W. H.; Torkelson, J. M. Polyurethane/polyhydroxyurethane hybrid polymers and their applications as adhesive bonding agents. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, *64*, 1-8.
- (27) Choong, P. Sen; Chong, N. X.; Wai Tam, E. K.; Seayad, A. M.; Seayad, J.; Jana, S. Biobased Nonisocyanate Polyurethanes as Recyclable and Intrinsic Self-Healing Coating with Triple Healing Sites. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10* (5), 635-641.
- (28) Datir, P. R. A novel cyclocarbonate based technology for isocyanate free polyurethane. *Paintindia.* **2007**, *57*, 71-88.
- (29) Pouladi, J.; Mirabedini, S. M.; Eivaz Mohammadloo, H.; Rad, N. G. Synthesis of novel plant oil-based isocyanate-free urethane coatings and study of their anti-corrosion properties. *Eur. Polym. J.* **2021**, *153*, 110502.
- (30) Gomez-Lopez, A.; Panchireddy, S.; Grignard, B.; Calvo, I.; Jerome, C.; Detrembleur, C.; Sardon, H. Poly(hydroxyurethane) Adhesives and Coatings: State-of-the-Art and Future Directions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (29), 9541-9562.
- (31) Khatoon, H.; Iqbal, S.; Irfan, M.; Darda, A.; Rawat, N. K. A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. *Prog. Org. Coatings* **2021**, *154*, 106124.
- (32) Szycher, M. Polyurethane Adhesives. In *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2013; p 393-416.
- (33) Llevot, A.; Meier, M. Perspective: green polyurethane synthesis for coating applications. *Polym. Int.* **2019**, *68* (5), 826-831.
- (34) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* **2015**, *71*, 1-11.
- (35) Blain, M.; Cornille, A.; Boutevin, B.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Andrioletti, B.; Caillol, S. Hydrogen bonds prevent obtaining high molar mass PHUs. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (45).
- (36) Kim, S.; Shi, H.; Lee, J. Y. CO₂ absorption mechanism in amine solvents and enhancement of CO₂ capture capability in blended amine solvent. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2016**, *45*, 181-188.
- (37) Darunte, L. A.; Walton, K. S.; Sholl, D. S.; Jones, C. W. CO₂ capture via adsorption in amine-functionalized sorbents. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2016**, *12*, 82-90.
- (38) Kumar, H.; Ravikumar, S. An approach of CO₂ capture technology for mitigating global warming and climate change-an overview. *Recent Adv. Sp. Technol. Serv. Clim. Chang.* **2010**, 364-371.
- (39) Inamullah Bhatti; K.S.N. Kamarudin; S.N Suahadah; U.N Hamzah. Removal of Carbon Dioxide Using Water-in-Oil Emulsion Liquid Membrane Containing Triethanolamine. *J. Appl. Sci. Res.* **2010**, 2251-2256.
- (40) Bürgel, T.; Fedtke, M.; Franzke, M. Reaction of cyclic carbonates with amines: Linear telechelic oligomers. *Polym. Bull.* **1993**, *30* (2), 155-162.
- (41) Endah, Y. K.; Kim, M. S.; Choi, J.; Jae, J.; Lee, S. D.; Lee, H. Consecutive carbonylation and decarboxylation of glycerol with urea for the synthesis of glycidol via glycerol carbonate. *Catal. Today* **2017**, *293-294*, 136-141.
- (42) Darensbourg, D. J.; Yeung, A. D. Kinetics and thermodynamics of the decarboxylation of 1,2-glycerol

- carbonate to produce glycidol: Computational insights. *Green Chem.* **2014**, *16* (1), 247-252.
- (43) Rollin, P.; Soares, L. K.; Barcellos, A. M.; Araujo, D. R.; Lenardão, E. J.; Jacob, R. G.; Perin, G. Five-membered cyclic carbonates: Versatility for applications in organic synthesis, pharmaceutical, and materials sciences. *Appl. Sci.* **2021**, *11* (11).
- (44) Huntsman. *JEFFSOL Alkylene carbonates -Synthesis of hydroxy alkyl urethanes*; 2005.
- (45) Maisonneuve, L.; Wirotius, A. L.; Alfes, C.; Grau, E.; Cramail, H. Fatty acid-based (bis) 6-membered cyclic carbonates as efficient isocyanate free poly(hydroxyurethane) precursors. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (21), 6142-6147.
- (46) Lamarzelle, O.; Durand, P. L.; Wirotius, A. L.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (7), 1439-1451.
- (47) Magliozzi, F.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Benefit of the Reactive Extrusion in the Course of Polyhydroxyurethanes Synthesis by Aminolysis of Cyclic Carbonates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17282-17292.
- (48) Magliozzi, F.; Scali, A.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Enantioselective Crystallization of Diglycerol Dicarboxylate: Impact of the Microstructure on Polyhydroxyurethane Properties. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (3), 1-9.
- (49) Magliozzi, F.; Scali, A.; Chollet, G.; Cramail, H.; Montarnal, D.; Grau, E. Hydrolyzable Biobased Polyhydroxyurethane Networks with Shape Memory Behavior at Body Temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (24), 9125-9135.
- (50) Bizet, B.; Grau, E.; Cramail, H.; Asua, J. M. Crosslinked isocyanate-free poly(hydroxy urethane)s – Poly(butyl methacrylate) hybrid latexes. *Eur. Polym. J.* **2021**, *146* (December 2020).
- (51) Boyer, A.; Cloutet, E.; Tassaing, T.; Gadenne, B.; Alfes, C.; Cramail, H. Solubility in CO₂ and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: Towards novel precursors for polyurethane synthesis. *Green Chem.* **2010**, *12* (12), 2205-2213.
- (52) Steblyanko, A.; Choi, W.; Sanda, F.; Endo, T. Addition of five-membered cyclic carbonate with amine and its application to polymer synthesis. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38* (13), 2375-2380.
- (53) Clements, J. H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 663-674.
- (54) Ousaka, N.; Endo, T. One-Pot Nonisocyanate Synthesis of Sequence-Controlled Poly(hydroxy urethane)s from a Bis(six-membered cyclic carbonate) and Two Different Diamines. *Macromolecules* **2021**, *54* (5), 2059-2067.
- (55) Lambeth, R. H.; Mathew, S. M.; Baranoski, M. H.; Housman, K. J.; Tran, B.; Oyler, J. M. Nonisocyanate polyurethanes from six-membered cyclic carbonates: Catalysis and side reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (45).
- (56) Simon, J.; Barla, F.; Kelemen-Haller, A.; Farkas, F.; Kraxner, M. Thermal stability of polyurethanes. *Chromatographia* **1988**, *25* (2), 99-106.
- (57) Montaudo, G.; Scamporrino, E.; Vitalini, D. Effect of Ammonium Polyphosphate on the Mechanism of Thermal Degradation of Polyureas. *J. Polym. Sci. A1.* **1983**, *21* (11), 3321-3331.
- (58) Jousseume, B.; Laporte, C.; Toupance, T.; Bernard, J. M. Efficient bismuth catalysts for transcarbamoylation. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (36), 6305-6307.
- (59) Jousseume, B.; Laporte, C.; Toupance, T.; Bernard, J. M. Investigations in the catalytic species of the distannoxane-catalyzed transcarbamoylation. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (32), 5983-5985.
- (60) Camberlin, Y.; Pascault, J. P.; Letoffe, M.; Claudy, P. Synthesis and Dsc Study of Model Hard Segments From Diphenyl Methane Diisocyanate and Butane Diol. *J. Polym. Sci. A1.* **1982**, *20* (2), 383-392.
- (61) Garipov, R. M.; Sysoev, V. A.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, A. I.; Deberdeev; Irzhak, V. I.; Berlin, A. A. Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. *Dokl. Phys. Chem.* **2003**,
- (62) Cornille, A.; Blain, M.; Auvergne, R.; Andrioletti, B.; Boutevin, B.; Caillol, S. A study of cyclic carbonate

- aminolysis at room temperature: Effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (3), 592-604.
- (63) Nemirovsky, V. D.; Skorokhodov, S. S. Kinetic study of aminolysis of poly(vinylene carbonate) and related model compounds. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1967**, *16* (3), 1471-1478.
- (64) Couvret, D.; Brosse, J.-C. Monomères acryliques à fonction carbonate cyclique, Modification chimique de copolymères à groupements carbonate cyclique latéraux. *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 1311-1319.
- (65) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301-312.
- (66) Schmidt, S.; Gatti, F. J.; Luitz, M.; Ritter, B. S.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Erythritol Dicarboxylate as Intermediate for Solvent- and Isocyanate-Free Tailoring of Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2296-2303.
- (67) Schimpf, V.; Max, J. B.; Stolz, B.; Heck, B.; Mülhaupt, R. Semicrystalline Non-Isocyanate Polyhydroxyurethanes as Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers and Their Use in 3D Printing by Fused Filament Fabrication. *Macromolecules* **2019**, *52* (1), 320-331.
- (68) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (23), 4091-4100.
- (69) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition Behavior of bis (Five- and Six-Membered Cyclic Carbonate) s with Diamine. **2000**, 860-867.
- (70) Yuen, A.; Bossion, A.; Bengoa, E. G.; Ruipérez, F.; Isik, M.; Hedrick, J. L.; Mecerreyes, D.; Yang, Y. Y.; Sardon, H. Room temperature synthesis of non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) using highly reactive N-substituted 8-membered cyclic carbonates. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (11), 2105-2111.
- (71) He, Y.; Keul, H.; Möller, M. Synthesis, characterization, and application of a bifunctional coupler containing a five- and a six-membered ring carbonate. *React. Funct. Polym.* **2011**, *71* (2), 175-186.
- (72) Besse, V.; Foyer, G.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. Access to nonisocyanate poly(thio)urethanes: A comparative study. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 3284-3296.
- (73) Maisonneuve, L.; Wirocius, A. L.; Alfos, C.; Grau, E.; Cramail, H. Fatty acid-based (bis) 6-membered cyclic carbonates as efficient isocyanate free poly(hydroxyurethane) precursors. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6142-6147.
- (74) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (21), 3678-3685.
- (75) Goldstein, B. N.; Goryunov, A. N.; Gotlib, Y. Y.; Elyashevich, A. M.; Zubova, T. P.; Koltzov, A. I.; Nemirovskii, V. D.; Skorokhodov, S. S. Investigation of cooperative kinetics on reactions of functional groups on polymer chains. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1971**, *9* (5), 769-777.
- (76) Diakoumakos, C. D.; Kotzev, D. L. Non-isocyanate-based polyurethanes derived upon the reaction of amines with cyclocarbonate resins. *Macromol. Symp.* **2004**, *216*, 37-46.
- (77) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J. F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic medium. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89* (6), 1125-1133.
- (78) Camara, F.; Benyahya, S.; Besse, V.; Boutevin, G.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2014**, *55* (1), 17-26.
- (79) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 851-859.
- (80) Quienne, B.; Poli, R.; Pinaud, J.; Caillol, S. Enhanced aminolysis of cyclic carbonates by β -hydroxylamines for the production of fully biobased polyhydroxyurethanes. *Green Chem.* **2021**, *23* (4), 1678-1690.
- (81) Figovsky, O.; Cornille, A.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. Environment Friendly Polyurethanes :

- Nonisocyanate Synthesis. **2016**, 1-39.
- (82) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfos, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. Novel green fatty acid-based bis-cyclic carbonates for the synthesis of isocyanate-free poly(hydroxyurethane amide)s. *RSC Adv.* **2014**, *4* (49), 25795-25803.
- (83) Blain, M.; Jean-Gérard, L.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Caillol, S.; Andrioletti, B. Rational investigations in the ring opening of cyclic carbonates by amines. *Green Chem.* **2014**, *16* (9), 4286-4291.
- (84) Sopeña, S.; Laserna, V.; Guo, W.; Martin, E.; Escudero-Adán, E. C.; Kleij, A. W. Regioselective Organocatalytic Formation of Carbamates from Substituted Cyclic Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (13), 2172-2178.
- (85) Lombardo, V. M.; Dhulst, E. A.; Leitsch, E. K.; Wilmot, N.; Heath, W. H.; Gies, A. P.; Miller, M. D.; Torkelson, J. M.; Scheidt, K. A. Cooperative catalysis of cyclic carbonate ring opening: Application towards non-isocyanate polyurethane materials. *European J. Org. Chem.* **2015**, *2015* (13), 2791-2795.
- (86) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (21), 3678-3685.
- (87) Zabalov, M.V., Tiger, R.P. & Berlin, A. . Mechanism of urethane formation from cyclocarbonates and amines: a quantum chemical study. *Russ Chem Bull* **2012**, *61*, 518–527.
- (88) Zhao, B.; Wei, K.; Wang, L.; Zheng, S. Poly(hydroxyl urethane)s with Double Decker Silsesquioxanes in the Main Chains: Synthesis, Shape Recovery, and Reprocessing Properties. *Macromolecules* **2020**, *53* (1), 434-444.
- (89) Matsukizono, H.; Endo, T. Reworkable Polyhydroxyurethane Films with Reversible Acetal Networks Obtained from Multifunctional Six-Membered Cyclic Carbonates. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (3), 884-887.
- (90) Song, Y.; Yang, X.; Shen, Y.; Dong, M.; Lin, Y. N.; Hall, M. B.; Wooley, K. L. Invoking Side-Chain Functionality for the Mediation of Regioselectivity during Ring-Opening Polymerization of Glucose Carbonates. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (40), 16974-16981.
- (91) Ramesh, M. S.; Rajaram, S. Organocatalyzed regio-regular polymerization of α -aryl trimethylene carbonate. *Polymer (Guildf)*. **2021**, 227.
- (92) Gregory, G. L.; Jenisch, L. M.; Charles, B.; Kociok-Köhn, G.; Buchard, A. Polymers from sugars and CO₂: Synthesis and polymerization of a d-mannose-based cyclic carbonate. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7165-7169.
- (93) Steblyanko, A.; Choi, W.; Sanda, F.; Endo, T. Addition of Five-Membered Cyclic Carbonate with Amine and Its Application to Polymer Synthesis. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2375-2380.
- (94) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (6), 851-859.
- (95) Ochiai, B.; Koda, K.; Endo, T. Branched cationic polyurethane prepared by polyaddition of chloromethylated five-membered cyclic carbonate and diethylenetriamine in molten salts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50* (1), 47-51.
- (96) Iwasaki, T.; Kihara, N.; Endo, T. Reaction of various oxiranes and carbon dioxide. Synthesis and aminolysis of five-membered cyclic carbonates. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2000**, *73*, 713-719.
- (97) Shou, Q.; Yuan, R.; Ma, G.; Liang, X.; Wan, J.; Xian, M.; Wang, Q. Chiral nanostructures of isosorbide- and isomannide-based polyurethanes. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *164*, 118-125.
- (98) Bachmann, F.; Reimer, J.; Ruppenstein, M.; Thiem, J. Synthesis of novel polyurethanes and polyureas by polyaddition reactions of dianhydrohexitol configured diisocyanates. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202* (17), 3410-3419.
- (99) Lutz, J.-F.; Ouchi, M.; Liu, D. R.; Sawamoto, M. Sequence-Controlled Polymers. *Science (80-)*. **2013**, 341.

- (100) Bitrián, M.; Zarza, X.; Altabella, T.; Tiburcio, A. F.; Alcázar, R. Polyamines under abiotic stress: Metabolic crossroads and hormonal crosstalks in plants. *Metabolites* **2012**, *2* (3), 516-528.
- (101) Jancewicz, A. L.; Gibbs, N. M.; Masson, P. H. Cadaverine's functional role in plant development and environmental response. *Front. Plant Sci.* **2016**, *7* (June), 1-8.
- (102) Bazargan, G.; Fischer, S. A.; Gunlycke, D. Effect of Structure and Hydration Level on Water Diffusion in Chitosan Membranes. *Macromol. Theory Simulations* **2021**, *30* (4), 1-9.
- (103) Mao, S.; Shuai, X.; Unger, F.; Simon, M.; Bi, D.; Kissel, T. The depolymerization of chitosan: Effects on physicochemical and biological properties. *Int. J. Pharm.* **2004**, *281* (1-2), 45-54.
- (104) Froidevaux, V.; Negrell, C.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 14181-14224.
- (105) Wang, L.; Li, G.; Deng, Y. Diamine biosynthesis: research progress and application prospects. *Apply Environ. Microbiol.* **2020**, 1-15.
- (106) De Jong, E.; Stichnothe, H.; Bell, G.; Jorgensen, H. *Bio-Based Chemicals: A 2020 Update*; 2020.
- (107) Blattmann, H.; Mülhaupt, R. Multifunctional β -amino alcohols as bio-based amine curing agents for the isocyanate- and phosgene-free synthesis of 100% bio-based polyhydroxyurethane thermosets. *Green Chem.* **2016**, *18* (8), 2406-2415.
- (108) Fache, M.; Darroman, E.; Besse, V.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis. *Green Chem.* **2014**, *16* (4), 1987-1998.
- (109) Darroman, E.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, *117* (2), 178-189.
- (110) Zhang, H.; Liu, H. B.; Yue, J. M. Organic carbonates from natural sources. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 883-898.
- (111) Wang, G.; Lopez, L.; Coile, M.; Chen, Y.; Torkelson, J. M.; Broadbelt, L. J. Identification of known and novel monomers for poly(hydroxyurethanes) from biobased materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (18), 6814-6825.
- (112) Yu, J. Le; Qian, Z. G.; Zhong, J. J. Advances in bio-based production of dicarboxylic acids longer than C4. *Eng. Life Sci.* **2018**, *18* (9), 668-681.
- (113) de Caro, P.; Bandres, M.; Urrutigoity, M.; Cecutti, C.; Thiebaut-Roux, S. Recent progress in synthesis of glycerol carbonate and evaluation of its plasticizing properties. *Front. Chem.* **2019**, *7* (308), 1-13.
- (114) Sonnati, M. O.; Amigoni, S.; Taffin De Givenchy, E. P.; Darmanin, T.; Choulet, O.; Guittard, F. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: Synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chem.* **2013**, *15* (2), 283-306.
- (115) Huntsman. *JEFFSOL[®] Glycerine Carbonate*; 2019.
- (116) Helou, M.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M. Poly(carbonate-urethane): An isocyanate-free procedure from α,ω -di(cyclic carbonate) telechelic poly(trimethylene carbonate)s. *Green Chem.* **2011**, *13*, 266-271.
- (117) Mokhtari, C.; Malek, F.; Manseri, A.; Caillol, S.; Negrell, C. Reactive jojoba and castor oils-based cyclic carbonates for biobased polyhydroxyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2019**, *113*, 18-28.
- (118) Duval, C.; Kébir, N.; Jauseau, R.; Burel, F. Organocatalytic synthesis of novel renewable non-isocyanate polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, *54* (6), 758-764.
- (119) Benyahya, S.; Habas, J. P.; Auvergne, R.; Lapinte, V.; Caillol, S. Structure-property relationships in polyhydroxyurethanes produced from terephthaloyl dicyclocarbonate with various polyamines. *Polym. Int.* **2012**, *61* (11), 1666-1674.
- (120) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. Original biobased nonisocyanate polyurethanes: Solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behaviour. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54018-54025.
- (121) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. Solvent- and catalyst-free synthesis of fully biobased nonisocyanate polyurethanes with different macromolecular architectures. *RSC Adv.* **2015**, *5* (121), 100390-100400.

- (122) Bizet, B.; Grau, E.; Cramail, H.; Asua, J. M. Volatile Organic Compound-Free Synthesis of Waterborne Poly(hydroxy urethane)–(Meth)acrylic Hybrids by Miniemulsion Polymerization. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (9), 4016-4025.
- (123) Quérette, T.; Bordes, C.; Sintez-Zydowicz, N. Non-isocyanate polyurethane nanoprecipitation: Toward an optimized preparation of poly(hydroxy)urethane nanoparticles. *Colloids Surfaces A* **2020**, *589*, 124371.
- (124) Jaratrotkamjorn, R.; Nourry, A.; Pasetto, P.; Choppé, E.; Panwiriyarat, W.; Tanrattanakul, V.; Pilard, J. F. Synthesis and characterization of elastomeric, biobased, nonisocyanate polyurethane from natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 1-12.
- (125) Carré, C.; Zoccheddu, H.; Delalande, S.; Pichon, P.; Avérous, L. Synthesis and characterization of advanced biobased thermoplastic nonisocyanate polyurethanes, with controlled aromatic-aliphatic architectures. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 759-769.
- (126) Sukumaran Nair, A.; Cherian, S.; Balachandran, N.; Panicker, U. G.; Kalamblayil Sankaranarayanan, S. K. Hybrid Poly(hydroxy urethane)s: Folded-Sheet Morphology and Thermoreversible Adhesion. *ACS Omega* **2019**, *4* (8), 13042-13051.
- (127) Arunachalam, R.; Chinnaraja, E.; Subramanian, S.; Suresh, E.; Subramanian, P. S. Catalytic Conversion of Carbon Dioxide Using Binuclear Double-Stranded Helicates: Cyclic Carbonate from Epoxides and Diol. *ACS Omega* **2020**, *5* (25), 14890-14899.
- (128) North, M.; Pasquale, R. Mechanism of cyclic carbonate synthesis from epoxides and CO₂. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (16), 2946-2948.
- (129) Brocas, A.-L.; Cendejas, G.; Caillol, S.; Deffieux, A.; Carlotti, S. Controlled Synthesis of Polyepichlorohydrin with Pendant Cyclic Carbonate Functions for Isocyanate-Free Polyurethane Networks. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2677–2684.
- (130) Guillame, S. M.; Khalil, H.; Misra, M. Green and sustainable polyurethanes for advanced applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (45).
- (131) Zareanshahraki, F.; Asemani, H. R.; Skuza, J.; Mannari, V. Synthesis of non-isocyanate polyurethanes and their application in radiation-curable aerospace coatings. *Prog. Org. Coatings* **2020**, *138*, 105394.
- (132) Ménard, R.; Caillol, S.; Allais, F. Chemo-enzymatic synthesis and characterization of renewable thermoplastic and thermoset isocyanate-free poly(hydroxy)urethanes from ferulic acid derivatives. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (2), 1446-1456.
- (133) Wulf, C.; Reckers, M.; Perechodjuk, A.; Werner, T. Catalytic Systems for the Synthesis of Biscarbonates and Their Impact on the Sequential Preparation of Non-Isocyanate Polyurethanes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 1651-1658.
- (134) Doley, S.; Dolui, S. K. Solvent and catalyst-free synthesis of sun flower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties. *Eur. Polym. J.* **2018**, *102*, 161-168.
- (135) Kihara, N.; Endo, T. Synthesis and Properties of Poly (hydroxyurethane)s. *J. Polym. Sci. Part A* **1993**, *31* (11), 2765-2773.
- (136) Ke, J.; Li, X.; Jiang, S.; Liang, C.; Wang, J.; Kang, M.; Li, Q.; Zhao, Y. Promising approaches to improve the performances of hybrid non-isocyanate polyurethane. *Polym. Int.* **2019**, *68* (4), 651-660.
- (137) Nanclares, J.; Petrovic, Z. S.; Javni, I.; Ionescu, M.; Jaramillo, F. Segmented polyurethane elastomers by nonisocyanate route. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 7-14.
- (138) Gennen, S.; Grignard, B.; Thomassin, J. M.; Gilbert, B.; Vertruyen, B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Polyhydroxyurethane hydrogels: Synthesis and characterizations. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 849-862.
- (139) Ochiai, B.; Inoue, S.; Endo, T. One-pot non-isocyanate synthesis of polyurethanes from bisepoxide, carbon dioxide, and diamine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (24), 6613-6618.
- (140) Lombardo, V. M.; Dhulst, E. A.; Leitsch, E. K.; Wilmot, N.; Heath, W. H.; Gies, A. P.; Miller, M. D.; Torkelson, J. M.; Scheidt, K. A. Cooperative catalysis of cyclic carbonate ring opening: Application towards non-isocyanate polyurethane materials. *European J. Org. Chem.* **2015**, 2791-2795.

- (141) Beniah, G.; Liu, K.; Heath, W. H.; Miller, M. D.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Novel thermoplastic polyhydroxyurethane elastomers as effective damping materials over broad temperature ranges. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 770-783.
- (142) Beniah, G.; Chen, X.; Uno, B. E.; Liu, K.; Leitsch, E. K.; Jeon, J.; Heath, W. H.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Combined Effects of Carbonate and Soft-Segment Molecular Structures on the Nanophase Separation and Properties of Segmented Polyhydroxyurethane. *Macromolecules* **2017**, *50* (8), 3193-3203.
- (143) Leitsch, E. K.; Beniah, G.; Liu, K.; Lan, T.; Heath, W. H.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Nonisocyanate Thermoplastic Polyhydroxyurethane Elastomers via Cyclic Carbonate Aminolysis: Critical Role of Hydroxyl Groups in Controlling Nanophase Separation. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 424-429.
- (144) Beniah, G.; Fortman, D. J.; Heath, W. H.; Dichtel, W. R.; Torkelson, J. M. Non-Isocyanate Polyurethane Thermoplastic Elastomer: Amide-Based Chain Extender Yields Enhanced Nanophase Separation and Properties in Polyhydroxyurethane. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4425-4434.
- (145) Beniah, G.; Uno, B. E.; Lan, T.; Jeon, J.; Heath, W. H.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Tuning nanophase separation behavior in segmented polyhydroxyurethane via judicious choice of soft segment. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *110*, 218-227.
- (146) Beniah, G.; Heath, W. H.; Torkelson, J. M. Functionalization of hydroxyl groups in segmented polyhydroxyurethane eliminates nanophase separation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, *55*, 3347-3351.
- (147) Ma, Z.; Li, C.; Fan, H.; Wan, J.; Luo, Y.; Li, B. G. Polyhydroxyurethanes (PHUs) Derived from Diphenolic Acid and Carbon Dioxide and Their Application in Solvent- and Water-Borne PHU Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 14089-14100.
- (148) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfos, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. Novel green fatty acid-based bis-cyclic carbonates for the synthesis of isocyanate-free poly(hydroxyurethane amide)s. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25795-25803.
- (149) Auvergne, R.; Caillol, S.; David, G.; Boutevin, B.; Pascault, J. P. Biobased thermosetting epoxy: Present and future. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (2), 1082-1115.
- (150) Cai, T.; Liu, J.; Cao, H.; Cui, C. Synthesis of bio-based cyclic carbonate from vegetable oil methyl ester by CO₂ fixation with acid-base pair MOFs. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *145*, 112155.
- (151) Lee, D. S.; Noh, B. S.; Bae, S. Y.; Kim, K. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *358* (2), 163-175.
- (152) Kim, J.; Kim, D. N.; Lee, S. H.; Yoo, S. H.; Lee, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. *Food Chem.* **2010**, *118* (2), 398-402.
- (153) Yu, A. Z.; Setien, R. A.; Sahouani, J. M.; Docken, J.; Webster, D. C. Catalyzed non-isocyanate polyurethane (NIPU) coatings from bio-based poly(cyclic carbonates). *J. Coatings Technol. Res.* **2018**, *16* (1), 41-57.
- (154) Poussard, L.; Mariage, J.; Grignard, B.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; Calberg, C.; Heinrichs, B.; De Winter, J.; Gerbaux, P.; Raquez, J. M.; Bonnaud, L.; Dubois, P. Non-Isocyanate Polyurethanes from Carbonated Soybean Oil Using Monomeric or Oligomeric Diamines to Achieve Thermosets or Thermoplastics. *Macromolecules* **2016**, *49* (6), 2162-2171.
- (155) Tan, S. G.; Chow, W. S. Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: A review. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2010**, *49* (15), 1581-1590.
- (156) Laprise, C. M.; Hawboldt, K. A.; Kerton, F. M.; Kozak, C. M. Synthesis of a Renewable, Waste-Derived Nonisocyanate Polyurethane from Fish Processing Discards and Cashew Nutshell-Derived Amines. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (3), 1-5.
- (157) Johns, A.; Gibbons, L.; Smith, M.; Edwards, K.; Quirino, R. L. Plant Oil-based Polyhydroxyurethanes. In *Bio-based plant oil polymers and composites*; Elsevier, 2016; p 55-70.
- (158) Dannecker, P.-K.; Meier, M. A. R. Facile and Sustainable Synthesis of Erythritol bis(carbonate), a Valuable Monomer for Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs). *Nat. Sci. Reports* **2019**, *9*, 9858.
- (159) Schmidt, S.; Gatti, F. J.; Luitz, M.; Ritter, B. S.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Erythritol Dicarboxylate as

- Intermediate for Solvent- and Isocyanate-Free Tailoring of Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2017**, *50* (6), 2296-2303.
- (160) de Cock, P. Erythritol. *Sweeten. Sugar Altern. Food Technol.* **2012**, 213-241.
- (161) Whelan, J. M.; Hill, M.; Sam, W. P. Multiple cyclic carbonate polymers from erythritol dicarbonate, 1960.
- (162) Meyer, H. R. Dicarbonate und Dicarbamate des DL-Threits und des Erythrits. **1966**, *49* (6), 1935-1937.
- (163) Benedito, A.; Acarreta, E.; Giménez, E. Highly efficient mof catalyst systems for CO₂ conversion to bis-cyclic carbonates as building blocks for niphus (Non-isocyanate polyhydroxyurethanes) synthesis. *Catalysts* **2021**, *11* (5), 1-16.
- (164) Tomczyk, K. M.; Guńka, P. A.; Parzuchowski, P. G.; Zachara, J.; Rokicki, G. Intramolecular etherification of five-membered cyclic carbonates bearing hydroxyalkyl groups. *Green Chem.* **2012**, *14* (6), 1749-1758.
- (165) Roth, M.; Hennen, D.; Oesterreicher, A.; Mostegel, F.; Samusjew, A.; Edler, M.; Maier, E.; Griesser, T. Highly Water-Soluble Alpha-Hydroxyalkylphenone Based Photoinitiator for Low-Migration Applications. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218* (14), 1-6.
- (166) Li, L.; Zhao, B.; Wang, H.; Gao, Y.; Hu, J.; Zheng, S. Nanocomposites of polyhydroxyurethane with Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis, shape memory and reprocessing properties. *Compos. Sci. Technol.* **2021**, *215* (August), 109009.
- (167) Zhou, H.; Zhang, H.; Lv, X. Method for preparing functional chiral cyclic carbonate from biomass polyol. CN109988143, 2019.
- (168) Yan, C.; Ge, J.; Wang, J.; Hao, J.; Zhang, M.; Wu, L.; Hou, R. Preparation of 4,4'-bi-1,3-dioxolane-2,2'-dione as battery electrolyte additive. CN111892569, 2020.
- (169) Yan, C.; Ge, J.; Wang, J.; Hao, J.; Zhang, M.; Wu, L.; Hou, R. Synthesis method for 4,4'-bi-1,3-dioxolane-2,2'-dione. WO2020224268, 2020.
- (170) Liu, P.; Wu, H.; Ge, J.; Wu, L.; Yan, C.; Wang, J.; Hao, J.; Zhang, M.; Hou, R.; Tian, L.; Zhang, Q. Preparation of [4,4'-bi(1,3-dioxolane)]-2,2'-dione. CN112898265, 2021.
- (171) Zhou, H.; Zhang, H.; Mu, S.; Zhang, W. Z.; Ren, W. M.; Lu, X. B. Highly regio- And stereoselective synthesis of cyclic carbonates from biomass-derived polyols: Via organocatalytic cascade reaction. *Green Chem.* **2019**, *21* (23), 6335-6341.
- (172) Fiorani, G.; Perosa, A.; Selva, M. Dimethyl carbonate: A versatile reagent for a sustainable valorization of renewables. *Green Chem.* **2018**, *20* (2), 288-322.
- (173) Deis, R. C.; Kearsley, M. W. Sorbitol and Mannitol. *Sweeten. Sugar Altern. Food Technol.* **2012**, 331-346.
- (174) Hochstetter. German Patent 268,452. 1912.
- (175) Hough, L.; Priddle, J. E.; Theobald, R. S. Carbohydrate Carbonates. Part I I . Their Preparation by Ester-exchange Methods. *J. Chem. Soc.* **1962**.
- (176) Schmidt, S.; Ritter, B. S.; Kratzert, D.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Isocyanate-free route to poly(carbohydrate-urethane) thermosets and 100% bio-based coatings derived from glycerol feedstock. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7268-7276.
- (177) Schmidt, S.; Göppert, N. E.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Liquid sorbitol ether carbonate as intermediate for rigid and segmented non-isocyanate polyhydroxyurethane thermosets. *Eur. Polym. J.* **2017**, *94* (June), 136-142.
- (178) Rokicki, G.; Drzewicz, M.; Gun, P. A.; Mazurek-budzyn, M. M. Bis(cyclic carbonate) based on D-mannitol, D-sorbitol and di(trimethylolpropane) in the synthesis of non-isocyanate poly(carbonate-urethane)s. **2016**, *84*, 799-811.
- (179) Prömpers, G.; Keul, H.; Höcker, H. Polyurethanes with pendant hydroxy groups: Polycondensation of D-mannitol-1,2:5,6-dicarbonate with diamines. *Des. Monomers Polym.* **2005**, *8* (6), 547-569.
- (180) James, H.; Thomas, J.; Ian, D. V.; Clark, A. J.; Ingram, I.; Lie, Y.; North, M. Renewable Self-Blowing Non-isocyanate Polyurethane Foams from Lysine and Sorbitol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2018**, 4265-4271.

- (181) Younes, G. R.; Maric, M. Moisture Curable Hybrid Polyhydroxyurethanes from Sugar-Derived Dicarbonates. *Macromol. Mater. Eng.* **2021**, *306* (4), 1-14.
- (182) Furtwengler, P.; Avérous, L. From D-sorbitol to five-membered bis(cyclo-carbonate) as a platform molecule for the synthesis of different original biobased chemicals and polymers. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 1-14.

Chapitre 2

Influence de la diastéréochimie des dicarbonates vicinaux sur les cinétiques d'aminolyse et sur la microstructure des poly(hydroxy-uréthanes)s.



Salvado, V.; Dolatkhani, M.; Grau, E.; Vidil, T. ; Cramail, H. Sequence-Controlled Polyhydroxyurethanes with Tunable Regioregularity Obtained from Sugar-Based Vicinal Bis-cyclic Carbonates. *Macromolecules*. **2022**, 55 (16), 7249-7264.

Chapitre 2. Influence de la diastéréochimie des dicarbonates vicinaux sur les cinétiques d'aminolyse et sur la microstructure des poly(hydroxy-uréthanes)s.

Introduction	78
1. Synthèses et propriétés des dicarbonates vicinaux	79
1.1. Synthèses et caractérisations structurales des dicarbonates vicinaux.....	79
1.2. Propriétés thermiques des dicarbonates vicinaux.....	81
2. Influence de la diastéréochimie des dicarbonates vicinaux sur leur aminolyse	82
2.1. Caractérisation de la structure des hydroxyuréthanes d'érythritol et de thréitol	82
2.1.1. Aminolyse de l'EDC en présence d'hexylamine dans des conditions d'équivalence entre fonction carbonate cyclique et amine.....	82
2.1.2. Structure des produits d'aminolyse des dicarbonates vicinaux	84
2.2. Détermination des constantes cinétiques de l'aminolyse des dicarbonates vicinaux	89
2.2.1. Influence de l'isomérisation sur les constantes cinétiques	89
2.2.2. Différence de réactivité entre les dicarbonates vicinaux et leurs équivalents mono-carbonatés.....	91
2.3. Etude cinétique par modélisation.....	93
2.3.1. Conformation des dicarbonates vicinaux en solution	93
2.3.2. Modélisation des mécanismes d'aminolyse du carbonate de propylène	95
2.3.3. Modélisation des mécanismes d'aminolyse des dicarbonates vicinaux.....	97
3. Polymères issus des dicarbonates vicinaux	100
3.1. Influence de la stéréochimie sur les PHUs.....	100
3.1.1. Synthèse de PHUs d'érythritol et de thréitol.....	100
3.1.2. Caractérisation des PHUs d'érythritol et de thréitol	101
3.2. Formation de prépolymères dicarbonates d'érythritol ou de thréitol	106
3.2.1. Synthèses des prépolymères dicarbonates-dihydroxyuréthanes.....	106
3.2.2. Paramètres favorisant l'oligomérisation des monomères.....	108
3.3. PHUs d'érythritol et de thréitol alternées	109
3.3.1. Synthèses des PHUs alternés d'érythritol et de thréitol.....	110
3.3.2. Caractérisation de la structure alternée des PHUs.....	111
3.3.3. Influence de la microstructure des PHUs sur les propriétés thermiques	115
Conclusion	119

Annexe 2.1. Caractérisation RMN du monocarbonate d'érythritol.....	121
Annexe 2.2. Caractérisation RMN du monocarbonate de thréitol.....	123
Annexe 2.3 : Caractérisation RMN des dihydroxyuréthanes d'érythritol.....	125
Annexe 2.4 : Caractérisation RMN des dihydroxyuréthanes de thréitol.....	127
Annexe 2.5 : Caractérisation RMN ¹ H des prépolymères dicarbonates-dihydroxyuréthanes.....	129
Annexe 2.6 : Caractérisation SEC des EPHUs et des TPHUs.....	130
Références	131

Introduction

Les études sur les PHUs ont permis de réaliser de nombreuses avancées ces dernières années dans la compréhension de leur synthèse et de leurs propriétés. La réactivité des carbonates cycliques est par exemple un point bien détaillé et compris dans la littérature, tout comme la synthèse de ces mêmes dicarbonates à partir de bioressources. Le dicarbonate d'érythritol (EDC) en est le parfait exemple puisque sa réactivité est élevée à température ambiante ¹ grâce à une activation chimique due à la proximité des deux carbonates cycliques, et sa synthèse à partir de l'érythritol, un dérivé de sucre, est efficace et en accord avec les principes de la chimie verte.²

L'érythritol possède un isomère, le thréitol, dont le dicarbonate correspondant (TDC) n'a jamais été synthétisé à partir de celui-ci et n'a jamais été étudié pour la synthèse de PHUs. Récemment, une étude menée au laboratoire par Magliozzi *et al.* ³ a démontré l'influence de la diastéréochimie des dicarbonates de diglycérol (DGDC) sur les propriétés des PHUs synthétisés. Si les cinétiques d'aminolyse des diastéréoisomères (R,S-S,R vs S,S-R,R) du DGDC et leurs conversions lors de la synthèse de PHUs se sont révélées similaires, des variations de l'ordre de 4°C à 11°C ont pu être observées sur les températures de transition vitreuse (T_g) de ces PHUs. L'une des explications semble se situer dans les variations de configuration des PHUs. L'impact de l'isomérisation des PHUs obtenus à partir de l'EDC et du TDC n'a jamais été étudié mais pourrait également permettre de synthétiser des PHUs à la structure chimique proche mais aux propriétés thermiques et/ou mécaniques différentes. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier la réactivité du TDC en comparaison à celle de l'EDC afin d'établir les différences induites ou non par la stéréochimie de ces deux dicarbonates sur les paramètres cinétiques de leur aminolyse puis de déterminer l'influence des changements de stéréochimie des PHUs sur leurs propriétés.

L'EDC a également démontré avoir une réactivité en deux étapes (deux aminolyses successives),⁴ comparable à celle du spiro-carbonate de penta-érythritol décrite par Ousaka et Endo.⁵ Nous avons donc cherché à déterminer si cette réactivité différenciée entre les deux cycles carbonates était également observable pour le TDC et à comprendre son origine. Il a ensuite été vérifié que la synthèse de PHUs alternés à la microstructure contrôlée était réalisable. L'impact de la stéréochimie des PHUs obtenus sur les propriétés de ces matériaux a été finalement étudié.

1. Synthèse et propriétés des dicarbonates vicinaux

Le butane-1,2,3,4-térol est un alditol de formule $\text{HOH}_2\text{C}(\text{-CHOH})_2\text{-CH}_2\text{OH}$ pouvant être disponible naturellement sous la forme de trois isomères, représentés sur la Figure 2.1. L'érythritol est le composé méso, possédant des centres indifféremment (R,S) ou (S,R) de par sa parfaite symétrie. Il est le diastéréoisomère du thréitol. Ce dernier est composé de deux énantiomères : le L-Thréitol (S,S) et le D-Thréitol (R,R). L'érythritol, nécessaire à la synthèse de l'EDC, est disponible commercialement à grande échelle. En effet, ce composé est un édulcorant, substitut du sucre blanc, utilisé dans l'industrie agroalimentaire. Il est donc disponible à grande échelle pour la synthèse des PHUs. Ce n'est pas le cas de son isomère, le thréitol. Pour cette étude, seul le L-thréitol a pu être étudié. Le D-thréitol et le mélange racémique DL-thréitol ne sont pas disponibles *via* les fournisseurs commerciaux usuels. Ainsi, pour la suite de l'étude, le terme thréitol et dicarbonate de thréitol (TDC) font référence au L-thréitol et au dicarbonate de L-thréitol.

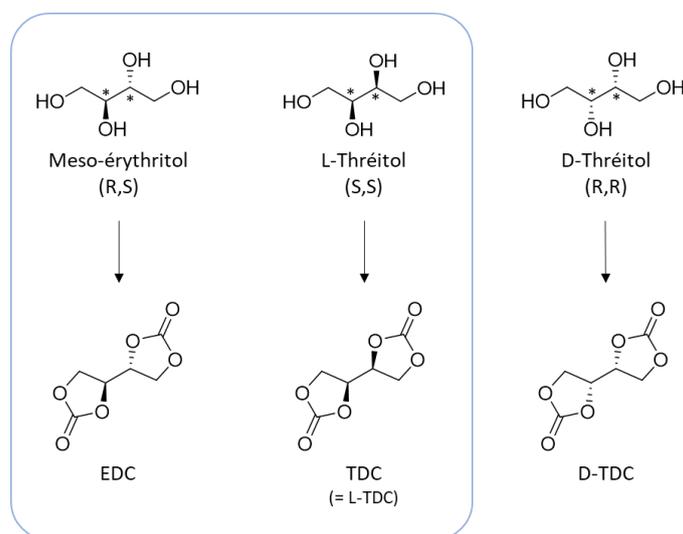


Figure 2.1 : Structures chimiques des trois isomères de butane-1,2,3,4-térol (le méso-érythritol, le L-thréitol et le D-thréitol) et de leur dicarbonates correspondants : le dicarbonate d'érythritol (EDC), le dicarbonate de L-thréitol (TDC) et le dicarbonate de D-thréitol (D-TDC).

1.2. Synthèse et caractérisation structurale des dicarbonates vicinaux

Dans cette partie et pour tous les travaux décrits par la suite, les dicarbonates vicinaux d'érythritol (EDC) et de thréitol (TDC) ont été synthétisés en adaptant la procédure décrite par Dannecker et Meier.² Les deux dicarbonates sont synthétisés à partir de leur polyol vicinal correspondant (1 éq.), l'érythritol et le thréitol, respectivement. Ces derniers réagissent avec le carbonate de diméthyle (DMC, 3 éq.) par transestérification et cyclisation, en présence d'une quantité catalytique de triazabicyclodécane (TBD, 0,05 éq.) (Figure 2.2). Les rendements obtenus sont supérieurs à 80 %, ce

qui indique la robustesse de la réaction proposée par Dannecker et Meier ² et son intérêt pour la production à grande échelle de ces dicarbonates.

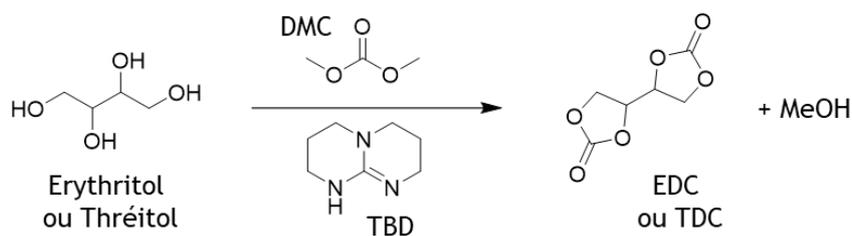


Figure 2.2 : Voie de synthèse des dicarbonates d'érythritol (EDC) et de thréitol (TDC) à partir de l'érythritol (1 éq.), ou du thréitol (1 éq.), et du carbonate de diméthyle (DMC, 3 éq.) en présence d'un catalyseur : le TBD (0,05 éq.)

L'EDC et le TDC ont été caractérisés par RMN ¹H (Figure 2.3). De faibles différences de déblindage des protons sont observables, notamment pour le proton des méthines noté **a**. Un déplacement chimique de 5,15 ppm est observé pour l'EDC contre 5,09 ppm pour le TDC. Les déplacements chimiques des signaux associés aux protons des méthyles notés **b** différents légèrement, quant à eux, de l'ordre de 0,05 ppm. Cette différence est similaire à celle des déplacements chimiques des protons des méthyles des cyclocarbonates des énantiomères du dicarbonate de diglycérol (DGDC).³

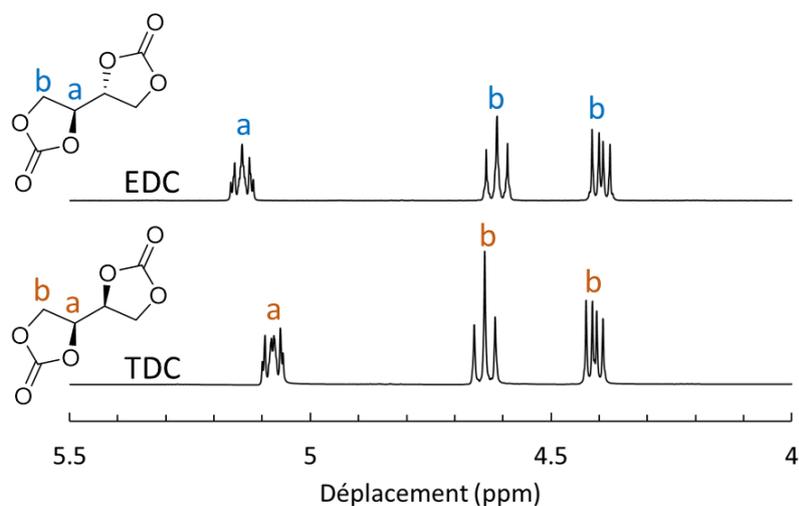


Figure 2.3 : Spectres RMN ¹H de l'EDC et du TDC (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

Des monocristaux des deux isomères EDC et TDC ont été également analysés par DRX (Figure 2.4). Si les deux composés ont le même système cristallographique monoclinique, leur groupe d'espace est cependant différent. L'EDC cristallisé est associé à un groupe d'espace P2₁/n, ce qui implique que les carbonyles des deux cycles de l'EDC 'pointent' dans des directions opposées (Représentation 3D, Figure 2.4A). Le TDC est, quant à lui, associé à un groupe d'espace P2₁. A l'inverse de l'EDC, les carbonyles des deux cycles sont approximativement orientés dans la même direction et les deux cycles

se font face (Représentation 3D, Figure 2.4B). Ces différences cristallographiques ont un impact sur les propriétés thermiques des dicarbonates, comme il est discuté dans le paragraphe ci-après.

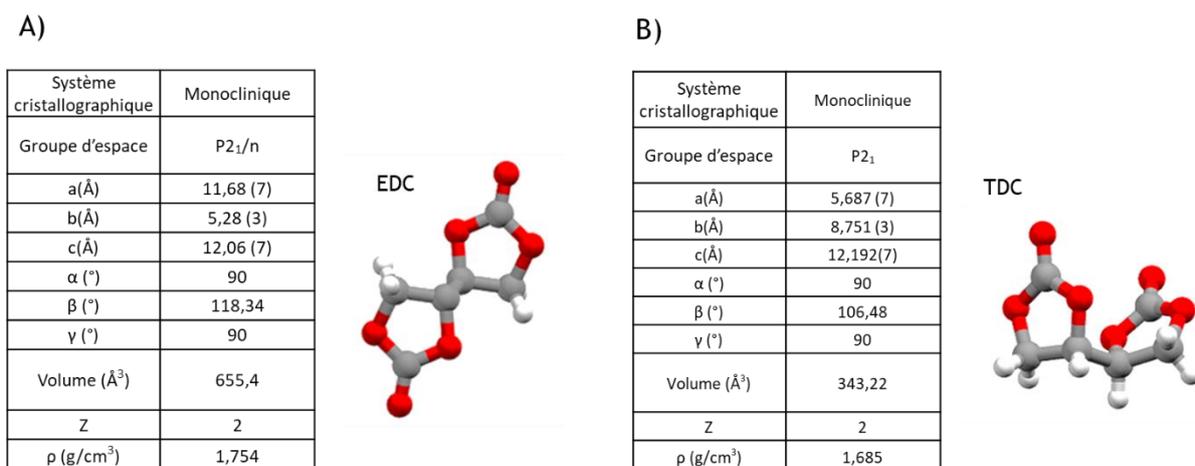


Figure 2.4 : Paramètres cristallographiques et représentations tridimensionnelles des molécules cristallisées de l'EDC (A) et du TDC (B).

1.3. Propriétés thermiques des dicarbonates vicinaux

Les températures de fusion (T_f) des deux dicarbonates ont été déterminées par DSC (Figure 2.5A). La température de fusion de l'EDC est égale à 169°C, tandis que celle du TDC, moins élevée, est égale à 137°C. Cette plus faible température de fusion est aussi confirmée par une enthalpie de fusion plus faible.

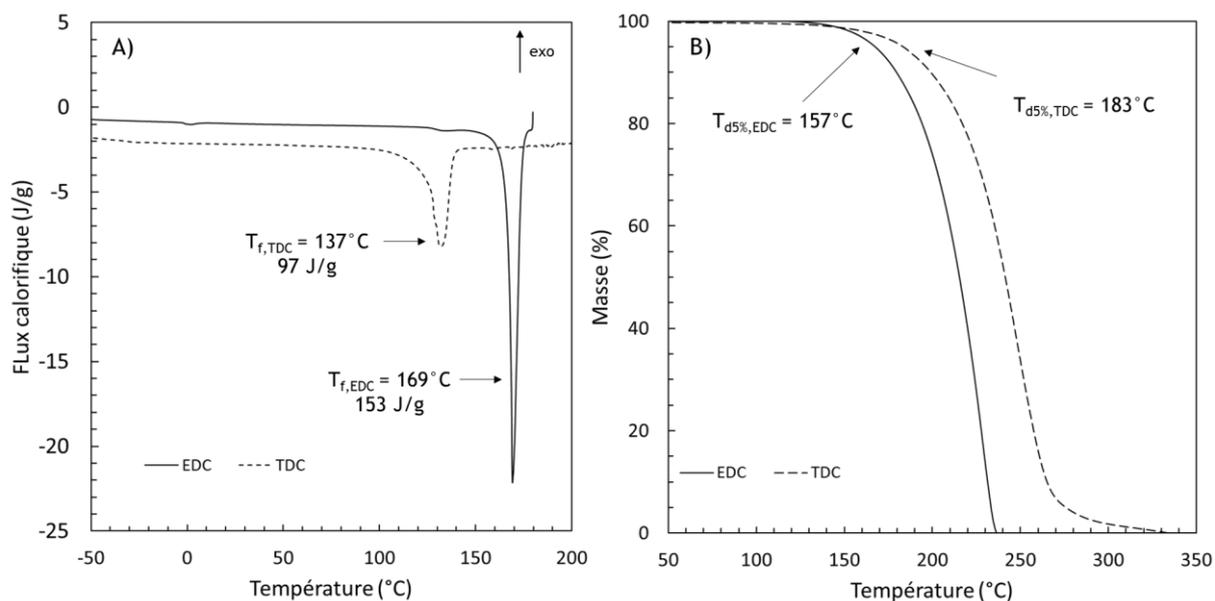


Figure 2.5 : A) Thermogrammes DSC de l'EDC et du TDC (+10°C.min⁻¹, 2^{ème} montée) B) Thermogrammes TGA de l'EDC et du TDC (+10°C.min⁻¹)

Une différence des T_f , de l'ordre de 10°C, a également été observée entre les diastéréoisomères du DGDC isolés par Magliozzi *et al.*³, confirmant l'impact de la stéréochimie des dicarbonates cycliques sur leurs propriétés thermiques. Les températures de dégradation thermique ($T_{d5\%}$) ont également été déterminées par TGA (Figure 2.5B). Les $T_{d5\%}$ de l'EDC et du TDC sont respectivement de 167°C et de 183°C. Ces résultats montrent une meilleure stabilité thermique du TDC, bien que sa température de fusion soit inférieure à celle de l'EDC.

Les différences de propriétés thermiques et de stéréochimie entre les isomères du DGDC n'ont pas démontré avoir d'impact sur les cinétiques d'aminolyse de ces dicarbonates.³ L'étude des tricarbonates vicinaux de mannitol (MTC), sorbitol (STC) et dulcitol (DTC) menée par Goldstein *et al.*⁴ a, quant à elle, démontré que la stéréochimie de ces tricarbonates entraînait des variations sur leurs cinétiques d'aminolyse (*i.e.* $k_{0,MTC} \gg k_{0,STC} > k_{0,DTC}$). L'impact de ces différences dans le cas des dicarbonates vicinaux (EDC et TDC) a donc été étudié par la suite

2. Influence de la stéréochimie des dicarbonates vicinaux sur leur aminolyse

2.1. Caractérisation de la structure des hydroxyuréthanes d'érythritol et de thréitol

L'étude cinétique présentée ci-après a pour but de déterminer les mécanismes d'aminolyse et d'ouverture de cycle des dicarbonates vicinaux, en solution, et d'évaluer l'influence de l'isomérisation de ces dicarbonates sur les constantes cinétiques de leur réaction d'aminolyse. Pour se faire, un premier suivi cinétique a été réalisé afin d'appréhender la cinétique d'aminolyse de l'EDC, avant d'étudier l'influence de l'isomérisation des dicarbonates vicinaux sur cette cinétique d'aminolyse.

2.1.1. Aminolyse de l'EDC en présence d'hexylamine dans des conditions d'équivalence entre fonction carbonate cyclique et amine

Pour rappel, Goldstein *et al.*² ont démontré que l'aminolyse de l'EDC s'effectuait en deux étapes avec une constante cinétique associée à la première ouverture de cycle de ce dicarbonate entre 100 et 1 000 fois plus élevée que celle de la seconde ouverture de cycle, lorsque l'aminolyse est réalisée en présence de butylamine dans le DMF à 25°C.

Théoriquement, l'EDC peut conduire à la formation de deux intermédiaires monocarbonates cycliques **1a** et **1a'** (Figure 2.6A), constitués respectivement de fonctions hydroxyle secondaire (OH)_{II} ou primaire (OH)_I. Ces monocarbonates cycliques peuvent être en réalité constitués de deux sous-entités diastéréo-isomériques (*i.e.* **1a**(R,S) et **1a**(S,R), et **1a'**(R,S) et **1a'**(S,R)). L'aminolyse de ces intermédiaires peut conduire à la formation de trois composés dihydroxyuréthanes **2a**, **2a'** et **2a''**, dont une nouvelle

fois des sous-entités diastéréo-isomériques peuvent co-exister. La caractérisation de ces différents produits de réaction n'a cependant pas été effectuée par Goldstein *et al.*²

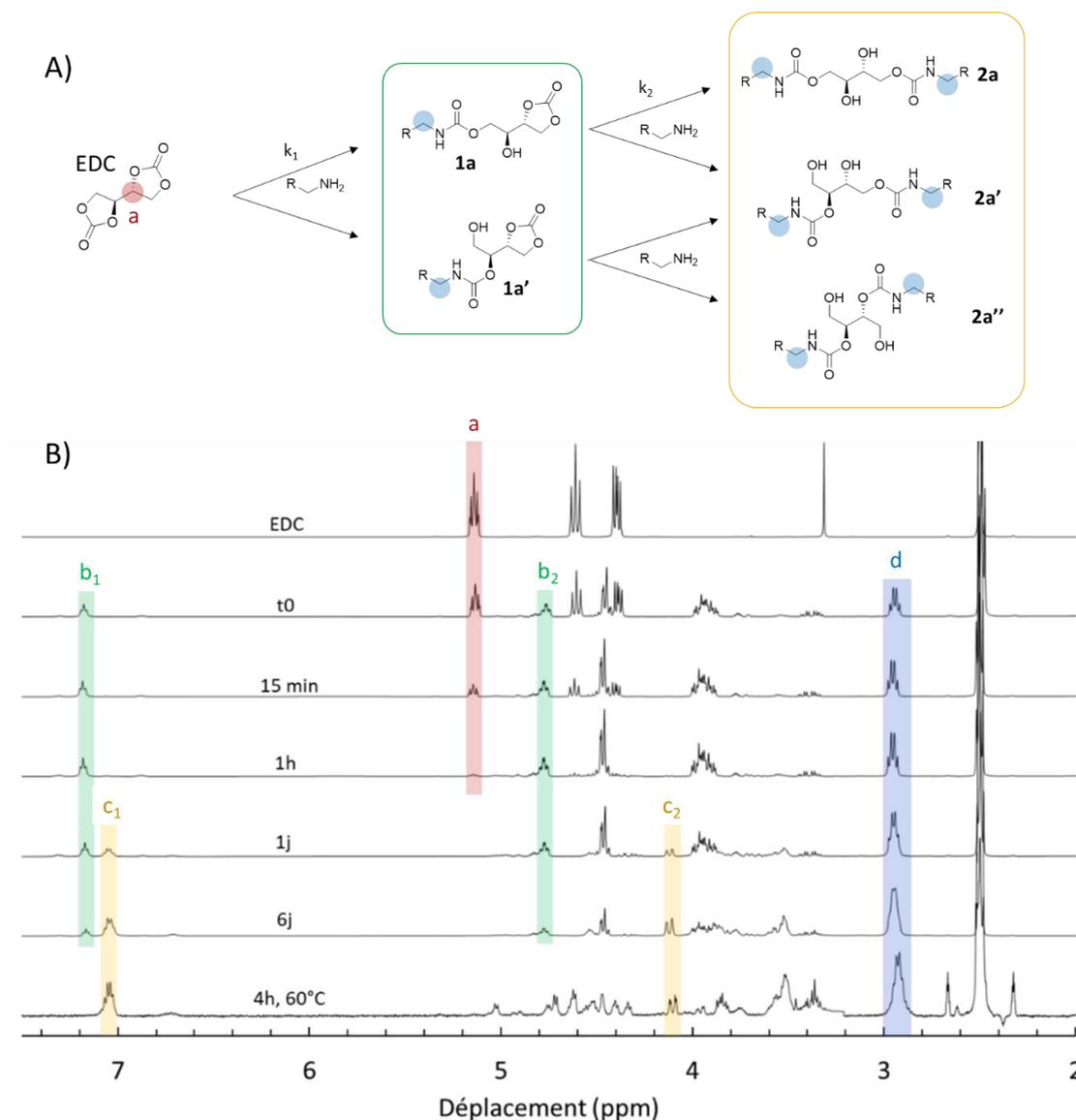


Figure 2.6 : A) Réaction possible de l'EDC en présence de HA conduisant aux potentiels produits 1a et 1a' puis aux produits 2a, 2a' et 2a''. B) suivi cinétique RMN ¹H de la réaction entre l'EDC (1 éq.) et la HA (2 éq.) (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆). Le signal **a** correspond aux protons des méthines (rouge) de l'EDC, le signal **c** aux protons des méthyles uréthane (bleu) des différents produits potentiels, les signaux **b₁** et **b₂** à des protons des produits 1a et 1a' (vert) et les signaux **c₁** et **c₂** à des protons des produits 2a, 2a' ou 2a'' (orange).

Lors d'une étude préliminaire effectuée par nos soins, l'EDC (1 éq.) a été solubilisé dans le DMSO deutéré à 25°C et l'hexylamine (HA, 2 éq.) est ajoutée de façon à être dans des conditions de stœchiométrie fonctionnelle, *i.e.* une fonction amine, NH₂, pour une fonction carbonate cyclique, CC ([NH₂] = [CC]). Le milieu réactionnel, toujours maintenu à 25 °C, est ensuite analysé par RMN ¹H à

différents intervalles de temps (Figure 2.6B). Les spectres RMN ^1H recueillis montrent la disparition du signal **a** (5,15 ppm) des protons des méthines de l'EDC durant la première heure de réaction, synonyme de consommation rapide de l'EDC à 25°C en présence de HA. La conversion de HA a, quant à elle, été déterminée à 52% après 1h, à partir de l'intégration du signal **d** (3,11 ppm), associé aux protons des méthyles en α de l'atome d'azote de la liaison d'uréthane. En parallèle, les signaux **b₁** et **b₂**, pouvant être associés à des protons d'intermédiaires monocarbonates, sont visibles. L'intensité de ces signaux augmente durant la première heure de réaction puis diminue durant les heures et les jours suivants. Lors de leur diminution, de nouveaux signaux **c₁** et **c₂** apparaissent et s'intensifient. Ces signaux peuvent être associés à des protons des dihydroxyuréthanes **2a**, **2a'** et **2a''**.

La réaction d'aminolyse de l'EDC en présence de HA dans le DMSO à 25°C s'effectue ainsi en deux étapes, comme démontré par Goldstein *et al.*² lorsque l'aminolyse est réalisée dans le DMF. L'aminolyse des dicarbonates vicinaux en deux étapes ne semble donc pas être influencée par le solvant utilisé. Une deuxième étude cinétique a été réalisée avec seulement un équivalent de HA pour un équivalent d'EDC afin de caractériser les produits monocarbonates intermédiaires. Cette fois-ci, les résultats obtenus ont été confrontés à ceux obtenus pour l'aminolyse du TDC dans les mêmes conditions afin de déterminer l'influence potentielle de la stéréochimie de ces dicarbonates sur les cinétiques et les régiosélectivités de leur aminolyse.

2.1.2. Structure des produits d'aminolyse des dicarbonates vicinaux

2.1.3. Structure des monocarbonates cycliques **1a** et **1b** issus de l'EDC et du TDC

L'analyse des spectres RMN ^1H du suivi cinétique de la réaction d'aminolyse de l'EDC (1 éq.) en présence de HA (1 éq.) dans le DMSO deutéré à 25°C révèle la formation du mélange d'énantiomère **1a** avec une sélectivité totale (Figure 2.7 et Annexe 2.1). Les composés **1a** sont des monocarbonates mono-hydroxyuréthanes (R,S ou S,R) produits de la réaction d'aminolyse de l'un des deux carbonates cycliques constituant l'EDC. Ils sont caractérisés par la présence d'une fonction hydroxyle secondaire (OH)_{II}.

Un suivi cinétique similaire a été réalisé à partir du TDC. Ce dernier (1 éq.) est solubilisé dans le DMSO- d_6 puis un équivalent de HA est ajouté avant analyse par RMN ^1H . La Figure 2.8 montre l'évolution des spectres recueillis durant la réaction d'aminolyse du TDC en présence de HA. Un produit majoritaire **1b** (95 %) est obtenu après 12h de réaction à 25°C. Ce produit **1b** est un monocarbonate mono-hydroxyuréthane comportant une fonction hydroxyle secondaire, comme les produits **1a** issus de l'EDC (Figure 2.8 et Annexe 2.2). Un deuxième monocarbonate mono-hydroxyuréthane **1b'** constitué de (OH)_I est aussi présent à t = 12h à hauteur de 5 %.

Influence de la diastéréochimie des dicarbonates vicinaux sur les cinétiques d'aminolyse et sur la microstructure des poly(hydroxy-uréthanes)s.

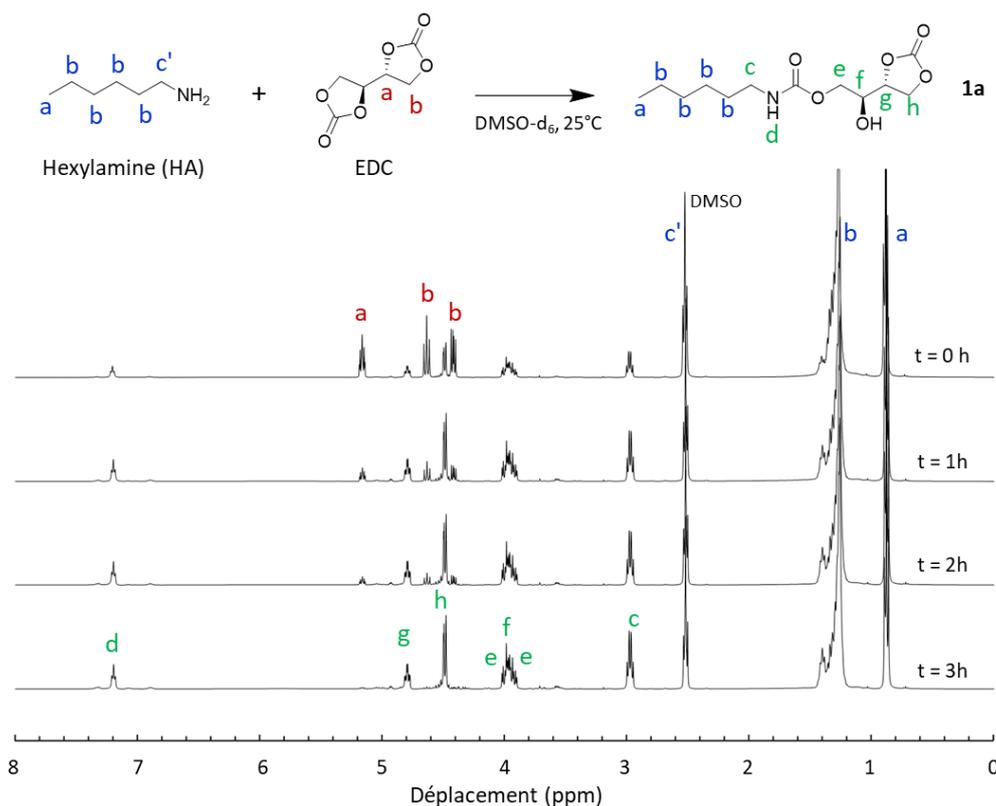


Figure 2.7 : Spectres RMN ¹H associés au suivi de la réaction d'aminolyse de l'EDC (1 éq.) en présence de HA (1 éq.) et caractérisation des produits **1a** obtenus après 3h. (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

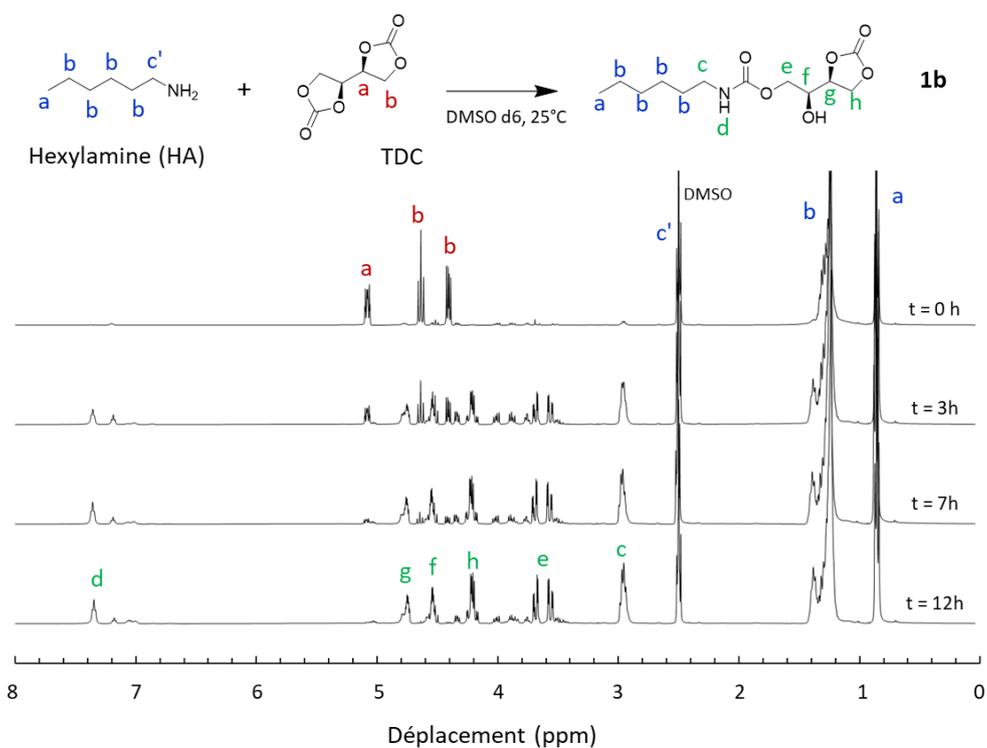


Figure 2.8 : Spectres RMN ¹H associés au suivi de la réaction d'aminolyse du TDC (1 éq.) en présence de HA (1 éq.) et caractérisation du produit **1b** obtenu après 12h. (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C)

Ces résultats démontrent que la première ouverture de cycle de EDC et de TDC est régiospécifique car elle conduit en large majorité à la formation d'alcool secondaire (OH)_{II}. En revanche, l'orientation de la régiospécificité n'est pas dépendante de la stéréochimie des dicarbonates vicinaux puisque pour les deux diastéréoisomères, la réaction d'aminolyse conduit à la formation du même type de fonctions hydroxyle (OH)_{II}.

2.1.4. Structures des dihydroxyuréthanes issus de l'EDC et du TDC

Pour étudier la deuxième ouverture de cycle de l'EDC et du TDC, un équivalent de HA est ajouté aux mélanges réactionnels contenant les monocarbonates **1a** et **1b/1b'**. Cette deuxième ouverture de cycle des dicarbonates vicinaux correspond donc à l'aminolyse des monocarbonates cycliques **1a** et **1b/1b'**.

Les caractérisations RMN ont permis d'identifier la structure des dihydroxyuréthanes **2** obtenus (Annexe 2.3 et Annexe 2.4). Pour l'EDC, les produits de la réaction d'aminolyse de **1a** sont composés d'environ 68 % de produit **2a**, contenant deux alcools secondaires (OH)_{II}-(OH)_{II}, et par conséquent, de 32 % de produit **2a'**, contenant un alcool secondaire et un alcool primaire (OH)_{II}-(OH)_I (Figure 2.9).

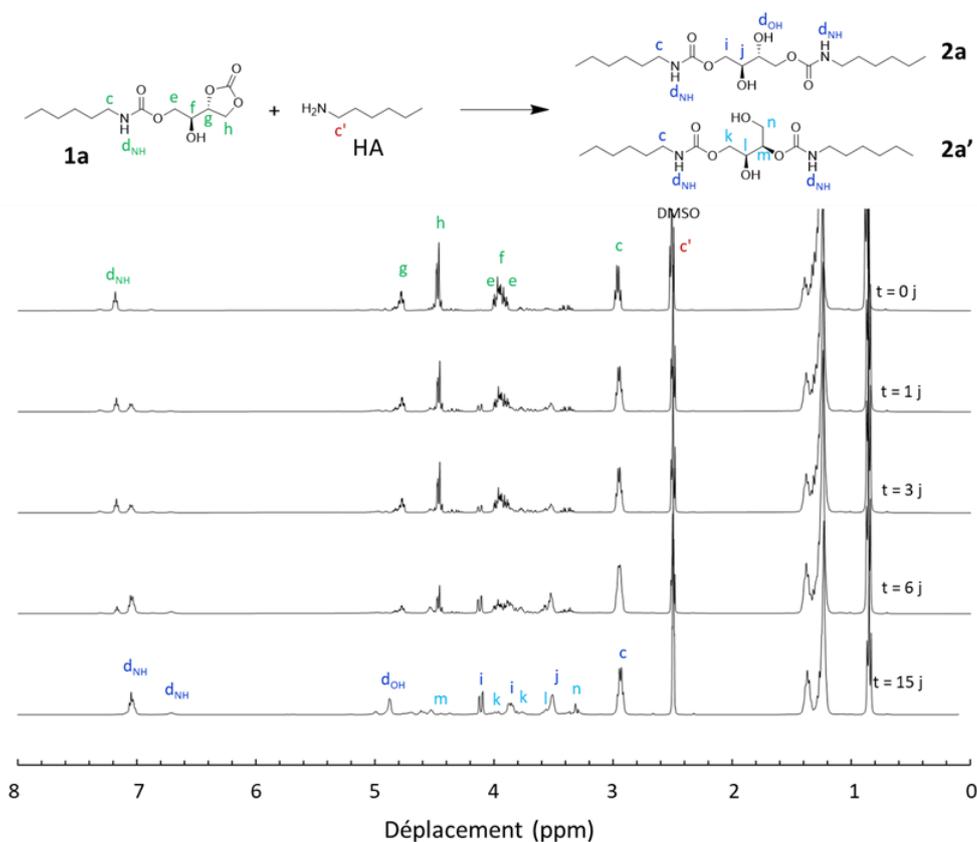


Figure 2.9 : A) Spectres RMN ¹H associés au suivi de la réaction d'aminolyse des composés **1a** (1 éq.) en présence de HA (1 éq.) et caractérisation des produits **2a** et **2a'** obtenu après 15j. (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

A l'inverse, pour le TDC, l'aminolyse des composés **1b** et **1b'** conduit à l'obtention d'une majorité (65 %) de produit **2b'**, contenant un alcool secondaire et un alcool primaire (OH)_{II}-(OH)_I et de deux dihydroxyuréthanes minoritaire **2b** (30 %) et **2b''** (5 %) constitués respectivement d'unité (OH)_{II}-(OH)_{II} et d'unité (OH)_I-(OH)_I (Figure 2.10).

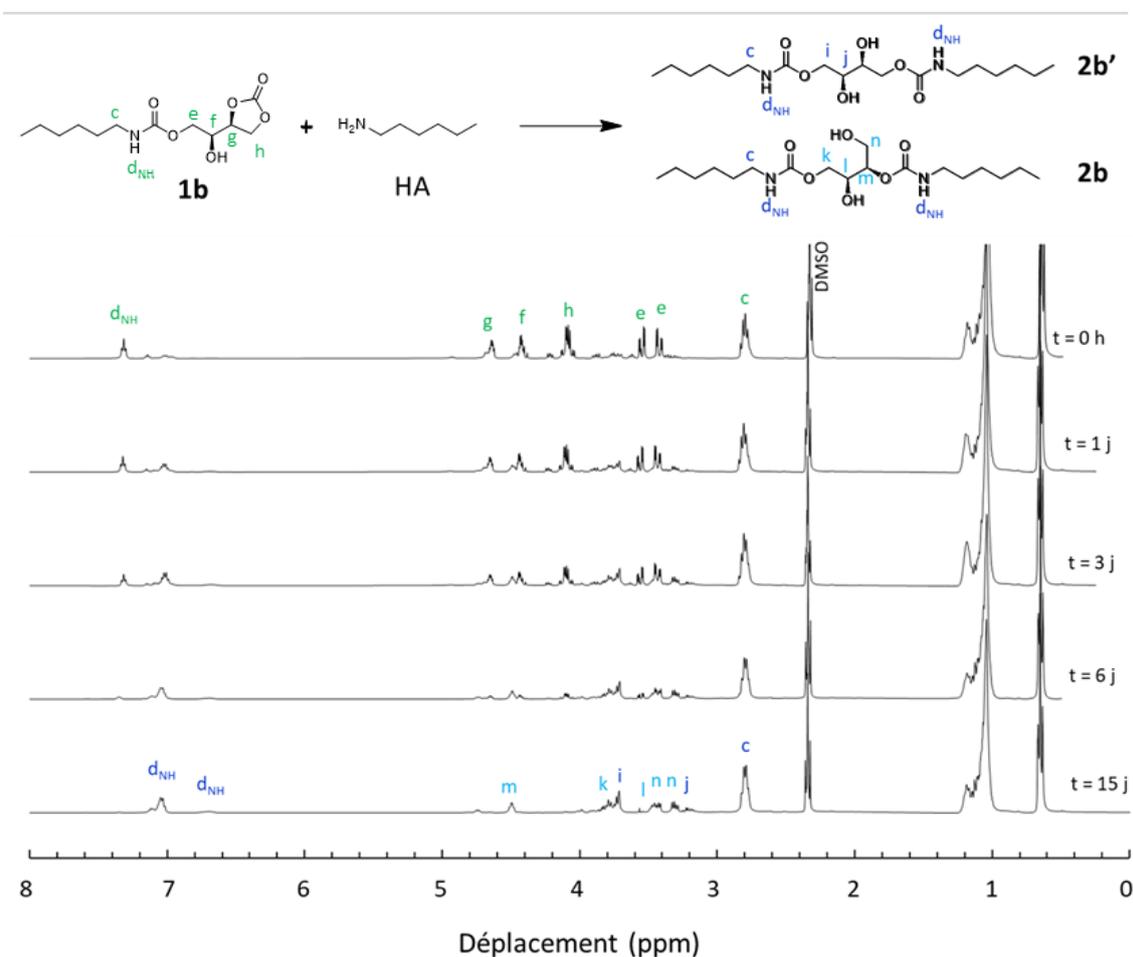


Figure 2.10 : Spectres RMN ¹H associés au suivi de la réaction d'aminolyse du composé **1b** (1 éq.) en présence de HA (1 éq.) et caractérisation des produits **2b** et **2b'** obtenu après 15j. (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C)

En résumé, le ratio de dihydroxyuréthanes a/b n'est pas le même pour les produits **2** issus des composés **1a** et **1b**. La stéréochimie des composés **1a** et **1b**, et par extension celle de l'EDC et du TDC, a donc une influence sur les produits dihydroxyuréthanes **2** finaux. La réaction globale d'aminolyse des dicarbonates vicinaux démontre une certaine régiosélectivité au profit de la formation de (OH)_{II}, dont la proportion est dépendante de l'isomérisation de l'EDC et du TDC.

2.1.5. Régiosélectivité de l'aminolyse des dicarbonates vicinaux

Il est important de noter ici, indépendamment de l'isomérisie des carbonates, que la première réaction d'aminolyse (première ouverture de cycle) des dicarbonates vicinaux est régiospécifique car elle conduit exclusivement à la formation d'hydroxyles secondaires (OH)_{II} dans le cas de l'EDC et en large majorité dans le cas du TDC (95 %) (Figure 2.11).

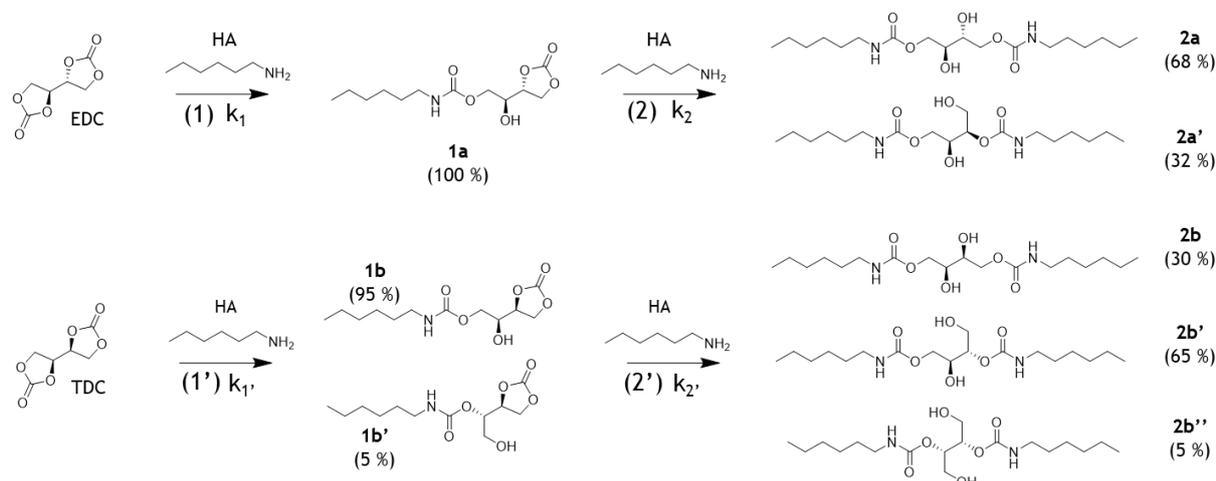


Figure 2.11 : Récapitulatif des structures des différents composés obtenus lors de l'aminolyse de l'EDC et du TDC en présence d'HA et de la sélectivité de cette réaction d'aminolyse.

La régiospécificité de la première ouverture de cycle des dicarbonates vicinaux dérivés de l'érythritol et du thréitol semble reposer sur le caractère fortement électroattracteur qu'exercent les deux carbonates cycliques l'un sur l'autre, en accord avec les travaux du groupe de Endo.⁶⁻⁹ Pour rappel, les auteurs démontrent que la régiosélectivité de l'aminolyse des 5CCs peut atteindre 100% au profit de la formation de (OH)_{II} lorsque les carbonates cycliques sont situés à proximité de groupements fortement électroattracteurs, comme des groupements chlorés ou méthyl-fluorés.^{6,7} La stéréochimie n'est donc pas un facteur déterminant dans l'orientation de la régiosélectivité de la première ouverture de cycle de l'EDC et du TDC.

La deuxième ouverture de cycle de l'EDC, c'est-à-dire l'aminolyse des composés **1a**, n'est pas régiospécifique. En revanche, elle conduit à la formation d'alcools secondaire et primaire avec une régiosélectivité importante en faveur de la formation d'alcool secondaire puisque (OH)_{II} : (OH)_I = 68 : 32. De façon surprenante, la régiosélectivité de la deuxième ouverture de cycle du TDC, c'est-à-dire l'aminolyse des composés **1b** et **1b'**, est inverse avec une forte orientation vers la formation d'alcool primaire puisque (OH)_{II} : (OH)_I = 30 : 70. En conséquence, 84 % des fonctions hydroxyle des dihydroxyuréthanes issus de la double aminolyse de l'EDC sont des alcools secondaires (OH)_{II} contre 63 % dans le cas des dihydroxyuréthanes issus de la double aminolyse de TDC.

Ces résultats sont d'autant plus surprenants qu'ils ne semblent pas pouvoir être interprétés sur la simple base du caractère inductif attracteur des substituants des cycles 5CCs des composés monocarbonate, comme proposé par Endo *et al.*⁶⁻⁹ En effet, dans les deux cas, les substituants sont les mêmes, à savoir une fonction hydroxyle en β du 5CC et une liaison uréthane en γ . Seule la stéréochimie des centres chiraux de **1a** et **1b** permet de les différencier : (R,S) ou (S,R) dans le cas de **1a** et (S,S) dans le cas de **1b**. La deuxième aminolyse de l'EDC et du TDC semble donc suggérer que la stéréoisomérisation des 5CCs peut influencer la régiosélectivité de leur ouverture de cycle. A notre connaissance, il s'agit là d'une observation sans précédent. Il sera nécessaire de la confirmer sur d'autres substrats.

De façon plus générale, la possibilité de contrôler la régiosélectivité de l'ouverture de cycle de dicarbonates 5CC permet d'envisager le contrôle de la régiorégularité des PHUs et en retour, le contrôle de certaines de leurs propriétés physico-chimiques, comme évoqué mais non-étudié par Sopeña *et al.*¹⁰ Même si les auteurs n'ont pas encore publié les résultats concernant la synthèse de PHUs régioréguliers sur la base de cette approche, leurs travaux démontrent un intérêt croissant pour la synthèse de PHUs avec un meilleur contrôle de la microstructure des chaînes. L'influence de la régiosélectivité de l'ouverture des cycles des dicarbonates vicinaux, EDC et TDC, sur les propriétés des PHUs sera décrite plus loin dans le chapitre.

2.2. Détermination des constantes cinétiques de l'aminolyse des dicarbonates vicinaux

2.2.1. Influence de l'isomérisation sur les constantes cinétiques

Les suivis cinétiques de la réaction d'aminolyse de l'EDC et du TDC en présence d'hexylamine à 25 °C dans le DMSO (Figure 2.7 et Figure 2.8) montrent que la première ouverture de cycle de l'EDC est plus rapide que celle du TDC. Les constantes cinétiques des réactions (1) et (2), toutes deux du deuxième ordre, ont pu être déterminées par RMN afin de quantifier cette observation (Figure 2.12). Elles ont été calculées en considérant le signal **a** du proton des méthines de l'EDC (5,15 ppm) et du TDC (5,09 ppm). Les réactions suivent des cinétiques d'ordre global égal à 2. La constante cinétique de la première réaction d'aminolyse de l'EDC (1) est égale à $k_1 = 0,75 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Elle est donc deux fois plus élevée que la constante cinétique d'aminolyse (1') du TDC, égale à $k_{1'} = 0,31 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. La configuration R,S de l'EDC facilite ainsi la première ouverture de cycle en présence d'hexylamine, comparativement à la configuration S,S du TDC.

De la même façon, les constantes cinétiques de la seconde ouverture de cycle de l'EDC et de TDC (resp. k_2 et $k_{2'}$), c'est-à-dire de l'aminolyse des composés **1a** et **1b/1b'** respectivement, ont été

déterminées par RMN à 25 °C dans le DMSO- d_6 à partir des signaux **h** des protons des méthyles des monocarbonates (resp. 4,14 ppm et 4,09 ppm). De façon surprenante, il n'y a pas de différence significative entre k_2 et $k_{2'}$. En effet, $k_2 = k_{2'} = 0,064 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Figure 2.12). Contrairement à la première ouverture de cycle, la stéréoisomérie des composés **1a** (R,S ou S,R) et **1b** (S,S) n'a donc pas d'influence sur les constantes cinétiques.

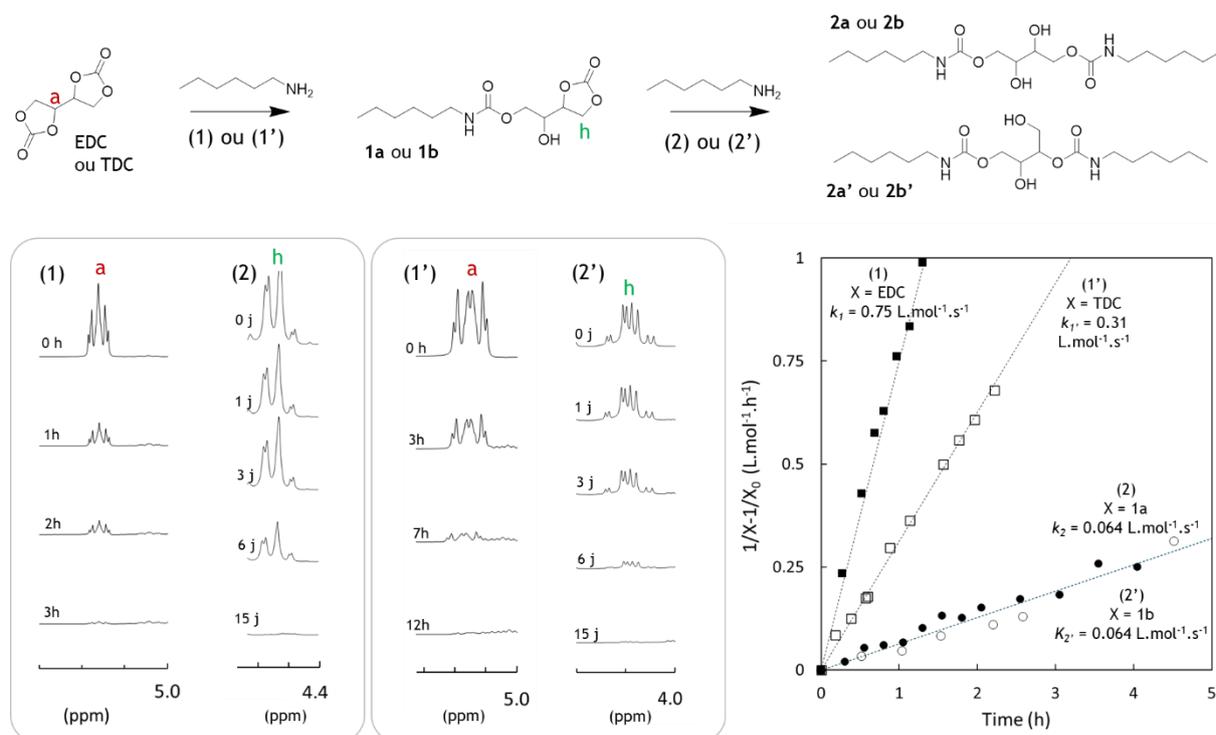


Figure 2.12 : Spectres RMN ^1H partiels de l'évolution des signaux associés aux méthines de l'EDC (1), aux méthyles de 1a (2), aux méthines du TDC (1') et aux méthyles de 1b (2') durant la réaction d'aminolyse de l'EDC, de 1a, du TDC et de 1b en présence d'un équivalent de HA dans le DMSO à 25°C (400 MHz). Tracés de $1/X - 1/X_0$ en fonction du temps pour les réactions (1), (1'), (2) et (2') en présence de HA à 25°C dans le DMSO ($X_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Les concentrations sont estimées par analyses RMN ^1H . Les constantes cinétiques d'ordre 2 sont également renseignées.

A notre connaissance, la seule étude qui traite de l'influence de la stéréochimie de carbonates 5CCs sur leur cinétique d'aminolyse a été réalisée dans notre groupe.³ Elle concerne l'aminolyse du dicarbonate de diglycerol (DGDC). L'aminolyse de deux formes cristallines de DGDC associées à deux couples d'énantiomères (R,R/S,S et S,R/R,S) a été étudiée en présence d'hexylamine par RMN à 50 °C dans le DMSO- d_6 (1 mol.L^{-1}). Les résultats montrent que les constantes cinétiques des deux couples d'énantiomères sont identiques, $k \approx 0.47.10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Comme pour l'ouverture de cycle des composés **1a** et **1b/1b'**, les résultats obtenus avec le DGDC suggèrent donc que la stéréochimie des carbonates cycliques n'a pas d'influence sur leur cinétique d'ouverture de cycle.

De manière générale, il est connu que la cinétique d'ouverture de cycle des carbonates cycliques est influencée par (i) le caractère inductif électroattracteur des substituants α et/ou β et (ii) l'encombrement stérique des substituants. Les résultats obtenus avec les composés **1a** et **1b/1b'** et le DGDC suggèrent que la stéréochimie des SCCs n'a pas d'influence directe sur la cinétique d'ouverture de cycle. En revanche, elle peut influencer l'encombrement stérique des carbonates cycliques et donc, indirectement, la cinétique de son aminolyse. Dans le cas de l'EDC et du TDC, les deux cycles carbonates sont deux groupements volumineux, voisins directs (vicinaux), et la gêne stérique qu'ils exercent l'un sur l'autre est très dépendante de leur stéréochimie respective. Il a par exemple été constaté par DRX que, dans la forme cristalline, les deux cycles de TDC sont orientés dans la même direction et se font face, conduisant à une gêne stérique plus grande que dans le cas de EDC où les cycles sont orientés dans des directions opposées (Figure 2.4). Il est donc fortement probable que cette différence de gêne stérique persiste en solution, ce qui expliquerait la différence constatée au niveau des constantes cinétiques respectives des réactions d'aminolyse. En revanche, dans le cas des composés **1a** et **1b/1b'**, la fonction hydroxyle secondaire (OH)_{II} issue de la première ouverture de cycle est beaucoup moins volumineuse que le groupement carbonate originel, si bien qu'il n'exerce pas ou peu de gêne stérique sur le carbonate cyclique restant. En conséquence, la stéréochimie des composés a elle-même peu d'influence sur la gêne stérique et donc sur la constante cinétique d'aminolyse. Dans le cas du DGDC, la distance entre les deux carbonates est beaucoup plus grande que dans le cas des dicarbonates vicinaux du fait de la présence de l'espaceur éther (CH₂-O-CH₂). Les deux carbonates cycliques exercent donc peu de gêne stérique l'un sur l'autre et leur stéréochimie respective a également peu d'influence sur ce paramètre. De la même façon, les cinétiques d'aminolyse sont donc peu influencées par la stéréochimie.

2.2.2. Différence de réactivité entre les dicarbonates vicinaux et leurs équivalents mono-carbonatés

D'après l'étude cinétique réalisée précédemment (DMSO-d₆, 25 °C, CC= 1 mol.L⁻¹), l'ouverture de cycle de l'une des fonctions carbonate de l'EDC est beaucoup plus rapide que l'ouverture de la fonction carbonate restante, *i.e.* l'ouverture de cycle de la fonction carbonate du composé **1a**. En effet, la constante cinétique de la première ouverture de cycle ($k_1 = 0,75 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est environ dix fois plus élevée que celle de la deuxième ($k_2 = 0,064 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). De même, la première ouverture de cycle du TDC ($k_1' = 0,31 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est environ 5 fois plus rapide que celle de la deuxième ($k_2' = 0,064 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Ces observations sont à mettre en parallèle avec la stagnation de la conversion des fonctions carbonate aux alentours de 50 % pour la réaction de l'EDC avec 2 équivalents de HA, dans le DMSO à 25 °C. Il est nécessaire d'augmenter la température de la réaction (T = 60 °C) pour observer la réaction

de la fonction carbonate restante (Figure 2.6). Ce comportement est très différent des dicarbonates cycliques usuels, c'est-à-dire non vicinaux. Ces derniers ne présentent pas de réactivité discriminée entre la première et la deuxième ouverture des cycles les composants.^{3,11,12}

En conclusion, la proximité vicinale des deux fonctions carbonates conduit à deux singularités :

1. *La très grande réactivité des fonctions carbonates cycliques* : l'auto-activation des fonctions carbonates conduit à des réactions d'aminolyse avec des constantes de vitesse très élevées par rapport aux valeurs usuellement rapportées pour l'aminolyse de 5CC. Ainsi, la constante de vitesse de la première réaction d'aminolyse de l'EDC ($k_1 = 0,75 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est environ 10^4 fois plus élevée que la constante de vitesse de la réaction d'aminolyse d'un 5CC activé en position α par une fonction ester ($k_{\text{ester}} = 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)¹¹ déterminée dans les mêmes conditions expérimentales (DMSO, 25 °C, 1 mol.L⁻¹). De façon remarquable, l'ouverture de cycle de la deuxième fonction carbonate de l'EDC, *i.e.* des composés **1a**, ($k_2 = 0,064 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est elle-même environ 10^3 plus rapide que l'ouverture de cycle d'un 5CC 'activé ester'. Cela souligne que l'activation du cycle carbonate par un alcool secondaire en position α et une fonction uréthane en position γ est également très efficace, dans le cas des composés **1a** et **1b**.
2. *La réactivité différenciée des deux fonctions carbonates cycliques* : l'ouverture de la première fonction carbonate conduit à un changement radical de l'environnement stéréo-électronique immédiat de la fonction carbonate restante. Cela conduit au rapport des constantes de vitesse $k_1/k_2 = 10$, comme précédemment évoqué. Dans le cas de dicarbonates cycliques 5CCs non vicinaux, *i.e.* séparés par un espaceur, l'ouverture du premier cycle n'influence pas de manière significative l'environnement électronique du second de sorte qu'il n'existe pas de différence de réactivité entre les deux fonctions CC.

Il est à noter que Ousaka et Endo⁵ ont décrit les mêmes singularités lors de l'étude de la cinétique d'aminolyse du spiro-carbonate de penta-érythritol (Figure 2.13), c'est-à-dire un bis-6CC dont les deux fonctions carbonate sont directement reliées par le spiro-carbone. Dans ce cas, comme pour les bis-5CC vicinaux, l'aminolyse de la première fonction carbonate conduit à un changement drastique de l'environnement chimique de la fonction carbonate restante et donc à une différence de réactivité significative. Ainsi, la constante de vitesse de la première ouverture de cycle ($k_3 = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est environ 100 fois plus élevée que celle de la seconde ouverture de cycle ($k_4 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Par ailleurs, ces valeurs sont plus élevées que celle enregistrée pour un 6CC non-activé ($k = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) dans les mêmes conditions.

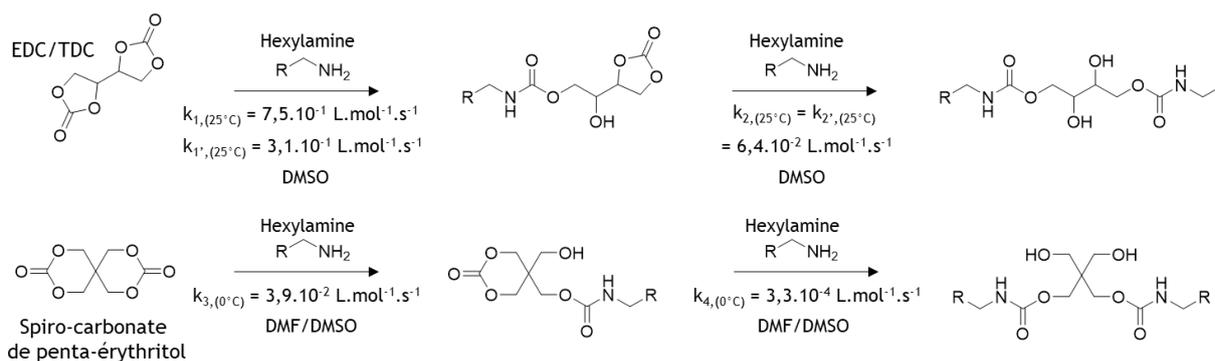


Figure 2.13 : Mécanisme en deux étapes de l'aminolyse de l'EDC parallèlement à l'aminolyse du spiro-carbonate de penta-érythritol décrit par Ousaka et Endo.

