



HAL
open science

Nouveaux polyesters insaturés biosourcés pour revêtements photoréticulables

Klara Jastak

► **To cite this version:**

Klara Jastak. Nouveaux polyesters insaturés biosourcés pour revêtements photoréticulables. Polymères. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMR090 . tel-04621813

HAL Id: tel-04621813

<https://theses.hal.science/tel-04621813>

Submitted on 24 Jun 2024

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.



Normandie Université



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

Nouveaux polyesters insaturés biosourcés pour revêtements photoréticulables

Présentée et soutenue par
KLARA JASTAK

Thèse soutenue le 19/12/2023
devant le jury composé de :

MME CHRISTINE JOLY-DUHAMEL	Maître de Conférences HDR - Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier	Rapporteur du jury
MME ESTELLE RENARD	Professeur des Universités - UNIVERSITE PARIS 12 VAL DE MARNE	Rapporteur du jury
M. JEAN PIERRE COUVERCELLE	Professeur des Universités - UNIVERSITE DE BOURGOGNE	Président du jury
MME LAURENCE LECAMP	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. NICOLAS DESILLES	Maître de Conférences HDR - INSA de Rouen Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **LAURENCE LECAMP** (POLYMERES, BIOPOLYMERES, MEMBRANES) et **NICOLAS DESILLES** (POLYMERES, BIOPOLYMERES, MEMBRANES)

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Nouveaux polyesters insaturés biosourcés pour revêtements photoréticulables

Présentée et soutenue par
KLARA JASTAK

Thèse soutenue le 19/12/2023
devant le jury composé de

MME CHRISTINE JOLY-DUHAMEL	MAITRE DE CONFERENCES HDR, ENSC de Montpellier	Rapporteur du jury
MME ESTELLE RENARD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE PARIS-EST CRETEIL	Rapporteur du jury
M. JEAN-PIERRE COUVERCELLE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE BOURGOGNE	Membre du jury
MME LAURENCE LECAMP	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. NICOLAS DESILLES	MAITRE DE CONFERENCES HDR, Institut National des Sciences Appliquées Rouen Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **LAURENCE LECAMP (Polymères, biopolymères, surfaces)** et **NICOLAS DESILLES (Polymères, biopolymères, surfaces)**

*« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ;
on ne voit que ce qu'il reste à faire »*

*"Człowiek nigdy nie ogląda się na to,
co zrobione, ale na to patrzy,
co ma przed sobą do zrobienia"*

Maria Skłodowska-Curie

Je souhaite tout d'abord remercier l'ensemble des membres du jury, **Pr. Estelle Renard**, **Dr. Christine Joly-Duhamel** ainsi que **Pr. Jean-Pierre Couvercelle**, d'avoir accepté de prendre le temps de juger mes travaux de thèse.

Ensuite, mes remerciements vont tout particulièrement à ma Directrice de thèse **Pr. Laurence LECAMP** et mon co-Directeur de thèse **Dr. Nicolas DESILLES**.

Laurence, merci pour tout ce que tu as pu m'apporter pendant ces trois ans. Merci d'avoir pris tout ce temps pour me partager tes nombreuses connaissances scientifiques, de m'avoir aidé et encouragé même dans les moments les moins évidents.

Nico, merci pour tes nombreux conseils et astuces mais également de m'avoir transmis tout ton savoir scientifique. Sans oublier, tous les moments moins sérieux (avec les *polymères*).

Du coup, je souhaite sincèrement vous remercier, pour votre patience, votre soutien, vos encouragements ainsi que pour votre aide durant ces trois ans. Merci pour tout ce que vous m'avez appris professionnellement mais également personnellement. Finalement, grâce à vos conseils, votre rigueur et surtout votre aide, la rédaction s'est avérée moins pire que je l'avais imaginé ! Je pense que vous faites un super binôme ! Infiniment Merci pour tout.

Ensuite, je souhaite remercier le directeur de l'équipe MM du Polymère Biopolymères et Surfaces : **Pr. Fabrice BUREL**. Merci Fa de m'avoir accueilli de la meilleure des manières au sein de ton équipe, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans les meilleures conditions.

J'aimerais également remercier **Dr. Corinne BOURHIS-LOUTELIER** de m'avoir accordé de son temps pour les analyses en MALDI-TOF. Merci également au **Pr. Julien LEGROS** de m'avoir permis d'avoir accès une semaine à la RMN (ce qui est une vraie chance).

Un immense merci à mes plus fidèles compagnons de thèse : **Vincent** et **Gonnot**.

Vincent, après avoir tant fait pour que je gagne confiance en moi, je crois que le travail a (un peu) porté ses fruits !

Gonnot, il est quand même primordial de rappeler que j'ai fini sous la douche par ta faute ! (ah oui et surtout, merci pour les soldes !)