2.3. Etude cinétique par modélisation

Afin de confirmer et d'interpréter les résultats expérimentaux concernant l'influence de la structure des dicarbonate vicinaux et de leur isomérisation sur la cinétique et la régiosélectivité de leur aminolyse, des modélisations ont été effectuées au sein du laboratoire, à l'aide du logiciel ORCA. Le logiciel ORCA utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de déterminer le chemin réactionnel d'une réaction grâce aux calculs des énergies relatives (stabilités) des intermédiaires réactionnels.^{13,14}

2.3.1. Conformation des dicarbonates vicinaux en solution

L'orientation spatiale (conformère) des cycles de l'EDC et du TDC diffère à l'état cristallin en raison de leur isomérisation, comme précédemment montré avec les analyses DRX (Figure 2.4). En solution, la mobilité moléculaire permet d'explorer toutes les conformations possibles, avec une plus forte probabilité pour celles conduisant à une minimisation de l'énergie potentielle de la molécule. Statistiquement, les conformations les plus stables correspondent aux conformations « réactives » c'est-à-dire aux conformations de la molécule lorsque celle-ci est attaquée par l'amine. Afin d'expliquer les différences de réactivité observées entre l'EDC et le TDC, la courbe d'énergie potentielle de leurs différentes conformations dans le DMSO à 25°C a été calculée (Figure 2.14).

Pour l'EDC comme pour le TDC, la conformation la plus stable correspond à une orientation *trans* (*tête-à-queue*) des deux cycles, c'est-à-dire que les carbonyles des 5CCs pointent dans une direction opposée l'un par rapport à l'autre (resp. angle $O_1-C_3-C_2-O_4$ de 180° et 170°C). Pour le TDC, il existe cependant une seconde conformation dont le niveau d'énergie potentielle est très proche de celui de la conformation la plus stable ($\Delta E = 0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Il s'agit d'une conformation *gauche* (*tête-à-tête*) (= 295°), où les deux cycles se font face. Statistiquement, environ 27% des molécules de TDC sont dans

cette conformation *gauche*, contre 8% seulement pour l'EDC ($\Delta E = 11,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette différence pourrait expliquer la différence de réactivité entre l'EDC et le TDC.

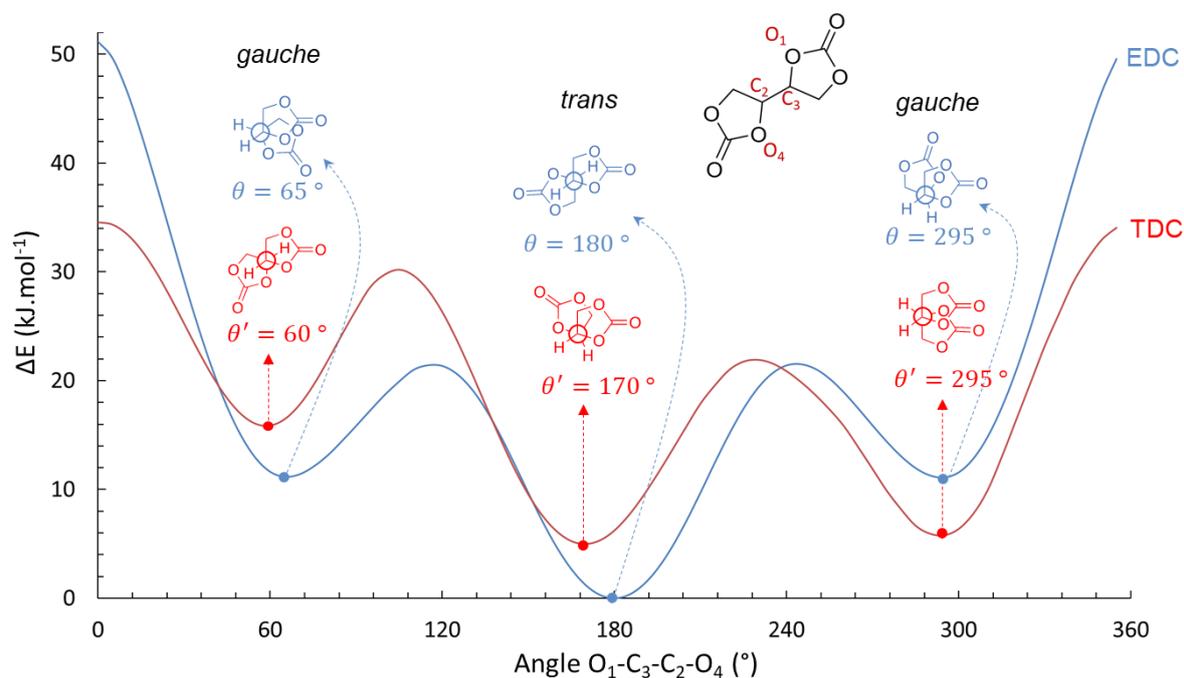


Figure 2.14 : Niveaux d'énergie des conformations des dicarbonates vicinaux en solvant (DMSO) à 25°C en fonction de l'angle $O_1-C_3-C_2-O_4$ entre les cycles carbonate, calculées par DFT. La courbe d'énergie potentielle des conformations de l'EDC est représentée en bleue et celle du TDC en rouge.

En effet, lorsque les carbonates cycliques sont en conformation *trans*, la gêne stérique est moins importante que lorsqu'ils sont en conformation *gauche*. Ils sont donc plus réactifs que les carbonates cycliques adoptant la conformation *gauche* dans le cadre de la réaction d'aminolyse. La réaction d'aminolyse repose sur l'attaque nucléophile des carbonates cycliques par la fonction amine, et est donc très dépendante de la gêne stérique. Les molécules d'EDC étant présentes à une plus grande concentration sous la forme *trans* que les molécules de TDC, la cinétique d'aminolyse globale est donc plus rapide pour l'EDC que pour le TDC, et cela explique le rapport des constantes de vitesse précédemment reporté $k_1/k_1' \approx 2,4$. Les calculs de DFT confirment donc que la stéréoisomérie de l'EDC et du TDC influence sur les ratios de leur conformères les plus probables en solvant et, en retour, la cinétique de leur réaction d'aminolyse. Une première explication sur les différences de réactivité entre l'EDC et le TDC peut être formulée ici. En revanche, les conformations de ces isomères ne permettent pas d'expliquer la régiosélectivité des réactions d'aminolyse. C'est la détermination des énergies de formation des différents hydroxyuréthanes **1a** et **1b** et des dihydroxyuréthanes **2a**, **2a'**, **2b** et **2b'** qui permettra de rationaliser la régiosélectivité des réactions.

2.3.2. Modélisation des mécanismes d'aminolyse du carbonate de propylène

Plusieurs mécanismes d'aminolyse des carbonates cycliques sont détaillés dans la littérature. Si certains décrivent un mécanisme auto-catalysé par les amines,¹⁵ d'autres décrivent un mécanisme sans cette catalyse.^{16,17} Les mécanismes peuvent également être concertés ou en deux étapes.

Une étude préliminaire de modélisation a été effectuée sur le carbonate de propylène (CP) afin de déterminer le mécanisme le plus réaliste du point de vue cinétique et thermodynamique, c'est-à-dire dont les énergies des états de transition (TS) et des intermédiaires réactionnels (IS) sont, respectivement, les plus faibles possibles. Les calculs de ces énergies ont été effectués à partir du CP, plutôt que des dicarbonates vicinaux, car ils sont plus coûteux en temps machine. Des molécules monofonctionnelles comportant peu d'atomes réduisent les temps de calculs. Pour les mêmes raisons, les modélisations ont été effectuées avec l'éthylamine (EA) plutôt que l'hexylamine.

Les résultats des modélisations pour les mécanismes d'aminolyse du CP, concertés ou non et auto-catalysés par l'éthylamine ou non, sont présentés sur la Figure 2.15. Ils démontrent que le mécanisme non concerté et auto-catalysé par l'EA présente des énergies, pour les molécules obtenues et leur état de transition, plus faibles que celles des autres mécanismes.

Dans le cas de ce mécanisme, similaire à celui détaillé par Garipov *et al.*,¹⁵ une première amine se fixe sur le carbonyle du carbonate de propylène (composé IS) grâce à la déprotonation engendrée par la présence d'une seconde amine (non représentée ici), le cycle s'ouvre pour former les composés intermédiaires notés HU-EA. Ces composés correspondent aux composés 1 ou 1' liés chimiquement à l'EA qui a servi de catalyseur. Une décooordination de ces composés et de l'EA entraîne la formation des hydroxyuréthanes 1 ou 1' et la régénération de l'amine jouant le rôle de catalyseur. Ce mécanisme auto-catalysé, non concerté, a donc été choisi pour l'étude du mécanisme d'aminolyse des dicarbonates vicinaux.

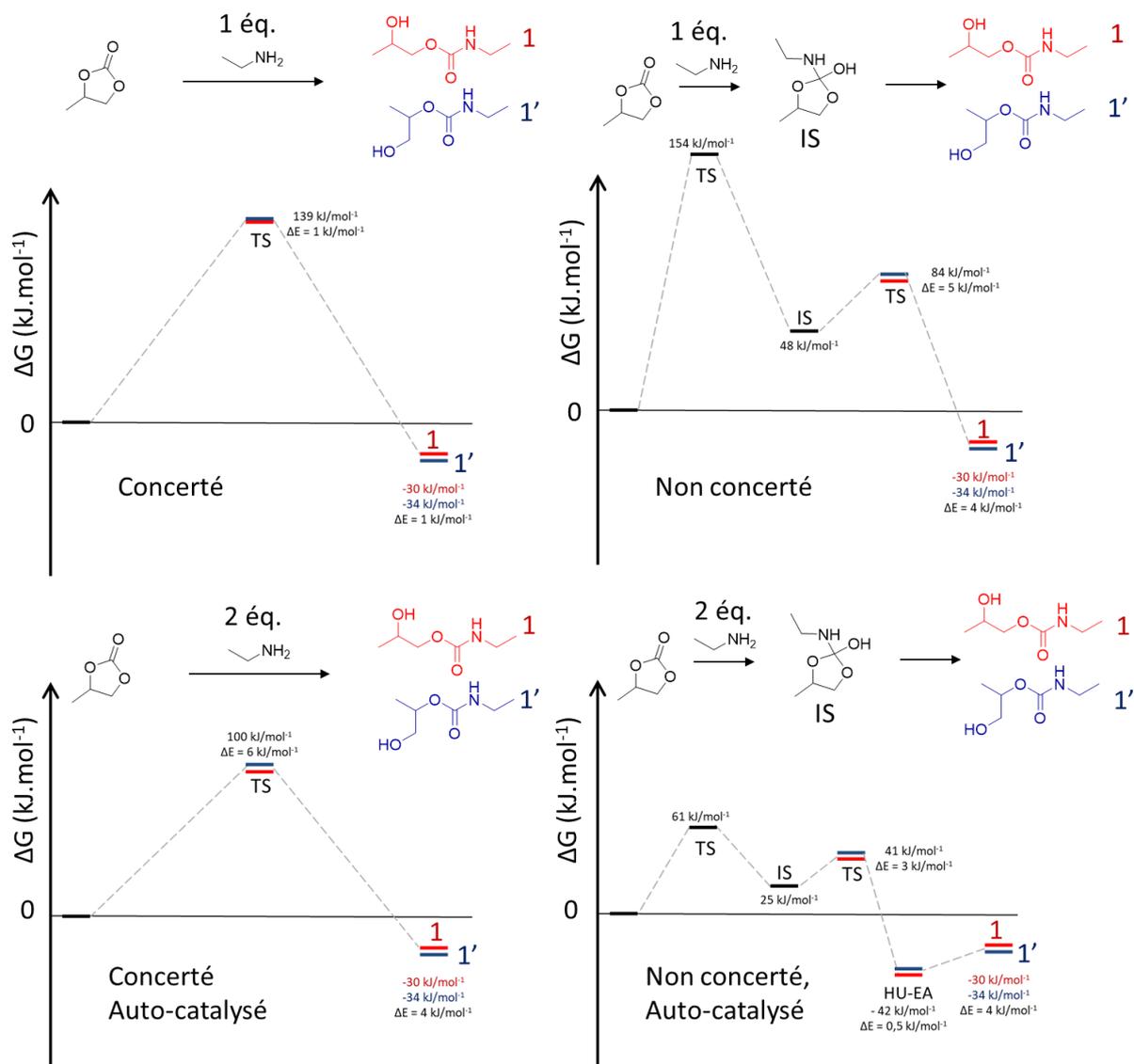


Figure 2.15 : Niveaux des énergies des états de transition (TS), des états intermédiaires (IS) et finaux (1 et 1') pour des mécanismes concertés ou non et auto-catalysés ou non de la réaction d'aminolyse entre le carbonate de propylène et l'éthylamine. L'hydroxyuréthane 1 contient un (OH)_{II} et l'hydroxyuréthane 1' est constitué d'un (OH)_I. Le composé HU-EA correspondant à l'état lié entre les composés 1 ou 1' et l'éthylamine. (Paramètre de calcul : DFT-BP86 def2-SVP)

2.3.3. Modélisation des mécanismes d'aminolyse des dicarbonates vicinaux

2.3.4. Première ouverture de cycle des dicarbonates vicinaux

Les modélisations pour déterminer les molécules thermodynamiquement favorisées lors de l'aminolyse des dicarbonates vicinaux ont donc été réalisées pour des mécanismes auto-catalysés, non concertés (Figure 2.16).

Régiosélectivité : Pour la première ouverture de cycle de l'EDC (1^{ère} aminolyse), le niveau d'énergie du composé 1a-EA, constitué d'un alcool secondaire (OH)_{ii}, est significativement plus faible que celui du composé 1a'-EA, constitué d'un alcool primaire (OH)_i, $\Delta E(1a-EA-1a'-EA) = 26 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La même observation est faite dans le cas du TDC avec $\Delta E(1b-EA-1b'-EA) = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La formation des composés 1a et 1b, constitués de (OH)_{ii}, est donc thermodynamiquement favorisée dans le cas des deux carbonates vicinaux, EDC et TDC. Les modélisations sont donc en accord avec les résultats expérimentaux. Elles confirment que la stéréochimie ne semble pas être un facteur déterminant dans l'orientation de la régiosélectivité de la première ouverture de cycle de EDC et TDC et suggèrent à nouveau que le caractère inductif électroattracteur qu'exercent les deux carbonates l'un sur l'autre est la principale origine de la régiospécificité observée.

Cinétique : La première barrière énergétique est identique pour les deux systèmes, *i.e.* $\Delta E(\text{TS1} - \text{EDC-EA}) = \Delta E(\text{TS1} - \text{TDC-EA}) = 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cela suggère que les cinétiques de la première ouverture de cycle de l'EDC et du TDC devraient être équivalentes. Or ce n'est pas le cas expérimentalement puisque $k_1 \approx 2,4 k_1'$, c'est-à-dire que la cinétique d'ouverture de cycle de l'EDC est environ 2,4 fois plus rapide que celle du TDC. Pour expliquer cette différence, il faut tenir compte du fait que les calculs ont été faits en considérant seulement l'addition de l'EA sur les dicarbonates cycliques en conformation *trans*. Cependant, dans le cas du TDC, il a été vu que le dicarbonate peut, en solution, adopter une seconde conformation *gauche* (Figure 2.14), diminuant ainsi la concentration de la conformation réactive *trans* et impliquant un ralentissement de la cinétique de leur ouverture de cycle par aminolyse. En résumé, la stéréochimie des dicarbonates vicinaux n'a pas d'impact sur leur constantes cinétiques d'aminolyse *réelles*, mais elle a un impact sur leur conformation en solvant, diminuant la concentration en conformères réactifs pour le TDC par rapport à l'EDC et entraînant la détermination d'une constante cinétique *apparente* de l'aminolyse du TDC inférieure à celles de l'aminolyse de l'EDC.

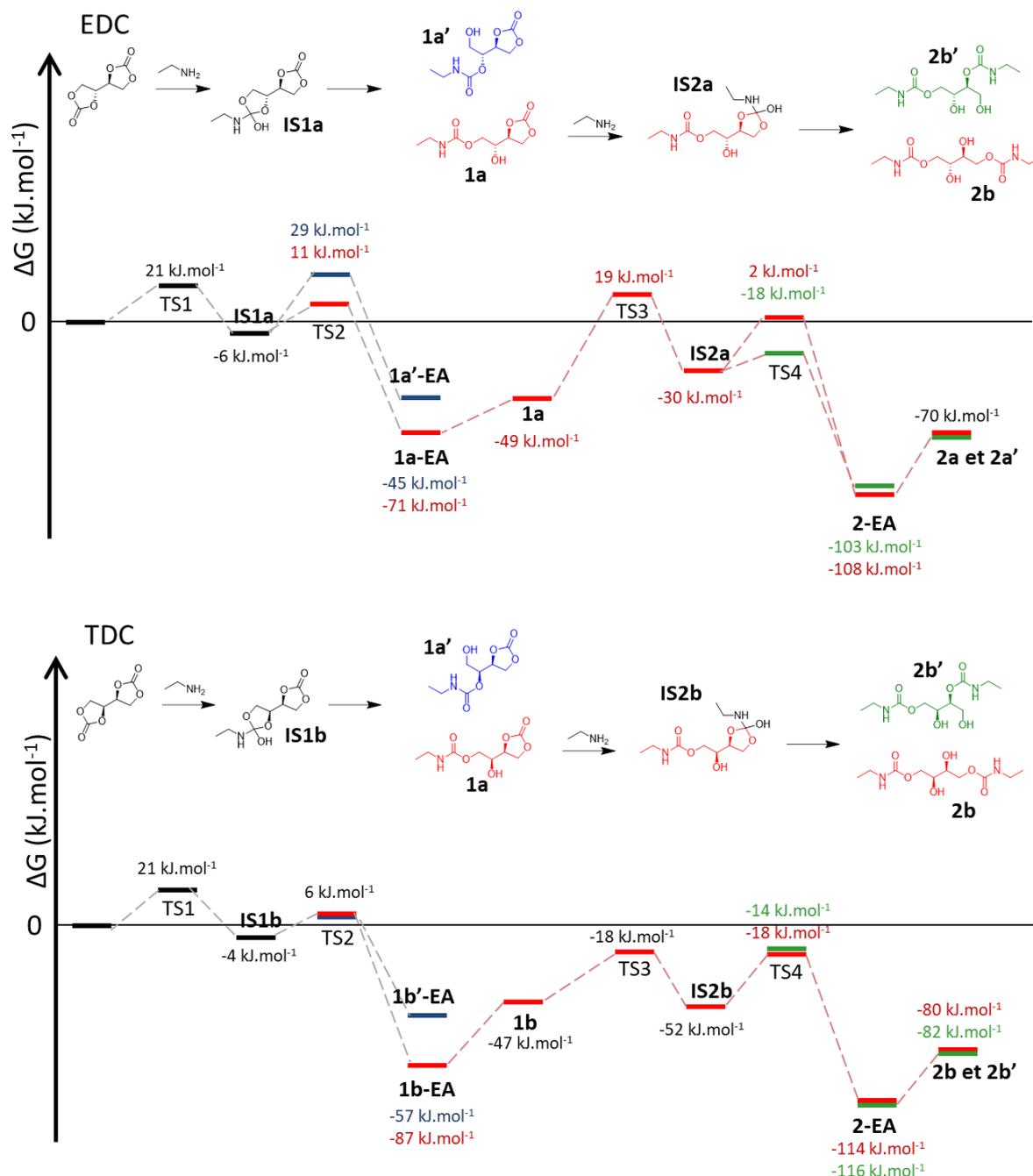


Figure 2.16 : Niveaux des énergies des états de transition (TS) et des intermédiaires réactionnels (IS) de la réaction d'aminolyse entre l'EDC (haut) ou le TDC (bas) et l'éthylène amine, pour un mécanisme auto-catalysé par l'EA et non concerté. (DFT-BP86 def2-SVP)

2.3.5. Deuxième ouverture de cycle des dicarbonates vicinaux

Pour la seconde ouverture de cycle, correspondant à l'aminolyse des composés **1a** et **1b**, les différences de niveau d'énergie sont moins élevées pour les dihydroxyuréthanes **2** et **2'** finaux (resp. $\Delta E = 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et 2 kJ.mol^{-1} , Figure 2.16). Bien que significatives, ces différences n'expliquent pas la formation majoritaire du composé **2b'** dans le cas du TDC. Une attention plus précise doit être portée sur les niveaux d'énergie des états de transition TS4 et des complexes 2-EA.

Un contrôle cinétique, correspondant aux énergies des états de transition TS₄, semble favoriser la production de (OH)_I pour l'EDC ($\Delta E_{TS4} = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et de (OH)_{II} pour le TDC ($\Delta E_{TS4} = 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$). A l'inverse, un contrôle thermodynamique, correspondant aux énergies des complexes 2-EA, semble favoriser la production de (OH)_{II} pour l'EDC ($\Delta E_{2-EA} = 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et de (OH)_I pour le TDC ($\Delta E_{2-EA} = 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les caractérisations RMN, précédemment décrites, montrent une prédominance de la formation du composé **2a** constitué de (OH)_{II} à partir de **1a** et du composé **2b'** constitué de (OH)_I à partir de **1b**. Il semblerait ainsi que l'ouverture de cycle des composés **1a** et **1b** soit sous contrôle thermodynamique, puisque les espèces majoritaires sont les composés **2a** et **2b'**, d'après les analyses RMN.

Pour résumer, les calculs présentés ici sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus en RMN du proton. Ils confirment que la différence d'isomérisation entre l'EDC et le TDC a un impact sur la cinétique de la première ouverture de cycle de l'EDC et du TDC et sur la régiosélectivité de leur deuxième ouverture de cycle.

La modélisation des conformations stables des dicarbonates vicinaux, en solution, permet de comprendre pourquoi la cinétique de la première ouverture de cycle de l'EDC est plus rapide que celle du TDC. En ce qui concerne la régiosélectivité des deux ouvertures de cycle, les modélisations du mécanisme d'aminolyse de l'EDC et du TDC suggèrent que, à l'issue de la première ouverture de cycle, la formation d'alcool secondaire est thermodynamiquement plus favorable. Elle est donc compatible avec la régiospécificité de la réaction constatée expérimentalement (OH_I : OH_{II} = 0 : 100). Les modélisations confirment par ailleurs que les ratios OH_I : OH_{II} de la deuxième ouverture de cycle de EDC et TDC sont inversés dans le cas d'un contrôle thermodynamique de cette réaction, en accord avec l'expérience. Cette dernière observation suggère que la stéréochimie des carbonates et de leurs groupements voisins peut influencer la régiosélectivité de leur ouverture de cycle. Il s'agit là d'une observation sans précédent.

La régiosélectivité de l'aminolyse de ces dicarbonates et leur réactivité en deux étapes sont mises à profit dans la partie suivante, pour contrôler la structure des polymères issus de leur réaction de polyaddition avec des diamines.

3. Polymères issus des dicarbonates vicinaux

3.1. Influence de la stéréochimie sur les PHUs

L'influence de la stéréochimie sur les propriétés thermiques des PHUs a été étudiée par Magliozzi *et al.*³, dans le cas des PHUs issus du DGDC. Pour rappel, les PHUs issus du couple d'énantiomères R,R et S,S du DGDC possèdent des températures de transition vitreuse plus élevées (de l'ordre d'une dizaine de degrés) que celles des PHUs issus de l'énantiomère R,S ou S,R, pour un même ratio de fonctions hydroxyle ($\text{OH}_I : \text{OH}_{II} \sim 30 : 70$).

L'EDC et le TDC fournissent un autre modèle pour étudier l'influence de la stéréochimie sur les propriétés physico-chimiques, en particulier thermiques, des PHUs. De façon avantageuse, ils peuvent être obtenus simplement sous forme énantiopures, contrairement aux couples énantiomériques du DGDC qui nécessitent des étapes de recristallisation longues et fastidieuses. Dans la partie suivante, des PHUs issus de l'érythritol (R,S ou S,R), notés EPHUs, et du L-thréitol (S,S), notés TPHUs, ont donc été synthétisés pour étudier l'influence de la stéréochimie dans le cas des dicarbonates vicinaux.

3.1.1. Synthèses de PHUs d'érythritol et de thréitol

Deux diamines, de structures chimiques différentes, ont été sélectionnées pour la synthèse d'EPHUs et de TPHUs (Figure 2.17). La première, notée A1, est la 1,6-Diaminohexane, une diamine aliphatique. La deuxième, notée A2, est la 1,8-diamino-3,6-oxaoctane, une diamine possédant deux atomes d'oxygène en position γ des amines primaires. Une procédure de synthèse en deux étapes a été utilisée. Le dicarbonate (EDC ou TDC) est d'abord solubilisé dans le DMSO à une concentration de 1 mol.L^{-1} . Un demi équivalent de A1 ou de A2 est ajouté, et la solution est maintenue à 25°C pendant 4h. Un deuxième demi-équivalent de la même diamine est ajouté, et la température est stabilisée à 80°C pour 20h supplémentaire. Les poly(EA1) et poly(EA2) sont obtenus à partir de l'EDC et de la diamine correspondante, de même que les poly(TA1) et poly(TA2) sont obtenus à partir du TDC (Figure 2.17).

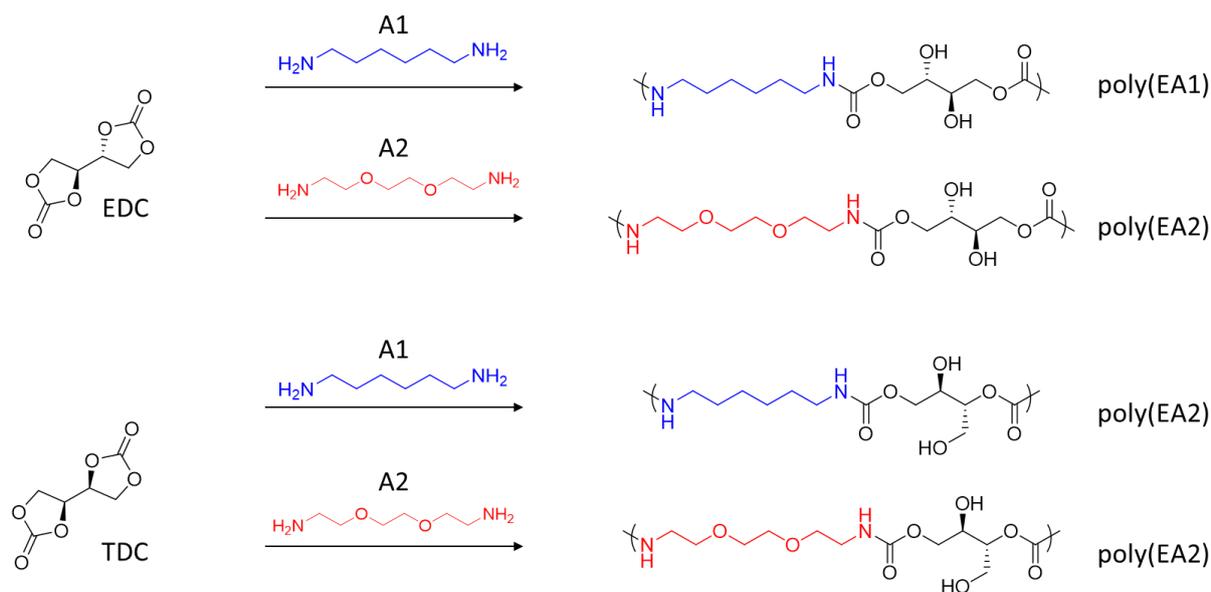


Figure 2.17 : Structures des diamines et des PHUs d'érythritol et de thréitol, respectivement obtenus pour l'EDC et le TDC, et les diamines A1 et A2.

3.1.2. Caractérisation des PHUs d'érythritol et de thréitol

Les poly(EA1), poly(EA2), poly(TA1) et poly(TA2) obtenus ont été caractérisés par SEC, RMN, DSC et TGA. Les principales données issues de ces caractérisations sont résumées dans le Tableau 2.1 et développées par la suite.

Tableau 2.1 : Principales caractéristiques des PHUs d'érythritol et de thréitol

Dicarbonate	Diamine	PHU	Conversion (%) ^a	(OH) _I /(OH) _{II} (%) ^a	M _n (g.mol ⁻¹) ^a	M _n (D) ^b	T _g (°C) ^c	ΔCp (mW.g ⁻¹) ^c	T _{d5%} (°C) ^d
EDC	A1	poly(EA1)	97,2	15/85	20 400	4 520 (2,2)	51,9	134	202
	A2	poly(EA2)	95,8	14/86	15 000	3 560 (2,8)	24,9	104	206
TDC	A1	poly(TA1)	97,8	41/59	26 100	2 880 (2,8)	66,5	NA	213
	A2	poly(TA2)	96,7	40/60	19 200	2 770 (2,9)	8,2	11	210

^a Déterminée par RMN ¹H dans le DMSO-d₆ à 25 °C; ^b Déterminée par SEC DMF (+LiBr), calibration PS standard; ^c Déterminée par DSC (+10 °C.min⁻¹, 2^{ème} montée, -70 °C à 200 °C); ^d Déterminée par TGA(+10 °C.min⁻¹, 30 °C à 600 °C, N₂);

Les chromatogrammes SEC DMF obtenus ont permis de déterminer des masses molaires variant de 2 770 g.mol⁻¹ à 4 520 g.mol⁻¹ (Figure 2.18 et Tableau 2.1). Bien que faibles, les valeurs des masses molaires et les disparités entre EPHUs et TPHUs n'est pas sans rappeler les résultats obtenus au laboratoire dans les mêmes conditions (solvant, colonnes, températures, etc.) par Magliozzi *et al.* dans le cas du DGDC.³ Les centres chiraux répartis le long de la chaîne des PHUs peuvent impacter leur conformation en solution, et en retour leurs masses molaires apparentes. Les colonnes utilisées sont

des colonnes d'alcool polyvinylique, capables également d'interagir avec les hydroxyuréthanes. Les masses molaires observées par calibrage polystyrène des PHUs apparaissent comme plus faibles qu'elles ne le sont réellement et peuvent varier d'un PHUs à un autre. Malheureusement, comme pour le DGDC, aucune méthode expérimentale ne nous a permis à ce jour de confirmer ou d'infirmes ces hypothèses.

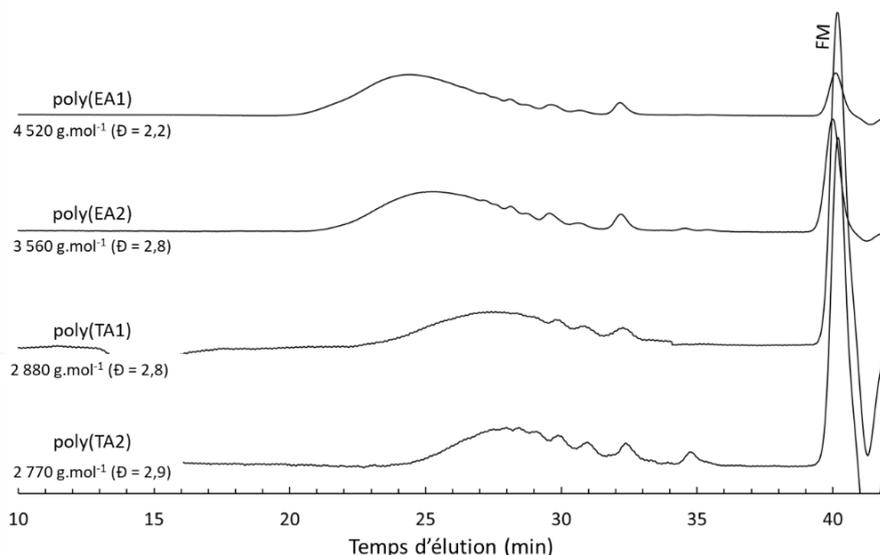


Figure 2.18 : Chromatogrammes SEC des PHUs d'érythritol et de thréitol obtenus à partir des dicarbonates vicinaux et des diamines A1 ou A2. (DMF + LiBr, calibration standard PS, marqueur (FM))

Dans le cas des carbonates vicinaux, il a également été vu précédemment que le ratio des fonctions hydroxyle primaires et secondaires (OH_I : OH_{II}) issues de l'aminolyse des carbonates cycliques était variable d'un isomère à l'autre. Si cela se confirme au cours des réactions de polyaddition, ce paramètre pourrait également avoir un impact sur les propriétés des PHUs, notamment leurs masses molaires.

La structure de chaque PHU a été caractérisée par RMN (Figure 2.19 et Figure 2.20), notamment pour mesurer le ratio OH_I : OH_{II} . La régiosélectivité observée durant les réactions modèles est similaire pour les PHUs. Les PHUs issus de l'EDC sont constitués à 70 % environ d'unités $(\text{OH})_{II}$ - $(\text{OH})_{II}$, similaires au composé **2a**. A l'inverse, les PHUs issus du TDC sont constitués à 70 % environ d'unités $(\text{OH})_{II}$ - $(\text{OH})_I$, similaires au composé **2b'**. La quantité de $(\text{OH})_{II}$ est de 85 % pour les EPHUs et de 60 % pour les TPHUs. L'influence de l'isomérisation de l'EDC et du TDC sur la microstructure des PHUs ainsi formés est confirmée et le ratio $(\text{OH})_I$: $(\text{OH})_{II}$ ne dépend pas de la diamine utilisée. Comme évoqué précédemment, la différence des ratios $(\text{OH})_I$: $(\text{OH})_{II}$ peut également contribuer à la variation des masses molaires mesurées en SEC. En effet, un changement significatif de ce ratio, comme c'est le cas ici, peut impacter la conformation des chaînes mais également leurs interactions avec les colonnes d'alcool polyvinylique.

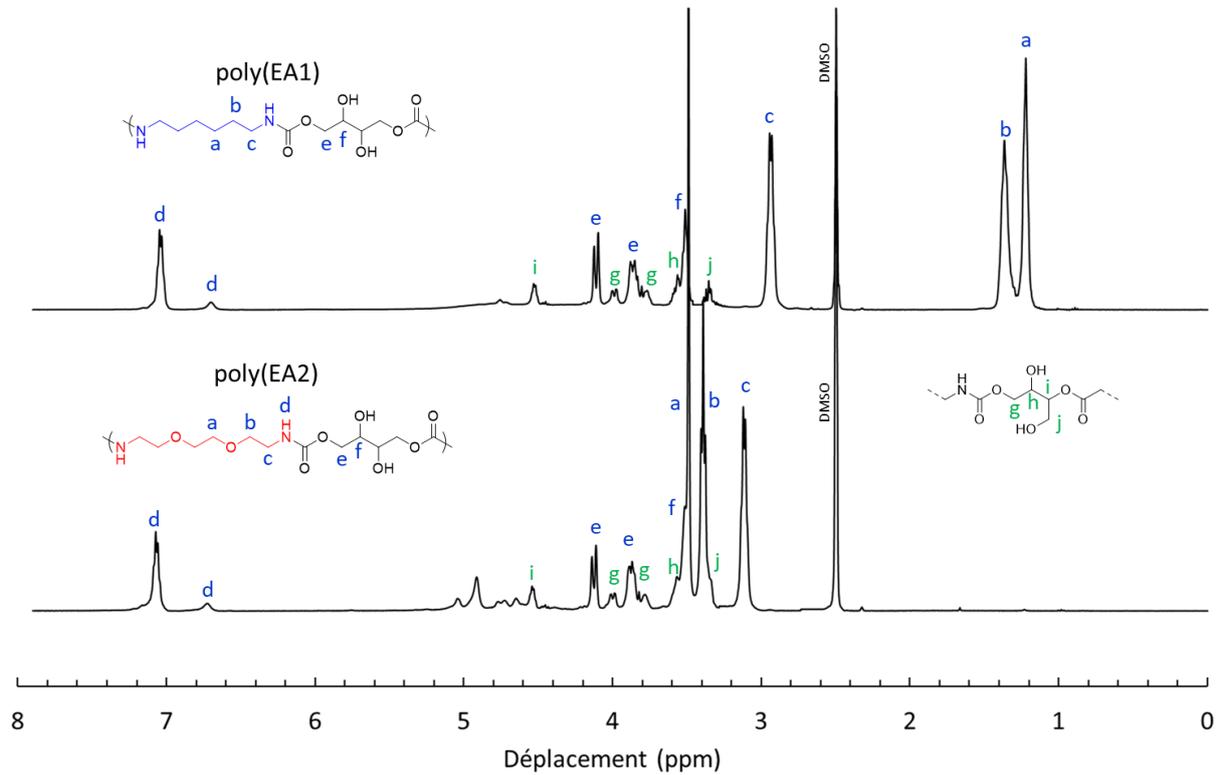


Figure 2.19 : Spectres RMN ^1H des PHUs poly(EA1) et poly(EA2) issus de l'EDC et des diamines A1 ou A2 (400 MHz, DMSO-d_6 , 25°C).

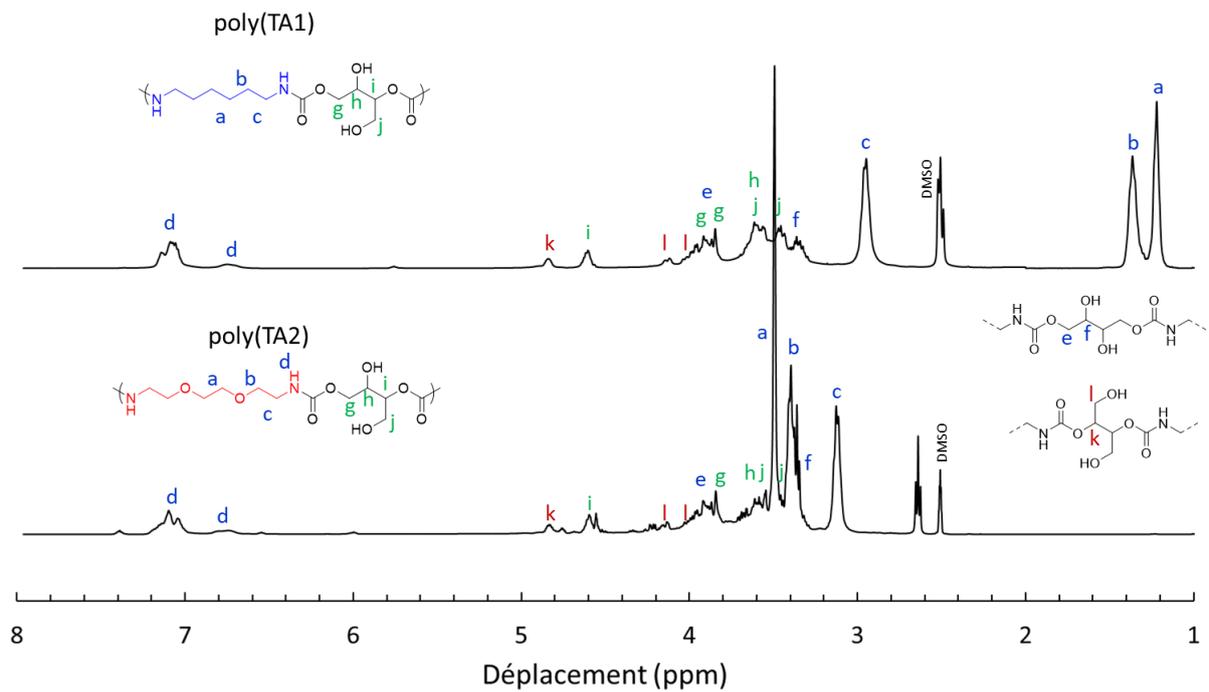


Figure 2.20 : Spectres RMN ^1H des PHUs poly(TA1) et poly(TA2) issus du TDC et des diamines A1 ou A2 (400 MHz, DMSO-d_6 , 25°C).

Les PHUs ont également été caractérisés par DSC, afin de déterminer l'influence de l'isomérisie des dicarbonates sur les propriétés thermiques (Figure 2.21 et Tableau 2.1). La T_g du poly(EA1) (51,9 °C) est plus élevée que celle de poly(EA2) (24,9 °C) comme l'on pouvait s'y attendre. En effet, les liaisons éther composant la diamine A2 génèrent plus de flexibilité aux chaînes polymères, ce qui se traduit par une diminution de la T_g .

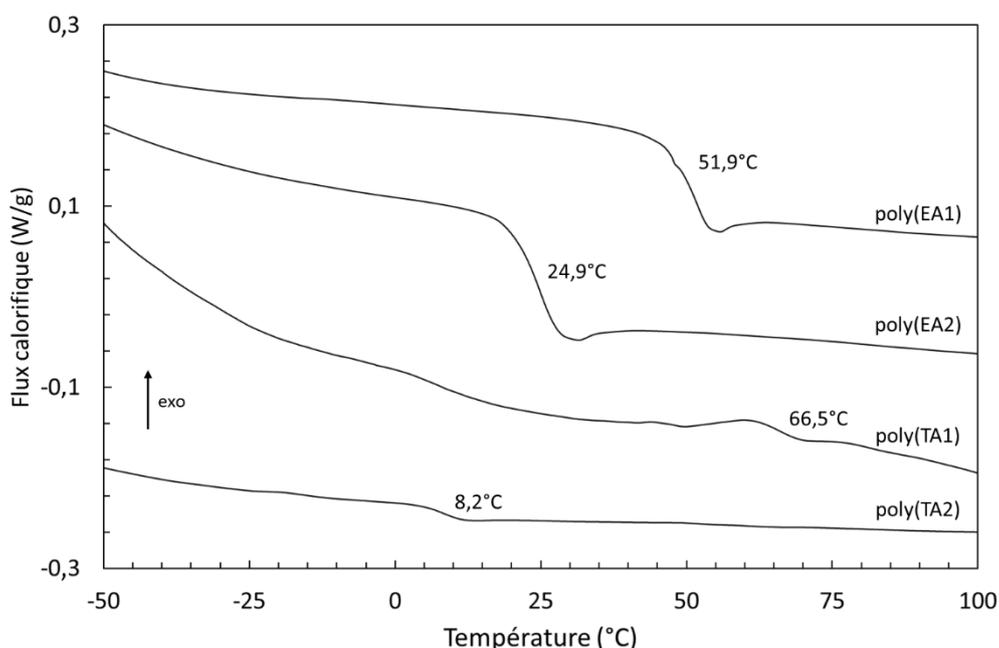


Figure 2.21 : Thermogrammes DSC et T_g des PHUs poly(EA1), poly(EA2), poly(TA1) et poly(TA2) issus de l'EDC ou du TDC et des diamines A1 ou A2 (+10°C.min⁻¹, 2^{ème} montée).

En ce qui concerne le poly(TA1) et le poly(TA2), la différence de capacité calorifique entre l'état vitreux et l'état liquide est bien plus faible que dans le cas de leur équivalent EPHUs. En particulier pour poly(TA1), il est difficile d'identifier avec certitude la transition vitreuse car le thermogramme comporte plusieurs points d'inflexion de très faible amplitude, sans signe distinctif permettant d'en distinguer un comme étant la transition vitreuse. D'après la littérature,¹⁸ la différence de capacité calorifique, ΔC_p , entre l'état liquide et l'état vitreux d'un polymère est dépendante de plusieurs paramètres dont notamment :

- (i) la masse molaire des chaînes polymères. Plus celle-ci est faible, plus les mouvements des bouts de chaîne impactent les mouvements de la chaîne principale, en particulier à l'approche de la transition solide vitreux-liquide, ce qui a pour effet de diminuer ΔC_p ,
- (ii) les interactions inter-chaînes. Plus elles sont nombreuses (exemple : liaisons hydrogène) plus elles retardent l'amorçage des mouvements moléculaires à l'approche de la transition solide vitreux-liquide et plus ΔC_p augmente.

A la lumière de ces connaissances, la diminution de ΔC_p dans le cas des polymères dérivés du TDC peut s'interpréter de deux façons. Il peut s'agir d'une conséquence des plus faibles masses molaires du poly(TA1) et du poly(TA2) comme suggéré par les mesures de chromatographie SEC. Il peut également être postulé que les disparités de ratio $(OH)_{II} : (OH)_I$ et/ou d'enchaînements des centres chiraux le long des chaînes polymères issues respectivement de TDC et de EDC soient à l'origine d'un nombre plus faible d'interactions inter-chaînes dans le cas du poly(TA1) et du poly(TA2). Malheureusement, il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer l'une ou l'autre des hypothèses.

Dans le cas du poly(TA2), le thermogramme suggère que la T_g est égale à 8,2 °C, c'est-à-dire environ 17°C inférieure à celle de son homologue poly(EA2). Les propriétés thermiques de PHUs équivalents obtenus à partir de l'EDC et du TDC sont donc significativement différentes. Comme pour ΔC_p , cette différence peut s'expliquer soit par une diminution de la masse molaire dans le cas du poly(TA2) ou une augmentation du nombre de liaisons inter-chaînes dans le cas de poly(EA2). Dans ce dernier cas, la plus grande régiorégularité du poly(TA2) pourrait par exemple contribuer à un meilleur agencement des chaînes polymères. Il est à ce stade toujours impossible de trancher entre les différentes hypothèses.

Finalement, les analyses TGA des polymères ont été effectuées (+10°C.min⁻¹, N₂) et révèlent des températures de dégradation $T_{d5\%}$ similaires pour les quatre PHUs (Tableau 2.1). Les $T_{d5\%}$ du poly(EA1) (202°C) et du poly(EA2) (206°C) sont inférieures d'une dizaine de degrés comparativement aux $T_{d5\%}$ du poly(EA1) (213°C) et du poly(EA2) (210°C). Ces variations sont faibles et il est une nouvelle fois difficile de déterminer précisément leur origine entre l'influence de la stéréochimie des PHUs et la proportion de fonctions hydroxyle primaires et secondaires.

L'influence de l'isomérisation des dicarbonates vicinaux sur la microstructure et les propriétés des PHUs reste incertaine, mais les propriétés de ces mêmes polymères sont plus impactées par la nature des diamines utilisés. Des analyses complémentaires, comme des essais rhéologiques et/ou mécaniques, permettraient de mieux appréhender l'impact réel de l'isomérisation des dicarbonates sur les propriétés des PHUs. Les quantités de thréitol disponibles ne nous ont cependant pas permis de réaliser ces essais.

L'EDC et le TDC possèdent néanmoins une autre propriété intéressante. Il s'agit de la différence de réactivité des carbonates cycliques les composant entre la première et la deuxième réaction d'aminolyse, démontrée lors de l'analyse des réactions modèles. Cette propriété peut être utilisée pour former de nouveaux prépolymères dicarbonates et, par la suite, des PHUs à la microstructure contrôlée.

3.2. Formation de prépolymères dicarbonates d'érythritol ou de thréitol

Comme décrit dans la partie précédente, il n'est pas simple de démontrer un lien entre la stéréoisomérisation des dicarbonates vicinaux et les propriétés physico-chimiques des PHUs issus de leur réaction de polymérisation avec des diamines. De même, l'ensemble des résultats expérimentaux précédemment présentés ne permettent pas d'affirmer que la régiosélectivité de leur aminolyse impacte significativement les propriétés des PHUs. À ce stade, il n'est donc pas envisageable de concevoir une approche rationnelle pour synthétiser des PHUs dont les propriétés seraient contrôlées à façon en jouant sur la stéréochimie des carbonates vicinaux impliqués dans leur synthèse.

Dans cette partie, il est proposé de concevoir des PHUs de structure alternée, autrement dit à *séquence contrôlée*, sur le modèle développé par Ousaka et Endo.⁵ Pour rappel, ces derniers ont décrit la synthèse de PHUs à séquence contrôlée en utilisant la différence de cinétique (de l'ordre de deux magnitudes) entre la première et la seconde réaction d'aminolyse d'un spiro-carbonate, le dicarbonate de penta-érythritol.⁵ Un prépolymère dicarbonate bien défini peut être formé en solvant en présence d'un demi équivalent d'une première diamine. Par extension de chaîne, ce prépolymère peut réagir avec un demi équivalent d'une seconde diamine pour conduire à la formation de PHUs à séquence contrôlée de structure ABAC. Au vu de la réactivité en deux étapes des dicarbonates vicinaux EDC et TDC, démontrée précédemment, en présence d'une monoamine en milieu solvato, une polymérisation séquentielle de ces monomères en deux étapes semble envisageable, basée sur le même principe que Ousaka et Endo.⁵ Pour vérifier cela, les deux diamines A1 et A2 ont été réutilisées dans cette partie.

3.2.1. Synthèses des prépolymères dicarbonates-dihydroxyuréthanes

La réactivité singulière des dicarbonates vicinaux a permis de synthétiser de nouveaux prépolymères dicarbonates (Figure 2.22). Pour cela, l'EDC ou le TDC sont mis en présence d'un demi équivalent de diamine A1 ou A2, à une concentration de 1 mol.L⁻¹. Les réactions sont réalisées à 25°C dans le DMSO et les prépolymères BisCCs sont obtenus après 4h (Figure 2.22).

Les caractérisations RMN ¹H (Figure 2.23) montrent la conversion totale de l'EDC ou du TDC et l'obtention largement majoritaire de BisCCs composés de (OH)_{II}, comme décrit précédemment dans le cas des réactions modèles. Cependant, dans le cas du TDC, une quantité non négligeable de (OH)_I est observée (≈ 10 %), contrairement aux observations faites dans le cas des réactions modèles.

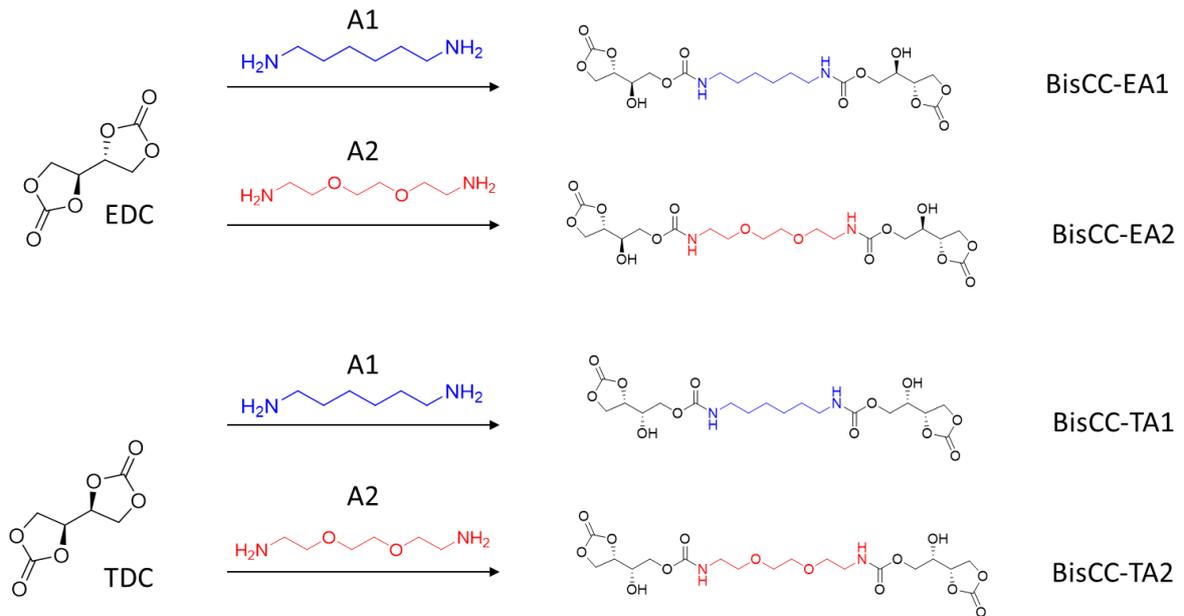


Figure 2.22 : Structures des nouveaux prépolymères dicarbonates BisCC-DAi synthétisés à partir de l'EDC (1 éq.) ou du TDC (1 éq.) et des diamines (0,5 éq.) A1 ou A2, en solvant à 25°C.

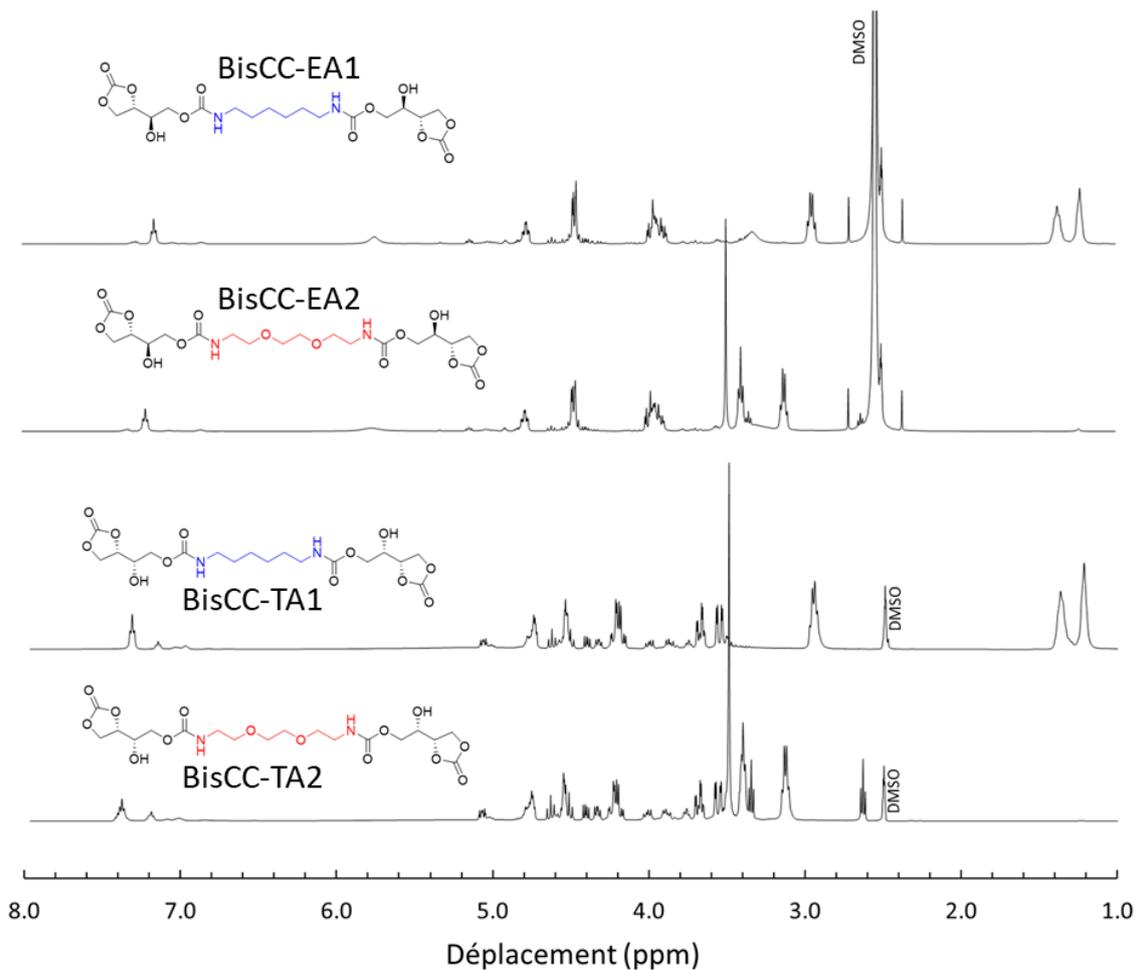


Figure 2.23 : Spectres RMN 1H des prépolymères dicarbonates BisCC-DAi issus de la réaction entre l'EDC ou le TD et la diamine A1 ou A2. (400 MHz, DMSO-d₆, 25°C)

Les chromatogrammes SEC montrent qu'une faible dispersité est obtenue pour chaque prépolymère BisCC ($\bar{D} \approx 1,08$, Figure 2.24). Le signal le plus intense à 32 min correspond à une masse molaire M_n de 550 g.mol^{-1} , similaire à celles théoriques des BisCCs (ca. $464\text{-}496 \text{ g.mol}^{-1}$), c'est-à-dire la somme des masses molaires des dicarbonates (174 g.mol^{-1}) et des diamines ($M_{n,(A1)} = 116 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{n,(A2)} = 148 \text{ g.mol}^{-1}$). La masse molaire M_n correspondant au signal à 30,5 min est égale à $1\ 050 \text{ g.mol}^{-1}$, ce qui correspond à des trimères dicarbonates issus de deux diamines et trois dicarbonates. Ces trimères représentent environ 5 % de la masse totale des échantillons injectés dans les colonnes de chromatographie.

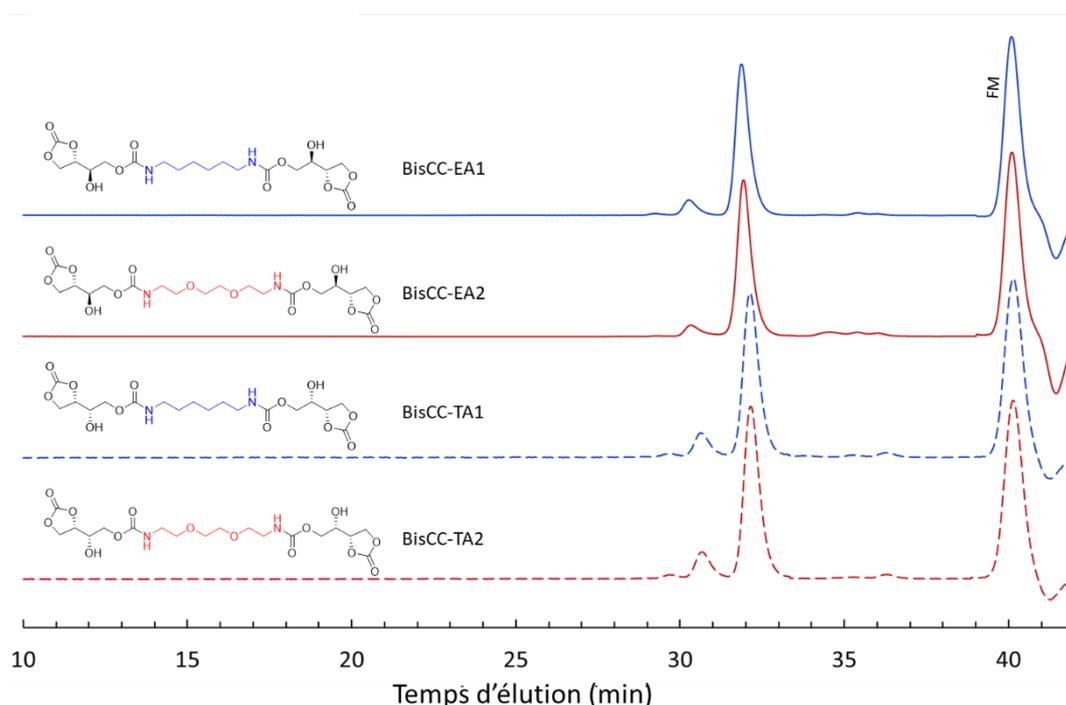


Figure 2.24 : Chromatogrammes SEC des prépolymères dicarbonates BisCCs issus de la réaction entre l'EDC ou le TDC et la diamine A1 ou A2 (DMF + LiBr, calibration PS standard, marqueur (FM)).

3.2.2. Paramètres favorisant l'oligomérisation des monomères

Les conditions précédentes, *i.e.* [Dicarbonate] : [Diamine] = 2 : 1, [Dicarbonate] = 1 mol L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, permettent d'obtenir des prépolymères de faible dispersité avec une faible proportion massique de trimères. Afin de tester l'influence du rapport stœchiométrique sur les propriétés des prépolymères obtenus, la même réaction a été testée dans les conditions suivantes : [Dicarbonate] : [Diamine] = 1 : 1, [Dicarbonate] = 1 mol L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour des raisons de disponibilité des réactifs, ces essais ont été effectués à partir de l'EDC, et non du TDC. L'EDC est solubilisé dans le DMSO, à une concentration de 1 mol.L^{-1} puis la diamine, A1 ou A2, est ajouté à la solution et le tout est placé à 25°C pendant 4h.

Les échantillons obtenus à partir de A1 et A2 sont notés BisCC'-EA1 et BisCC'-EA2, respectivement. Les analyses SEC réalisées démontrent une oligomérisation significative des monomères avec des degrés de polymérisation $DP_n > 3$. Les prépolymères dicarbonates ne représentent plus l'espèce majoritaire (Figure 2.25). Les analyses RMN 1H des échantillons confortent ces résultats (Annexe 2.5). Le succès de la réaction de pré-polymérisation peut également dépendre de la température et de la concentration en dicarbonate. Par la suite, les conditions retenues sont : [Dicarbonate] : [Diamine] = 2 : 1, [Dicarbonate] = 1 mol L⁻¹, T = 25 °C, pendant 4 heures.

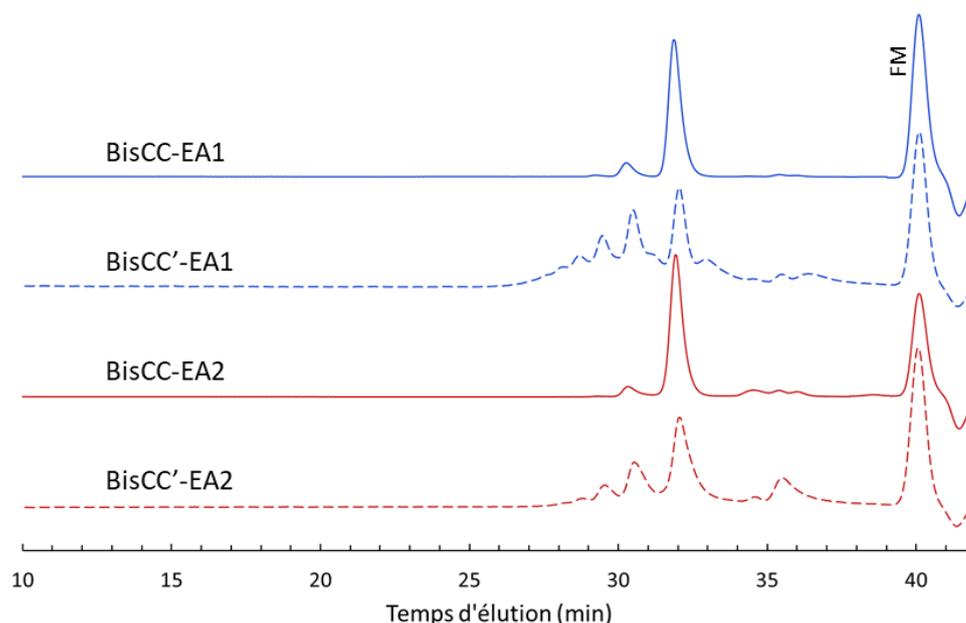


Figure 2.25 : Chromatogrammes SEC des prépolymères dicarbonates BisCC-EA1, BisCC-EA2 comparativement à ceux des oligomères BisCC'-EA1 et BisCC'-EA2, synthétisés à partir l'EDC et des diamines A1 ou A2, respectivement (DMF + LiBr, calibration PS standard, marqueur (FM)).

3.3. PHUs d'érythritol et de thréitol alternés

La réaction d'un monomère difonctionnel A avec un monomère difonctionnel B, pour lesquels les deux fonctions réactives réagissent avec la même cinétique, conduit inévitablement à un certain degré d'oligomérisation, $\cdots ABABA \cdots$, quelle que soit la stœchiométrie des deux monomères. Grâce à leur réactivité singulière, les dicarbonates vicinaux EDC et TDC, notés A, permettent par réaction avec une diamine noté B, de synthétiser de nouveaux prépolymères, ABA, de structure bien définie, dans les conditions de synthèses décrites précédemment ([A] : [B] = 2 : 1, [A] = 1 mol L⁻¹, T = 25 °C). La réaction des prépolymères ABA avec une diamine C, dans les conditions [ABA] : [C] = 1 : 1 et T = 80 °C, devrait permettre de synthétiser des PHUs alternés d'unité de répétition ABAC.

3.3.1. Synthèses des PHUs alternés d'érythritol et de thréitol

Les PHUs alternés ($\text{poly}(DA_i\text{-alt-}DA_j)$) ont été synthétisés selon un protocole en deux étapes. La lettre D se réfère au dicarbonate utilisé ($E = \text{EDC}$ ou $T = \text{TDC}$). Les notations A_i et A_j se réfèrent, elles, à la diamine utilisée. A_i est la 1^{ère} diamine utilisée, *i.e.* la diamine utilisée pour la synthèse du prépolymère $\text{BisCC-}DA_i$. A_j est la 2^{ème} diamine utilisée, *i.e.* la diamine utilisée pour la réaction de polymérisation avec le prépolymère $\text{BisCC-}DA_i$. Les prépolymères BisCC-EA1 et BisCC-TA1 sont mélangés avec un équivalent de A_2 ($[\text{DC}] : [\text{A}] = 1 : 1$, $T = 80^\circ\text{C}$, 20h) pour former, respectivement, les polymères $\text{poly}(\text{EA1-}alt\text{-EA2})$ et $\text{poly}(\text{TA1-}alt\text{-TA2})$ (Figure 2.26). De même, les polymères $\text{poly}(\text{EA2-}alt\text{-EA1})$ et $\text{poly}(\text{TA2-}alt\text{-TA1})$ sont synthétisés à partir de BisCC-EA2 et BisCC-TA2 , respectivement, et de la diamine A_1 (Figure 2.26).

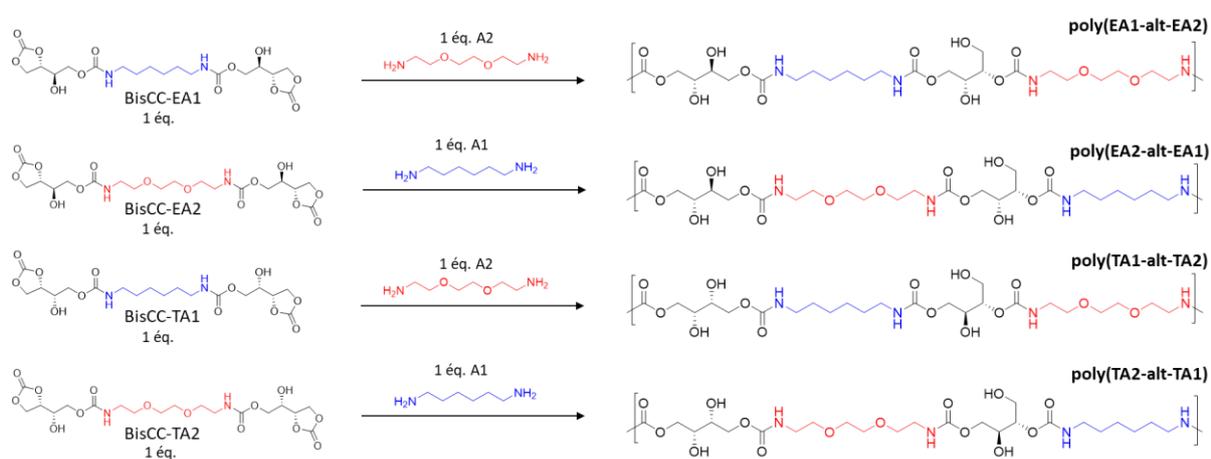


Figure 2.26 : Structures des PHUs alternés synthétisés à partir des prépolymères BisCCs (1 éq, 1 mol.L⁻¹) et des diamines (1 éq.) A1 ou A2, dans le DMSO à 80°C.

Afin d'illustrer les caractéristiques distinctives des PHUs alternés, des PHUs aléatoires équivalents ont été synthétisés *via* un protocole de polymérisation, one-pot, en une étape dans le DMSO et dans les conditions suivantes : $[\text{Dicarbonate}] : [\text{A1}] : [\text{A2}] = 2 : 1 : 1$, $[\text{Dicarbonate}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ (4h), $T = 80^\circ\text{C}$ (20h). Les polymères aléatoires obtenus sont notés $\text{poly}(\text{EA1-ran-EA2})$ et $\text{poly}(\text{TA1-ran-TA2})$ pour EDC et TDC respectivement (Figure 2.27).

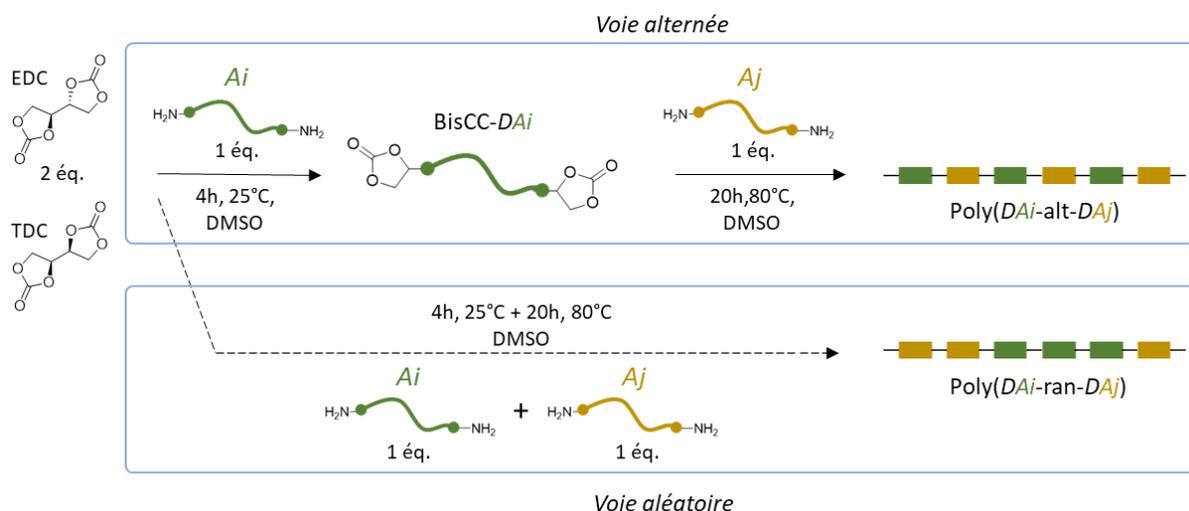


Figure 2.27 : Représentation simplifiée de la synthèse des PHUs alternés ou aléatoires à partir de l'EDC ou du TDC et des diamines A1 ou A2. Une polymérisation en deux étapes avec l'utilisation de prépolymères BisCC-DAi constitue la voie *alternée*. Une polymérisation en une étape (mélange équimolaire des diamines) constitue la voie *aléatoire*.

3.3.2. Caractérisation de la structure alternée des PHUs

Les quatre polymères alternés ainsi que les deux polymères aléatoires ont été caractérisés par SEC, RMN, DSC et TGA. Les données de ces caractérisations sont résumées dans le Tableau 2.2 et sont commentées par la suite.

Tableau 2.2 : Principales caractéristiques des PHUs d'érythritol et de thréitol

Dicarbonate	Diamine	PHU	Conversion (%) ^a	(OH) _I / (OH) _{II} (%) ^a	M _n (g.mol ⁻¹) ^a	M _n (D) ^b	T _g (°C) ^c	ΔCp (mW.g ⁻¹) ^c	T _{d5%} (°C) ^d
EDC	A1	poly(EA1)	97,2	15/85	20 400	4 520 (2,2)	51,9	134	202
		poly(EA2)	95,8	14/86	15 000	3 560 (2,8)	24,9	104	206
	A1 - A2	poly(EA1-alt-EA2)	95,2	19/81	12 400	2 310 (2,5)	24,1	124	205
		poly(EA2-alt-EA1)	96,5	17/83	17 200	3 780 (3,2)	26,9	110	204
	A1 / A2	poly(EA1-ran-EA2))	96,2	16/84	15 800	2 780 (2,2)	25,4	40	205
TDC	A1	poly(TA1)	97,8	41/59	26 100	2 880 (2,8)	66,5	NA	213
		poly(TA2)	96,7	40/60	19 200	2 770 (2,9)	8,2	11	210
	A1 - A2	poly(TA1-alt-TA2)	98,3	43/57	35 700	4 120 (3,7)	10	63	214
		poly(TA2-alt-TA1)	98,6	43/57	43 400	4 640 (4,6)	19,5	46	211
	A1 / A2	poly(TA1-ran-TA2))	97,7	39/61	26 300	3 170 (2,7)	18,4	38	214

^a Déterminée par RMN ¹H dans le DMSO-d₆ à 25 °C; ^b Déterminée par SEC DMF (+LiBr), calibration PS standard; ^c Déterminée par DSC (+10 °C.min⁻¹, 2^{ème} montée, -70 °C à 200 °C); ^d Déterminée par TGA(+10 °C.min⁻¹, 30 °C à 600 °C, N₂);

La détermination de la microstructure des PHUs alternés est rendue possible grâce à l'analyse RMN ^1H des protons situés à proximité des fonctions hydroxyle issues de l'ouverture régiosélective des fonctions carbonate de l'EDC et du TDC.

En effet, la synthèse des polymères alternés se déroule en deux étapes : (i) la pré-polymérisation par réaction du dicarbonate vicinale (EDC ou TDC) avec l'amine A_i pour donner le dicarbonate BisCC, (ii) la polymérisation par réaction du dicarbonate DC avec l'amine A_j . Comme évoqué précédemment, la réaction d'ouverture de cycle durant l'étape de pré-polymérisation (i) est régiospécifique, car elle conduit exclusivement (ou presque) à la formation de fonctions hydroxyle secondaires $(\text{OH})_{\text{II}}$. La réaction d'ouverture de cycle durant l'étape de polymérisation (ii) est régiosélective et conduit à la formation de fonctions hydroxyle primaires et secondaires avec un ratio $(\text{OH})_{\text{II}} : (\text{OH})_{\text{I}} = 70 : 30$ dans le cas de EDC et $(\text{OH})_{\text{II}} : (\text{OH})_{\text{I}} = 30 : 70$ dans le cas de TDC (Figure 2.28). Ces résultats sont en accord avec l'étude des réactions modèles, *i.e.* la réaction de l'EDC et du TDC avec l'hexylamine.

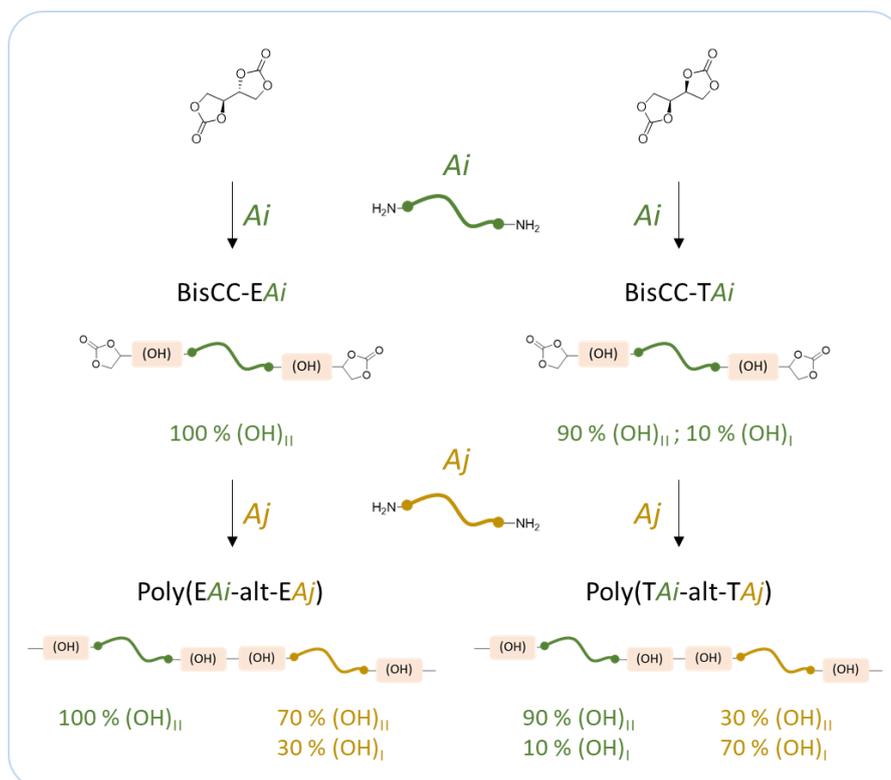


Figure 2.28 : Proportions des fonctions hydroxyle (OH) par rapport à leur proximité avec les diamines A_i et A_j

Ils permettent d'affirmer que, dans le cas des polymères alternés, tous les hydroxyles primaires $(\text{OH})_{\text{I}}$ sont directement adjacents à l'amine A_j , *i.e.* l'amine utilisée pendant l'étape de polymérisation (ii). En revanche, les $(\text{OH})_{\text{II}}$ peuvent aussi bien être adjacents à l'amine A_i qu'à l'amine A_j , dans des proportions qui dépendent de la régiosélectivité de l'étape de polymérisation (Figure 2.28).

En RMN ^1H , les protons des méthines et méthyles associés aux fonctions $(\text{OH})_i$ seront donc essentiellement soumis au champ de (dé)blindage de l'amine A_j , c'est-à-dire l'amine spatialement la plus proche. Ainsi, une preuve indirecte de l'obtention effective de polymère de structure alternée, poly($DA_i\text{-alt-}DA_j$) (où $D = E$ ou T), peut être obtenue en comparant l'allure des signaux des protons des méthines et méthyles associés aux fonctions $(\text{OH})_i$ (i et j) avec l'allure de ces mêmes protons dans les polymères poly(DA_1) et poly(DA_2), c'est-à-dire les polymères ne contenant qu'une seule amine. L'allure des signaux i et j de poly($DA_1\text{-alt-}DA_2$) et poly($DA_2\text{-alt-}DA_1$) doit être identique aux signaux de poly(DA_2) et poly(DA_1), respectivement. Les signaux de poly($DA_1\text{-ran-}DA_2$) doivent, quant à eux, être une superposition des signaux de poly(DA_1) et poly(DA_2).

La superposition des spectres RMN des différents polymères issus de l'EDC, poly(EA1), poly(EA2), poly(EA1-alt-EA2), poly(EA2-alt-EA1) et poly(EA1-ran-EA2) permet de visualiser ces phénomènes (Figure 2.29). Le signal i du proton associé au méthine des $(\text{OH})_i$ est bien identifiable sur tous les spectres (4,56 ppm). Un agrandissement de la fenêtre de déplacements chimiques correspondant à ce signal est également représenté en Figure 2.29. Il montre que les signaux i du poly(EA1) et du poly(EA2-alt-EA1) ont la même multiplicité et les mêmes déplacements chimiques.

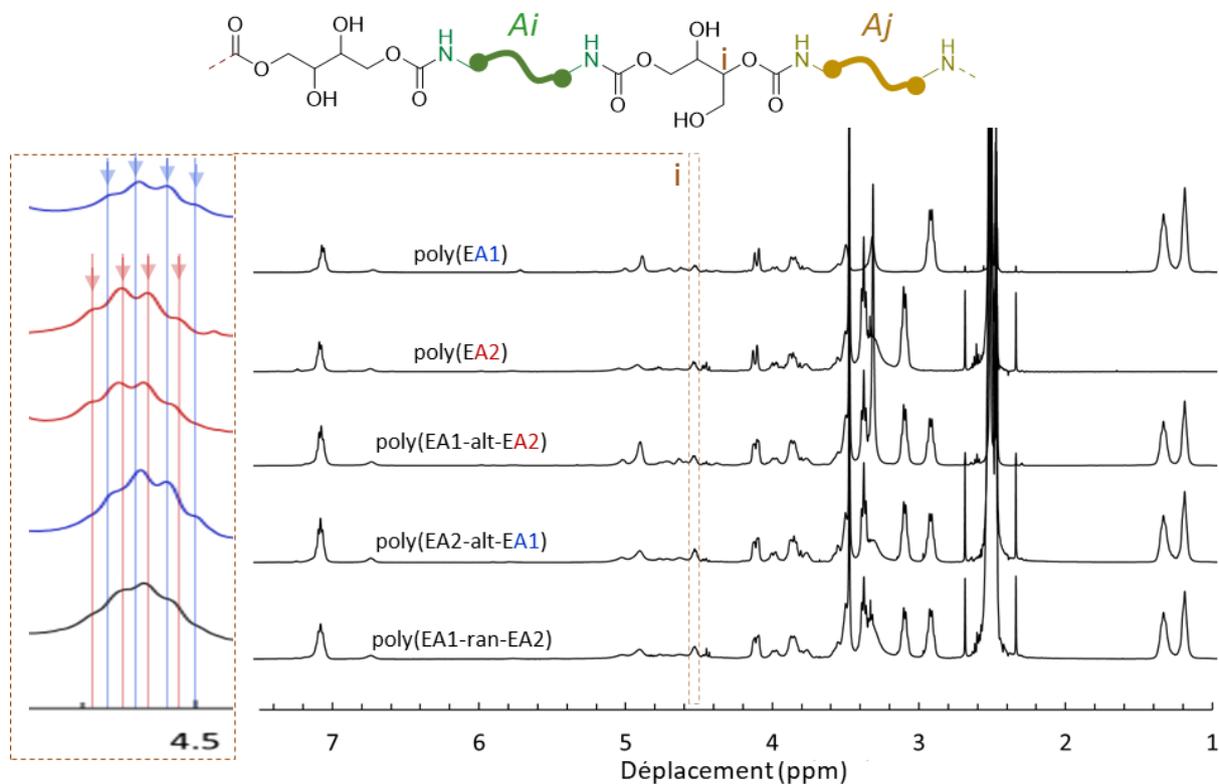


Figure 2.29 : Spectres RMN ^1H des EPHUs issus de l'EDC et des diamines A1 et A2. A_i est la première amine réagissant avec l'EDC, correspondant à A1 pour le poly(EA1-alt-EA2) et à A2 pour le poly(EA2-alt-EA1). A_j est la deuxième amine réagissant avec l'EDC, correspondant à A2 pour le poly(EA1-alt-EA2) et à A1 pour le poly(EA2-alt-EA1).

La même observation est vérifiable pour le poly(EA2) et le poly(EA1-alt-EA2). Le signal *i* de poly(EA1-ran-EA2) correspond, quant à lui, à une combinaison des signaux de poly(EA1) et de poly(EA2). Comme prévu, ces résultats valident la structure alternée de poly(EA1-alt-EA2), poly(EA2-alt-EA1).

Les mêmes observations ont pu être réalisées à partir des spectres RMN des différents polymères issus du TDC : poly(TA1), poly(TA2), poly(TA1-alt-TA2), poly(TA2-alt-TA1) et poly(TA1-ran-TA2). (Figure 2.30). L'analyse des signaux à 4,85 ppm (noté *k*, unité (OH)_i-(OH)_i) et à 4,59 ppm (noté *i*, unité (OH)_{ii}-(OH)_{ii}), caractéristiques des protons méthine des (OH)_i, montre la correspondance des déplacements chimiques de ces signaux (*k* ou *i*) entre poly(TA1) et poly(TA2-alt-TA1) d'une part, et entre poly(TA2) et poly(TA1-alt-TA2) d'autre part. Les signaux *k* et *i* du poly(TA1-ran-TA2) semblent, quant à eux, être une combinaison des signaux *k* et *i* de poly(TA1) et de poly(TA2). Une nouvelle fois, ces résultats démontrent que les fonctions (OH)_i se trouvent à proximité des A1 au sein de poly(TA2-alt-TA1), et de A2 au sein de poly(TA1-alt-TA2), et par extension, que la microstructure de ces polymères est bien alternée.

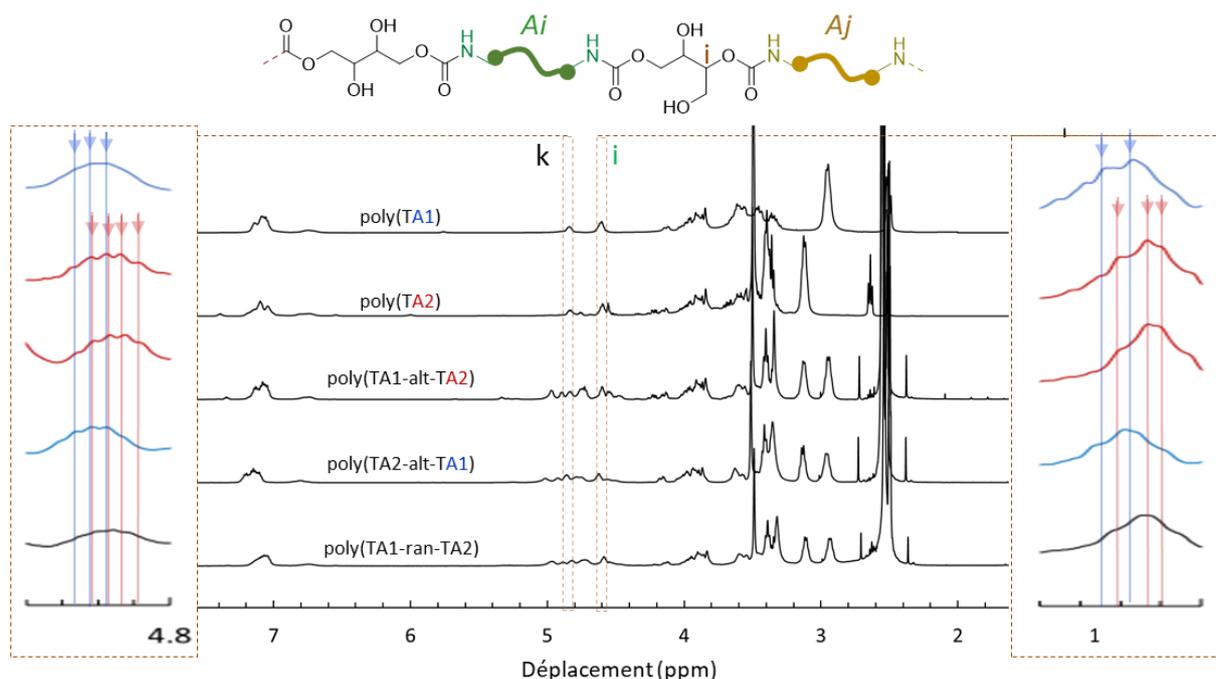


Figure 2.30 : Spectres RMN ^1H des TPHUs issus du TDC et des diamines A1 et A2. *Ai* est la première amine réagissant avec le TDC, correspondant à A1 pour le poly(TA1-alt-TA2) et à A2 pour le poly(TA2-alt-TA1). *Aj* est la deuxième amine réagissant avec le TDC, correspondant à A2 pour le poly(TA1-alt-TA2) et à A1 pour le poly(TA2-alt-TA1).

La structure macromoléculaire (masse molaire et dispersité) des différents PHUs alternés et aléatoires a été étudiée par SEC (Tableau 2.3 et Annexe 2.6). Il apparaît que les masses molaires en nombre (M_n) des polymères alternés dérivés du TDC (poly(TA1-alt-TA2), poly(TA2-alt-TA1)) sont plus élevées que celles des polymères alternés dérivés de l'EDC (poly(EA1-alt-EA2), poly(EA2-alt-EA1)). Il s'agit d'un résultat en contradiction avec le sens de variation des masses des PHUs dérivés des réactions des carbonates vicinaux avec une seule amine. En effet, les masses molaires de poly(EA1) et poly(EA2) sont plus élevées que celles de poly(TA1) et poly(TA2). Bien que les masses molaires déterminées par SEC DMF soient inférieures à celles déterminées par RMN ^1H à partir de la conversion en carbonates, les tendances restent les mêmes pour ces masses molaires déterminées par RMN (Tableau 2.3). Il est également important de noter que les dispersités (\mathcal{D}) des polymères alternés dérivés du TDC sont nettement plus élevées que celles des polymères dérivés de l'EDC. Une nouvelle fois, ces résultats montrent qu'il est difficile d'interpréter l'évolution des masses molaires des polymères dérivés des carbonates vicinaux. Comme suggéré précédemment (cf. paragraphe 3.1.2), les masses molaires sont dépendantes d'un grand nombre de paramètres y compris (i) les erreurs expérimentales lors des pesées, (ii) les différences de répartition des centres chiraux le long des chaînes d'un isomère à l'autre ou encore (iii) les différences de ratio $(\text{OH})_I : (\text{OH})_{II}$.

Tableau 2.3 : Valeurs des masses molaires des EPHUs et TPHUs

Dicarbonate	Diamine	PHU	Conversion (%) ^a	M_n^a	$M_n (\mathcal{D})^b$
EDC	A1	poly(EA1)	97.2	20 400	4 520 (2.2)
	A2	poly(EA2)	95.8	15 000	3 560 (2.8)
	A1 - A2	poly(EA1-alt-EA2)	95.2	12 400	2 310 (2.5)
	A2 - A1	poly(EA2-alt-EA1)	96.5	17 200	3 780 (3.2)
	A1 / A2	poly(EA1-ran-EA2))	96.2	15 800	2 780 (2.2)
TDC	A1	poly(TA1)	97.8	26 100	2 880 (2.8)
	A2	poly(TA2)	96.7	19 200	2 770 (2.9)
	A1 - A2	poly(TA1-alt-TA2)	98.3	35 700	4 120 (3.7)
	A2 - A1	poly(TA2-alt-TA1)	98.6	43 400	4 640 (4.6)
	A1 / A2	poly(TA1-ran-TA2))	97.7	26 300	3 170 (2.7)

^a Déterminée par RMN ^1H dans le DMSO- d_6 à 25 °C; ^b Déterminée par SEC DMF (+ LiBr), calibration standard PS.

3.3.3. Influence de la microstructure des PHUs sur les propriétés thermiques

Les microstructures des PHUs alternés obtenus diffèrent de celles des PHUs dérivés d'une seule diamine et des PHUs aléatoires. Elles diffèrent également entre les PHUs alternés puisque les diamines A1 ou A2, suivant leur ordre d'addition dans le procédé en deux étapes, ne se trouvent pas à proximité

de la même proportion de (OH)_I et de (OH)_{II} (Figure 2.28). Des analyses DSC ont été effectuées afin de déterminer l'impact de ces structures sur les propriétés thermiques. Les résultats montrent des variations significatives de T_g entre les différents polymères (Figure 2.31).

3.3.4. Influence de l'isomérisie des dicarbonates vicinaux

De manière générale, et à l'exception du poly(EA1) et du poly(TA1), les T_g des EPHUs (Figure 2.31, gauche) sont de 5°C à 15°C plus élevées que celles des TPHUs (Figure 2.31, droite). De plus, la différence de capacité calorifique entre l'état vitreux et l'état liquide (ΔC_p) des TPHUs est plus faible que celle des EPHUs. Comme remarqué précédemment, dans le cas de poly(TA1), le point d'inflexion associé à la transition vitreuse ne peut pas être identifié avec certitude (ΔC_p faible). Malgré la disparité des masses molaires des différents polymères, ces résultats démontrent une tendance régulière, *i.e.* T_g et ΔC_p sont plus élevées pour les polymères issus de EDC. Ils suggèrent l'existence d'un plus grand nombre d'interactions inter-chaînes dans le cas des EPHUs, c'est-à-dire dans le cas des PHUs les plus régioréguliers, avec 84 % de fonctions hydroxyles secondaires (OH)_{II}, contre 60 % dans le cas des TPHUs.

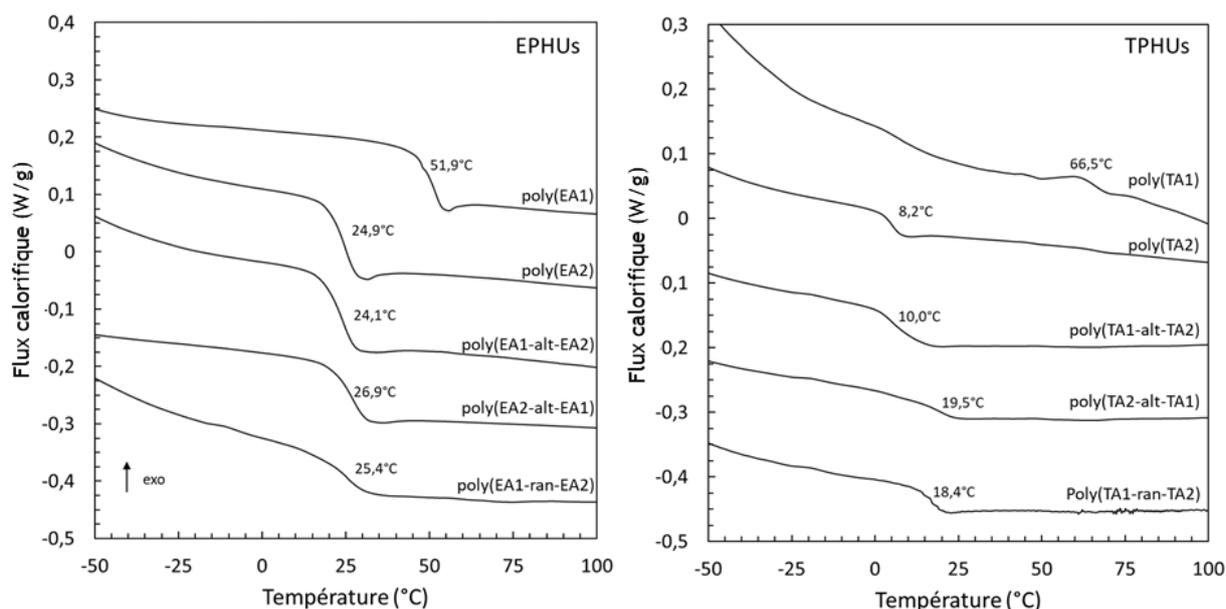


Figure 2.31 : Thermogrammes DSC des EPHUs (gauche), issus de l'EDC et des diamines A1 et A2, et des TPHUs (droite), issus du TDC et des diamines A1 et A2. (+ 10°C.min⁻¹, 2^{ème} montée, exotherme vers le haut). Les températures indiquées correspondent aux T_g des polymères.

Il est également possible que les disparités de répartition des stéréocentres, d'un isomère à l'autre, participe à cette évolution des propriétés thermiques, comme suggéré par Magliozzi *et al.*³ dans le cas des PHUs issus de deux couples d'énantiomères du DGDC. Dans cette étude, les auteurs avaient

observé que les T_g des PHUs issus du DGDC (R,R-S,S) étaient en moyenne supérieures de 10 °C aux T_g des PHUs issus du DGDC (R,S-S,R).

Les analyses TGA effectuées indiquent des températures de dégradation $T_{d5\%}$ supérieures pour l'ensemble de TPHUs (en moyenne 212°C) par rapport à l'ensemble des EPHUs (en moyenne 205°C) (Tableau 2.2). Des hypothèses similaires à celles formulées précédemment pour les analyses DSC peuvent expliquer ces résultats, à savoir (i) la proportion plus élevée de $(OH)_I$ constituant les TPHUs par rapport aux EPHUs tendent à stabiliser thermiquement les PHUs de thréitol, (ii) la stéréochimie des TPHUs tend à les stabiliser thermiquement par rapport aux EPHUs. L'influence de ces deux phénomènes étant combinée, il est une fois de plus difficile de trancher bien que la différence de stabilité entre EPHUs et TPHUs soit établie.

3.3.5. Influence de la régiosélectivité des réactions d'aminolyse

L'étude de l'influence de la régiosélectivité de la réaction d'aminolyse des dicarbonates vicinaux sur la structure et les propriétés des EPHUs et les TPHUs conduit à quelques observations, développées ci-après. Les T_g des poly(DA2-alt-DA1)s sont plus élevées que celles des poly(DA1-alt-DA2)s de 3°C environ pour les EPHUs et de 9,5°C pour les TPHUs (Figure 2.31). Ceci indique l'effet de l'ordre d'addition des diamines, et donc de leur position par rapport aux $(OH)_I$ s, sur les propriétés finales des matériaux. Les TPHUs sont plus sensibles à cela puisqu'une différence d'environ 9,5°C est observée entre le poly(TA1-alt-TA2) et le poly(TA2-alt-TA1). Les PHUs aléatoires (poly(EA1-ran-EA2) et poly(TA1-ran-TA2)) ont, quant à eux, des T_g intermédiaires par rapport aux PHUs alternés. Ces différences entre polymères alternés et polymères aléatoires sont ici plus marquées que celles observées sur les PHUs issus du dicarbonate de penta-érythritol. Ousaka et Endo⁵ n'ont, en effet, observé qu'une différence de 1°C entre le PHU aléatoire, issu de la réaction entre le spiro-carbonate de penta-érythritol et les diamines de p-xylylène et de hexaméthylène (1,6-diaminohexane), et son homologue PHU alterné, issu des mêmes monomères.

Une hypothèse globale peut être formulée pour expliquer ces résultats. Les $(OH)_I$ peuvent interagir avec l'oxygène de A2 le plus proche de ceux-ci (Figure 2.32) plus facilement que les $(OH)_{II}$. Des interactions électrostatiques intramoléculaires entre les deux peuvent ainsi perturber l'alignement des chaînes polymères. Les $(OH)_I$ étant présents à un taux supérieur dans le cas des TPHUs (Figure 2.28), les propriétés de ces derniers sont donc d'autant plus affectées par ces interactions.

Ainsi, la T_g du poly(TA2) est bien inférieure de 17°C environ à celle du poly(EA2) (Figure 2.31). La diamine A2 est également plus souvent proche des $(OH)_I$ pour les poly(DA1-alt-DA2)s. Les T_g des poly(DA1-alt-DA2)s sont donc également inférieures à celles des poly(DA2-alt-DA1)s, respectivement de 3°C pour les EPHUs et de 9,5°C pour les TPHUs (Figure 2.31). Il résulte de la somme de ces deux

constats, une différence plus nette ($\Delta T = 14^\circ\text{C}$) entre la T_g du poly(TA1-alt-TA2) (10°C) comparativement à la T_g du poly(EA1-alt-EA2) ($24,1^\circ\text{C}$) par rapport à la différence ($\Delta T = 7^\circ\text{C}$) entre la T_g du poly(TA2-alt-TA1) ($19,5^\circ\text{C}$) comparativement à la T_g du poly(EA2-alt-EA1) ($26,9^\circ\text{C}$).

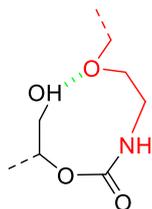


Figure 2.32 : Représentation d'une liaison hydrogène (verte) pouvant lier les $(\text{OH})_i$ et un atome d'oxygène de la diamine A2 au cœur des PHUs.

Enfin, pour les polymères poly(EA1-ran-EA2) et poly(TA1-ran-TA2), les diamines sont réparties de manière aléatoire le long de la chaîne polymère ; les $(\text{OH})_i$ sont donc positionnés aléatoirement par rapport à A1 et A2. Les T_g de ces PHUs apparaissent ainsi comme intermédiaires entre celles des polymères alternés. Ces résultats tendent à confirmer également l'hypothèse formulée.

Conclusion

Bien que la réactivité élevée des dicarbonates vicinaux ait été démontrée dans la littérature, la sélectivité de leur aminolyse n'avait pas été détaillée. Les études décrites dans ce chapitre ont ainsi démontré l'intérêt des dicarbonates vicinaux d'érythritol et de thréitol pour la synthèse de PHUs. Plusieurs caractéristiques, propres à ces polymères, peuvent être utilisées pour synthétiser des PHUs aux propriétés spécifiques.

Il a d'abord été démontré que les dicarbonates vicinaux avaient une réactivité particulière : ils réagissent en deux étapes en présence d'amine. L'origine de ce mécanisme est le changement d'environnement chimique s'opérant entre la première et la seconde addition d'amine, modifiant d'une magnitude environ les cinétiques de réaction d'ouverture des cycles carbonates. Une sélectivité (> 95 %) au profit des (OH)_{II}, jamais observée auparavant pour les dicarbonates cycliques à 5 chaînons sans la présence de catalyseur, a pu être établie.

Il a également été démontré que l'isomérisation des dicarbonates d'érythritol et de thréitol avait une influence globale sur la réaction d'aminolyse de ces dicarbonates. Un premier constat étant que l'EDC ($k_1 = 7,5 \cdot 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a une réactivité 2,4 fois plus élevée que le TDC ($k_1 = 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) vis-à-vis de la réaction d'aminolyse. Le ratio (OH)_I : (OH)_{II} constituant les PHUs varie également de l'ordre de 20 % entre les EPHUs (84 %) et les TPHUs (60 %), montrant une sélectivité de la réaction d'aminolyse induite par l'isomérisation des dicarbonates vicinaux. Les propriétés thermiques (T_g) des PHUs ainsi formés sont finalement affectées par cette différence de sélectivité, avec des T_g de l'ordre de 10°C plus élevées pour les EPHUs par rapport à ceux des TPHUs.

Enfin, il a été démontré que, grâce à leur structure particulière, les dicarbonates vicinaux étaient capables de conduire à l'obtention de PHUs alternés à partir de deux diamines différentes : la 1,6-diaminohexane et la 1,8-diamino-3,6-oxaoctane. La réactivité des dicarbonates, en deux étapes, peut ainsi être utilisée pour synthétiser de nouveaux dicarbonates-dihydroxyuréthanes de structure spécifique. Ces nouveaux prépolymères peuvent, par la suite, être valorisés pour former des PHUs alternés. L'impact de ces structures alternées sur les T_g des PHUs a été surligné avec des variations pouvant aller jusqu'à 9,5°C pour des PHUs issus des mêmes diamines, s'expliquant par leur position dans le squelette du PHU par rapport aux fonctions hydroxyle. Des études complémentaires, et notamment mécaniques et rhéologiques, pourraient renforcer ces affirmations et compléter l'étude de l'impact de la microstructure des PHUs sur leurs propriétés.

Finalement, nous avons démontré l'importance de l'isomérisation des dicarbonates vicinaux sur la régiosélectivité de la réaction d'aminolyse et son impact sur les propriétés des PHUs en découlant. De plus, de nouvelles plateformes de dicarbonates, issus de l'érythritol et du thréitol, peuvent être

développées à partir de différentes diamines pour élargir le champ applicatif de ces polymères. Ces résultats ouvrent de nouvelles possibilités pour synthétiser des PHUs à la structure contrôlée et régiorégulière. Ces PHUs sont, de plus, issus de bioressources et synthétisables de façon efficiente ($\eta > 90\%$) en respectant les principes d'une chimie verte et plus durable.

L'usage de solvant, tel que le DMSO, demeure un problème dans l'optique de synthétiser des PHUs respectant pleinement les principes de la chimie verte. Dans le chapitre suivant, nous avons donc cherché à valoriser la réactivité élevée des dicarbonates vicinaux à 25°C afin de synthétiser des PHUs en masse (*i.e.* sans solvant) dans des conditions les plus douces possibles.

Annexe 2.1. Caractérisation RMN du monocarbonate d'érythritol

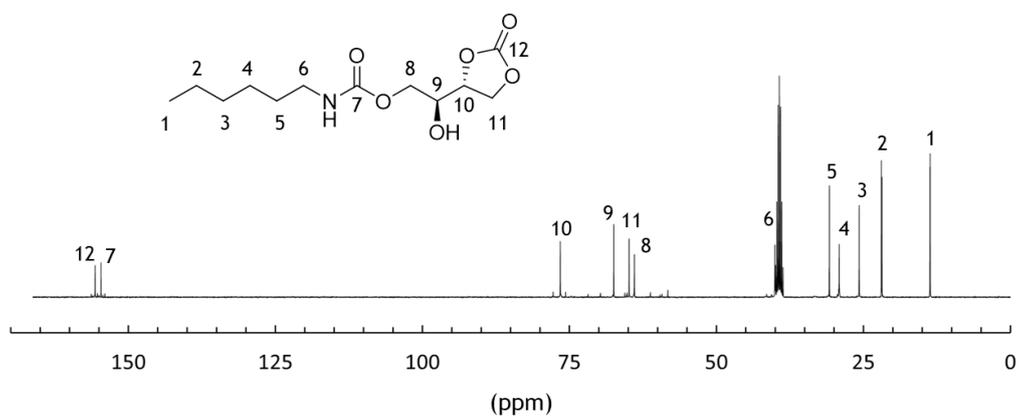


Figure A.2.1.1 : Spectre RMN ^{13}C du monocarbonate d'érythritol (400 MHz, 25°C, DMSO- d_6)

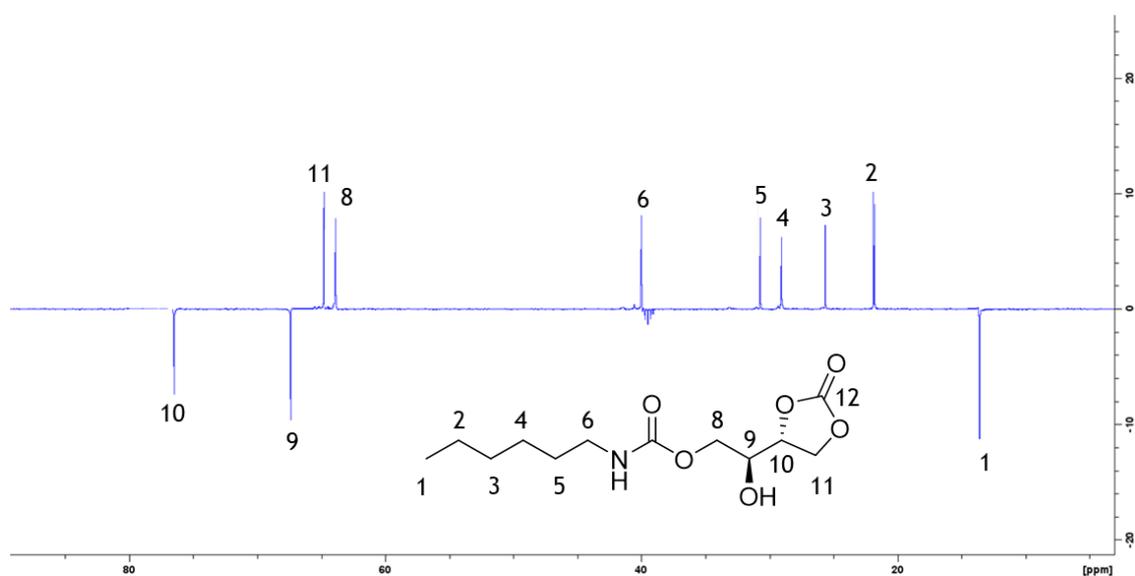


Figure A.2.1.2 : Spectre RMN DEPT 135 du monocarbonate d'érythritol (400 MHz, 25°C, DMSO- d_6)

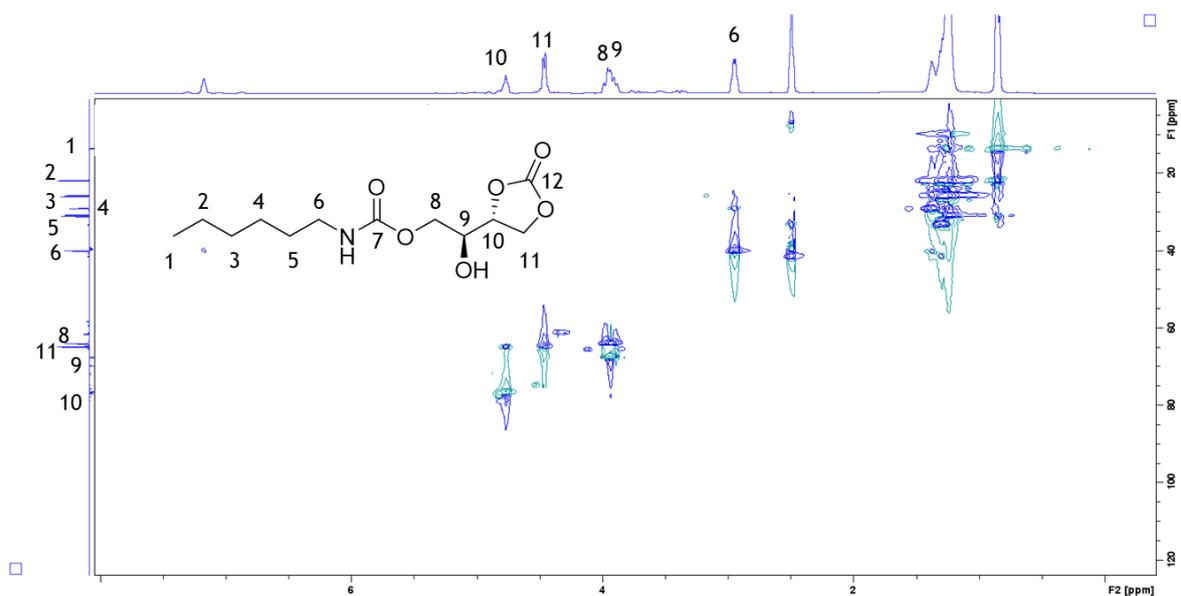


Figure A.2.1.3 : Spectre RMN HSQC du monocarbonate d'érythritol (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

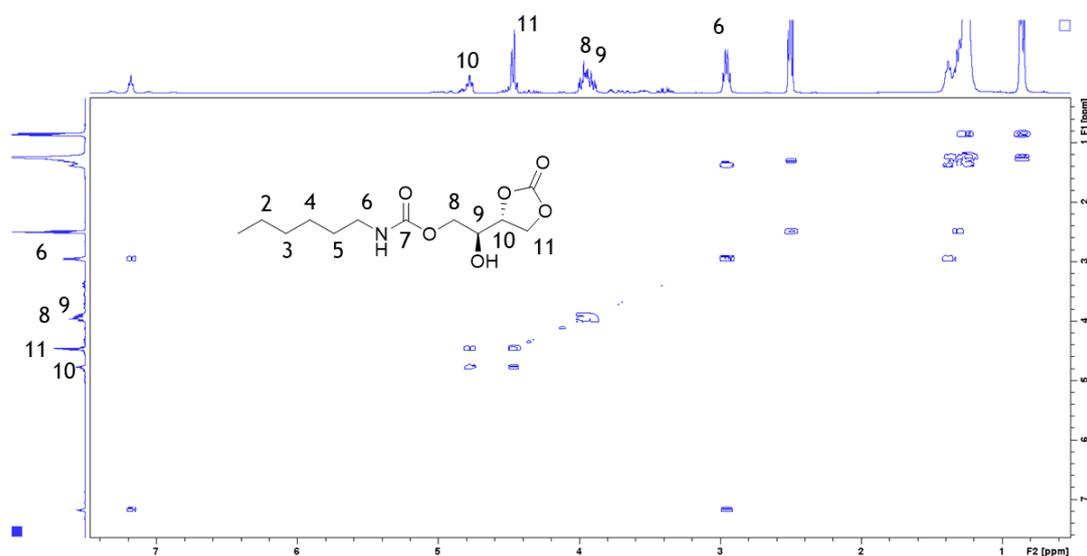


Figure A.2.1.4 : Spectre RMN COSY du monocarbonate d'érythritol (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

Annexe 2.2. Caractérisation RMN du monocarbonate de thréitol

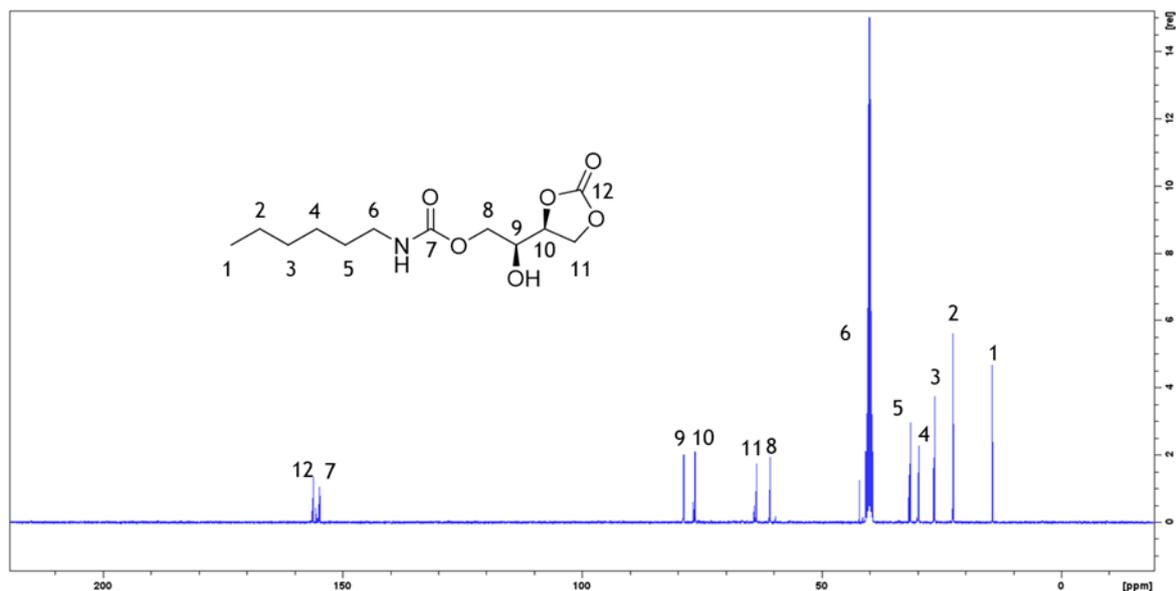


Figure A.2.2.1 : Spectre RMN ^{13}C du monocarbonate de thréitol (400 MHz, 25°C, DMSO- d_6)

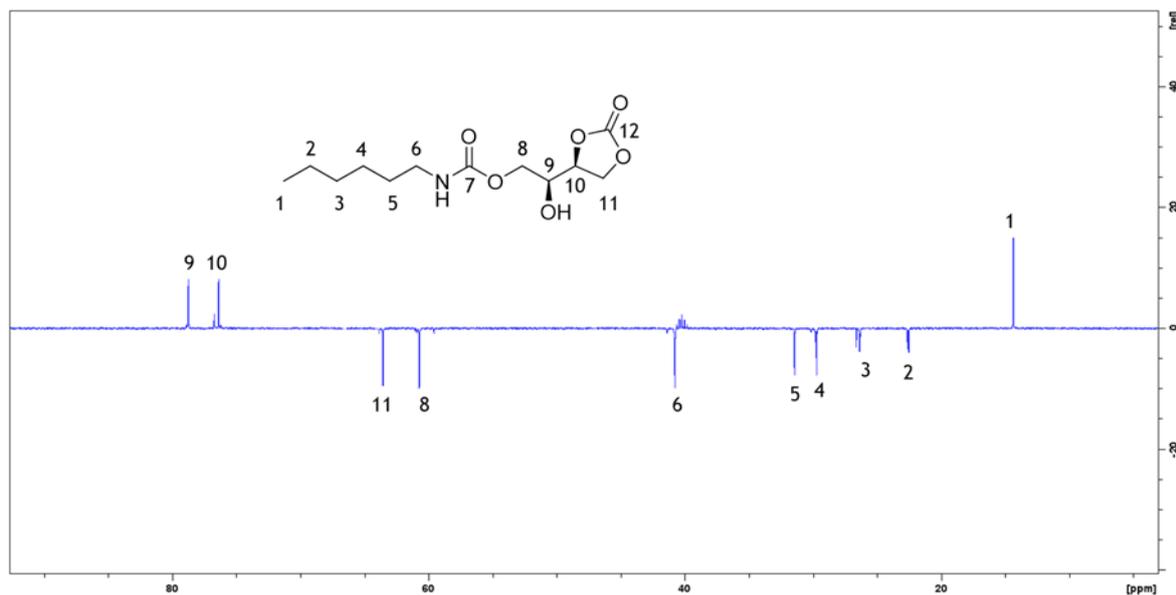


Figure A.2.2.2 : Spectre RMN DEPT 135 du monocarbonate de thréitol (400 MHz, 25°C, DMSO- d_6)

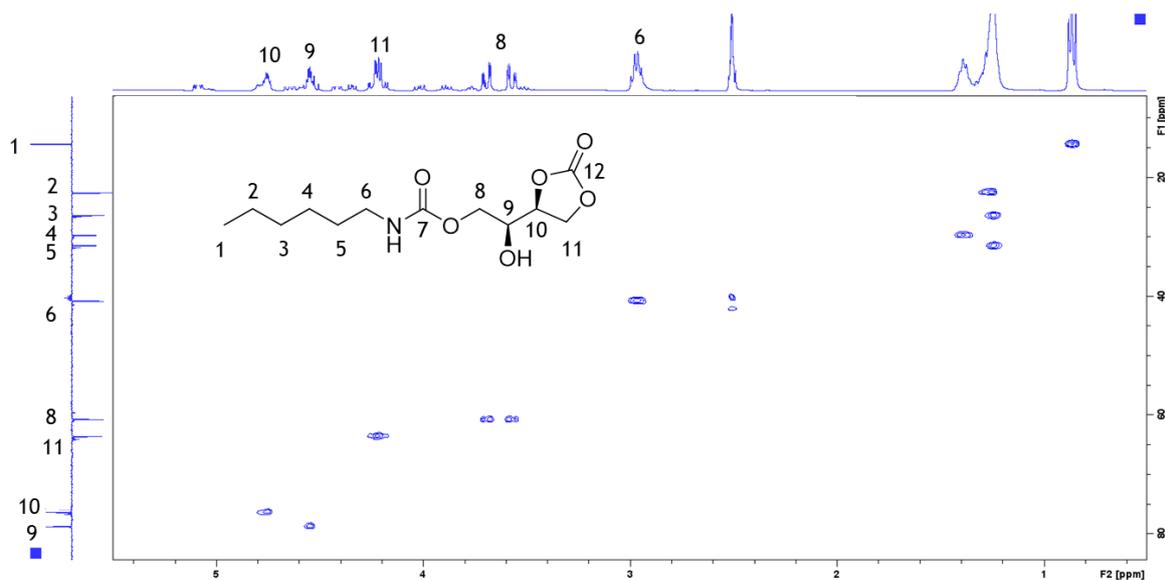


Figure A.2.2.3 : Spectre RMN HSQC du monocarbonate de thréitol (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

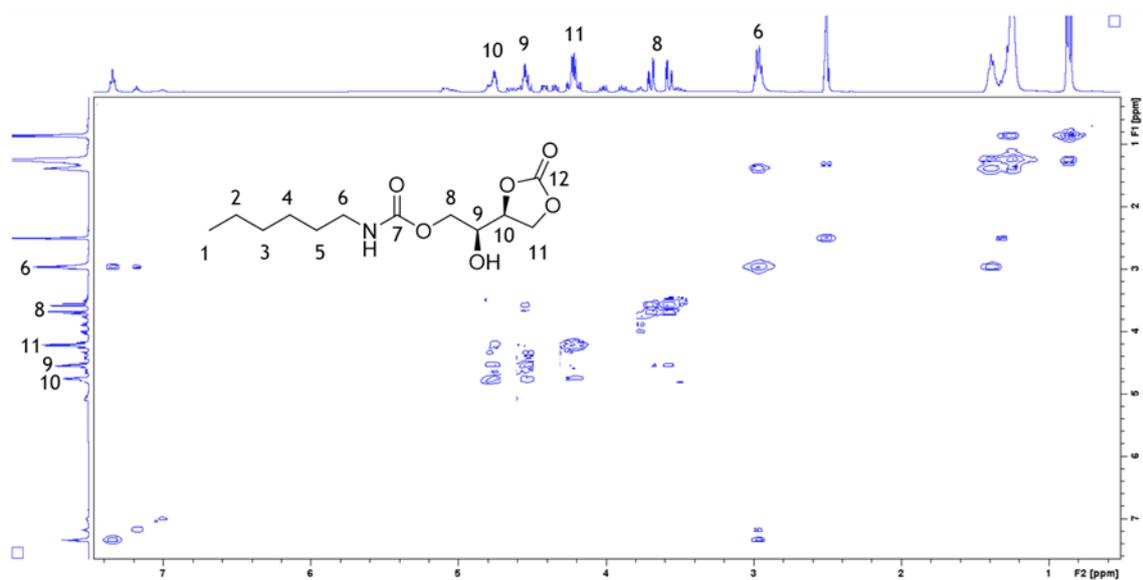


Figure A.2.2.4 : Spectre RMN COSY du monocarbonate de thréitol (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

Annexe 2.3 : Caractérisation RMN des dihydroxyuréthanes d'érythritol

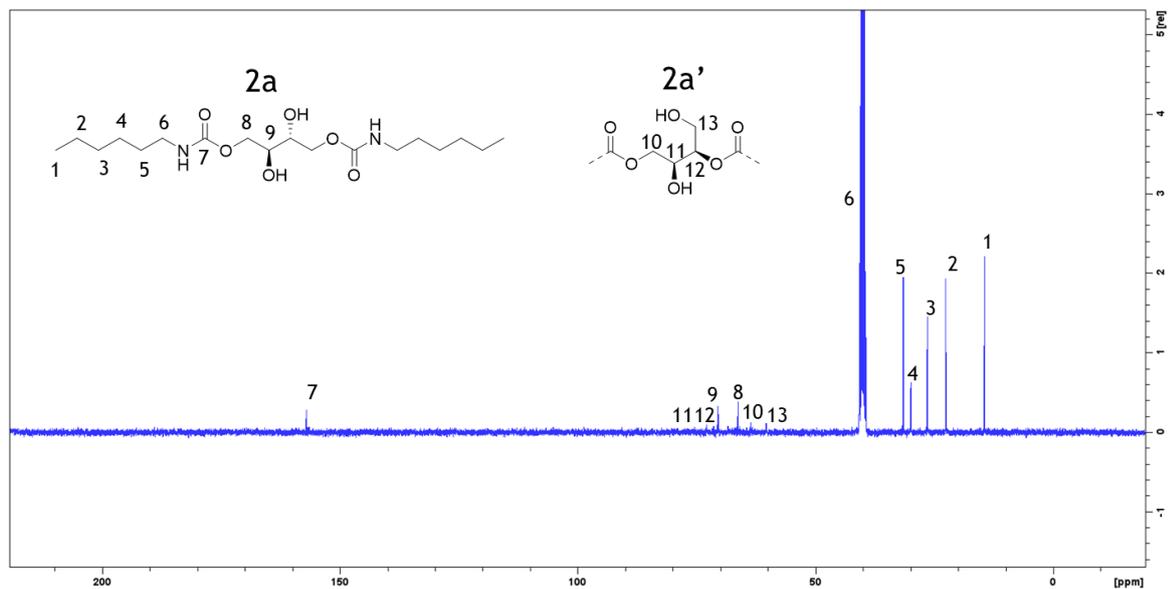


Figure A.2.3.1 : Spectre RMN ^{13}C des dihydroxyuréthanes d'érythritol (400 MHz, 25°C, DMSO- d_6)

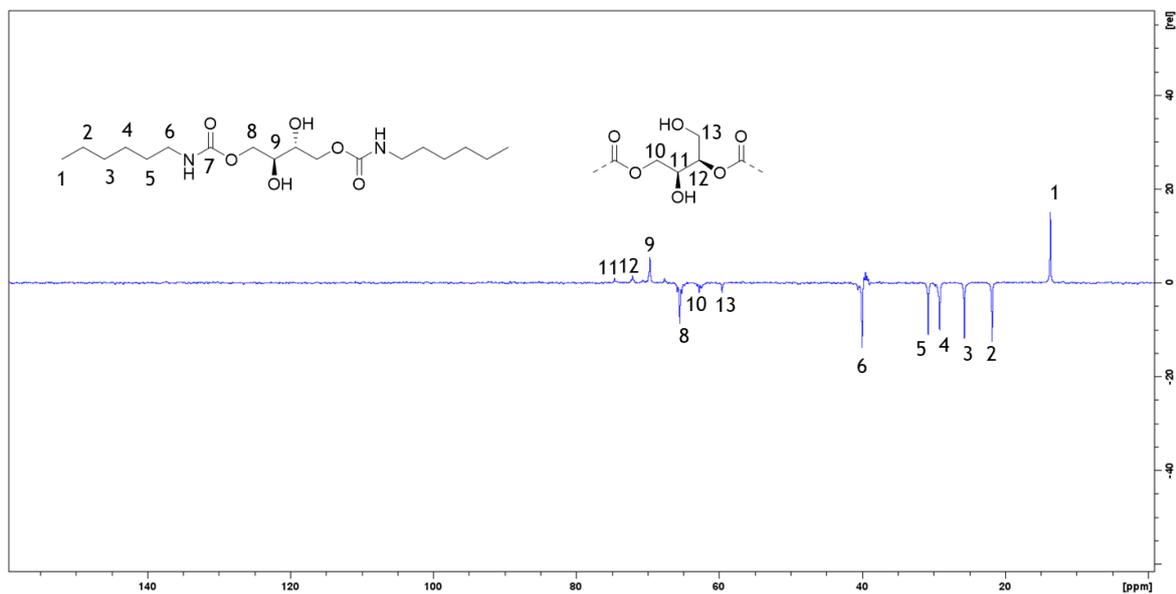


Figure A.2.3.2 : Spectre RMN DEPT 135 des dihydroxyuréthanes d'érythritol (400 MHz, 25°C, DMSO- d_6)

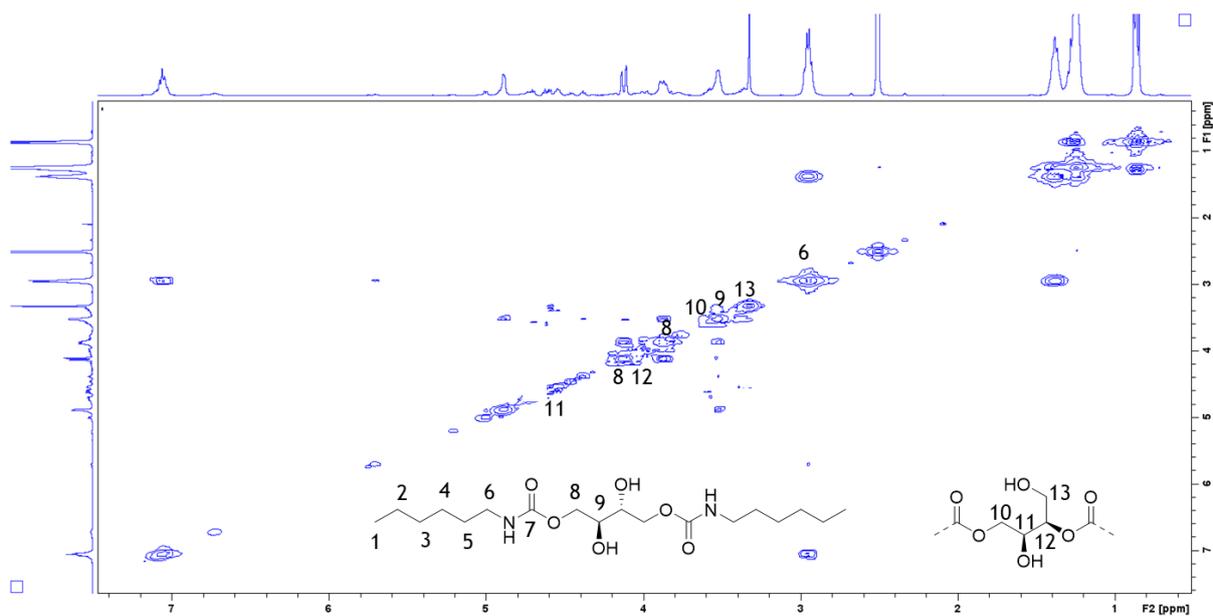


Figure A.2.3.3 : Spectre RMN COSY des dihydroxyuréthanes d'érythritol (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

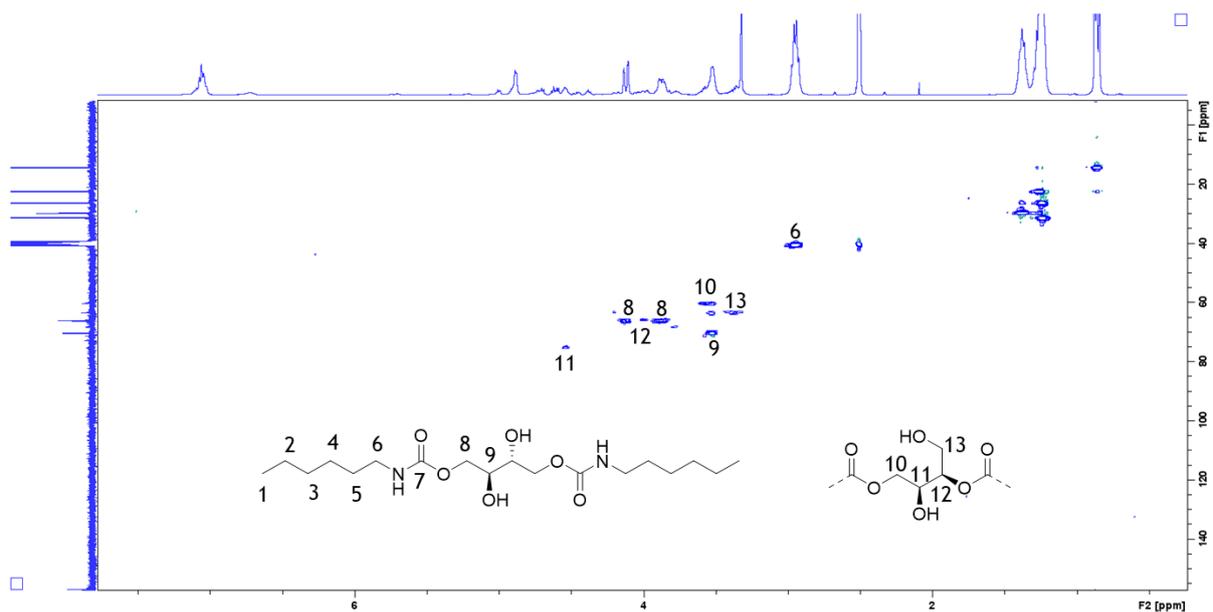
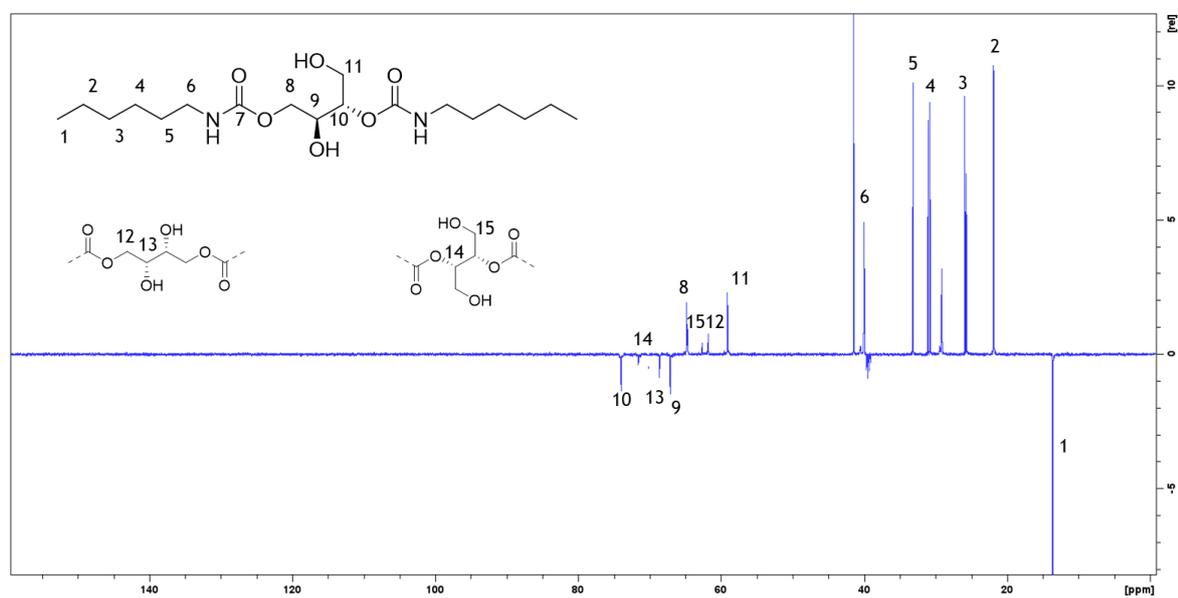
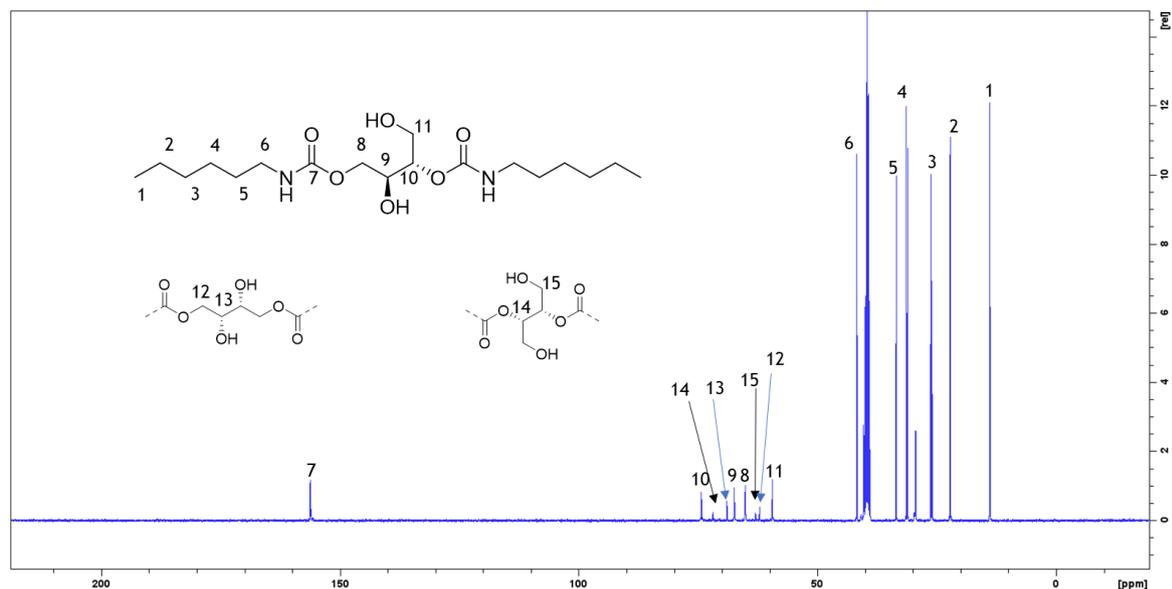


Figure A.2.3. 4 : Spectre RMN HSQC des dihydroxyuréthanes d'érythritol (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

Annexe 2.4 : Caractérisation RMN des dihydroxyuréthanes de thréitol



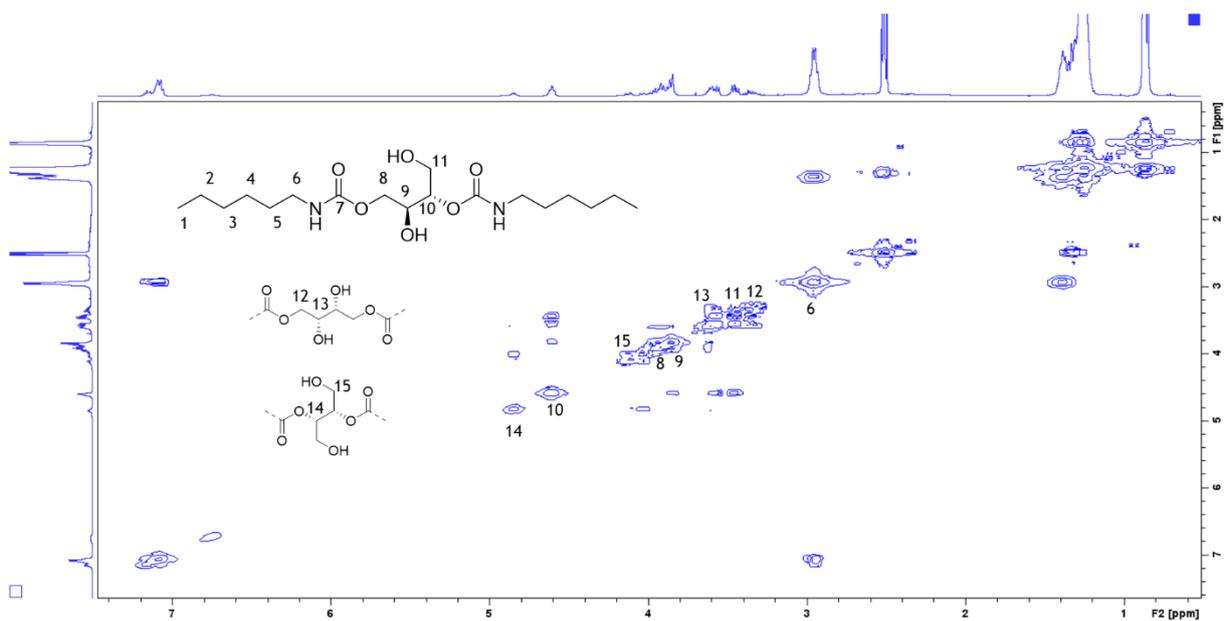


Figure A.2.4.3 : Spectre COSY des dihydroxyuréthanes de thréitol (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

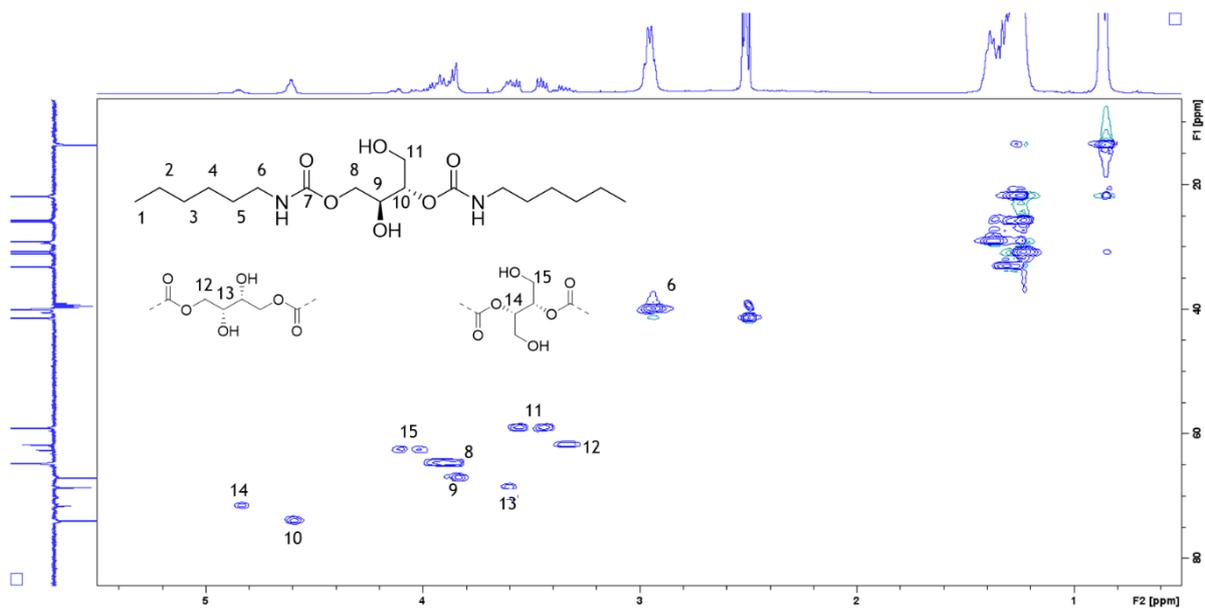


Figure A.2.4. 4 : Spectre HSQC des dihydroxyuréthanes de thréitol (400 MHz, 25°C, DMSO-d₆)

Annexe 2.5 : Caractérisation RMN ^1H des prépolymères dicarbonates-

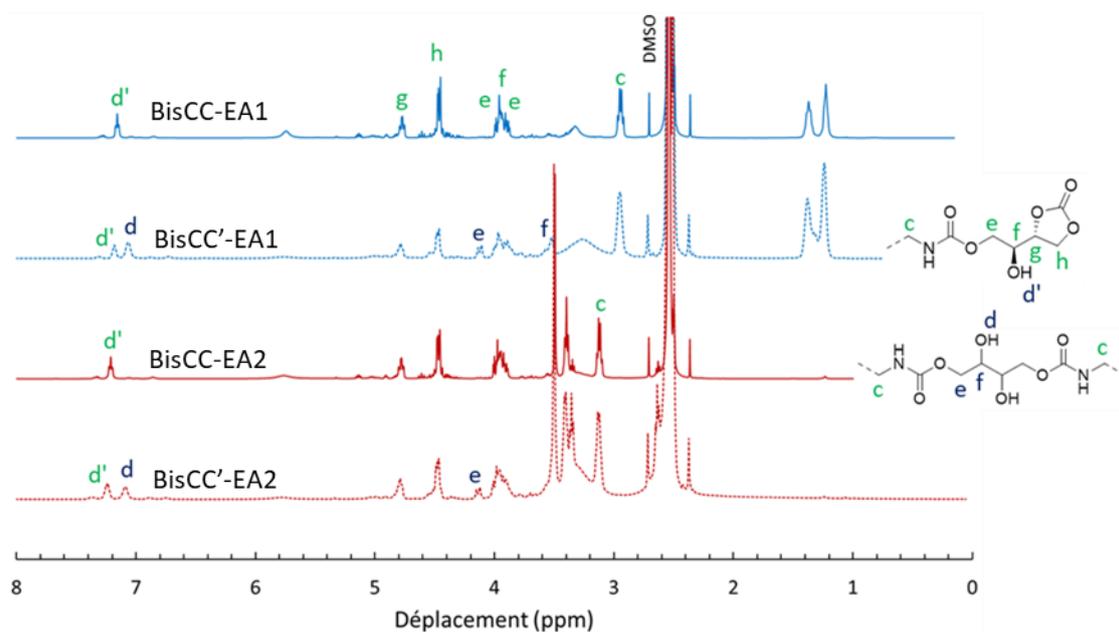


Figure A.2.5.1 : Spectres RMN ^1H des prépolymères DC1 et DC2 et des oligomères DC1' et DC2' synthétisés à partir de l'EDC (1 éq.) et des diamines A1 ou A2. DC1 et DC2 sont synthétisés à partir de 0,5 éq. de diamine. DC1' et DC2' sont synthétisés à partir de 1 éq. de diamine.

dihydroxyuréthanes

Annexe 2.6 : Caractérisation SEC des EPHUs et des TPHUs

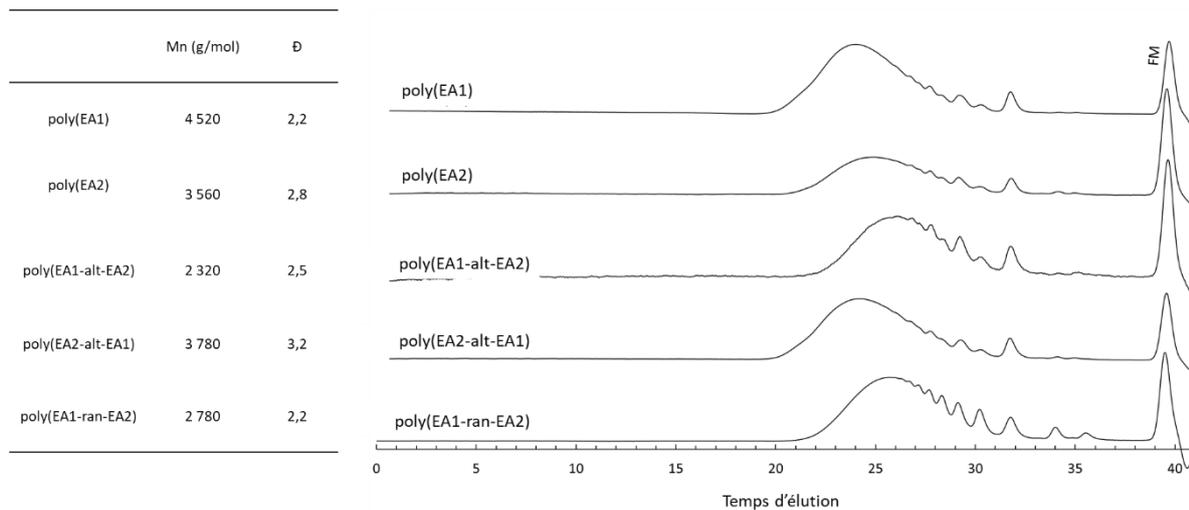


Figure A.2.6.1 : Chromatogrammes SEC des EPHUs (DMF + LiBr, calibration PS standard, marqueur (FM)).

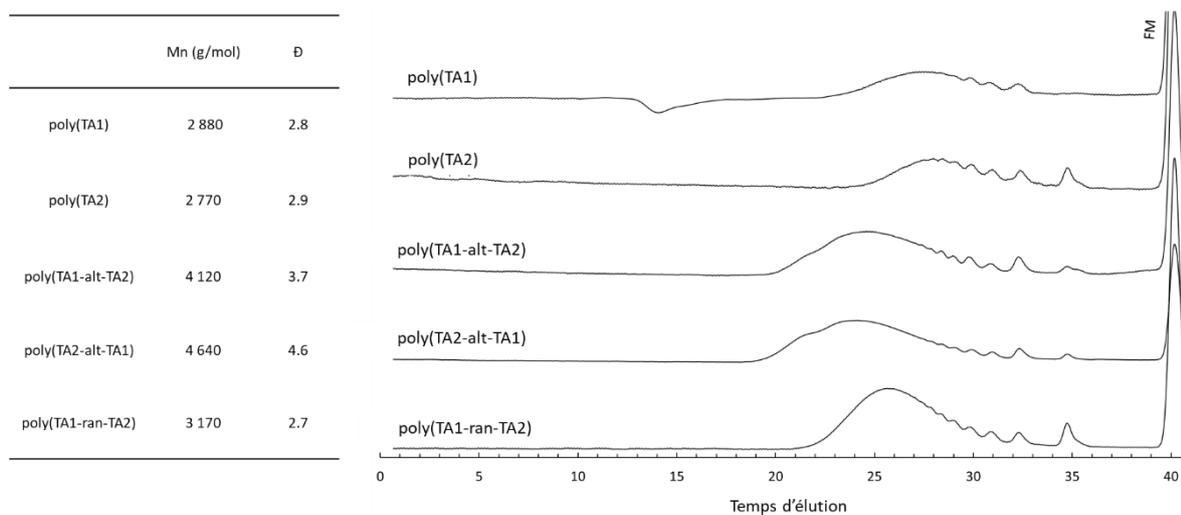


Figure A.2.6.2 : Chromatogrammes SEC des TPHUs (DMF + LiBr, calibration PS standard, marqueur (FM)).

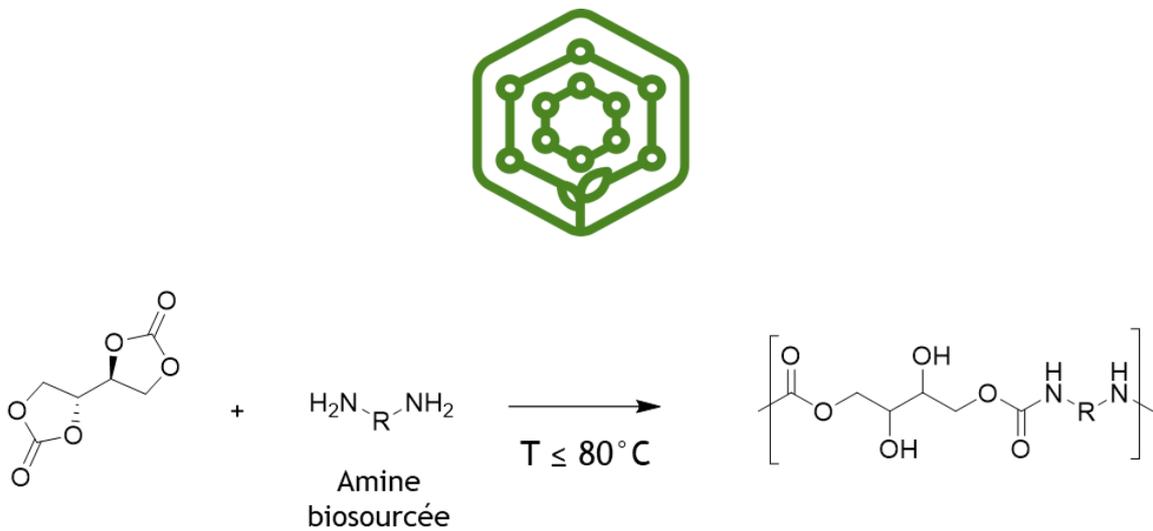
Références

- (1) Schmidt, S.; Gatti, F. J.; Luitz, M.; Ritter, B. S.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Erythritol Dicarboxylate as Intermediate for Solvent- and Isocyanate-Free Tailoring of Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2017**, *50* (6), 2296-2303.
- (2) Dannecker, P.-K.; Meier, M. A. R. Facile and Sustainable Synthesis of Erythritol bis(carboxylate), a Valuable Monomer for Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs). *Nat. Sci. Reports* **2019**, *9*, 9858.
- (3) Magliozzi, F.; Scali, A.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Enantioselective Crystallization of Diglycerol Dicarboxylate: Impact of the Microstructure on Polyhydroxyurethane Properties. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (3), 1-9.
- (4) Goldstein, B. N.; Goryunov, A. N.; Gotlib, Y. Y.; Elyashevich, A. M.; Zubova, T. P.; Koltzov, A. I.; Nemirovskii, V. D.; Skorokhodov, S. S. Investigation of cooperative kinetics on reactions of functional groups on polymer chains. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1971**, *9*, 769-777.
- (5) Ousaka, N.; Endo, T. One-Pot Nonisocyanate Synthesis of Sequence-Controlled Poly(hydroxy urethane)s from a Bis(six-membered cyclic carbonate) and Two Different Diamines. *Macromolecules* **2021**, *54* (5), 2059-2067.
- (6) Ochiai, B.; Koda, K.; Endo, T. Branched cationic polyurethane prepared by polyaddition of chloromethylated five-membered cyclic carbonate and diethylenetriamine in molten salts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50* (1), 47-51.
- (7) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (21), 3678-3685.
- (8) Steblyanko, A.; Choi, W.; Sanda, F.; Endo, T. Addition of Five-Membered Cyclic Carbonate with Amine and Its Application to Polymer Synthesis. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2375-2380.
- (9) Iwasaki, T.; Kihara, N.; Endo, T. Reaction of various oxiranes and carbon dioxide. Synthesis and aminolysis of five-membered cyclic carbonates. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2000**, *73*, 713-719.
- (10) Sopeña, S.; Laserna, V.; Guo, W.; Martin, E.; Escudero-Adán, E. C.; Kleij, A. W. Regioselective Organocatalytic Formation of Carbamates from Substituted Cyclic Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (13), 2172-2178.
- (11) Lamarzelle, O.; Durand, P. L.; Wirotius, A. L.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (7), 1439-1451.
- (12) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition Behavior of bis(Five- and Six-Membered Cyclic Carbonate)s with Diamine. **2000**, 860-867.
- (13) Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 73-78.
- (14) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (22).
- (15) Garipov, R. M.; Sysoev, V. A.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, A. I.; Deberdeev, Irzhak, V. I.; Berlin, A. A. Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy-Amine Compositions. *Dokl. Phys. Chem.* **2003**, *393*, 289-292.
- (16) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (23), 4091-4100.
- (17) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: basic evaluation for synthesis of poly(hydroxyurethane). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (1), 162-168.

- (18) Hatakeyama, T.; Hatakeyama, H. Effect of chemical structure of amorphous polymers on heat capacity difference at glass transition temperature. *Thermochim. Acta* **1995**, *267* (C), 249-257.

Chapitre 3

Synthèse et caractérisation de poly(hydroxy-uréthane)s d'érythritol



Chapitre 3. Synthèse et caractérisation de poly(hydroxy-uréthane)s d'érythritol

Introduction	136
1. Propriétés physico-chimiques de l'EDC et des diamines.	136
1.1. Stabilité thermique de l'EDC.....	137
1.2. Stabilité thermique des diamines.	138
1.3. Etude de la réactivité du couple EDC/diamine A4 : analyse par DSC	139
2. Synthèse d'EPHUs thermoplastiques sans apport d'énergie	141
2.1. PHUs d'érythritol à partir des diamines liquides A2 et A4.....	141
2.1.1. Réaction entre l'EDC et la diamine A2	141
2.1.2. Réaction entre l'EDC et la diamine A4	143
2.2. PHUs d'érythritol à partir de la diamine A3	145
3. Intérêt de l'extrusion réactive pour la synthèse de poly(hydroxy-uréthane)s thermoplastiques d'érythritol	146
3.1. Limitations liées à l'extrusion des EPHUs	147
3.2. EPHU(A4) issus de l'EDC et de la diamine A4.....	152
3.2.1. Influence du procédé de synthèse.....	152
3.2.2. Propriétés de l'EPHU(A4) obtenu par extrusion ($P_{extr}(2)$)	154
4. Poly(hydroxy-uréthane)s d'érythritol thermodurcissables	159
4.1. PHURs d'érythritol réticulés grâce à la TAEA.....	159
4.1.1. Synthèse des PHUR ₁	159
4.1.2. Caractérisations des prépolymères EPHU(A4) et des PHUR ₁	161
4.1.3. Apparition de réactions secondaires	164
4.2. PHURs d'érythritol réticulés grâce au tricarbonat de mannitol.....	166
4.2.1. Synthèses des PHUR ₂	166
4.2.2. Caractérisations des PHUR ₂	167
5. Teneur en carbones renouvelables et fin de vie des PHUs d'érythritol	170
5.1. Teneur en carbones renouvelables des PHUs et PHURs.....	170
5.2. Biodégradabilité et compostabilité des EPHU(A4), PHUR ₁ et PHUR ₂	172
5.2.1. Demande biochimique en oxygène des PHUs	172
5.2.2. Compostabilité des PHUs d'érythritol.....	174

Conclusion	175
Annexe 3.1 : Caractérisation de l'oligomères EPHU(A4) terminé 'carbonate cyclique'	177
Annexe 3.2 : Thermogrammes de mélanges dicarbonate/A4 (Test 'Kissinger').....	178
Annexe 3.3 : Spectres RMN 1H des EPHUs obtenus <i>via</i> PE1 et PS2.	180
Annexe 3.4 : Thermogrammes DSC des EPHUs et absorption d'eau.....	184
Références	185

Introduction

La réactivité à température ambiante en solvant du dicarbonate d'érythritol (EDC) et de thréitol (TDC) vis-à-vis d'amines a été démontrée dans le chapitre précédent. Le thréitol n'étant pas disponible à grande échelle, seule la synthèse de PHUs dérivés d'érythritol et de diamines biosourcées a été investiguée dans des conditions que nous qualifierons de douces ($T \leq 80^\circ\text{C}$) et sans solvant.

Pour rappel, la synthèse de PHUs d'érythritol a déjà été décrite par différentes équipes. Ces synthèses ont soit été effectuées à des températures supérieures à 80°C ,^{1,2} soit en présence de solvant^{1,3} ou de composés tiers^{1,3} tels que des catalyseurs, des stabilisants ou des antioxydants afin d'améliorer la réactivité des couples EDC-amine en limitant la dégradation des amines. La réactivité élevée du dicarbonate d'érythritol à température ambiante n'a donc pas été exploitée afin de synthétiser des PHUs d'érythritol à moins de 80°C en masse. Dans ce chapitre, des EPHUs thermoplastiques et des réseaux tridimensionnels thermodurs ont été élaborés en essayant de respecter les principes de la chimie verte.⁴ Les avantages et les limitations liés à la synthèse de tels PHUs sont notamment discutés, et finalement un rapide regard a été porté sur la teneur en carbone renouvelable de ces PHUs ainsi que sur leur fin de vie (biodégradabilité et compostabilité).

1. Propriétés physico-chimiques de l'EDC et des diamines.

Avant de synthétiser les PHUs d'érythritol (EPHUs) en masse, les propriétés physico-chimiques des monomères (EDC et diamines), et notamment leur stabilité thermique, ont été évaluées. Quatre diamines potentiellement biosourcées ont été considérées pour cela (Figure 3.1) : la putrescine (1,4-Butanediamine, **A1**), la cadavérine (1,5-Diaminopentane, **A2**), la 1,6-diaminohexane (**A3**) et la Priamine 1075 (**A4**). Ces amines ont été choisies parmi l'ensemble des amines biosourcées présentées dans le Chapitre 1 car elles sont facilement disponibles à moindre coût.

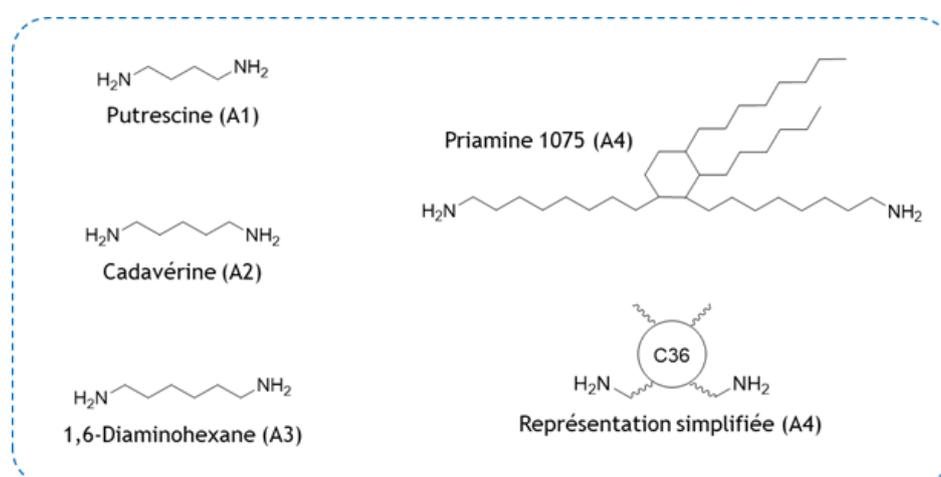


Figure 3.1 : Structures des quatre diamines d'intérêt A1, A2, A3 et A4.

1.1. Stabilité thermique de l'EDC

La stabilité thermique de l'EDC a été déterminée par analyse TGA en isotherme à cinq températures différentes. Les résultats montrent une vitesse de dégradation croissante de l'EDC avec l'augmentation de la température (Figure 3.2). A 80°C, une dégradation de l'ordre de 2 % par heure est observée. Cette dégradation augmente à 6 % par heure à 100°C et à 35 % par heure à 120°C. La faible stabilité thermique de l'EDC est ainsi à prendre en compte lors des synthèses de PHUs à des températures égales ou supérieures à 80°C.

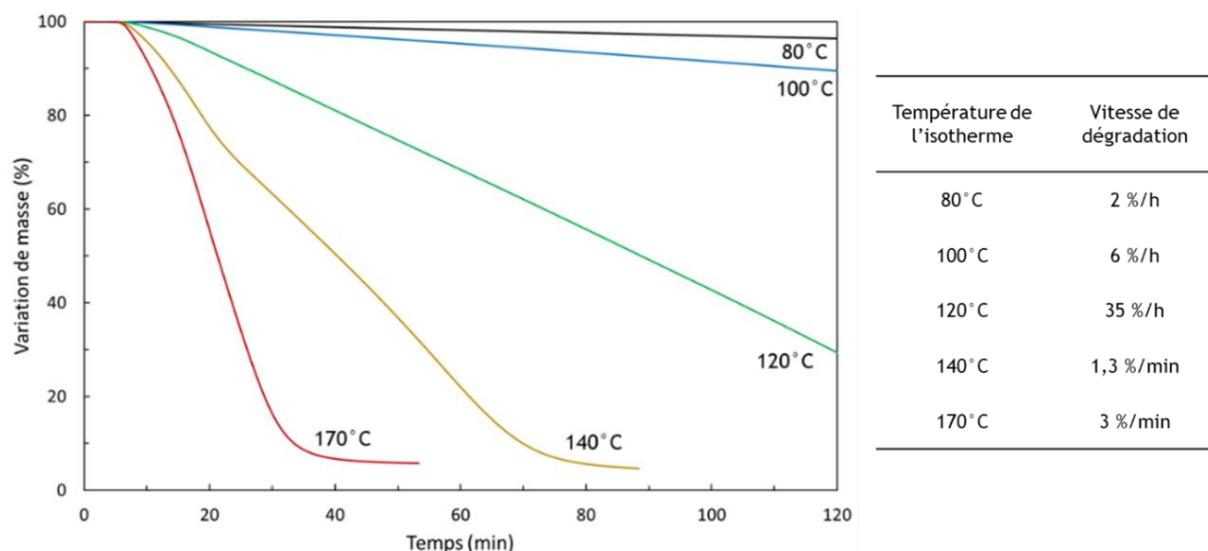


Figure 3.2 : Thermogrammes TGA présentant la dégradation de l'EDC à température fixe (isotherme).

La stabilité thermique de l'EDC a pu être comparée à celle d'un oligomère porteur d'une fonction 'carbonate cyclique' (CC) terminale issu de la synthèse en solvant (DMSO) de l'EDC (2 éq.) et de la diamine A4 (1 éq.) (Annexe 3.1). Les analyses TGA (rampe de +10/min) ont permis de déterminer une température de dégradation $T_{d5\%}$ égale à 157°C pour l'EDC et de 223°C pour l'oligomère EDC/A4 porteur des fonctions *carbonate cyclique* terminales (Figure 3.3). L'EDC est donc moins stable thermiquement que ces produits de la réaction d'aminolyse, à savoir monocarbonates cycliques principalement dans le cas de l'oligomère EDC/A4.

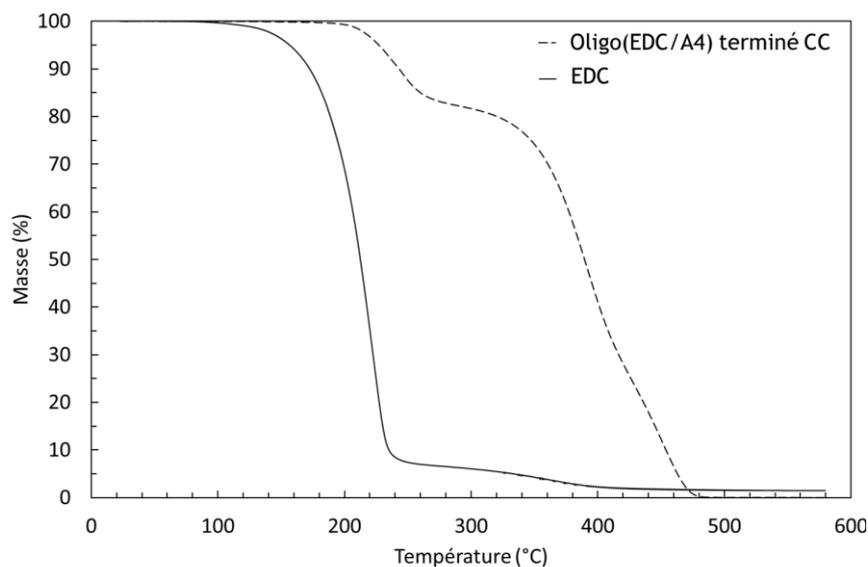


Figure 3.3 : Thermogrammes TGA de l'EDC et de l'oligomère EDC/A4 porteur de fonctions *carbonate cyclique* terminales (+10°C.min⁻¹)

1.2. Stabilité thermique des diamines.

Les diamines A1, A2 et A3 sont également sensibles à la température. Les stabilités thermiques des diamines A3 et A4 ont pu être déterminées par TGA (Figure 3.4). La diamine A3 se sublime rapidement à une température supérieure à 80°C tandis que la diamine A4 est stable à plus de 200°C.

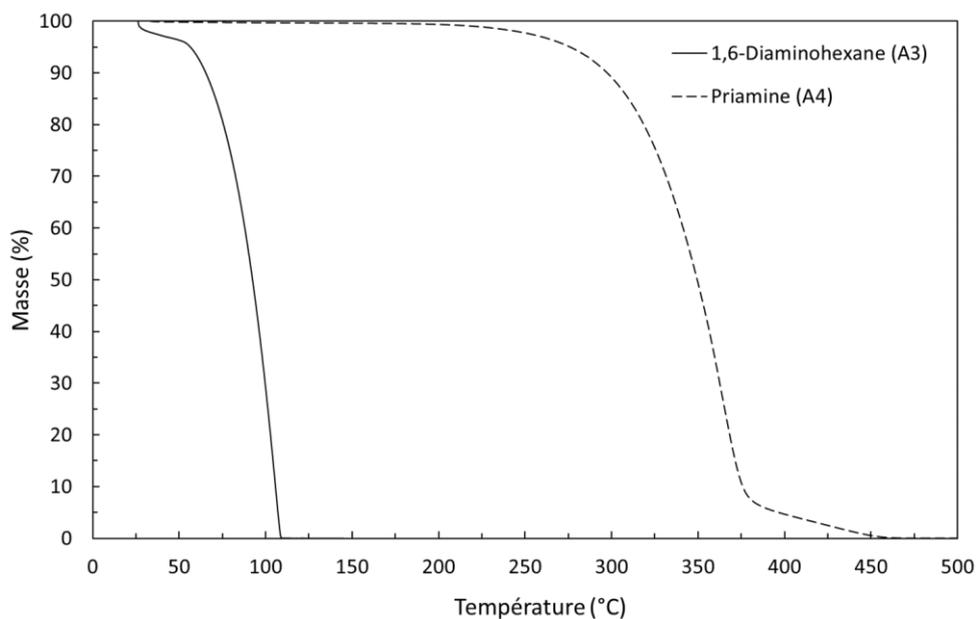


Figure 3.4 : Thermogrammes TGA de la diamine A3 et A4 (+10°C.min⁻¹)

Les diamines A1 et A2 n'ont pas été analysées car leur corrosivité et leur forte odeur n'ont pas permis leur caractérisation dans les conditions opératoires de la TGA du laboratoire. Leur pression de vapeur saturante est toutefois égale à 4 mbar et 0,9 mbar à 20°C, respectivement, d'après les fiches de données sécurité, ce qui en fait des composés volatiles à température ambiante (Tableau 3.1). Cette volatilité, peut également entraîner d'importants écarts à la stœchiométrie, notamment à des températures de l'ordre de 80°C.

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques des diamines A1, A2, A3 et A4.

°C	A1	A2	A3	A4
Température de fusion (Tf) ^a	27	14	42-45	< -50°C
Température d'ébullition (Tb) ^a	159	179	204	-
Perte de masse (T _{d5%}) ^b	-	-	56	276
Pression vapeur saturante (mbar, 20°C) ^a	4	0,9	0,25	-

^a Valeurs issues des FDS des diamines. ^b Déterminée par analyse TGA (+10°/min))

L'EDC et les diamines A1, A2 et A3 présentent donc des stabilités thermiques limitées, paramètre dont il faudra tenir compte lors des polymérisations. La synthèse de PHUs d'érythritol à partir de ces amines doit donc être réalisée dans des conditions douces, à une température inférieure à 80°C de préférence, ce qui est clairement un des objectifs de ces travaux de thèse.

1.3. Etude de la réactivité du couple EDC/diamine A4 : analyse par DSC

Une étude modèle de la réactivité de l'EDC en présence de diamines a été réalisée par analyses DSC afin de déterminer la température d'activation de la réaction d'aminolyse de l'EDC en présence de diamines et de valider la possibilité de synthétiser des EPHUs sans apport additionnel d'énergie. Les énergies d'activation des réactions chimiques peuvent être approximées par DSC grâce à une méthodologie utilisant différentes rampes de température décrite par Kissinger.^{5,6} La température correspondant à un optimum de flux de chaleur d'un phénomène (T_p) peut être reliée à l'énergie d'activation (E_a) de ce phénomène selon l'équation (1) avec (β) exprimant la rampe de température et (R) la constante des gaz parfait.⁷

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{\beta}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

La diamine A4 a été choisie pour cet essai car elle est stable chimiquement et thermiquement sur une large plage de température. Elle est facilement manipulable et son état physique liquide permet d'assurer une bonne homogénéité du milieu réactionnel tout au long de la polymérisation.

Les thermogrammes DSC des mélanges EDC/A4 révèlent la présence de deux signaux exothermiques non présents sur les thermogrammes de l'EDC et de la diamine A4 analysés séparément (Figure 3.5). Peu visibles lors de la rampe à $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, ils sont bien mis en évidence pour des montées en température comprises entre $+10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $+20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Des tests comparables ont été réalisés sur d'autres couples A4/dicarbonates (carbonate de glycérol, dicarbonate de diglycérol (DGDC) et dicarbonate téréphtalate). Les thermogrammes n'ont révélé qu'un seul signal exothermique (Annexe 3.2).

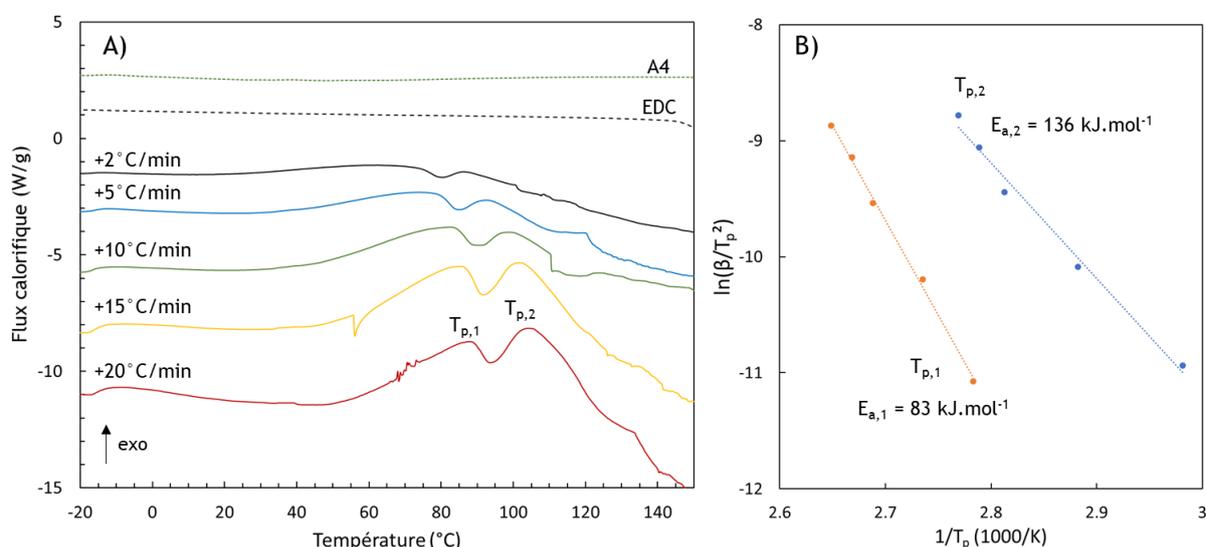


Figure 3.5 : A) Thermogrammes DSC de la diamine A4, de l'EDC et des mélanges équimolaires EDC/Priamine obtenus pour différentes rampes de température de $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $+20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. B) Relation entre $\ln(\beta/T_p^2)$ et $1/T_p$ selon l'équation proposée par Kissinger.

Le premier pic exothermique ($T_{p,1}$) est compris entre 70°C et 90°C , et le second ($T_{p,2}$) compris entre 85°C et 105°C . Les énergies d'activation E_a associées à ces températures sont respectivement approximées à $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ grâce à l'équation proposée par Kissinger (Equation (1)). Au vu des résultats discutés dans le chapitre précédent, une hypothèse a été formulée en associant le premier signal exothermique ($T_{p,1}$) à la première ouverture de cycle de l'EDC, conduisant à l'obtention d'un monocarbonate mono-hydroxyuréthane, et le deuxième signal exothermique ($T_{p,2}$) à l'aminolyse de ce dernier. La température de début du premier exotherme se situe entre 20°C et 40°C , laissant entrevoir la possibilité de réaliser la polymérisation entre l'EDC et la diamine A4 à température ambiante. Les diamines A1, A2 et A3, *a priori* 'plus réactives' que la diamine A4 au regard de leur

structure chimique moins 'encombrée', doivent également permettre la synthèse EPHUs à température ambiante. Cette synthèse a ainsi été investiguée par la suite.

2. Synthèses d'EPHUs thermoplastiques sans apport d'énergie

Au vu des propriétés physico-chimiques de l'EDC et des diamines A1 à A4, deux types de procédés ont été envisagés afin de valoriser la bonne réactivité de l'EDC à température ambiante. Les diamines A2 et A4 étant liquides à température ambiante (20°C-25°C), ces dernières peuvent être facilement mélangées avec l'EDC, assurant ainsi l'homogénéité du milieu réactionnel. Les diamines A1 et A3 sont, quant à elles, solides à température ambiante. Des techniques associées à de la mécano-chimie⁸⁻¹⁰ peuvent donc être envisagées pour la synthèse d'EPHUs à partir de ces diamines afin de ne pas apporter d'énergies thermiques additionnelles aux milieux réactionnels pour les raisons citées précédemment.

2.1. PHUs d'érythritol à partir des diamines liquides A2 et A4

Les polymérisations entre l'EDC et les diamines A2 et A4 ont été réalisées dans un mélangeur gyroscopique. Cet appareil, utilisé dans l'industrie des peintures, permet d'assurer l'homogénéité d'un milieu visqueux constitué de liquides et de charges à disperser. L'EDC étant solide et les diamines liquides à température ambiante, ce procédé nous est apparu bien adapté à l'état physique des monomères en présence.

2.1.1. Réaction entre EDC et diamine A2

Lors de la pesée de l'EDC (1 éq.) et de la diamine A2 (1 éq.), un important dégagement de chaleur est observé dès les premières secondes de mise en contact des deux monomères puis une augmentation rapide de la viscosité survient jusqu'à ce que le mélange ne puisse plus être cisailé ni manuellement ni mécaniquement (mélangeur gyroscopique) sans apport additionnel d'énergie thermique.

Le produit obtenu, analysé par SEC, révèle la formation d'oligomères avec une masse molaire en nombre M_n estimée de 1 340 g.mol⁻¹ ($\bar{D} = 1,84$) (Figure 3.6). Une quantité non négligeable de monomères encore libres, notamment d'EDC, est présent dans l'échantillon analysé comme l'indique le signal à 36,5 min d'élution.

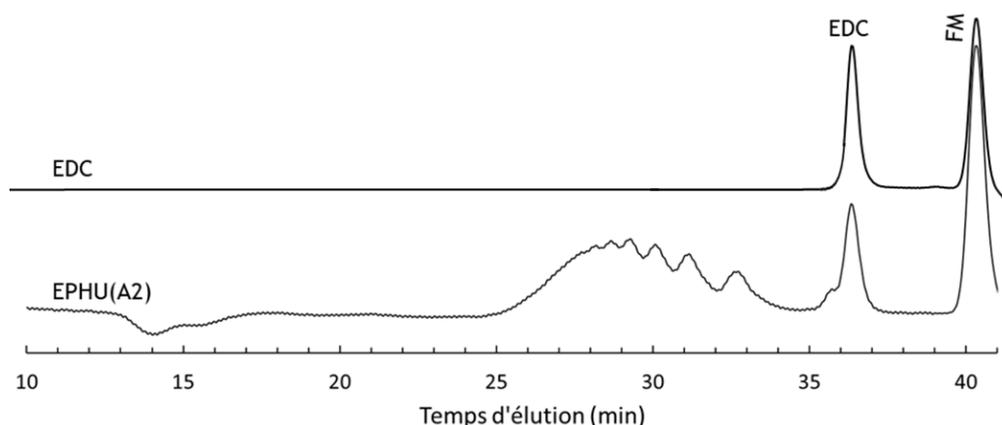


Figure 3.6 : Chromatogrammes SEC de l'EDC et du EPHU(A2) obtenus à température ambiante. (DMF + LiBr, calibration PS standard, marqueur (FM))

La formation d'oligomères est confirmée par les analyses en RMN ^1H (Figure 3.7). Le spectre RMN ^1H montre la formation d'oligomères d'EPHUs grâce aux signaux à 4,11 ppm (protons des méthyles notés *h*) et 3,50 ppm (protons des méthines notés *i*) des unités $(\text{OH})_{\text{II}}-(\text{OH})_{\text{II}}$ des EPHUs. Les terminaisons *carbonate cyclique* de ces oligomères sont confirmées par le signal à 4,46 ppm (noté *c*) associé aux protons du méthyle du cycle de ces carbonates cycliques. Une quantité résiduelle d'EDC de l'ordre de 10 % de sa masse initiale et une conversion globale des carbonates cycliques environ égale à 60 % ont pu être déterminées.

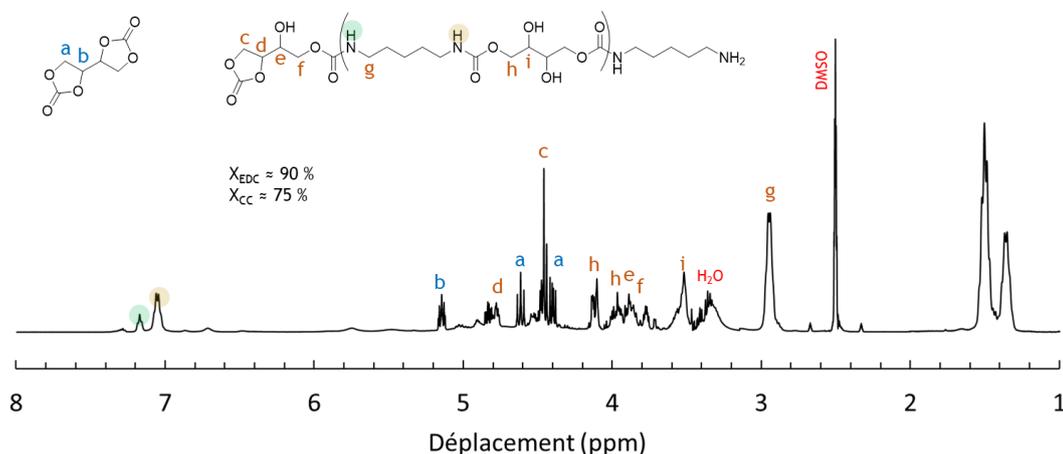


Figure 3.7 : Spectre RMN ^1H du mélange réactionnel issu de l'EDC et la diamine A2 (DMSO- d_6 , 400 MHz, 25°C).

La réaction entre l'EDC et la diamine A2 est grandement exothermique et conduit rapidement à la formation d'oligomères. Malheureusement, la forte augmentation de viscosité ne permet pas d'atteindre des masses molaires élevées. Dans le reste de l'étude de la synthèse de PHUs d'érythritol à température ambiante, le choix a donc été fait de travailler avec la diamine A4. Les résultats sont discutés dans le paragraphe ci-après.

2.1.2. Réaction entre l'EDC et la diamine A4

L'EDC (1 éq.) et la diamine A4 (1 éq.) sont introduits dans un bol adapté au mélangeur gyroscopique et l'ensemble est agité durant trois cycles de 6 min chacun. Après chaque cycle, un échauffement de l'échantillon a été mesuré. Cet échauffement peut être dû à l'exothermie de la réaction d'aminolyse de l'EDC en présence de la diamine A4, comme observé avec la diamine A2. Afin de vérifier cette hypothèse et la formation de l'EPHU(A4) (Figure 3.8A), des prélèvements effectués entre chaque cycle ont été analysés par RMN ^1H . La superposition des spectres et la caractérisation de leurs signaux permet d'effectuer plusieurs constats (Figure 3.8B). L'intensité du signal à 5,22 ppm associé aux protons des méthines de l'EDC (noté **a**) diminue progressivement jusqu'à ne plus être visible après 18 min, suggérant la consommation du dicarbonate. Une conversion rapide de l'EDC a pu être déterminée puisqu'après seulement 6 min environ, 78 % de l'EDC a été consommé. Cette conversion augmente à 96 % après 12 min et 98 % après 18 min. Elle est associée à la formation de fonctions hydroxyuréthane comme en atteste le signal à 3,21 ppm associé aux protons des méthyles en α de l'atome d'azote des liaisons uréthane (noté **c**). Les unités dihydroxyuréthane constituées de fonctions hydroxyle secondaire $(\text{OH})_{\text{II}}-(\text{OH})_{\text{II}}$ représentent 55 % de l'ensemble des hydroxyuréthanes du système après 3 cycles de 6 min. Ce pourcentage a pu être déterminé grâce au signal à 4,42 ppm des protons des méthyles de ces unités (noté **e**).

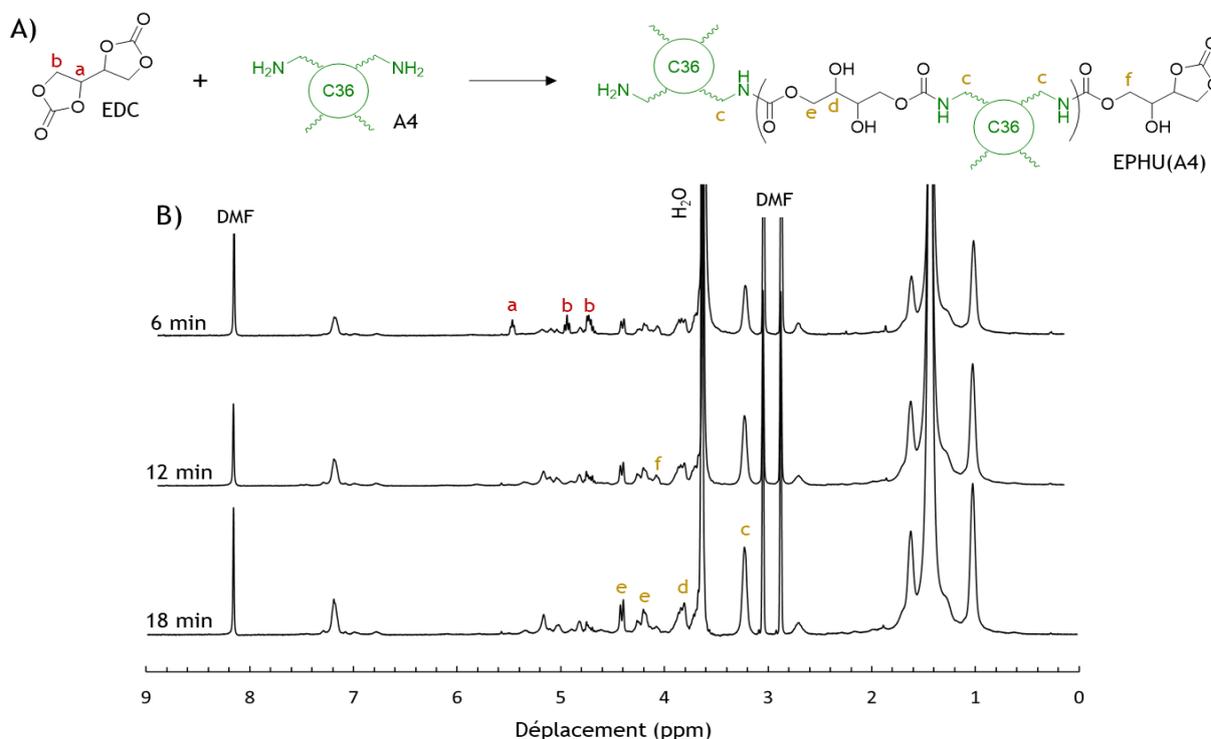


Figure 3.8 : A) Structure de l'EPHU(A4) issu de l'EDC et de la diamine A4. B) Spectres RMN ^1H obtenus lors de la synthèse de l'EPHU(A4) à l'aide d'un mélangeur gyroscopique (DMF- d_7 , 400 MHz, 25°C).

Les aliquots analysés par RMN ^1H ont également été caractérisés par SEC. Les masses molaires moyennes en nombre M_n de l'EPHU(A4) augmentent après chaque cycle pour atteindre $4\,520\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 3.9). Les chromatogrammes révèlent également la consommation des monomères (EDC et A4) (temps d'éluion entre 35 min et 37 min). Des traces résiduelles de monomères sont toujours visibles après le 3^{ème} cycle de 6 min.

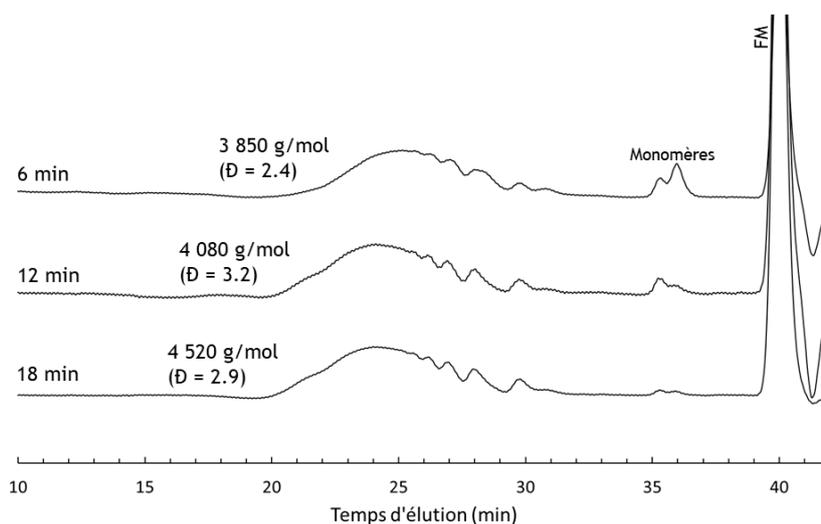


Figure 3.9 : Chromatogrammes SEC des EPHU(A4) issus de l'EDC et de la diamine A4, analysés après chaque cycle de 6 min (DMF + LiBr, calibration PS, marqueur (FM) : toluène)

La polymérisation n'a pas pu être poursuivie après le 3^{ème} cycle car la viscosité du mélange réactionnel est devenue trop importante, ne permettant plus d'assurer le mélange du système grâce au mélangeur gyroscopique.

En conclusion, ce type de procédé de synthèse présente plusieurs avantages. Des PHUs issus du dicarbonate d'érythritol ont pu être synthétisés en moins de 20 min grâce à la grande réactivité de l'EDC à basse température sans aucun apport additionnel d'énergie thermique. Cette voie de synthèse respecte pleinement les principes de la chimie verte.⁴ Bien que l'objectif soit la synthèse de PHUs possédant les masses molaires les plus élevées possibles à température ambiante, il peut être noté que la différence de réactivité entre la première et la deuxième ouverture de cycle de l'EDC, dans ces conditions sans solvant, n'est pas assez discriminée pour obtenir des prépolymères similaires à ceux décrits dans le chapitre 2. La polymérisation sans solvant des PHUs d'érythritol à partir des diamines A2 et A4, à température ambiante et sans apport additionnel d'énergie, est réalisable mais présente également plusieurs limitations lors de l'usage d'un mélangeur gyroscopique. La conversion des fonctions réactionnelles et les masses molaires des PHUs sont limitées par l'importante augmentation de viscosité du milieu empêchant la diffusivité des espèces réactionnelles dans le système. Un mélangeur à pâle pourrait permettre de résoudre ces limitations.

2.2. PHUs d'érythritol à partir de la diamine A3

Si les mélangeurs gyroscopiques nécessitent la présence d'au moins une phase liquide pour assurer l'homogénéité du système réactionnel, le procédé de mécanochemie permet d'envisager la polymérisation entre deux solides. La mécanochemie est une technique de synthèse en voie sèche et à basse température où l'activation de la réaction se fait par apport d'énergie mécanique.⁸⁻¹⁰ Cette technique de synthèse peut donc être particulièrement adaptée pour la synthèse d'EPHUs à température ambiante avec la diamine A3, solide à cette température.

Pour vérifier cette possibilité, l'EDC (1 éq.) a été mélangé à l'aide d'un mixeur de laboratoire avec la diamine A3 (1 éq.) (Figure 3.10A). Des prélèvements ont été réalisés après chaque cycle de 5 min et analysés par RMN ¹H (Figure 3.10B). Les résultats montrent une diminution des signaux caractéristiques des protons de l'EDC (5,15 ppm, 4,63ppm et 4,41 ppm) et une augmentation du signal à 2,95 ppm (b) lié aux protons des méthyles en position α de l'azote de la liaison uréthane. Les fonctions uréthane formées sont issues de la première ouverture de cycle de l'EDC, formant les monocarbonates mono-hydroxyuréthanes en bout de chaînes, mais aussi de la seconde ouverture de cycle de l'EDC, formant les dihydroxyuréthanes composant l'EPHU(A3).

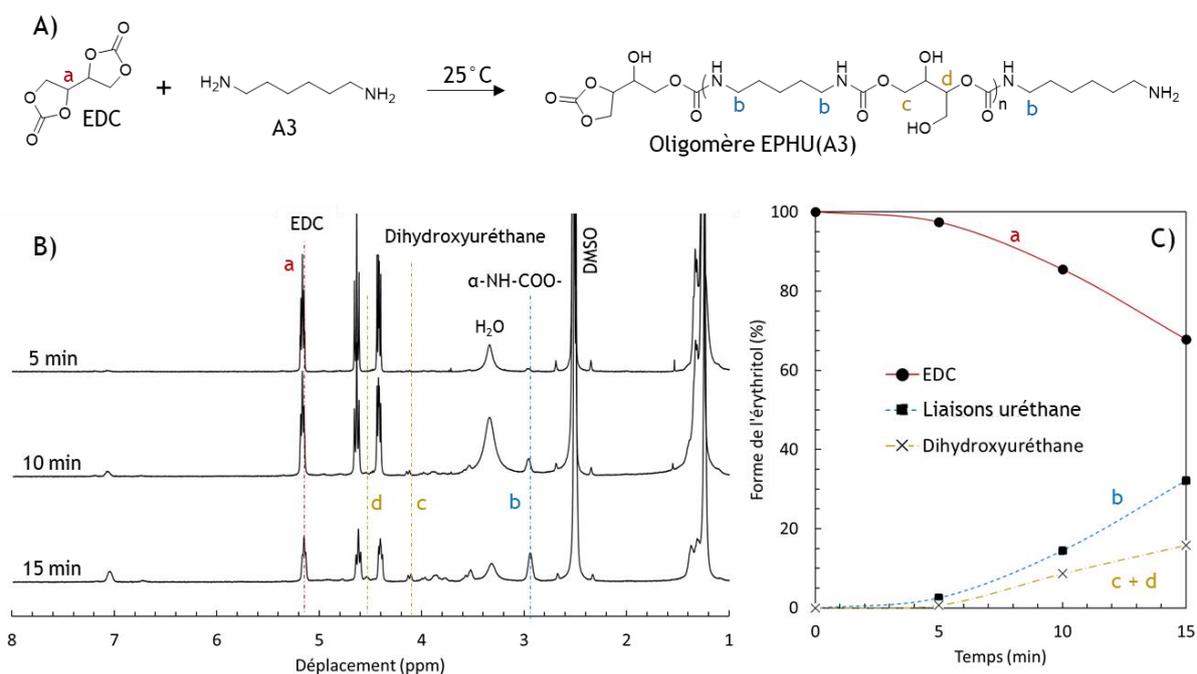


Figure 3.10 : A) Structure de l'oligomère EPHU(A3) obtenu à partir de l'EDC et de la diamine A3 à 25°C. B) Spectres RMN ¹H associés à la réaction entre l'EDC et la diamine A3 à température ambiante. (DMSO-d₆, 25°C, 400 MHz). C) Evolution de la quantité d'EDC, de liaisons uréthane (ensemble des monocarbonates et des dihydroxyuréthanes) et d'unités dihydroxyuréthanes déterminée par intégration des signaux caractéristiques (RMN ¹H).

Après 15 min de réaction, environ 32 % de l'EDC initialement introduit dans le mixeur a réagi. Les signaux à 4,10 ppm et 4,55 ppm (c et d) des protons caractéristiques des segments dihydroxyuréthanes permettent de déterminer que 47 % de la proportion d'EDC, ayant réagi, a réagi deux fois pour former ces segments dihydroxyuréthanes (Figure 3.10C). Par extension, les carbonates en bout de chaînes des oligomères représentent 53 % de la quantité d'EDC ayant réagi.

La grande réactivité de l'EDC à température ambiante en présence d'amines est une nouvelle fois démontré ici. Cependant, ce procédé de synthèse est limité pour l'obtention de EPHUs en raison des équipements disponibles au laboratoire. D'autres essais utilisant des techniques de mélangeur à billes, par exemple, seraient nécessaires pour exploiter ces résultats.

En résumé, la synthèse de PHUs à température ambiante utilisant l'EDC comme dicarbonate s'avère difficile en raison de l'état solide de l'EDC et de la forte augmentation de la viscosité au cours de la polymérisation. La diamine A4 est une diamine grasse liquide qui permet de limiter l'augmentation trop rapide de la viscosité et d'atteindre des masses molaires 'correctes' pour les PHUs. Néanmoins, une élévation de la température est nécessaire pour homogénéiser le milieu réactionnel et obtenir des EPHUs de plus hautes masses molaires. Dans ce contexte, nous avons choisi d'exploiter la technique d'extrusion réactive pour élaborer des PHUs à partir de l'EDC.

3. Intérêt de l'extrusion réactive pour la synthèse de poly(hydroxyuréthane)s thermoplastiques d'érythritol

Le procédé d'extrusion réactive a montré tout son intérêt dans le cas de la synthèse de PHUs à partir de dicarbonate de diglycérol (DGDC).¹¹ De même, Schmidt *et al.*¹ ont réalisé la synthèse de PHUs issus de l'EDC à des températures supérieures à 100°C par extrusion réactive et ont démontré la nécessité d'utiliser des agents antioxydants pour limiter les phénomènes d'oxydation et les réactions secondaires. Au vu des expériences réalisées précédemment sans apport additionnel d'énergie thermique, l'extrusion réactive présente un intérêt pour assurer l'homogénéité des milieux réactionnels visqueux constitués d'EDC et des quatre diamines biosourcées, en limitant la température de ces milieux à 80°C.

Pour vérifier cette possibilité, les propriétés des PHUs (Figure 3.11) issus de l'EDC (1 éq.) et des quatre diamines (1 éq.) obtenus par extrusion (P_{extr}) ont été comparées à celles des polymères obtenus grâce à deux autres procédés : un procédé en voie solvant (P_{solv}) et un procédé en voie sans solvant ou en masse (agitation mécanique à l'aide d'une pâle, $P_{méca}$). Au vu de la stabilité thermique limitée de l'EDC et des diamines, des procédés en deux étapes (avec $T_1 < T_2 = 80^\circ\text{C}$) ont été réalisées ($P_{extr}(2)$, $P_{solv}(2)$ et $P_{méca}(2)$) et les résultats comparés à ceux obtenus dans le cadre des procédures en une étape réalisées

à 80°C ($P_{\text{extr}}(1)$, $P_{\text{solv}}(1)$ et $P_{\text{méca}}(1)$). Toutes les informations détaillées relatives aux paramètres de ces synthèses sont disponibles par ailleurs dans la partie « Matériels et méthodes ».

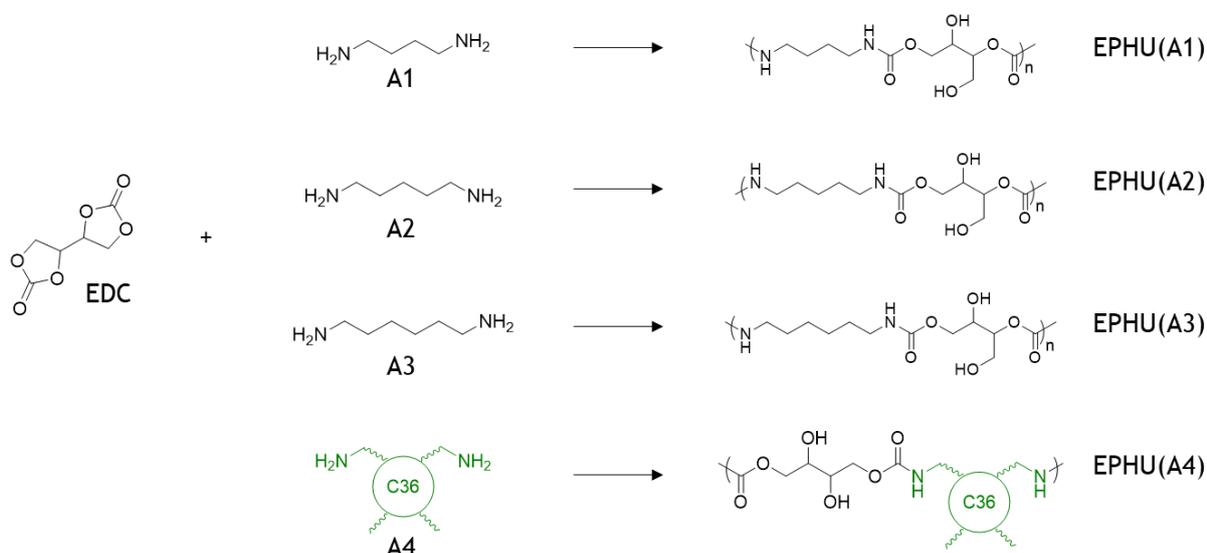


Figure 3.11 : Structures des EPHUs synthétisés à partir de l'EDC (1 éq.) et des diamines (1 éq.) A1, A2, A3 ou A4.

3.1. Limitations liées à l'extrusion des EPHUs

Les caractéristiques physico-chimiques des diamines A1, A2 et A3 n'ont malheureusement pas permis d'obtenir tous les EPHUs *via* les procédés $P_{\text{extr}}(2)$, $P_{\text{méca}}(1)$, $P_{\text{méca}}(2)$ et $P_{\text{solv}}(1)$. Pour les procédés d'extrusion, la température a été fixée à 80°C malgré la connaissance des propriétés physico-chimiques des monomères car il s'agit de la température minimale permettant d'assurer l'homogénéité du système au sein de l'extrudeuse lors de l'utilisation des diamines A1, A2 et A3. Pour des températures inférieures, la rotation des vis de l'extrudeuse et donc l'agitation du système ne peuvent pas être assurées en raison d'une viscosité trop élevée pour les mélanges EDC/A1, EDC/A2 et EDC/A3. Une procédure d'extrusion ($P_{\text{extr}}(2)$) en deux étapes n'a donc pas pu être mise en place pour les EPHU(A1), EPHU(A2) et EPHU(A3). De même, les procédés de polymérisation en masse plus classiques ($P_{\text{méca}}(1)$ et $P_{\text{méca}}(2)$) n'ont pas permis d'assurer l'homogénéité des mélanges réactionnels pour ces EPHUs, et ce même à 80°C. La procédure en solvant en une seule étape PS1 est également limitée car d'importants dépôts blanchâtres d'amines se créent sur les parois hautes des réacteurs à 80°C, ne permettant pas d'assurer de bonnes conditions de synthèses. Seule la diamine A4 a permis d'obtenir des PHUs pour ces six procédés et leurs propriétés seront décrites dans un second temps.

Les propriétés des PHUs d'érythritol (EPHUs) issus des diamines A1 à A4 obtenus par extrusion ($P_{\text{extr}}(1)$) ont été comparées à celles des PHUs obtenus par voie solvant ($P_{\text{solv}}(2)$) (Figure 3.11). Les PHUs

synthétisés par extrusion ($P_{\text{extr}}(1)$) sont obtenus en ajoutant un mélange d'EDC (1 éq.) et de diamines (1 éq.) au sein de l'extrudeuse initialement préchauffée à 80°C. Pour la voie solvant ($P_{\text{solv}}(2)$), l'EDC (1 éq.) et les diamines (1 éq.) sont agités durant 4h à 25°C puis 20h à 80°C, selon un protocole en deux étapes permettant de limiter les écarts à la stœchiométrie.

3.1.1. Structure chimique des EPHUs ($P_{\text{extr}}(1)$ vs $P_{\text{solv}}(2)$)

La structure des EPHUs obtenus selon les procédés $P_{\text{solv}}(2)$ et $P_{\text{extr}}(1)$ a été caractérisée par RMN ^1H . Les spectres collectés sont tous similaires (Annexe 3.3) et le spectre RMN ^1H de l'EPHU(A3) a été pris en exemple dans le paragraphe ci-après pour expliciter la structure des EPHUs (Figure 3.12).

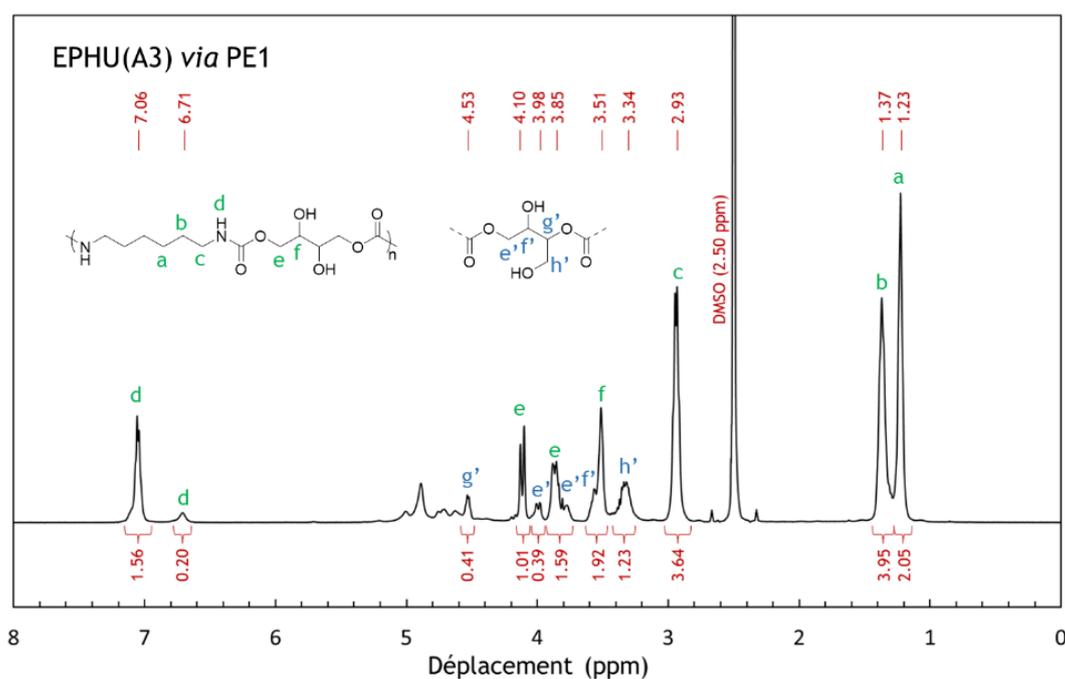


Figure 3.12: Spectres RMN ^1H de l'EPHU(A3) issu de l'EDC et de la diamine A3, et synthétisé par extrusion PE1 (DMSO- d_6 , 400 MHz, 25°C).

Pour chaque EPHUs, les signaux associés aux protons de l'EDC, et notamment celui à 5,15 ppm associé aux protons des méthines de l'EDC, ne sont plus présents, en accord avec une consommation totale de l'EDC. La conversion des carbonates cycliques n'est cependant pas totale puisque le signal à 4,45 ppm associé aux protons du méthyle des carbonates cycliques en bout de chaîne est visible sur certains spectres et en particulier sur ceux des PHUs synthétisés en solvant ($P_{\text{solv}}(2)$). La conversion des fonctions carbonate est supérieure à 94 % dans l'ensemble ce qui correspond à un degré moyen de polymérisation (DP_n) égal à 16,5. La conversion des fonctions amine est plus délicate à suivre car le signal associé aux protons du méthyle en α de la fonction amine est masqué par celui du DMSO à 2,50 ppm, ce qui ne permet pas d'appuyer la conversion et le degré moyen de polymérisation

déterminés à partir des carbonates cycliques. Le taux de fonctions hydroxyle primaires (OH)_I et secondaires (OH)_{II} a pu être déterminé grâce aux signaux caractéristiques à 4,10 ppm (e) associés aux protons des méthyles des (OH)_{II} et à 4,53 ppm (g') aux protons des méthines des (OH)_I.

Pour les polymères synthétisés en solvant avant précipitation (P_{solv}(2)), la quantité de (OH)_{II} est proche de 82 % (Figure 3.13). Bien que représentant une faible variation, une tendance générale montre que ce pourcentage augmente après précipitation des polymères dans l'eau (P_{solv}(2p)) pour l'ensemble des PHUs. Les EPHUs synthétisés par extrusion (P_{extr}(1)) présentent une proportion en (OH)_{II} supérieure, autour de 85 % en moyenne.

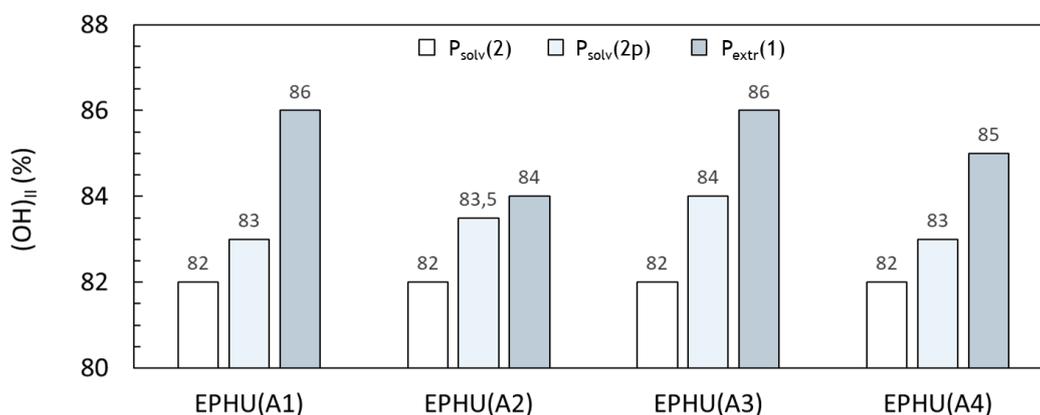


Figure 3.13: Proportions de (OH)_{II} en fonction de l'EPHU et du procédé de synthèse utilisé.

3.1.2. Masses molaires des EPHUs (P_{extr}(1) vs P_{solv}(2))

Les masses molaires des EPHUs ont été déterminées par SEC (DMF). Les résultats montrent des masses molaires relativement faibles pour l'ensemble des diamines utilisées indépendamment du procédé (Figure 3.14). Les masses molaires M_n sont comprises entre 2 300 g.mol⁻¹ et 4 300 g.mol⁻¹ (2,5 > Đ > 3,0) pour le procédé P_{solv}(2). La purification par précipitation (P_{solv}(2p)) a pour effet de réduire la distribution en taille, au profit des chaînes polymères de plus hautes masses molaires. Leurs masses molaires M_n sont ainsi comprises entre 3 300 g.mol⁻¹ et 8 600 g.mol⁻¹ (2,2 > Đ > 3,2). Les EPHUs obtenus par extrusion réactive (P_{extr}(1)) possèdent des masses molaires comprises entre 2 200 g.mol⁻¹ et 6 200 g.mol⁻¹ (2,5 > Đ > 3,2), valeurs très proches de celles des EPHUs obtenus selon le procédé solvant P_{solv}(2) avant précipitation.

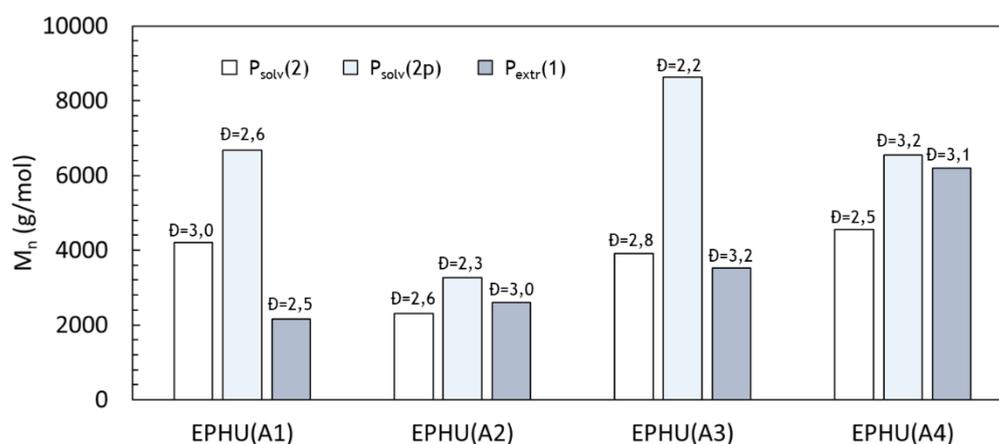


Figure 3.14: Masses molaires M_n et dispersités (\bar{D}) des EPHUs issus de l'EDC et des diamines A1, A2 A3 ou A4 en fonction du procédé utilisé.

Les taux de $(OH)_{II}$ des EPHUs ne sont pas directement corrélés à la masse molaire de ces derniers, les masses molaires des EPHUs obtenus par les procédés $P_{solv}(2)$ et $P_{extr}(1)$ étant équivalentes. Pour autant, la proportion de $(OH)_{II}$ est supérieure pour les EPHUs obtenus *via* $P_{extr}(1)$. La gêne stérique, dont l'effet est supérieur pour les synthèses réalisées sans solvant, est parfois tenue comme responsable de la formation préférentielle (+ 8% maximum) des $(OH)_{II}$,¹²⁻¹⁵ ce qui pourrait expliquer les résultats observés dans le cas présent.

Il est à noter que le procédé d'extrusion $P_{extr}(1)$ ne conduit pas à l'obtention d'EPHUs de plus hautes masses molaires que le procédé en solvant $P_{solv}(2)$ pour toutes les diamines utilisées. Les masses molaires des EPHUs obtenus *via* $P_{extr}(1)$ augmentent de façon similaire à la diminution de la volatilité des diamines, comme il pouvait être anticipé. Les EPHU(A1) et EPHU(A3) ont même des masses molaires plus faibles lorsqu'ils sont synthétisés par extrusion comparativement aux EPHUs synthétisés en solution (Figure 3.14). La volatilité des diamines A1, A2 et A3 par rapport à la diamine A4 est limitée à 25°C mais devient non négligeable à 80°C entraînant un écart à la stœchiométrie plus important lors de la polymérisation en extrusion, directement conduite à 80°C. L'étape de 4h à 25°C conduite en milieu solvant permet une première étape d'oligomérisation ; les oligomères formés sont moins sensibles à la température et l'écart à la stœchiométrie est ainsi limité, aboutissant *in fine* à des masses molaires des EPHUs plus élevées. Dans le cas de la diamine A2, la pré-polymérisation (oligomère) à température ambiante, démontrée dans une précédente partie, permet de limiter la quantité de monomères libres à 80°C et donc la dégradation de l'EDC et la sublimation de la diamine A2. Une étape de pré-polymérisation en solvant avant une éventuelle polymérisation en extrudeuse est envisageable mais présente des limitations. En plus des problématiques liées à l'usage de solvant dans l'optique du respect des pratiques de la chimie verte, les masses d'oligomères obtenus après purification sont faibles (< 10 %) par rapport à la masse sèche totale de l'échantillon. D'autres solvants ont été utilisés

pour pallier ces difficultés et substituer le DMSO mais aucun n'a permis de solubiliser toutes les espèces réactives (EDC, diamines et EPHUs), à l'exception du DMF dont l'utilisation est à proscrire (classé CMR).

3.1.3. Propriétés thermiques des EPHUs ($P_{extr}(1)$ vs $P_{solv}(2p)$)

Afin de compléter la caractérisation des EPHU(A1), EPHU(A2), EPHU(A3) et EPHU(A4), leurs propriétés thermiques ont été mesurées par DSC. Ces derniers sont complètement amorphes (Figure 3.15) et possèdent des températures de transition vitreuse (T_g) comprises entre 4,2°C et 50,3°C. Les T_g des EPHUs issus des diamines aliphatiques A1, A2 et A3 sont supérieures à 40°C, rendant ces matériaux cassant à température ambiante. L'EPHU(A4) a, quant à lui, un caractère plus déformable à température ambiante, ce qui s'explique par sa T_g proche de 4°C.

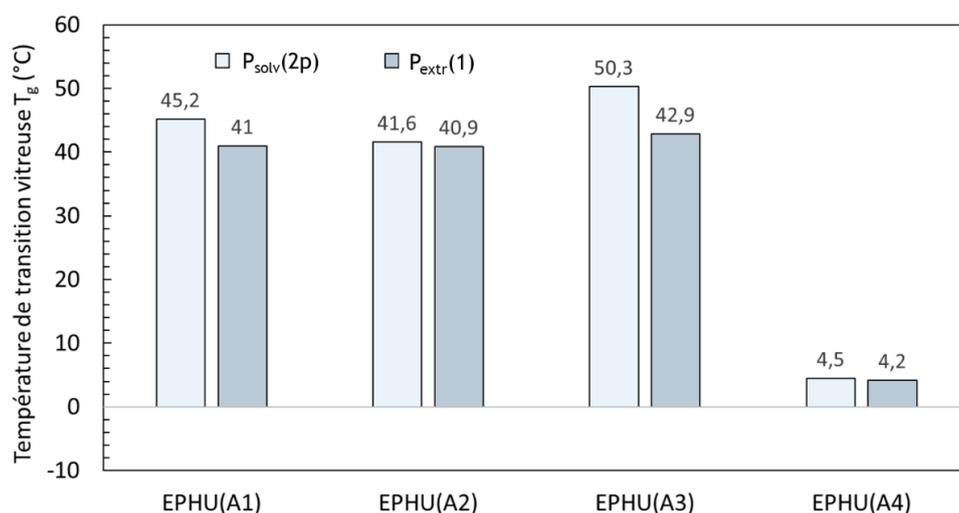


Figure 3.15: Températures de transition vitreuse des EPHUs issus de l'EDC et des diamines A1, A2, A3 ou A4 en fonction du procédé utilisé.

Comme attendu, les T_g varient suivant le procédé utilisé et sont corrélées aux masses molaires. En effet, les T_g et les M_n des EPHUs obtenus en solvant après précipitation ($P_{solv}(2p)$) sont toutes plus élevées que celles des EPHUs obtenus par extrusion ($P_{extr}(1)$).

En résumé, le procédé d'extrusion montre ses limites dans le cadre de cette étude, bien que les EPHUs synthétisés aient des masses molaires supérieures à celles des EPHUs obtenus à température ambiante. Néanmoins, le procédé d'extrusion ne permet pas d'assurer l'homogénéité des polymérisations à moins de 80°C en raison d'une viscosité élevée des mélanges réactionnels, en particulier pour les diamines A1, A2 et A3. Malheureusement, leur instabilité thermique à cette température ne permet pas d'obtenir des masses molaires supérieures à 4 000 g.mol⁻¹ selon ce procédé. La synthèse et les propriétés des EPHUs obtenus par extrusion à partir des diamines A1, A2

et A3 s'avérant limitées, nos efforts se sont concentrés sur l'EPHU(A4) afin d'affiner la synthèse de ce polymère par extrusion réactive.

3.2. EPHU(A4) issus de l'EDC et de la diamine A4

Les propriétés physico-chimiques de la Priamine 1075 (A4) permettent d'effectuer une pré-polymérisation des réactifs à des températures inférieures à 80°C afin de limiter la dégradation de l'EDC. Les deux procédés utilisés précédemment pour les quatre diamines étudiées ont donc pu être suivis dans cette partie afin de déterminer l'influence d'une procédure en deux étapes sur les propriétés de l'EPHU(A4). L'EDC (1 éq.) et la diamine A4 (1 éq.) ont été polymérisés selon les trois procédés (solution, en masse et extrusion) en suivant pour chacun deux procédures, une première en une étape à 80°C directement ($P_{\text{extr}}(1)$, $P_{\text{solv}}(1)$ et $P_{\text{méca}}(1)$) et une deuxième en deux étapes avec le passage par une température plus faible ($P_{\text{extr}}(2)$, $P_{\text{solv}}(2)$ et $P_{\text{méca}}(2)$). Pour les procédés $P_{\text{méca}}(2)$ et $P_{\text{extr}}(2)$, une première étape de pré-polymérisation de 2h à 60°C est effectuée suivie d'une deuxième étape de 2h à 80°C, pour une durée totale de 4h identique aux $P_{\text{méca}}(1)$ et $P_{\text{extr}}(1)$. La procédure $P_{\text{solv}}(2)$ est, quant à elle, similaire à la procédure en deux étapes décrites au chapitre précédent, à savoir 4h à 25°C puis 20h à 80°C.

3.2.1. Influence du procédé de synthèse

Les masses molaires des EPHU(A4) obtenus suivant les six procédés détaillés précédemment ont été déterminées par SEC (Figure 3.16). Les résultats montrent une augmentation des masses molaires pour chaque procédé lorsque la polymérisation est effectuée en deux étapes comparativement aux polymérisations effectuées directement à 80°C. Ces résultats rejoignent ceux précédemment détaillés sur les polymères issus des diamines A1, A2, A3 et A4. Plus notablement, la masse molaire la plus élevée, tout procédé confondu, est obtenue pour le procédé d'extrusion $P_{\text{extr}}(2)$ avec une valeur M_n égale à 6 200 g.mol⁻¹ ($\bar{D} = 2,60$). Lorsque les monomères sont directement mélangés à 80°C ($P_{\text{extr}}(1)$, $P_{\text{solv}}(1)$ et $P_{\text{méca}}(1)$), la masse molaire M_n de l'EPHU(A4) obtenu par le procédé $P_{\text{méca}}(1)$ est la plus élevée et est égale à 4 980 g.mol⁻¹.

Ces valeurs de masses molaires sont bien en accord avec la stabilité thermique de l'EDC décrite précédemment (Figure 3.3) et sa dégradation de l'ordre de 2 % par heure à 80°C en particulier. Lors des procédés en une seule étape et des polymérisations directement effectuées à 80°C, une quantité non négligeable d'EDC est dégradée en parallèle de son aminolyse en présence de la diamine A4. Cela conduit à un écart à la stœchiométrie et ainsi à une limitation des masses molaires de l'EPHU(A4). Cet écart est moins important pour le procédé $P_{\text{méca}}(1)$ car la température au cœur du mélange réactionnel peut être inférieure à la température de consigne de 80°C du bain thermostaté. L'EDC étant sensible à la température, une légère diminution de la température peut entraîner une moindre dégradation

de ce dernier par rapport au procédé en solvant $P_{\text{solv}}(1)$ et d'extrusion $P_{\text{extr}}(1)$, pour lesquelles la température des systèmes est homogène. L'écart à la stœchiométrie est alors moins important lors du procédé $P_{\text{méca}}(1)$ et la masse molaire de l'EPHU(A4) est plus élevée.

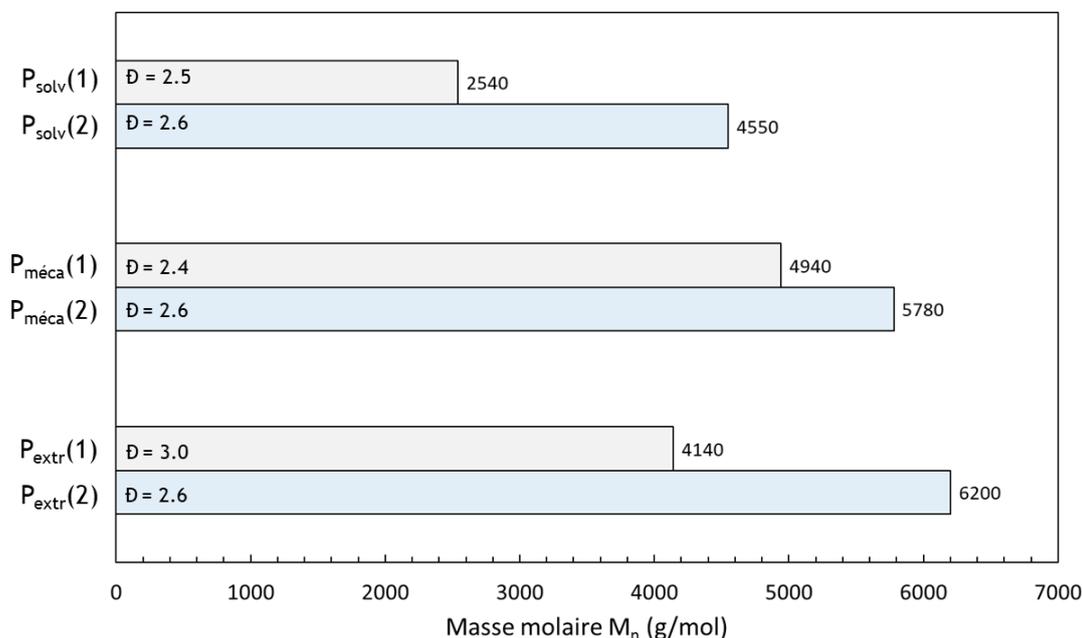


Figure 3.16 : Masses molaires M_n et dispersités (\bar{D}) des EPHU(A4) obtenus à partir de l'EDC et de la diamine A4, suivant le procédé employé, déterminées par SEC (DMF + LiBr, calibration PS).

L'intérêt du procédé d'extrusion en deux étapes $P_{\text{extr}}(2)$ est certain dans le cas de la synthèse de l'EPHU(A4) afin d'obtenir les masses molaires les plus élevées possibles. Le premier palier à 60°C permet d'abord de limiter la dégradation de l'EDC et favorise son oligomérisation. L'EPHU(A4) a une masse molaire M_n 30 % plus élevée que son homologue synthétisé directement à 80°C. La capacité de cisaillement de la matière de l'extrudeuse permet ensuite d'assurer l'homogénéité du mélange et favorise la diffusion des espèces réactionnelles. La masse molaire M_n de l'EPHU(A4) obtenu par le procédé $P_{\text{extr}}(2)$ est ainsi 7 % supérieure à celle obtenue par le procédé $P_{\text{méca}}(2)$ et 36 % supérieure à celle obtenue par le procédé $P_{\text{solv}}(2)$.

Ces premiers résultats démontrent l'intérêt du choix du procédé d'extrusion pour la synthèse de l'EPHU(A4) afin d'obtenir les masses molaires les plus élevées possibles à une température égale à 80°C. Les valeurs des masses molaires ont un impact sur les propriétés thermiques des EPHU(A4) (Figure 3.17). Les thermogrammes DSC montrent que le PHU obtenu grâce au procédé $P_{\text{solv}}(1)$ à la T_g la plus faible (-2,9°C), correspondant à la masse molaire la plus faible (2 540 g.mol⁻¹, \bar{D} = 2,5). A l'inverse, le polymère, obtenu grâce au procédé $P_{\text{extr}}(2)$, possède la T_g la plus élevée (5,9°C) mais également la masse molaire la plus élevée (6 200 g.mol⁻¹, \bar{D} = 2,6). Une augmentation des T_g des

EPHU(A4) est ainsi observée lorsque les masses molaires de ces derniers augmentent, et suit la loi Fox-Flory¹⁶ avec une $T_{g,\infty}$ égale à 11,7°C (Figure 3.17).

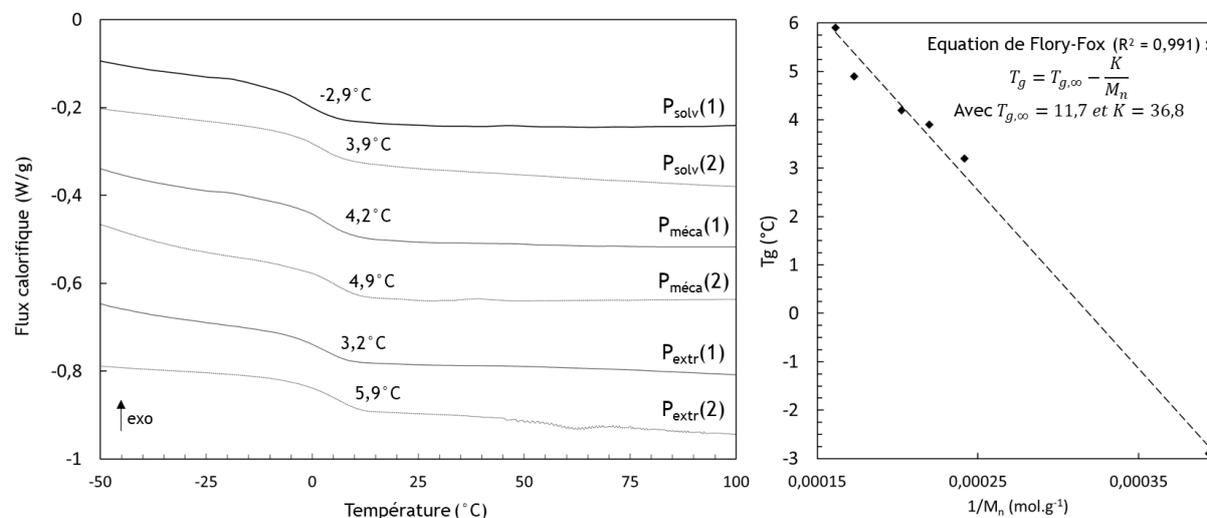


Figure 3.17 : Thermogrammes DSC des EPHU(A4) obtenus suivant les trois procédés étudiés (solvant, pâte et extrusion) (+10°C.min⁻¹, 2^{ème} montée en température) et représentation des T_g en fonction de $1/M_n$ suivant l'équation de Flory-Fox.¹⁶

L'EPHU(A4) obtenu par le procédé d'extrusion $P_{extr}(2)$ est apparu comme prometteur par notre partenaire industriel pour plusieurs raisons : la disponibilité de l'EDC et de la diamine A4, la simplicité de la synthèse et les propriétés thermomécaniques des PHUs obtenus. Le choix a donc été fait de caractériser ces propriétés de manière plus détaillée afin de définir de potentielles applications.

3.2.2. Propriétés de l'EPHU(A4) obtenu par extrusion ($P_{extr}(2)$)

Les propriétés thermomécaniques de l'EPHU(A4) obtenu grâce au procédé $P_{extr}(2)$ ont été déterminées plus spécifiquement. Pour ce polymère, la conversion de l'EDC est totale et celle des carbonates en bout de chaîne atteint 94 % (évaluée par RMN ¹H). Un masse molaire moyenne en nombre égale à 10 860 g.mol⁻¹ ($\bar{D} = 2,8$) a été déterminée par SEC THF en complément de celle obtenue en SEC DMF (6 200 g.mol⁻¹, $\bar{D} = 2,6$). Cette masse molaire M_n est proche de celle de l'EPHU(DFS-1,6-AA) ($M_n = 9\ 000$ g.mol⁻¹ et $\bar{D} = 2,9$) obtenues par Schmidt *et al.*¹ lors d'une polymérisation réalisée à 100°C entre l'EDC et la diamine DFS-1,6-AA (dont la structure est proche de la diamine A4) en présence d'un catalyseur (Figure 3.18).

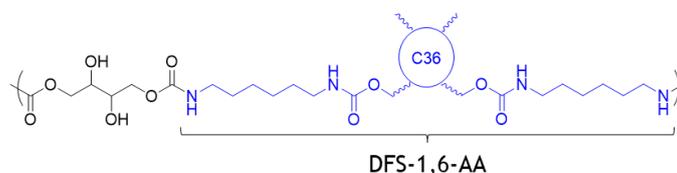


Figure 3.18 : Structure de l'EPHU(DFS-1,6-AA) synthétisé à partir de l'EDC et de la diamine DFS-1,6-AA par Schmidt *et al.*¹

3.2.3. Absorption d'eau de l'EPHU(A4)

Les propriétés mécaniques des polymères varient en fonction de nombreux paramètres comme la température, leurs masses molaires ou encore le type de sollicitation. Elles peuvent également être affectées par l'incorporation d'un composé tierce au sein des polymères comme des charges (augmentant la rigidité) ou des plastifiants (diminuant la rigidité). Lors des analyses DSC effectuées sur les EPHUs synthétisés durant ce projet, un pic endothermique entre 50°C et 60°C est observé uniquement durant la première montée en température, associé à une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) entre la première et deuxième montée en température (Annexe 3.4). Ces constatations ont été reliées à la présence d'eau dans les échantillons entraînant une plastification des polymères car ce phénomène est à nouveau observé après plusieurs jours lorsque les échantillons sont 'séchés' puis laissés à l'air libre à température ambiante.

L'EPHU(A4) ne fait pas exception. Lors de la détermination de sa densité (égale à 1,02), il a été observé que les échantillons avaient la capacité d'absorber de l'eau à hauteur de 0,6% de sa masse et ce, en moins de 5 min d'immersion. La teneur en eau se stabilise au cours du temps aux alentours de 4 % après une semaine d'immersion dans l'eau (Figure 3.19A). Les analyses DSC réalisées ont permis de mettre en évidence la plastification de l'EPHU(A4) générée par l'absorption d'eau. La disparition du pic endothermique entre 50°C et 60°C sur le thermogramme d'un échantillon d'EPHU(A4) stocké dans les conditions atmosphériques du laboratoire (humidité relative moyenne de 80%, température entre 20°C et 25°C) est corrélée à l'augmentation de sa T_g de -6°C à +6°C (Figure 3.19B).

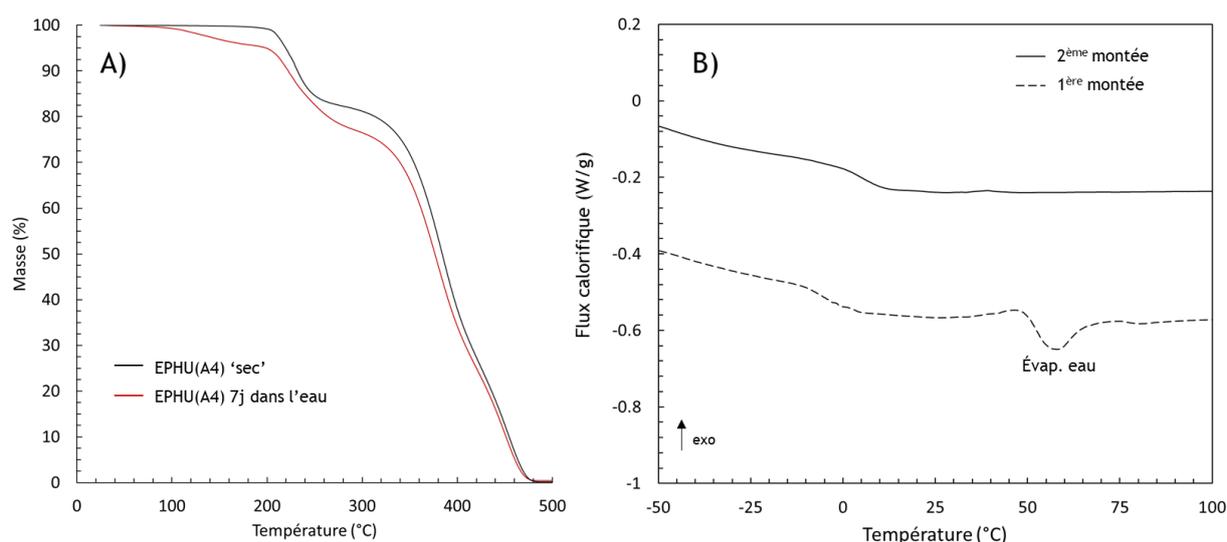


Figure 3.19 : A) Thermogrammes TGA de l'EPHU(A4) 'sec' après 2h à 50°C sous vide et après son immersion pendant 7 jours dans un bécher d'eau (+10°C.min⁻¹). B) Thermogrammes DSC de l'EPHU(A4) lors de la 1^{ère} et de la 2^{ème} montée en température (+10°C.min⁻¹).

La capacité des PHUs d'érythritol à absorber de l'eau n'est pas un cas isolé. Monie *et al.*¹⁷ ont décrit récemment l'absorption de 2 à 3% d'eau pour des PHUs réticulés issus de la 1,8-diamine-3,6-oxaoctane ou de la m-xylylènediamine et du tricarbonate de triméthylpropane. Cette absorption a même été évaluée à hauteur de 29 % par Choong *et al.*,¹⁸ pour un PHU issu de la 1,5-diaminopentane et d'un dicarbonate dérivé de l'acide furanique.

Le choix a été fait de caractériser l'EPHU(A4) sans sécher les échantillons stockés dans les conditions atmosphériques du laboratoire car les EPHUs ont pour vocation à être utilisés à température ambiante. Il est cependant nécessaire de ne pas négliger l'influence de cette teneur en eau sur les propriétés thermomécaniques.

3.2.4. Propriétés thermomécaniques de l'EPHU(A4)

Afin d'approfondir l'analyse des propriétés thermomécaniques de l'EPHU(A4), des tests mécaniques par analyse mécanique dynamique (DMA), rhéologique et de traction ont été effectués. L'essai de DMA a été réalisé à l'aide d'un dispositif de traction-compression (1Hz, $\epsilon = 0,05\%$) et la température a été augmentée progressivement de -30°C à 40°C à raison de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats montrent qu'une température de transition T_{α} est égale à $4,7^{\circ}\text{C}$ (Figure 3.20) en accord avec les analyses DSC. Le module de conservation de l'EPHU(A4) déterminé sur le plateau vitreux ($T < T_g$) est égal à 1 850 MPa. Le plateau caoutchoutique entre 20°C et 30°C est presque inexistant ($T > T_g$) en accord avec les faibles masses molaires de ces matériaux. Les propriétés caoutchoutiques de l'EPHU(A4) à température ambiante s'explique par un module de conservation $E'(T)$ égal à 66 MPa et un module de perte $E''(T)$ cinq fois inférieur à celui-ci. L'augmentation progressive après 30°C de $\tan(\delta)$ semble indiquer le début de l'écoulement du polymère.

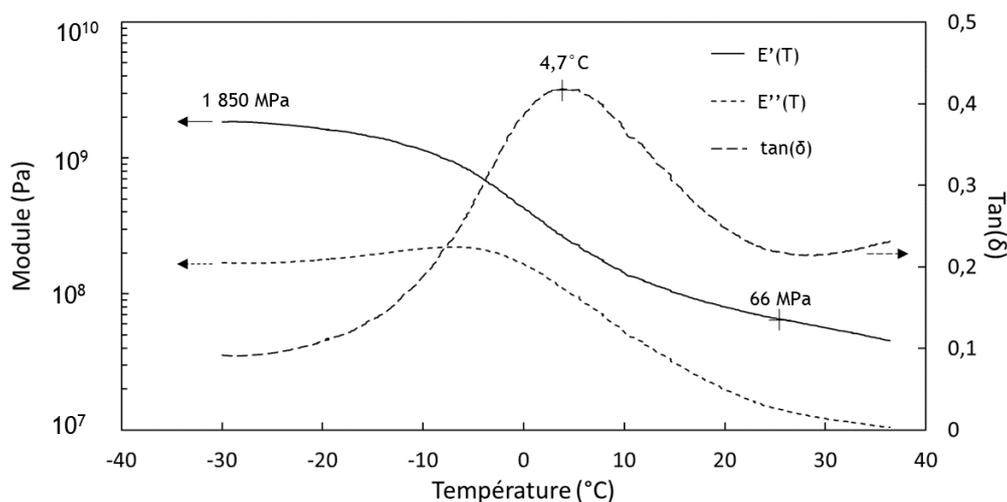


Figure 3.20 : Evolutions des modules de conservation $E'(T)$ et de perte $E''(T)$ et de la $\tan(\delta)$ de l'EPHU(A4) en fonction de la température.

En conclusion et comme attendu pour un polymère de faible masse molaire, la gamme de températures d'utilisation sans variation des propriétés du polymère EPHU(A4) est assez réduite. En complément de l'analyse DMA, des mesures rhéologiques en cisaillement ont été réalisées à des températures supérieures à 80°C, à l'aide d'un rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan de 8mm (10 s^{-1} , 1 Hz). Le module de perte $G''(T)$ est supérieur au module élastique $G'(T)$ sur l'ensemble de la plage de température étudiée, confirmant la faible T_g de l'EPHU(A4) et son écoulement en sortie d'extrudeuse. L'évolution de la viscosité $\eta^*(T)$ de l'EPHU(A4) en fonction de la température montre une viscosité relativement élevée à 80°C, environ 670 Pa.s, puis une diminution de cette viscosité assez rapidement pour finir en dessous de 10 Pa.s à 140°C (Figure 3.21).

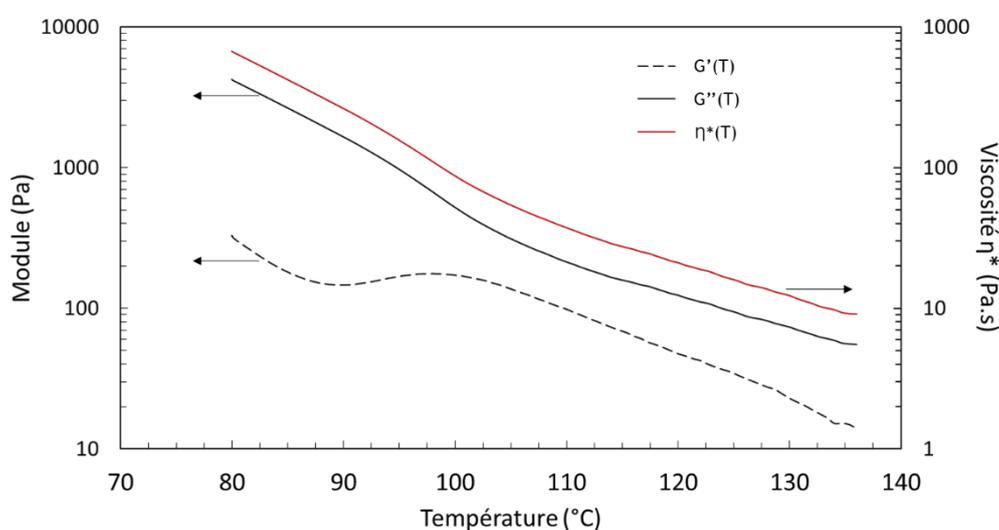


Figure 3.21 : Evolutions des modules $G'(T)$, $G''(T)$ et de la viscosité $\eta^*(T)$ de l'EPHU(A4) en fonction de la température (10 s^{-1} , 1Hz, $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, géométrie plan-plan 8mm).

Ces résultats permettent d'expliquer les difficultés pour homogénéiser le mélange réactionnel lors de la synthèse du polymère par agitation mécanique ($P_{\text{méca}}(1)$ et $P_{\text{méca}}(2)$) et souligne l'intérêt de l'extrusion afin d'atteindre des cisaillements suffisants, nécessaires à la diffusion des espèces. Ces valeurs élevées de viscosité entraînent également une limitation liée à la mise en forme de ce polymère. Il est ainsi difficile de mouler des échantillons directement en sortie d'extrudeuse sans présence de défauts comme des bulles contrairement à un polymère peu visqueux.

Les essais de traction ont été réalisés sur des éprouvette *haltères* à température ambiante ($T = 25^\circ\text{C}$). Les échantillons ont été sollicités à une vitesse de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats ont permis de déterminer un module d'Young de $32 \pm 2 \text{ MPa}$, une contrainte à la rupture de $2,1 \pm 0,5 \text{ MPa}$ et une elongation à la rupture de $270 \pm 40 \%$ (Figure 3.22) en accord avec les analyses DMA. L'allure des courbes obtenues

correspond bien à un comportement plastique du matériau, avec une déformation irréversible de l'échantillon pour des elongations supérieures à 3%.

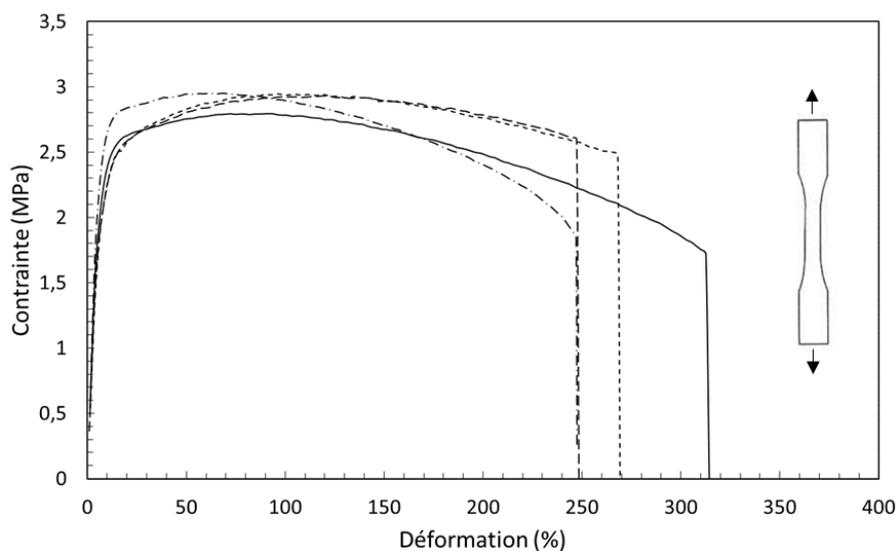


Figure 3.22 : Contrainte exprimée en fonction de la déformation des éprouvettes de traction de l'EPHU(A4) (éprouvettes haltères (50 mm x 5 mm x 2 mm), 50 mm.min⁻¹, 25°C).

Schmidt *et al.*¹⁹ ont mesuré des valeurs de module de Young égale à 90 ± 20 MPa et d'élongation à la rupture de 130 ± 40 % pour l'EPHU(DFS,1,6-AA), qui possède une température de fusion égale à 133°C, contrairement à l'EPHU(A4). Pour des masses molaires équivalentes et des T_g proches (-6°C (non séché) et -5°C respectivement) entre l'EPHU(A4) et l'EPHU(DFS-1,6-AA), le module de Young du deuxième est trois fois plus élevé et l'élongation à la rupture est environ deux fois moins élevée que l'EPHU(A4). Les liaisons uréthane présentent dans l'EPHU(DFS-1,6-AA) induisent la formation de zone cristalline et augmente le module de Young du matériau en abaissant son élongation à la rupture.

Bien que prometteur par rapport aux matériaux synthétisés à partir des diamines A1, A2 et A3, l'EPHU(A4) possède des propriétés thermomécaniques limitées pour une utilisation à température ambiante (état catouchoutique limité, absorption d'eau). Afin de valoriser ce matériau, le choix a été fait d'explorer la synthèse de PHUs thermodurcissables (PHURs) issu de l'EDC et de la diamine A4.

4. Poly(hydroxy-uréthane)s d'érythritol thermodurcissables

La formation de PHUs thermodurcissables (PHUR) à partir de la structure de l'EPHU(A4) a été envisagée suivant deux stratégies (Figure 3.23). La première consiste à réticuler un EPHU(A4) de faibles masses molaires possédant des fonctions 'carbonate cyclique' en bout de chaîne par réaction avec une amine trifonctionnelle, la tris(2-aminoéthyl)amine (TAEA). La deuxième stratégie consiste à synthétiser un PHUR à partir d'un tricarbonate à la structure proche de celle de l'EDC, à savoir le tricarbonate de mannitol (MTC).

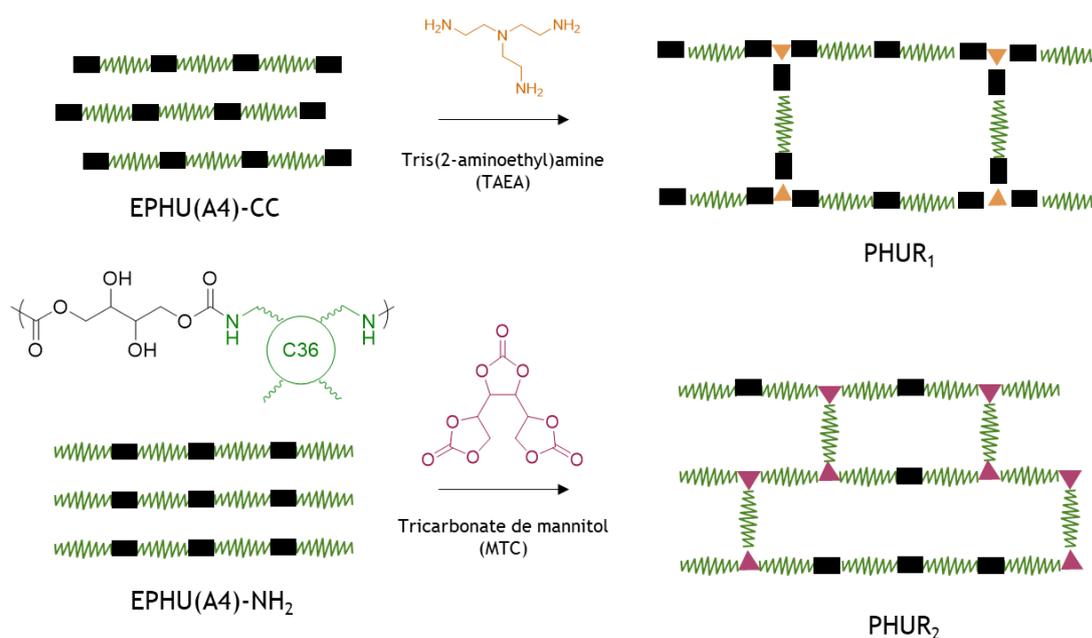


Figure 3.23 : Représentations des PHUR₁ et PHUR₂ et structures chimiques de la tris(2-aminoéthyl)amine (TAEA) et du tricarbonate de mannitol (MTC).

4.1. PHURs d'érythritol réticulés grâce à la TAEA

La TAEA a été utilisée afin d'étudier les propriétés de PHUR₁ issus de l'EDC et de la diamine A4. Cette amine trifonctionnelle a montré une grande réactivité dans le cas de l'aminolyse du dicarbonate de diglycérol (DGDC) avec des cinétiques de réticulation de l'ordre de quelques minutes.²⁰

4.1.1. Synthèse des PHUR₁

Une procédure en deux étapes a été développée dans l'optique d'obtenir les PHUR₁ grâce à la TAEA. Dans un premier temps, un prépolymère porteur de fonctions 'carbonate cyclique' terminales est synthétisé à partir de l'EDC et de la diamine A4 puis, dans un deuxième temps, la TAEA est ajoutée afin de réticuler le prépolymère (Figure 3.24).

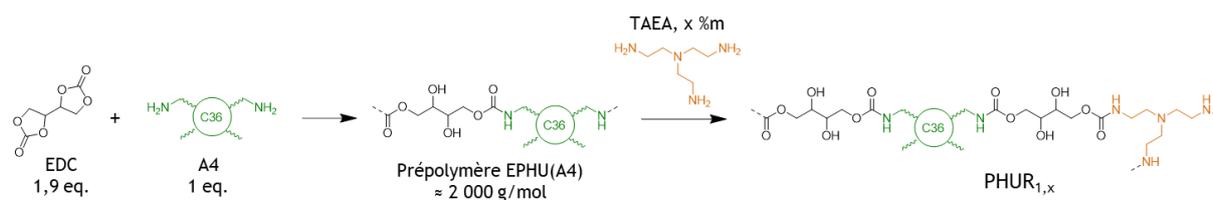


Figure 3.24 : Synthèse du prépolymère EPHU(A4) d'environ 2 000 g.mol⁻¹, issu de l'EDC et de la diamine A4, et des PHURs réticulés grâce à la TAEA.

Un prépolymère de masse molaire M_n égale à 2 000 g.mol⁻¹ est synthétisé dans une première étape à partir de l'EDC (1,9 éq.) et de la diamine A4 (1 éq.). Les deux monomères sont mélangés avant leur insertion au sein de l'extrudeuse préchauffée à 50°C. Connaissant la réactivité de l'EDC et sa faible stabilité thermique, le choix a été fait de maintenir la température de l'extrudeuse à 50°C durant 30 min afin de favoriser la première ouverture de cycle de l'EDC et limiter sa dégradation. La température est ensuite augmentée à 70°C. L'évolution de la pression au sein du canal de recirculation de l'extrudeuse a été relevée lors des trois synthèses effectuées (Figure 3.25). Cette pression se stabilise aux alentours de 130 bars après environ 2h.

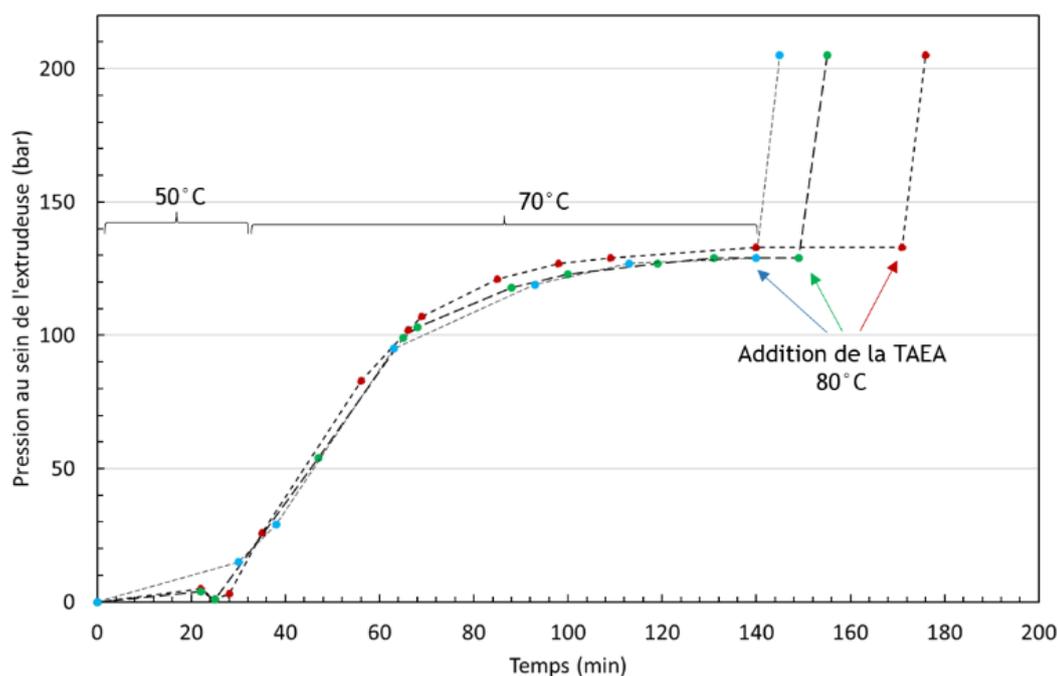


Figure 3.25 : Profils de pression au sein du canal de recirculation de l'extrudeuse lors de la synthèse des PHUR₁ réticulés par la TAEA.

Lorsque la stabilisation de la pression est atteinte, la TAEA est ajoutée au sein de l'extrudeuse et la température est portée à 80°C, afin de fluidifier le système. Lors de cet ajout, la pression au sein de l'extrudeuse augmente rapidement jusqu'à entraîner le blocage de celle-ci après quelques minutes.

Les matériaux ainsi synthétisés sont extraits de l'extrudeuse après son ouverture. Les proportions de TAEA ont été modifiées lors des trois synthèses effectuées : 1,6 %m, 3,2 %m, 4,8 %m. Elles correspondent à différentes densités de réticulation, le ratio maximal de 4,8 %m correspondant au ratio d'équivalence entre fonctions carbonate et amine.

4.1.2. Caractérisation des prépolymères EPHU(A4) et des PHUR₁

Les prépolymères obtenus à 70°C avant l'ajout de la TAEA ont été caractérisés par RMN ¹H et SEC. Les spectres RMN ¹H des prépolymères EPHU(A4) sont identiques et montrent la formation de EPHUs grâce au signal à 4,11 ppm associé aux protons des méthyles des dihydroxyuréthanes d'érythritol (notée **c**, Figure 3.26). Ils démontrent également la présence de carbonates cycliques (CC) en bout de chaînes des PHUs grâce aux signaux à 4,45 ppm associés aux protons du méthyle des CCs (noté **a**) et à 4,78 ppm associés au proton du méthine des CCs (noté **b**). La conversion de l'EDC déterminée grâce au signal à 5,15 ppm associé au proton des méthines est égale à 96 %. La conversion des fonctions carbonate cycliques **a**, quant à elle, été déterminée comme étant égale à 53 %. La conversion totale des carbonates cycliques est donc égale à environ 49 %. Cela correspond à un degré de polymérisation moyen (DP_n) de 2,9 et à une masse molaire calculée de 2 080 g.mol⁻¹, cohérente avec les attentes initiales.

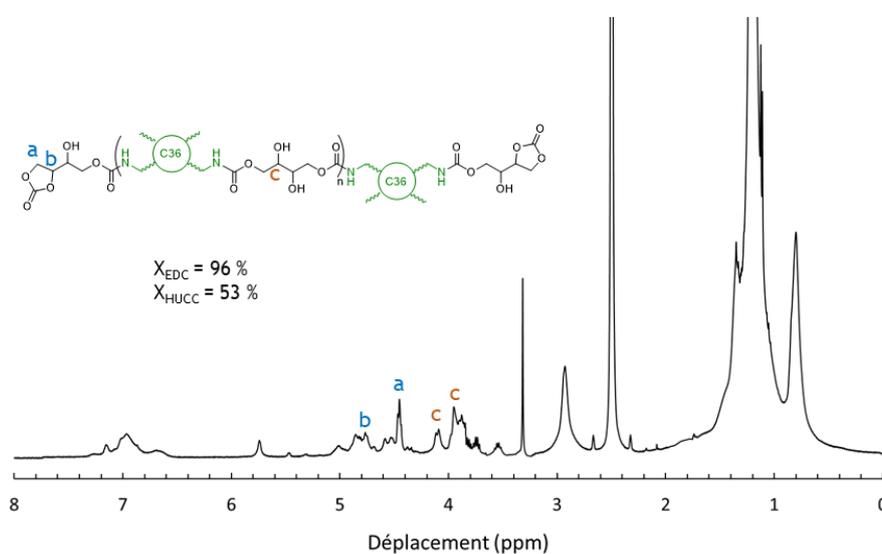


Figure 3.26 : Spectre RMN ¹H d'un prépolymère EPHU(A4) issu de l'EDC et de la diamine A4 (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C) et conversion de l'EDC et des carbonates cycliques de bout de chaînes (calculées).

Les chromatogrammes SEC dans le DMF ont permis de confirmer cette masse molaire avec la détermination d'une masse molaire M_n égale à 2 100 g.mol⁻¹ et une dispersité égale à 1,60 (Figure 3.27).

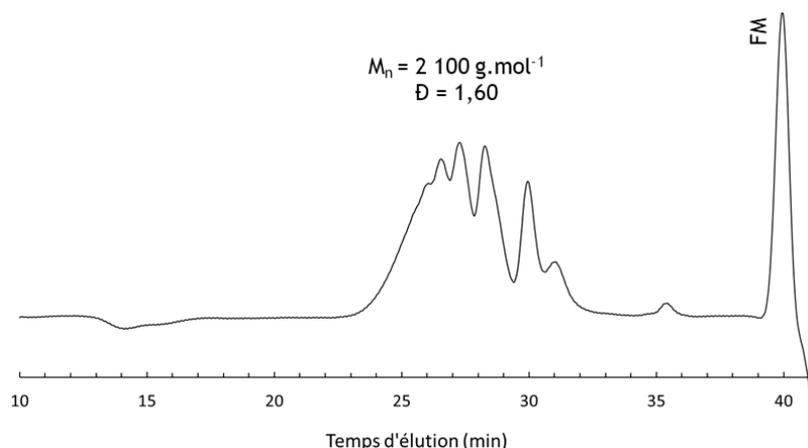


Figure 3.27 : Chromatogramme SEC du prépolymère EPHU(A4) issu de l'EDC et de la diamine A4 (DMF + LiBr, calibration PS, marqueur (FM)).

Les matériaux extraits de l'extrudeuse ont été caractérisés par infrarouge. La formation de PHUs est attesté par le signal associé à la vibration des carbonyles des liaisons uréthane visible à 1695 cm^{-1} sur les trois spectres. La comparaison de ces derniers montre la diminution de l'intensité du pic à 1796 cm^{-1} associé à la vibration des carbonyles des carbonates cycliques lorsque la quantité de TAEA ajoutée augmente (Figure 3.28). Cela indique que la consommation de ces carbonates cycliques est proportionnelle à la quantité de TAEA ajoutée. La conversion des carbonates cycliques paraît totale lors de l'ajout de 4,8 %m de TAEA, le signal de vibration à 1796 cm^{-1} n'étant plus visible.

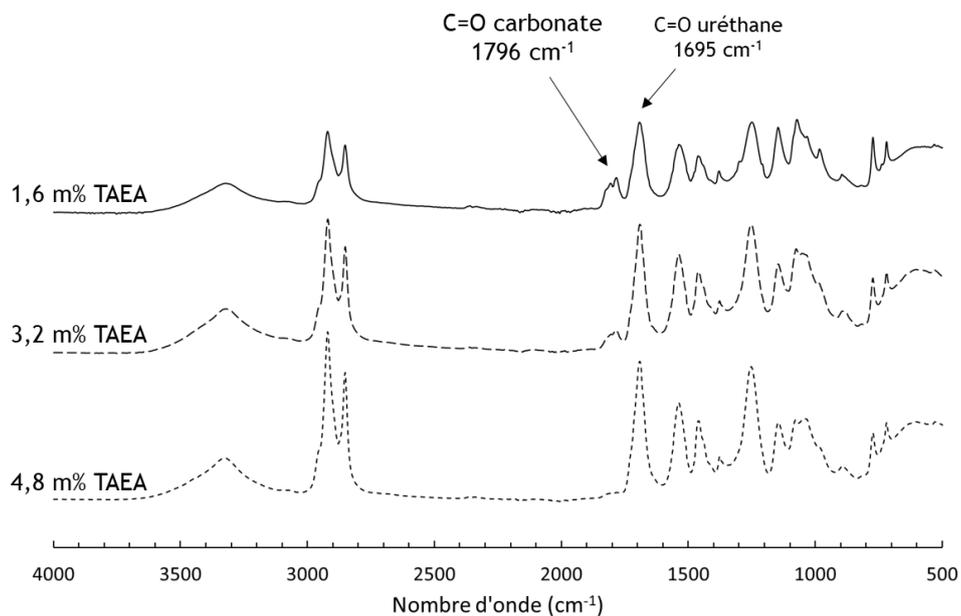


Figure 3.28 : Spectres infrarouge (FTIR-ATR) des PHUR₁.

Les analyses DSC réalisées sur les PHUR₁ ont permis de déterminer l'influence de la quantité de TAEA. La T_g des PHUR₁ augmente de manière similaire à la quantité de TAEA (Figure 3.29). Ainsi, le prépolymère EPHU(A4) a une T_g égale à 2°C tandis que les PHUR₁ ont des T_g allant de 11,5°C pour celui contenant 1,6 %m de TAEA jusqu'à 17,4°C pour celui contenant 4,8 %m de TAEA. Cette augmentation des T_g est associée à une limitation de la mobilité des chaînes polymères provoquée par l'augmentation de la densité de réticulation lorsque la quantité de TAEA augmente.

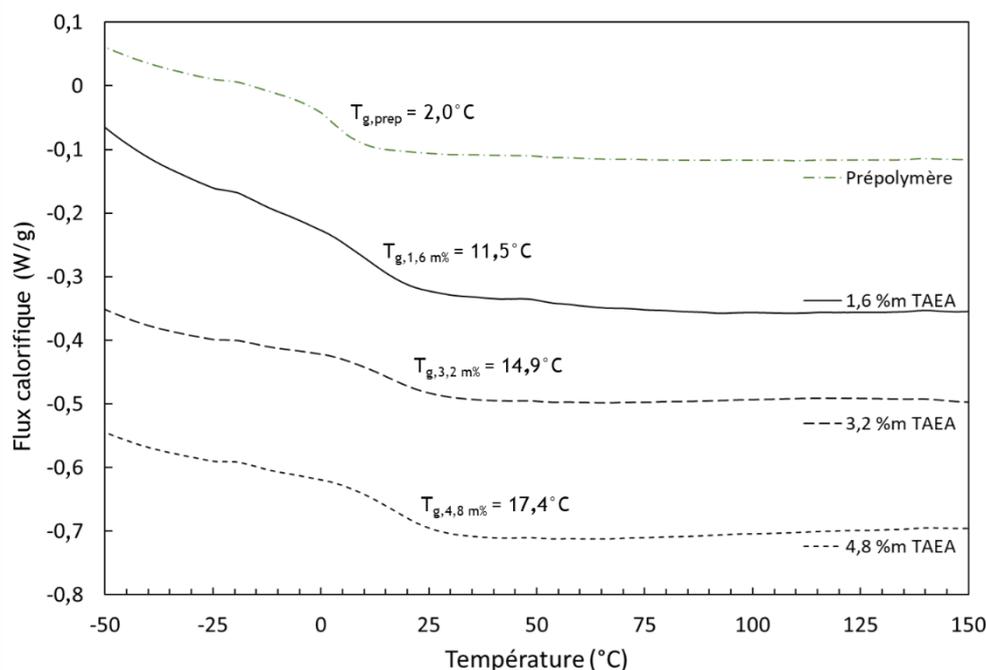


Figure 3.29 : Thermogrammes DSC du prépolymère EPHU(A4) et des trois PHUR₁.

Enfin, des tests de gonflement ont été effectués afin de valider la réticulation effective des PHUR₁. Le THF a été choisi comme solvant pour cet essai car il est un bon solvant de la diamine A4 et des oligomères et polymères d'EPHU(A4). Les masses des échantillons gonflés par le THF sont évaluées à t₀ et après 1, 6 et 30 jours. Ils sont ensuite séchés durant 18h afin de déterminer la fraction soluble et le taux de gel de chacun de ces échantillons. Les résultats montrent des taux de gonflement assez importants pour tous les PHUR₁, variant de 345 % à 645 % après 30 jours d'immersion dans le THF (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Taux de gonflement et taux de gel dans le THF des PHUR₁ en fonction de la proportion de TAEA.

30 j	PHUR ₁ (1,6 % TAEA)	PHUR ₁ (3,2 % TAEA)	PHUR ₁ (4,8 % TAEA)
Taux de gonflement (%)	645	400	345
Taux de gel (%)	69	70	85

Les taux de gel restent relativement élevés au cours du temps et tendent à se stabiliser au mieux autour de 85 % pour le PHUR₁ contenant 4,8 %m de TAEA (soit 15 % de fraction soluble) et de 70 % pour les deux autres PHUR₁ (soit 30 % de fraction soluble). Les fractions solubles des réseaux gonflés ont été analysées par SEC après 6 jours. Les chromatogrammes montrent une quantité non négligeable d'oligomères pour l'échantillon contenant 1,6 %m de TAEA (Figure 3.30) en accord avec une réticulation partielle du PHUR₁ correspondant. En conclusion, seul le PHUR₁ réticulé avec 4,8 %m de TAEA est suffisamment réticulé. Les nœuds du réseau sont relativement espacés comme l'indique le gonflement de 345 %, ce qui est en accord avec la présence d'oligomère d'EPHU(A4) de 2 000 g.mol⁻¹ entre ces nœuds.

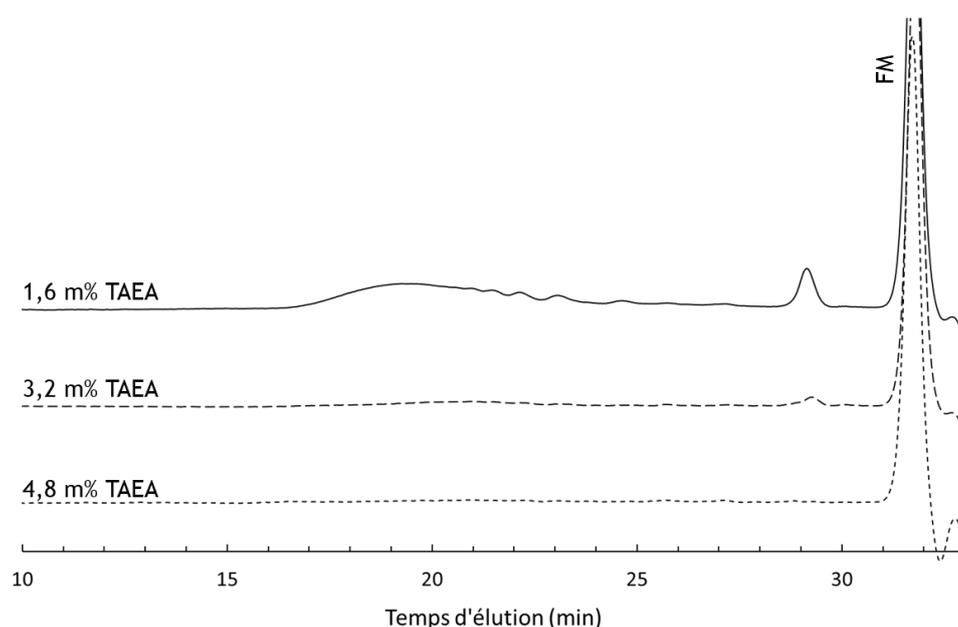


Figure 3.30 : Chromatogrammes SEC des fractions solubles des échantillons de PHUR₁ immergés dans le THF durant 6 jours en fonction de la proportion de TAEA (THF, calibration PS, marqueur (FM)).

4.1.3. Apparition de réactions secondaires

A la sortie de l'extrudeuse, trois échantillons de PHUR₁ ont été placés dans une étuve à 110°C pendant 1h afin d'éventuellement poursuivre la réticulation des échantillons. Ces derniers ont été analysés par FTIR après leur passage dans l'étuve et les spectres infrarouge ont pu être comparés aux spectres des échantillons obtenus en sortie d'extrudeuse (Figure 3.31). De façon inattendue, un signal intense à 1792 cm⁻¹ associé à la vibration du carbonyle des carbonates est présent pour les échantillons ayant subi ce traitement thermique à 110°C. Il est plus intense lorsque la quantité de TAEA diminue, en comparaison au signal à 1695 cm⁻¹ de vibration du carbonyle des liaisons uréthane. Ce signal 'C=O carbonate' se différencie du signal de vibration à 1796 cm⁻¹ du carbonyle des carbonates cycliques ; ce dernier est le plus souvent dédoublé. Par ailleurs, le signal à 1695 cm⁻¹ n'est pas affecté par ce traitement thermique ; les liaisons uréthane ne sont donc pas impactées.

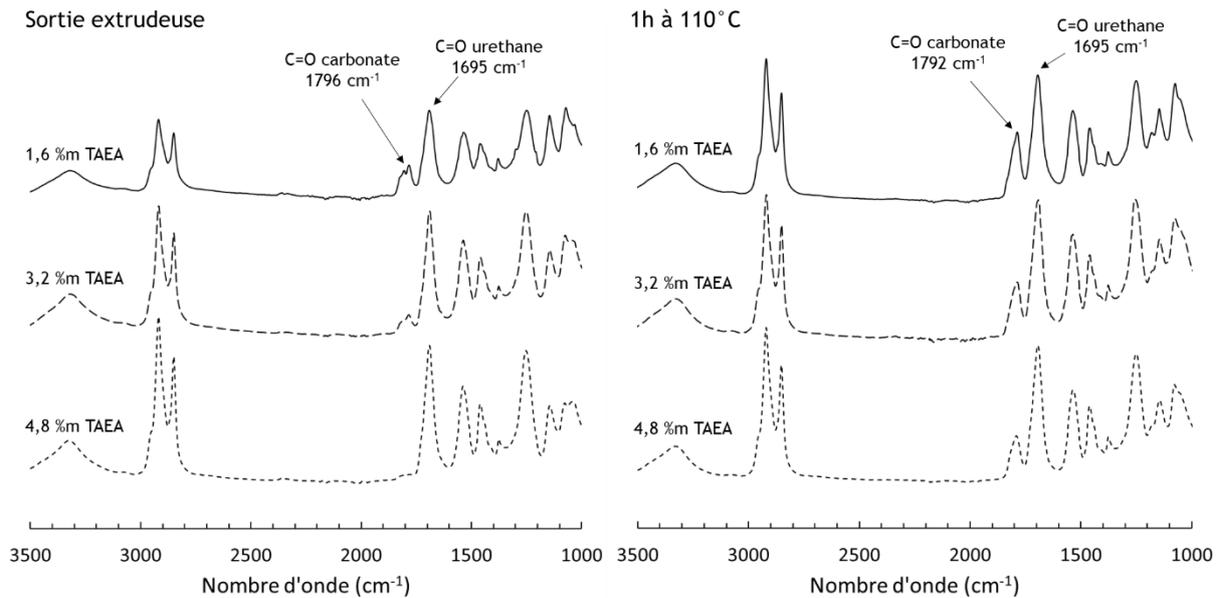


Figure 3.31 : Spectres infrarouge (FTIR-ATR) des PHUR₁ à leur sortie de l'extrudeuse (gauche) et après leur passage à 110°C pendant 1h (droite).

La formation de fonctions carbonate au cours du temps est à rapprocher à la formation d'une réaction secondaire observée dans le cas de l'aminolyse des carbonates cycliques à 6 chaînons (6CCs). Trois équipes de recherches ²¹⁻²³ ont en effet constaté la formation de carbonates linéaires durant l'aminolyse de 6CCs. La formation de ces carbonates linéaires est provoquée par la réaction entre les carbonates cycliques et les alcools primaires générés durant l'aminolyse des 6CCs. Les auteurs montrent que cette réaction conduit finalement à la réticulation des PHUs issus de ces 6CCs. Bien qu'elle n'ait pas été décrite dans le cas des carbonates cycliques à 5 chaînons (5CCs), la formation de carbonate linéaire pourrait expliquer les observations réalisées sur les spectres infrarouge des PHUR₁ après leur passage à l'étuve. Dans notre cas, les PHUR₁ sont fonctionnalisés par des carbonates cycliques, susceptibles de réagir à haute température avec les alcools primaires présents le long des chaînes polymères des PHUR₁. Ces alcools sont présents en nombre le long du squelette des PHUR₁ et sont disponibles pour réagir avec les carbonates cycliques résiduels. Cette hypothèse pourrait expliquer l'augmentation du signal à 1792 cm⁻¹ associé à la vibration du carbonyle des fonctions carbonate lorsque la quantité de TAEA diminue sans affecter la quantité de liaisons uréthane.

Les essais de gonflement ont également montré une diminution du taux de gonflement des PHUR₁ entre 6 jours et 30 jours, sans diminution du taux de gel. L'hypothèse d'une densification des points de réticulation au cours du temps peut expliquer ce phénomène. La formation de liens carbonates linéaires est tenue pour responsable de la réticulation des polymères issus des 6CCs. Dans le cas des PHUR₁, cela pourrait donc valider la densification des réseaux tridimensionnels observée lors des essais de gonflement.

En conclusion, la TAEA a permis de synthétiser des réseaux PHURs, issus de l'EDC et de la diamine A4. La réactivité élevée de cette amine trifonctionnelle permet de réticuler rapidement les prépolymères EPHU(A4). Cependant, le procédé de synthèse doit être optimisé afin de permettre la mise en forme du matériau obtenu. Il est important de veiller à la stœchiométrie des espèces réactives et de limiter la température de synthèse ou de mise en forme des polymères sous peine de favoriser des réactions secondaires. Les premières propriétés des PHUR₁ déterminées sont prometteuses et constituent un premier pas pour la synthèse de PHUs réticulés et biosourcés issus de l'EDC et de la Priamine 1075. Lors d'une étude réalisée au laboratoire, les PHURs issus du dicarbonate de diglycérol (DGDC) et de la TAEA se sont révélés être hydrolysables après un certain temps.²⁴ Cette propriété pourrait s'avérer intéressante pour certaines applications mais n'a pas été pleinement testée ou constatée dans le cas des PHUR₁. Des analyses complémentaires et notamment mécaniques permettront de conclure sur l'intérêt de ces PHURs. En parallèle de ces PHUR₁, des PHURs ont été synthétisés à partir du tricarbone de mannitol comme il est discuté dans le paragraphe suivant.

4.2. PHURs d'érythritol réticulés grâce au tricarbone de mannitol

Les tricarbonates vicinaux peuvent être synthétisés à partir d'hexols biosourcés. Ces carbonates, en plus de leur réactivité élevée vis-à-vis de la réaction d'aminolyse,²⁵ sont trifonctionnels et peuvent ainsi être utilisés comme durcisseurs de réseaux PHURs. Ils possèdent également une structure chimique proche de celle de l'EDC et une grande densité de fonctions hydroxyle à proximité des liaisons uréthane qu'ils génèrent. Le tricarbone de mannitol (MTC) a été choisi pour être étudié dans cette partie pour la synthèse de PHUR₂ issus de la diamine A4 et de l'EDC (Figure 3.32).

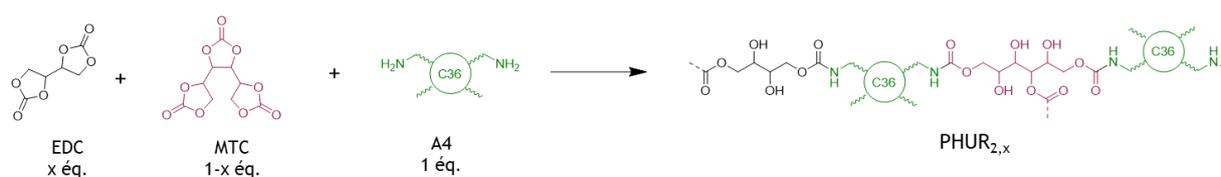


Figure 3.32 : Structure des PHUR₂ issus de l'EDC, du MTC et de la diamine A4.

4.2.1. Synthèse des PHUR₂

La synthèse des PHUR₂ a été effectuée en une seule étape en extrudeuse. Trois ratios de MTC par rapport à la quantité totale de carbonates cycliques ont été étudiés (25 %, 50 % et 75 %) et comparés à l'EPHU(A4) et au PHUR_{2,100} ne contenant que le MTC et la diamine A4, obtenus dans les mêmes conditions de synthèse. L'EDC (1-x équ.), le MTC (x équ.) et la diamine A4 (1 équ.) sont pesés dans des proportions stœchiométriques en fonctions carbonate et amine et sont mélangés à température ambiante avant leur insertion dans l'extrudeuse. La température au sein de l'extrudeuse est

programmée à 50°C durant la première demi-heure. Elle est ensuite augmentée et maintenue à 80°C. La pression au sein de l'extrudeuse est relevée à intervalles de temps réguliers permettant un suivi de la réaction de réticulation (Figure 3.33A). Lorsque la pression atteint 200 bar, la température est augmentée à 100°C et la polymérisation est poursuivie jusqu'à l'arrêt de l'extrudeuse dû à une viscosité trop élevée du système.

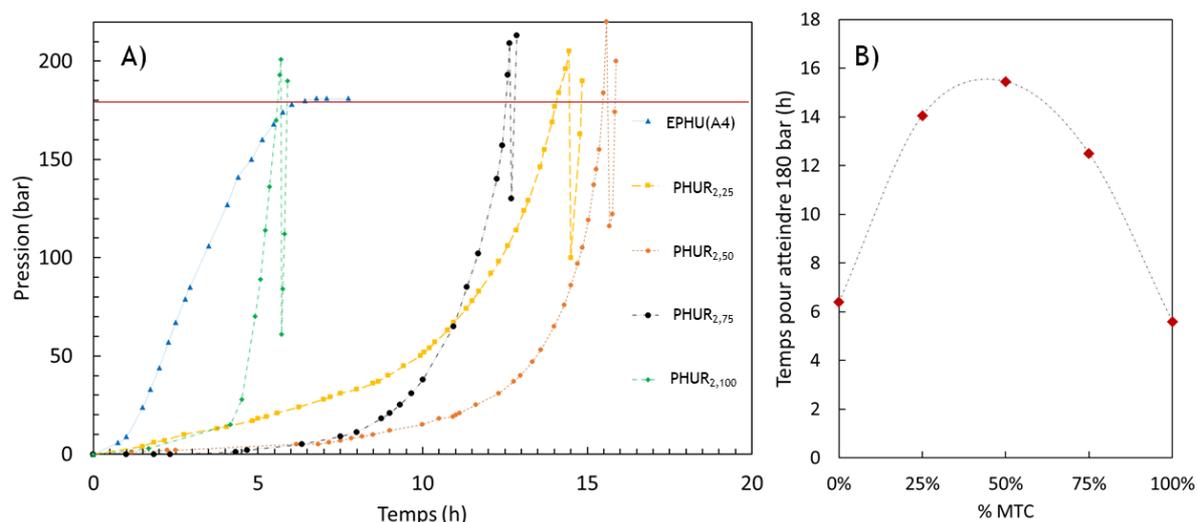


Figure 3.33 : Profils de pression (gauche) au sein de l'extrudeuse durant la synthèse des PHUR₂ et durées (droite) nécessaire pour atteindre 180 bars de pression (ligne rouge) au sein de l'extrudeuse pour chaque synthèse.

La pression au sein de l'extrudeuse augmente rapidement pour l'EPHU(A4) (ne contenant pas de MTC) et se stabilise à 181 bars après environ 6h, en accord avec le quasi arrêt de la polymérisation entre l'EDC et la diamine A4 et l'obtention d'un polymère linéaire de masse molaire définie. A l'inverse, la pression associée au PHUR_{2,100} (ne contenant pas d'EDC mais seulement du MTC) croît doucement durant les quatre premières heures puis augmente brutalement jusqu'à 200 bars. Malgré l'augmentation de la température à 100°C, la pression continue d'augmenter très rapidement. Cette forte augmentation de pression peut indiquer l'atteinte du point de gel et donc la réticulation du système. La durée nécessaire pour atteindre les 180 bars, correspondant à la valeur de pression maximale obtenue pour l'EPHU(A4), a été relevée pour chaque réaction de réticulation (Figure 3.33B). Dans les trois autres cas, la réaction se déroule sur plus de 10h, ce qui est bien évidemment une durée trop élevée pour envisager une production en continue grâce à un procédé d'extrusion pour ces polymères.

4.2.2. Caractérisation des PHUR₂

Les PHUR₂ obtenus ont été caractérisés par infrarouge. Les spectres montrent une conversion complète des carbonates cycliques pour les cinq polymères formulés (Figure 3.34). En effet, le signal caractéristique associé à la vibration du carbonyle des carbonates aux alentours de 1800 cm⁻¹ n'est

plus visible sur les spectres. *A contrario*, un signal intense à 1695 cm^{-1} est visible, qui est associé à la vibration du carbonyle des liaisons uréthane.

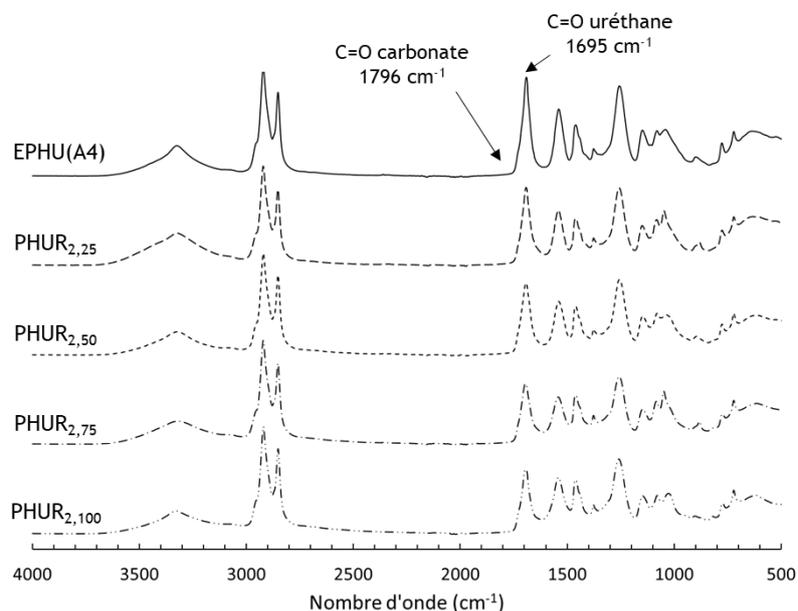


Figure 3.34 : Spectres infrarouge (FTIR-ATR) des PHUR₂ issus de l'EDC, du MTC et de la diamine A4 après la sortie de l'extrudeuse.

Les analyses DSC des PHUR₂ montrent que les T_g augmentent logiquement avec la proportion de MTC utilisée et varient de $7,0^\circ\text{C}$ à $13,4^\circ\text{C}$ (Figure 3.35). Il est difficile de définir la T_g du PHUR_{2,100} contenant uniquement le MTC (100% MTC). Ces observations sont associées à l'augmentation de la densité de réticulation au sein des échantillons avec l'augmentation du taux de MTC.

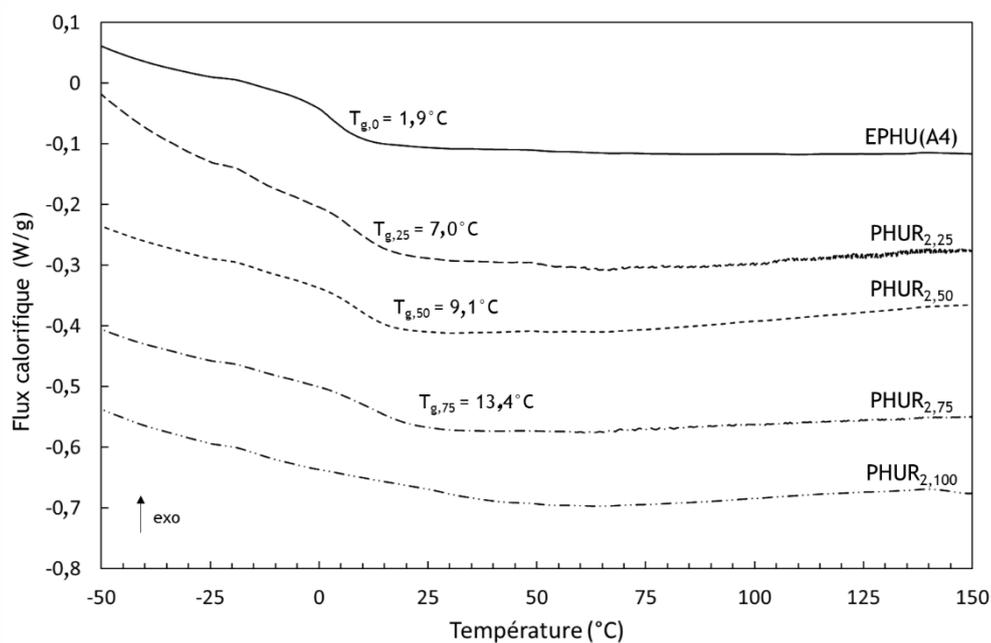


Figure 3.35: Thermogrammes DSC des PHUR₂ issus de l'EDC, du MTC et de la diamine A4 ($+10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 2^{ème} montée).

Afin de valider l'obtention de réseaux tridimensionnels, des essais de gonflement dans le THF ont été effectués. L'EPHU(A4) est parfaitement soluble dans le THF. Le polymère contenant 25 % de MTC est très faiblement réticulé et a tendance à former de très fines particules dans le THF. Le taux de gonflement et le taux de gel qui lui sont associés sont faibles et sont difficiles à estimer précisément. Pour les autres échantillons, le taux de gel semble se stabiliser dans le temps, ce qui indique la bonne réticulation des échantillons. L'augmentation du taux de MTC se traduit par une réduction du taux de gonflement et une augmentation du taux de gel des échantillons (Tableau 3.3) en accord avec une augmentation de la densité de réticulation.

Tableau 3.3 : Valeurs des taux de gonflement et des taux de gel dans le THF des PHUR₂ issu de l'EDC, du MTC et de la diamine A4.

30 j	PHUR _{2,25}	PHUR _{2,50}	PHUR _{2,75}	PHUR _{2,100}
Taux de gonflement (%)	-	400	395	270
Taux de gel (%)	-	50	70	78

Les fractions solubles de chaque échantillon après 6 jours d'immersion dans le THF ont été analysées par SEC (Figure 3.36). L'EPHU(A4) (ne contenant pas de MTC) a une masse molaire M_n estimée de 10 430 g.mol⁻¹ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.1$). Pour les autres polymères, la quantité de fractions solubles diminue logiquement avec l'augmentation de la quantité de MTC. La même constatation est effectuée sur les masses molaires de ces fractions. Cela confirme l'obtention de réseaux et l'augmentation de la densité de réticulation lorsque la quantité de MTC augmente dans les PHUR₂.

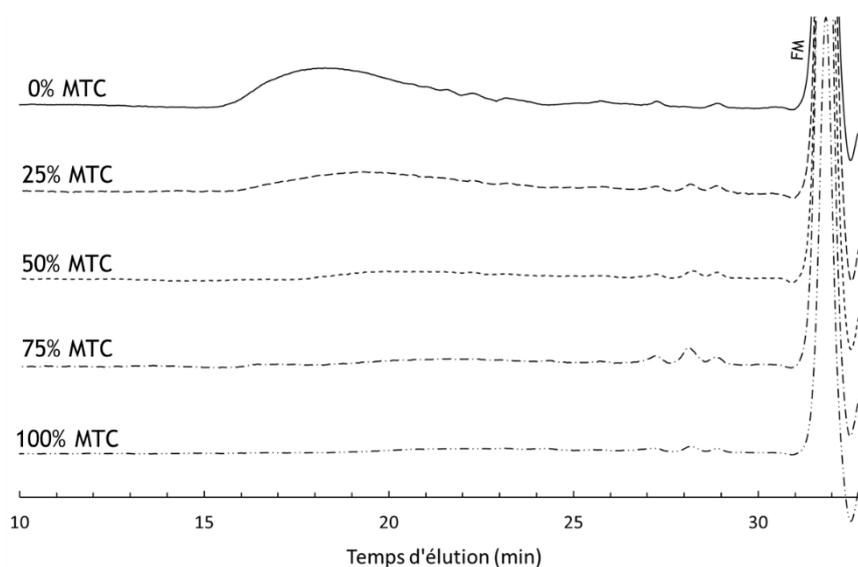


Figure 3.36 : Chromatogrammes SEC des fractions solubles des échantillons de PHUR₂ immergés dans le THF durant 6 jours (THF, calibration PS, marqueur (FM)).

Malheureusement, les échantillons contiennent des bulles à la sortie de l'extrudeuse. Comme pour les PHUR₁, leurs caractérisations thermomécaniques par essais de traction ou DMA n'ont pas pu être réalisées. Il apparaît néanmoins clairement que la rigidité des échantillons augmente avec le taux de MTC. Une nouvelle fois ces résultats sont prometteurs dans l'optique de synthétiser des PHUs thermodurcis à partir de l'EDC et de la Priamine 1075. A l'inverse de celle des PHUR₁, la réticulation de PHUR₂ est lente et le point de gel n'est atteint qu'après plusieurs heures de réaction. L'intérêt principal de la réticulation par le MTC en comparaison à celle par la TAEA est son origine biosourcée. Le caractère biosourcé des PHUs est d'ailleurs l'une des principales exigences de ce projet d'étude, tout comme la fin de vie des PHUs, problématique qui est brièvement discutée dans la suite de ce chapitre.

5. Teneur en carbone renouvelable et fin de vie des PHUs d'érythritol

5.1. Teneur en carbone renouvelable des PHUs et PHURs

Afin de répondre au besoin des marchés, les PHUs développés se doivent d'être à plus de 90 % d'origine renouvelables. Le pourcentage de matière biosourcée au sein d'un matériau est estimé par la quantité de carbone dérivé de biomasse par rapport à la quantité totale de carbone le composant d'après la norme ASTM D6866.

Lors des synthèses des EPHUs thermoplastiques présentés dans ce chapitre quatre diamines ont été utilisées : la putrescine (1,4-Butanediamine, **A1**), la cadavérine (1,5-Diaminopentane, **A2**), la 1,6-diaminohexane (**A3**) et la Priamine 1075 (**A4**). Couplés au dicarbonate d'érythritol (EDC), ces monomères ont permis la synthèse de PHUs biosourcés. La quantité de carbones renouvelables les composant est cependant variable. Synthétisé par cyclisation de l'érythritol (100 % biosourcé) en présence de carbonate de diméthyle (DMC, non biosourcé)²⁶, l'EDC est considéré comme biosourcé à 80 % (quatre carbones sur cinq). Des voies de synthèse de DMC biosourcés existent cependant, pouvant être industriellement viables.²⁷ Ces dernières pourraient permettre la synthèse d'EDC 100 % biosourcé. Parmi les quatre diamines utilisées, seule la diamine A4 est constitué de carbone 100 % renouvelable. Les trois autres peuvent néanmoins l'être également suivant le fournisseur choisi.

Les carbones constituant les EPHUs synthétisés à partir de l'EDC et des diamines précédemment présentées peuvent ainsi avoir trois origines : les diamines, l'érythritol ou le DMC (Figure 3.37).

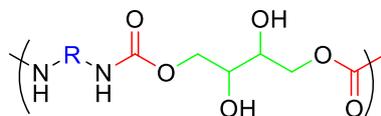


Figure 3.37 : Structures des EPHUs et origines des carbones les constituant. Les x carbones associés au groupe -R- provenant des diamines sont représentés en bleu, les quatre provenant de l'érythritol en vert et celui provenant du DMC en rouge.

La teneur en carbone renouvelable a été estimée pour chaque PHU synthétisé à partir de l'EDC et des diamines A1, A2 A3 et A4, en fonction de l'origine des carbones. Les calculs effectués révèlent des teneurs en carbone renouvelable pour les EPHUs comprises entre 33 % et 100 %, en fonction de l'origine des diamines et du DMC utilisés pour la cyclisation de l'érythritol (Tableau 3.4). La Priamine est la seule diamine à avoir conduit à la formation d'EPHUs biosourcés à plus de 90 %, et ce même si le DMC n'est pas d'origine renouvelable (95 %). Les 36 atomes de carbones la composant, tous renouvelables car issus d'acide gras, participent en effet en majorité (36/42) à la teneur en carbone renouvelable. La teneur en carbone renouvelable de l'EPHU(A4) couplé à la facilité de sa synthèse et à ses propriétés en font un matériau d'intérêt. Des études complémentaires pourraient permettre de valoriser ce matériau

Tableau 3.4 : Pourcentage de carbone renouvelable constituant les EPHUs issus de l'EDC et de chaque diamine.

% carbone renouvelables	Putrescine		Cadavérine		1,6-diaminohexane		Priamine 1075
	Bio	Bio	Bio	Bio	Bio	Bio	Bio
DMC Bio	40	80	36	82	33	83	95
EDC							
DMC Bio	60	100	54	100	50	100	100

La ligne avec la notation DMC Bio correspond au pourcentage de carbone renouvelable des EPHUs lorsque le DMC utilisé pour la synthèse de l'EDC n'est pas biosourcé. De même, pour chaque diamine la colonne notée Bio correspondant au pourcentage de carbone renouvelables dans les EPHUs lorsque la diamine n'est pas biosourcée.

Pour la synthèse des PHURs, deux réticulants trifonctionnels ont été considérés : la tris(2-aminoéthyl)amine (TAEA) et le tricarbonat de mannitol (MTC). La TAEA n'est pas biosourcée tandis que la MTC, issu du mannitol, l'est partiellement. Le carbone de la liaison carbonate est issu du

carbonate de diphenyle et n'est pas d'origine renouvelable. Le MTC est ainsi renouvelable à 66 % (6/9). Les PHUR₂ ont donc une teneur en carbone renouvelable égale à 95 % indépendamment du ratio EDC/MTC. Les PHUR₁ ont également une proportion de carbone renouvelable proche de 95 % car la proportion de diamine A4 et d'EDC est largement supérieure à celle de la TAEA.

L'origine des pluri-amines et des CCs est encore une limitation de la chimie des PHUs afin de concurrencer les PUs commercialement disponibles. La demande grandissante de polymères biosourcés et donc de monomères biosourcés, pourrait cependant débloquent ce verrou dans les années à venir.

5.2. Biodégradabilité et compostabilité des EPHU(A4), PHUR₁ et PHUR₂.

Les teneurs en carbone renouvelable des PHUs issus de l'EDC et de la diamine A4 précédemment présentés sont élevées. Toutefois, le caractère biodégradable des matériaux est également un paramètre important pour certaines applications impliquant les PHUs. Plusieurs méthodes permettent de déterminer la biodégradabilité des polymères. La norme NF-EN-13432 définit néanmoins les exigences relatives aux emballages valorisables par biodégradation et compostage, et décrit les essais et les critères d'évaluation. Une distinction doit être faite entre biodégradabilité et compostabilité. La biodégradabilité d'un matériau est sa propension à être transformé et dégradé par des micro-organismes vivants tels que des bactéries, des champignons ou des algues pour finalement aboutir à la formation d'eau, de dioxyde de carbone et/ou de méthane. La compostabilité est la propriété associée à la capacité d'un matériau de se dégrader en dioxyde de carbone et en eau également mais dans des conditions d'enfouissement et dans des temps comparables aux autres matériaux compostables (déchets verts). Afin d'évaluer simplement et rapidement la biodégradabilité et la compostabilité des PHUs d'érythritol avant d'envisager des caractérisations complètes grâce à des laboratoires extérieures, deux essais préliminaires ont été réalisées.

5.2.1. Demande biochimique en oxygène des PHUs

Selon la norme NF-NE-13432, la biodégradabilité doit être évaluée dans une solution aqueuse sur une période de 6 mois au maximum. Un matériau présentant une dégradation de 90 % de sa masse initiale et n'entraînant pas d'effets écotoxiques sur le milieu est considéré comme biodégradable. La biodégradabilité d'un matériau peut être estimée par le ratio entre la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO₅) (Figure 3.38).

La DCO est définie comme la quantité d'oxygène maximale obtenue après l'oxydation totale d'un matériau, tandis que la demande biochimique en oxygène (DBO) est définie par la quantité d'oxygène nécessaire à des micro-organismes pour oxyder des matières en solution ou en suspension dans l'eau.

Les biodégradabilités de l'EPHU(A4), du PHUR₁ contenant 4,8 %m de TAEA (PHUR_{1,4,8}) et du PHUR₂ contenant 75 % de MTC (PHUR_{2,75}) ont été étudiées, en particulier, afin d'avoir un aperçu de cette propriété pour l'ensemble des PHUs précédemment synthétisés.

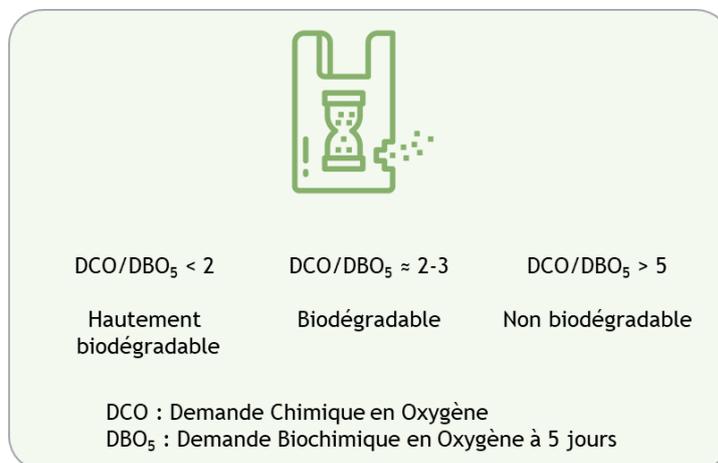


Figure 3.38: Approximation de la biodégradabilité d'un matériau à partir de la détermination du ratio entre la demande chimique en oxygène et la demande biochimique en oxygène après 5 jours.

La DCO a d'abord été déterminée grâce à l'oxydation totale des PHUs. Au préalable, les trois polymères sont broyés et tamisés à 100 µm puis ajoutés séparément à des mélanges d'oxydants forts. La quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation des échantillons est déterminée par colorimétrie à l'aide d'un spectromètre et la manipulation est répétée pour deux échantillons distincts d'un même PHU. La DCO de l'EPHU(A4) a ainsi été estimée à 2 600 mg.L⁻¹. Cette valeur est similaire à la DCO du PHUR_{1,4,8} et du PHUR_{2,75} qui sont égales à 2 310 mg.L⁻¹ et 2 530 mg.L⁻¹ respectivement.

La DBO a, quant à elle, été déterminée selon la méthode 8043. Cette méthode consiste à évaluer la DBO d'un échantillon en dispersion (dans le cas présent) dans une solution aqueuse standard et contrôlée. La solution aqueuse est issue de deux solutions aqueuses préparées 24h avant les essais. La première est une solution contenant des micro-organismes, préparée à partir d'eau distillée et d'une capsule de Polyseed commercialisée par Hach. La deuxième est une solution oxygénée de nutriments, préparée à partir de chlorure de calcium, de chlorure de fer, de sulfate de magnésium et de phosphate. Les particules de PHUs broyés sont dispersées dans ce mélange de solutions aqueuses et l'ensemble est conservé sous agitation durant 5 jours dans un récipient en verre. La valeur de la dépression, associée à la consommation d'oxygène, au sein du récipient est relevée après 5 jours. Les DBO₅ des échantillons ont ainsi pu être déterminées et sont respectivement égales à 300 mg.L⁻¹, 120 mg.L⁻¹ et 160 mg.L⁻¹ pour l'EPHU(A4), le PHUR_{1,4,8} et le PHUR_{2,75}.

Les valeurs de DBO_5 sont faibles par rapport aux valeurs de DCO. Les ratios DCO/DBO_5 sont respectivement égaux à 9, 19 et 16 pour l'EPHU(A4), le PHUR_{1,4,8} et le PHUR_{2,75}. Ces valeurs indiquent que les PHUs ne sont pas biodégradables dans ces conditions puisqu'elles sont toutes supérieures à 5 (Figure 3.38). Visuellement, aucune différence n'est apparue entre les dispersions dans les récipients en verre entre l'instant initial et après 5 jours. Des essais complémentaires seront nécessaires mais ces premiers essais ne sont néanmoins pas très encourageants sur le caractère biodégradable des PHUs d'érythritol.

5.2.2. Compostabilité des PHUs d'érythritol

Un polymère est défini comme compostable par la norme NF-NE-13432 si les résidus de polymère ont une taille inférieure à 2 mm et représentent moins de 10 % de sa masse initiale après une période de 12 semaines maximum dans un composteur, sans avoir d'effet écotoxiques sur le compost.

Des morceaux d'EPHU(A4), de PHUR_{1,4,8} et le PHUR_{2,75} ont été préalablement pesés et placés dans un compost domestique pendant 5 mois. Après ce délai, les échantillons ont pu être déterrés et sont visuellement intacts. Ils ont été nettoyés et séchés avant leur pesée. Les résultats montrent des différences de masses insignifiantes de l'ordre de 0,1% environ pour chaque échantillon. Ils ne peuvent donc pas être considérés comme compostables. Les photographies des échantillons prises avant et après leur enfouissement ne permettent pas de visualiser de différence de l'intégrité des échantillons (Figure 3.39).

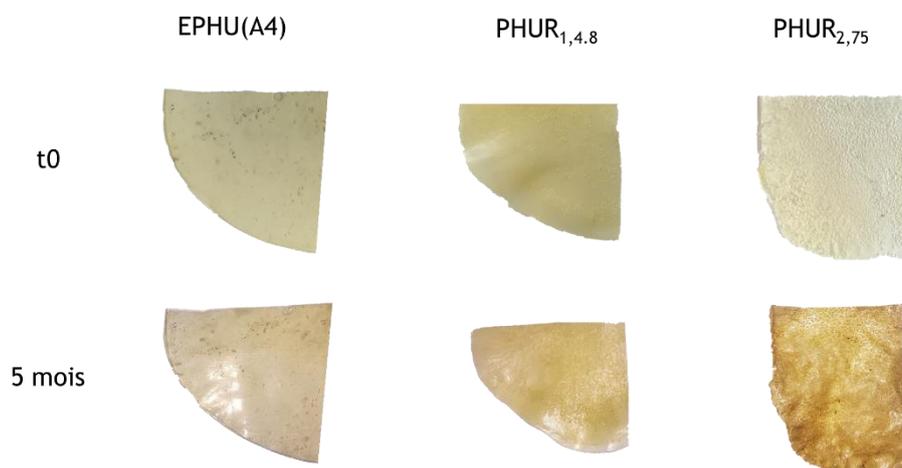


Figure 3.39: Photographies des échantillons d'EPHU(A4), de PHUR_{1,4,8} et de PHUR_{2,75} prises avant leur enfouissement en compost et après 5 mois d'enfouissement.

Conclusion

La synthèse de polyhydroxyuréthanes issus du dicarbonate d'érythritol a été discutée dans ce chapitre. La possibilité de synthétiser des EPHUs à température ambiante grâce à la réactivité élevée de l'EDC en présence de diamine a d'abord été vérifiée. Des PHUs ont pu être obtenus mais les propriétés physiques de l'EDC et des diamines ainsi que la viscosité élevée des milieux réactionnels n'ont permis d'obtenir que des PHUs de faibles masses molaires avec, au mieux, une valeur de M_n égale à $4\,520\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'EPHU(A4). L'extrusion réactive a alors été utilisée pour synthétiser des PHUs à partir de trois diamines aliphatiques (putrescine (A1), cadavérine (A2) et 1,6-diaminohexane (A3)) et d'une diamine grasse : la Priamine 1075 (A4). Les propriétés des PHUs obtenus à 80°C par ce procédé ont été comparées à celles des PHUs obtenus en voie solvant. En raison de la volatilité des amines aliphatiques, une pré-polymérisation à 25°C s'est avérée nécessaire par la voie solvant, permettant l'accès à des PHUs de masses molaires élevées et même supérieures à celles des PHUs élaborés, directement à 80°C , par extrusion réactive.

La synthèse du PHU issu de l'EDC et de la Priamine 1075 (EPHU(A4)) posant moins de difficultés, ce couple de monomères a été considéré dans la suite de l'étude. L'effet d'une montée en température par paliers pour la synthèse de l'EPHU a ainsi été étudié. En effet, l'EDC a une stabilité thermique limitée au-delà de 80°C et sa pré-polymérisation à plus basse température permet de limiter les écarts à la stœchiométrie. Pour autant les masses molaires obtenues restent faibles ($6\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SEC DMF)) et de façon logique, les caractérisations complémentaires effectuées sur l'EPHU(A4) ont montré que les propriétés de ce matériau restent limitées.

Ainsi, des PHUs thermodurcissables issus de l'érythritol et de la Priamine 1075 ont été synthétisés afin de valoriser l'EPHU(A4). Deux agents de réticulation ont été étudiés : une amine trifonctionnelle, la TAEA, et un tricarbone cyclique, le tricarbone de mannitol (MTC). Les PHUs sont rapidement 'réticulés' (quelques secondes) lors de l'utilisation de la TAEA alors que le point de gel est atteint en une dizaine d'heures lorsque le MTC est utilisé. Si les résultats sont prometteurs, une optimisation du procédé de synthèse, *via* le procédé d'extrusion, est nécessaire afin de pouvoir caractériser les propriétés thermomécaniques de ces PHUs notamment. Cette optimisation doit permettre d'améliorer la réticulation des échantillons en augmentant le taux de gel à des valeurs supérieures à 85 % mais aussi limiter la formation de bulles au sein de ceux-ci pour permettre leur caractérisation thermomécanique. L'utilisation de prépolymères liquides formulés à partir de la diamine A4 et de l'EDC, qui seraient réticulés durant le procédé de mise en forme, pourrait être une solution afin de pallier ces difficultés.

Enfin, les teneurs en carbone renouvelable des différents PHUs synthétisés ont été discutées. Ces teneurs définissent le pourcentage de bioressources des polymères. Les PHUs thermoplastiques et thermodurcissables issus de l'EDC et de la Priamine 1075 sont considérés comme biosourcés à 95%, ce qui renforce leur intérêt pour de multiples applications. Au vu des résultats précédemment décrits et du domaine d'expertise du partenaire industriel associé à ce projet, les PHUs d'érythritol ont été utilisés pour améliorer la texturation de formulations cosmétiques. L'étude de PHUs potentiellement gélifiants d'huile cosmétique est ainsi discutée dans le chapitre suivant.

Annexe 3.1 : Caractérisation de l'oligomère EPHU(A4) terminé 'carbonate cyclique'

L'oligomères EPHU(A4) terminé 'carbonate cyclique' est obtenu en solvant (DMSO) à partir de l'EDC (1 éq, 1 mol.L⁻¹) et de la diamine A4 (1 éq.) à 25°C après une durée égale à 4h. L'oligomère a été précipité dans l'eau avant les différentes analyses, dont la TGA. Le spectres RMN ¹H et le chromatogramme (SEC DMF) confirme la formation d'un oligomère EPHU(A4) terminé 'carbonate cyclique' à la structure similaire aux prépolymères obtenus dans le chapitre 2.

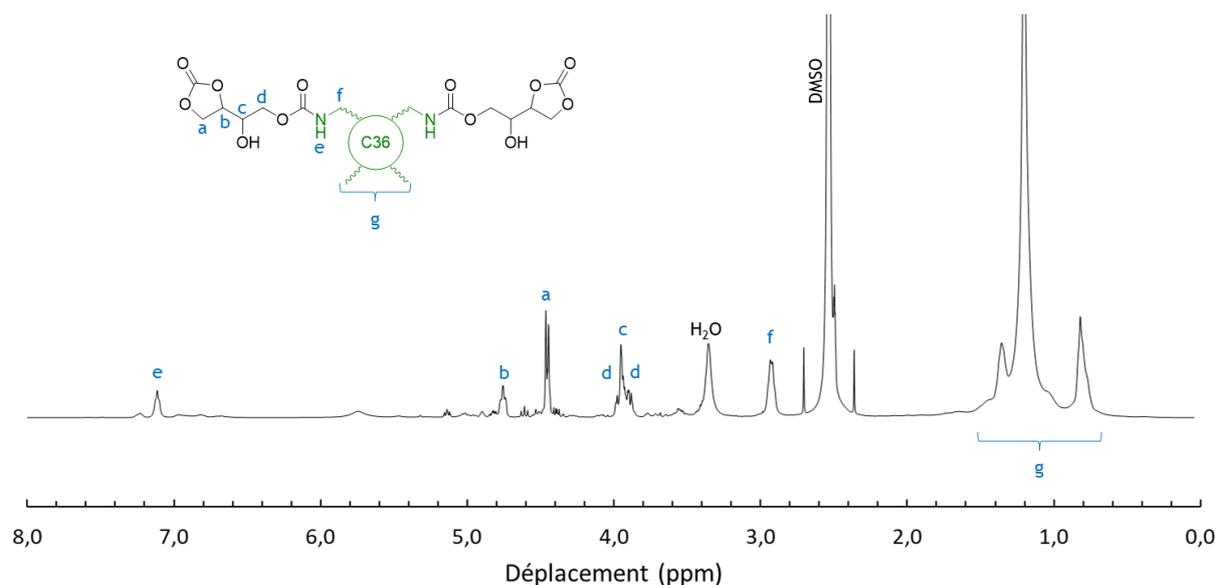


Figure A3.1.1 : Spectre RMN ¹H de l'oligomère EPHU(A4) terminé 'carbonate cyclique' (DMSO-d₆, 25°C, 400 MHz)

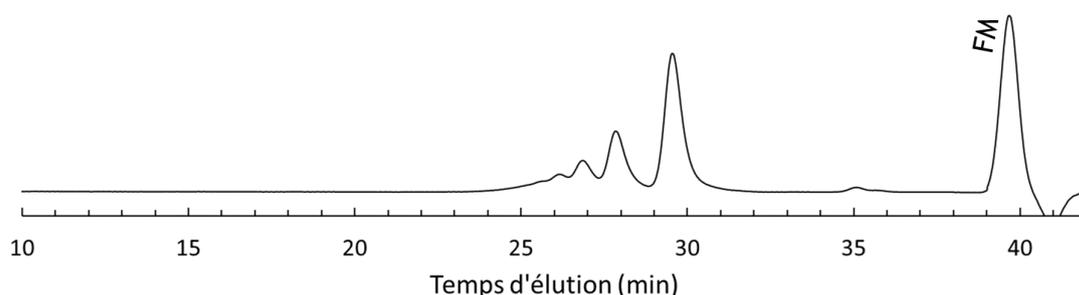


Figure A3.1.2 : Chromatogramme de l'oligomère EPHU(A4) terminé 'carbonate cyclique' (SEC DMF (+LiBr, marqueur (FM))

Annexe 3.2 : Thermogrammes de mélanges dicarbonate/A4 (Test 'Kissinger')

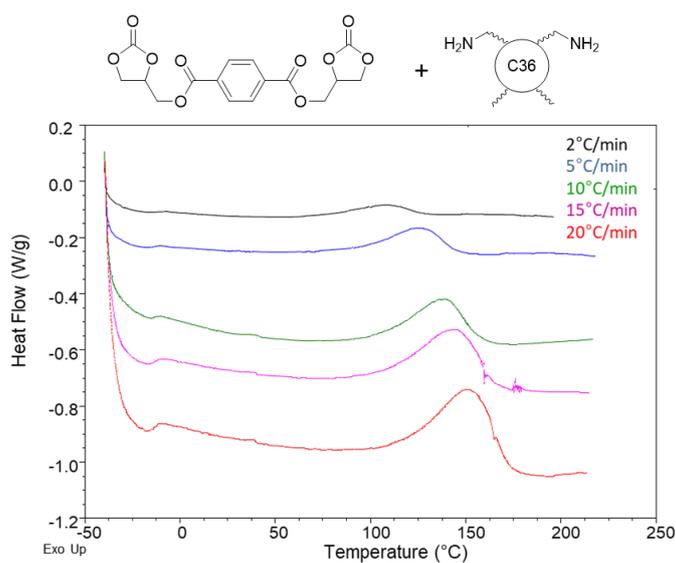


Figure A3.2.1 : Thermogrammes DSC obtenus pour la réaction entre de dicarbonate téréphtalate et la Priamine pour des rampes de températures allant de $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $+20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

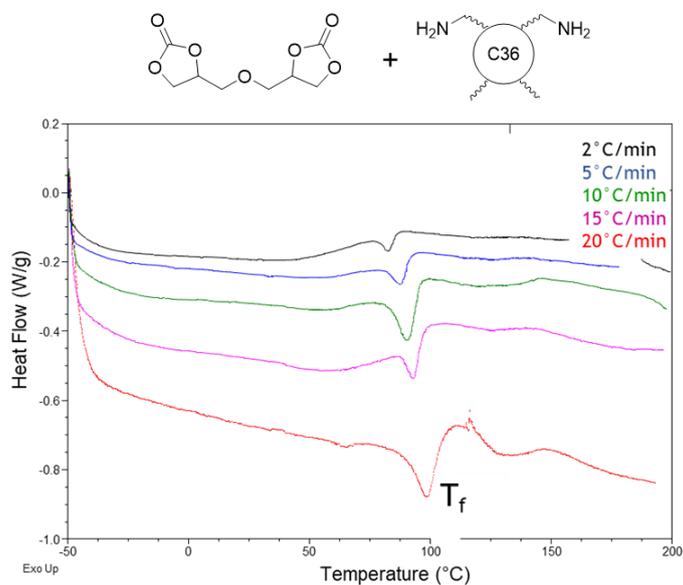


Figure A3.2.2 : Thermogrammes DSC obtenus pour la réaction entre de dicarbonate de diglycérol et la Priamine pour des rampes de températures allant de $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $+20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. la température de fusion, notée T_f , du dicarbonate de diglycérol est observable (pics endothermiques entre 75°C et 100°C)

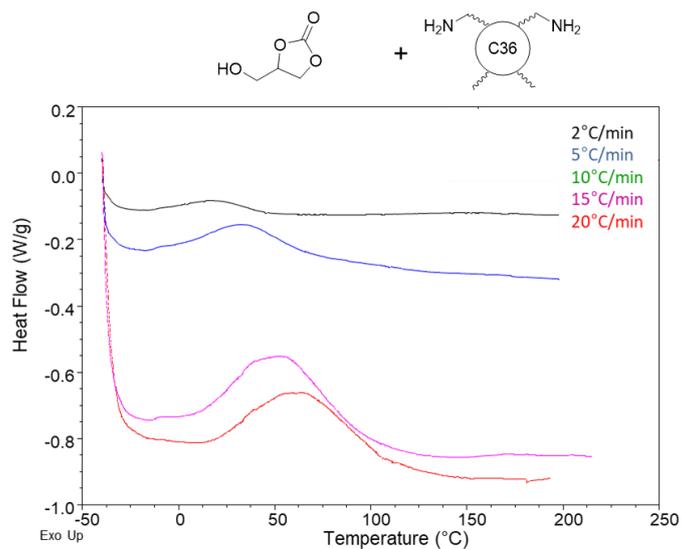


Figure A3.2.3 : Thermogrammes DSC obtenus pour la réaction entre de carbonate de glycérol et la Priamine pour des rampes de températures allant de $+2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $+20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Annexe 3.3 : Spectres RMN ^1H des EPHUs obtenus *via* $P_{\text{ext}}(1)$ et $P_{\text{sol}}(2)$.

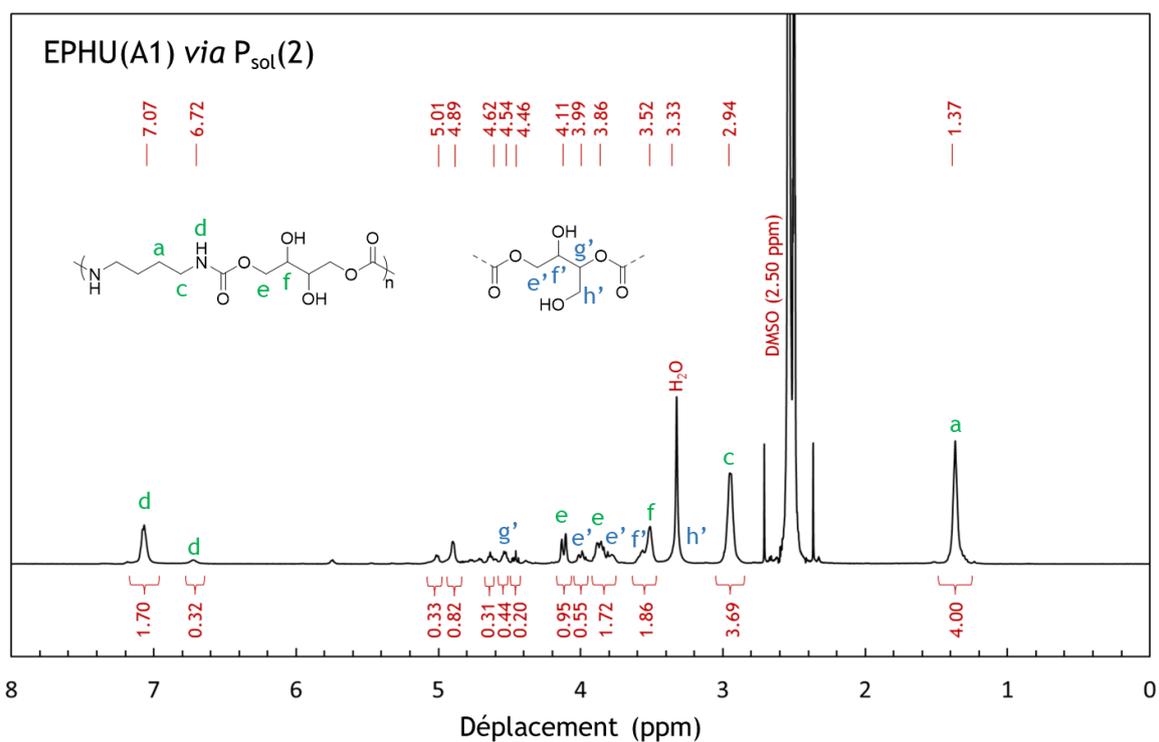


Figure A3.3.1 : Spectre RMN ^1H de l'EPHU(A1) issu de l'EDC et de la diamine A1 et obtenu par le procédé solvant $P_{\text{sol}}(2)$ (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

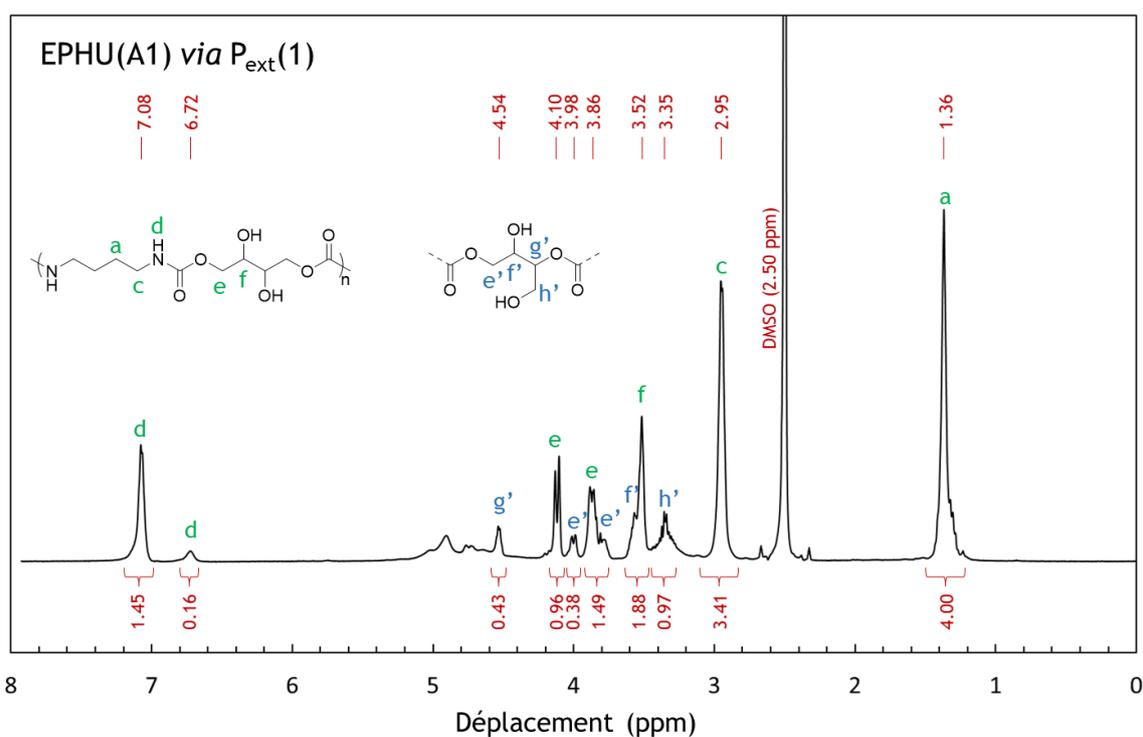


Figure A3.3.2 : Spectre RMN ^1H de l'EPHU(A1) issu de l'EDC et de la diamine A1 et obtenu par le procédé d'extrusion $P_{\text{ext}}(1)$ (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

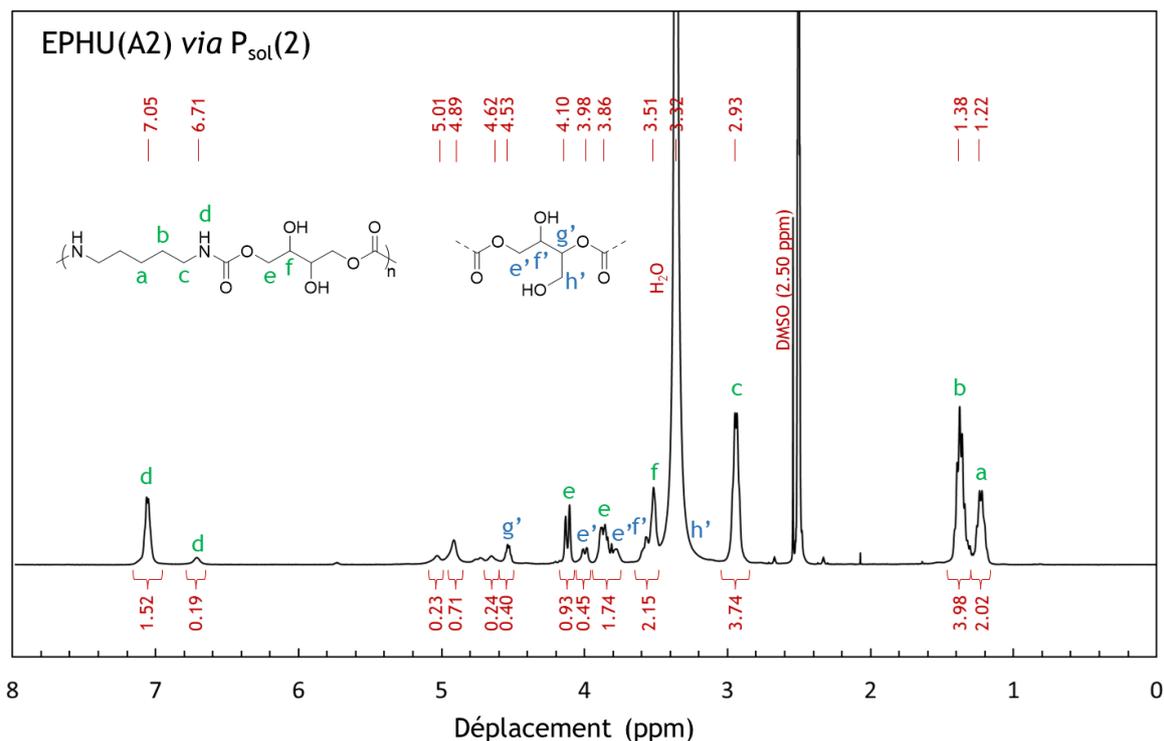


Figure A3.3.4 : Spectre RMN ¹H de l'EPHU(A2) issu de l'EDC et de la diamine A2 et obtenu par le procédé solvant P_{sol}(2) (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

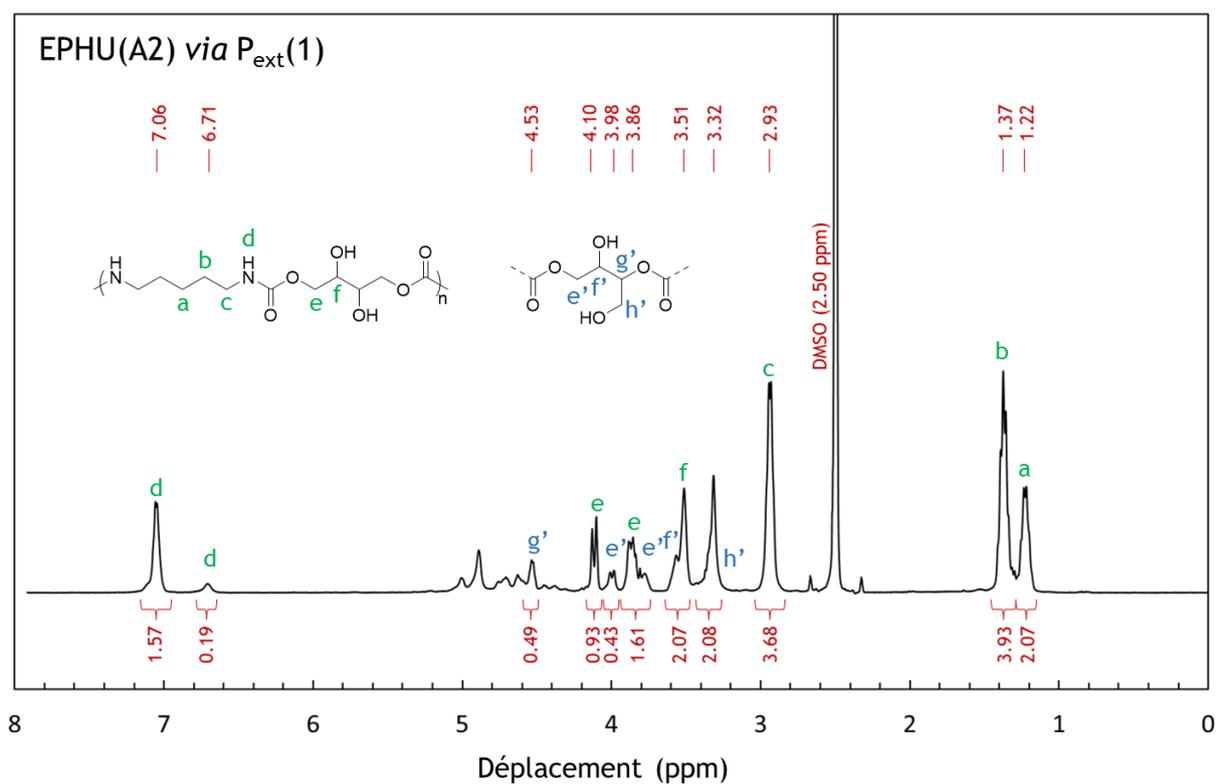


Figure A3.3.3 : Spectre RMN ¹H de l'EPHU(A2) issu de l'EDC et de la diamine A2 et obtenu par le procédé d'extrusion P_{ext}(1) (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

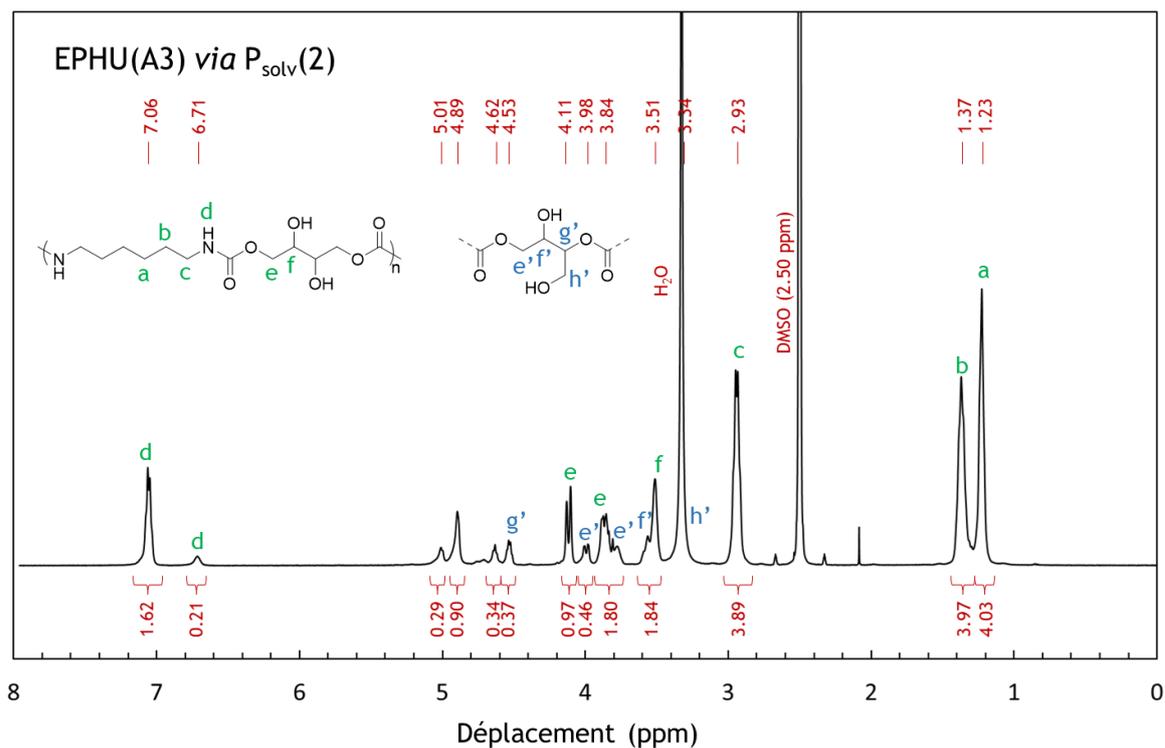


Figure A3.3.5 : Spectre RMN ¹H de l'EPHU(A3) issu de l'EDC et de la diamine A3 et obtenu par le procédé solvant P_{solv}(2) (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

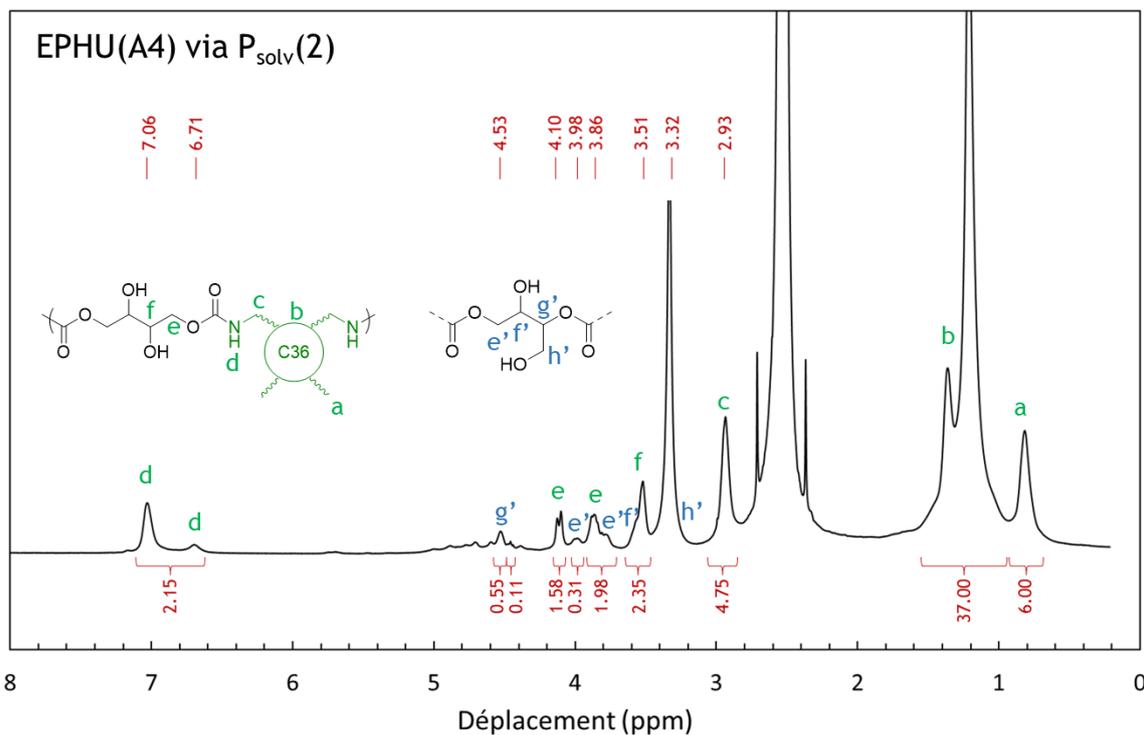


Figure A3.3.6 : Spectre RMN ¹H de l'EPHU(A4) issu de l'EDC et de la diamine A4 et obtenu par le procédé solvant P_{solv}(2) (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

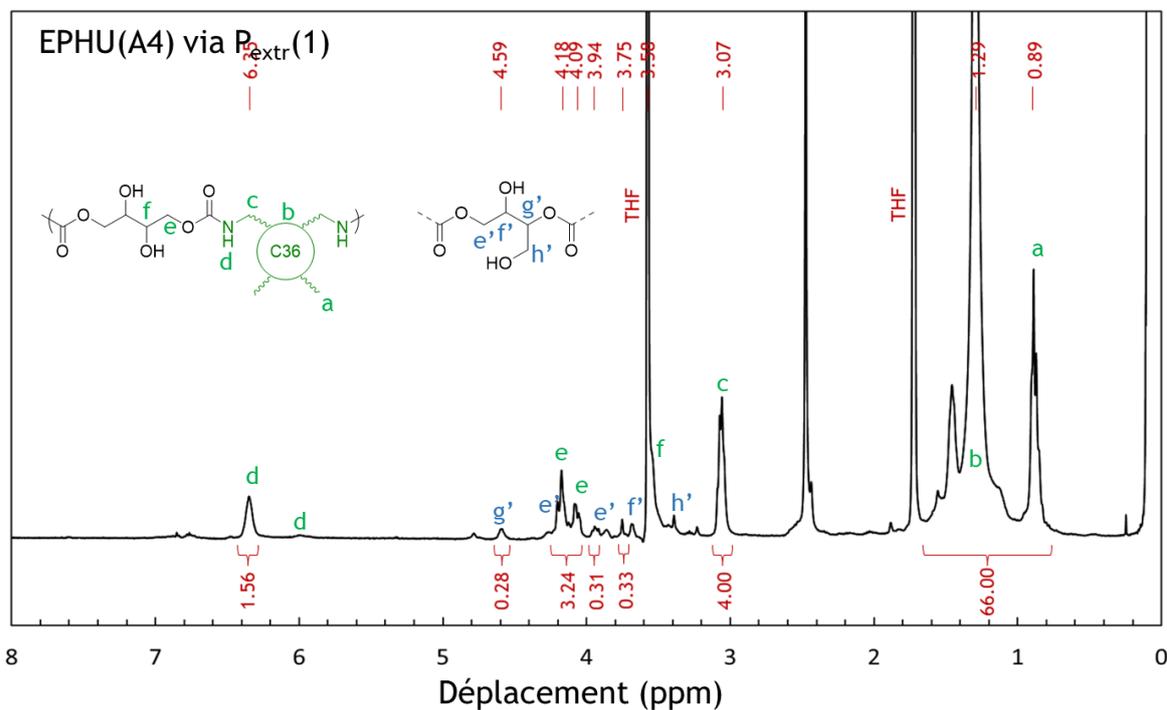


Figure A3.3.7 : Spectre RMN ^1H de l'EPHU(A4) issu de l'EDC et de la diamine A4 et obtenu par le procédé solvant P_{extr}(1) (DMSO-d₆, 400 MHz, 25°C).

Annexe 3.4 : Thermogrammes DSC des EPHUs et désorption d'eau.

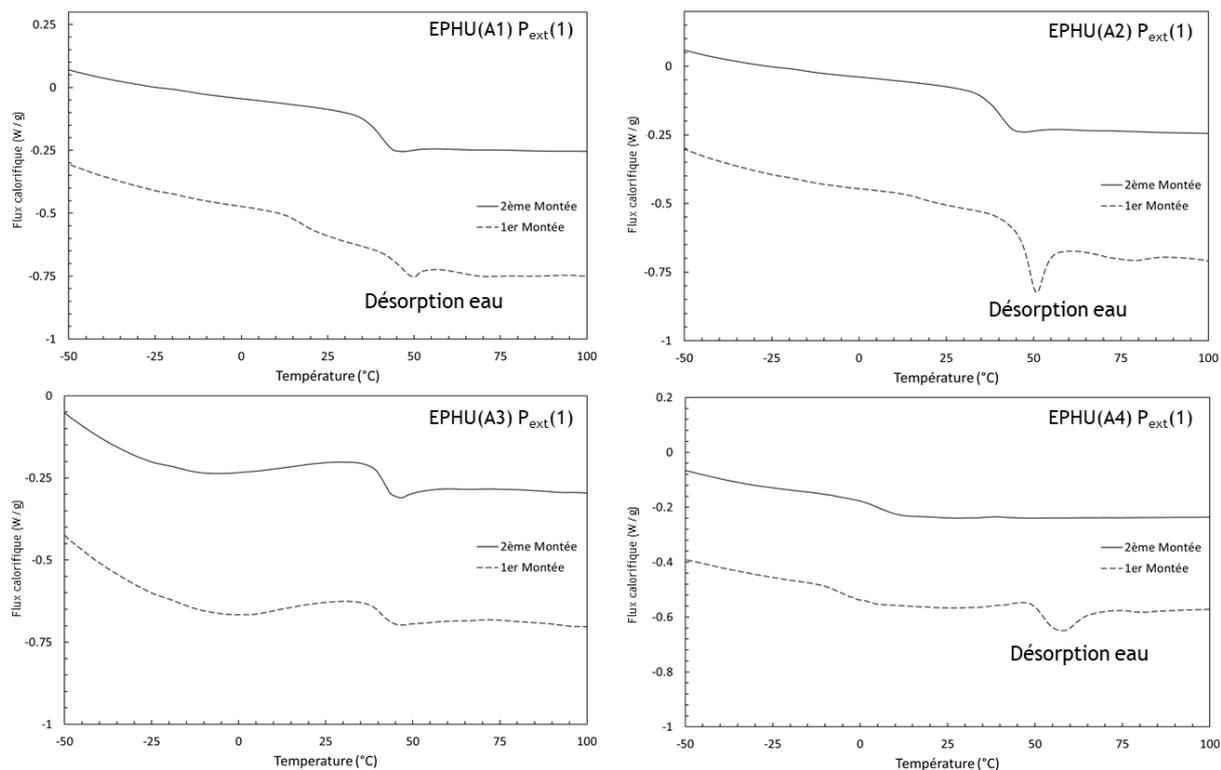


Figure A3.4.1 : Comparaison des thermogrammes DSC des différents polymères synthétisés par extrusion entre la première et la deuxième montée en température. (10°C.min⁻¹, échantillons stockés à atmosphère ambiante)

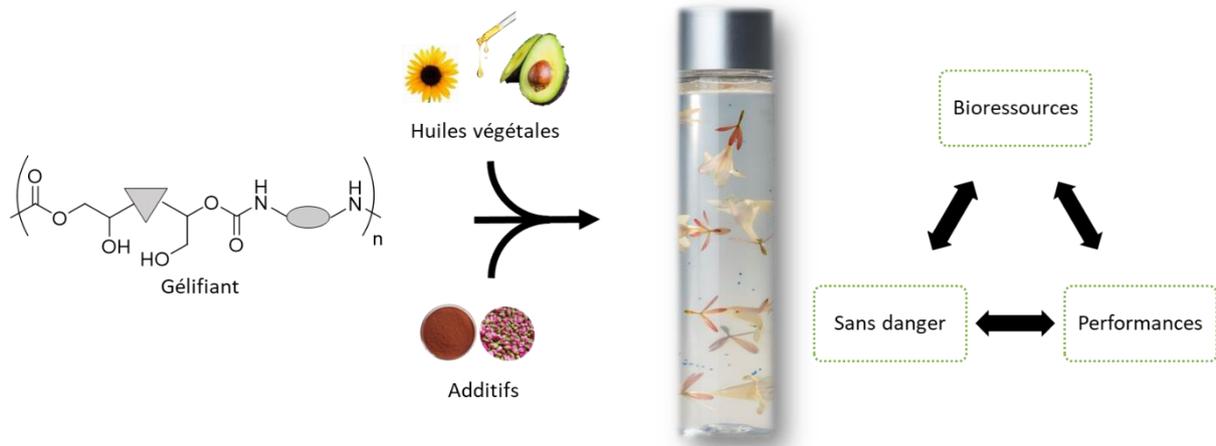
Références

- (1) Schmidt, S.; Gatti, F. J.; Luitz, M.; Ritter, B. S.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Erythritol Dicarboxylate as Intermediate for Solvent- and Isocyanate-Free Tailoring of Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules*. **2017**, *50* (6), 2296-2303.
- (2) Whelan, J. M.; Hill, M.; Sam, W. P. Multiple cyclic carbonate polymers from erythritol dicarbonate. **1960**, 2-4.
- (3) Li, L.; Zhao, B.; Wang, H.; Gao, Y.; Hu, J.; Zheng, S. Nanocomposites of polyhydroxyurethane with Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis, shape memory and reprocessing properties. *Compos. Sci. Technol.* **2021**, 215 (August), 109009.
- (4) Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Sustainable routes to polyurethane precursors. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1431-1455.
- (5) Kissinger, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1956**, N° 57, 217-221.
- (6) Kissinger, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **1957**, *29* (11), 1702-1706.
- (7) Vyazovkin, S. Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of. *Molecules* **2020**, *25* (12).
- (8) Fernández-Bertran, J. F. Mechanochemistry: An overview. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71* (4), 581-586.
- (9) Takacs, L. The historical development of mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (18), 7649-7659.
- (10) Evelina Colacino, Guido Ennas, Ivan Halasz, A. P. and A. S. *Mechanochemistry A Practical Introduction from Soft to Hard Materials*; Evelina Colacino, Guido Ennas, Ivan Halasz, A. P. and A. S., Éd.; De Gruyter STEM.
- (11) Magliozzi, F.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Benefit of the Reactive Extrusion in the Course of Polyhydroxyurethanes Synthesis by Aminolysis of Cyclic Carbonates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17282-17292.
- (12) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (6), 851-859.
- (13) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (21), 3678-3685.
- (14) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (23), 4091-4100.
- (15) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J. F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic medium. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89* (6), 1125-1133.
- (16) Fox, T. G.; Flory, P. J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21* (6), 581-591.
- (17) Monie, F.; Grignard, B.; Detrembleur, C. Divergent Aminolysis Approach for Constructing Recyclable Self-Blown Nonisocyanate Polyurethane Foams. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11*, 236-242.
- (18) Choong, P. Sen; Chong, N. X.; Wai Tam, E. K.; Seayad, A. M.; Seayad, J.; Jana, S. Biobased Nonisocyanate Polyurethanes as Recyclable and Intrinsic Self-Healing Coating with Triple Healing Sites. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10* (5), 635-641.
- (19) Schmidt, S.; Gatti, F. J.; Luitz, M.; Ritter, B. S.; Bruchmann, B.; Mülhaupt, R. Erythritol Dicarboxylate as

- Intermediate for Solvent- and Isocyanate-Free Tailoring of Bio-Based Polyhydroxyurethane Thermoplastics and Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2296-2303.
- (20) Magliozzi, F.; Scali, A.; Chollet, G.; Cramail, H.; Montarnal, D.; Grau, E. Hydrolyzable Biobased Polyhydroxyurethane Networks with Shape Memory Behavior at Body Temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (24), 9125-9135.
- (21) Ousaka, N.; Endo, T. One-Pot Nonisocyanate Synthesis of Sequence-Controlled Poly(hydroxy urethane)s from a Bis(six-membered cyclic carbonate) and Two Different Diamines. *Macromolecules* **2021**, *54* (5), 2059-2067.
- (22) Maisonneuve, L.; Wirotius, A. L.; Alfos, C.; Grau, E.; Cramail, H. Fatty acid-based (bis) 6-membered cyclic carbonates as efficient isocyanate free poly(hydroxyurethane) precursors. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (21), 6142-6147.
- (23) Lambeth, R. H.; Mathew, S. M.; Baranoski, M. H.; Housman, K. J.; Tran, B.; Oyler, J. M. Nonisocyanate polyurethanes from six-membered cyclic carbonates: Catalysis and side reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (45)
- (24) Magliozzi, F.; Scali, A.; Chollet, G.; Montarnal, D.; Grau, E.; Cramail, H. Hydrolysable bio-based polyhydroxyurethane networks with shape memory behavior at body temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**.
- (25) Goldstein, B. N.; Goryunov, A. N.; Gotlib, Y. Y.; Elyashevich, A. M.; Zubova, T. P.; Koltzov, A. I.; Nemirovskii, V. D.; Skorokhodov, S. S. Investigation of cooperative kinetics on reactions of functional groups on polymer chains. *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1971**, *9*, 769-777.
- (26) Dannecker, P.-K.; Meier, M. A. R. Facile and Sustainable Synthesis of erythritol bis(carbonate), a valuable monomer for non-isocyanate polyurethanes (NIPUs). *Nat. Sci. Reports* **2019**, *9*, 9858.
- (27) Fiorani, G.; Perosa, A.; Selva, M. Dimethyl carbonate: A versatile reagent for a sustainable valorization of renewables. *Green Chem.* **2018**, *20* (2), 288-322.

Chapitre 4

Poly(hydroxy-uréthane)s : étude exploratoire pour la gélification d'huiles végétales utilisées en cosmétique



Chapitre 4. Poly(hydroxy-uréthane)s : étude exploratoire pour la gélification d'huiles végétales utilisées en cosmétique

Introduction	190
1. Cosmétiques et gélification	191
1.1. Polymères et polyuréthanes dans les produits cosmétiques	191
1.1.1. Généralités sur les formulations cosmétiques.....	191
1.1.2. Généralités sur l'utilisation des polyuréthanes (PU)s dans le domaine des cosmétiques	193
1.2. Les gels	193
1.2.1. Définition d'un gel.....	193
1.2.2. Caractérisations des gels.....	195
1.2.3. Utilisation des paramètres d'Hansen pour la gélification.....	198
1.2.4. Corrélation entre morphologie et propriétés rhéologiques des gels.	200
1.3. Mécanismes de gélification illustrés par des polyuréthanes gélifiants	202
1.3.1. Gélifiants de faibles masses molaires (LMWGs)	202
1.3.2. Gélifiants polymères	206
2. Etude de dihydroxyuréthanes pour la gélification d'huiles végétales.	212
2.1. Description des huiles végétales et des solvants utilisés.....	212
2.1.1. Huiles végétales et HSPs.	212
2.1.2. Présentation des solvants utilisés pour la détermination des HSPs.....	215
2.2. Etude de la gélification des dihydroxyuréthanes par comparaison à des composés difonctionnels symétriques.....	217
2.2.1. Description des molécules synthétisées	217
2.2.2. Etude de la solubilité/gélification.	222
2.2.3. Caractérisation des gels de LMWGs symétriques dans le CCT	225
2.3. Etude de dihydroxyuréthanes pour la gélification des huiles végétales	231
2.3.1. Présentation des dihydroxyuréthanes symétriques synthétisés	232
2.3.2. Solubilité et gélification des dihydroxyuréthanes.....	234
2.3.3. Caractérisations du gel CCT/HU4.....	237
3. Etude de Poly(hydroxy-uréthane)s pour la gélification d'huile	239
3.1. Comportement de poly(hydroxy-uréthane)s issus de la Priamine 1075 dans les huiles végétales	240

3.1.1.	Synthèse des poly(hydroxy-uréthane)s	240
3.1.2.	Caractérisation des poly(hydroxy-uréthane)s.....	241
3.1.3.	Solubilité et paramètres de Hansen des poly(hydroxy-uréthane)s	243
3.1.4.	Caractérisation des mélanges huiles de ricin/poly(hydroxy-uréthane)s	245
3.2.	Couplage du poly(hydroxyuréthane) d'érythritol (PHU4) avec le PRICA.....	247
Conclusion		250
Annexe		252
Références		257

Introduction

Le milieu de la cosmétique est un secteur particulièrement concerné par la recherche d'alternatives biosourcées aux dérivés issus du pétrole. La mise au point de formulations pour la cosmétique utilisant des composés naturels peu modifiés chimiquement est un axe de développement fort de ce secteur économique afin de répondre aux exigences sociétales et environnementales. Les polymères entrent dans la composition de la plupart des formulations cosmétiques pour diverses applications recouvrant les produits de soins pour la peau, les maquillages, les produits coiffants, etc. En raison de leur structure chimique et de leur capacité à apporter de la structuration tant à l'état solide qu'en solution, les polyuréthanes PUs sont utilisés en cosmétique comme agents filmogènes pour les vernis à ongles et les mascaras¹⁻³ ou encore comme agents rhéoépaississants ou gélifiants.⁴⁻⁶ Dans le cadre de ce sujet de thèse, les poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) pourraient en particulier représenter une alternative originale et « plus verte » aux PUs comme gélifiants des huiles végétales, utilisées dans les formulations cosmétiques. Les interactions que peuvent générer les fonctions hydroxyle le long du squelette en complément de celles générées par les liaisons uréthane en font de bons candidats potentiels pour induire une structuration du milieu et permettre la gélification des huiles végétales.^{7,8}

A notre connaissance, les propriétés gélifiantes des hydroxyuréthanes dans les phases grasses n'ont jamais étudiées. Après une étude bibliographique concernant les caractéristiques des gels et en particulier des polyuréthanes gélifiants, l'étude ci-après se divise en deux parties avec pour objectif d'appréhender les mécanismes de gélification induits par les fonctions hydroxyuréthane. Dans une première partie, les propriétés gélifiantes dans les huiles végétales de dihydroxyuréthanes symétriques bien définis sont étudiées et comparées à celles de composés diester, diamide et diuréthane similaires. Dans une seconde partie, des poly(hydroxy-uréthane)s ont été synthétisés et leur capacité à gélifier les huiles végétales a été évaluée.

1. Cosmétiques et gélification

1.1. Polymères et polyuréthanes dans les produits cosmétiques

Les produits cosmétiques sont utilisés par l'Homme depuis des millénaires. A titre d'exemple, ils étaient employés par les Egyptiens comme maquillage pour protéger leurs yeux de la chaleur et des poussières, en plus d'une protection spirituelle contre les forces du mal.⁹ Historiquement utilisés comme camouflage, déguisement et soin de la peau, les produits cosmétiques conservent leur rôle social définissant l'appartenance de leurs utilisateurs.^{9,10} De nos jours, les produits cosmétiques sont définis par l'Article 2 du règlement cosmétique¹¹ au niveau européen et par le code de la santé publique en France (article L.511-1). Il s'agit de « substances ou de mélanges destinés à être mis en contact avec les parties superficielles du corps humain [...] ou avec les dents et les muqueuses buccales, en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles ». Les formulations des produits cosmétiques varient suivant leurs applications, mais quatre grandes familles composent généralement la majorité de ceux-ci : les phases aqueuses, les phases grasses, les principes actifs (solides ou liquides) et les texturants. Cette dernière famille comprend l'ensemble des polymères, apportant des propriétés structurantes aux produits cosmétiques.³

1.1.1. Généralités sur les formulations cosmétiques

La demande de produits cosmétiques sophistiqués avait déjà fait son apparition avant la Seconde Guerre mondiale avec le développement de pigments synthétiques. Ceux-ci étaient notamment utilisés pour des rouges à lèvres et des vernis à ongles.¹⁰ Toutefois, c'est après la Seconde Guerre mondiale que l'utilisation de polymères dans les produits cosmétiques a connu un important essor avec l'amélioration des conditions de vie et le boom économique des pays occidentaux.¹ Leur rôle principal est d'améliorer l'expérience des utilisateurs en assurant notamment un certain confort sensoriel.¹² Les polymères se sont révélés particulièrement intéressants pour améliorer les propriétés chimiques, thermiques et mécaniques des formulations cosmétiques avant et pendant leur utilisation, et permettent¹ :

- la meilleure texture des cosmétiques *via* l'utilisation de polymères pouvant modifier le comportement rhéologique des formulations (gel douche, dentifrice).
- la tenue des formulations dans le temps *via* leurs propriétés filmogènes et de résistance à l'eau (gel coiffant, crème solaire, maquillage).
- la stabilité des émulsions (crèmes de soin) et des dispersions (crèmes solaires, fonds de teint).
- l'hydratation de la peau (émollients).

Les produits cosmétiques sont en contact permanent avec leurs utilisateurs. Ils peuvent interférer avec la peau, les muqueuses ou encore être ingérés. Ils sont donc soumis à un certain nombre de réglementations européennes afin de s'assurer de leur innocuité.¹¹ De plus, au vu des changements s'opérant dans le domaine de la chimie, des pratiques moins toxiques, moins polluantes et plus respectueuses de l'environnement se doivent d'être développées.¹³ Dans cet objectif, l'agence Européenne de la chimie (ECHA) a publié une proposition de loi, qui devrait entrer en vigueur en 2022, visant à réduire l'utilisation intentionnelle de microplastiques, et notamment dans les produits cosmétiques.¹⁴ Les *microplastiques* sont définis par l'ECHA comme étant des particules de polymères, synthétiques et non biodégradables, dont la taille est inférieure à 5 mm dans toutes les dimensions spatiales. Parmi ces microplastiques, les polymères filmogènes sont une exception puisqu'ils sont tolérés, et même couramment utilisés dans le domaine de la cosmétique. Dans cette définition, les gélifiants peuvent aussi être considérés comme des microplastiques. La tolérance concernant leur usage n'est pas claire et le développement de gélifiants biodégradables permettrait de s'affranchir de cette contrainte. Bien que les PHUs représentent une alternative biosourcée à l'usage des PUs, à notre connaissance, leur biodégradabilité n'a jamais été étudiée. Lors du développement d'un PHU gélifiant, sa biodégradabilité devra donc être étudiée avant son utilisation dans des produits cosmétiques. Elle n'a cependant pas été prise en compte lors de cette étude préliminaire concernant le développement de PHUs gélifiants d'huiles végétales utilisées dans les formulations cosmétiques, l'objectif étant principalement la synthèse de tels gélifiants.

Le monde de la cosmétique se mobilise également en amont pour changer les pratiques. Le référentiel COSMOS a été rédigé et mis en place afin de certifier les produits cosmétiques naturels et biologiques.¹⁵ Ces produits doivent :

- « *promouvoir l'utilisation de produits issus de l'agriculture biologique et respecter la biodiversité.*
- *utiliser de façon responsable les ressources naturelles et respecter l'environnement*
- *utiliser des procédés de transformation et de fabrication propres et respectueux de la santé humaine et de l'environnement*
- *intégrer et développer le concept de "chimie verte". »*

Les constituants des produits cosmétiques, dont font partie les polymères, doivent donc répondre à des problématiques techniques et réglementaires importantes. Le développement de PHUs pour des applications cosmétiques, en remplacement des polyuréthanes classiques, entre dans ce cadre.

1.1.2. Généralités sur l'utilisation des polyuréthanes (PU)s dans le domaine des cosmétiques

Plusieurs milliers de PUs sont commercialisés, d'après la base de données européenne des ingrédients cosmétiques (CosIng), et entrent donc dans la composition de formulations cosmétiques. Un nombre conséquent de brevets référencent la synthèse ou l'usage des PUs.^{4,6,16-30} L'utilisation principale des PUs fait le plus souvent appel à leur caractère filmogène permettant l'accès à des films qui ne craquèlent pas et dont la brillance est limitée, afin de conférer un aspect « peau jeune » à l'utilisateur.¹⁻³ Véhiculés dans des milieux organiques plutôt hydrophobes, les PUs entrent ainsi dans la composition de nombreuses formulations cosmétiques comme pour le traitement des cheveux,^{23,24} les produits coiffants²⁵ ou les vernis à ongles.²⁶⁻²⁹ En phase aqueuse, ils sont utilisés dans l'élaboration des mascaras,³¹ des produits de soin pour la peau^{4,6,16-19,30} ou dans la formulation de produits coiffants¹⁹⁻²¹. Enfin, ils peuvent également être utilisés comme agents stabilisant et dispersants pour certaines formulations cosmétiques comme les exfoliants, les produits nacrés, etc.²²

De façon générale, les PUs permettent un contrôle de la morphologie des formulations. A l'état solide, leur nano-structuration se traduit par la présence, à température ambiante, de domaines rigides et souples.^{3,32} Les zones rigides riches en segments uréthane confèrent les propriétés rhéologiques au matériau final grâce aux interactions générées par les liaisons uréthane. Les zones souples, constituées généralement de polyéthers ou de polyesters, participent à la compatibilité/solubilité des chaînes de PU avec le milieu. La naturalité et la biodégradabilité de ces PUs sont grandement dépendantes de ces précurseurs polyols de type polyéther ou polyester.¹³ Les PHUs biosourcés ont été envisagés comme substituts aux PUs afin de conserver les avantages de ces derniers en limitant les problématiques liées à l'utilisation d'isocyanates. Parmi l'ensemble des applications liées aux cosmétiques, le développement de PHUs gélifiants d'huiles cosmétiques a été ciblé. Le phénomène de gélification est un procédé complexe, dont nous rappelons ci-après les principes.

1.2. Les gels

1.2.1. Définition d'un gel

Les gels se rencontrent dans de nombreux domaines de la vie quotidienne, comme celui de la santé,³³⁻⁴¹ de l'agroalimentaire⁴² ou de la cosmétique³⁰. A titre d'exemples, on peut citer comme gélifiants, la gélatine, l'agarose, le carraghénane ou l'agar-agar.⁴³ Cependant, et malgré le grand nombre de références dans la littérature, la définition d'un gel est difficile.⁴⁴⁻⁵⁰ En effet, ce terme peut se référer à divers matériaux comme les hydrogels, les oléogels, les aérogels ou les xérogels. Ces matériaux sont pourtant différents, tant par leur nature que par leurs propriétés.

La définition du mot « gel » a fait l'objet d'une évolution au cours du temps. Depuis plus de 100 ans, les scientifiques essaient de définir et de caractériser les gels pour aboutir à un consensus. Ainsi, il ressort de l'analyse de D. Jordan Lloyd dans « *The Problem of Gel Structure* »⁵¹ de 1926 que : « *seulement une règle semble tenir pour tous les gels, et il s'agit du fait qu'ils doivent être constitués de deux composés, un qui est liquide à la température considérée, et l'autre qui, étant l'agent de gélification, souvent nommé gélifiant, est solide. Le gel lui-même a les propriétés mécaniques d'un solide, c'est-à-dire qu'il peut maintenir sa forme sous la contrainte engendrée par son propre poids, mais également sous n'importe quelles contraintes* ». Lloyd ajoute que « *il n'y a pas besoin d'assumer que tous les gels ont la même architecture moléculaire. Il y a un petit doute, cependant, qu'ils possèdent tous une phase solide.* » Ainsi, les xérogels et les aérogels, composés en majorité de solide, ne seront pas considérés dans cette étude puisqu'ils ne répondent pas à dans cette définition.⁵²

En 1949, de Jong⁵³ complète cette définition en mentionnant le fait qu'un gel est un système colloïdal de matière solide, au sein duquel les particules colloïdales constituent, d'une certaine manière, une structure cohérente, pouvant être interpénétrée par un système - usuellement un liquide - constitué de plus petites particules que les particules colloïdales. Il s'agit d'une première définition caractérisant les gels à l'échelle moléculaire.

Ces définitions, bien que générales, ne caractérisent pas les propriétés physiques des gels. En 1993, Almdal *et al*⁵⁴ ont proposé une définition plus large, basée sur les propriétés rhéologiques des gels. Les auteurs s'accordent à dire qu'un gel est un matériau mou, solide ou d'apparence solide, constitué de liquide en majorité. Ils précisent que le module élastique G' doit exhiber un plateau prononcé, sur un laps de temps de l'ordre de la seconde, et un module visqueux G'' , considérablement plus petit que le module élastique G' sur la plage d'existence du plateau de ce dernier.

Cette définition est rejointe par celle de Michon *et al.*⁴² D'après eux, un gel se définit dans un premier temps par la nature de son comportement physique macroscopique. Il s'agit d'un solide élastique (viscoélastique) de faible module (quelques centaines de Pa). Les gels sont donc plus ou moins déformables et fragiles. A partir d'une certaine contrainte seuil, ils peuvent se rompre grossièrement ou s'écouler avec fluidité en fonction de leur rigidité et de leur nature. Un gel se caractérise finalement à l'échelle microscopique comme un réseau tridimensionnel retenant une grande quantité de solvant (plus de 95 %).

Michon *et al*⁴² définissent également trois types de gels. Les deux premiers se forment sans liaisons covalentes entre les molécules de gélifiant. Il s'agit des gels de polymères à chaînes étendues et des gels particuliers. Les gels à réseaux réticulés par des liaisons covalentes constituent le dernier type de gel. Flory⁵⁵ dénombre quatre catégories de gels (Figure 4.1) :

- 1) les structures lamellaires bien définies, incluant les gels présentant des mésophases.
- 2) les réseaux polymères covalents, complètement désordonnés.
- 3) les réseaux polymères formés par agrégations physiques, à la fois désordonnés et comportant localement des régions ordonnées.
- 4) les structures particulières et désordonnées.

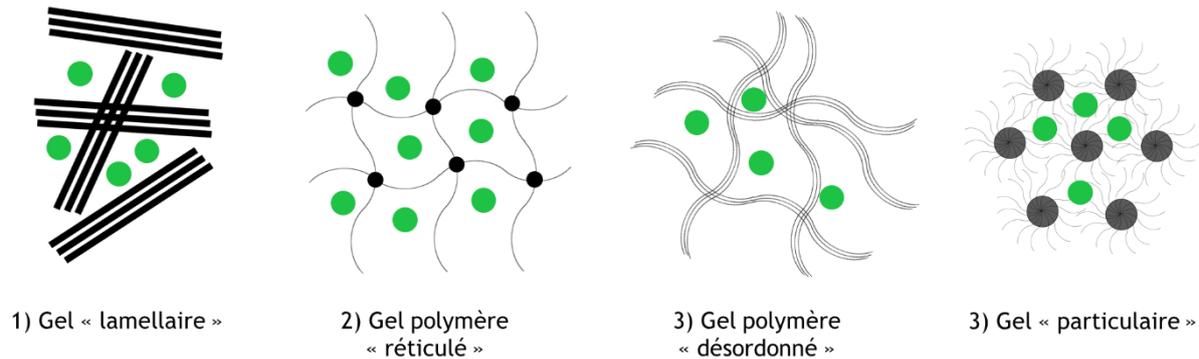


Figure 4.1 : Représentations schématiques de la structure des gels, selon la classification de Flory.⁵⁵ Les points verts représentent le solvant.

Les gels formés par un réseau polymère covalent constituent une classe de matériaux à part dans la famille des gels. Ils ne seront pas considérés dans la suite de ce chapitre car leur structure est irréversible, contrairement aux autres gels. Ces derniers peuvent changer d'état entre liquide et solide grâce à un stimuli externe, comme la température ou le pH.⁵⁵

1.2.2. Caractérisation des gels

La caractérisation des gels constitue une des nombreuses difficultés liées à l'étude des gels. Ces derniers sont constitués en majorité de liquide (> 95 %) et sont dans un état métastable. Un traitement thermique ou le retrait du solvant peut entraîner des modifications de la structure des gels avant ou pendant leur caractérisation.⁵⁶⁻⁶¹ Les techniques de caractérisation se divisent toutefois en deux catégories : l'observation de la structure microscopique et nanoscopique des gels et la détermination de leurs propriétés rhéologiques.

L'inspection visuelle, se situant entre ces deux catégories, est la méthode la plus simple et la plus couramment utilisée pour attester de l'obtention ou non d'un gel.^{50,62} Après les deux étapes successives, de solubilisation puis gélification des échantillons, le récipient contenant le liquide à gélifier et le gélifiant est retourné. Si le contenu du récipient ne s'écoule pas ou ne s'écroule pas sous son propre poids alors il peut être considéré comme étant un gel (flacon de la Figure 4.2). Cette

méthode reste qualitative et non quantitative, mais elle permet d'appréhender très rapidement le pouvoir gélifiant ou non d'un composé dans un solvant défini.

Parmi les techniques de caractérisation de la structure des gels, on peut citer les techniques de microscopie suivantes :

- La microscopie optique qui permet d'observer directement les gels, sans modification ou préparation préalable.^{59,63-69} Cette technique est cependant réservée à l'observation de structures micrométriques (Figure 4.2).
- La microscopie à force atomique (AFM) également utilisée sans retrait de la phase liquide.^{44,46,61,65} Seule la surface des échantillons est caractérisée dans ce cas or la morphologie peut être différente au cœur du gel.⁵⁰ Cette technique doit donc être couplée à d'autres techniques d'analyse.
- Les microscopies à balayage (MEB) ou à transmission électronique (TEM) permettant aussi d'observer la structure des gels.^{7,70-74} Ces techniques de microscopie peuvent nécessiter le retrait de la phase liquide des échantillons, ce qui peut entraîner une modification de la morphologie des gels.^{50,75} La structure du gélifiant « sec » peut diverger de la structure réelle au sein des gels. Des techniques de cryo-MEB et cryo-TEM ont été développées afin de permettre l'observation d'échantillons en phase liquide. Ces techniques permettent ainsi la visualisation réelle des échantillons.⁵⁰

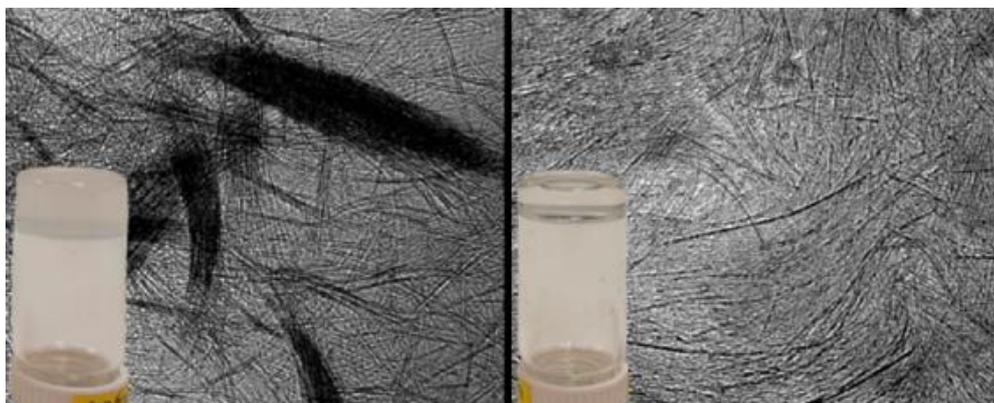


Figure 4.2 : Inspections visuelles et par microscopie optique de gels de 1,3:2,4-Dibenzylidene Sorbitol (DBS) dans le tétradécane (gel opaque à gauche) et dans le 1,2-propanediol (gel translucide à droite), adaptées de Lan et al.¹⁶⁹

La diffraction des rayons X (DRX), notamment aux petits angles (SAXS), permet la caractérisation des gels sans entraîner leur modification.^{38,76-80} Les dimensions caractéristiques de la structure des gels sont déterminées, comme la largeur des empilements ou l'espace inter-particulaire par exemple.

La RMN à l'état solide peut également être utilisée pour déterminer les modes d'empilement des gélifiants.^{50,81–85} La nécessité de l'utilisation de solvants deutérés limite l'usage de cette caractérisation. Ces solvants nécessaires à la caractérisation ne sont généralement pas ceux utilisés pour former les gels et les morphologies obtenues peuvent s'avérer différentes.

La rhéologie est l'une des techniques de caractérisation les plus utilisées pour l'étude des gels car elle donne accès à leurs propriétés viscoélastiques.^{73,74,76,86–94,94–107} Sous une contrainte dynamique, la résistance à l'écoulement des gels est mesurée pour déterminer le module complexe (G^*), le module élastique (G') et le module visqueux (G''), par exemple. Une valeur de G' plus grande que celle de G'' est une caractéristique d'un gel (Figure 4.3). Ces paramètres peuvent varier suivant la contrainte et la fréquence appliquées, la température, le temps ou la concentration en gélifiant. Les propriétés viscoélastiques des gels sont ainsi caractérisables sur une large plage d'utilisation.

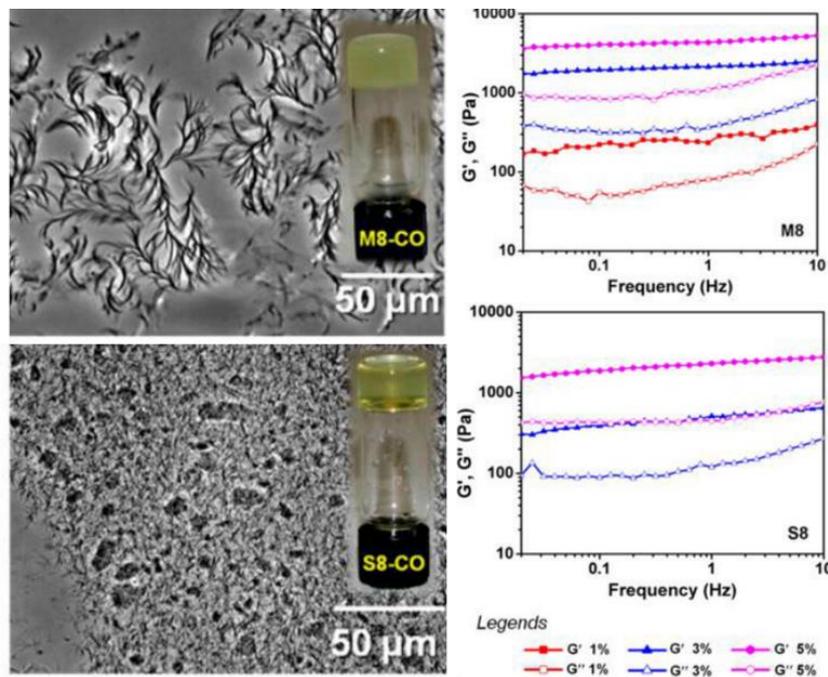


Figure 4.3 : Photographies et clichés de microscopie optique de gels issus de dioctanoate de mannitol (M8) et de dioctanoate de sorbitol (S8) dans l'huile de colza (CO). Modules élastiques (G') et visqueux (G'') des gels M8-CO (haut) et S8-CO (bas) à différentes concentrations en M8 ou S8, adaptés de Jadhav et al.¹⁷⁰

Les techniques de caractérisation des gels sont diversifiées. Malgré les techniques de microscopie et de rhéologie permettant de caractériser la plupart des gels, la compréhension du phénomène de gélification reste délicate car cette dernière dépend de nombreux paramètres. Van Esch¹⁰⁸ affirme qu'il est notamment possible de trouver un solvant pouvant être gélifié par n'importe quel composé, sans qu'aucun lien apparent ne puisse être établie, ajoutant un flou sur la science des gels.

De nombreuses équipes de recherches ont cherché à rationaliser les phénomènes de gélification pour un solvant donné. Comme il a été vu, un gel est un état métastable d'une solution dont il est difficile de prévoir la formation. Un équilibre est nécessaire entre la compatibilité et l'incompatibilité d'un solvant et d'un gélifiant. Si l'on peut *a priori* trouver un solvant capable d'être gélifié par n'importe quel composé ou polymère, il est plus difficile de synthétiser spécifiquement et intentionnellement un composé ou un polymère pour gélifier un solvant défini préalablement. Deux stratégies peuvent néanmoins être utilisées.⁴⁸ La première consiste à sélectionner un gélifiant bien connu et de le modifier de différentes manières afin d'obtenir une compatibilité avec le solvant à gélifier. La deuxième consiste à dériver une molécule ou un groupe fonctionnel insoluble ou faiblement soluble dans le solvant à gélifier afin d'augmenter sa solubilité par greffage de groupements compatibles avec le solvant. Cette stratégie nécessite donc de connaître les propriétés du solvant à gélifier et celle du potentiel gélifiant. Pour cela, un outil faisant appel aux paramètres de Hansen a été utilisé par différentes équipes et s'est révélé bien adapté à l'étude des gélifiants.^{75,109-119}

1.2.3. Utilisation des paramètres d'Hansen pour la gélification

Les paramètres de solubilité de Hansen (HSPs)^{111,120} permettent de prédire la solubilité de composés dans un solvant donné. Ces paramètres intègrent trois composantes qui sont l'énergie de dispersion entre les molécules, notée δ_d , l'énergie issue des forces dipolaires intermoléculaires, notée δ_p et l'énergie liée aux liaisons hydrogène entre molécules, notée δ_h . Ces trois composantes permettent de construire un espace tridimensionnel dans lequel une sphère de solubilité (S_s) peut être tracée. Cette sphère, caractéristique d'un composé, est définie par les HSPs et par un rayon de solubilité R_s . Les solvants, possédant des HSPs internes à la sphère précédemment définie, sont considérés comme de bons solvants du composé. La distance R_a entre les paramètres de Hansen de deux composés peut être évaluée grâce à l'équation ci-après :

$$R_a = \sqrt{(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2}$$

Le rapport entre R_a et R_s , noté RED, permet de connaître la position du composé étudié par rapport à la sphère de solubilité du deuxième composé :

$$RED = R_a/R_s$$

Si ce rapport est inférieur à 1, les HSPs du premier composé sont compris dans la sphère du deuxième ; s'il est supérieur 1 alors ils sont à l'extérieur de cette même sphère.

La théorie liée au paramètre de Hansen peut être adaptée à l'étude de la gélification. Des équipes ont défini des paramètres de gélification (HGP) pour des gélifiants et des sphères de gélifications (S_g)

associées à partir d'un rayon de gélification R_g (Figure 4.4).^{75,109-119} Les HSPs des solvants pouvant être gélifiés par le gélifiant se trouvent au cœur de la sphère de gélification S_g . Les HSPs des solvants pour lesquelles une précipitation du 'gélifiant' est observée sont situés à l'extérieur de S_g . Les gélifiants peuvent également être solubles dans certains solvants sans pour autant entraîner la gélification de ce solvant. Il est ainsi possible de déterminer des HSPs et une sphère de solubilité (S_s) pour ce gélifiant, en parallèle des HSPs et de la sphère de gélification S_g . S_s est comprise dans S_g dans la majorité des cas.

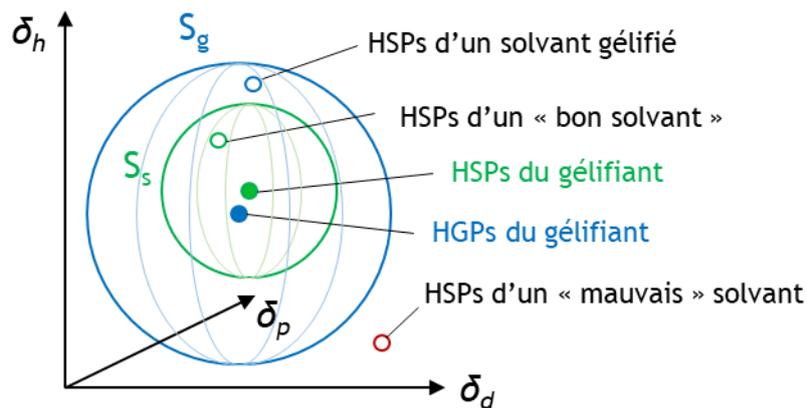


Figure 4.4 : HSPs et des HSPs d'un gélifiant imaginaire représentés dans l'espace de Hansen ainsi que la représentation de la sphère de gélification S_g de rayon R_g et de la sphère de solubilité S_s de rayon R_s associées.

Quelques précisions sont néanmoins nécessaires sur cette méthodologie empirique. Il n'existe aucune démonstration prouvant que les domaines de gélification soient sphériques dans l'espace de Hansen. Il s'agit d'une approximation communément utilisée par les auteurs. Les HSPs et HSPs peuvent également être différents. En d'autres termes, S_g et S_s ne sont pas nécessairement concentriques. Malgré quelques limitations de cette méthode empirique, la grande force de cette dernière est de permettre la prédiction de la gélification ou non d'un solvant par un gélifiant donné dont les HSPs, HSPs, S_g et S_s sont connus. Cette méthode a en effet démontré des résultats significatifs.¹¹⁸ En résumé, si un solvant a des HSPs comprises dans la sphère de gélification d'un gélifiant, il y a une forte probabilité que ce gélifiant entraîne la gélification de ce solvant. Bien que la gélification soit globalement encore peu comprise, les paramètres d'Hansen permettent d'apprécier la gélification des solvants par un gélifiant.

Certains auteurs ont développé cette méthodologie en définissant plusieurs sphères de gélification. Diehn *et al*¹¹⁹ ont pu corrélérer la vitesse de gélification d'un solvant en fonction de l'écart de leurs HSPs par rapport à celles du gélifiants (Figure 4.5). Pour se faire, les auteurs ont considéré les différentes sphères de solubilité et de gélification comme concentriques. Ils ont démontré qu'une première

sphère de gélification *lente* (S_{SG}) peut être définie pour les solvants étant gélifiés lentement dans le temps par le gélifiant. De même, une deuxième sphère de gélification *rapide* S_{IG} peut être définie pour les solvants gélifiés instantanément lors de l'ajout du gélifiant. Le rayon de la sphère de gélification rapide R_{IG} est ainsi supérieur à celui de la sphère de gélification lente R_{SG} qui est, lui-même, supérieur à celui de la sphère de solubilité R_S . Pour les gels obtenus, les auteurs affirment enfin que la distance entre les HSPs du gélifiant et celles des solvants est corrélée aux paramètres rhéologiques des gels comme le module élastique G' . En résumé, une tendance se dégage : plus la distance entre les HSPs est élevée et plus le module élastiques G' est élevée. Cette relation entre l'affinité solvant/gélifiant et propriétés rhéologiques a été développée plus en détail par d'autres auteurs détaillés par la suite.

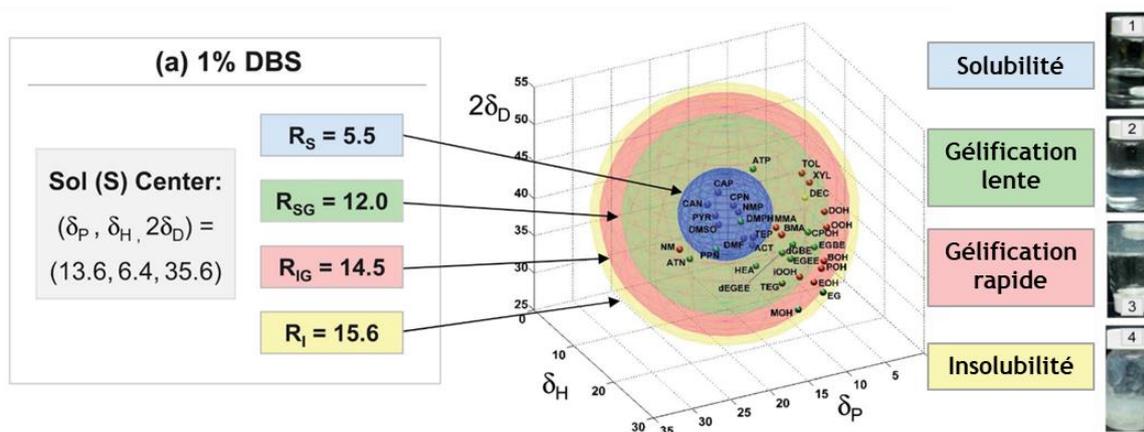


Figure 4.5 : Définition des sphères de solubilité (bleu), de gélification (lent en vert, rapide en rouge) et de précipitation (jaune) du DBS, adaptée de Diehn *et al.*¹¹⁹

1.2.4. Corrélation entre morphologie et propriétés rhéologiques des gels.

La gélification est un phénomène induit par des forces thermodynamiques et notamment à la saturation du gélifiant dans le solvant provoquant l'agrégation du gélifiant et possiblement la gélification. Les auteurs¹²¹⁻¹²⁴ définissent le paramètre de supersaturation σ à partir de la température d'équilibre de gélification (ou température de transition sol-gel) à une certaine concentration en gélifiant (T_e) et de la température à laquelle la gélification est conduite (T) :

$$\sigma = \frac{T_e - T}{T_e}$$

Dans le cas de gélifiants cristallins, ce paramètre est corrélé à la taille des structures cristallines observées dans les gels.¹²⁵ Ainsi, plus le paramètre de supersaturation sera élevé et plus petits et nombreux seront les cristaux.^{126,127} Les fibres seront également plus ramifiées et enchevêtrées¹²⁸ et la gélification sera potentiellement plus probable et rapide.¹²⁹ En d'autres termes, de multiples centres

de nucléation se forment et finalement de petites structures cristallines apparaissent rapidement lorsque σ est supérieur à 0. A l'inverse, les forces motrices thermodynamiques sont plus faibles, moins de centres de nucléation apparaissent et des cristaux de grandes tailles se forment progressivement lorsque σ est proche de 0.

Yuan *et al.*¹²¹ ont cherché à relier le module élastique G' à la morphologie des structures cristallines composant les gels pour un gélifiant donné, à une concentration donnée et pour un solvant donné. Les auteurs montrent que le module G' des gels est corrélé au paramètre morphologique ξ , définissant l'espace entre deux points de rencontre des structures de gélifiants au sein des gels. Deux types de morphologie ont été définies. La première correspond à des réseaux composés d'une *structure unique* lorsque la température de gélification choisie T est proche de la température T_e , autrement dit lorsque σ est proche de 0. La deuxième morphologie est définie par un réseau composé de plusieurs domaines sphériques (*multi-domaines*) issus d'un nombre important de nucléons. Cette morphologie apparaît lorsque T est éloignée de T_e et donc lorsque σ est nettement supérieur à 0. Un nombre de domaines peut alors être défini $(L/\xi)^n$ avec n la dimension d'un système donné et L la longueur de ce même système. Ce nombre de domaine peut être corrélé au module élastique G' du gel (Figure 4.6). Pour des morphologie multi-domaines, G' augmente en fonction de la diminution de σ jusqu'à une certaine valeur. A partir de cette valeur de σ propre à chaque système gélifiant/solvant, G' diminue lorsque σ se rapproche de 0.

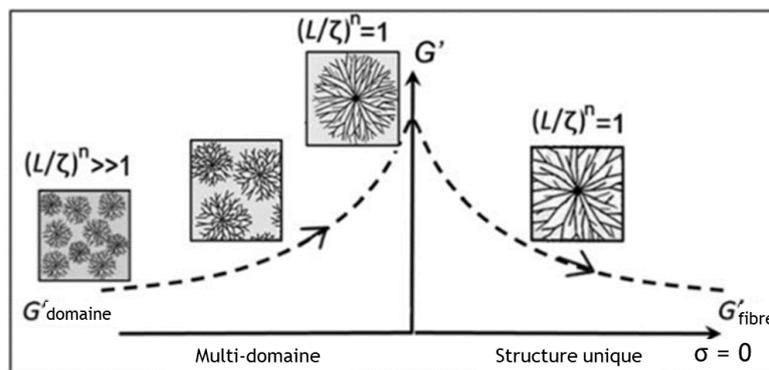


Figure 4.6 : Relation entre le module élastique G' et le paramètre de supersaturation σ pour des structures confinées dans un volume fixe, adaptée de Yuan *et al.*¹²¹ L correspond à la taille du système et n à sa dimension.

Dans certains cas, les propriétés rhéologiques peuvent ainsi être reliées à la morphologie des gels et à leurs propriétés thermiques. Les caractéristiques des gels et leur morphologie sont cependant grandement dépendantes de la structure chimique des gélifiants et peuvent être différentes pour deux gélifiants possédant les mêmes HSPs ou les mêmes températures d'équilibre de gélification T_e . Il est ainsi important de s'intéresser à leur structure chimique.

1.3. Mécanismes de gélification illustrés par des polyuréthanes gélifiants

Les gels peuvent être issus de deux types de gélifiants : les molécules parfaitement définies et de faibles masses molaires (notées LMWGs pour Low Molecular Weight Gelators) et les polymères.^{62,79} Les LMWGs sont arbitrairement définies comme des molécules dont les masses molaires sont inférieures à $3\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.^{48,62} A notre connaissance, les hydroxyuréthanes n'ont jamais été utilisés comme gélifiants que ce soit sous formes de LMWGs ou de PHUs gélifiants. Des hydrogels formés à partir de PHUs réticulés ont déjà été décrits¹³⁰⁻¹³² mais pas des gels réversibles. Les PHUs et les PUs étant constitués tous deux de liaisons uréthane, la description de gélifiants PUs (LMWGs ou polymères), notamment dans la cosmétique, a été effectuée par la suite afin d'appréhender le comportement de ce que pourrait être des gélifiants PHUs.

1.3.1. Gélifiants de faibles masses molaires (LMWGs)

1.3.1.1. Généralités sur les LMWGs

Les LMWGs peuvent s'assembler grâce à de fortes interactions et des liaisons non covalentes dans un solvant donné pour former des nanofibres, notées SAFiNs (Self-Assembled Fibrillar Network) (Figure 4.7). Des études ont été réalisées pour comprendre le mécanisme de formation des SAFiNs mais il ne semble pas avoir de mécanisme unique.^{41,42,44,48,52,65,133-135} Cela est en partie dû à la diversité des structures de ces SAFiNs avec des sections rectangulaires, des formes de rubans, des formes de tubes ou autres⁷⁵.

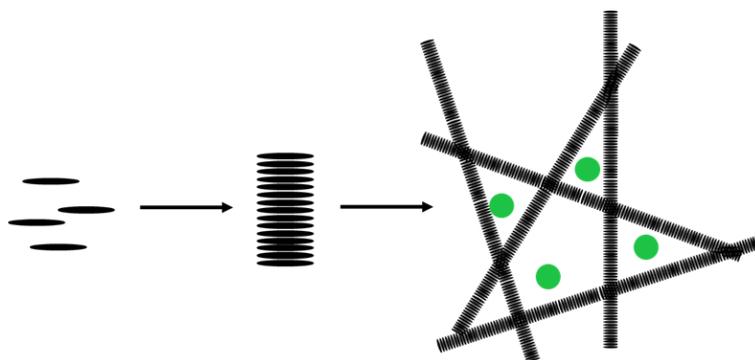


Figure 4.7 : Illustration de la formation de SAFiNs à partir de LMWGs. Les points verts représentent le solvant.

Le processus de formation des SAFiNs est considéré similaire à un phénomène de cristallisation.^{44,45} Hanabusa et Suzuki¹³⁶ soulignent également la similarité entre les processus de gélification et de cristallisation (Figure 4.8). Lors de la cristallisation, utilisée comme procédé de purification, un composé est solubilisé dans un solvant grâce à différents procédés comme l'augmentation de la température, la diminution de la concentration ou encore le changement de pH. Une fois le composé

parfaitement solubilisé, la solubilité de ce composé dans le solvant est diminuée jusqu'à entraîner une précipitation grâce, par exemple et à nouveau, à la diminution de la température, l'évaporation du solvant ou le changement de pH. Dans certains cas, le composé ne précipite pas mais gélifie le solvant.⁶² La cristallisation en solution est un phénomène de séparation de phases causée par les interactions intermoléculaires, tout comme la gélification. Les deux phénomènes font intervenir les mêmes interactions non covalentes de type liaisons hydrogène, interactions électrostatiques (Van der Waals par exemple) ou interactions π - π . La gélification peut être décrite comme un phénomène métastable précédant la cristallisation. Cependant, il est important d'avoir à l'esprit que l'assemblage des molécules dans un gel peut être différente de la structure cristallographique du composé seul.¹⁰⁸ La cristallisation se déroule suivant deux ou trois dimensions contrairement à la formation des SAFiNs, qui est un processus uni-axial ou du moins limité dans les deux autres directions.⁴⁵ Les fibres peuvent être cristallines ou amorphes suivant le gélifiant utilisé, mais aussi suivant le solvant utilisé.

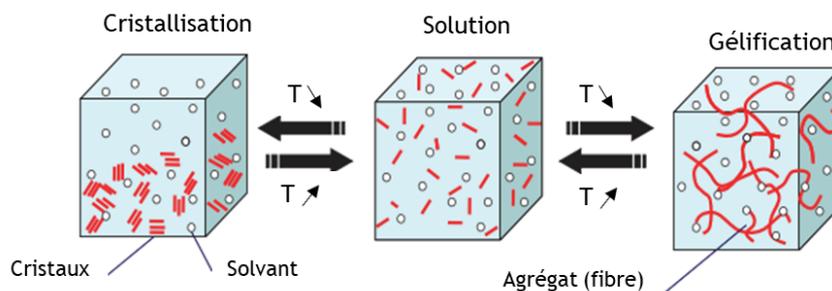


Figure 4.8 : Parallèle entre les mécanismes de cristallisation et de gélification, adaptés de Hanabusa et Suzuki.¹³⁶

Ce parallèle entre cristallisation et gélification induit que plusieurs paramètres influent sur la gélification et les propriétés des gels. Le choix du couple solvant/ gélifiant est primordial. En effet, pour un gélifiant donné, la morphologie et les propriétés des gels peuvent être fortement modifiées suivant le solvant utilisé.⁶⁹ Les interactions moléculaires, la morphologie des nano-assemblages de gélifiants, l'opacité, les propriétés rhéologiques et la stabilité dans le temps des gels sont autant de paramètres pouvant être impactés.⁵⁶⁻⁶¹ La vitesse de refroidissement, et par extension la température de formation des gels, a également un impact sur les propriétés finales des gels.^{58,121-124} L'opacité peut, par exemple, être impactée par la modification de la taille des assemblages de gélifiant.⁵⁹ Afin d'affiner la connaissance de la gélification, les travaux sur les LMWGs uréthane et notamment les biscarbamates ont été étudiés pour illustrer la gélification à partir de 'petites molécules'.

1.3.1.2. LMWGs uréthanes et biscarbamates gélifiants

L'utilisation de carbamates comme gélifiants est décrite pour la première fois en 2003 par l'équipe de Sundararajan.¹³⁷ Dans ce cas, les carbamates employés pour la gélification du benzonitrile sont issus de la réaction entre l'octadécyl isocyanate et des alcools aliphatiques constitués de 4 à 18 atomes de carbone.¹³⁸ Les auteurs démontrent un phénomène d'autoassemblage sous la forme de fibres (SAFiNs) (Figure 4.9) générant des morphologies qui dépendent du nombre n de CH₂ issus des alcools, les diamètres des fibres diminuant lorsque n augmente. Les auteurs observent que la température de transition sol-gel augmente avec n et qu'un procédé de refroidissement lent entraîne une augmentation de la température de transition entre solution et gel ($T_{\text{sol-gel}}$).

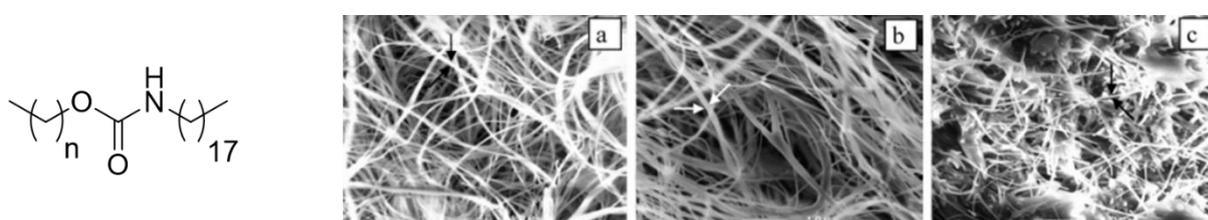


Figure 4.9 : Structure des carbamates permettant la gélification du benzonitrile et clichés MEB des xérogels obtenus (a : $n = 7$, b : $n = 8$, c : $n = 10$), adaptés de Moniruzzaman *et al.*¹³⁸

Les biscarbamates, ou diuréthanes, sont des composés difonctionnels parfaitement définis considérés comme des gélifiants de faibles masses molaires (LMWGs). Les diverses études référencées dans la littérature discutent de l'impact de l'espacement (nombre d'atomes de carbone n') entre les deux liaisons uréthane les composant et de l'influence de la longueur des chaînes aliphatiques 'latérales' ou externes par rapport aux liaisons uréthane (n) (Figure 4.10).

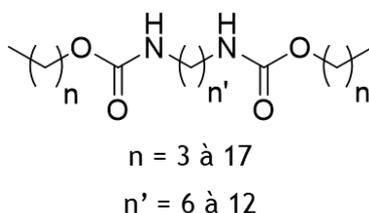


Figure 4.10 : Structure des biscarbamates symétriques.

Sundararajan *et al.*^{133,139–141} ont également étudié les biscarbamates et ont eu un regard plus précis sur les mécanismes de gélification de ces LMWGs dans le benzonitrile et les interactions qui conduisent aux empilements des fibres (Figure 4.11). Les auteurs notent que deux types d'interactions sont responsables de l'autoassemblage : les liaisons hydrogène entre fonctions uréthane, et les interactions de type Van der Waals entre chaînes aliphatiques. Ces interactions dictent la direction de

croissance des rubans. Les interactions de type Van der Waals normales à la direction des rubans sont responsables de l'empilement en feuillets. L'impact du nombre d'atomes de carbone issus des composés isocyanate a également été étudié.¹⁴¹ Les liaisons uréthane des biscarbamates synthétisés sont ainsi espacés d'un nombre n' d'atomes de carbone. Un espacement n' plus grand entre liaisons uréthane n'induit pas de grandes différences sur les $T_{sol-gel}$ mais a plutôt tendance à réduire l'influence du nombre d'atomes de carbones n des chaînes aliphatiques externes sur ces mêmes températures.

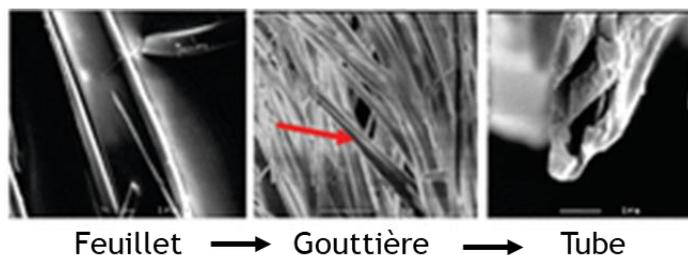


Figure 4.11 : Clichés microscopiques des SAFiNs de biscarbamates obtenus dans le benzonitrile par Sundararajan *et al.*¹³⁸

Plus récemment, Wang *et al.*¹⁴² ont étudié l'influence du nombre d'atomes n constituant les chaînes aliphatiques des biscarbamates (Figure 4.12). Les auteurs ont synthétisé différents biscarbamates à partir du toluène diisocyanate (TDI) et d'alcools aliphatiques comportant de 4 à 22 carbones. Les biscarbamates de tailles intermédiaires (n compris entre 7 et 13) ont la capacité de gélifier tous les liquides étudiés (pétrole brut, diesel, essence, huile de soja, huile de noix, huile d'olive, cyclohexane, hexane, éther acétique). En revanche, des chaînes aliphatiques plus courtes (n compris entre 3 et 7) ou très longues (n compris entre 13 et 21) confèrent de faibles propriétés gélifiantes aux biscarbamates. Les auteurs ont, par ailleurs, mesuré la compatibilité des biscarbamates avec les huiles et avec l'eau, par la mesure des angles de contact. Les résultats révèlent une certaine hydrophobie et une compatibilité entre les biscarbamates synthétisés à partir d'alcools aliphatiques contenant plus de 11 CH_2 ($n = 11$) et les huiles. Les clichés MEB montrent des structures différentes des gels suivant n . Les gels issus des biscarbamates où $n = 11$ ont une structure fibrillaire bien définie. Les gels issus des biscarbamates à chaînes courtes ($n < 7$) ou longues ($n > 13$) ont des structures lamellaires. Les auteurs soulignent l'importance des structures fibrillaires dans l'optique de retenir le solvant et d'obtenir un système bien gélifié. Les forces de Van der Waals sont faibles pour les biscarbamates à courtes chaînes, impliquant des forces d'autoassemblages faibles et donc des gels aux propriétés mécaniques réduites. A l'opposé, les forces de Van der Waals sont trop fortes pour les biscarbamates à longues chaînes aliphatiques, le temps de structuration des gels est trop rapide et leur homogénéité n'est pas assurée. Cette étude a une résonance particulière dans le cadre de cette étude et dans

l'objectif de gélifier les huiles végétales puisqu'elle montre la capacité des biscarbamates à gélifier des huiles végétales, comme les huiles de soja, de noix ou d'olive.

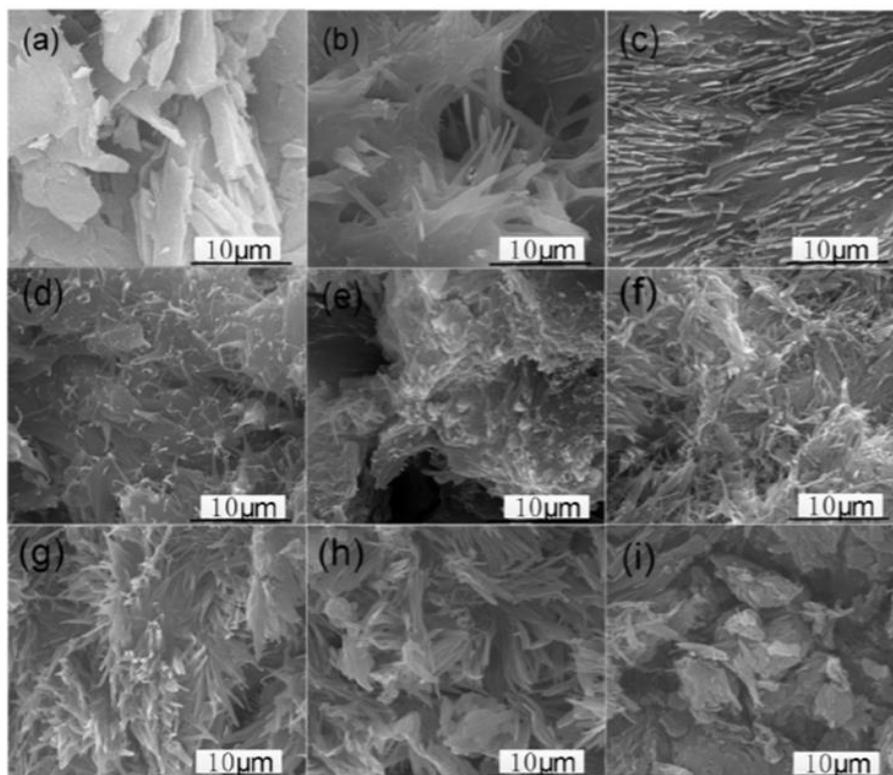
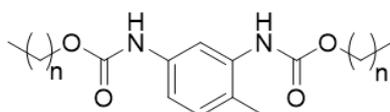


Figure 4.12 : Structure des biscarbamates étudiés par Wang *et al.*¹⁴² et clichés de MEB des gels obtenus dans le cyclohexane ((a) $n=3$, (b) $n=7$, (c) $n=8$, (d) $n=9$, (e) $n=10$, (f) $n=11$, (g) $n=13$, (h) $n=15$, (i) $n=17$).

En conclusion, la capacité des biscarbamates à gélifier des solvants, et en particulier les huiles (soja, noix, olive), et la morphologie des gels obtenus sont dépendantes de l'espacement n' entre les fonctions uréthane du biscarbamate et de l'affinité entre le solvant à gélifier et le biscarbamate.

1.3.2. Gélifiants polymères

1.3.2.1. Généralités

S'il semble communément admis qu'un LMWG doit présenter une certaine cristallinité pour conduire à l'obtention de gels, les polymères gélifiants ont pour objectif de gélifier les solvants sans afficher de cristallinité.¹⁴³ Cette dernière est en effet l'une des limitations des LMWGs. La gélification étant un état métastable, les propriétés des gels issus de LMWGs ont tendance à évoluer dans le temps à cause du réarrangement et de la croissance des agrégats de gélifiants. Ces phénomènes se traduisent

macroscopiquement par un retrait des gels et un rejet de solvant appelé synérèse. De même que les LMWGs, les gélifiants polymères s'associent dans un solvant grâce à divers stimuli jusqu'à former un réseau tridimensionnel piégeant le solvant et formant le gel. Les polymères gélifiants conduisent à l'obtention de gels plus stables dans le temps car leurs masses molaires et la gêne stérique induite par les chaînes permet l'inclusion de molécules de solvant au sein des agrégats de gélifiant. Cela permet finalement aux gélifiants polymères de ne jamais être séparés du solvant, contrairement au LMWGs, et d'assurer la continuité de la structure du gel.

Hanabusa et Suzuki¹⁴³ ont défini le concept de *vecteur de gélification* pour les polymères gélifiants. Les auteurs décrivent la possibilité d'incorporer chimiquement des LMWGs à des chaînes de polymères ; il s'agit alors du *vecteur de gélification*. Cela permet de gélifier des solvants en limitant la cristallisation des LMWGs et en améliorant la stabilité des gels. En résumé, dans un polymère, un segment ou un bloc permet l'autoassemblage du polymère grâce à des interactions électrostatiques et ainsi la génération d'un réseau tridimensionnel piégeant le solvant. D'autres segments ou blocs de ce polymère assurent la compatibilité avec le solvant en évitant ainsi la précipitation ou l'insolubilité du polymère. Cette nanostructuration du gélifiant laisse à penser que les PUs composés de segments rigides et souples peuvent être de bons candidats pour la gélification des huiles.

1.3.2.2. Polyuréthanes (PUs) gélifiants

La majorité des exemples de PUs gélifiants utilisent des segments souples de polyéther et des segments rigides constitués de liaisons uréthane. Bon nombre de ces polymères gélifiants sont utilisés dans le domaine du médical en phase aqueuse.³³⁻⁴¹ Ding *et al.*³⁹ ont résumé ces travaux dans une revue datant de 2012. Les polyuréthanes ont été utilisés par l'équipe de Gao comme agents gélifiants pour le transport de médicaments (Figure 4.13).³³⁻³⁷ Dans une récente publication,³³ Liu *et al* ont synthétisé un PU composé de trois segments à partir de polyéthylène glycol (PEG), d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et de la 2,6-diméthyl- β -cyclodextrine (CD). Le polymère a une faible $T_{\text{sol-gel}}$ ($\approx 30^\circ\text{C}$), ce qui permet une délivrance efficace du principe actif à la température physiologique. Etant parfaitement soluble dans l'eau, le polyéthylène glycol est utilisé comme agent compatibilisant au sein du PU. Les liaisons uréthane confèrent, quant à elles, les propriétés gélifiantes au polymère et la CD est utilisée pour encapsuler le principe actif.

Du *et al.*³⁷ ont travaillé sur le même polymère mais les auteurs ont analysé plus précisément les effets de la masse molaire du PEG (1 000 g.mol⁻¹ ou 2 000 g.mol⁻¹). Les résultats ont montré une $T_{\text{sol-gel}}$ supérieure pour le PEG de plus haute masse molaire (2 000 g.mol⁻¹) en accord avec une réduction de la mobilité de chaînes et une augmentation des interactions intermoléculaires. Des observations similaires ont été faites pour des polyuréthanes synthétisés à partir de l'HDI ou de divers diisocyanate

d'ester de L-lysine (LDI) et du polyéthylène glycol (PEG) (Figure 4.13).^{34,35,144} Le caractère ramifié du LDI réduit l'arrangement des chaînes ce qui conduit à des $T_{sol-gel}$ plus basses.

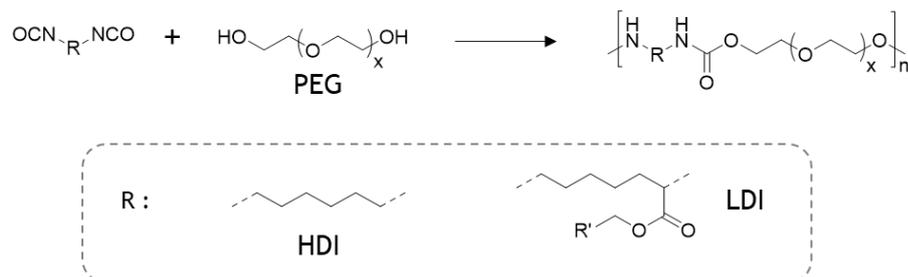


Figure 4.13 : Structure des polyuréthanes synthétisés à partir de deux poly(isocyanate)s, le HDI et le LDI, et du PEG.

Baddi *et al.*⁷⁷ ont synthétisé un polyuréthane gélifiant à partir de l'HDI, du poly(propylène glycol) (PPG) et du dihydrazide téréphtalique (TDH) pour la purification des déchets de l'industrie textile (Figure 4.14). Le segment PPG/HDI est souple et le segment HDI/TDH rigide. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une organisation lamellaire des chaînes polymères. La densité de liaisons uréthane au sein du polymère influe sur les propriétés de celui-ci mais également sur celles des gels formés dans le DMF. Lorsque cette densité de liaisons uréthane augmente, la température de fusion du polymère augmente également. Cela est lié à l'augmentation de la densité d'interactions de type liaisons hydrogène. Le module élastique G' des gels formés dans le DMF augmente de façon proportionnelle à la densité des liaisons uréthane.

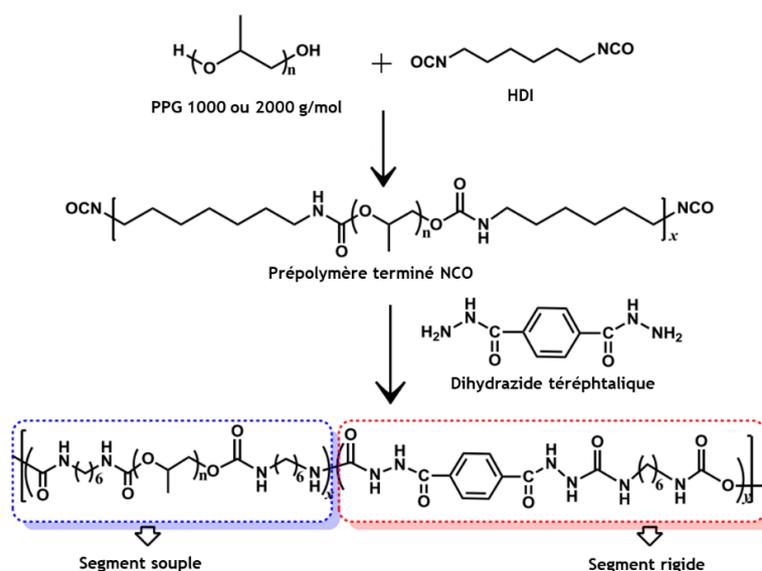


Figure 4.14 : Polyuréthane gélifiant développé à partir de segments souples PPG (encadré bleu) et de segments rigides (encadré rouge), adapté de Baddi *et al.*⁷⁷

Mondal *et al.*⁴¹ ont travaillé sur des copolymères à blocs uréthane-b-éther contenant un bloc central polyuréthane et des blocs latéraux PEG (Figure 4.15). Des gels dans le DMF, le diméthyle acétamide (DMAc) et le DMSO ont été obtenus. Le pourcentage massique du bloc rigide central (polyuréthane) et la masse molaire du copolymère ont une influence sur la gélification. Le gel formé dans le DMF par le polymère noté P2, constitué d'un bloc PU représentant environ 11 % des fonctions totales (uréthane + éther), a les modules élastiques (G') et visqueux (G'') les plus élevés comparativement aux trois autres polymères étudiés, constitués respectivement d'un bloc PU de 5 %, 17 % et 5 % de l'ensemble des fonctions (uréthane + éther). Ce résultat montre qu'un compromis entre affinité des blocs PEG avec le solvant et autoassemblage des zones riches en fonctions uréthane (bloc PU) est nécessaire pour obtenir des gels aux propriétés rhéologiques les plus élevées possibles dans un solvant tel que le DMF.

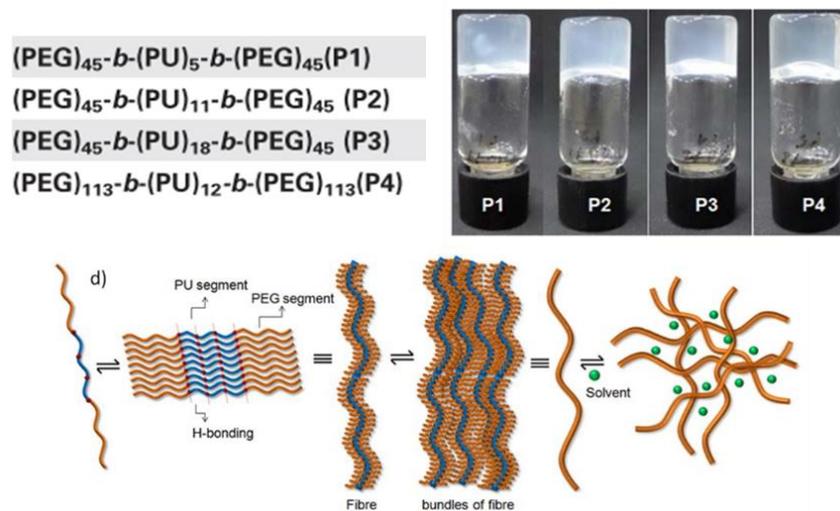


Figure 4.15 : Structures des polymères développés par Mondal *et al.*,⁴¹ avec un bloc PU entouré de blocs PEG. Photographies des gels obtenus dans le DMF. Structure des polymères et de leur organisation sous forme de fibres.

La majorité des systèmes issus des polyuréthanes décrits précédemment ne conduisent pas à la formation de gels transparents or il s'agit d'un paramètre nécessaire pour les formulations cosmétiques. Sato *et al.*¹⁴⁵ ont synthétisé un polyuréthane capable de produire des gels transparents ; néanmoins, le réseau est réticulé et ne présente donc pas de caractère thermoréversible. Yang *et al.*¹⁴⁶ ont synthétisé un polymère dendritique à partir de poly(uréthane amide) (PUA) et de poly(dichlorométhallyle) (PDMC) (Figure 4.16). Les gels obtenus dans le toluène ou le benzène sont parfaitement transparents après le processus de refroidissement. Des fibres et des rubans ont pu être observés après refroidissement dans les gels. Les liaisons hydrogène, entraînant la formation des fibres, ont été clairement identifiées par analyse infrarouge. Les auteurs démontrent que le nombre

de fonctions amide et uréthane a un impact direct sur les capacités à gélifier. Ils démontrent également que la température de gélification (ou température de trempe thermique) a un impact sur la taille des fibres de gélifiants. Une température plus basse favorise la nucléation et limite ainsi la taille des arrangements des chaînes polymères. Des gels transparents sont alors obtenus lorsque la taille de ces arrangements est suffisamment faible pour ne pas diffracter la lumière visible.

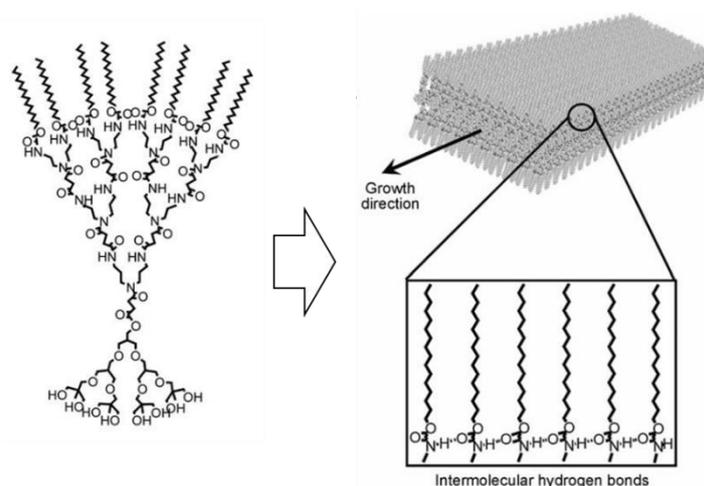


Figure 4.16 : Structure d'un polymère dendritique développé par Yang *et al*¹⁴⁶ et structure des fibres dont la formation est due aux liaisons hydrogène entre uréthanes.

Bien que les gélifiants polymères décrits ici soient de nature polyuréthane, il ne s'agit pas de polymères destinés à la gélification d'huiles pour la cosmétique. Des exemples de PUs destinés spécifiquement au milieu des cosmétiques et à la gélification d'huiles peuvent être trouvés dans certains brevets, comme il est discuté ci-après.

1.3.2.3. Gélifiants polyuréthanes d'huiles végétales pour la cosmétique

Quelques brevets décrivent l'utilisation de gélifiants polyuréthanes dans les formulations cosmétiques dans ces termes spécifiques. Un premier détenu par *Grant Industries*⁶ décrit l'utilisation de particules polyuréthanes biosourcées capables de gélifier un mélange d'huile végétale (triglycéride caprique/caprylique et triheptanoate de glycérol). Ces particules sont synthétisées à partir de poly(isocyanate)s d'isocyanurates et de polyols (polyester d'acide gras insaturé et de 1,3 propane diol).

Le deuxième brevet détenu par *Nanometics LLC*⁴ décrit la synthèse et l'utilisation d'un polyuréthane ramifié. Ce PU est également synthétisé à partir d'un polyester issu d'acide gras et d'un poly(isocyanate) trifonctionnel (Figure 4.17). Ainsi, le polymère est constitué d'un cœur polaire contenant les fonctions uréthane, et de ramifications polyester d'acide gras. Une fois encore, la partie

PU confère les propriétés d'assemblage au gélifiant et la partie polyester, quant à elle, intervient comme compatibilisant avec la phase continue.

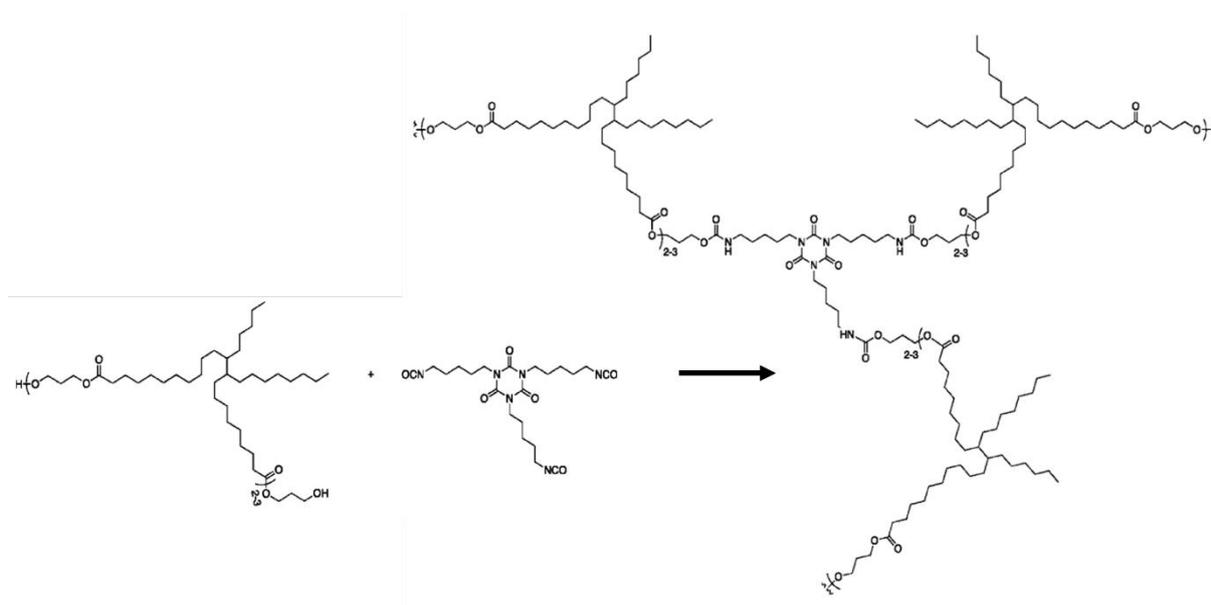


Figure 4.17 : Structure du polyuréthane développé par Nanometrics LLC.⁴

Enfin, un gélifiant poly(uréthane-ester), conduisant à l'obtention de gels transparents dans les huiles végétales, est commercialisé par *PolymerExpert* (Figure 4.18).³⁰ Les segments rigides sont constitués de liaisons uréthane principalement issus de la réaction entre des diisocyanates aliphatiques, tel que l'hexaméthylène diisocyanate, et de diols aliphatiques courts. Quant aux segments souples, ils sont composés d'acide poly(ricinoléique) soluble dans les huiles et prévenant la cristallisation des chaînes polymères.

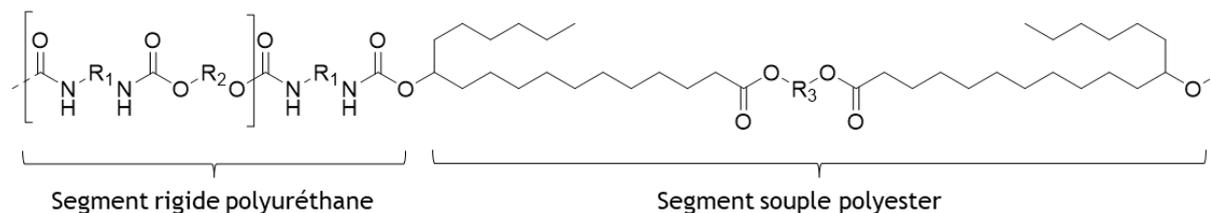


Figure 4.18 : Structure du poly(uréthane-ester) développé par *PolymerExpert*.³⁰

De façon générale, l'utilisation d'isocyanates dans ces produits commerciaux reste un problème en raison de la toxicité de ces composés. Les poly(hydroxy-uréthane)s ont été développés comme une alternative sans isocyanate aux PUs et possèdent des propriétés fortes d'interactions intra- et intermoléculaires de type liaisons hydrogène grâce aux fonctions hydroxyle qu'ils contiennent.

Aucune étude ne fait état de la capacité de ces polymères à gélifier des solvants et/ou les huiles végétales. La stratégie développée dans les deux parties expérimentales suivantes est d'essayer de construire un gélifiant PHU, étape par étape, à partir d'un LMWGs hydroxyuréthanes et en l'utilisant comme *vecteur de gélification* pour construire un PHU gélifiant.

2. Etude de dihydroxyuréthanes pour la gélification d'huiles végétales.

L'étude ci-après visant la gélification d'huiles végétales pour la cosmétique par des composés hydroxyuréthanes ou polyhydroxyuréthanes s'est principalement appuyée sur la théorie développée par Hansen. Avant d'aborder les expériences réalisées et les résultats obtenus, une description des huiles végétales est réalisée afin de mieux comprendre les spécificités liées leur gélification. Le protocole de détermination des paramètres de Hansen des candidats à la gélification de ces huiles est également décrit.

2.1. Description des huiles végétales et des solvants utilisés

2.1.1. Huiles végétales et HSPs.

La composition des huiles végétales est résumée dans le Tableau 4.1 en considérant deux huiles végétales : l'huile de soja et l'huile de colza. Ces dernières contiennent en majorité des triacylglycérols (TAGs), communément appelés triglycérides.¹⁴⁷ Des phospholipides, phytostérols et tocophérols sont également présents, à des teneurs de l'ordre du pourcent. Enfin, des traces d'acides gras libres et de métaux peuvent être détectées. Le raffinage des huiles permet d'obtenir des huiles constituées presque exclusivement de TAGs.

Tableau 4.1 : Compositions globales des huiles de soja et de colza (Données de Gunstone ¹⁴⁷)

Composition (%)	Huile de soja pure	Huile de soja raffinée	Huile de colza pure
Triacylglycerols	95 - 97	99	94,4 - 99,1
Phospholipides	1,5 - 2,5	0,003 - 0,045	> 2,5
Matière non saponifié	1,6	0,3	0,5 - 1,2
Phytosterols	0,3	0,13	
Tocopherols	0,15 - 0,21	0,11 - 0,18	0,07 - 0,12
Hydrocarbones	0,014	0,01	
Acides gras libres	0,3-0,7	0,05	0,4-1,2
Traces de metal (ppm)	1 - 3	0,1 - 0,3	3 - 25
Fer (ppm)	1 - 3	0,1 - 0,3	
Cuivre (ppm)	0,03 - 0,05	0,02-0,06	
Soufre (ppm)			3 - 25

Les TAGs sont constitués de trois acides gras, attachés à un centre glycérol. La taille des acides gras, et donc des triglycérides, peut varier sensiblement d'une huile à l'autre. Les compositions en acides gras des triglycérides des principales huiles sont détaillées dans le Tableau 4.2. La plupart des huiles végétales sont composées majoritairement d'acides oléique (C18 :1) et linoléique (C18 :2) mais quelques exceptions existent. L'huile de coco est, par exemple, constituée d'acides gras plus courts, comme les acides laurique (C12 :0) et myristique (C14 :0). A l'inverse, l'huile de jojoba est composée d'acides gras plus longs, tels que les acides gadoléique (C20 :1) et érucique (C22 :1).

Tableau 4.2 : Compositions des triglycérides (TAGs) constituant les huiles végétales. Les données en vert représentent les acides gras majoritaires.

Acide gras	Carbone: Insaturations	Soja	Colza	Cotton	Tournesol	Arachide	Palme	Coco	Olive	Mais	Sesame	Riz	Lin	Jojoba
Caproïque	6:0							0.4						
Caprylique	8:0							7.3						
Caprique	10:0							6.6						
Laurique	12:0				0.5		0.2	47.8						
Myristique	14:0	0.1		0.9	0.2	0.1	1.1	18.1	0.02		0.1	0.4		
Palmitique	16:0	11	3.9	24.7	6.8	11.6	44.1	8.9	10.5	10.9	9.2	19.8	6	
Palmitoléique	16:1	0.1	0.2	0.7	0.1	0.2	0.2		0.6		0.1	0.2	0.1	
Stearique	18:0	4	1.9	2.3	4.7	3.1	4.4	2.7	2.6	1.8	5.8	1.9	2.5	
Oléique	18:1	23.4	64.1	17.6	18.6	46.5	39	6.4	76.9	24.2	40.6	42.3	19	8.9
Linoléique	18:2	53.2	18.7	53.3	68.2	31.4	10.6	1.6	7.5	58	42.6	31.9	24.1	
Linoléinique	18:3	7.8	9.2	0.3	0.5		0.3		0.6	0.7	0.3	1.2	47.4	
Arachidique	20:0	0.3	0.6	0.1	0.4	1.5	0.2	0.1	0.4		0.7	0.9	0.5	
Gadoléique	20:1		1			1.4			0.3		0.2	0.5		74.5
Eicosadiénique	20:2					0.1								
Behénique	22:0	0.1	0.2			3			0.2		0.2	0.3		
Erucique	22:1													14.5
Lignocérique	24:0		0.2			1			0.1					
Nervonique	24:1													1.2

Durant cette étude, ont principalement été utilisées trois huiles végétales, qui se différencient par leur structure chimique (Figure 4.19):

- la CCT (caprique/caprylique triglycéride) est une huile aux chaînes courtes, composée majoritairement d'acides caprique (C10 :0) et caprylique (C8 :0).
- l'huile de tournesol est une huile majoritairement constituée d'acides linoléique (C18 :2) et oléique (C18 :1)
- l'huile de ricin, quant à elle, est composée majoritairement d'acide ricinoléique ; un acide gras insaturé à 18 atomes de carbones et composé d'un alcool secondaire.

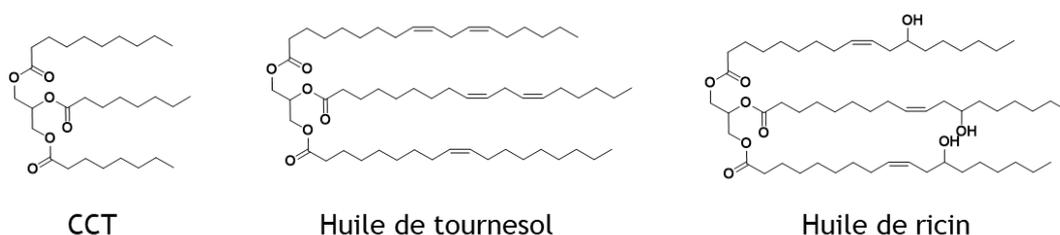


Figure 4.19 : Structures chimiques de la CCT, de l'huile de tournesol et de l'huile de ricin.

La CCT et l'huile de tournesol ont particulièrement été étudiées dans un premier temps. Elles ont été considérées comme huiles cibles à gélifier car elles entrent toutes deux dans de nombreuses formulations cosmétiques. Les HSPs de certaines huiles végétales sont donnés dans la littérature,^{148,149} dont ceux de la CCT, de l'huile de tournesol et de l'huile de ricin (Tableau 4.3). Les HSPs des huiles végétales sont similaires avec une énergie des forces de dispersion δ_d proche de 16 MPa^{1/2}, une énergie liée aux interactions polaires δ_p proche de 3 MPa^{1/2} et une énergie liée aux liaisons hydrogène δ_h comprise entre 2 MPa^{1/2} et 4 MPa^{1/2}.

Tableau 4.3 : Valeurs des HSPs de différentes huiles végétales.

Huile de	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	Référence
CCT	16.4	2.8	3.5	<i>De la Pena-Gil et al, 2016</i>
Tournesol	16.5	2.0	2.7	<i>De la Pena-Gil et al, 2016</i>
Canne à sucre	16.2	3.2	10.3	<i>Hernandez et al, 2021</i>
Friture	15.4	3.8	6.9	<i>Batista et al, 2015</i>
Noix de coco	15.0	4.6	7.0	<i>Batista et al, 2015</i>
Palme	17.5	3.3	4.1	<i>Batista et al, 2015</i>
Soja	16.5	2	2.7	<i>De la Pena-Gil et al, 2016</i>
Colza	16.5	2.1	2.6	<i>De la Pena-Gil et al, 2016</i>
Noix de coco	16.2	2.5	2.8	<i>De la Pena-Gil et al, 2016</i>
Beurre de cacao	16.2	2.1	2.2	<i>De la Pena-Gil et al, 2016</i>
Pignon de pin	15.6	3	9.8	<i>Hansen, 2007</i>
Olive	15.9	1.2	5.4	<i>Hansen, 2007</i>
Ricin	15.9	4.6	12	<i>Hansen, 2007</i>
Palme	17.7	3.5	3.7	<i>Hansen, 2007</i>
Lin	14.2	3.65	3.65	<i>Burke, 1984</i>
Cotton	14.1	3.39	4.07	<i>Burke, 1984</i>

Ces valeurs peuvent être représentées dans l'espace de Hansen par rapport à celles de solvants usuels tels que l'acétone, l'éthanol, le DMSO et le toluène (Figure 4.20). Elles sont graphiquement proches des HSPs du toluène.

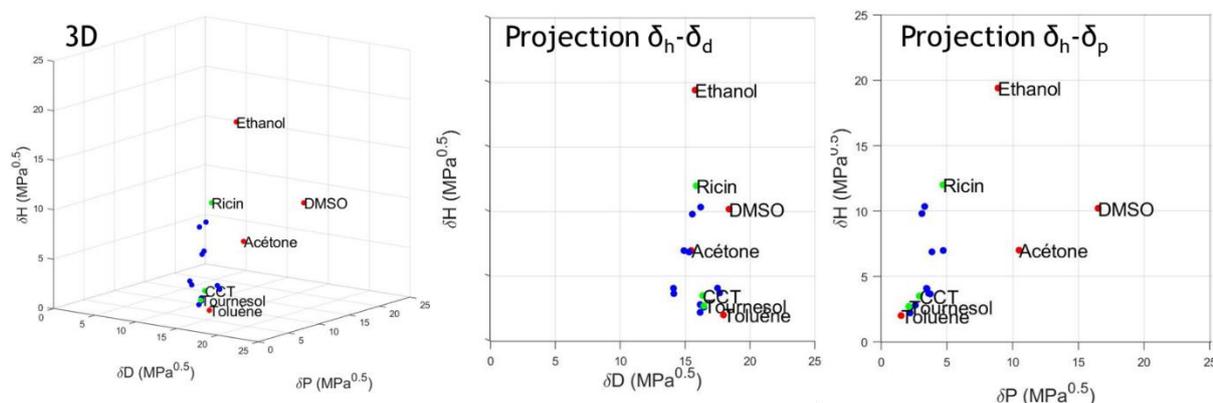


Figure 4.20 : Représentation des HSPs des huiles végétales dans l'espace de Hansen en comparaison aux HSPs de l'acétone, de l'éthanol, du DMSO et du Toluène.

Pour quelques huiles et notamment pour l'huile de ricin, l'énergie des liaisons hydrogène δ_h est conséquente avec des valeurs proches ou supérieures à 10 MPa^{1/2}. Les fonctions hydroxyle secondaires au sein des chaînes des triglycérides de ces huiles en sont les principales responsables. Les valeurs des HSPs des huiles végétales sont proches et ne permettent pas de caractériser pleinement les HSPs des gélifiants. Des solvants usuels aux HSPs plus variés doivent donc être utilisés pour la détermination des HSPs des molécules difonctionnelles et des polymères présentés et développés par la suite.

2.1.2. Présentation des solvants utilisés pour la détermination des HSPs.

Les HSPs d'un composé peuvent être déterminés selon deux méthodes. La première consiste à évaluer théoriquement ces valeurs par la méthode des groupes de contribution. Elles sont alors approximées en découpant le composé en différentes parties dont les HSPs sont connus. La moyenne de ces HSPs permet d'approximer ceux du composé. Les HSPs peuvent également être estimés expérimentalement en étudiant l'affinité du composé avec un certain nombre de solvants. Ils correspondent alors aux coordonnées du centre de la sphère de solubilité (S_s) contenant tous les HSPs des bons solvants, grâce au logiciel HSPiP.

Le choix a été fait d'utiliser la méthode expérimentale pour déterminer et comparer les HSPs des composés et polymères présentés par la suite. Pour se faire et afin de limiter le nombre de solvants utilisés, les quatre solvants précédemment cités ont été considérés : l'acétone, l'éthanol, le DMSO et le toluène. Des mélanges de ces solvants ont été réalisés, deux à deux, à des teneurs de 25% ou 50%. Les HSPs de ces mélanges de solvants peuvent être déterminés grâce à la loi des mélanges de Hansen.^{115,150-152} Le DMF, le cyclohexane et l'heptane ont également été utilisés en complément des quatre solvants principaux. Les HSPs de l'ensemble de ces solvants et mélanges de solvants sont présentés dans le Tableau 4.4. L'ensemble de ces solvants et mélange de solvants permettent de quadriller l'espace d'Hansen (Figure 4.21).

Tableau 4.4 : HSPs de l'acétone, de l'éthanol, du DMSO et du toluène ainsi que de l'ensemble des mélanges effectués à partir de ces quatre solvants. En complément, les HSPs du DMF, du cyclohexane, de l'heptane, du CCT et de l'huile de tournesol (d'après Hansen *et al*).

Numéro		δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
1	Acetone	15,5	10,4	7
2	AD25	15,8	8,8	19,4
3	AD50	18,4	16,4	10,2
4	AD75	18	1,4	2
5	AE25	17,67	14,9	9,4
6	AE50	16,95	13,4	8,6
7	AE75	16,22	11,9	7,8
8	AT25	15,7	9,2	16,3
9	AT50	15,65	9,6	13,2
10	AT75	15,57	10	10,1
11	CCT	17,37	3,65	3,25
12	Cyclohexane	16,75	5,9	4,5
13	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	16,12	8,15	5,75
14	Dimethylformamide (DMF)	17,75	14,5	12,5
15	ED25	17,1	12,6	14,8
16	ED50	16,45	10,7	17,1
17	ED75	17,45	3,25	6,35
18	ET25	16,9	5,1	10,7
19	ET50	16,35	6,95	15,05
20	ET75	18,3	12,65	8,15
21	Ethanol	18,2	8,9	6,1
22	Heptane	18,1	5,15	4,05
23	Huile de tournesol	16,8	0	0,2
24	TD25	17,4	13,7	11,3
25	TD50	15,3	0	0
26	TD75	16,4	2,8	3,5
27	Toluene	16,5	2,0	2,7

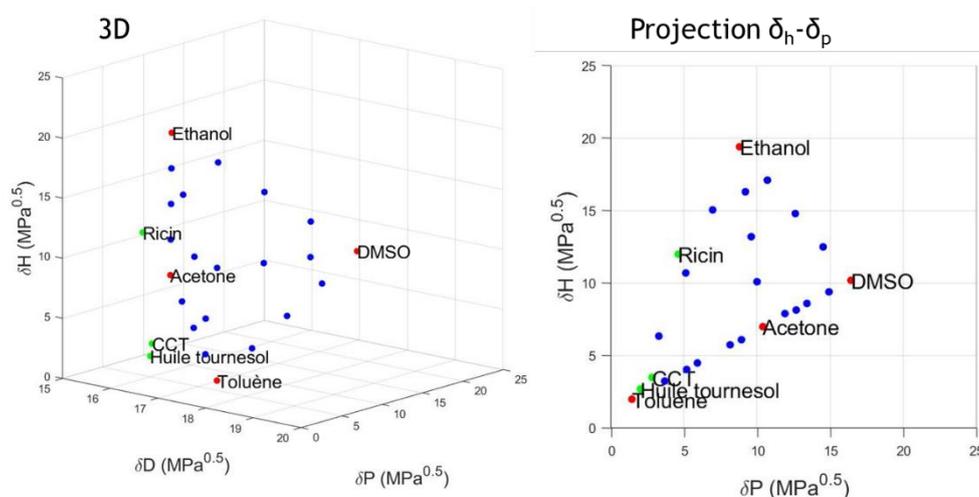


Figure 4.21 : HSPs de l'acétone, de l'éthanol, du DMSO et du toluène (points rouges) et des mélanges de solvants (points bleus) par rapport à ceux des trois huiles végétales d'intérêt dans l'espace de Hansen.

Le protocole de détermination des HSPs de cette étude est le suivant. Les composés difonctionnels et les polymères sont individuellement solubilisés à chaud et sous agitation : à 80°C dans les solvants et mélanges de solvants et à 100°C dans les huiles végétales. Une concentration fixe de 5 %m de chaque composé a été choisie, correspondant aux conditions d'utilisation par le partenaire industriel pour les formulations cosmétiques. Lorsque la solubilisation des composés ou des polymères dans les solvants ou les huiles est constatée (après 30 min sauf mention contraire), les flacons contenant les échantillons sont placés au repos à 25°C. Aucune agitation n'est générée durant 24h puis la solubilisation, la gélification ou la précipitation des composés ou des polymères est observée. L'échantillon est considéré gélifié si aucun écoulement n'est constaté lorsque le flacon contenant l'échantillon est retourné. Les HSPs des composés ou des polymères sont alors définis comme les coordonnées des centres des sphères de solubilité (de rayon R_s) contenant tous les bons solvants à 25°C. De même, les paramètres de gélification de Hansen (HGPs) sont définis comme les coordonnées des centres des sphères de gélification (de rayon R_g) contenant tous les bons solvants mais également contenant tous les solvants ou les huiles gélifiés à 25°C. Les paramètres d'Hansen sont déterminés à l'aide du logiciel HSPiP par un algorithme d'optimisation ; les sphères et leur centre (HSPs ou HGPs) sont progressivement affinés afin de contenir l'ensemble des HSPs des solvants désirés dans les sphères. Le choix a été fait de déterminer des HSPs et des HGPs différentes car aucune justification ne permet d'assurer leur concordance, comme il a pu être discuté précédemment.

Une première partie de l'étude a pour objectif de déterminer l'influence des groupes fonctionnels sur la gélification. Elle a également pour objectif de s'assurer que les paramètres de Hansen permettent de prédire la gélification et d'en déterminer les limites. Les gels obtenus à partir de composés difonctionnels symétriques ont été comparés de la façon la plus simple possible afin de déterminer la possibilité des hydroxyuréthanes d'être des LMWGs et par la suite des *vecteurs de gélification*.

2.2. Etude de la gélification des dihydroxyuréthanes par comparaison à des composés difonctionnels symétriques

2.2.1. Description des molécules synthétisées

Une série de molécules modèles difonctionnelles et symétriques ont donc été synthétisées afin de mieux appréhender les affinités gélifiant/huile et les mécanismes de gélification. Les molécules synthétisées possèdent toutes un espaceur composé de 4 à 6 carbones entre les fonctions, afin de pouvoir comparer leurs propriétés (Figure 4.22). Le diester **E1** est synthétisé à partir du chlorure d'adipoyle (1 éq.) et de 1-hexanol (2,2 éq.) dans le dichlorométhane (DCM) en présence de triéthylamine (TEA), à température ambiante (2h). Le diamide **A1** est issu de la réaction entre le chlorure d'adipoyle (1 éq.) et l'hexylamine (2,2 éq.), solubilisés dans le DCM en présence de TEA, à

température ambiante (2h). Le diuréthane **U1** est, quant à lui, synthétisé à partir de l'hexaméthylène diisocyanate (1 éq.) et de 1-hexanol (2 éq.), sans solvant, à 100°C (6h). Le diurée **Ur1** est synthétisé à partir de l'hexaméthylène diisocyanate (1 éq.) et de l'hexylamine (2 éq.), à 100°C (6h) et sans solvant. Enfin, le dihydroxyuréthane **HU1** est synthétisé à partir du dicarbonate CCO (1 éq.) et de l'hexylamine (2 éq.), sans solvant, à 80°C (6h).

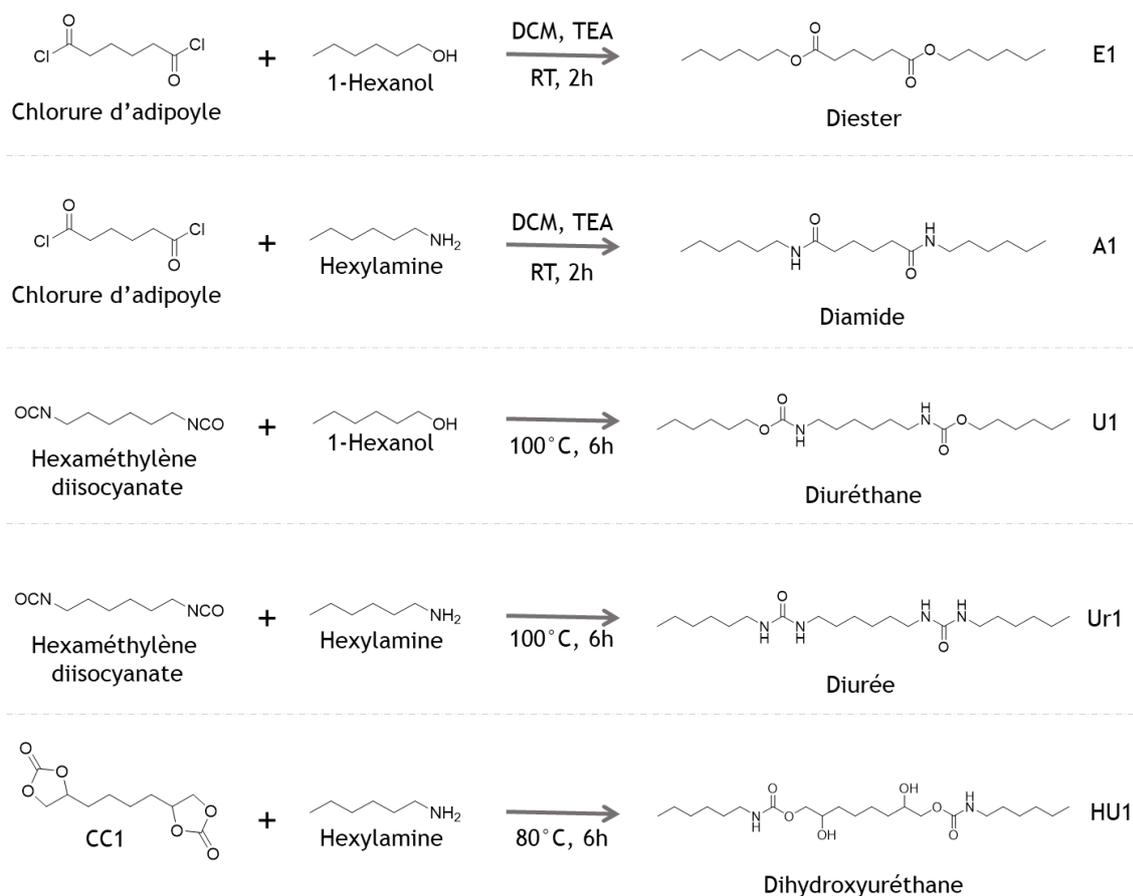


Figure 4.22 : Voies de synthèses et structures des molécules modèles diester E1, diamide A1, diuréthane U1, diurée Ur1 et dihydroxyuréthane (HU1).

Ces composés difonctionnels ont été caractérisés par FTIR-ATR (Figure 4.23). Comme attendu, chaque spectre comporte le signal caractéristique des groupes fonctionnels des composés. Le nombre d'onde associé à la vibration de l'élongation du carbonyle (notée $\sigma_{\text{C=O}}$) varie selon la nature du composé. Ainsi, $\sigma_{\text{C=O}}$ est égale à 1720 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} pour les composés **E1**, **A1** et **Ur1**, respectivement. Les composés **U1** et **HU1** comportent, tous les deux, des liaisons uréthane. $\sigma_{\text{C=O}}$ est donc équivalent pour ces deux composés, avec des valeurs égales à 1686 cm^{-1} et 1696 cm^{-1} . Cette légère différence est significative. La vibration du carbonyle des uréthanes est dépendante des interactions électrostatiques, et notamment du type de liaisons hydrogène, entre ce carbonyle et

d'autres fonctions intra- ou intermoléculaires. Lorsque $\sigma_{C=O}$ tend vers 1720 cm^{-1} , les carbonyles sont considérés comme libres. A l'inverse, ils sont considérés comme liés lorsque $\sigma_{C=O}$ tend vers 1680 cm^{-1} . Pour les uréthanes, $\sigma_{C=O}$ a donc tendance à se décaler vers de plus petits nombres d'onde (de 1720 cm^{-1} à 1680 cm^{-1}) lorsque le nombre de fonctions uréthane liées par liaisons hydrogène augmente.¹⁵³⁻¹⁵⁶ **U1** semble donc comporter plus de carbonyles liés par liaisons hydrogène que **HU1**, malgré le fait que ce dernier possède des fonctions hydroxyle. La présence de groupes hydroxyle dans les hydroxyuréthanes pourrait donc empêcher ou limiter les interactions entre fonctions uréthane.

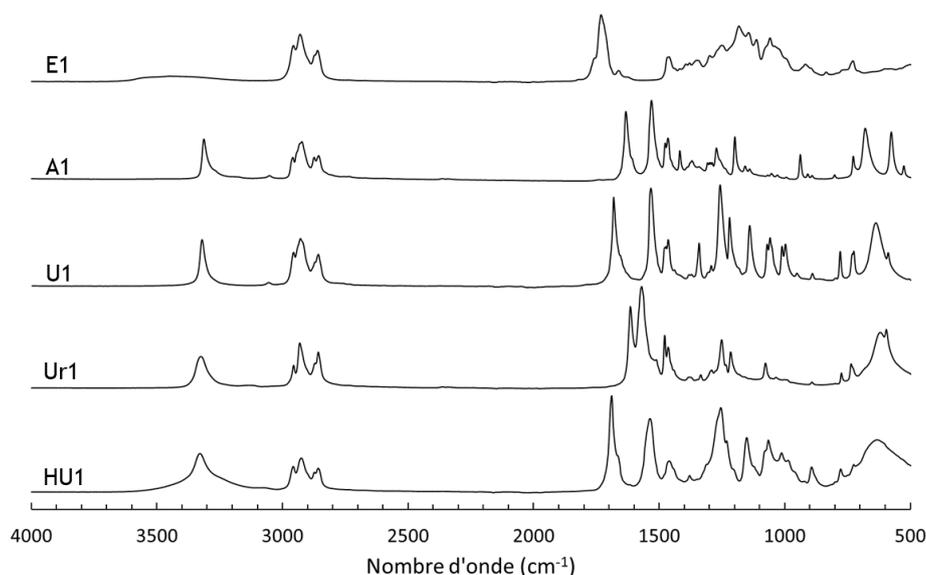


Figure 4.23 : Spectres FTIR-ATR des composés E1, A1, U1, Ur1 et HU1.

Cette hypothèse peut être confortée par le signal au nombre d'onde compris entre 3300 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} associé à la vibration des liaisons N-H (ν_{NH}).¹⁵³ Si ces liaisons sont associées, par liaisons hydrogène notamment, le signal associé est déplacé vers les plus petits nombres d'onde. Ce signal est non visible pour le composé **E1** (Figure 4.23). En effet, ce composé ne peut pas former de liaisons hydrogène intra- ou intermoléculaires car il est uniquement constitué de fonctions ester. Pour les autres composés, ce signal (ν_{NH}) est visible. Il a tendance à s'affiner, s'intensifier et à se décaler vers les plus petits nombres d'onde en allant du composé **HU1** au composé **A1**, selon la série : $\nu_{NH}(\mathbf{HU1}) > \nu_{NH}(\mathbf{Ur1}) > \nu_{NH}(\mathbf{U1}) > \nu_{NH}(\mathbf{A1})$. Le nombre de liaisons hydrogène intra et/ou intermoléculaires augmente donc d'un composé à l'autre, selon le même ordre : peu de N-H sont associés pour **HU1** et beaucoup le sont pour **A1**. A nouveau, il est observé que les fonctions alcool secondaires de **HU1**, limitent fortement les interactions de type liaisons hydrogène, comparativement au composé **U1**.

Ces premières constatations sur la nature des interactions au sein respectivement des composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** laissent à penser que leur capacité à gélifier un milieu donné peut fortement varier. La présence de fonctions hydroxyle, dans le cas de **HU1**, perturbant la formation de liaisons hydrogène, pourrait s'avérer être un facteur limitant pour la formation de gels.

Des analyses RMN ont été réalisées en complément sur les quatre composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** (Figure 4.24). Les spectres RMN ^1H montrent en particulier les déplacements chimiques des protons des méthyles situés en α des liaisons chimiques d'intérêt. Ainsi les protons des méthyles en α du carbonyle (e) ont un déplacement chimique légèrement supérieur dans le cas du diester **E1** (e, 2,33 ppm) comparativement au diamide **A1** (e, 2,22 ppm). Les protons des méthyles en α des atomes d'oxygène de **E1** (d), de **U1** (d) et de **HU1** (e) ont des déplacements similaires et situés autour de 4 ppm. Ces déplacements sont plus élevés que ceux des protons des méthyles en α des atomes d'azote de **A1** (d), **U1** (e) et **HU1** (d) qui sont eux aussi similaires et proche de 3,2 ppm.

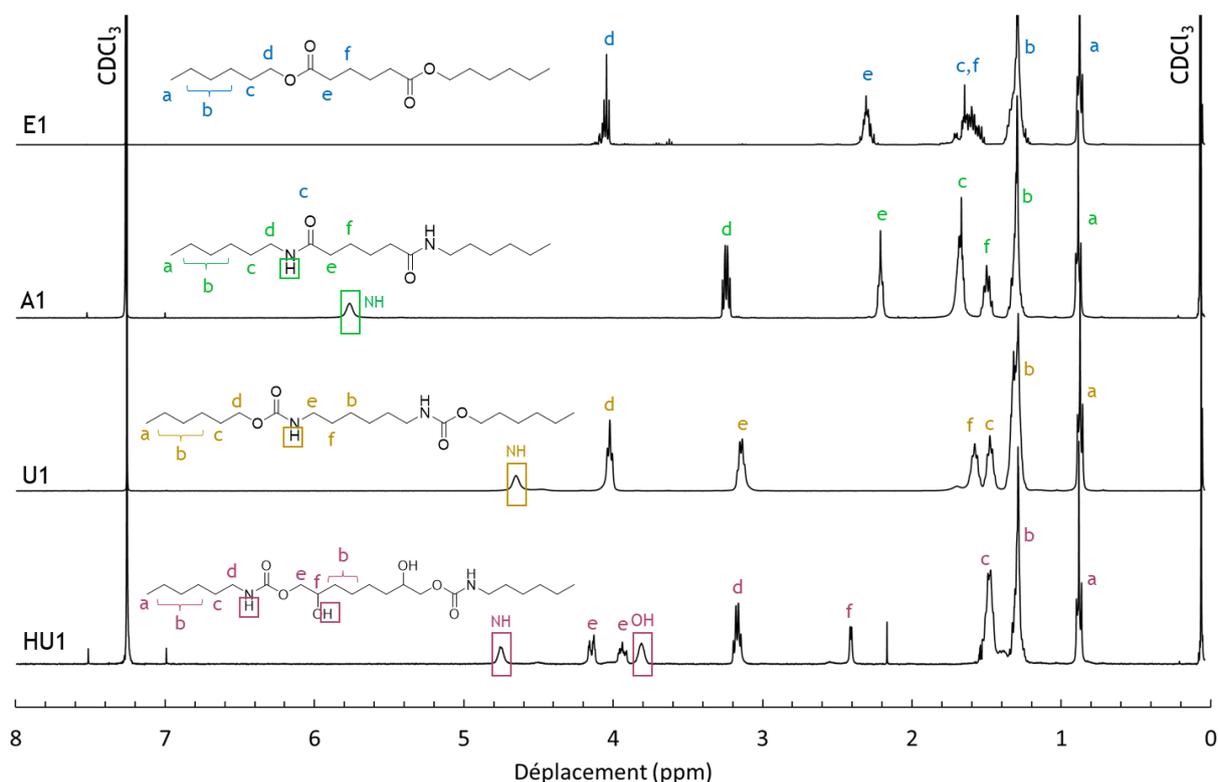


Figure 4.24 : Spectres RMN ^1H des composés E1, A1, U1 et HU1 (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C)

Cette évolution des blindages de e à d des protons des méthyles en α des groupes fonctionnels est bien en accord avec la diminution de la densité électronique de ces groupements liés à la proximité de groupes fortement électro-négatifs (Figure 4.26).

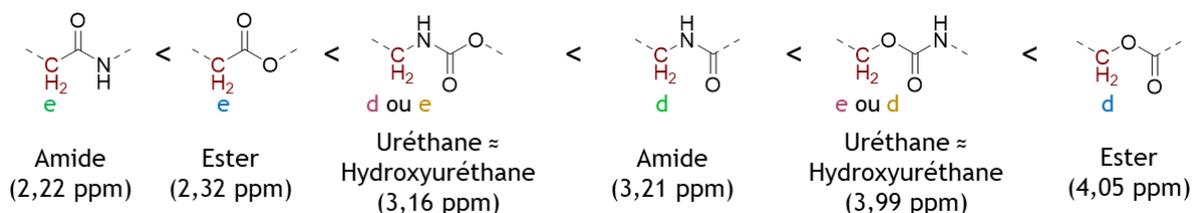


Figure 4.26 : Evolution des blindages des protons des méthyles en α des groupes fonctionnels déterminés par RMN ^1H dans le CDCl_3 (25°C, 400MHz).

Les cinq composés **E1**, **A1**, **U1**, **Ur1** et **HU1** ont enfin été caractérisés par DSC (Figure 4.25). **E1** possède plusieurs températures de fusion (T_f) comprises entre 20°C et 40°C. **A1** présente une zone de fusion très nettes à 158°C tout comme **U1** à 97°C tandis que **Ur1** n'a pas de T_f dans la plage -50°C – 180°C. Enfin, **HU1** présente une zone de fusion beaucoup plus large avec un pic à 96°C. Les enthalpies de fusion liées à ces pics sont égales à 185 J/g, 114 J/g, 145 J/g et 51 J/g, respectivement pour les composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1**. La température de fusion du composé **HU1** similaire à celle du composé **U1** indique que la cristallinité du composé **HU1** est causée par les interactions entre les liaisons uréthane. Les valeurs d'enthalpie sont en accord avec les observations faites par spectroscopie infrarouge, à savoir que les interactions intermoléculaires sont moins nombreuses dans le cas de **HU1** comparativement à **U1**. Les fonctions hydroxyle secondaires de **HU1** semble ainsi perturber la cristallisation de ce composé comparativement à son homologue **U1**.

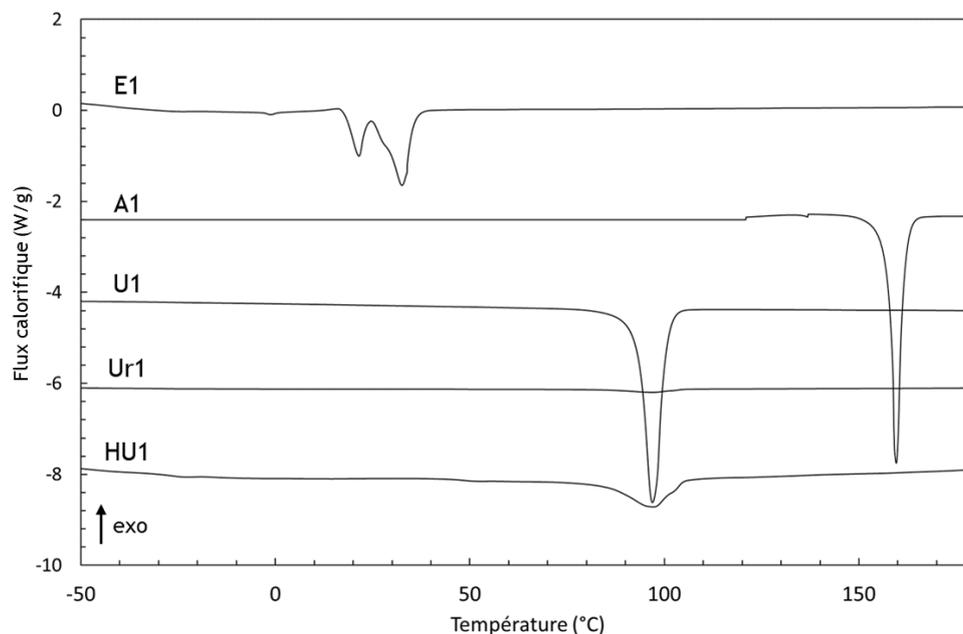


Figure 4.25: Thermogrammes DSC des composés E1, A1, U1, Ur1 et HU1. (+10°C.min⁻¹, 2^{ème} montée)

2.2.2. Etude de la solubilité/gélification.

Afin d'étudier la solubilité et le pouvoir gélifiant de tous les composés décrits précédemment, le calcul de leurs paramètres de solubilité de Hansen (HSPs) et de leurs paramètres de gélification (HGP) a été réalisé. Le protocole précédemment décrit est rappelé ci-après. Les composés **E1**, **A1**, **U1**, **Ur1** et **HU1** sont ajoutées dans des flacons en présence des différents solvants, mélanges de solvants, CCT ou huile de tournesol à une concentration de 5 %m. Ils sont ensuite placés sous agitation à 80°C, ou 100°C pour les huiles, dans une étuve. Après une 1h, les échantillons sont stockés, au repos, sans sollicitation ni contrainte, dans une étuve régulée à 25°C. Après 24h, les échantillons sont inspectés visuellement. Les composés, constituant chaque échantillon, sont considérés comme solubles si le contenu de l'échantillon est liquide, homogène, translucide et sans particules visibles. Ils sont considérés comme gélifiants si le contenu de l'échantillon est d'aspect solide et ne s'écoule pas lors de son retournement manuel. Enfin, ils sont considérés comme insolubles dans les autres cas. Pour chaque composé, à l'exception de **Ur1** (non soluble dans l'ensemble des solvants étudiés), les HSPs et les HGPs ont pu être déterminés grâce au logiciel HSPiP.¹⁵⁰

L'analyse des données montre que le composé **A1** est soluble dans des solvants possédant des valeurs élevées de HSPs, tel le DMSO (Figure 4.27). A l'inverse, les HSPs du composé **E1** sont plus faibles, indiquant une solubilité préférentielle dans des solvants comme l'acétone. Les valeurs de HSPs de **HU1** révèlent que le paramètre de dispersion δ_d est inférieur à celui des autres composés et ceux relatifs au caractère polaire δ_p et à la capacité de générer des liaisons hydrogène δ_h , plus élevés, notamment en comparaison aux paramètres de **U1**. Ces valeurs rendent compte de l'impact des fonctions hydroxyle constituant les hydroxyuréthanes par rapport aux uréthanes. Des solvants polaires et capables d'interagir par liaisons hydrogène seront ainsi plus susceptibles de solubiliser les hydroxyuréthanes en comparaison aux uréthanes. A ce stade, les quatre composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** ne sont pas solubles à 25°C dans les huiles de CCT et de tournesol. Ces observations sont bien en accord avec les valeurs des RED_{CCT} et $RED_{Tournesol}$ qui sont toutes supérieures à 1. Les positions des HSPs des huiles de CCT et de tournesol dans l'espace de Hansen sont externes par rapport à la sphère de solubilité (S_s) de chaque composé (Figure 4.27).

HSP	δ_d	δ_p	δ_h	R_s	RED _{CCT}	RED _{Tournesol}
E1	16,7	9,4	11,6	8	1,30	1,45
A1	20,0	13,4	16,3	9,9	1,72	1,83
U1	17,2	8,5	11,5	8,4	1,17	1,30
Ur1	/	/	/	/		
HU1	15,5	15,1	13,9	9,4	1,71	1,84

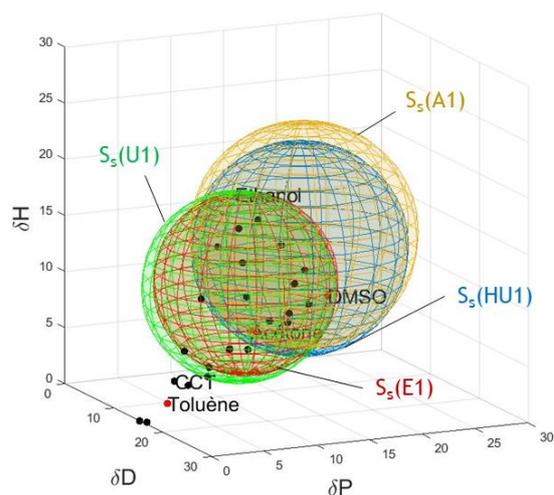


Figure 4.27 : Valeurs des HSPs et des rayons des sphères de solubilité R_s des composés E1, A1, U1 et HU1 et représentations de la sphère de solubilité (S_s) de chaque composé dans l'espace de Hansen (3D).

Des gels pour les composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** ont pu être obtenus dans certains solvants et les deux huiles (CCT et tournesol). L'obtention de solution, de gel ou de précipité à 25°C peut également être représentée en fonction de l'écart entre les HSPs des solvants et les HSPs de chaque composé, traduit par le rapport RED (Figure 4.28). Les graphiques, représentant les nombres RED en fonction du numéro du solvant (attribué par ordre alphabétique dans le Tableau 4.4) montrent qu'il est possible de définir trois zones. Une première correspondant aux bons solvants, c'est-à-dire ceux pour lesquelles une solution parfaitement limpide et homogène est observée à 25°C, lorsque le rapport RED est inférieur à 1. Ce sont évidemment les solvants dont les HSPs sont comprises à l'intérieur de S_s de chaque composé. Une deuxième zone est définie pour les hautes valeurs du rapport RED, correspondant aux solvants dans lesquelles des précipités sont observés. Enfin, une dernière zone peut être définie, intermédiaire entre les deux premières, correspondant aux solvants gélifiés à 25°C. Ces résultats sont bien en accord avec les diverses études réalisées sur d'autres LMWGs et disponibles dans la littérature.^{75,109–119} Ces études montrent que des gels sont obtenus le plus souvent pour des solvants dont les HSPs sont à l'extérieur, mais proches, de la sphère de solubilité du LMWGs ($RED \geq 1$).

Les paramètres de gélification (HGPs) ont également pu être déterminés pour les quatre composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** (Figure 4.29). Certains mauvais solvants se trouvent dans la zone « gel » lorsque seuls des HSPs sont considérés (Figure 4.28), en accord également avec les discussions de la littérature. Les HGPs sont donc différents des HSPs afin de limiter le nombre de mauvais solvants inclus dans la sphère de gélification (S_g). Les rayons des sphères de gélification R_g sont plus grands que ceux des sphères de solubilité R_s .

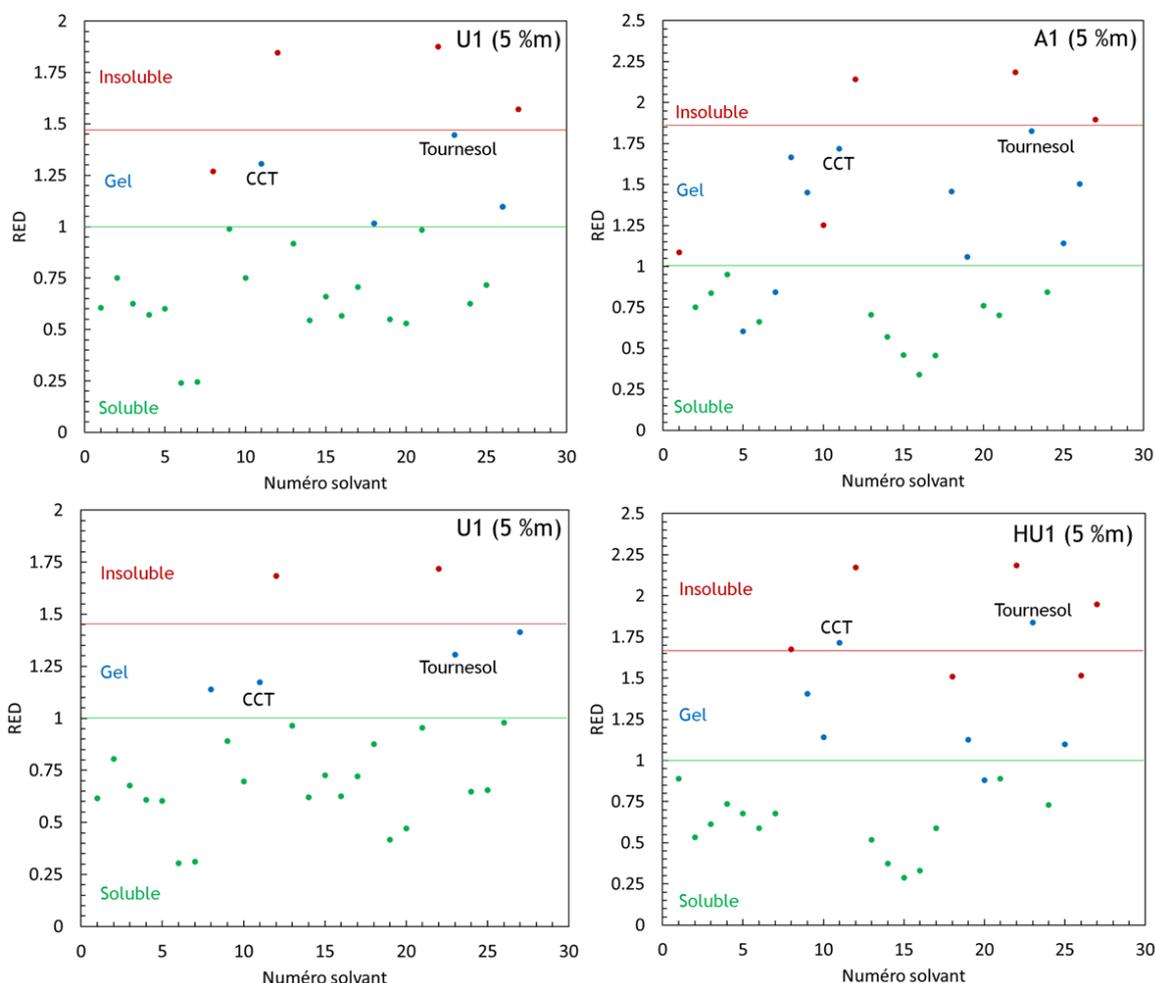


Figure 4.28 : Représentations du rapport RED en fonction du solvant pour chaque composé E1, A1, U1 ou HU1 étudié. Les solvants dans lesquelles les composés E1, A1, U1 et HU1 sont solubles à 25°C sont représentés en verts, les solvants gélifiés en bleu et les solvants pour lesquels des précipités sont observés en rouge.

HGP	δ_d	δ_p	δ_h	R_g	RED _{CCT}	RED _{Tournefol}
E1	16,5	7,7	10,2	9,5	0,87	0,99
A1	19,2	5,0	16,3	14,2	0,94	0,99
U1	17,3	6,8	10,2	9,9	0,79	0,90
Ur1	/	/	/	/		
HU1	12,1	11,9	7,9	14,2	0,77	0,85

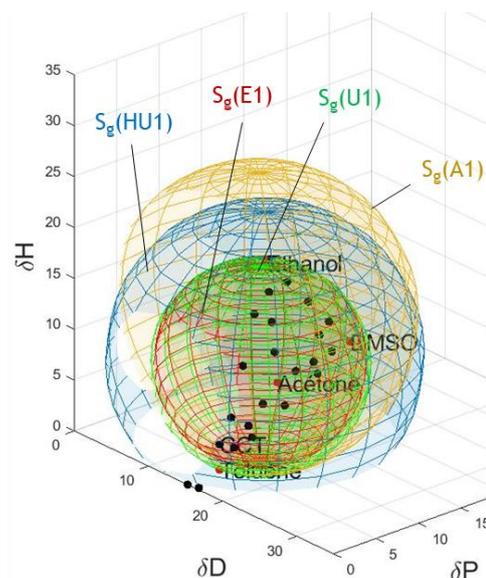


Figure 4.29 : Valeurs des HGP et des rayons des sphères de gélification R_g des composés E1, A1, U1 et HU1 et représentations de la sphère de gélification de chaque composé dans l'espace de Hansen (3D).

Les paramètres de Hansen démontrent ici leur intérêt pour l'étude de la gélification. Ils permettent de visualiser la possibilité ou non d'obtenir des gels à partir de l'affinité entre les solvants et les différents composés. Cette approche présente quelques limites cependant. Dans le cas présent, il semble que la viscosité des solvants à gélifier joue un rôle dans la gélification or cette viscosité n'est pas considérée dans la théorie de Hansen. En effet, et notamment pour le composé **HU1**, des gels sont obtenus pour les huiles de CCT et de tournesol alors que la valeur de RED est supérieure à celle de certains mauvais solvants (Figure 4.28). La viscosité des huiles est supérieure (≈ 70 mPa.s pour l'huile de tournesol) à celle des différents solvants (1,2 mPa.s pour l'éthanol et 1,99 mPa.s pour le DMSO).¹⁵⁷⁻¹⁶¹ Les auteurs s'intéressant à la gélification des huiles 'comestibles' ont pu démontrer que la viscosité des huiles avait une forte influence sur les propriétés rhéologiques des gels obtenus pour un même gélifiant.^{162,163} En croisant les informations de la littérature, une hypothèse peut être formulée dans le cadre de cette étude. La mobilité des composés solubilisés dans ces huiles est plus réduite comparativement à celle obtenue dans les autres solvants, à une température fixée. La vitesse de cristallisation des composés est réduite permettant *in fine* d'obtenir un nombre et une taille de cristaux suffisant pour entraîner la gélification et non la précipitation. Malgré les HSPs du CCT et de l'huile de tournesol plus éloignés des HSPs des composés 'gélifiants' que ceux de certains mauvais solvants, des gels sont obtenus dans les huiles de CCT et de tournesol.

Les paramètres de Hansen permettent donc d'approximer avec une bonne précision la gélification de LMWGs. Néanmoins d'autres paramètres doivent être considérés comme la viscosité des solvants *ab initio* mais également la morphologie des agrégats de gélifiants dans les gels qui peuvent diverger d'un composé à l'autre mais également d'un solvant à l'autre pour un même composé.

2.2.3. Caractérisation des gels de LMWGs symétriques dans le CCT

Les composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** ont, pour rappel, conduit à l'obtention de gel à 25°C dans la CCT à une concentration de 5 %m après leur solubilisation préalable à 100°C. Ces gels ont été caractérisés plus précisément suivant différentes techniques afin d'affiner les constatations réalisées grâce aux paramètres de Hansen. La Figure 4.30 présente la photographie des échantillons. Les gels obtenus sont troubles et granuleux. Bien que des différences de 'force' des gels soient perçues (déformations ou non lors de leurs sollicitations manuelles), une évaluation visuelle est limitée pour bien caractériser les gels formés.

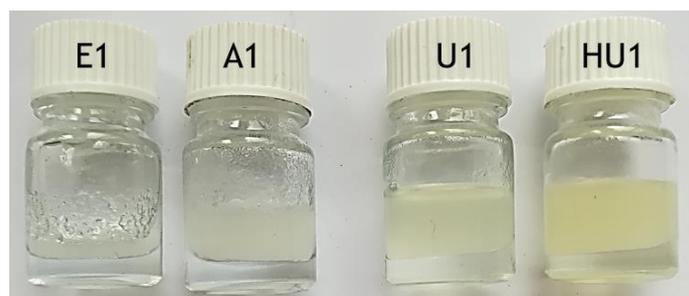


Figure 4.30 : Photographies des gels obtenus à partir des composés E1, A1, U1 et HU1 concentrés à 5 %m dans le CCT à 25°C.

Les gels ont ensuite été analysés par microscopie optique, DSC, DRX, MEB et rhéologie. L'analyse par microscopie optique est généralement bien adaptée à la caractérisation des gélifiants de faibles masses molaires aux structures cristallines de taille de l'ordre du micromètre.^{59,63-69} Les clichés des gels ainsi préparés font apparaître une dispersion de cristaux dans une phase continue liquide (CCT) (Figure 4.31). Dans tous les cas, les structures cristallines sont aciculaires ou lamellaires, comme rapporté pour la catégorie des LMWGs donnant des gels lamellaires définis par Flory.⁵⁵

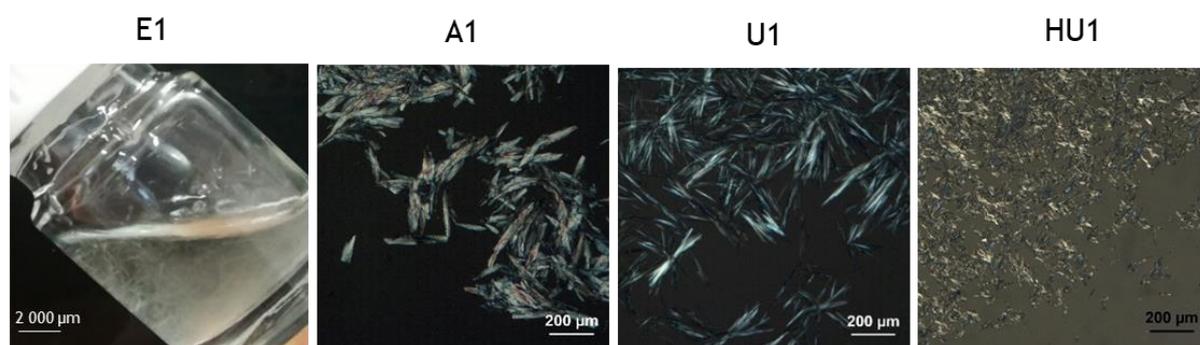


Figure 4.31 : Clichés de microscopie optique des gels de A1, U1 et HU1 (lumière polarisée, x40).

La taille des cristaux observés varie de **E1** ($\approx 1\ 000\ \mu\text{m}$) à **HU1** ($\approx 100\ \mu\text{m}$). Cette diminution de taille pourrait être corrélée à une diminution de l'affinité entre le CCT et les différents composés. Ce n'est cependant pas le cas. Les RED_{CCT} de gélification, traduisant l'écart $\text{HSPs}(\text{CCT})/\text{HGPs}(\text{composés})$, ne sont en effet pas corrélées à la taille des structures cristallines observées par microscopie optique. Ces premières observations montrent une nouvelle fois que d'autres paramètres que l'affinité gélifiant/solvant régissent le phénomène de gélification.

Afin de mieux caractériser à l'échelle nanométrique les structures cristallines, des analyses DRX des composés seuls et des gels correspondants dans la CCT ont été réalisées. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de rayon X de type Debye-Scherrer. Pour cela, les composés seuls sont

introduits dans des tubes capillaires sous forme de poudre. Les solutions de CCT/gélifiant sont introduits dans les tubes capillaires puis ces derniers sont replacés à 100°C pendant 10 min avant leur refroidissement à 25°C afin de reproduire le protocole de gélification présenté précédemment. Les spectres DRX des composés **U1** et **HU1** et des gels associés sont présentés sur la Figure 4.32 (tracés en noir et jaune respectivement). Les mêmes observations, non présentées ici, ont pu être réalisées pour **E1** et **A1**. Ces spectres montrent la concordance des structures cristallines à l'état pur et dans les gels. La caractérisation des gels par DRX est toutefois limitée en raison de la faible intensité du signal associé au gélifiant dans les gels (Figure 4.32, courbe jaune). Peu d'informations sont ainsi apportées par les analyses DRX.

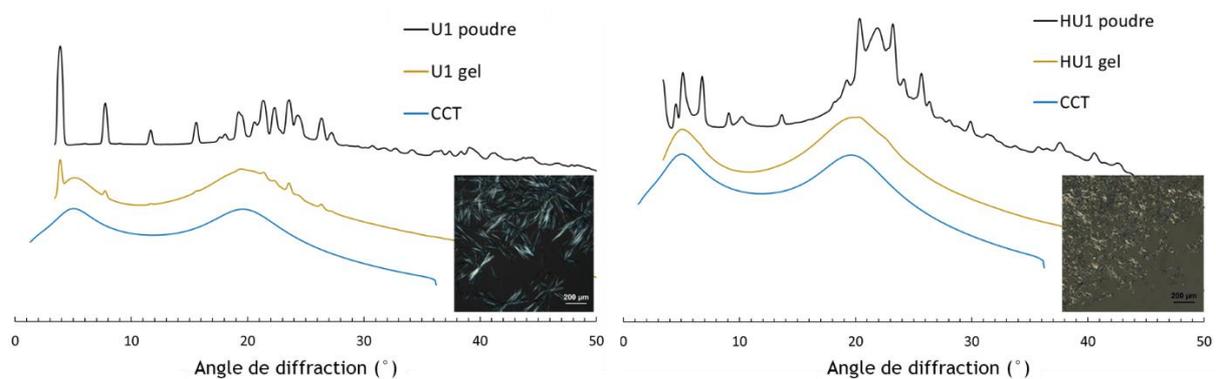


Figure 4.32: Spectres DRX de U1, de HU1, du CCT et des gels CCT/U1 et CCT/HU1.

Les gels obtenus à partir des composés **U1** et **HU1** ont également été caractérisés par cryo-MEB. La CCT n'a pas été préalablement retirée afin de ne pas engendrer de changement sur la structure du gélifiant. En effet, un gel étant dans un état métastable, un retrait du solvant peut entraîner des changements de morphologie du gélifiant. Les échantillons de gel sont cryogénisés, puis fracturés mécaniquement, avant leur introduction dans la chambre d'observation. Les clichés des gels de **U1** et **HU1** font apparaître la morphologie de surface des gels fracturés (Figure 4.33). Si pour le gel issu de **U1**, les structures lamellaires semblent correspondre aux structures observées par microscopie optique, dans le cas du gel issu de **HU1**, les sphères ne correspondent pas aux structures observées par microscopie optique, plutôt sous formes d'aiguilles (Figure 4.33). La grande quantité de CCT au sein des échantillons rend difficile les observations. Il a donc été décidé de ne pas retenir la technique cryo-MEB pour caractériser les gels, tout comme la DRX.

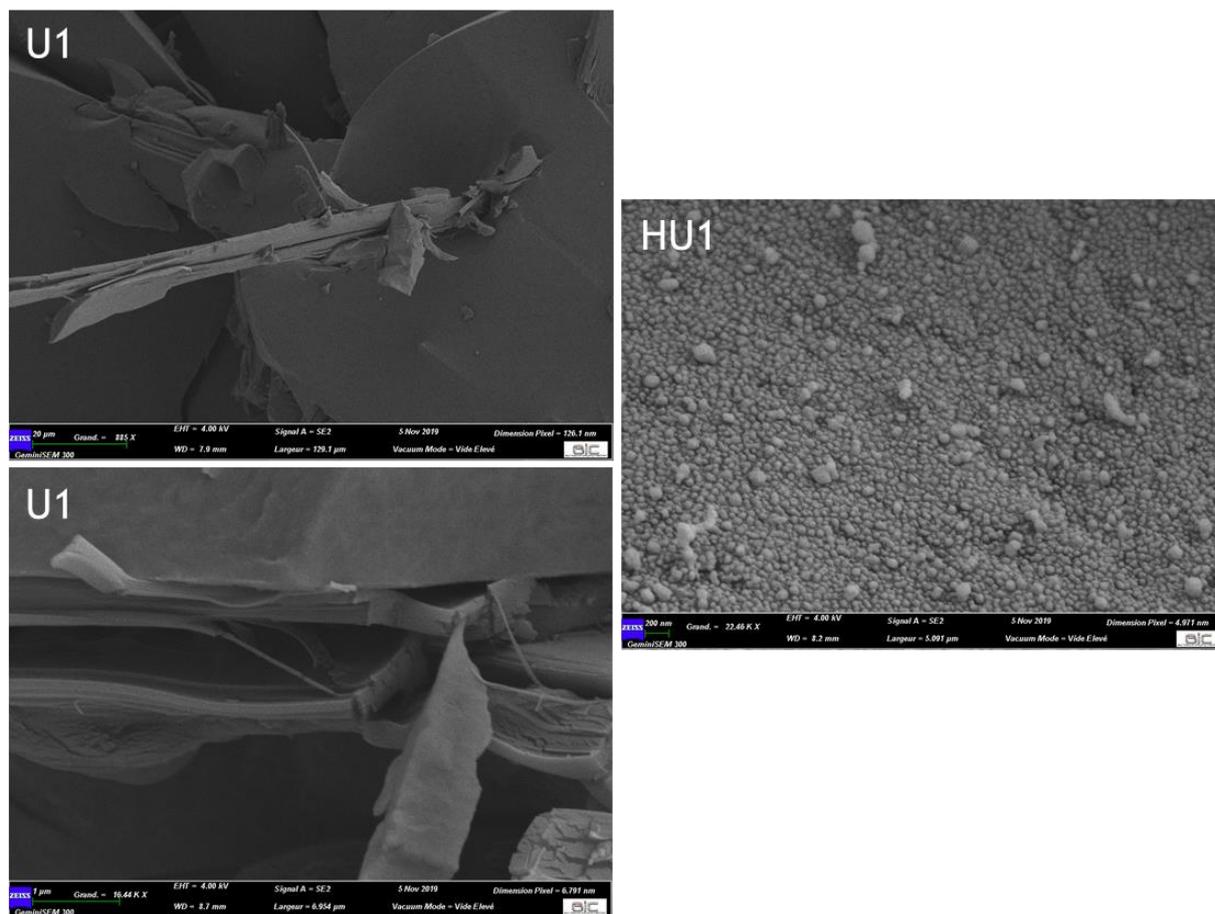


Figure 4.33 : Clichés de cryo-MEB des gels de U1 et de HU1.

Les analyses DSC des gels font apparaître des différences quant aux structures cristallines et donnent des indications importantes sur la formation des gels (Tableau 4.5). Les températures de cristallisation $T_{c,gel}$ des gels vont de 10-30°C pour le couple CCT/E1 à 73°C pour le couple CCT/HU1 : $T_f(E1) < T_f(A1) < T_f(U1) < T_f(HU1)$. Ces températures de cristallisation sont différentes de celles des composés sans CCT. Elles peuvent cependant être corrélées à la taille des structures cristallines observées. Pour les gels issus des composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** formés dans le CCT à une concentration de 5 %m de gélifiant, la supersaturation a pu être estimée pour chaque composé à $T = 25^\circ\text{C}$ en approximant la température de gélification T_e par la température d'optimum de cristallisation $T_{c,gel}$, déterminée par DSC et associé à la température de transition sol-gel. Les valeurs de $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ sont bien corrélées à la taille des structures cristallines (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Températures de fusion des composés E1, A1, U1 et HU1 et températures de cristallisation de ces mêmes composés à 5 %m dans la CCT. Paramètres de supersaturation $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ approximatés à partir de $T_{\text{C,gel}} = T_e$ et $T = 25^\circ\text{C}$. Tailles des cristallites déterminées à partir des clichés de microscopie optique.

	T_f ($^\circ\text{C}$) ^a	$T_{\text{c gel}}$ ($^\circ\text{C}$) ^b	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$	Taille cristallite (μm) ^c
E1	20-40	10-30	≈ 0	1 000
A1	158	31	0,19	500
U1	97	58	0,58	400
HU1	96	73	0,66	100

^a déterminée par DSC, $+10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 2^{ème} montée. ^b déterminée par DSC, $-10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. ^c à l'aide du logiciel Image J.

La supersaturation et la morphologie des structures cristallines des gels peuvent également être reliés aux paramètres rhéologiques tels que les modules élastiques (G') et visqueux (G'').¹²¹⁻¹²⁴ Les gels issus des composés **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** formés dans la CCT ont été analysés par rhéologie à l'aide d'un rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan de 8 mm. Les valeurs moyennes des modules élastiques (G') et visqueux (G'') de chaque échantillon ont pu être déterminées (Tableau 4.6). Ces modules sont déterminés en oscillation, à des contraintes comprises entre $0,1 \text{ s}^{-1}$ et 100 s^{-1} . La CCT seule présente les caractéristiques d'un liquide ; à savoir, G'' peu élevé (3,5 Pa) et largement supérieur à G' ($1,7 \cdot 10^{-4}$ Pa).

Tableau 4.6 : Valeurs moyennes des modules élastiques et visqueux du CCT et des gels de E1, A1, U1 et HU1, obtenus par rhéologie à 25°C . (Géométrie plan-plan de 8mm, oscillations, contraintes de $0,1$ à 100 s^{-1} , 1 mm, 1 Hz)

	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\text{tg}(\delta)$ (10^{-2})
CCT	0,00017	3,5	
E1 gel	20 600	2 900	14,1
A1 gel	80 700	9 010	11,2
U1 gel	120 000	9 930	8,3
HU1 gel	117 000	15 600	13,3

Les gels, quant à eux, présentent bien les caractéristiques des gels élastiques, comme défini dans la littérature.^{54,164} Contrairement au CCT, leurs modules élastiques sont largement supérieurs aux modules visqueux, d'environ une magnitude. De plus, les modules des gels de **U1** et de **HU1** sont plus élevés que ceux de **A1**, eux-mêmes plus élevés que ceux de **E1**. Les valeurs des coefficients de perte $\text{tan}(\delta)$ ($=G''/G'$) sont comprises entre 8,3 et 14,1 pour l'ensemble des gels. Le gel obtenu à partir de **U1** présente le module G' le plus élevé, et la valeur de $\text{tan}(\delta)$ la moins élevée.

Le module élastique G' peut être corrélé au paramètre de supersaturation σ pour les gels de **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** (concentré à 5 %m dans la CCT) malgré le fait qu'il s'agisse de gélifiants différents (Figure 4.34). Les modules G' des gels de **E1**, **A1**, **U1** et **HU1** évoluent de façon assez similaire au paramètre σ : $G'_{E1} < G'_{A1} < G'_{U1} \approx G'_{HU1}$ et $\sigma_{E1} < \sigma_{A1} < \sigma_{U1} < \sigma_{HU1}$. Les morphologies des gels peuvent être assimilées à des *structures uniques* pour les composés **E1**, **A1** et **U1**. La distance entre les plans du rhéomètre est associée à la taille L est égale à 1 000 μm , or les tailles des structures cristallines dans les gels de CCT pour les composés **E1**, **A1** et **U1** sont proches de cette taille L . Le rapport L/ξ peut être considéré comme proche de 1. Le module G' diminue alors bien lorsque σ diminue (Figure 4.34). Pour le gel CCT/HU1, les structures cristallines sont plus petites ($\approx 100 \mu\text{m}$). Le système se rapproche plus des systèmes *multi-domaines* et le module G' diminue par rapport au gel CCT/U1. Ces résultats seraient à confirmer par l'étude spécifique de chaque gel issu de chaque composé et des gels associés réalisés à différentes températures. L'objectif principal de cette étude est d'appréhender les mécanismes de gélification des LMWGs dans les huiles végétales et, en particulier, de déterminer la capacité des hydroxyuréthanes à être des gélifiants. Cet objectif ayant été atteint, le choix a été fait de ne pas poursuivre sur ces études mais d'étudier la capacité de divers dihydroxyuréthanes à être des gélifiants à leur tour.

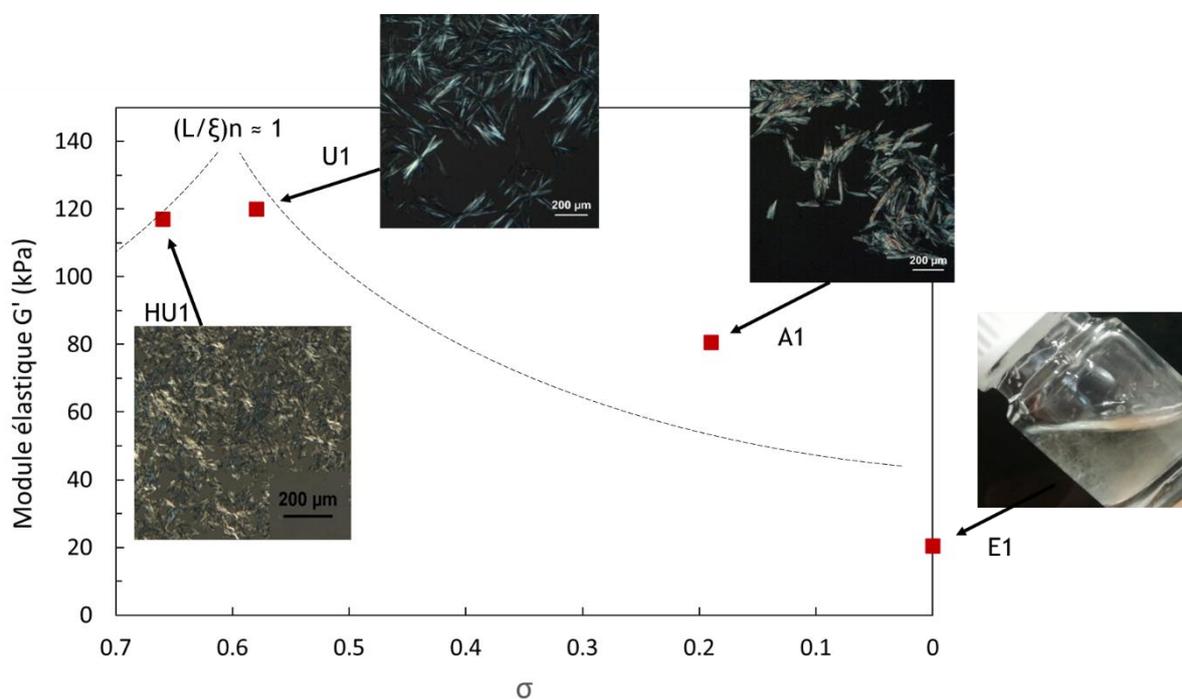


Figure 4.34 : Représentation du module élastique G' en fonction du paramètre de supersaturation et de la morphologie des gels observée en microscopie optique. La courbe pointillée est un guide pour les yeux de la possible relation en G' et σ .

En conclusion, la formation de gels à partir des composés difonctionnels (**E1**, **A1**, **U1** et **HU1**) peut être anticipé grâce aux paramètres de Hansen. La caractérisation de ces gels est cependant difficile. Si la microscopie permet l'observation directe des cristaux composant les gels, la caractérisation par d'autres techniques analytiques est difficile du fait de la faible concentration en particules solides (5 %m). La rhéologie permet néanmoins d'appréhender les propriétés mécaniques de ces gels. L'étude des composés **E1**, **A1**, **U1**, **Ur1** et **HU1** a permis de mieux comprendre l'effet des différentes fonctions chimiques sur la capacité de ces composés à former des gels dans le CCT. L'un des paramètres ayant une forte influence sur les propriétés et la morphologie des gels est la température de gélification choisie T par rapport à la température d'équilibre de gélification T_e du couple solvant/gélifiant. L'objectif étant la gélification d'huiles végétales à partir de PHU, une étude similaire a été menée sur des dihydroxyuréthanes symétriques biosourcés.

2.3. Etude de dihydroxyuréthanes pour la gélification des huiles végétales

Une série de dihydroxyuréthanes symétriques (HUs), issus de l'aminolyse par l'hexylamine (HA) de différents dicarbonates cycliques biosourcés (Figure 4.35), ont été synthétisés dans l'objectif de gélifier des huiles végétales. Les propriétés gélifiantes des HUs ont été caractérisées par microscopie optique et rhéologie.

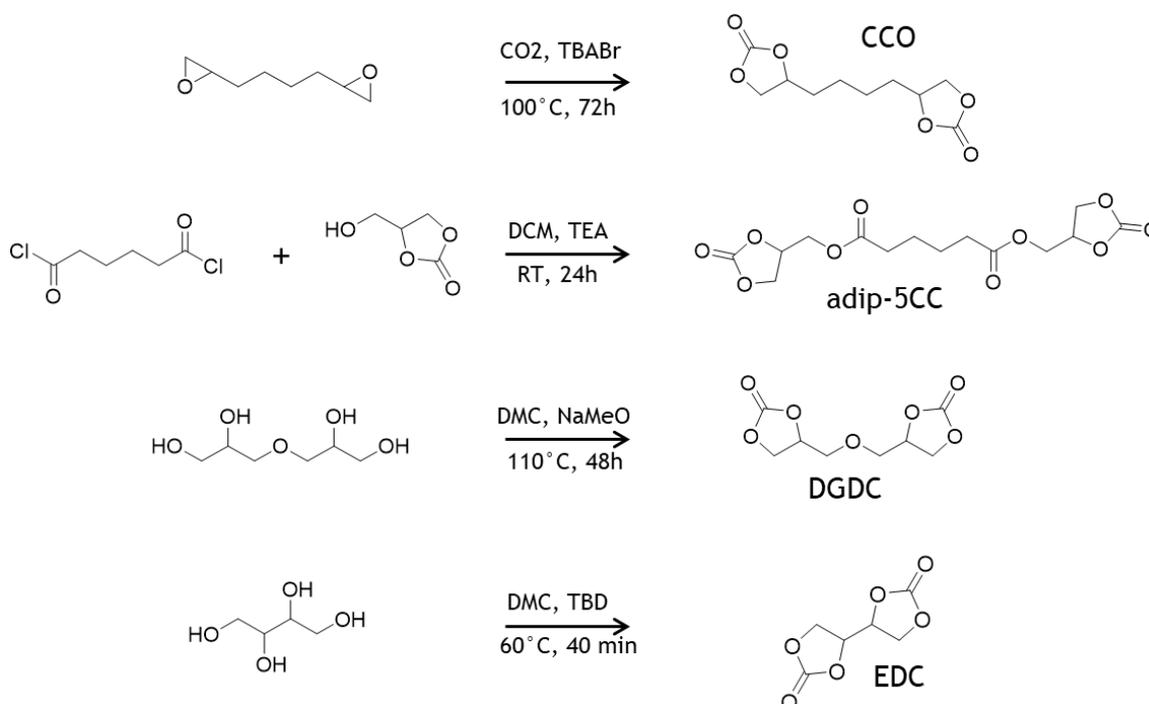


Figure 4.35 : Synthèses des dicarbonates cycliques CCO, adip-5CC, DGDC et EDC.

2.3.1. Présentation des dihydroxyuréthanes symétriques synthétisés

Les dicarbonates cycliques (Figure 4.35), nécessaires à l'obtention des HUs, ont été synthétisés grâce aux trois principales voies de synthèse des carbonates cycliques : la carbonatation d'insaturations, la fonctionnalisation de dérivés d'acide par le carbonate de glycérol et la cyclisation de diols-1,2 par le carbonate de diméthyle (DMC). Le dicarbonate cyclique CCO, précédemment utilisé pour la synthèse du HU1, est le produit de la carbonatation du diépoxyde de 1,7-Octadiène en présence de CO_2 et d'un catalyseur : le TBABr. Le dicarbonate cyclique adip-5CC est obtenu par condensation du carbonate de glycérol sur le chlorure d'adipoyle. Le dicarbonate de diglycérol (DGDC) et le dicarbonate d'érythritol (EDC) sont, quant à eux, obtenus par transcarbonatation du diglycérol et de l'érythritol (respectivement), en présence de carbonate de diméthyle (DMC). Les trois derniers dicarbonates cycliques, adip-5CC, DGDC et EDC, sont potentiellement 100 % biosourcés. Leur structure a été confirmée par RMN ^1H (Figure 4.36).

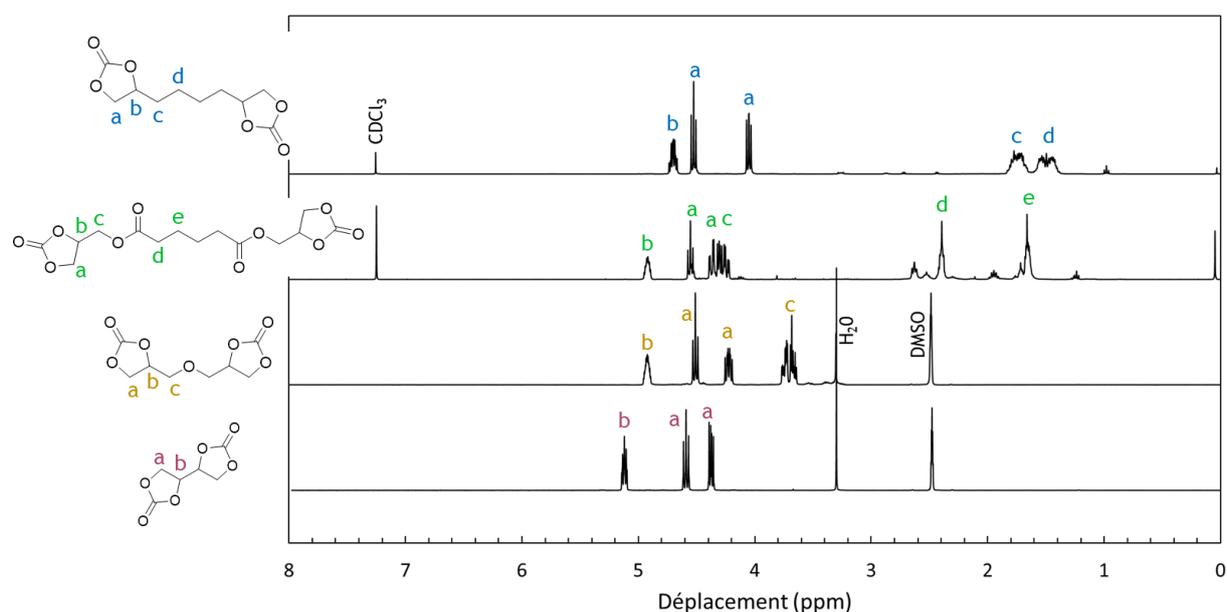


Figure 4.36 : Spectres RMN ^1H des dicarbonates cycliques CCO, adip-5CC, DGDC et EDC.

L'aminolyse par l'hexylamine des dicarbonates cycliques a ensuite été réalisée, donnant accès à une série de dihydroxyuréthanes (Figure 4.37). La synthèse du dihydroxyuréthane HU1, issu du CCO, a déjà été détaillée précédemment (cf 2.2.1.). Les dihydroxyuréthanes symétriques HU2, HU3 et HU4 sont synthétisés à partir de leur dicarbonates cycliques correspondant (1 éq.) adip-5CC, DGDC et EDC, et de l'hexylamine (2 éq.).

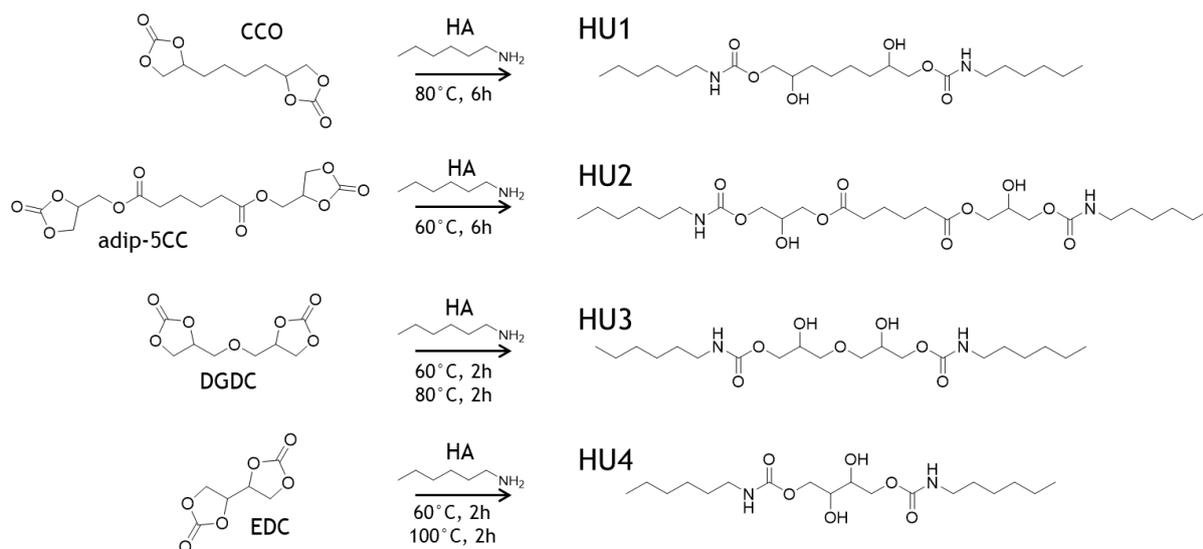


Figure 4.37 : Synthèses des dihydroxyuréthanes HU1, HU2, HU3 et HU4 à partir des dicarbonates cycliques correspondants (1 éq.) et de l'hexylamine (2,1 éq.).

Les analyses RMN ^1H des composés HU1, HU2, HU3 et HU4 ont été effectuées (Figure 4.38). Comme attendu, les quatre HUs contiennent préférentiellement des fonctions hydroxyle secondaires (OH_{II}). HU1 est composé uniquement de (OH_{II}) grâce à sa purification par recristallisation. Les composés HU2, HU3 et HU4 sont constitués, respectivement, de 23 %, 27 % et 16 % de (OH_{I}).

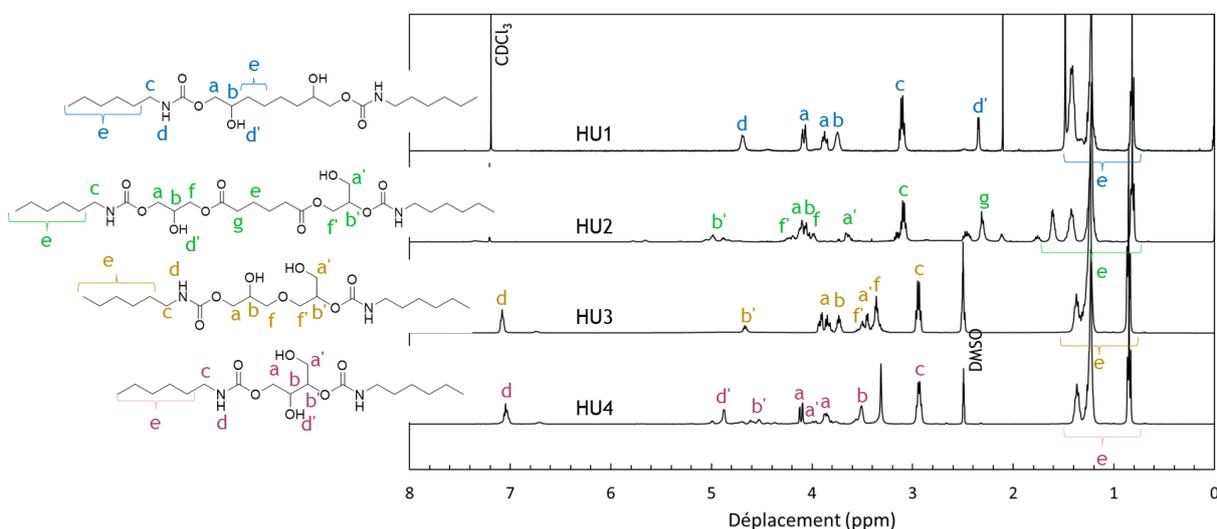


Figure 4.38 : Spectres RMN ^1H des dihydroxyuréthanes HU1, HU2, HU3 et HU4 (400 MHz, CDCl_3 ou DMSO-d_6).

L'analyse par DSC des dérivés HUs a ensuite été réalisée. Les valeurs de températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f), ont été déterminées par DSC (Figure 4.39). Plusieurs observations peuvent être réalisées à partir de ces données. Tout d'abord, le composé HU2 est le seul à ne pas

présenter d'endotherme associé à une fusion révélant qu'il n'est pas cristallin dans les conditions d'analyse. Cela peut limiter sa capacité à structurer ou gélifier les huiles végétales. En revanche, HU4 présente deux endothermes, bien définis, associés à des fusions ($T_{f,HU4,min} = 17\text{ °C}$ et $T_{f,HU4,max} = 114\text{ °C}$). Globalement, les T_g et les T_f des différents composés sont respectivement classables suivant un même ordre, c'est-à-dire : $T_{g,HU4} \approx T_{g,HU1} > T_{g,HU3} > T_{g,HU2}$ et $T_{f,HU4,max} > T_{f,HU1} > T_{f,HU3} > T_{f,HU2}$. La structure des hydroxyuréthanes a donc un impact sur les propriétés thermiques de ces composés. L'influence des caractéristiques thermiques des composés HU1-4 sur leur capacité à gélifier a été étudiée, et en particulier les huiles végétales.

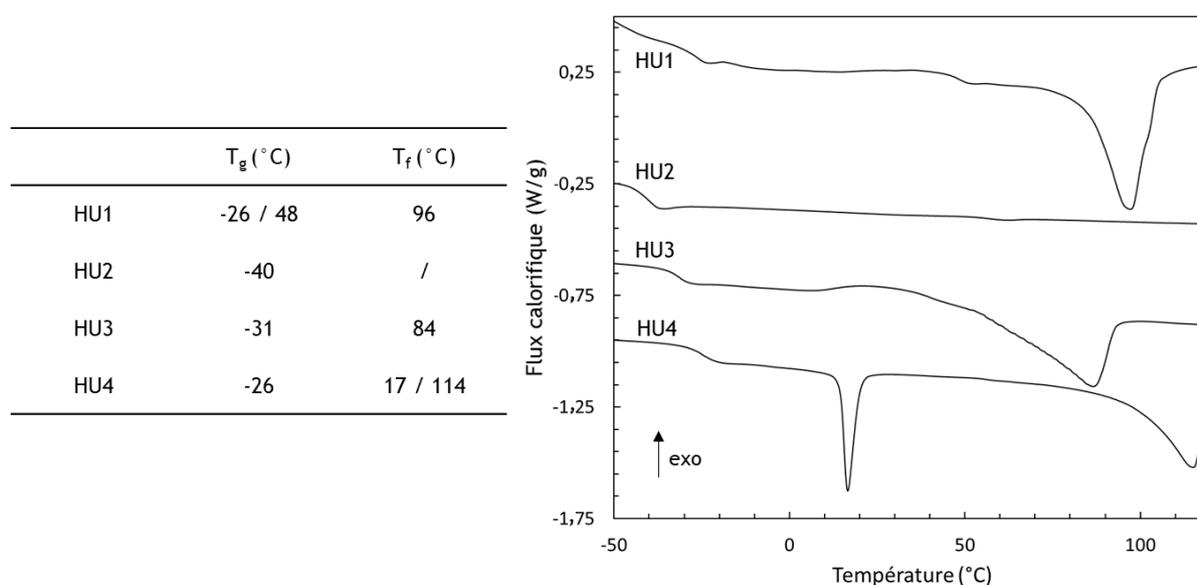


Figure 4.39 : Caractéristiques thermiques des dihydroxyuréthanes HU1, HU2, HU3 et HU4, ainsi que leur thermogramme DSC correspondants ($+10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, 2^{ème} montée)

2.3.2. Solubilité et gélification des dihydroxyuréthanes

La solubilité des composés HU2, HU3 et HU4, et leur capacité à jouer le rôle d'agent gélifiant, a été évaluée de la même façon que pour HU1. Les composés HUs sont solubilisés dans les différents solvants indiqués dans le Tableau 4.4 à 80 °C (ou 100 °C pour les huiles) et à une concentration de 5 %m. Après 24h sans sollicitation dans une étuve réglée à 25 °C , les solutions sont analysées visuellement. A l'aide du logiciel HSPiP, les paramètres de solubilité de Hansen (HSPs) de HU2, HU3 et HU4 ont pu être déterminés (Figure 4.40). Les sphères de solubilité (S_s) des différents HUs amènent plusieurs constats. Le rayon des S_s diminue de la manière suivante : $R_s(\text{HU1}) > R_s(\text{HU3}) > R_s(\text{HU2}) > R_s(\text{HU4})$. Rappelons que le rayon de la S_s est proportionnel au nombre de solvants capables de solubiliser ces HUs. Cela peut donc avoir une incidence sur la formulation des produits cosmétiques et réduire les possibilités de mélange. Comme précédemment observé pour HU1, les paramètres δ_p et δ_h sont relativement élevés pour l'ensemble des HUs. Les fonctions hydroxyle entraînent une forte polarité

des HUs, ainsi que la possibilité de générer de nombreuses liaisons hydrogène. Cela indique qu'une huile végétale possédant de hautes valeurs de δ_p et δ_h comme l'huile de ricin (Tableau 4.3) permettrait vraisemblablement la solubilisation des HUs. Il est toutefois notable que le paramètre δ_d augmente lorsque l'espace entre les groupes hydroxyuréthane diminue, à l'inverse des paramètres δ_p et δ_h qui, quant à eux, diminuent. Le rapprochement des hydroxyuréthanes semble donc perturber les interactions de types liaisons hydrogène et diminue la polarité des HUs.

HSP	δ_d	δ_p	δ_h	R_s	RED _{CCT}	RED _{Tournesol}
HU1	15,5	15,1	13,9	9,4	1,71	1,84
HU2	16,6	11,6	13,3	6,9	1,90	2,07
HU3	17,2	10,2	12,9	7,3	1,64	1,80
HU4	18,3	10,0	10,0	6,4	1,54	1,72

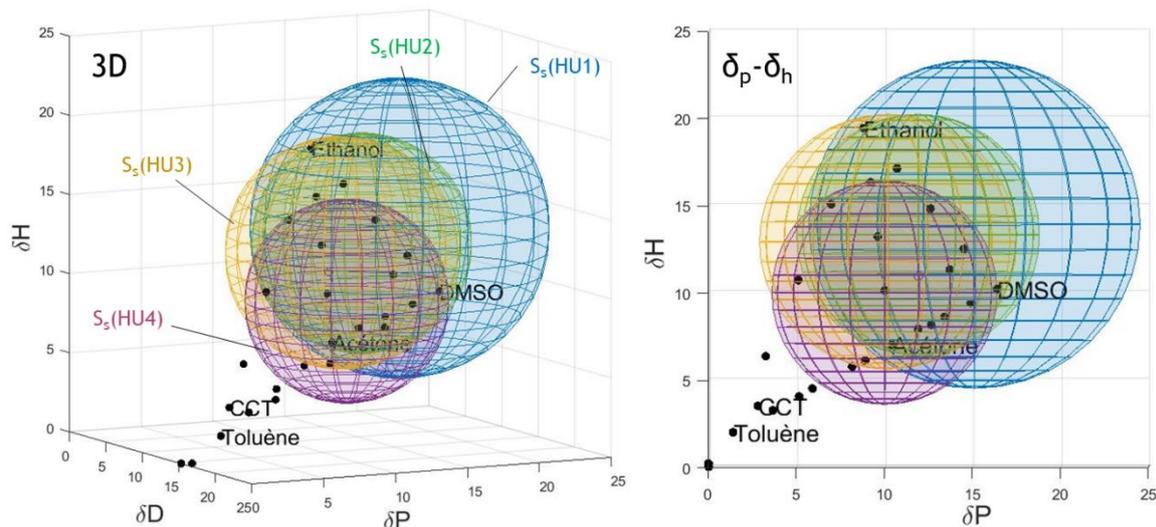


Figure 4.40 : Paramètres de solubilité HSPs des composés HU1, HU2, HU3 et HU4. Représentation des sphères de solubilité dans l'espace d'Hansen et projetées dans le plan δ_p - δ_h .

Tout comme pour les composés E1, A1 et U1, l'écart entre les HSPs des huiles de CCT et de tournesol a été évalué et peut être visualisé grâce à rapport RED (Figure 4.41). L'ensemble des RED_{CCT} et RED_{Tournesol} sont supérieurs à 1,50, ce qui indique que les deux huiles et les quatre HUs sont peu compatibles.

La capacité à gélifier des HUs a également été déterminée. La représentation du rapport RED (corrélé à la distance entre HSPs solvant/gélifiants) en fonction des solvants utilisés pour quadriller l'espace de Hansen (Tableau 4.4) permet de visualiser une nouvelle fois trois zones distinctes : une zone de solubilité, une zone de gélification et une zone d'insolubilité des HUs dans les solvants (Figure 4.41). Le composé HU2 n'a pas conduit à l'obtention de gel, ce qui est en accord avec son caractère amorphe.

Quelques artéfacts sont visibles pour les autres HUs notamment en raison de la présence de mauvais solvants dans la zone de solubilité ou de gélification.

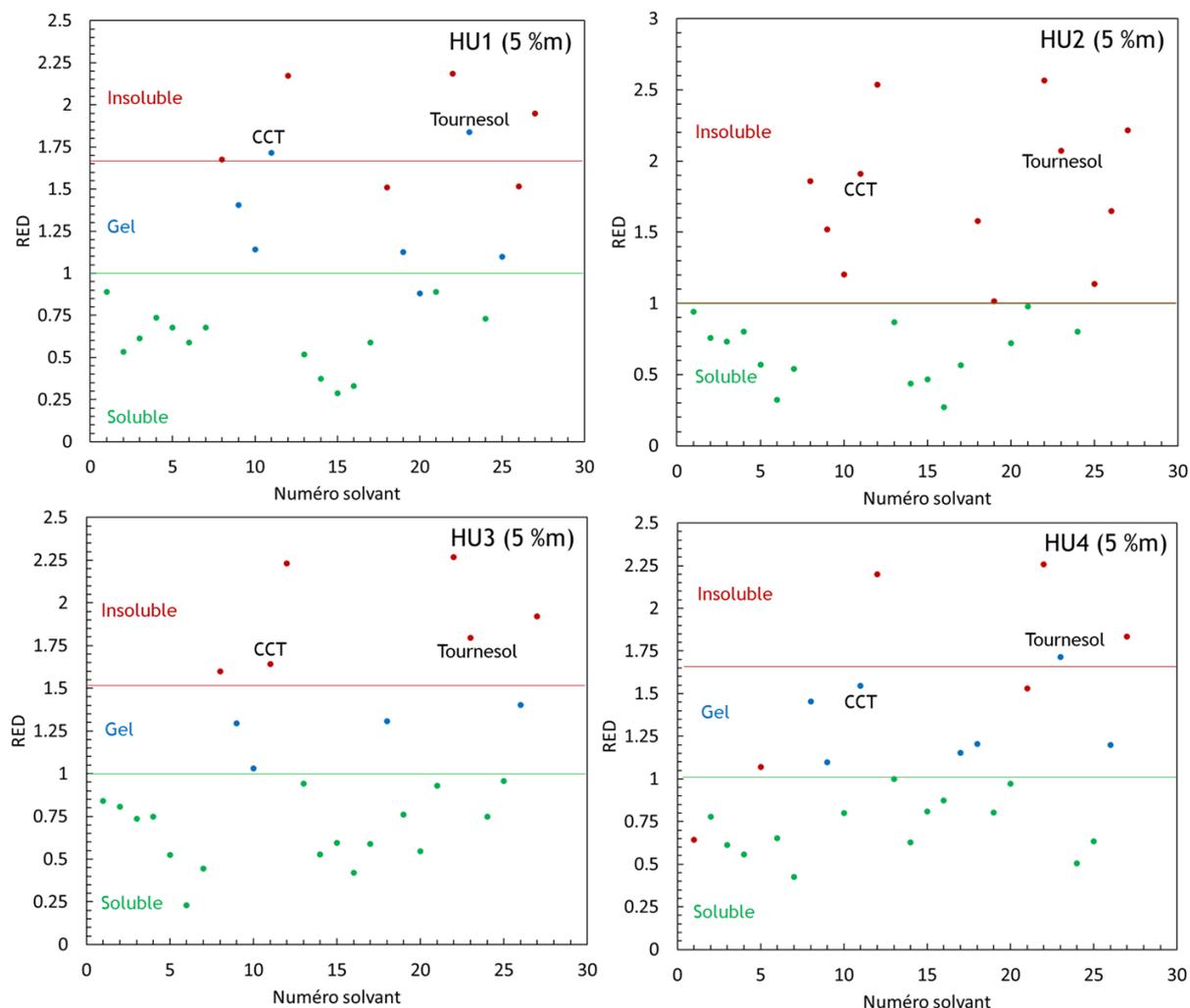


Figure 4.41 : Représentations du rapport RED en fonction du solvant pour chaque composés HU1, HU2, HU3 et HU4 étudié. Les solvants dans lesquelles les composés HU1, HU2, HU3 et HU4 sont solubles à 25°C sont représentés en verts, les solvants gélifiés en bleu et les solvants pour lesquels des précipités sont observés en rouge.

Les paramètres de gélification (HGPs) ont donc été déterminés et sont différents des HSPs des composés HU3 et HU4, comme effectués précédemment pour le composé HU1 (Figure 4.42). Les sphères de gélification S_g des HU1, HU3 et HU4 sont représentées sur la Figure 4.42. Ces S_g englobent les sphères de solubilité S_s de manière générale, montrant une nouvelle fois qu'une balance entre solubilité et insolubilité doit être trouvée afin de conduire à la formation de gel. Les rapports $RED_{CCT,g}$ et $RED_{tournesol,g}$ sont inférieurs mais proches de 1 pour le gels CCT/HU4 (0,81 et 0,91) et sont donc en accord avec l'obtention de gels dans les huiles de CCT et de tournesol observée visuellement, comme pour le composé HU1 décrit précédemment. De même, les rapports $RED_{CCT,g}$ et $RED_{tournesol,g}$ sont

supérieurs à 1 pour le couple CCT/HU3 (1,09 et 1,22) ce qui est corrélé avec la précipitation du composé HU3 dans les huiles de CCT et de tournesol observée visuellement.

HGP	δ_d	δ_p	δ_h	$R_{0,g}$	$RED_{CCT,g}$	$RED_{Tournesol,g}$
HU1	12,1	11,9	7,9	14,2	0,77	0,85
HU2	/	/	/	/		
HU3	17,4	9,3	11,3	9,3	1,09	1,22
HU4	19,9	7,5	8,7	9,7	0,81	0,91

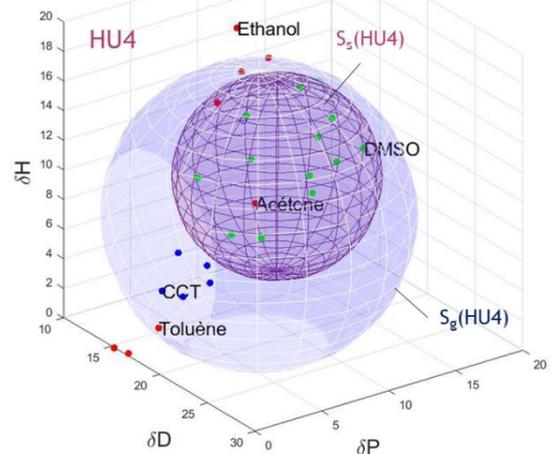
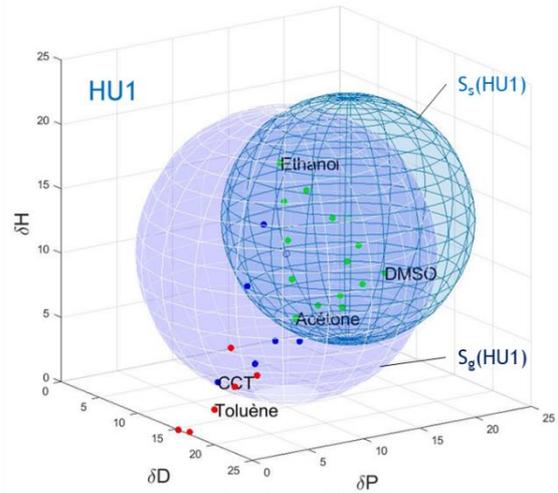
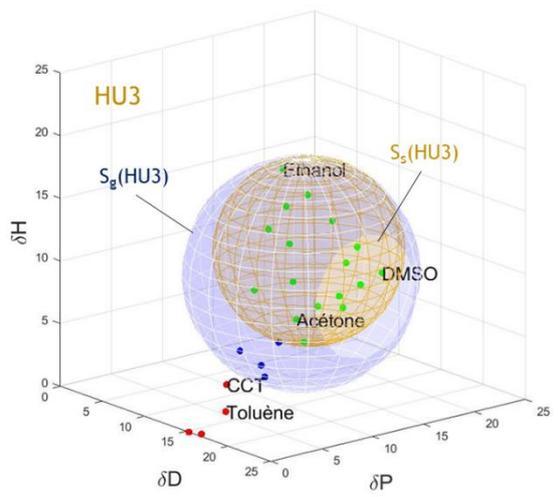


Figure 4.42 : Paramètres de Hansen de gélification des dihydroxyuréthanes HU1, HU3 et HU4 ainsi que les rayons de sphères de gélification R_g et des rapports $RED_{CCT,g}$ et $RED_{Tournesol,g}$. Superpositions des sphères de solubilité (couleurs) et de gélification (bleue à traits blancs) des HU1, HU3 et HU4. Les points verts correspondent aux bons solvants, les points bleus sont aux solvants gélifiés et les points rouges aux mauvais solvants

2.3.3. Caractérisation du gel CCT/HU4

Le gel de CCT issu du HU4 a été analysé et comparé au gel CCT/HU1 précédemment décrit. La morphologie des structures cristallines observée par microscopie optique est similaire pour les deux gels obtenus (Figure 4.43). Les tailles moyennes des structures cristallines sont considérablement plus petites en comparaison aux gels CCT/A1 et CCT/U1 (Figure 4.31). Elles sont comprises entre quelques micromètres et une centaine de micromètres. La structure chimique des hydroxyuréthanes peut expliquer cette disparité dans les structures cristallines. Les fonctions hydroxyle proches des

uréthanes peuvent entraîner une certaine gêne stérique et des perturbations dans l'empilement des HUs.

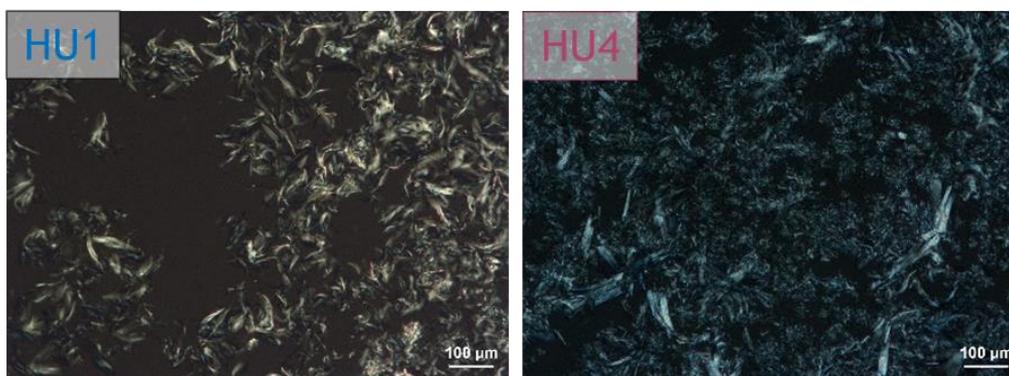


Figure 4.43 : Clichés de microscopie optique des gels de CCT issus de HU1 et HU4 (lumière polarisée, x40)

Les modules élastiques G' et visqueux G'' ainsi que la $\text{tg}(\delta)$ du gel CCT/HU4 ont pu être déterminés (Tableau 4.7) à l'aide d'un rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan de 8 mm, en oscillation (1Hz, 0,1 à 100 s^{-1}). Les modules G' et G'' sont respectivement égaux à 102 000 Pa et 14 200 Pa. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle du gel CCT/HU1 ($G' = 117\,000$ Pa et $G'' = 15\,600$ Pa) mais confirment qu'un gel élastique est obtenu. Deux températures de cristallisation (T_c) des structures cristallines au sein du gel CCT/HU4 ont pu également être déterminées par DSC, et sont respectivement égales à 8°C et 81°C (Tableau 4.7). En considérant la T_c la plus élevée, un paramètre de supersaturation $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ approximativement égal à 0,69 a été calculé (Tableau 4.7). Ce paramètre plus élevé que celui du gel CCT/HU1 (0,66) pourrait expliquer le module G' moins élevé du gel CCT/HU4 au regard des structures cristallines de type *multi-domaines* légèrement plus petites dans le cas du gel CCT/HU4 par rapport à celles du gel CCT/HU1, observées en microscopie optique. Ces hypothèses seraient néanmoins à confirmer par des études de gélification de chaque HU dans le CCT à différentes températures de gélification.

Tableau 4.7 : Modules élastiques G' et visqueux G'' ainsi que la $\text{tan}(\delta)$ associée des gels issus de la CCT et des composés HU1 et HU4 à une concentration de 5 %m. Températures de cristallisation déterminées par DSC des composés HU1 et HU4 dans les gels de CCT à une concentration de 5 %m. Paramètres de supersaturation à 25°C des gels CCT/HU1 et CCT/HU4.

	G' (Pa) ^a	G'' (Pa) ^a	$\text{tg}(\delta)$ (10^{-2}) ^a	T_c (°C) ^b	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ ^c
CCT	0,00017	3,5			
CCT/HU1 gel	117 000	15 600	13,3	73	0,66
CCT/HU4 gel	102 000	14 200	13,9	8 - 81	0,69

^a géométrie plan-plan 8mm (écart 1000 μm), oscillation 1 Hz, contrainte 0,1-100 s^{-1} . ^b -10°C.min⁻¹. ^c approximés en associant la température T_e à la T_c de chaque gel.

L'objectif de cette étude préliminaire sur de petites molécules difonctionnelles et symétriques était de déterminer la capacité ou non des hydroxyuréthanes à gélifier des huiles végétales. Une première étude a été effectuée à partir de composés symétriques comportant différents groupes fonctionnels, afin d'évaluer leur capacité à former des gels dans le CCT. Dans la deuxième partie, une série de dihydroxyuréthanes biosourcés a été étudiée dans l'objectif d'appréhender la gélification des huiles végétales par les hydroxyuréthanes. Ces études ont révélé que le caractère cristallin des composés HU est une condition nécessaire pour la formation de gels.

Si les HUs sont prometteurs pour la gélification d'huiles végétales, deux exigences liées au domaine des produits cosmétiques et fixées par notre partenaire industriel ne sont pas satisfaites. D'abord, les HUs étudiés génèrent des gels translucides et non transparents dans les milieux testés, et en particulier dans les huiles de CCT et de tournesol. Des gels parfaitement transparents sont attendus pour satisfaire des problématiques visuelles des gels utilisés dans la cosmétique. Ensuite, les HUs sont également des molécules de faibles masses molaires et il est nécessaire que les composés structurants les formulations cosmétiques aient des masses molaires supérieures à $2\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Suite à ces premières investigations et dans l'objectif de répondre au cahier des charges donné par le partenaire industriel, nous avons fait le choix de tester le caractère gélifiant de PHUs.

3. Etude de Poly(hydroxyuréthane)s pour la gélification d'huiles

Dans cette partie, les fonctions hydroxyuréthane sont envisagées comme de potentiels *vecteurs de gélification* selon la définition donnée par Hanabusa et Suzuki.¹⁴³ Bien que les caractéristiques d'un polymère gélifiant ne soient pas totalement définies, la synthèse de PHUs gélifiants a été envisagée grâce à l'étude des paramètres de Hansen afin de trouver la juste balance entre solubilité des PHUs et gélification. Les dihydroxyuréthanes ont permis de gélifier des solvants et notamment des huiles végétales. Ils sont cependant trop cristallins pour permettre l'obtention de gels transparents. A la lumière des données de la littérature concernant les gélifiants polyuréthane destinés à la cosmétique,^{4,6,30} les PHUs ont été synthétisés à partir de dérivés d'acides gras car ces derniers ont une bonne affinité avec les huiles végétales et ont des caractéristiques structurales proches des composés HUs discutés dans la partie précédente.

3.1. Comportement de poly(hydroxy-uréthane)s issus de la Priamine 1075 dans les huiles végétales

3.1.1. Synthèse des poly(hydroxy-uréthane)s

Dans l'optique de synthétiser un gélifiant PHU biosourcé d'huiles végétales, les dicarbonates cycliques biosourcés adip-5CC, DGDC et EDC, précédemment synthétisés, ont été à nouveau utilisés pour synthétiser des PHUs (Figure 4.44). La diamine identifiée sous la dénomination Priamine 1075 a été utilisée car il s'agit d'une diamine grasse issue d'une dimérisation d'acide gras. Elle est biosourcée à 100 % et est parfaitement soluble dans les huiles végétales telles que les huiles de CCT ou de tournesol, grâce à sa grande structure carbonée (36 atomes de carbone) et ramifiée. La Priamine est susceptible de « rapprocher » les HSPs des PHUs de ceux des huiles afin de permettre la gélification, ou du moins la structuration, de ces dernières. Afin de respecter le cahier des charges lié à l'application dans le domaine des cosmétiques, une masse molaire moyenne de l'ordre de 3 000 g.mol⁻¹ a été visée pour ces PHUs (DP_n ≈ 4). Dans l'objectif de favoriser l'affinité de ces PHUs avec les huiles végétales, le choix a été fait de synthétiser des PHUs à terminaison amine (excès de diamine grasse par rapport au CCs). Les dicarbonates cycliques (1 éq.) sont ainsi polymérisés, sans solvant, avec la Priamine 1075 (1,65 éq.) (Figure 4.44).

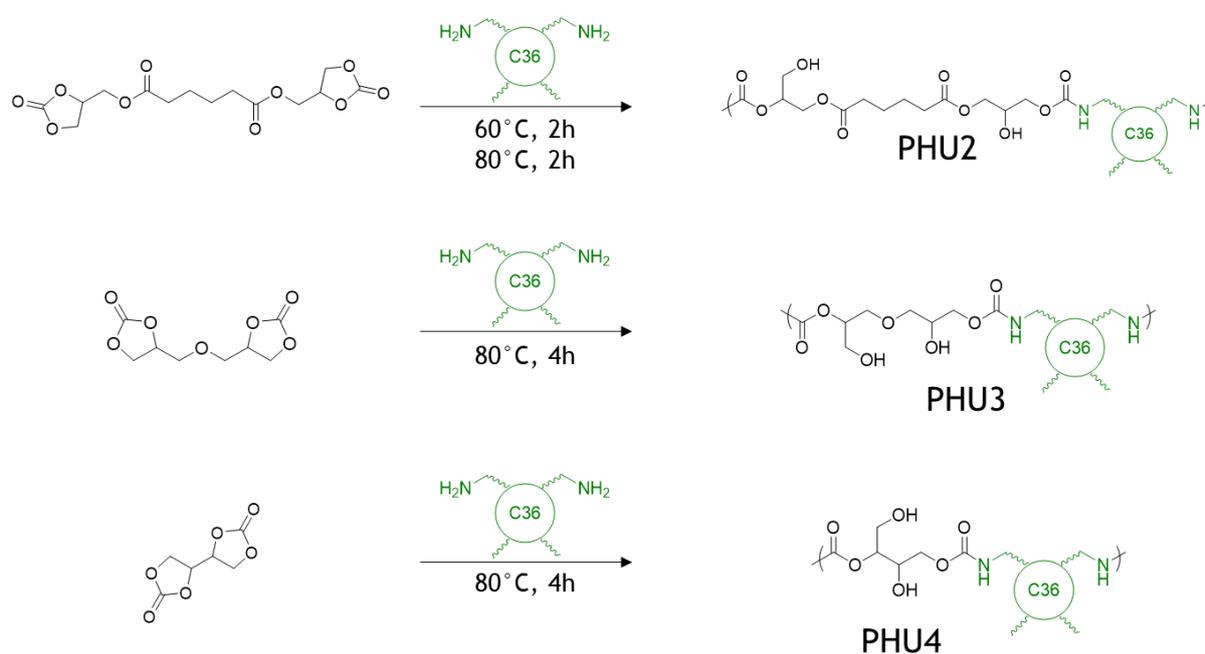


Figure 4.44 : Synthèses des PHU2, PHU3 et PHU4 à partir, respectivement, des dicarbonates cycliques (1 éq.) adip-5CC, DGDC et EDC et de la Priamine 1075 (1,65 éq.)

3.1.2. Caractérisation des poly(hydroxy-uréthane)s

Les trois polymères synthétisés, PHU2, PHU3 et PHU4, obtenus respectivement à partir des dicarbonates cycliques adip-5CC, DGDC et EDC, ont été caractérisés par SEC et RMN ^1H . Les spectres RMN ^1H montrent bien l'obtention de PHUs (Figure 4.45). Les PHU3 et PHU4 ont été analysés dans le THF- d_7 en raison de leur faible solubilité dans le DMSO, probablement due à la présence de la longue chaîne carbonée apportée par la Priamine. Dans le cas du PHU2, des réactions secondaires ont entraîné la formation de fonctions amide, dont la proportion est estimée à un quart de celle des hydroxyuréthanes, comme attesté par le signal des protons du méthyle en α de l'amide à 3,16 ppm (noté $\alpha\text{-NH}(\text{CO})$). Cette réaction secondaire, caractéristique de carbonates réactifs et porteurs de fonctions ester à proximité du cycle carbonate, a déjà été décrite dans la littérature,¹⁶⁵ et est détaillée plus amplement en annexe.

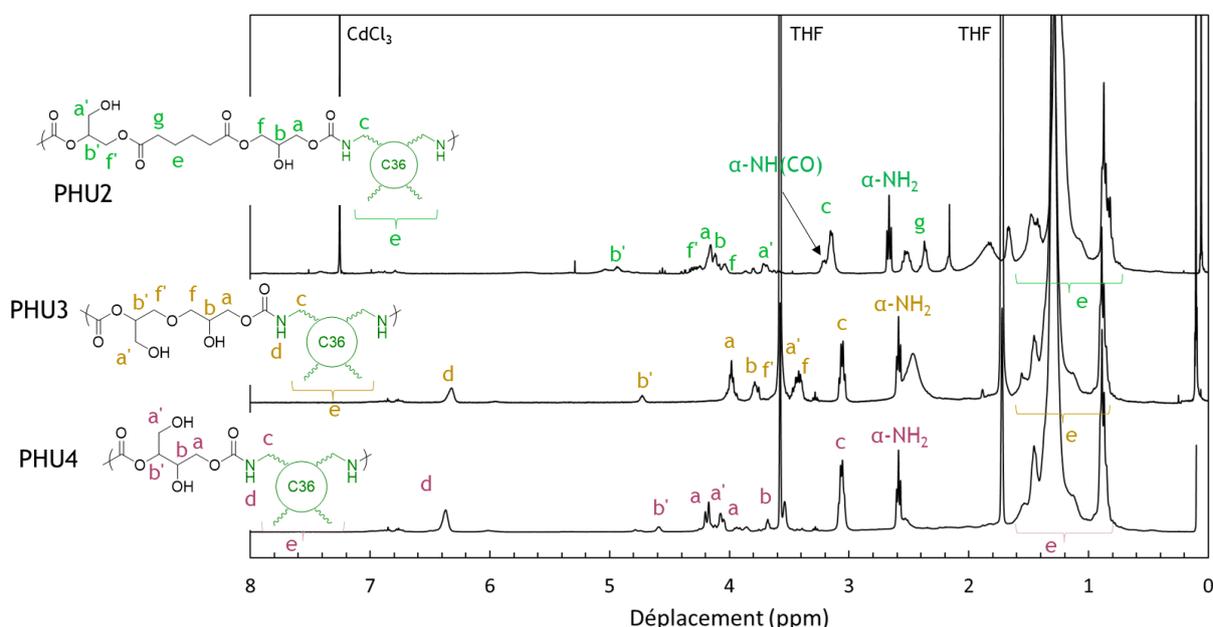


Figure 4.45 : Spectres RMN ^1H des PHU2, PHU3 et PHU4. (PHU2 : CDCl_3 , PHU3 et PHU4 : THF- d_7 , 400 MHz, 25°C)

Les masses molaires (M_n) et les degrés de polymérisation (DP_n) des trois PHUs, déterminés par analyses SEC (Figure 4.46), sont en accord avec les valeurs visées dans les cas de PHU3 et PHU4, à savoir $3\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un DP_n environ égal à 4. En revanche, la valeur de M_n pour PHU2 est plus faible ($1\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et peut s'expliquer par la présence de réactions d'amidification, comme expliqué ci-dessus.

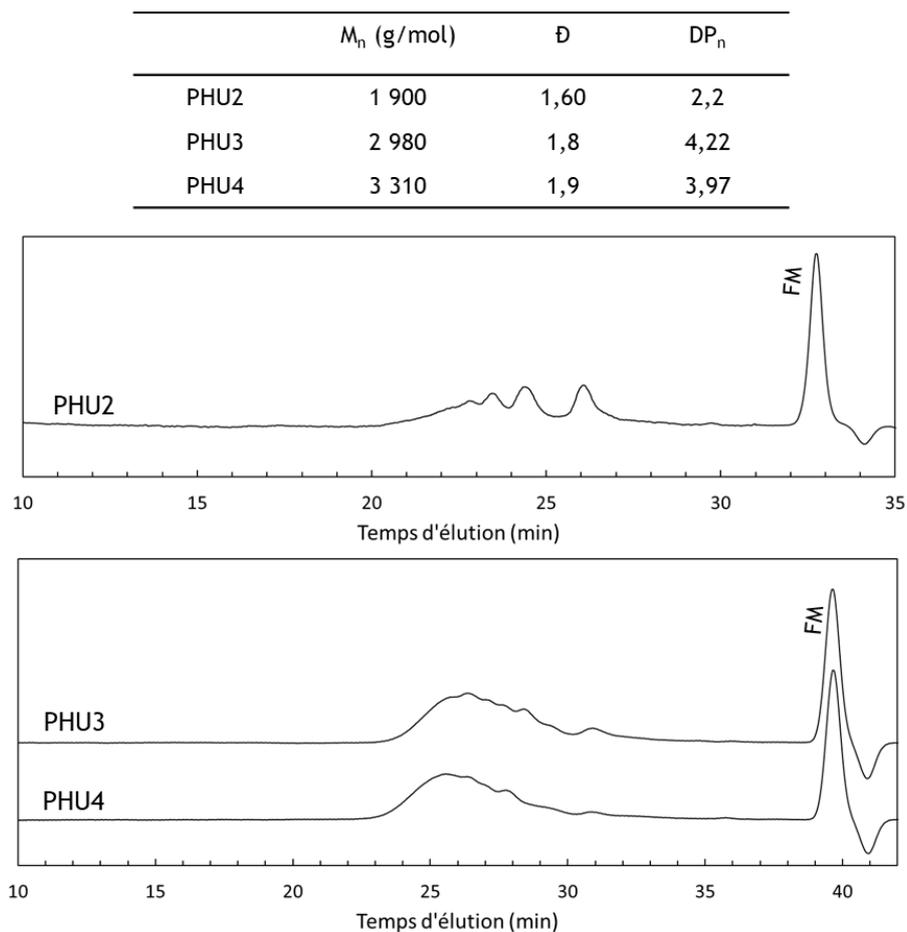


Figure 4.46 : Masses molaires (M_n), valeurs de dispersité (\bar{D}), degrés de polymérisation (DP_n) et chromatogrammes SEC des PHU2 (SEC THF), PHU3 (SEC DMF) et PHU4 (SEC DMF).

Afin de mieux anticiper le comportement de ces PHUs dans les solvants à gélifier, ces derniers ont été analysés par DSC (Figure 4.47). Les PHUs présentent tous un caractère amorphe avec des températures de transition vitreuse T_g basses et bien marquées égales à -25°C et -17°C pour le PHU3 et le PHU4 respectivement en accord avec la structure ramifiée de la Priamine.

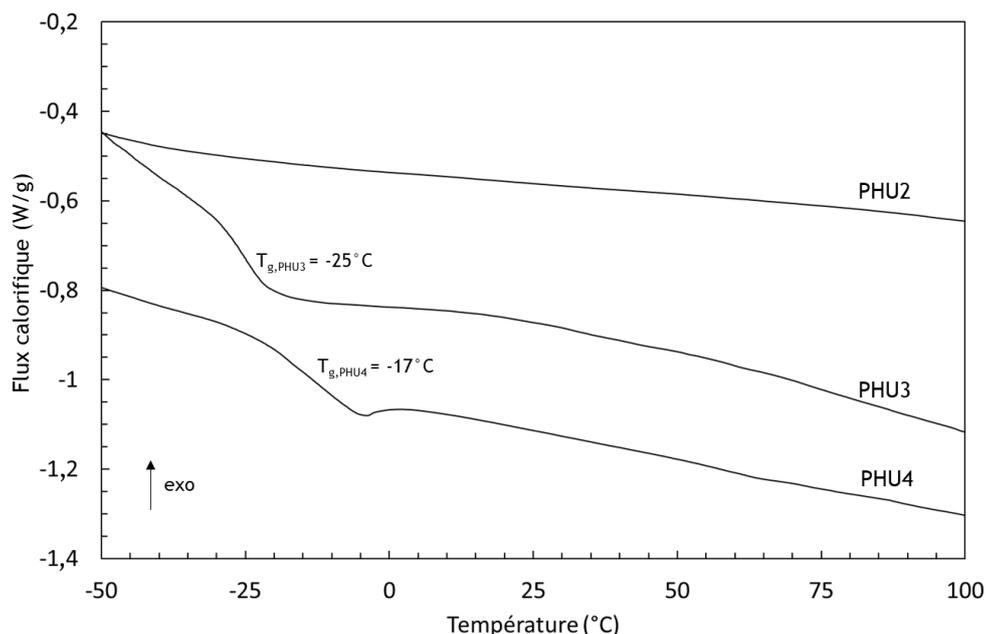


Figure 4.47 : Thermogrammes DSC des PHU2, PHU3 et PHU4 (+10°C.min⁻¹, 2^{ème} montée)

3.1.3. Solubilité et paramètres de Hansen des poly(hydroxy-uréthane)s

Afin d'étudier la solubilité et/ou la gélification des PHUs dans les 27 solvants utilisés tout au long de cette étude (Tableau 4.4), le protocole utilisé pour les composés difonctionnels symétriques et les HUs a été réutilisé. Les PHUs sont solubilisés à 80°C (dans les solvants) ou 100°C (CCT et huile de tournesol) et la solubilité est évaluée après repos des échantillons à 25°C pendant 24h. Les HSPs ont pu être déterminés à nouveau à l'aide du logiciel HSPiP (Figure 4.48). Les sphères de solubilité S_s des PHUs ont pu être comparées à celles des HUs correspondants (Figure 4.48). Comme il était prévisible, la polymérisation des dicarbonates cycliques avec la Priamine 1075 entraîne une nette diminution du paramètre δ_p . En effet, cette dernière réduit la polarité des PHUs en lien avec le nombre élevé d'atomes de carbone qu'elle comporte permettant ainsi d'abaisser les HSPs des PHUs par rapport aux HUs correspondant et de les rapprocher de ceux des huiles végétales.

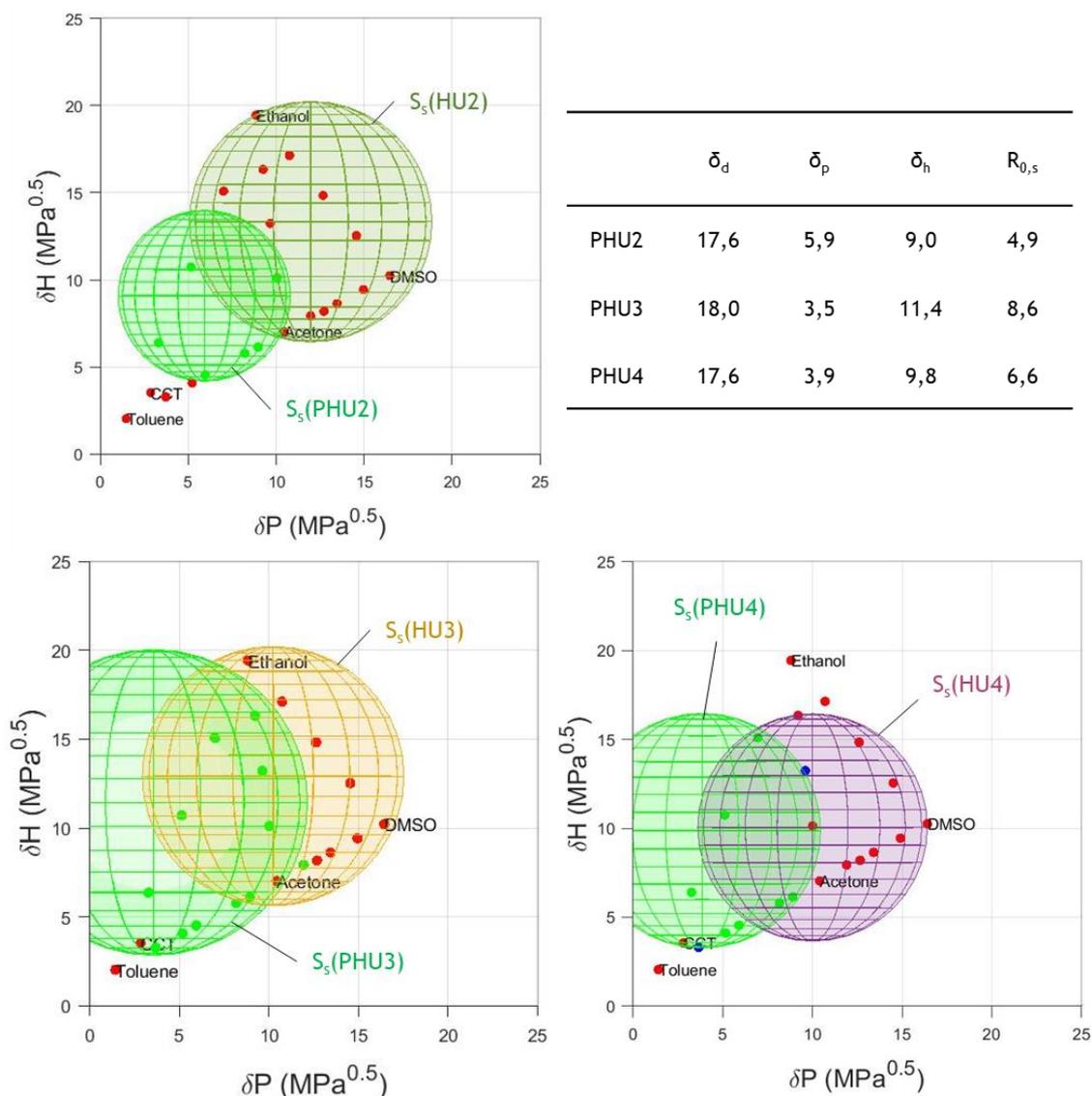


Figure 4.48 : HSPs des PHU2, PHU3 et PHU4 et représentations des sphères de solubilités (S_s) des PHU2, PHU3 et PHU4, comparativement aux HU2, HU3 et HU4, dans le plan δ_p - δ_h . (point vert : bon solvant, point bleu : solvant gélifié, point rouge : mauvais solvant).

Les paramètres de Hansen de gélification (HGP) n'ont pas pu être déterminés pour les PHUs. En effet, lors des essais de solubilité, seul le PHU4 issu de la polymérisation entre l'EDC et la Priamine 1075 permet l'obtention de gels dans deux mélanges de solvants : AE50 et AT25 (points bleus sur la Figure 4.48). La détermination de HGPs aurait ainsi peu de sens. A noter que les valeurs de HSPs de ces solvants sont proches de la limite de S_s du PHU4. Ces résultats peuvent être retranscrits en fonction du paramètre RED (Figure 4.49). Ils indiquent une nouvelle fois la nécessité que les valeurs des HSPs du milieu à gélifier soient proches de la limite S_s du gélifiant, c'est-à-dire que le paramètre RED du couple gélifiant/solvant soit proche de 1. Néanmoins, bien que les valeurs de RED des couples CCT/PHU3, CCT/PHU4 soient proches de 1, aucun gel n'a pu être obtenu dans cette huile en raison de leur insolubilité dans ce milieu, de même qu'avec l'huile de tournesol.

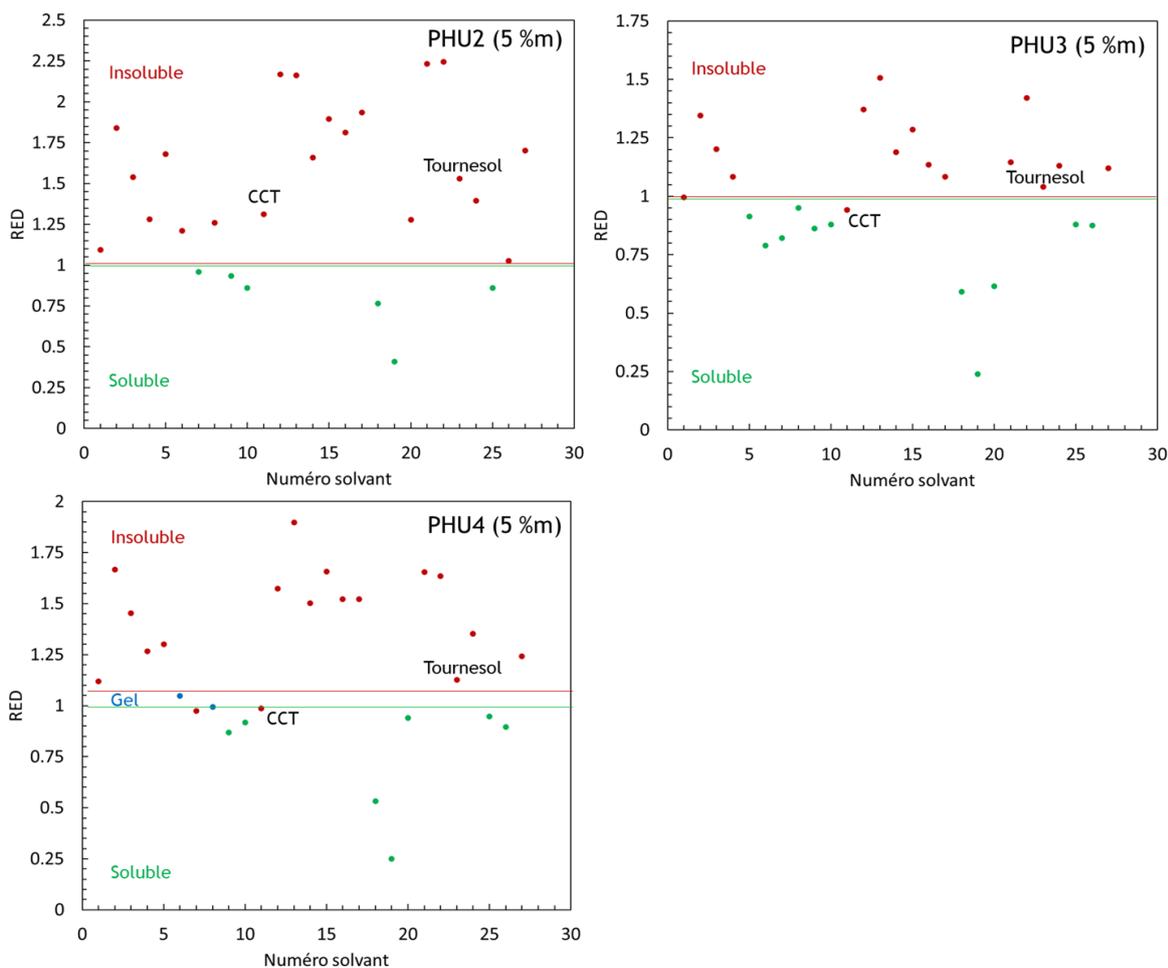


Figure 4.49 : Paramètres RED en fonction des solvants utilisés pour l'étude de solubilité à 25°C pour les PHU2, PHU3 et PHU4 concentrés à 5 %m dans la CCT.

En conclusion, le fait que le PHU4, totalement amorphe, soit néanmoins capable de gélifier des solvants montre que le caractère cristallin des gélifiants polymères n'est pas un critère nécessaire mais que les hydroxyuréthanes peuvent être des *vecteurs de gélification*. La partie hydroxyuréthane du PHU4 est plus 'dense' que celles des autres PHUs et présente une plus forte densité en fonctions polaires (hydroxyuréthane et hydroxyle), caractéristique qui peut expliquer sa capacité à gélifier certains solvants. Dans le cas de PHU2 et PHU3, les rotules ester et éther respectivement, pourraient générer une plus grande mobilité des chaînes du gélifiant dans le milieu empêchant une structuration du milieu.

3.1.4. Caractérisation des mélanges huiles de ricin/poly(hydroxy-uréthane)s

Des essais de solubilisation des PHUs ont été réalisés dans d'autres huiles végétales (Cetiol C5C (monoester), Cetiol Ultimate (alkane), Lanol 37T (triglycérides)) et notamment l'huile de ricin qui présente la caractéristique de contenir une proportion importante (85%) d'acide ricinoléique, C18 :1 OH. Dans l'ensemble, les PHUs sont insolubles dans ces huiles végétales à 100°C à l'exception

de l'huile de ricin. Les PHU3 et PHU4 se sont révélés solubles dans l'huile de ricin à 100°C contrairement aux PHU2. Ils forment des dispersions stables à froid après 24h à 25°C sans pour autant gélifier l'huile de ricin, sur une échelle de temps supérieure à 7 jours. Les HSPs de l'huile de ricin proches de ceux des PHU3 et PHU4 justifient le comportement observé. Les paramètres RED entre l'huile de ricin et les PHU3 et PHU4 sont, en effet, égaux à 0,28 et 0,43 respectivement.

Les clichés de microscopie optique des dispersions de PHU3 et PHU4 dans l'huile de ricin révèlent des différences de morphologie (Figure 4.50). Le PHU3 est aggloméré sous forme de particules sphériques individuelles, d'une taille de l'ordre de quelques micromètres. Le PHU4 forme, quant à lui, des agrégats de particules plus ou moins interconnectées de plus de 100 µm. Bien que dans les deux cas, l'huile de ricin ne soit pas gélifiée, le PHU4 semble apporter une structuration au milieu.

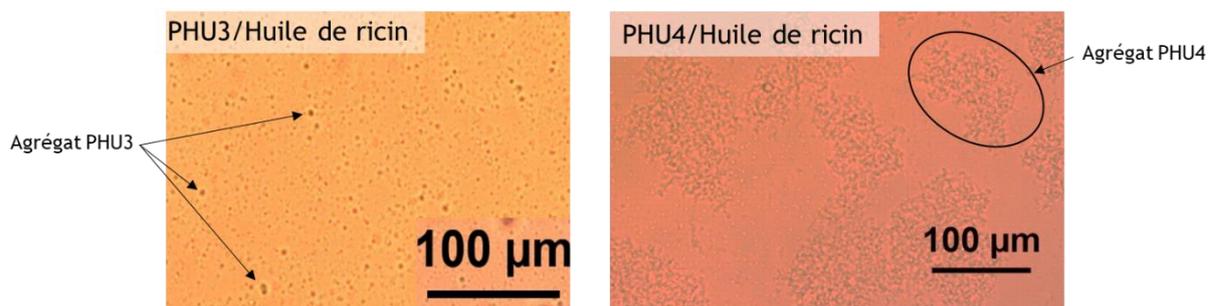


Figure 4.50 : Clichés de microscopie optique des PHU3 et PHU4 à une concentration de 5 %m dans l'huile de ricin. (Lumière blanche, x40)

En résumé, le PHU2 n'est pas soluble dans les huiles végétales et présente peu d'intérêt pour cette étude. Les réactions secondaires (formations de fonctions amide) observées lors de sa synthèse peuvent expliquer cette absence de solubilité dans les milieux testés à gélifier. Bien que partiellement dispersables dans les huiles végétales et notamment dans l'huile de ricin, la compatibilité des PHU3 et PHU4 dans les triglycérides est insuffisante pour pouvoir véritablement gélifier ces huiles. Les paramètres de Hansen utilisés pour prédire la gélification montrent des limites dans le cas de l'étude de ces PHUs. Cependant et même si le PHU4 n'a pas permis la gélification d'huile végétale, il a permis la gélification de deux mélanges de solvants, à savoir AE50 et AT25. Pour accroître la compatibilité du PHU4 avec les milieux à gélifier, le greffage de chaînes oligoester, connues pour être compatibles avec les huiles végétales, a été envisagé.

3.2. Couplage du poly(hydroxyuréthane) d'érythritol (PHU4) avec le PRICA

Un polyester dérivé de l'acide ricinoléique (gamme PRIC développé par l'ITERG) et porteur d'une fonction acide terminale, noté PRICA, a été sélectionné pour fonctionnaliser le PHU4 porteur de fonctions amine terminales et de nombreuses fonctions hydroxyle primaires et secondaires. Le PHU4 est mélangé au PRICA pour synthétiser le polymère noté poly(HU-PRIC) (Figure 4.51). La réaction de couplage est réalisée sous vide à 120°C, sans catalyseur et sans solvant.

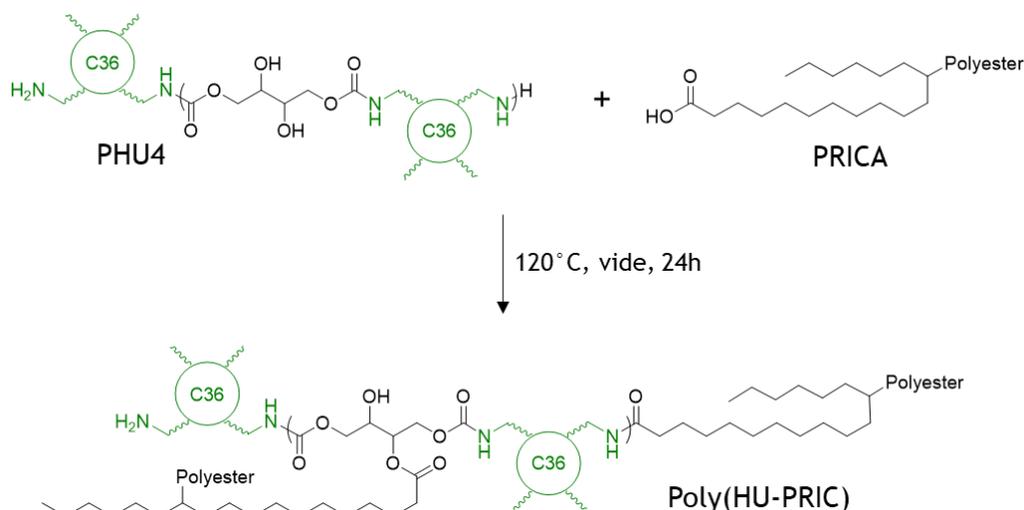


Figure 4.51 : Synthèse du poly(HU-PRIC) (structure idéalisée) issu du PHU4 (1 éq.) et du PRICA (2 éq.).

Le produit de la réaction poly(HU-PRIC) est analysé par RMN ¹H après 12h de réaction (Figure 4.52). La consommation des fonctions amine terminales du PHU4 est visible, comme attesté par la diminution du pic à 2,60 ppm associé aux protons des méthyles en α des amines, noté **c**. De même, l'apparition d'un pic, noté **a**, à 3,16 ppm, associé aux protons des méthyles en α des fonctions amide est observable. De même et comme il était également attendu, une réaction d'estérification est observée comme attesté par la diminution des signaux à 4,10 ppm et 4,20 ppm, associés aux protons du méthyle de l'hydroxyuréthane (noté **b**). Il a pu être évalué qu'environ 50 % des alcools secondaires ont été consommés. Enfin, le PRICA étant lui-même un polyester, il est susceptible de réagir par transestérification avec le PHU4 entraînant, de fait, un faible contrôle de la structure finale du poly(HU-PRIC).

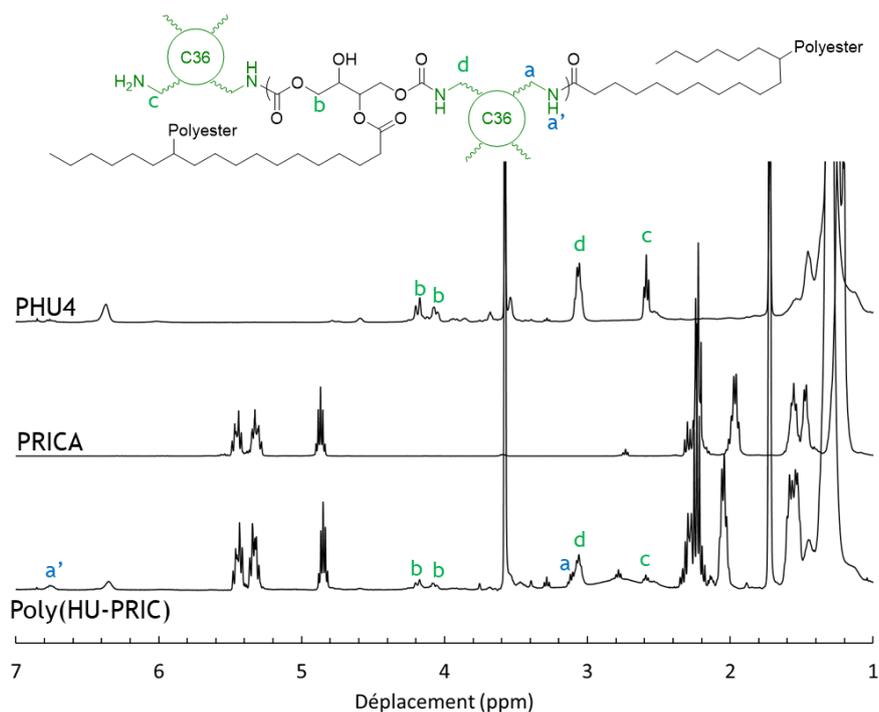


Figure 4.52: Spectres RMN ¹H du PHU4, du PRICA et du poly(HU-PRIC). Attributions des signaux à 2,60 ppm liés aux amines en bout de chaîne du PHU4 (α -NH₂) et liés à la création de la fonction amide (a à 3,16 ppm et a' à 6,76 ppm)

Bien que la structure finale du poly(HU-PRIC) ne soit pas parfaitement contrôlée, sa miscibilité avec les huiles végétales a été évaluée. Le poly(HU-PRIC) a été solubilisé à une concentration de 5 %m, à chaud (100°C), dans la CCT et l'huile de ricin. Après 24h sans sollicitation à 25°C, les échantillons sont caractérisés. Les résultats montrent une très bonne compatibilité du poly(HU-PRIC) et de l'huile de ricin puisqu'une solution transparente est obtenue, contrairement à la situation dans la CCT (Figure 4.53). Cela se traduit microscopiquement par l'absence de particules ou d'agrégats visibles. Le poly(HU-PRIC) forme une émulsion dans la CCT, comme en atteste la présence de micro gouttelettes en microscopie optique.

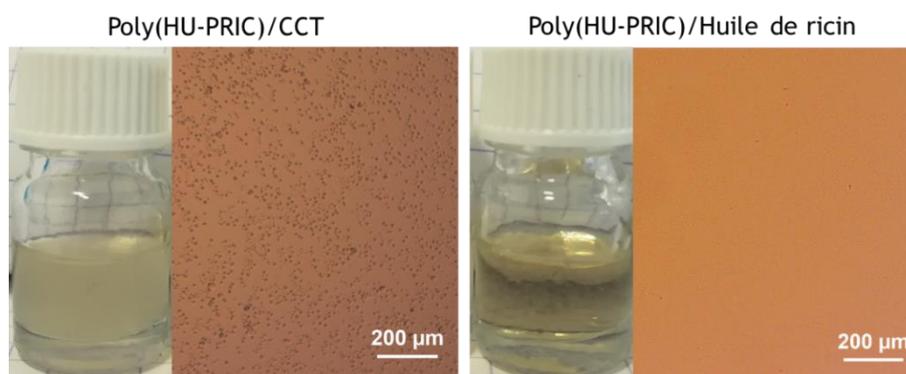


Figure 4.53: Clichés des échantillons, observés visuellement et par microscopie optique (lumière blanche, x20) du mélange poly(HU-PRIC)/CCT et du mélange poly(HU-PRIC)/huile de ricin.

Une augmentation de la viscosité est observée visuellement même si les échantillons ne sont pas gélifiés. La viscosité dynamique des échantillons a été évaluée par rhéologie (cône-plan de 25 mm) à une contrainte de cisaillement (10 s^{-1}) et une fréquence (1 Hz) fixes (Figure 4.54). La viscosité de la solution poly(HU-PRIC)/CCT est environ six fois plus élevée que la CCT pure, tandis que celle de la solution poly(HU-PRIC)/huile de ricin est 1,5 fois plus élevée que celle de l'huile de ricin pure.

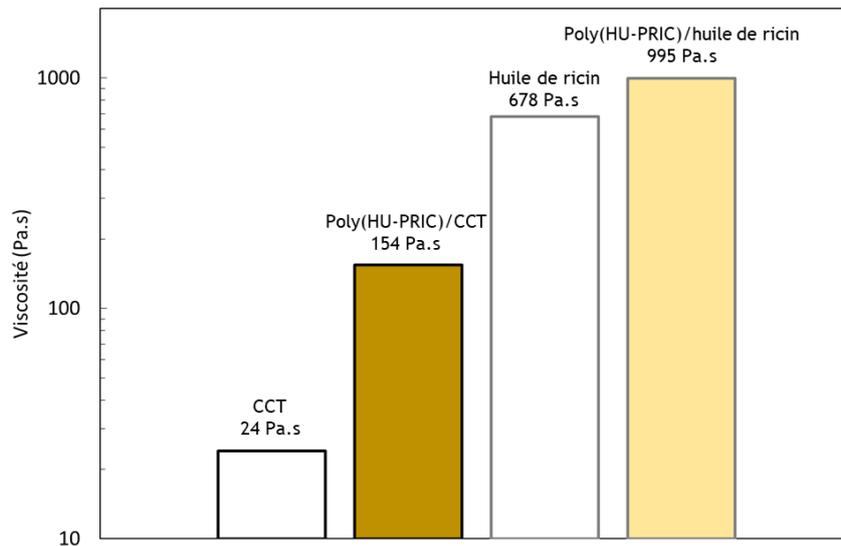


Figure 4.54 : Viscosités dynamiques à 25°C de la CCT et de l'huile de ricin, ainsi que des solutions poly(HU-PRIC)/CCT et poly(HU-PRIC)/huile de ricin. (10 s^{-1} , 1 Hz, gap : 1 000 μm)

La fonctionnalisation du PHU4 à l'aide d'un polyester a bien eu l'effet escompté puisque la compatibilité entre le poly(HU-PRIC) et l'huile de ricin est bonne, et qu'une solution translucide est obtenue. Bien que les résultats présentés ici soient encourageants dans la quête d'un gélifiant PHU d'huiles, les différents PHUs évalués dans le cadre de cette étude ne sont pas totalement satisfaisants pour la gélification des huiles végétales.

Conclusion

La capacité d'un composé à gélifier un solvant donné peut s'expliquer selon différents mécanismes d'assemblage qui ne sont ni toujours bien compris ni facile à prévoir. L'état de gel étant métastable sur un plan thermodynamique, un compromis doit ainsi être trouvé entre la solubilisation du composé et ses capacités d'interaction et d'autoassemblage entraînant la gélification du milieu considéré. Les paramètres de solubilité de Hansen ont été utilisés dans l'objectif de synthétiser un poly(hydroxyuréthane) capable de gélifier les huiles végétales. Une méthodologie multi-étapes a été mise en place pour tendre vers cet objectif.

Les PHUs n'ayant jamais été utilisés pour une telle application, à notre connaissance, une étude préliminaire comparative a permis de déterminer les capacités des dihydroxyuréthanes de type LMWG à structurer une phase solvant, et à les comparer à des composés LMWGs équivalents contenant des fonctions ester, amide et uréthane. La détermination des paramètres de Hansen a permis de démontrer l'existence d'une zone de gélification, correspondant à une balance entre compatibilité et incompatibilité entre les composés 'gélifiants' et les solvants, pour l'ensemble des composés étudiés dont les dihydroxyuréthanes. Les morphologies des gels obtenus dans la CCT (triglycéride caprique/caprylique) à partir de ces composés utilisés à la concentration de 5 % massique, diffèrent selon la nature chimique des LMWGs. Des assemblages de tailles comprises entre 100 et 1000 μm ($d_{\text{Hydroxyuréthane}} < d_{\text{Uréthane}} < d_{\text{Amide}} < d_{\text{Ester}}$) et de formes aciculaires ou lamellaires ont ainsi été observées. Ces morphologies affectant les propriétés rhéologiques des gels ($E'_{\text{Hydroxyuréthane}} \approx E'_{\text{Uréthane}} < E'_{\text{Amide}} < E'_{\text{Ester}}$) semblent gouvernées par le paramètre de supersaturation σ des LMWGs ($\sigma_{\text{Hydroxyuréthane}} < \sigma_{\text{Uréthane}} < \sigma_{\text{Amide}} < \sigma_{\text{Ester}}$), lequel est corrélé à la différence entre la température de gélification (T_e) et la température à laquelle la gélification est menée (T).

Les propriétés comme gélifiants de différents dihydroxyuréthanes issus de dicarbonates cycliques biosourcés ont ensuite été étudiées. Les résultats ont permis de surligner les différences impliquées par la structure des dicarbonates cycliques sur la solubilité des dihydroxyuréthanes dans divers solvants (éthanol, acétone, DMSO, toluène et leurs mélanges) et huiles (CCT et tournesol) utilisées et leur capacité à gélifier ces milieux. Les dihydroxyuréthanes d'érythritol (HU4) et de diglycérol (HU3) permettent la gélification de plusieurs solvants et notamment des huiles de CCT et de tournesol. Le caractère cristallin de ces LMWGs est un paramètre déterminant dans la capacité à gélifier les huiles végétales (e.g. CCT). Même si les hydroxyuréthanes possèdent des *vecteurs de gélification* comparables à ceux de leurs homologues uréthane, les gels ainsi obtenus ne sont pas totalement transparents et ne répondent pas totalement aux exigences de la cosmétique, domaine pour lequel l'utilisation de composés gélifiants de masses molaires supérieures à 2 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est un paramètre requis.

Afin d'améliorer la compatibilité des hydroxyuréthanes avec les huiles végétales et de répondre aux exigences de la cosmétique, la synthèse de PHUs (PHU2, PHU3 et PHU4) issus de dicarbonates cycliques biosourcés (resp. dérivés de l'acide adipique, du carbonate de diglycérol (DGDC) et de l'érythritol (EDC)) avec une diamine grasse la *Priamine 1075* a été envisagée. La présence de motifs *Priamine 1075* au sein des chaînes de PHUs a permis de compatibiliser ces derniers avec l'huile de ricin notamment mais sans jamais atteindre l'état de gel espéré. Les PHUs issus du DGDC (PHU3) et de l'EDC (PHU4) ont tendance à former des agrégats, en suspension dans l'huile de ricin. Ces suspensions augmentent la viscosité de l'huile de ricin sans entraîner sa gélification mais démontre la capacité des segments hydroxyuréthanes à s'auto-assembler. Le PHU issu de l'érythritol (PHU4) a néanmoins montré de meilleures propriétés rhéologiques dans l'huile de ricin que celui issu du diglycérol (PHU3). Sa structure a ensuite été modifiée par greffage d'un polyester d'acide ricinoléique (PRICA) afin, une nouvelle fois, d'améliorer son affinité avec les huiles végétales. Bien que de nombreuses réactions secondaires surviennent durant l'étape de modification chimique du PHU4, une meilleure affinité du produit de cette réaction, poly(HU-PRIC), avec l'huile de ricin a été observée, même si l'état de gel n'est pas obtenu.

Ces premiers travaux exploratoires sur la gélification d'huiles végétales par les PHUs sont encourageants. Le développement de gélifiants PHUs d'huiles végétales n'en est qu'à son commencement. La synthèse de PHUs présentant de plus longues séquences avec des motifs PHUs comme *vecteurs de gélification* associées à des séquences polyester (PRICA), de plus hautes masses molaires que celles testées dans l'étude pourrait permettre d'atteindre les objectifs de gélification des huiles végétales. Une étude systématique et méthodologique sur l'effet de la taille de ces séquences serait nécessaire pour mieux comprendre l'influence de celles-ci et les mécanismes de gélification associés. Le principal défi sera de trouver la juste balance entre segments gélifiants et segments souples polyesters des PHUs, pour combiner affinité avec les huiles et obtention d'un gel physique.

Annexe 4.

Durant l'étude et la recherche de PHUs gélifiants, diverses stratégies non présentées précédemment ont été développées sans offrir de résultats satisfaisants. La synthèse de divers polymères a cependant mis en lumière la particularité de la réactivité de composés constitués d'une extrémité « glycérol » ou « carbonate de glycérol ». Ces composés sont en effet particulièrement sensibles à des réactions d'amidification.

A4.1. Carbonates cycliques « activé ester »

A4.1.1. adip-5CC + Priamine 1075

Le dicarbonate cyclique adip-5CC (1 éq.) est mis en présence de Priamine 1075 (2 éq.) (Figure 4.A.1). La réaction a été réalisée à 60°C sous agitation magnétique pendant 7h, sans catalyseur ni solvant. Le produit de synthèse brut est conservé à température ambiante pendant 2 mois.

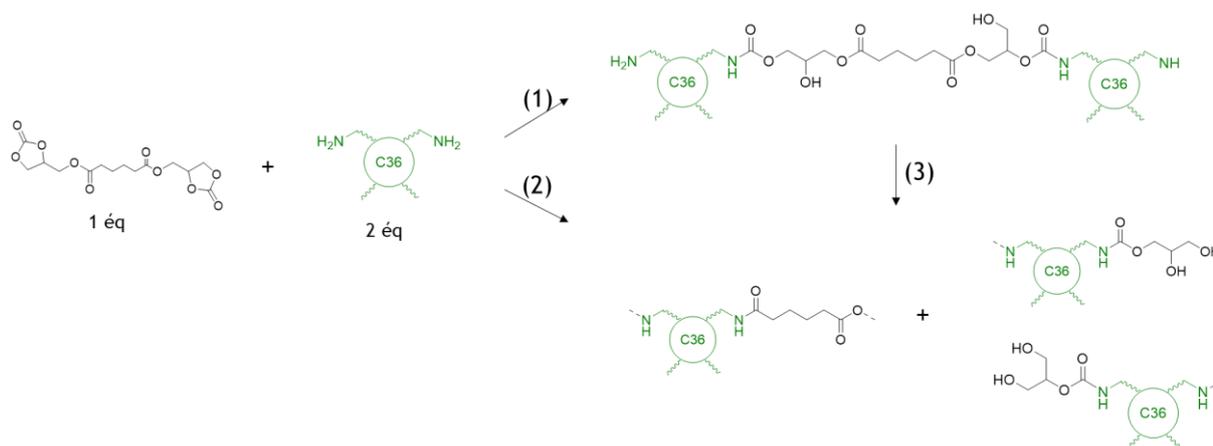


Figure 4.A.1 : Réaction entre l'adip-5CC et le Priamine 1075 conduisant à la synthèse de (1) poly(hydroxy-uréthane)s ou (2) de poly(amide)s et de polyols. (3) Réaction secondaire de trans-amidification entre les esters et les amines

Un suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par RMN ^1H (Figure 4.A.2). La formation d'hydroxyuréthane est attestée après 1h de réaction à 60°C par les signaux associés aux structures 1a et 1b. Des signaux associés aux protons des méthyles en α des amides (structure 3a) sont déjà visibles après 1h et ne cessent de s'intensifier au cours du temps. La quantité d'amides ne cesse de croître, même après le retour du mélange réactionnel à température ambiante (entre $t = 7\text{h}$ et $t = 2\text{ mois}$). Après 2 mois à température ambiante, le spectre RMN ^1H montre que l'ensemble des poly(hydroxy-uréthane)s (structures 1a et 1b) ont réagi pour former des amides (structure 3a) et des uréthanes diols (structures 3b et 3b'). Durant la réaction (3), les amines libres réagissent avec les esters pour former les structures 3a, 3b et 3b'.

Ces résultats montrent que la formation d'hydroxyuréthanes est soumise à un contrôle cinétique et que la formation d'amides, associée à une réaction secondaire, est sous contrôle thermodynamique. La présence d'amine libre liée à l'excès de Priamine initialement mis en présence de adip-5CC, favorise la formation des structures 3a, 3b et 3b' dans le temps.

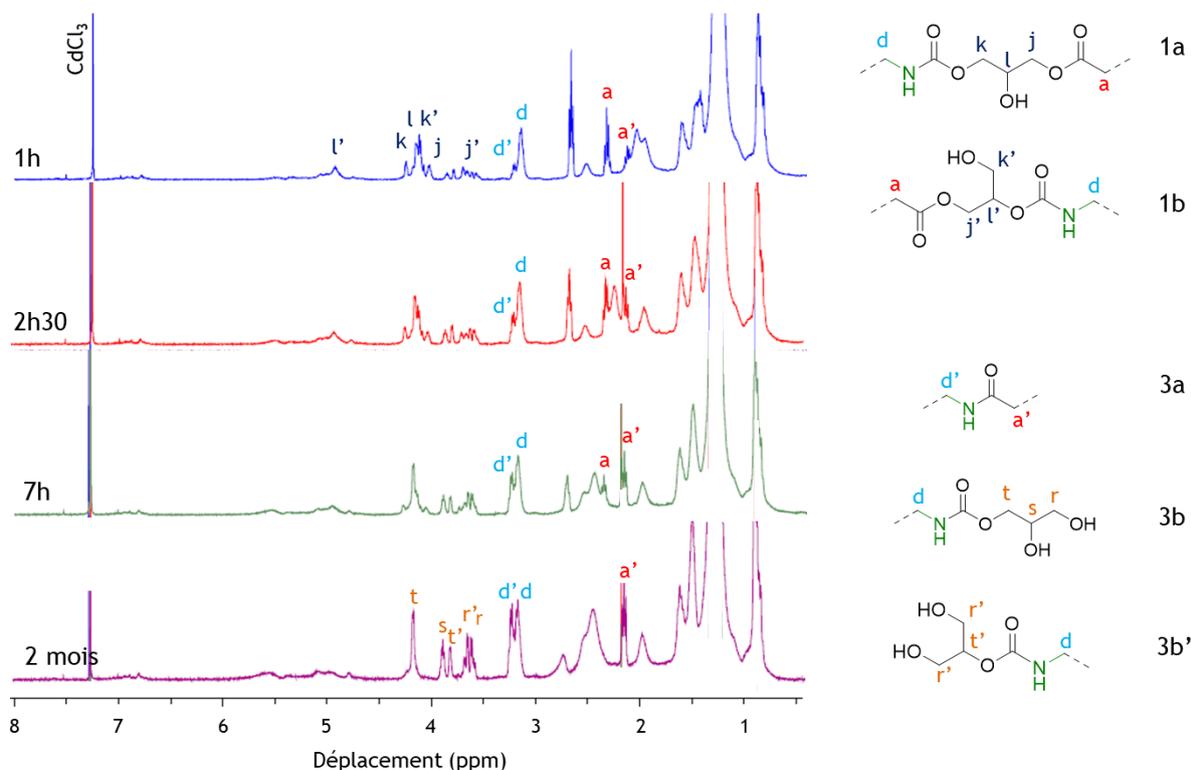


Figure 4.A.2 : Suivi RMN ^1H de la réaction (1) de formation d'hydroxyuréthanes et (2) et (3) de formation d'amides (400 MHz, CDCl_3).

A4.1.2. PGP/PHU

Un polymère constitué de fonctions carbonates cycliques terminales, issu de la polymérisation entre le glycérol et le Pripol 1009, a été mis à réagir en présence d'une diamine, le 1,4-diaminobutane, à 40°C (Figure 4.A.3).

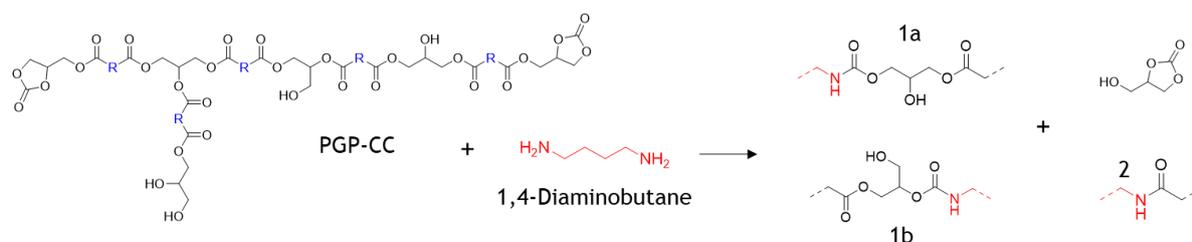


Figure 4.A.3: Réaction entre le PGP-CC et le 1,4-diaminobutane, à 40°C .

Le suivi RMN ^1H de l'avancement de la réaction est présenté sur la Figure 4.A.4. L'analyse de l'évolution des spectres montre, en effet, une formation d'amide (2) plus importante au cours du temps que la formation d'hydroxyuréthane (1a et 1b). De façon surprenante, la réaction d'amidification est ainsi majoritaire avec un ratio amide-uréthane de 0,66 : 0,33 après 4h. Cette formation est accompagnée de la réapparition de carbonate de glycérol (signaux a, b et c). Une hypothèse est que le carbonate de glycérol, greffé sur le PGP, soit un bon groupe partant favorisant l'apparition d'amides via une stratégie type ester activé.

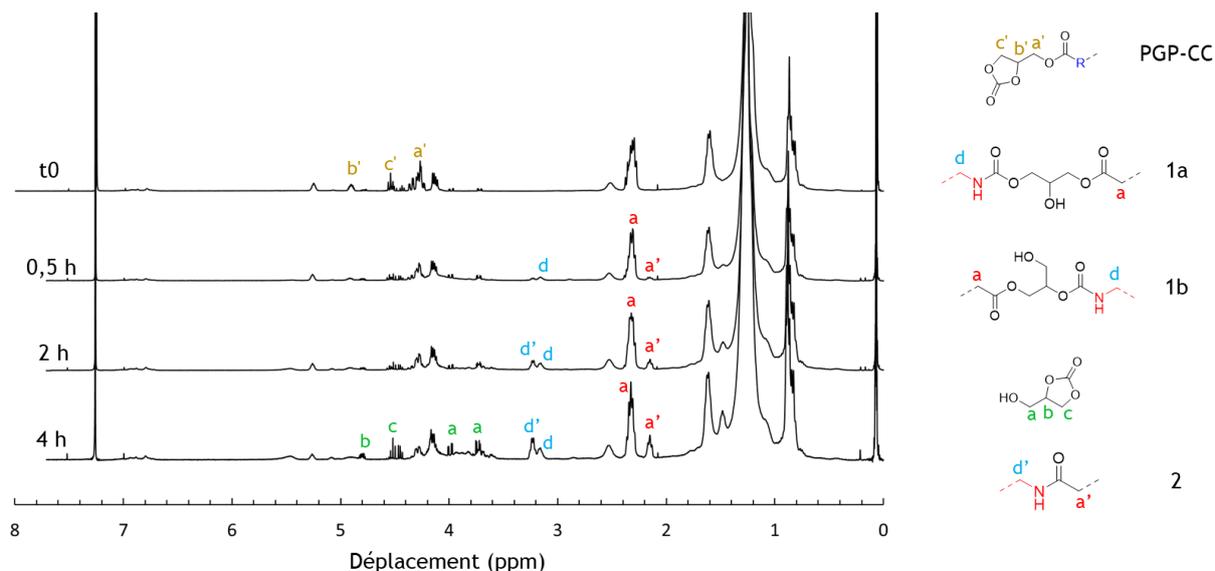


Figure 4.A.4 : Suivi RMN ^1H de la réaction entre le PGP-CC et le 1,4-diaminobutane (400MHz, CDCl_3)

La réaction a également été suivie par SEC (Figure 4.A.5). Les chromatogrammes recueillis montrent une diminution de la masse molaire M_n du mélange réactionnel. Les réactions d'amidification se produisent entre les esters du PGP et le 1,4-diaminobutane, pouvant entraîner la scission des chaînes polymères.

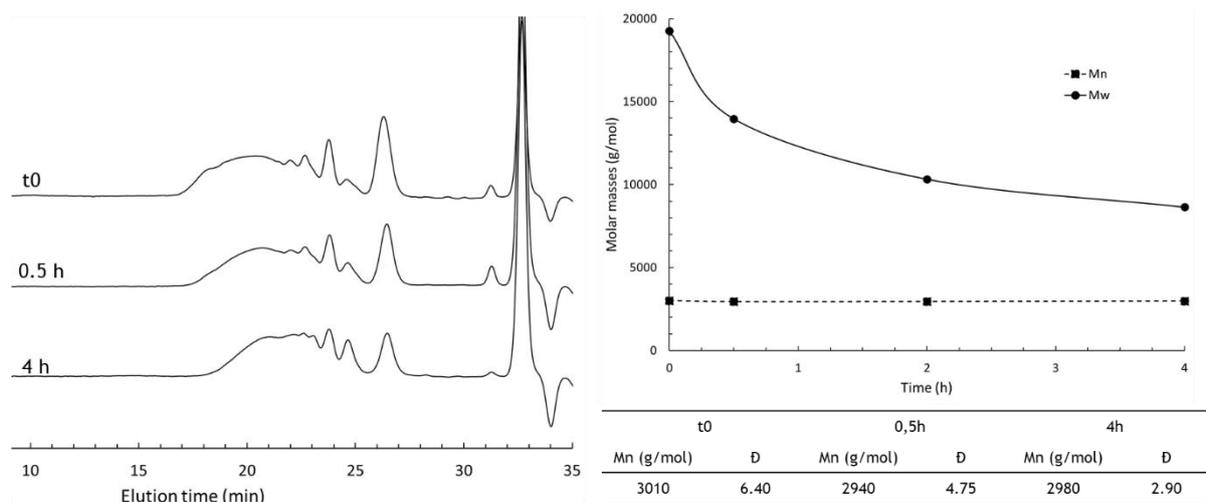


Figure 4.A.5 : Chromatogrammes SEC et évolution des masses molaires du mélange PGP-CC et 1,4-diaminobutane.

A4.2. Etude de l'estérification d'un hydroxyuréthane hydroxytéléchélique

Les réactions secondaires menant à la formation de liaisons amide ont également été observées lors de l'estérification d'un hydroxyuréthane hydroxytéléchélique en présence d'acide. L'hydroxyuréthane 1 est synthétisé à partir du carbonate de glycérol (1 éq.) et d'hexylamine (1 éq.) lors de l'étape (I) (Figure 4.A.6). L'acide décanoïque est ajouté au dihydroxyuréthane 1 lorsque la consommation totale du carbonate de glycérol est établie (par RMN ^1H). La température est ajustée à 120°C pour cette étape (II) et le mélange est conservé à cette température pendant 24h. Enfin, lors de l'étape (III), la pression au sein du réacteur est réduite, en conservant la température à 120°C.

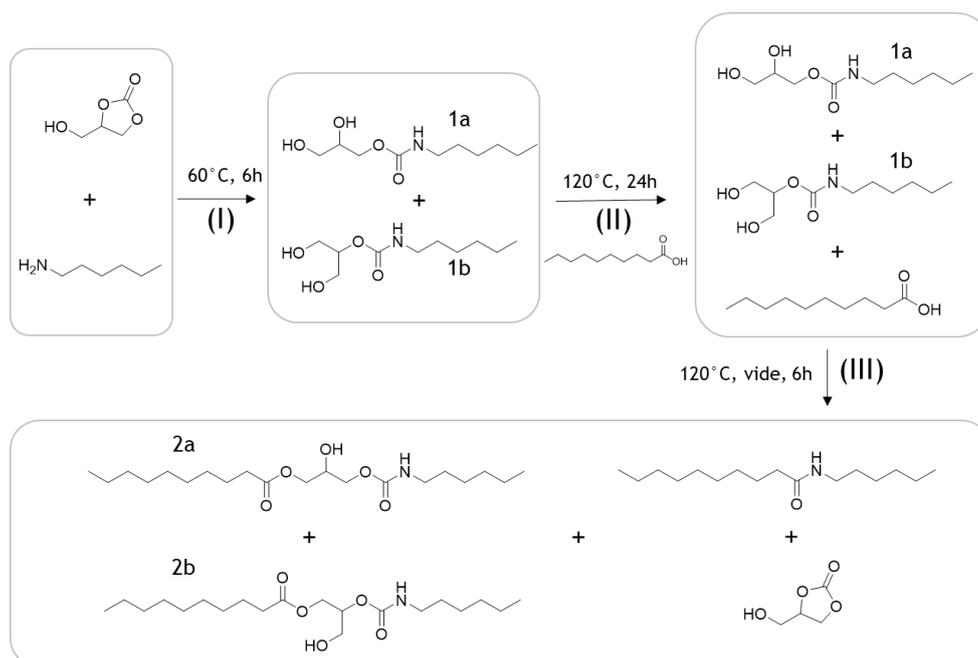


Figure 4.A.6 : Synthèse d'un hydroxyuréthane 1, à partir de glycérol de carbonate et de l'hexylamine, puis de son estérification en présence d'acide décanoïque.

Le suivi des réactions est réalisé par RMN ^1H (Figure 4.A.7). Les spectres montrent la formation rapide des composés hydroxyuréthanes 1a et 1b lors de l'étape (I). Lorsque l'acide décanoïque est ajouté, et durant les 24h à 120°C, aucun changement n'est observé sur les spectres RMN ^1H , traduisant l'absence de réaction lors de l'étape (II). Enfin, lors de l'étape trois, une formation rapide d'amide est observée entre 1h et 6h associée au composé 3 lorsque le vide est fait au sein du réacteur. Cette formation d'amide est accompagnée de la formation de carbonate de glycérol. Le glycérol greffé sur les composés 1a et 1b agit comme un groupe partant lors de cette réaction et une cyclisation s'opère, conduisant à la formation de carbonate de glycérol.

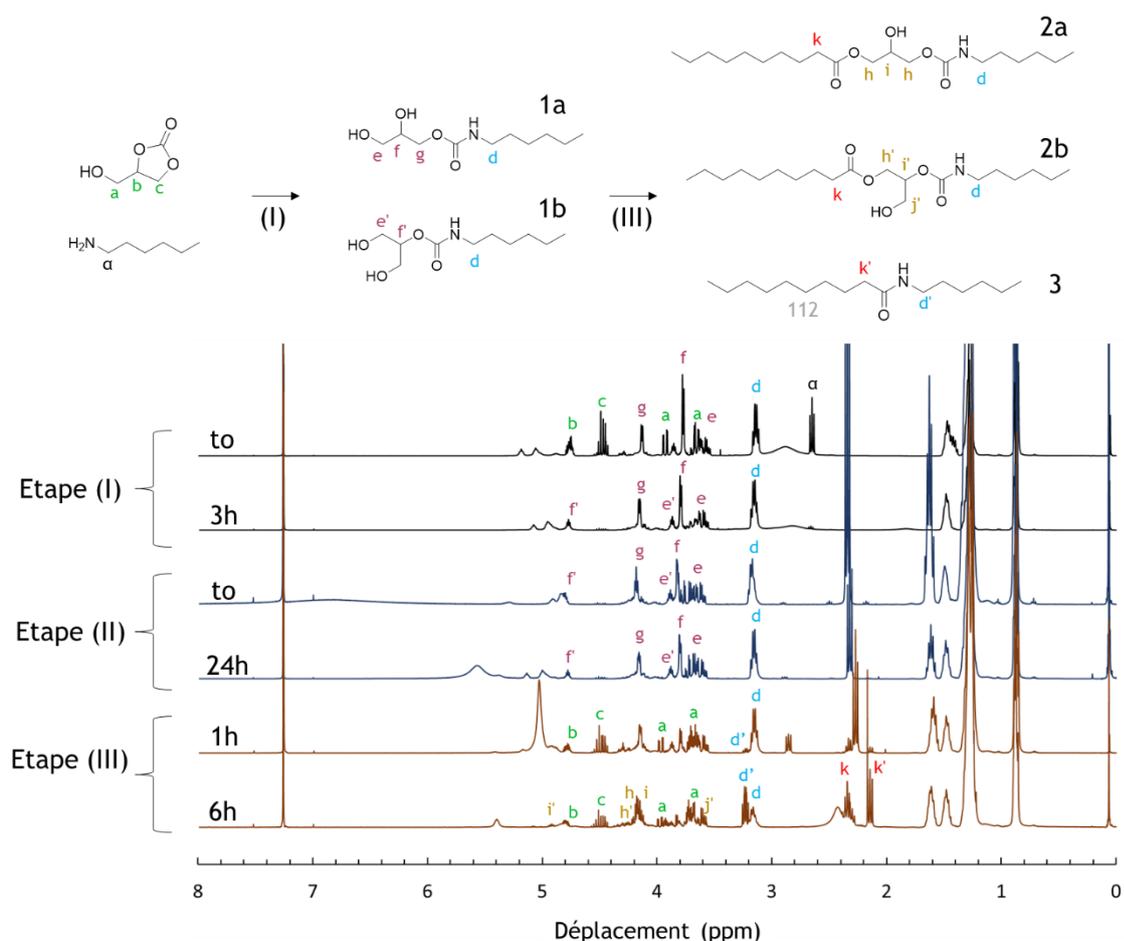


Figure 4.A.7 : Suivi de réaction par RMN 1H des étapes (I), (II) et (III)

Des synthèses similaires ont été effectuées par Quienne et al.¹⁶⁸ Des hydroxyuréthanes hydroxytélechéliques (glycérol) sont estérifiés en présence d'un diester (diméthyl-2,5-furan dicarboxylate) et d'un catalyseur (titanate de tetratubyle) sous flux d'azote. Les auteurs n'ont pas observé de telles réactions secondaires et la formation de carbonate de glycérol. Cela peut s'expliquer par la sélectivité du catalyseur de la réaction d'estérification par rapport à la réaction d'amidification.

Les mécanismes de l'ensemble de ces réactions secondaires, se produisant en présence de glycérol ou de carbonate de glycérol, demandent de plus amples investigations. Ces réactions soulignent néanmoins la difficulté d'obtention de PHUs lorsque le glycérol ou le carbonate de glycérol sont utilisés.

Références

- (1) Patil, A.; Sandewicz, R. W. Cosmetic science and polymer chemistry: Perfect together. *ACS Symp. Ser.* **2013**, *1148*, 13-37.
- (2) Berezkin, Y.; Urick, M. Modern polyurethanes: Overview of structure property relationship. *ACS Symp. Ser.* **2013**, *1148*, 65-81.
- (3) Lochhead, R. Y. The role of polymers in cosmetics: Recent trends. *ACS Symp. Ser.* **2007**, *961*, 3-56.
- (4) Isaacman, M.; Issacman, S.; Mahon, A. Polyurethane gels. WO2021/007489A1, 2021.
- (5) Dolatkhani, M.; Hecht, M.-O.; Lutz, E.; Pagnoux, A. Nouveau Gelifiant Polyurethane. FR 3 064 638 A1, 2017.
- (6) Croom, A.; Lerum, R.; Gormley, J. Bio-based and biodegradable elastomer for cosmetic and personal care. Wo 2021/041046A1, 2021.
- (7) Nandi, M.; Banerjee, S.; De, P. Stearoyl-appended pendant amino acid-based hyperbranched polymers for selective gelation of oil from oil/water mixtures. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (14), 1795-1805.
- (8) Camille Michon, Gérard Cuvelier, V. B. Gels de Biopolymères Naturels pour Formulation Agroalimentaire. *Sci. L'Ingénieur* **2010**, *33* (0), 20.
- (9) Stewart, S. *Painted faces: A colourful history of cosmetics*; Amberley publishing, 2017.
- (10) Chaudhri, S. K.; Jain, N. K. History of cosmetics. *Asian J. Pharm.* **2009**, *3* (3), 164-167.
- (11) European Parliament. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council. *Off. J. Eur. Union* **2009**.
- (12) Tranchant, J.-F.; Desbrières, J. Formulation des polymères naturels en cosmétique. *Tech. L'Ingénieur* **2016**, *2* (2), 192-1.
- (13) Pottie, L. Future of Synthetic Polymers in Cosmetics. *Sofw J.* **2019**, *145*.
- (14) ECHA. Annex XV Restriction Report. Proposal for a restriction. **2019**, 146.
- (15) Référentiel COSMOS - Référentiel définissant les cosmétiques biologiques et naturels. **2013**.
- (16) Lion, B.; Mougin, N.; de la Poterie, V.; Piot, B. Nouveaux polyester-polyuréthanes, leur procédé de préparation, pseudo-latex réalisés à partir desdits polyester-polyuréthanes et leur utilisation dans des compositions cosmétiques. EP0637600A1, 1994.
- (17) Mougin, N.; Mondet, J. Composition cosmétiques et utilisations. EP0636361A1, 1994.
- (18) Zofchak, A. A.; Obeji, J. Polymeric urethane ester quats and their use in personal care compositions. US7101954B2, 2006.
- (19) Origuchi, T.; Nakayama, Y.; Kurahashi, T.; Yagi, K.; Murakami, Y. Cosmetic. WO 2010/082530, 2011.
- (20) Bebot, C.; Vrignaud, S. Composition cosmétique comprenant un polyester sulfonique linéaire et un polyuréthane particulier, procédés mettant en oeuvre cette composition et utilisations. EP1629828A1, 2005.
- (21) Lion, B.; Mondet, J.; Cazeneuve, C. Composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant une dispersion aqueuse de poly. AP0687462A1, 1995.
- (22) Viala, S.; Pottie, L.; Doerr, S.; Pochorovski, I. Bio-based polyurethane dispersions for decorative cosmetic applications. WO2021/198051A1, 2021.
- (23) Doerr, S.; Viala, S.; Xiong, X. Cosmetic composition comprising polyurethane. WO2017/070919A1, 2017.
- (24) Viala, S.; Dörr, S. Polyurethane urea mixture for hair cosmetics. US 2014/0010776 A1, 2014.

- (25) Tamareselvy, K. Hair fixing composition based on breathable polyurethanes, 2006.
- (26) Mannari, V.; Zareanshahraki, F. Biobased, UV-curable nail polish compositions and related methods. US2020/0078288, 2020.
- (27) Patil, A.; Ferritto, M. S. *Polymers for personal care and cosmetics: Overview*; 2013; Vol. 1148.
- (28) Myriam Mellul. Compositions cosmétiques à appliquer sur l'ongle. EP0680742A1, 1995.
- (29) Hillebrand, C. Composition and method for correcting a split nail. EP2615121B1, 2013.
- (30) Dolatkhani, M.; Hecht, M.-O.; Lutz, E.; Pagnoux, A. Nouveau géifiant polyurethane. FR3064638A1, 2017.
- (31) Collin, N. Mascara comprenant un polyuréthane et des fibres. EP1066814A1, 2000.
- (32) Méchin, F. Les polyuréthanes, « couteau suisse » des matériaux polymères. *L'Actualité Chim.* **2021**, 456-458.
- (33) Liu, D. E.; Chen, Q.; Long, Y. B.; Ma, J.; Gao, H. A thermo-responsive polyurethane organogel for norfloxacin delivery. *Polym. Chem.* **2018**, 9, 228-235.
- (34) Sun, X.; Gao, H.; Wu, G.; Wang, Y.; Fan, Y.; Ma, J. Biodegradable and temperature-responsive polyurethanes for adriamycin delivery. *Int. J. Pharm.* **2011**, 412, 52-58.
- (35) Ma, J.; Fu, H.; Wang, Y.; Gao, H.; Fan, Y.; Wu, G. Preparation and tunable temperature sensitivity of biodegradable polyurethane nanoassemblies from diisocyanate and poly(ethylene glycol). *Soft Matter* **2011**, 7, 3546.
- (36) Yang, Z. J.; Yang, T.; Song, G.; Singla, M.; University of Alaska, A.; Center, A. U. T.; Administration, R. and I. T. Experimental Study on an Electrical Deicing Technology Utilizing Carbon Fiber Tape. **2012**, 59.
- (37) Du, X.; Song, N.; Yang, Y. W.; Wu, G.; Ma, J.; Gao, H. Reverse micelles based on β -cyclodextrin-incorporated amphiphilic polyurethane copolymers for protein delivery. *Polym. Chem.* **2014**, 5 (18), 5300-5309.
- (38) Ou, C. W.; Su, C. H.; Jeng, U. S.; Hsu, S. H. Characterization of biodegradable polyurethane nanoparticles and thermally induced self-assembly in water dispersion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (8), 5685-5694.
- (39) Ding, M.; Li, J.; Tan, H.; Fu, Q. Self-assembly of biodegradable polyurethanes for controlled delivery applications. *Soft Matter* **2012**, 8, 5414-5428.
- (40) Lv, C.; Wang, Z.; Wang, P.; Tang, X. Photodegradable polyurethane self-assembled nanoparticles for photocontrollable release. *Langmuir* **2012**, 28, 9387-9394.
- (41) Mondal, T.; Ghosh, S. One pot synthesis and gelation studies of amphiphilic triblock polyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, 52, 2502-2508.
- (42) Michon, C.; Bosc, V.; Cuvelier, G. Gels de biopolymères naturels pour formulation agroalimentaire. *Tech. l'Ingénieur* **2010**, 33 (0), 1-17.
- (43) Clark, A. H. Structural and Mechanical Properties of Biopolymer Gels. *Food Polym. Gels Colloids* **2010**, 322-338.
- (44) George, M.; Weiss, R. G. Molecular organogels. Soft matter comprised of low-molecular-mass organic gelators and organic liquids. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 39 (8), 489-497.
- (45) Terech, P.; Weiss, R. G. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (8), 3133-3160.
- (46) Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. Water Gelation by Small Organic Molecules. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (3), 1201-1218.
- (47) Sangeetha, N. M.; Maitra, U. Supramolecular gels: Functions and uses. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34 (10),

- 821-836.
- (48) Dastidar, P. Supramolecular gelling agents: Can they be designed? *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (12), 2699-2715.
- (49) Fang, W.; Zhang, Y.; Wu, J.; Liu, C.; Zhu, H.; Tu, T. Recent Advances in Supramolecular Gels and Catalysis. *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13* (7), 712-729.
- (50) Du, X.; Zhou, J.; Shi, J.; Xu, B. Supramolecular Hydrogelators and Hydrogels: From Soft Matter to Molecular Biomaterials. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (24), 13165-13307.
- (51) Lloyd, D. J. The problem of gel structure. *Colloid Chem.* **1926**, *1*, 767-782.
- (52) Fricke, J.; Emmerling, A. *Aerogels : Preparation, Properties, Applications, Structure.*; Springer Berlin Heidelberg: Wurzburg, 1992; Vol. 77.
- (53) de Jong, B. A survey of the study objects in this volume. *Colloid Sci.* **1949**, *2*, 1-18.
- (54) Almdal, K.; Dyre, J.; Hvidt, S.; Kramer, O. Towards a Phenomenological Definition of the Term « Gel ». *Polym. Gels Networks* **1993**, *1*, 5-17.
- (55) Flory, B. Y. P. J. Introductory Lecture. *Disc. Faraday Soc.* **1974**, *57*, 7-18.
- (56) Terech, P.; Pasquier, D.; Bordas, V.; Rossat, C. Rheological properties and structural correlations in molecular organogels. *Langmuir* **2000**, *16* (10), 4485-4494.
- (57) Mukkamala, R.; Weiss, R. G. Physical gelation of organic fluids by anthraquinone-steroid-based molecules. Structural features influencing the properties of gels. *Langmuir* **1996**, *12* (6), 1474-1482.
- (58) Abdallah, D. J.; Weiss, R. G. Organogels and low molecular mass organic gelators. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (17), 1237-1247.
- (59) Abdallah, D. J.; Lu, L.; Weiss, R. G. Thermoreversible organogels from alkane gelators with one heteroatom. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (10), 2907-2911.
- (60) Hafkamp, R. J. H.; Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M. Organogels from carbohydrate amphiphiles. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (2), 412-426.
- (61) Wang, R.; Geiger, C.; Chen, L.; Swanson, B.; Whitten, D. G. Direct observation of sol-gel conversion: The role of the solvent in organogel formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (10), 2399-2400.
- (62) Lan, Y.; Corradini, M. G.; Weiss, R. G.; Raghavan, S. R.; Rogers, M. A. To gel or not to gel: correlating molecular gelation with solvent parameters. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (17), 6035-6058.
- (63) John, G.; Vijai Shankar, B.; Jadhav, S. R.; Vemula, P. K. Biorefinery: A design tool for molecular Gelators. *Langmuir* **2010**, *26* (23), 17843-17851.
- (64) Samateh, M. Studies on Sucralose-Based Low Molecular Weight Gelators, 2012.
- (65) Kim, K. T.; Park, C.; Vandermeulen, G. W. M.; Rider, D. A.; Kim, C.; Winnik, M. A.; Manners, I. Gelation of helical polypeptide-random coil diblock copolymers by a nanoribbon mechanism. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (48), 7964-7968.
- (66) Fang, W.; Zhang, Y.; Wu, J.; Liu, C.; Zhu, H.; Tu, T. Recent Advances in Supramolecular Gels and Catalysis. *Chem. - An Asian J.* **2018**, *13* (7), 712-729.
- (67) Dasgupta, D.; Thierry, A.; Rochas, C.; Ajayaghosh, A.; Guenet, J. M. Key role of solvent type in organogelation. *Soft Matter* **2012**, *8* (33), 8714-8721.
- (68) Zhu, G.; Dordick, J. S. Solvent effect on organogel formation by low molecular weight molecules. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (25), 5988-5995.
- (69) Dasgupta, D.; Guenet, J. M. The solvent in physical gelation: Polymers versus organogelators. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (17), 1885-1892.

- (70) Koumoto, K.; Yamashita, T.; Kimura, T.; Luboradzki, R.; Shinkai, S. TEM and SEM observations of superstructures constructed in organogel systems from a combination of boronic-acid-appended bola-amphiphiles with chiral diols. *Nanotechnology* **2001**, *12* (1), 25-31.
- (71) Thierry, A.; Straupe, C.; Wittmann, J. C.; Lotz, B. Organogelators and polymer crystallisation. *Macromol. Symp.* **2006**, *241*, 103-110.
- (72) Wezenberg, S. J.; Croisetu, C. M.; Stuart, M. C. A.; Feringa, B. L. Reversible gel-sol photoswitching with an overcrowded alkene-based bis-urea supergelator. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (7), 4341-4346.
- (73) Díaz, D. D.; Marrero Tellado, J. J.; Velázquez, D. G.; Ravelo, Á. G. Polymer thermoreversible gels from organogelators enabled by « click » chemistry. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49* (8), 1340-1343.
- (74) Chen, Y.; Liao, M. L.; Dunstan, D. E. The rheology of K⁺-κ-carrageenan as a weak gel. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *50* (2), 109-116.
- (75) Weiss, R. G. The past, present, and future of molecular gels. What is the status of the field, and where is it going? *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (21), 7519-7530.
- (76) Wright, A. J.; Marangoni, A. G. Formation, structure, and rheological properties of ricinelaidic acid-vegetable oil organogels. *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83* (6), 497-503.
- (77) Baddi, S.; Nayak, R. R.; Palanisamy, A. Organogelation of self-assembling segmented poly(urethane acylsemicarbazides) and their dye adsorbing properties. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *114*, 199-208.
- (78) Dasgupta, D.; Srinivasan, S.; Rochas, C.; Ajayaghosh, A.; Guenet, J. M. Hybrid thermoreversible gels from covalent polymers and organogels. *Langmuir* **2009**, *25* (15), 8593-8598.
- (79) Weiss, R. G.; Terech, P. *Molecular gels: Materials with self-assembled fibrillar networks*; 2006.
- (80) Cheng, N.; Kang, Q.; Xiao, J.; Du, N.; Yu, L. Supramolecular gels: using an amide-functionalized imidazolium-based surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *511*, 215-221.
- (81) Alanne, A. L.; Lahtinen, M.; Löfman, M.; Turhanen, P.; Kolehmainen, E.; Vepsäläinen, J.; Sievänen, E. First bisphosphonate hydrogelators: Potential composers of biocompatible gels. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (45), 6201-6212.
- (82) Nonappa; Lahtinen, M.; Behera, B.; Kolehmainen, E.; Maitra, U. Unraveling the packing pattern leading to gelation using SS NMR and X-ray diffraction: Direct observation of the evolution of self-assembled fibers. *Soft Matter* **2010**, *6* (8), 1748-1757.
- (83) Nonappa; Kolehmainen, E. Solid state NMR studies of gels derived from low molecular mass gelators. *Soft Matter* **2016**, *12* (28), 6015-6026.
- (84) Schoonbeek, F. S.; VanEsch, J. H.; Hulst, R.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. Geminal Bis-ureas as gelators for organic solvents: Gelation properties and structural studies in solution and in the gel state. *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6* (14), 2633-2643.
- (85) Noponen, V.; Nonappa; Lahtinen, M.; Valkonen, A.; Salo, H.; Kolehmainen, E.; Sievänen, E. Bile acid-amino acid ester conjugates: Gelation, structural properties, and thermoreversible solid to solid phase transition. *Soft Matter* **2010**, *6* (16), 3789-3796.
- (86) Guo, H.; Ramakrishnan, S.; Harden, J. L.; Leheny, R. L. Connecting nanoscale motion and rheology of gel-forming colloidal suspensions. *Phys. Rev. E* **2010**, *81* (5), 1-4.
- (87) Coussot, P.; Nguyen, Q. D.; Huynh, H. T.; Bonn, D. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. **2002**, *46* (3), 573-589.
- (88) Coussot, P.; Nguyen, Q. D.; Huynh, H. T.; Bonn, D. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. **2002**, *46* (3), 573-589.
- (89) Guenet, J.-M. Structure versus rheological properties in fibrillar thermoreversible gels from polymers and biopolymers. *J. Rheol. (N. Y. N. Y)*. **2000**, *44* (4), 947-960.

- (90) Yu, X.; Chen, X.; Chai, Q.; Ayres, N. Synthesis of polymer organogelators using hydrogen bonding as physical cross-links. *Colloid Polym. Sci.* **2016**, *294* (1), 59-68.
- (91) Kumars, R.; Kalur, G. C.; Ziserman, L.; Danino, D.; Raghavan, S. R. Wormlike micelles of a C22-tailed zwitterionic betaine surfactant: From viscoelastic solutions to elastic gels. *Langmuir* **2007**, *23* (26), 12849-12856.
- (92) Davidovich-Pinhas, M.; Barbut, S.; Marangoni, A. G. The gelation of oil using ethyl cellulose. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *117*, 869-878.
- (93) Zetzl, A. K. Microstructure and Mechanical Properties of Ethylcellulose Oleogels and their Fat Substitution Potential in the Meat Industry. *Univ. Guelph* **2013**, 1-199.
- (94) Yu, G.; Yan, X.; Han, C.; Huang, F. Characterization of supramolecular gels. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (16), 6697-6722.
- (95) Oppong, F. K.; Rubatat, L.; Frisken, B. J.; Bailey, A. E.; De Bruyn, J. R. Microrheology and structure of a yield-stress polymer gel. *Phys. Rev. E* **2006**, *73* (4), 1-9.
- (96) Terech, P.; Pasquier, D.; Bordas, V.; Rossat, C. Rheological properties and structural correlations in molecular organogels. *Langmuir* **2000**, *16* (10), 4485-4494.
- (97) Terech, P.; Friol, S. Rheometry of an androstanol steroid derivative paramagnetic organogel. Methodology for a comparison with a fatty acid organogel. *Tetrahedron* **2007**, *63* (31), 7366-7374.
- (98) Lupi, F. R.; Gabriele, D.; Facciolo, D.; Baldino, N.; Seta, L.; de Cindio, B. Effect of organogelator and fat source on rheological properties of olive oil-based organogels. *Food Res. Int.* **2012**, *46* (1), 177-184.
- (99) Ducouret, G.; Chassenieux, C.; Martins, S.; Lequeux, F.; Bouteiller, L. Rheological characterisation of bis-urea based viscoelastic solutions in an apolar solvent. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310* (2), 624-629.
- (100) Dürrschmidt, T.; Hoffmann, H. Organogels from ABA triblock copolymers. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279* (10), 1005-1012.
- (101) Laurati, M.; Petekidis, G.; Koumakis, N.; Cardinaux, F.; Schofield, A. B.; Brader, J. M.; Fuchs, M.; Egelhaaf, S. U. Structure, dynamics, and rheology of colloid-polymer mixtures: From liquids to gels. *J. Chem. Phys.* **2009**, *134*907.
- (102) Labropoulos, K. C.; Niesz, D. E.; Danforth, S. C.; Kevrekidis, P. G. Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments. Part II: gelation behavior of agar sols and fitting of a theoretical rheological model. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *50*, 407-415.
- (103) Zaccone, A.; Winter, H. H.; Siebenbürger, M.; Ballauff, M. Linking self-assembly, rheology, and gel transition in attractive colloids. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **2014**, *58* (5), 1219-1244.
- (104) Labropoulos, K. C.; Niesz, D. E.; Danforth, S. C.; Kevrekidis, P. G. Dynamic rheology of agar gels: Theory and experiments. Part II: Gelation behavior of agar sols and fitting of a theoretical rheological model. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *50* (4), 407-415.
- (105) Labropoulos, K. C.; Niesz, D. E.; Danforth, S. C.; Kevrekidis, P. G. Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments. Part I. Development of a rheological model. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *50*, 393-406.
- (106) Rahimi, S.; Peretz, A.; Natan, B. On shear rheology of gel propellants. *Propellants, Explos. Pyrotech.* **2007**, *32* (2), 165-174.
- (107) Laurati, M.; Petekidis, G.; Koumakis, N.; Cardinaux, F.; Schofield, A. B.; Brader, J. M.; Fuchs, M.; Egelhaaf, S. U. Structure, dynamics, and rheology of colloid-polymer mixtures: From liquids to gels. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (13).
- (108) Van Esch, J. H. We can design molecular gelators, but do we understand them? *Langmuir Perspect.* **2009**, *25* (15), 8392-8394.
- (109) Barui, A. *Synthetic polymeric gel*. 2018.

- (110) Bonnet, J.; Suissa, G.; Raynal, M.; Bouteiller, L. Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: Dos and don'ts. *Soft Matter* **2014**, *10* (18), 3154-3160.
- (111) Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; 2007.
- (112) Xu, H.; Song, J.; Tian, T.; Feng, R. Estimation of organogel formation and influence of solvent viscosity and molecular size on gel properties and aggregate structures. *Soft Matter* **2012**, *8* (12), 3478-3486.
- (113) Raynal, M.; Bouteiller, L. Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (29), 8271-8273.
- (114) Bonnet, J.; Suissa, G.; Raynal, M.; Bouteiller, L. Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters: Influence of gelator structure. *Soft Matter* **2015**, *11* (11), 2308-2312.
- (115) Diehn, K. K.; Oh, H.; Hashemipour, R.; Weiss, R. G.; Raghavan, S. R. Insights into organogelation and its kinetics from Hansen solubility parameters. Toward a priori predictions of molecular gelation. *Soft Matter* **2014**, *10* (15), 2632-2640.
- (116) Rogers, M. A.; Marangoni, A. G. Kinetics of 12-Hydroxyoctadecanoic Acid SAFIN Crystallization Rationalized Using Hansen Solubility Parameters. *Langmuir* **2016**, *32* (48), 12833-12841. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03476>.
- (117) Hernández, E.; Díaz, M.; Pérez, K. Determination of Hansen solubility parameters for sugarcane oil. Use of ethanol in sugarcane wax refining. *Grasas y Aceites* **2021**, *72* (2). <https://doi.org/10.3989/gya.0326201>.
- (118) Lan, Y.; Corradini, M. G.; Rogers, M. A. Do molecular gelators cluster in Hansen space? *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (9), 4811-4818.
- (119) Diehn, K. K.; Oh, H.; Hashemipour, R.; Weiss, R. G.; Raghavan, S. R. Insights into organogelation and its kinetics from Hansen solubility parameters. Toward a priori predictions of molecular gelation. *Soft Matter* **2014**, *10* (15), 2632-2640.
- (120) Abbott, S.; Hansen, C. M.; Yamamoto, H. *Hansen solubility parameters in practice complete with eBook, software and data*; 2013.
- (121) Yuan, B.; Liu, X. Y.; Li, J. L.; Xu, H. Y. Volume confinement induced microstructural transitions and property enhancements of supramolecular soft materials. *Soft Matter* **2011**, *7* (5), 1708-1713.
- (122) Yu, R.; Lin, N.; Yu, W.; Liu, X. Y. Crystal networks in supramolecular gels: Formation kinetics and mesoscopic engineering principles. *CrystEngComm* **2015**, *17* (42), 7986-8010.
- (123) Li, J. L.; Liu, X. Y. Architecture of supramolecular soft functional materials: From understanding to micro-/nanoscale engineering. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (19), 3196-3216.
- (124) Wang, R.; Liu, X.; Xiong, J.; Li, J. Real-Time Observation of Fiber Network Formation in Molecular Organogel: Supersaturation-Dependent Microstructure and Its Related Rheological Property Rongyao. *J. Phys. Chem.* **2006**, 7275-7280.
- (125) De la Peña-Gil, A.; Álvarez-Mitre, F. M.; González-Chávez, M. M.; Charó-Alonso, M. A.; Toro-Vazquez, J. F. Combined effect of shearing and cooling rate on the rheology of organogels developed by selected gelators. *Food Res. Int.* **2017**, *93*, 52-65.
- (126) Huang, X.; Terech, P.; Raghavan, S. R.; Weiss, R. G. Kinetics of 5 α -cholestan-3 β -yl N-(2-naphthyl)carbamate/n-alkane organogel formation and its influence on the fibrillar networks. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (12), 4336-4344.
- (127) Jones, R. A. L. *Soft Condensed Matter*; Press, O. U., Éd.; 2002.
- (128) Lescanne, M.; Grondin, P.; D'Aléo, A.; Fages, F.; Pozzo, J. L.; Mondain Monval, O.; Reinheimer, P.; Colin, A. Thixotropic Organogels Based on a Simple N-Hydroxyalkyl Amide: Rheological and Aging Properties. *Langmuir* **2004**, *20* (8), 3032-3041.

- (129) Abdallah, D. J.; Weiss, R. G. The influence of the cationic center, anion, and chain length of tetra-n-alkylammonium and -phosphonium salt gelators on the properties of their thermally reversible organogels. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (2), 406-413.
- (130) Gennen, S.; Grignard, B.; Thomassin, J. M.; Gilbert, B.; Vertruyen, B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Polyhydroxyurethane hydrogels: Synthesis and characterizations. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 849-862.
- (131) Bourguignon, M.; Grignard, B.; Detrembleur, C. Introducing polyhydroxyurethane hydrogels and coatings for formaldehyde capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**.
- (132) Bourguignon, M.; Thomassin, J. M.; Grignard, B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Fast and facile one-pot one-step preparation of nonisocyanate polyurethane hydrogels in water at room temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (14), 12601-12610.
- (133) Khanna, S.; Khan, M. K.; Sundararajan, P. Influence of double hydrogen bonds and alkyl chains on the gelation of nonchiral polyurethane model compounds: Sheets, eaves trough, tubes and oriented fibers. *Langmuir* **2009**, *25* (22), 13183-13193.
- (134) Nandi, M.; Maiti, B.; Banerjee, S.; De, P. Hydrogen bonding driven self-assembly of side-chain amino acid and fatty acid appended poly(methacrylate)s: Gelation and application in oil spill recovery. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2019**, *57* (4), 511-521.
- (135) Pérez, I.; Agzenai, Y.; Pozuelo, J.; Sanz, J.; Baselga, J.; García, A.; Pérez, V. Self-healing of asphalt mixes, containing conductive modified bitumen, using microwave heating. *Proc. 6th Eurasphalt Eurobitume Congr.* **2016**.
- (136) Hanabusa, K.; Suzuki, M. Physical gelation by low-molecular-weight compounds and development of gelators. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89* (2), 174-182.
- (137) Moniruzzaman, M.; Goodbrand, B.; Sundararajan, P. R. Morphology and Thermal Behavior of Self-Assembling Carbamates. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8416-8423.
- (138) Moniruzzaman, M.; Sundararajan, P. R. Low molecular weight organogels based on long-chain carbamates. *Langmuir* **2005**, *21* (9), 3802-3807.
- (139) Khan, M. K.; Sundararajan, P. R. Effects of carbon atom parity and alkyl side chain length on the crystallization and morphology of biscarbamates, a set of model compounds for polyurethanes. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8696-8706.
- (140) Khan, M. K.; Sundararajan, P. Encapsulation of dye molecules and nanoparticles in hollow organogel fibers of a nonchiral polyurethane model compound. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 1184-1192.
- (141) Khan, M. K.; Sundararajan, P. R. Effects of spacer length and terminal group on the crystallization and morphology of biscarbamates: A longer spacer does not reduce the melting temperature. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (18), 5705-5717.
- (142) Wang, Y.; Wu, S.; Yan, X.; Ma, T.; Shao, L.; Liu, Y.; Guo, Z. Alkyl bicarbamates supramolecular organogelators with effective selective gelation and high oil recovery from oil/water mixtures. *Chemosphere* **2017**, *167*, 178-187.
- (143) Hanabusa, K.; Suzuki, M. Development of low-molecular-weight gelators and polymer-based gelators. *Polym. J.* **2014**, *46* (11), 776-782.
- (144) Suzuki, M.; Owa, S.; Shirai, H.; Hanabusa, K. New poly(propylene glycol)- and poly(ethylene glycol)-based polymer gelators with L-lysine. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 803-807.
- (145) Sato, T.; England, M. W.; Wang, L.; Urata, C.; Kakiuchida, H.; Hozumi, A. Polyurethane-Based Ionogels Exhibiting Durable Thermoresponsive Optical Behavior Under High-Temperature Conditions. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *18* (1), 195-201.
- (146) Yang, M.; Zhang, Z.; Yuan, F.; Wang, W.; Hess, S.; Lienkamp, K.; Lieberwirth, I.; Wegner, G. Self-assembled structures in organogels of amphiphilic diblock codendrimers. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (11), 3330-3337.

- (147) Gunstone, F. D. *Vegetables oil in food technology: Composition, Properties and Uses*; Publishing, B., Éd.
- (148) De La Peña-Gil, A.; Toro-Vazquez, J. F.; Rogers, M. A. Simplifying Hansen Solubility Parameters for Complex Edible Fats and Oils. *Food Biophys.* **2016**, *11* (3), 283-291.
- (149) Batista, M. M.; Guirardello, R.; Krähenbühl, M. A. Determination of the solubility parameters of biodiesel from vegetable oils. *Energy and Fuels* **2013**, *27* (12), 7497-7509.
- (150) Hansen, C. M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation. *J. Paint Technol.* **1967**, 104.
- (151) Raynal, M.; Bouteiller, L. Organogel formation rationalized by Hansen solubility parameters. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (29), 8271-8273.
- (152) Hansen, C. M. Hansen Solubility Parameters. A User's Handbook. **2007**.
- (153) Tanaka, T.; Yokoyama, T. Hydrogen Bonding between. *Polymer (Guildf).* **1968**, *6*, 2137-2152.
- (154) Niemczyk, A.; Piegat, A.; Sonseca Olalla, Á.; El Fray, M. New approach to evaluate microphase separation in segmented polyurethanes containing carbonate macrodiol. *Eur. Polym. J.* **2017**, *93*, 182-191.
- (155) Corcuera, M. A.; Rueda, L.; Fernandez D'Arlas, B.; Arbelaiz, A.; Marieta, C.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 2175-2184.
- (156) Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes. *Macromolecules* **1975**, *8* (1), 68-73.
- (157) Sajjadi, B.; Raman, A. A. A.; Arandiyan, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *63*, 62-92.
- (158) Quinchia, L. A.; Delgado, M. A.; Reddyhoff, T.; Gallegos, C.; Spikes, H. A. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers. *Tribol. Int.* **2014**, *69*, 110-117.
- (159) Balat, M. Modeling vegetable oil viscosity. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2008**, *30* (20), 1856-1869.
- (160) Anand, K.; Ranjan, A.; Mehta, P. S. Estimating the viscosity of vegetable oil and biodiesel fuels. *Energy and Fuels* **2010**, *24* (1), 664-672.
- (161) Viswanath, D. S.; Natarajan, G. *Data book on the viscosity of liquids*; New York : Hemisphere Pub. Corp., 1989.
- (162) Gravelle, A. J.; Davidovich-Pinhas, M.; Zetzl, A. K.; Barbut, S.; Marangoni, A. G. Influence of solvent quality on the mechanical strength of ethylcellulose oleogels. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *135*, 169-179.
- (163) Cerqueira, M. A.; Fasolin, L. H.; Picone, C. S. F.; Pastrana, L. M.; Cunha, R. L.; Vicente, A. A. Structural and mechanical properties of organogels: Role of oil and gelator molecular structure. *Food Res. Int.* **2017**, *96*, 161-170.
- (164) John, G.; Zhu, G.; Li, J.; Dordick, J. S. Enzymatically Derived Sugar-Containing Self-Assembled Organogels with Nanostructured Morphologies. *Angew. Chemie* **2006**, *118* (29), 4890-4893.
- (165) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* **2015**, *71*, 1-11.
- (166) Quienne, B.; Kasmi, N.; Dieden, R.; Caillol, S.; Habibi, Y. Isocyanate-Free Fully Biobased Star Polyester-Urethanes: Synthesis and Thermal Properties. *Biomacromolecules* **2020**, *21* (5), 1943-1951.
- (167) Lan, Y.; Corradini, M. G.; Liu, X.; May, T. E.; Borondics, F.; Weiss, R. G.; Rogers, M. A. Comparing and correlating solubility parameters governing the self-assembly of molecular gels using 1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol as the gelator. *Langmuir* **2014**, *30* (47), 14128-14142.

- (168) Jadhav, S. R.; Hwang, H.; Huang, Q.; John, G. Medium-chain sugar amphiphiles: A new family of healthy vegetable oil structuring agents. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61* (49), 12005-12011.

Conclusion générale

Le développement de poly(hydroxy-uréthane)s, PHUs, connaît une forte croissance depuis ces dix dernières années. Bien que de structures comparables à leurs homologues polyuréthanes, les PHUs ont des propriétés physico-chimiques assez différentes des PUs en raison de la présence de fonctions hydroxyle le long de leur squelette. Les monomères, carbonates cycliques et amines nécessaires à leur synthèse, présentent l'avantage d'être moins dangereux pour l'Homme et l'environnement que les isocyanates mais surtout, beaucoup d'entre eux peuvent être issus de bioressources. Les études, notamment cinétiques, de l'aminolyse des carbonates cycliques ont permis de mieux comprendre les différents paramètres qui conditionnent la réactivité de ces monomères et de rendre cette chimie compétitive en regard de la voie classique faisant intervenir isocyanates et alcools en chimie des PUs. Néanmoins, beaucoup de verrous restent encore à être levés qui concernent notamment l'accès à des masses molaires suffisamment élevées, la détermination précise de ces dernières et la maîtrise de la régiosélectivité de la réaction d'aminolyse. Ce dernier point doit permettre de contrôler le type de fonctions hydroxyle primaires et secondaires le long du squelette, et donc les propriétés physico-chimiques et mécaniques des PHUs.

Dans l'objectif de répondre à ces questions scientifiques concernant les PHUs et également de répondre à un cahier des charges posé par le partenaire industriel (PolymerExpert), le choix a été fait de s'intéresser aux dicarbonates vicinaux et plus particulièrement au dicarbonate d'érythritol (EDC). Issu d'un dérivé de sucre, l'érythritol, la synthèse de l'EDC est rapide et efficace (env. 1h, 314 mbar, rend. > 90 %). Elle respecte également les principes de la chimie verte car le mélange réactionnel contenant le solvant/réactif (DMC) et le catalyseur (TBD) peut être réutilisé à de multiples reprises sans perte d'efficacité. Enfin, l'EDC a démontré avoir une réactivité élevée en présence d'amine.

L'étude présentée dans le chapitre 2 a permis de détailler les mécanismes d'aminolyse de l'EDC en comparaison à son dicarbonate cyclique isomère, le dicarbonate de thréitol (TDC). Ces dicarbonates vicinaux présentent deux particularités : les cinétiques élevées de leur aminolyse (25°C, DMSO) et la régiosélectivité de cette dernière, gouvernées par deux spécificités liées à leur structure chimique, à savoir la proximité des deux carbonates cycliques et leur stéréochimie. Les mécanismes d'aminolyse de ces deux dicarbonates isomères sont similaires, suivant un mécanisme en deux étapes avec le passage par un intermédiaire monocarbonate avant la formation de dihydroxyuréthanes. La réactivité de la première aminolyse des dicarbonates ($k_{1,EDC} = 7,5 \cdot 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{1,TDC} = 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est de l'ordre d'une magnitude plus élevée que la deuxième aminolyse de l'intermédiaire monocyclique ($k_{2,EDC} = k_{2,TDC} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette différence de réactivité s'explique par le changement d'environnement chimique de l'intermédiaire monocarbonate par rapport à son dicarbonate originel.

Ce changement d'environnement chimique conduit à une moindre activation chimique des carbonates par les groupes électroattracteurs pour les monocarbonates en comparaison au dicarbonate correspondant, en lien avec une diminution de l'effet inductif sur le deuxième cycle carbonate. Les différences marquées de réactivité entre les deux fonctions carbonate permettent de synthétiser des 'prépolymères' porteurs de fonctions carbonate terminales ouvrant la voie à la synthèse de PHUs alternés. Par ailleurs, la différence de stéréochimie entre l'EDC et le TDC a une influence (i) sur les cinétiques de la première addition d'amine en diminuant la concentration des conformères réactifs dans le cas du TDC par rapport à l'EDC et (ii) sur la régiosélectivité de la réaction d'aminolyse globale des dicarbonates vicinaux. Les fonctions hydroxyle secondaires (OH)_{II} représentent ainsi 84 % de l'ensemble des fonctions hydroxyle constituant les hydroxyuréthanes d'érythritol, contre 64 % pour les hydroxyuréthanes de thréitol. L'EDC conduit donc à la formation de PHUs comportant essentiellement des fonctions hydroxyle secondaires (env. 84 %) tandis que les PHUs de thréitol présentent des taux plus aléatoires de fonctions hydroxyle primaires (40 %) et secondaires (60 %). L'effet de la stéréochimie et du taux d'hydroxyles primaires ou secondaires n'a pas été totalement explicité mais de réelles influences ont pu être notées sur les propriétés thermiques des PHUs ; des T_g plus faibles et des températures de dégradation (T_{d5%}) plus élevées pour les PHUs de thréitol ont été observées comparativement à celles des PHUs d'érythritol. Bien que des analyses rhéologiques et thermomécaniques complémentaires soient nécessaires, l'étude des dicarbonates vicinaux à cinq chaînons ouvre la voie à la synthèse de PHUs de structure régulière sur le plan de la stéréochimie et de la proportion d'hydroxyles.

Dans le chapitre 3, il a été démontré que la réactivité élevée du dicarbonate d'érythritol permettait la synthèse, en masse, de PHUs de masses molaires apparentes 4 500 g.mol⁻¹ (analyses SEC dans le DMF) et ce, à température ambiante et sans apport d'énergie. Différents procédés de synthèse ont été utilisés dans l'optique d'augmenter les masses molaires des PHUs et notamment celui de l'extrusion réactive quand les caractéristiques physiques des diamines biosourcées le permettaient. Ainsi, des PHUs thermoplastiques biosourcés ont été synthétisés par extrusion réactive, à partir notamment de l'EDC et d'une diamine grasse, la Priamine 1075, et des masses molaires supérieures à 6 200 g.mol⁻¹ ont pu être atteintes, démontrant l'intérêt de ce procédé. Si ce matériau présente un taux de carbone renouvelable particulièrement élevée (> 95 %) et une synthèse respectant les principes de la chimie verte (sans solvant, T ≤ 80°C), les propriétés thermomécaniques restent limitées avec une T_g égale à 6°C, un plateau caoutchoutique limité en corrélation avec les faibles masses molaires et une déformation plastique importante lors de la sollicitation en traction à 25°C avec une élongation à la rupture estimée à 250 %. Les propriétés élastiques de ce PHU d'érythritol ont été valorisées en le réticulant, et en particulier grâce à un tricarbone vicinal biosourcé : le tricarbone de mannitol. Les

difficultés rencontrées lors de la mise en forme de ces matériaux n'ont pas permis de les caractériser pleinement mais ils offrent une base solide pour la formulation de PHUs issus de polycarbonates cycliques vicinaux et donc de bioressources à plus de 95 %.

Enfin dans le dernier chapitre, la capacité des hydroxyuréthanes et des PHUs à gélifier les huiles utilisées en cosmétique est discutée. Suite à une étude bibliographique discutant les différentes méthodes de gélification, la capacité des hydroxyuréthanes à gélifier les huiles végétales, utilisées dans les formulations cosmétiques, a été investiguée au travers d'une étude comparative entre différents composés difonctionnels symétriques : diester, diamide, diuréthane et dihydroxyuréthane. La balance nécessaire entre compatibilité et incompatibilité entre gélifiant et solvant a pu être mis en lumière grâce à la théorie des paramètres de Hansen, révélant la présence d'une zone de gélification, intermédiaire entre la zone de solubilité solvant/gélifiant et la zone de précipitation du gélifiant dans ledit solvant. Cette étude a révélé des différences morphologiques entre les structures cristallines des gels, permettant la gélification de l'huile de CCT, entre les différents composés. Les propriétés rhéologiques des gels sont régies par la taille de ces structures et sont corrélées aux paramètres de supersaturation σ (i.e à la température de gélification (T_g) par rapport à la température à laquelle la gélification est menée (T)). Des composés dihydroxyuréthanes symétriques, issus de dicarbonates biosourcés (dicarbonate dérivé de l'acide adipique (adip-5CC), dicarbonate de diglycérol (DGDC) et dicarbonate d'érythritol (EDC)) ont par la suite démontré l'importance du caractère cristallin des composés afin d'entraîner la gélification des huiles végétales. Sur la base de ces premiers résultats, les segments hydroxyuréthanes ont donc été envisagés comme des *vecteurs de gélification* dans la structure de PHUs, en couplant ces segments avec des segments compatibles ou solubles (Priamine ou PRICA) avec le milieu à gélifier. Cet objectif a été atteint en notant une diminution de la taille des agrégats de polymères dans l'huile de ricin notamment. La présence de ces agrégats a également permis de démontrer les propriétés de cohésion des segments hydroxyuréthanes. La poursuite de ces travaux par l'étude systématique de l'influence de segments hydroxyuréthanes de plus hautes masses molaires couplés à des segments compatibilisants polyester (PRICA) de plus hautes masses molaires également devrait permettre de trouver la juste balance pour aboutir à la gélification de chaque huile végétale, en fonction de leurs propriétés physico-chimiques.

Perspective. L'utilisation du dicarbonate d'érythritol pour la synthèse de PHUs biosourcés présentent plusieurs avantages, dont l'efficacité de sa synthèse et sa réactivité élevée en présence d'amines à température ambiante. Les différents PHUs obtenus en solvant et en masse en font un monomère de choix pour la synthèse de PHUs biosourcés et en accord avec les principes de la chimie verte. La poursuite des travaux réalisés en solvant, avec notamment l'usage de catalyseur permettant la régiospécificité de l'aminolyse globale au profit des hydroxyles secondaires (100 %) pour l'EDC et le

TDC, pourrait permettre d'expliciter pleinement l'influence de la stéréochimie des dicarbonates vicinaux sur les propriétés des PHUs et, dans un second temps, de comprendre l'influence de la proportion des fonctions hydroxyle sur ces mêmes propriétés.

Le dicarbonate d'érythritol, couplé à des diamines aliphatiques ou cycliques, peut également permettre la synthèse, *via* le procédé d'extrusion réactive, d'une large gamme de PHUs dont les propriétés n'ont encore été que partiellement étudiées. A titre d'exemple, des PHUs d'érythritol, non présentés dans le cadre de ce manuscrit mais en phase d'étude au sein du laboratoire, pourraient présenter des propriétés diélectriques intéressantes dans le domaine du stockage d'énergie électrique grâce à des permittivités élevées, des températures de transition vitreuse facilement ajustables et des efficacités de décharges d'énergie élevées.

Enfin, les systèmes *hybrides* couplant PHUs et d'autres fonctions chimiques sont de plus en plus étudiés car ils permettent d'étendre le champ d'application des PHUs. Ainsi, le développement de PHUs d'érythritol *hybrides*, combinés avec des polyesters ou des polyols, a été peu détaillé dans ces travaux mais pourrait permettre d'atteindre une gamme de propriétés variées pour ces PHUs, notamment pour des applications dans le domaine des cosmétiques. Couplés à d'autres fonctions chimiques comme des acrylates ou des siloxanes, les PHUs d'érythritol pourraient également offrir des propriétés intéressantes pour les revêtements par exemple.

Matériels et méthodes

Matériels

Produits chimiques

Pour la synthèse des carbonates cycliques:

Le meso-érythritol, le L-Threitol et le diglycérol ont été achetés chez TCI Europe. Le carbonate de glycérol a été gracieusement fourni par Hunstman. Le chlorure d'adipoyle a été acheté chez Alfa Aesar. Le carbonate de diméthyle (DMC) a été acheté chez Acros Organics. Le diépoxyde de 1,7-Octadiene et le Mannitol ont été fournis par Sigma Aldrich.

Pour la synthèse des molécules modèles et difonctionnelles symétriques :

L'hexylamine, le 1-hexanol et l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI) ont été achetés chez Acros Organics. Le chlorure d'adipoyle a été acheté chez Alfa Aesar.

Pour la synthèse des PHUs :

La Priamine 1075 a été gracieusement fournie par CRODA International. La 1,6-Diaminohexane, 1,4-Diaminobutane (Putrescine), la 1,5-Diaminopentane (Cadavérine) et la 1,8-diamino-3,6-oxaoctane ont été achetés chez Sigma Aldrich. La tris(2-aminoéthyl)amine (TAEA) a été achetée chez TCI Europe. Le PRICA 100 a été donné par l'ITERG.

Divers :

Solvants : Les solvants utilisés comme l'éthanol, l'acétone, le DMSO, le DMF, le dichlorométhane et le toluène sont achetés chez VWR.

Solvants deutérés : L'ensemble des solvants deutérés (DMSO-d₆, DMF-d₇, THF-d₈ et CDCl₃) sont achetés chez Eurositop.

Huiles végétales : L'huile de CCT a été achetée auprès de Gattefossé. L'huile de tournesol a été achetée en supermarché (Carrefour)

Catalyseurs et autres : Le 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene (TBD) a été acheté chez TCI Europe. Le méthanolate de sodium (NaMeO) a été acheté chez Alfa Aesar. Le bromure de tétrabutylammonium (TBABr) a été acheté chez Merk. Le bicarbonate de sodium (NaHCO₃) et le sulfate de magnésium (MgSO₄) ont été achetés chez Sigma Aldrich. La triéthylamine (TEA) a été achetée chez Acros Organics

Méthodes

Synthèse des monomères :

Dicarbonat d'érythritol (EDC) : L'EDC a été synthétisé en adaptant le protocole de synthèse proposé par Dannecker et Meier.¹ Le carbonate de diméthyle (DMC, 41,5 mL, 6 éq.), le méso-érythritol (10 g, 1 éq.) et le TBD (0,456 g, 0,04 éq.) sont introduit dans un ballon de 100 mL. L'ensemble est chauffé et agité à 60°C et 314 mbar durant 1h. Un mélange de DMC et de méthanol est distillé durant la cyclisation et un précipité blanc commence à se former après 40 min.

Purification : L'ensemble du ballon est filtré sur papier filtre. Le précipité est lavé par trois volumes de 10 ml de diméthyle de carbonate (DMC). Le filtrat issu du ballon et du lavage est conservé et peut être réutilisé à plusieurs reprises pour la synthèse du dicarbonat d'érythritol, en y ajoutant la quantité adéquate de méso-érythritol et selon le protocole détaillé précédemment. Le précipité est ensuite lavé par trois fois 10 ml d'eau déionisée et 10 mL d'éthanol. La poudre blanche obtenue est finalement séchée dans une étuve sous vide à 40°C pendant 4h ($\eta = 84 \%$). Les monocristaux analysés par DRX ont été obtenus par recristallisation dans l'acétone.

Caractérisation :

RMN ¹H (DMSO-d₆, 25°C, 400 MHz), δ (ppm) : 5,14 (m, 2H, CH), 4,61 (dd, 2H, CH₂) et 4,39 (dd, 2H, CH₂).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 25°C, 100 MHz), δ (ppm) : 74,8 (CH), 64,4 (CH₂).

T_f = 169 °C

Dicarbonat de Thréitol (TDC) : Le TDC a été synthétisé en adaptant le protocole de synthèse de l'EDC. Le carbonate de diméthyle (DMC, 8,3 mL, 6 éq.), le L-thréitol (2g, 1 éq.) et le TBD (0,091 g, 0,04 éq.) sont introduitS dans un ballon de 50 mL. Les réactifs sont chauffés et agités à 60°C et 314 mbar durant 40 min. Un mélange de DMC et de méthanol est distillé durant la cyclisation et un précipité blanc se forme après 30 min.

Purification : L'ensemble du ballon est filtré sur papier filtre. Le précipité est lavé par trois volumes de 5 ml de diméthyle de carbonate (DMC). Le précipité est lavé par trois fois 5 ml d'eau déionisée et 5 mL d'éthanol. La poudre blanche obtenue est séchée dans une étuve sous vide à 40°C pendant 4h ($\eta = 93 \%$). Les monocristaux analysés par DRX ont été obtenus par recristallisation dans l'acétone.

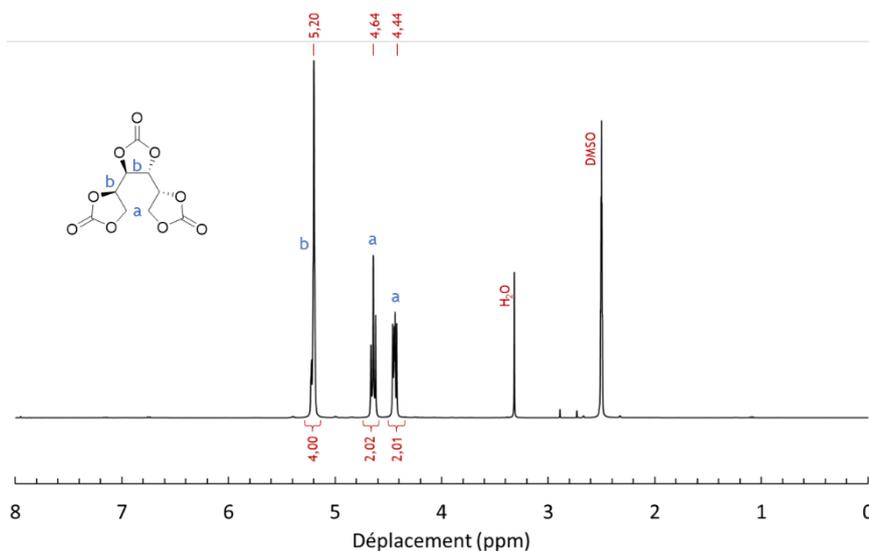
Caractérisation :

RMN ¹H (DMSO-d₆, 25°C, 400 MHz), δ (ppm) : 5,1 (m, 2H, CH), 4,61 (t, 2H, CH₂) et 4,42 (m, 2H, CH₂).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 25°C, 100 MHz), δ (ppm) : 74,8 (CH), 64,4 (CH₂).

T_f = 134 °C

Tricarbonate de Mannitol (MTC) : Le tricarbonate de mannitol a été synthétisé par cyclisation du mannitol (1 éq.) en présence d'un léger excès de carbonate de diphenyle (3,1 éq.) et d'hydrogencarbonate de sodium dans le DMF à 110°C (1h). Le mélange réactionnel brut de couleur brune est filtré et lavé avec de l'eau déionisée puis des cristaux incolores sont obtenus par recristallisation dans l'acétone. La structure du tricarbonate de mannitol a été identifié par RMN ¹H.



Spectre RMN ¹H du tricarbonate de mannitol (MTC).

Dicarbonate de diglycérol (DGDC) : Le DGDC est préparé selon un protocole largement décrit dans la littérature.²⁻⁴ Le diglycérol (7,6 g, 1 éq.) est d'abord séché sous pendant 2h à 90°C puis le méthanolate de sodium (NaMeO, 0,124 g, 0,05 éq.) et le DMC (23,1 mL, 5 éq.). La réaction est réalisée à 110°C pendant 48h. La solution est filtrée pour retirer le méthanolate de sodium puis le DGDC est obtenu par recristallisation dans l'éthanol ($\eta = 52\%$).

Caractérisation :

RMN ¹H (DMSO-d₆, 25°C, 400 MHz), δ (ppm) : 4,93 (m, 2H, CH), 4,53 et 4,23 (t, 4H, CH₂) et 3,72 (m, 4H, CH₂).

T_f = 69°C

Dicarbonate cyclique d'Octadiène (CCO) : Le diépoxyde de 1,7-Octadiène (2,00 g) est inséré dans un réacteur à haute pression avec le TBABr (3 %m, 0,136 g). Le CO₂ est ajouté doucement dans le réacteur jusqu'à une pression de 30 bars. Le réacteur isobare est placé dans un bain thermostaté à 100°C et agité à l'aide d'un barreau magnétique durant 72h. La pression au sein du réacteur est progressivement réduite à température ambiante. Un solide blanc est obtenu ($\eta = 96\%$).

Caractérisation :

RMN ^1H (CDCl_3 , 25°C, 400 MHz): δ (ppm) 4,69 (m, 2H, CH), 4,54 and 4,08 (m, 4H, CH_2), 1,77 (m, 4H, CH_2) et 1,55 (m, 4H, CH_2).

Dicarbonate adique (adip-5CC) : Le dicarbonate adipique est synthétisé à partir d'un protocole proposé par Carré *et al.*⁵ Le carbonate de glycérol (5,00 g, 2,6 éq.) est solubilisé dans le dichlorométhane (DCM, 10 mL) en présence de triéthylamine (TEA, 9,10 mL, 4 éq.) dans un ballon de 100 mL. Ce dernier est placé dans un bain thermostaté à 0°C. Le chlorure de sébacoyl est ajouté aux goutte-à-goutte sous flux d'azote. Après son ajout, la température est progressivement augmentée jusqu'à la température ambiante et l'ensemble est laissé sous agitation magnétique durant 2h. La solution est ensuite filtrée puis la phase organique de DCM est successivement lavée avec trois solutions, trois fois chacune (solution aqueuse de HCl (0,1 M), solution aqueuse de NaHCO_3 saturée et une solution aqueuse de NaCl saturée). La phase organique est finalement séchée sur MgSO_4 anhydre. Après filtration, l'adip-5CC est obtenu sous forme de poudre blanche après évaporation du DCM.

Caractérisation :

RMN ^1H (CDCl_3 , 25°C, 400 MHz): δ (ppm) 4,96 (m, 2H, CH), 4,56 (t, 2H, CH_2), 4,35 (m, 6H, CH_2), 2,44 (m, 4H, CH_2) et 1,66 (m, 4H, CH_2).

$T_f = 84^\circ\text{C}$

Réaction modèles :

Aminolyse de l'EDC en une étape : L'EDC (0,174 g, 1 éq.) est solubilisé dans 1 mL de DMSO à une concentration de $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'hexylamine (0,2024 g, 2 éq.) est ajoutée rapidement à la solution, qui est agitée manuellement avant l'introduction de 0,5 mL de solution dans un tube RMN. Le tube RMN est rapidement placé dans le spectromètre RMN à 25°C. Des spectres RMN sont collectés toutes les trois minutes durant les deux premières heures, puis à intervalle de temps régulier par la suite. La conversion est calculée à partir des signaux des protons associés aux carbonates cycliques. Les constantes de vitesse sont exprimées en fonction de la concentration en carbonate au cours du temps.

Aminolyse des dicarbonates vicinaux en deux étapes : L'EDC (0,174 g, 1 éq.) ou le TDC (0,174 g, 1 éq.) est solubilisé dans 1 mL de DMSO à une concentration de $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'hexylamine (0,1012 g, 1 éq.) est ajoutée rapidement à la solution. Après agitation rapide de l'échantillon, 0,5 mL de solution est introduit dans un tube RMN. Le tube RMN est rapidement placé dans le spectromètre RMN à 25°C. Des spectres RMN ^1H sont collectés à intervalle de temps réguliers. Après 24h à 25°C, un deuxième équivalent d'hexylamine (0,1012 g, 1 éq.) est ajouté dans le tube RMN. Ce dernier est agité rapidement

puis il est replacé dans le spectromètre. De même, des spectres RMN ^1H sont collectés à intervalle de temps régulier pendant plusieurs jours.

Détermination des conversions des carbonates cycliques par RMN ^1H dans le cas de l'aminolyse de l'EDC :

$$X_{EDC,tot} = \left(\frac{I_{5.15}/2 + I_{4.79}}{I_{5.15}/2 + I_{4.79} + I_{4.12} + I_{3.99}} \right) \times 100$$

Avec $I_{5.15}$ correspondant à l'intensité du signal à 5,15 ppm associés aux protons des méthines de l'EDC, $I_{4.79}$ correspondant à l'intensité du signal à 4,79 ppm associés aux protons des méthines des monocarbonates cycliques, $I_{4.12}$ correspondant à l'intensité du signal à 4,12 ppm associés aux protons des méthyles en α de l'atome d'oxygène de la liaison uréthane des unités $(\text{OH})_{II}-(\text{OH})_{II}$ des hydroxyuréthanes et $I_{3.99}$ correspondant à l'intensité du signal à 3,99 ppm associés aux protons des méthyles en α de l'atome d'oxygène de la liaison uréthane des unités $(\text{OH})_{II}-(\text{OH})_I$ des hydroxyuréthanes.

Détermination de la proportion de $(\text{OH})_{II}$ dans la structure des hydroxyuréthanes d'érythritol (par RMN ^1H) :

$$(\text{OH})_{II,EDC} = \left(\frac{I_{4.12} + I_{3.99}/2}{I_{4.12} + I_{3.99}} \right) \times 100$$

Détermination des conversions des carbonates cycliques par RMN ^1H dans le cas de l'aminolyse du TDC :

$$X_{TDC,tot} = \left(\frac{I_{5.09} + I_{4.78}}{I_{3.15}/2} \right) \times 100$$

Avec $I_{5.09}$ correspondant à l'intensité du signal à 5,09 ppm associés aux protons des méthines du TDC, $I_{4.78}$ correspondant à l'intensité du signal à 4,78 ppm associés aux protons des méthines des monocarbonates cycliques, $I_{3.15}$ correspondant à l'intensité du signal à 3,15 ppm associés aux protons des méthyles en α de l'atome d'azote de la liaison uréthane des hydroxyuréthanes.

Détermination de la proportion de $(\text{OH})_{II}$ dans la structure des hydroxyuréthanes d'érythritol (par RMN ^1H) :

$$(\text{OH})_{II,TDC} = \left(\frac{\frac{I_{3.15}}{2} - \frac{I_{4.62}}{2} - I_{4.82}}{I_{3.15}/2} \right) \times 100$$

Avec $I_{4.62}$ correspondant à l'intensité du signal à 4,62 ppm associés aux protons des méthines en α de l'atome d'oxygène de la liaison uréthane des unités $(\text{OH})_{II}-(\text{OH})_I$ et $I_{4.82}$ correspondant à l'intensité du

signal à 4,82 ppm associés aux protons des méthines en α de l'atome d'oxygène de la liaison uréthane des unités $(OH)_1-(OH)_2$.

Synthèses des dihydroxyuréthanes :

Dihydroxyuréthane d'octadiène (HU1) : Le dihydroxyuréthane HU1 est synthétisé sans solvant à partir du dicarbonate CCO (0,50 g, 1 éq.) et de l'hexylamine (0,44 g, 2 éq.). Les réactifs sont introduits dans un tube Schlenk, placé dans un bain thermostaté à 80°C, et sont agités grâce à une pâle hélicoïdale adaptée à la taille du tube. Après 6h, le mélange réactionnel est solubilisé dans l'acétone. Le dicarbonate HU1, constitué de fonctions hydroxyle secondaires, est obtenu sous forme de cristaux carrés.

Dihydroxyuréthane adipique (HU2) : Le dihydroxyuréthane HU2 est synthétisé à partir du dicarbonate adip-5CC (1,37 g, 1 éq.) et de l'hexylamine (0,80 g, 2 éq.). L'adip-5CC est solubilisé dans le dichlorométhane (5 mL) dans un ballon de 50 mL, placé dans un bain thermostaté à 60°C. L'hexylamine est ajoutée goutte-à-goutte puis le milieu réactionnel est maintenu sous agitation magnétique durant 6h. Le dihydroxyuréthane HU2 est obtenu sous la forme d'un liquide visqueux jaune pâle après évaporation du DCM.

Dihydroxyuréthane adipique (HU3) : Le dihydroxyuréthane HU3 est synthétisé à partir du DGDC (3,23 g, 1 éq.) et de l'hexylamine (3,00 g, 2 éq.) sans solvant. Le DGDC et l'hexylamine sont introduits dans un tube Schlenk placé dans un bain thermostaté. L'agitation est réalisée à l'aide d'une pâle hélicoïdale et la température du bain est d'abord fixée à 60°C pendant 2h puis elle est élevée à 80°C pour 2h supplémentaires. Le dihydroxyuréthane HU3 est obtenu sans purification supplémentaire sous la forme d'un solide blanc.

Dihydroxyuréthane d'érythritol (HU4) : Le dihydroxyuréthane HU4 est synthétisé à partir de l'EDC (2,58 g, 1 éq.) et de l'hexylamine (3,00 g, 2 éq.) sans solvant. L'EDC et l'hexylamine sont introduits dans un tube Schlenk placé dans un bain thermostaté. L'agitation est réalisée à l'aide d'une pâle hélicoïdale et la température du bain est d'abord fixée à 60°C pendant 2h puis elle est élevée à 100°C pour 2h supplémentaires. Le dihydroxyuréthane HU4 est obtenu sans purification supplémentaire sous la forme d'un solide blanc.

Synthèse des poly(hydroxyuréthane)s (PHUs) en solvant :

Prépolymères DC1, DC2, DC3 et DC4 (Chapitre 2) : L'EDC ou le TDC (0,50 g, 2 éq.) est solubilisé dans le DMSO à une concentration de 1 mol.L⁻¹ dans un ballon de 50 mL. Le ballon est placé sous agitation magnétique dans un bain thermostaté à 25°C. La 1,6-diaminohexane (0,167 g, 1 éq.) ou la 1,8-diamino-3,6-oxaoctane (0,213 g, 1 éq.) est ajoutée à la solution de dicarbonate et l'ensemble est

maintenu sous agitation durant 4h. Les prépolymères ne sont pas purifiés et sont utilisés en solution pour les analyses SEC DMF et pour la synthèse des polymères aléatoires.

PHUs poly(EA1), poly(EA2), poly(TA1) et poly(TA2) : L'EDC ou le TDC (0,50 g, 1 éq.) sont solubilisés dans le DMSO à une concentration de 1 mol.L⁻¹ dans un ballon de 50 mL. L'addition de 1,6-diaminohexane (0,334 g, 0,5 + 0,5 éq.) ou la 1,8-diamino-3,6-oxaocane (0,426 g, 0,5 éq. + 0,5 éq.) est effectuée en deux fois. Un demi équivalent est ajouté à la solution de dicarbonate à 25°C et un deuxième demi équivalent est ajouté avant que la température ne soit augmentée à 80°C. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation magnétique à 25h durant 4h puis à 80°C pendant 20h. Les analyses SEC DMF et RMN sont effectuées sans purification.

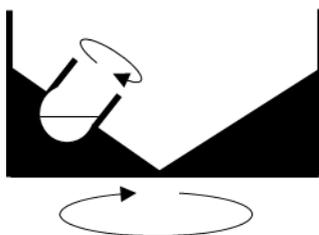
PHUs alternés : Les polymères alternés ont été synthétisés à partir des prépolymères (1 éq.) solubilisés dans le DMSO (1 mol.L⁻¹). Pour les prépolymères DC1 et DC3, la 1,6-diaminohexane (1 éq.) est ajoutée à la solution. La 1,8-diamino-3,6-oxaocane (1 éq.) est, quant à elle, ajoutée aux solutions de DC2 et DC4. Les milieux réactionnels sont maintenus sous agitation magnétique pendant 20°C. Les analyses SEC DMF et RMN ont été effectuées sans purification supplémentaire.

PHUs aléatoires : Les deux polymères aléatoires ont été synthétisés à partir de l'EDC (1 éq.) ou du TDC (1 éq.) solubilisé à une concentration de 1 mol.L⁻¹ dans le DMSO. Un mélange racémique de 1,6-diaminohexane (0,5 éq.) et de 1,8-diamino-3,6-oxaocane (0,5 éq.) est ajouté à la solution de dicarbonate. Le mélange réactionnel est conservé à 25°C dans un bain thermostaté durant 4h puis la température est augmentée à 80°C pour 20h supplémentaires. Les analyses SEC DMF et RMN ont été effectuées sans purification supplémentaires.

Description des procédés du Chapitre 3 :

Mélangeur gyroscopique

Les mélangeurs tournent à grande vitesse suivant deux axes : Z et à 45°C par rapport au plan x-y horizontal. L'échantillon contenant l'EDC (13,00 g, 1 éq.) et la Priamine 1075 (40,02 g, 1 éq.) est placé dans l'appareil (Hauschild SpeedMixer® DAC 400) selon l'axe à 45°C par rapport au plan horizontal et est agité pendant trois cycles de 6 min à 1 800 rpm, sans consigne spécifique de température. Des prélèvements ont été effectués après chaque cycle de 6 min. Malgré une température constante ambiante de 24°C et l'absence de consigne de chauffe, la température de l'échantillon a été mesurée comme égale à 32°C, 45°C et 54°C respectivement après chaque cycle à l'aide d'une sonde de température. Le polymère est analysé sans purification supplémentaire.



Représentation du fonctionnement d'un mélangeur gyroscopique.

Synthèse en solvant ($P_{\text{solv}}(1)$ et $P_{\text{solv}}(2)$)

La synthèse des EPHUs en solvant a été réalisée dans des conditions stœchiométriques à une concentration de 1 mol.L^{-1} en EDC dans le DMSO. L'EDC (1 éq.) est d'abord solubilisé dans le DMSO puis la diamine correspondante (1 éq.) est ajoutée par la suite. Le milieu réactionnel est thermostaté à l'aide d'un bain d'huile et il est agité grâce à une barreau magnétique. Pour la procédure $P_{\text{solv}}(1)$, les réactifs sont ajoutés à température ambiante puis le milieu réactionnel est maintenu à 80°C pendant 24h. Pour la procédure $P_{\text{solv}}(2)$, les réactifs sont d'abord agités et maintenus à 25°C pendant 4h puis la température est augmentée à 80°C pour 20h supplémentaires. Les polymères ont été purifiés ($P_{\text{solv}}(2p)$) par précipitation dans l'eau puis, après centrifugation, ils sont séchés dans une étuve sous vide à 40°C pendant 24h.

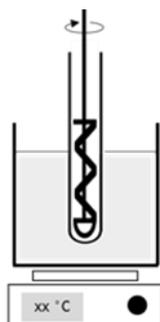


Représentation du dispositif de synthèse des EPHUs en solvant dans le DMSO.

D'autres solvants, plus volatiles, ont été testés, afin de permettre une purification simplifiée des polymères. L'EDC n'est cependant pas soluble dans le THF, l'éthanol, l'eau, le méthyl THF, le tertbutanol, etc. En fonction de la diamine utilisée, les EPHUs obtenus peuvent avoir des solubilités variables dans les solvants cités précédemment. Bien que l'utilisation de solvant ne soit pas souhaitable pour la synthèse des PHUs, la faible solubilité de l'EDC et des PHUs dans la majorité des solvants créent également des difficultés, rendant la voie de synthèse en solvant difficilement exploitable à grande échelle.

Synthèse en masse à l'aide d'une pâle d'agitation ($P_{\text{méca}}(1)$ et $P_{\text{méca}}(2)$)

Une procédure couramment utilisée, en laboratoire ou en industrie, est la synthèse de polymères en masse dans des réacteurs fermés thermostatés à l'aide d'une pâle d'agitation mécanique. De nombreux réacteurs et de nombreuses pâles de taille et de forme différentes existent, permettant ainsi de réaliser de nombreuses synthèses. Ici, les synthèses ont été réalisées à l'aide d'une pâle hélicoïdale adaptée à la largeur des tubes Schlenk utilisés. Ces derniers sont placés dans un bain thermostaté d'huile après ajout des réactifs.

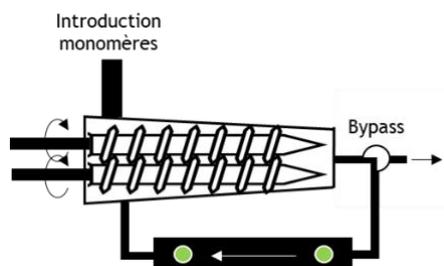


Représentation du dispositif de synthèse en masse à l'aide d'une pâle hélicoïdale

Pour la procédure $P_{\text{méca}}(1)$, les monomères sont simplement laissés sous agitation pendant 4h à 80°C. Pour la procédure $P_{\text{méca}}(2)$, les monomères sont laissés sous agitation durant 2h à 60°C puis la température est augmentée à 80°C pendant 2h supplémentaires. Les polymères sont analysés sans purification supplémentaire.

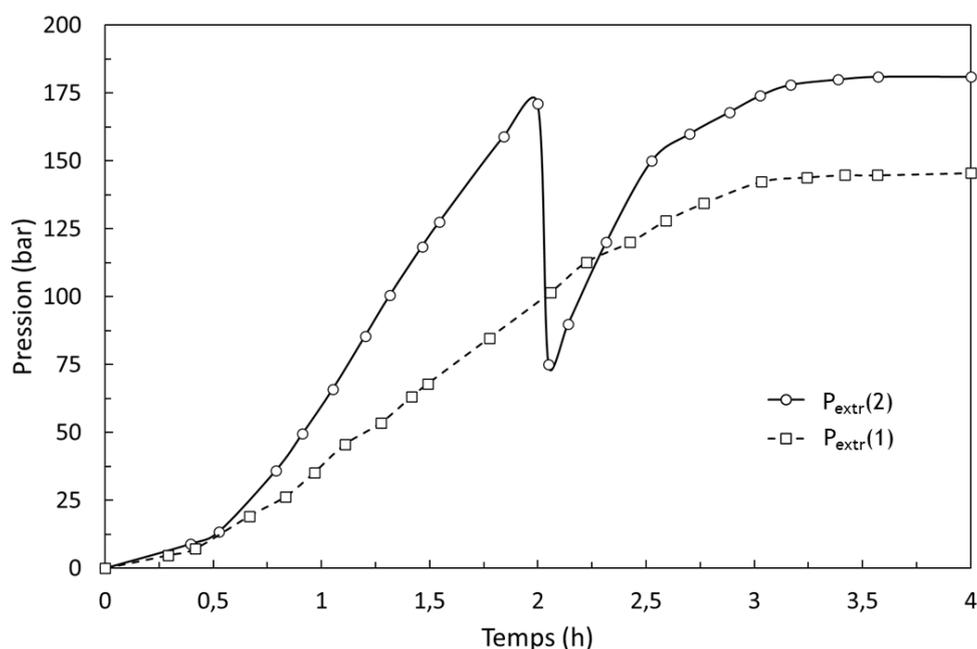
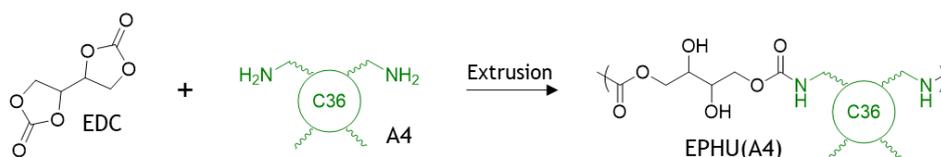
Synthèse en masse à l'aide d'une mini extrudeuse de laboratoire

Les extrudeuses sont fréquemment utilisées dans le milieu industriel car elle permettent d'homogénéiser des mélanges à forte viscosité et de produire, de manière conduite, un produit. Elles peuvent également permettre la synthèse de polymères en continue, procédé appelé extrusion réactive. Dans le cas de cette étude, l'extrudeuse de laboratoire Thermo Scientific Haake MiniLab II a été utilisée en mode mélangeur interne. Le bypass, dont est équipée l'extrudeuse, permet de mélanger de manière continue le mélange réactionnel via un système de recirculation de la matière. L'utilisation de l'extrudeuse nous permet, ici, de nous affranchir de l'effet Weissenberg qui peut perturber la polymérisation lors de l'utilisation d'une pâle.



Représentation du dispositif d'extrusion réactive, utilisé en mode recirculation. Les points verts représentent les capteurs de pression dans le canal de recirculation.

EPHUs thermoplastiques : Les réactifs (1 éq. EDC + 1 éq. diamine) sont pesés (6 g au total), dans des quantités stœchiométriques, puis mélangés manuellement avant leur insertion dans l'extrudeuse via le conduit d'ajout. Les deux vis sans fin sont programmées à une vitesse de 100 rpm en mode co-rotative. Les polymères sont extrudés lorsque que la pression (liée à la viscosité et donc la masse molaire des polymères) atteint un palier. Pour la procédure $P_{\text{extr}}(1)$, les polymères sont synthétisés à 80°C pendant 4h.



Profils de pression au sein de l'extrudeuse au cours du temps lors de la synthèse de l'EPHU(A4) suivant la procédure $P_{\text{extr}}(1)$ (4h à 80°C) et la procédure $P_{\text{extr}}(2)$ (2h à 60°C puis 2h à 80°C).

De manière équivalente aux synthèses réalisées en solvant, un procédé en deux étapes a été mis en place pour l'extrusion ($P_{\text{extr}}(2)$). La température de l'extrudeuse est tout d'abord réglée à 60°C et le mélange d'EDC (1 éq.) et de diamine A4 (1 éq.) est introduit au sein de l'extrudeuse. Après 2h à 60°C la température est augmentée et stabilisée à 80°C pour 2h supplémentaires. Le bypass a été positionné de manière à faire recirculer l'ensemble de la matière dans l'extrudeuse durant toute la durée de la polymérisation (4h). Le canal de recirculation de l'extrudeuse est équipé de capteur de pression. La pression a ainsi pu être relevée durant les quatre heures de polymérisation pour les deux procédés. Pour le procédé $P_{\text{extr}}(2)$, cette pression augmente durant les deux premières heures à 60°C jusqu'à 175 bars. Lorsque la température est ensuite augmentée à 80°C après 2h, elle chute rapidement jusqu'à 68 bars puis re-augmente jusqu'à se stabiliser après 3h30 à 178 bars. De même pour le procédé $P_{\text{extr}}(1)$, la pression augmente puis se stabilise après 3h à 145 bars.

L'accroissement de pression au sein de l'extrudeuse est corrélée à une augmentation de viscosité du milieu réactionnel en accord avec une augmentation de la masse molaire des chaînes de PHUs.² La stabilisation de la pression peut signifier que la polymérisation a atteint une conversion limite dans ces conditions de synthèse.

EPHUs thermodurcissables : L'extrudeuse est préchauffée à la température désirée, la vitesse des deux vis est fixée à 100 rpm et le bypass est fermé afin d'assurer la recirculation du polymère au sein de l'extrudeuse. Les monomères (EDC (1 éq.) et Priamine 1075 (1,9 éq.) ou EDC (x éq.), MTC (1-x éq.) et Priamine 1075 (1 éq.)) sont pré-mélangés manuellement avant leur insertion dans l'extrudeuse. Pour les PHUR₁, la masse de TAEA correspondant à l'une des trois synthèses est insérée dans l'extrudeuse à l'aide d'une seringue. La pression augmentant très rapidement au sein de l'extrudeuse lors de l'addition de la TAEA, la température est augmentée à 80°C. Après quelques secondes seulement, la viscosité du polymère est trop importante pour que les vis de l'extrudeuse continuent de tourner. Lorsque l'agitation ne peut plus être assurée, les polymères sont retirés de l'extrudeuse dès que la température de celle-ci est revenue à température ambiante. Un barreau de polymères peut être prélevé dans le canal de recirculation.

Synthèses diverses de PHUs :

Mixeur (EPHU3) : L'EDC (5,00 g, 1 éq.) et la 1,6-diaminohexane (3,34 g, 1 éq.) sont introduits dans un mixeur de laboratoire. Le mixeur ne possédant ni consigne de vitesse ni consigne de température, l'expérience a été réalisée à température ambiante et à une vitesse inconnue. Trois cycles de 5 min ont été effectués en arrêtant le mixeur pour décoller la matière s'accumulant sur les parois toutes les minutes. Des prélèvements pour les analyses SEC et RMN ont été effectués après chaque cycle de 5 min.

PHU2, PHU3 et PHU4 (Chapitre 4): Les PHUs du chapitre 4 ont été synthétisés sans solvant. La Priamine 1075 (1,65 éq.) et l'adip-5CC (1 éq.) ou le DGDC (1 éq.) ou l'EDC (1 éq.) sont mélangés dans un tube Schlenk à l'aide d'un pâle hélicoïdale. Le tube est placé dans un bain thermostaté à 80°C pendant 4h (2h à 60°C et 2h à 80°C pour le PHU2). Les polymères obtenus sont plus ou moins souples et légèrement orangés. Aucune purification supplémentaire n'a été effectuée.

Poly(HU-PRIC) : Dans un ballon de 100 ml, le PHU4 (3 310 g.mol⁻¹, 2,00 g, 1éq.) et le PRICA 100 (2 500 g.mol⁻¹, 3,02 g, 2 éq.) sont introduits et mélangés par agitation magnétique à 120°C. Le milieu réactionnel est maintenu sous vide à l'aide d'une pompe à palette durant 24°C. Un liquide visqueux homogène est obtenu.

Synthèse des molécules difonctionnelles symétriques :

Diester E1 : Le 1-hexanol (2,00 g, 2,2 éq.) et la triéthylamine (TEA, 1,98 g, 2 éq.) sont solubilisés dans le dichlorométhane (20 mL) dans un ballon de 100 mL. Le ballon est placé sous agitation magnétique dans un bain thermostaté à 0°C. Le chlorure d'adipoyle (1,63 g, 1 éq.) est ajouté goutte-à-goutte puis la température est progressivement augmentée jusqu'à la température ambiante. Après 2h de réaction, la solution est filtrée puis la phase organique est lavée successivement trois fois à l'aide de trois solutions aqueuses (HCl (0,1 M), NaHCO₃ saturée et NaCl saturée). Après la distillation du DCM, un solide blanc cireux est obtenu ($\eta = 88 \%$).

Caractérisation :

RMN ¹H (CDCl₃, 25°C, 400 MHz): δ (ppm) 4,05 (m, 4H, CH₂), 2,32 (m, 4H, CH₂), 1,61 (m, 8H, CH₂), 1,26 (m, 12H, CH₂) et 0,88 (m, 6H, CH₃).

T_f = 20-40 °C

Diamide A1 : Le diamide A1 est synthétisé suivant une procédure équivalente au diester E1. Le chlorure d'adipoyle (1,64 g, 1 éq.) est ajouté goutte-à-goutte à une solution d'hexylamine (2,00 g, 2,2 éq.) et de triéthylamine (TEA, 1,98 g, 2 éq.) dans le DCM (20 mL). Le ballon contenant les réactifs est placé sous agitation dans un bain thermostaté à 0°C durant l'addition du chlorure puis la température est augmentée jusqu'à la température ambiante. Après 2h de réaction, la solution est filtrée puis lavée grâce à trois solutions aqueuses. (HCl (0,1 M), NaHCO₃ saturée et NaCl saturée). Après la distillation du DCM, une solide sous forme de poudre blanche est obtenu ($\eta = 83 \%$).

Caractérisation :

RMN ¹H (CDCl₃, 25°C, 400 MHz): δ (ppm) 3,21 (m, 4H, CH₂), 2,22 (m, 4H, CH₂), 1,71 (m, 4H, CH₂), 1,50 (m, 4H, CH₂), 1,26 (m, 12H, CH₂) et 0,88 (m, 6H, CH₃).

T_f = 158 °C

Diuréthane U1 : Le diuréthane U1 est synthétisé sans solvant à partir de l'hexaméthylène diisocyanate (1,65 g, 1 éq.) et du 1-hexanol (2,00 g, 2 éq.). Les réactifs sont introduits dans un tube Schlenk placé dans un bain thermostaté à 100°C. L'agitation est assurée par une pâle hélicoïdale ajusté à la taille du Schlenk. Après 6h de réaction, le diuréthane U1 est obtenu sous la forme d'un solide blanc.

Caractérisation :

RMN ¹H (CDCl₃, 25°C, 400 MHz): δ (ppm) 3,99 (m, 4H, CH₂), 3,16 (m, 4H, CH₂), 1,58 (m, 4H, CH₂), 1,48 (m, 4H, CH₂), 1,26 (m, 12H, CH₂) et 0,88 (m, 6H, CH₃).

T_f = 97 °C

Diurée Ur1 : Le diurée Ur1 est synthétisé sans solvant à partir de l'hexaméthylène diisocyanate (1,25 g, 1 éq.) et de l'hexylamine (1,50 g, 2 éq.). Les réactifs sont introduits dans un tube Schlenk placé dans un bain thermostaté à 100°C. Un solide est rapidement obtenu et l'agitation est rendu difficile malgré l'augmentation de la température jusqu'à 160°C.

Techniques d'analyses et caractérisations :

RMN : Les analyses RMN ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker Advance 400 en utilisant des solvants deutérés à 25°C. Les spectres sont traités et analysés grâce au logiciel TopSpin fourni par Bruker. Ils sont calibrés suivant les déplacements chimiques des solvants tabulés dans la littérature. L'avancement des polymérisations et les conversions sont déterminés à partir de l'évolution des pics des protons caractéristiques des carbonates cycliques en prenant le signal associé au proton en α des liaisons uréthanes comme référence. Pour les suivis cinétiques, les spectres sont directement calibrés et traités grâce à une programmation effectuée sur le logiciel Matlab.

Spectrométrie Infrarouge (FTIR) : Les analyses par spectrométrie infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker Tensor 27, configuré en mode réflectance totale atténuée (ATR), équipé d'un cristal de diamant. Les spectres sont enregistrés sur une gamme de nombre d'onde de 400 cm⁻¹ à 4 000 cm⁻¹, en cumulant 64 scans et avec une résolution de 4 cm⁻¹. Les résultats sont traités à l'aide du logiciel OPUS, édité par la société Bruker.

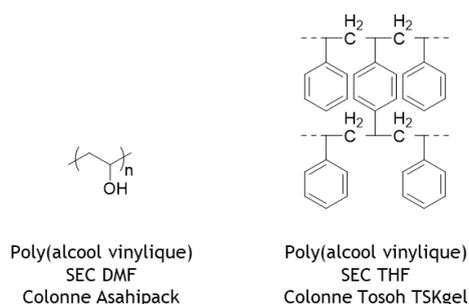
Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : Les masses molaires caractéristiques des oligomères et des polymères sont déterminées par SEC dans le DMF ou le THF. Les masses molaires sont déterminées à l'aide du logiciel ASTRA® 7, édité par la société Wyatt technology.

Les analyses dans le DMF ont été effectuées à l'aide d'un système Thermoscientific™ Ultimate 3000, équipé d'un détecteur à barrette de diodes DAD ainsi que de colonnes Shodex Asahipakk GF310 HQ

et GF510 HQ, constituées d'une phase d'une phase en poly(alcool) vinylique (7,5 x 300 mm, limite d'exclusion : 500 Da et 300 000 Da). Les colonnes sont chauffées à 50°C L'éluant est constitué de DMF et de sels de LiBr, concentrés à 1g/L. Le système d'analyse inclue un détecteur à diffusion de la lumière multi-angle (MALLS) et un détecteur sensible aux différences d'indice de réfraction (dRi), commercialisé par la société Wyatt technology. Le calibrage est réalisé par une méthode conventionnelle et la courbe de calibrage est établie à l'aide d'étalons polystyrène.

Les analyses dans le THF ont été réalisées à l'aide du système Ultimate 3000 de Thermoscientific, équipé avec un détecteur à barrette de diodes DAD. Le système comprend également des détecteurs Wyatt Technology MALS de diffusion de lumière multi-angles et de différence d'indice de réfraction dRi. Les polymères sont séparés sur trois colonnes TOSOH HXL (G2000, G3000 et G4000, gel, 300 x 7,8 mm) (limite d'exclusion 1 000 Da et 400 000 Da) à une vitesse d'élution de 1 mL/min.

La SEC DMF est équipée de colonnes Shodex Asahipack de matrice d'alcool polyvynilique (PVA) tandis que la SEC THF est équipée de colonnes Tosoh TSKgel de matrice poly(styrène-divinylbenzène) (PS-DVB). La matrice en PVA peut interagir avec les EPHUs par des interactions de types liaisons hydrogène, *a contrario* du PS-DVB. Ces interactions peuvent ralentir l'élution des échantillons au sein des colonnes et, ainsi, entraîner une sous-estimation des masses molaires. Une discussion autour de l'influence des colonnes utilisées en SEC DMF, sur les masses molaires estimées, a déjà été réalisée au sein de notre équipe. Cette étude menée par Magliozzi *et al*² a également montré une sous-estimation des valeurs des masses molaires lors de l'utilisation des colonnes Asahipack.



Polymères composant les colonnes des chromatographies d'exclusion stérique (SEC)

Analyses thermogravimétriques (TGA) : Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide de l'appareil TGA Q50, commercialisé par TA® instruments. Les échantillons (environ 10-20 µg) sont placés sur une nacelle en platine et sont chauffés de la température ambiante à 800°C, avec une rampe de 10 °C.min⁻¹. L'ensemble est sous atmosphère d'azote jusqu'à 600 °C, puis sous air jusqu'à 800 °C. Pour les analyses en isothermes, les échantillons sont introduits dans le four de l'appareil à température ambiante puis la température est augmentée jusqu'à la valeur du palier fixé. Les

échantillons sont renouvelés entre deux mesures de pertes de masse en isotherme. Les températures de dégradations thermiques sont déterminées à l'aide du logiciel TA Universal Analysis, édité par la société TA® instruments.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : Les thermogrammes des échantillons sont obtenus à l'aide de l'appareil DSC Q100, équipé d'un système réfrigérant RCS et commercialisé par TA® Instruments. Sauf indication contraire, la procédure mise en place est la suivante. Une première montée en température est effectuée de -70 °C à 140°C, afin d'éliminer les traces de solvant résiduel et l'histoire thermique des composés notamment. Une descente en température jusqu'à -70 °C est ensuite réalisée puis une deuxième montée jusqu'à 220°C est effectuée. Un palier isotherme de 2 min est effectué avant la dernière montée en température. La rampe de vitesse est de 10 °C.min⁻¹ pour les trois cycles effectués. Les échantillons (environ 5 µg) sont placés au sein de capsules d'aluminium scellées. Les températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation sont déterminées à l'aide du logiciel TA Universal Analysis, édité par la société TA® instruments.

Microscopie Optique (OM) : Les clichés de microscopie optique ont été recueillis grâce au logiciel ZEN et une caméra CCD montée sur un microscopique optique commercialisé par la société ZEISS. Ce dernier est équipé de quatre objectifs (4x, 10x, 20x et 40x) ainsi que d'un dispositif permettant la polarisation de la lumière. Les solutions et les échantillons de gels sont observés après leur formation par dépôt sous lame-lamelle.

Diffraction des rayons X (DRX) : Les analyses des poudres et des gels ont été effectuées au CRPP avec l'aide d'Ahmed Bentaleb. Elles sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku HF-007 (8 KeV) à anode tournante (Cu) dans une configuration de Debye-Scherrer, équipée d'un détecteur type « Image Plate » Mar345, commercialisé par Mar Research. La distance échantillon-détecteur est variable et permet de parcourir une gamme d'angle 2θ entre 0,3 ° et 54 °. Les échantillons, sous forme de fines poudres, sont introduits dans des capillaires en verre.

Les déterminations des paramètres cristallographiques des monocristaux ont été réalisées au sein de l'IECB grâce au concours du Dr. Brice Kauffmann. Un diffractomètre Rigaku FRX équipé d'une anode tournante (3 kW microfocus) a été utilisé pour cela. Les représentations 3D sont réalisées grâce au logiciel de traitement de spectres DRX Mercury.

Microscopie électronique à balayage (cryo-MEB) : Les analyses de cryo-MEB ont été effectuées au BIC par Isabelle Svahn avec l'assistance d'Etienne Gontier. Elles ont été réalisées à l'aide d'un Cryo-MEB Gemini 300, équipé d'un canon à émission de champs (FEG) et commercialisé par la société Zeiss. Les échantillons de gel sont cryogénisés dans de l'azote « pâteux » avant de subir une fracturation et une sublimation de surface de 10 min (sublimation de l'eau de surface) avant l'observation.

Rhéologie : Les propriétés rhéologiques ont été déterminées grâce à un rhéomètre Anton Paar MCR 301 à contrainte imposée. Il est équipé d'un dispositif plan-plan de 8 mm pour les échantillons les plus visqueux et d'un dispositif cône-plan de 25 mm pour les moins visqueux. La température est contrôlée grâce à un plateau Peltier ou un four. L'épaisseur des échantillons est imposée à 1 000 μm .

Gélification : La caractérisation de la gélification est effectuée selon un protocole expérimental empirique décrit dans la littérature. Sauf mention contraire, 50 mg du composé « gélifiant » est introduit dans un flacon avec 1 ml de solvant (Huiles, éthanol, ...). Le flacon est ensuite placé dans une étuve à une température de 80 °C minimum pendant 30 min et en agitant magnétiquement les flacons. Les flacons sont ensuite laissés au repos à 25°C pendant 24h puis ils sont contrôlés visuellement en retournant le flacon. Si le contenu ne s'effondre pas sous son propre poids, l'échantillon est considéré comme gélifié. Les paramètres d'Hansen du composé ont été déterminés grâce aux logiciels HSPiP et Matlab.

Analyses mécanique dynamique (DMA) : Les analyses DMA ont été effectuées à l'aide d'une machine commercialisée par TA Instrument *via* un dispositif de traction. Des barreaux de polymères sont réalisés (15 x 5 x 1,4 mm). Une gamme de température de -30°C à 40°C ainsi qu'une déformation de 0,05% sont définies.

Test de gonflement : Les test de gonflement sont effectués à partir d'échantillons de masse m_0 proche de 0,3 g. Ils sont introduits dans des piluliers contenant 2 mL de solvant et sont conservés à température ambiante sans agitation. A intervalle de temps régulier, la masse des échantillons m est évaluée. Le taux de gonflement en pourcentage est estimé par la formule $(m-m_0)/m_0 \times 100$. Les échantillons sont ensuite séchés et la masse m' est déterminée. Le taux de gel en pourcentage est alors évalué par la formule $m'/m_0 \times 100$.

Références

- (1) Dannecker, P.-K.; Meier, M. A. R. Facile and Sustainable Synthesis of Erythritol bis(carbonate), a Valuable Monomer for Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs). *Nat. Sci. Reports* **2019**, *9*, 9858.
- (2) Magliozzi, F.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Benefit of the Reactive Extrusion in the Course of Polyhydroxyurethanes Synthesis by Aminolysis of Cyclic Carbonates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17282-17292.
- (3) Van Velthoven, J. L. J.; Gootjes, L.; Van Es, D. S.; Noordover, B. A. J.; Meuldijk, J. Poly(hydroxy urethane)s based on renewable diglycerol dicarbonate. *Eur. Polym. J.* **2015**, *70*, 125-135.
- (4) Bossion, A.; Aguirresarobe, R. H.; Irusta, L.; Taton, D.; Cramail, H.; Grau, E.; Mecerreyes, D.; Su, C.; Liu, G.; Müller, A. J.; Sardon, H. Unexpected Synthesis of Segmented Poly(hydroxyurea-urethane)s from Dicyclic Carbonates and Diamines by Organocatalysis. *Macromolecules* **2018**, *51* (15), 5556-5566.
- (5) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. Original biobased nonisocyanate polyurethanes: Solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behaviour. *RSC Adv.* **2014**, *4* (96), 54018-54025.

Synthèse et caractérisation de poly(hydroxy-uréthane)s biosourcés dérivés d'érythritol : application à la gélification d'huiles végétales

Résumé : Cette thèse porte sur la synthèse de poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) biosourcés issus des dicarbonates d'érythritol et de thréitol et de diverses diamines aliphatiques. La réactivité élevée vis-à-vis des amines de ces carbonates bicycliques vicinaux a permis la synthèse de PHUs dans des conditions douces. La régiosélectivité de la réaction d'aminolyse de ces dicarbonates cycliques conduit à des PHUs à haut taux de fonctions hydroxyle secondaire et primaire, pour ceux issus de dicarbonates d'érythritol et de thréitol, respectivement. De plus, la réactivité différenciée des deux cycles carbonate vicinaux permet de synthétiser des PHUs thermoplastiques à séquences contrôlées. Les PHUs issus du carbonate d'érythritol et d'une diamine grasse, *Priamine 1075*, ont été synthétisés en masse et à basse température ainsi que par extrusion réactive, permettant l'accès à des réseaux aux propriétés versatiles. Finalement, la capacité à gélifier des phases grasses employées dans les formulations cosmétiques, de plusieurs composés modèles porteurs de fonctions hydroxy-uréthanes a été évaluée. Cette étude a permis de mieux comprendre les caractéristiques structurales que doivent posséder les PHUs pour gélifier les huiles végétales.

Mots clés : Poly(hydroxy-uréthane)s, carbonate d'érythritol, régiosélectivité, bioressources, extrusion, gélification, cosmétique

Erythritol based poly(hydroxy-urethane)s synthesis and characterisation: application to the gelation of vegetable oils

Abstract : This thesis deals with the synthesis of bio-based poly(hydroxy-urethane)s (PHU)s derived from erythritol and threitol bicyclic carbonates and various diamines. The high reactivity of vicinal bicyclic carbonates with amines allowed the synthesis of PHUs in mild conditions. Aminolysis regioselectivity of these biscarbonates leads to PHUs with high ratios of secondary or primary hydroxyl functions, for those derived respectively from erythritol and threitol biscarbonates. Moreover, the differentiated reactivity of the two vicinal carbonate rings makes possible the synthesis of sequence-controlled PHUs. PHUs derived from erythritol biscarbonate and *Priamine 1075* have been synthesized by reactive extrusion at low temperature without solvent which allows access to thermosets PHUs with versatile properties. Finally, the ability of several compounds carrying hydroxyurethane functions to gel fatty phases used in cosmetic formulations has been evaluated. This study has provided a better understanding of structural characteristics that PHUs must have to gel vegetable oils.

Keywords : Poly(hydroxy-urethane)s, erythritol biscarbonates, regioselectivity, bioresources, extrusion, gelation, cosmetic

Unité de recherche

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629
ENSCBP, Bât. A, 16 av. Pey-Berland F-33607 Pessac Cedex