Merci à tous les deux pour ces trois merveilleuses années. Merci pour les pauses café, les gaufres, les jeux de fléchettes et de billard, les gâteaux improvisés (avec du Old Nick bien sûr), et surtout les soirées gin comme les violences (avec modération bien évidemment). Merci également pour vos conseils et astuces (pas toujours suivis c'est vrai). Je dois quand même l'avouer, même si vous avez trouvé la faille pour me faire sortir de moi un nombre incalculable de fois (ce qui est contre toute attente plutôt simple), grâce à votre bonne humeur et à vos blagues, ces trois ans ont été quand même bien plus fun !

Merci à mon duo préféré : **Catherine et Jérémy** pour leur aide au labo, à la paillasse, mais surtout pour les moments de discussion dans votre bureau ou dans les couloirs.

Ma **Cath**, ces quelques mots ne suffiront jamais pour exprimer à quel point je suis heureuse d'avoir croisé ton chemin et d'avoir pu partager ces trois ans de hauts et de bas avec toi. Tu as su trouver les mots justes dans toutes les situations et pour tout ça, je t'en serai reconnaissante pour toujours.

Merci aux permanents, **Daniela, Gaëlle, Nasreddine, Boulos et Murielle**, pour tous les moments partagés ensemble.

Merci aussi à tous mes amis Chinois, **Xuelian, Yuhzen, Di et Bao** de m'avoir appris quelques bases en chinois.

Une mention spéciale pour ma **Xue**, ma coéquipière de labo pendant très longtemps. Merci de m'avoir transmis ton savoir scientifique (et en particulier sur les polyesters) mais également pour nos discussions de filles.

Enfin, **Di (Band)**, mon compagnon de bureau du début jusqu'à la fin, merci de m'avoir permis d'être ta professeure de français et d'avoir appris puis raconté plein de conneries. Surtout n'oublie pas : *wo shi tui piaolian nujen*.

Merci à **Aurélie, Oliv', Luis, Katia, Patricia** et **Souraya** pour les moments au labo et pour vos encouragements dans cette fin de thèse.

Merci également aux stagiaires qui sont passés au labo et ont apporté un peu de gaité : **Fofu, Suty, Solène, Mylène** et **Nathan**.

Un merci un peu particulier à **Ludvina**. Merci pour ton aide quotidienne pendant ton stage mais également dans tes débuts de thèse, pour ton soutien durant la rédaction et surtout merci pour tous les moments en *roue libre* qui nous ont permis de changer d'air. T'inquiètes, ça va bien se passer !

Je remercie les copains du COBRA : **D'alman, Etienne, Loïc, Mathias, Pierre, Stifler, Steven** et **Valentin** pour les soirées à la Friche, au Makao ou à l'Ecuyer.

Merci surtout à **Chloé** et **Madeleine** qui en plus des super moments passés ensemble m'ont comprise, soutenue et épaulée durant cette longue période.

Madeleine, merci pour ta bonne humeur, ta positivité et tes encouragements qui ont été très importants pour moi. Merci pour tous les moments d'évasion à l'escalade : désormais les rouges n'ont plus de secrets pour nous (ou presque) !

Merci aussi aux Lillois(es) qui m'ont soutenu(e)s et épaulé(e)s pendant les 5 ans d'études.

Tout d'abord merci à Dr. **Jonathan POTIER** de m'avoir donné goût à la recherche et de m'avoir motivé à faire une thèse. J'espère que nos chemins se recroiseront un jour.

Merci à mes supers Amies, **Eva** et **Chachou** d'être là pour moi depuis ces nombreuses années. D'avoir été là pour moi, de m'avoir encouragé et supporté (et pourtant ce n'est pas chose simple) pendant toutes les années d'études mais également pendant cette thèse.

Un grand merci également à **Caméléa** qui m'a soutenu et encouragé au quotidien.

Merci ma **Luce**, ma copine Lilloise, celle avec qui toute cette aventure a commencé. Malgré la distance, rien n'a changé et ne changera. Merci pour tous les moments passés ensemble pendant toutes ces années.

Mes Amies les plus fidèles, mes **Z**, merci pour votre soutien sans failles et pour tous les moments d'évasion pendant *les soirées en cercle sous plaid*.

Un énorme MERCI n'est pas assez pour remercier ma Famille sans qui, je ne serais pas celle que je suis.

Merci **Maman**, Merci **Papa** pour l'éducation que vous m'avez donné, merci de m'avoir toujours encouragé, soutenu dans tout ce que j'ai entrepris et d'avoir être présent pour moi.

(Désolé Maman de ne pas être devenue la Marie Curie du PBS mais j'espère que vous êtes quand même fiers de moi)

Merci mes SisBro, **Kamil**, **Urszula** et **Julia** de m'avoir épaulé à votre manière durant cette longue période.

Dziękuję za wszystko Kocham Was ponad życie

Pour terminer, je tiens à remercier ma (même) personne, **Hugo**. Merci d'avoir été là pour moi depuis ces nombreuses années et encore plus durant ces trois ans. Merci d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir tiré vers le haut et soutenu dans tous les moments difficiles. Merci d'être toi.

Je te le promets, c'est définitivement fini la thèse !

Encore un immense MERCI à toutes les personnes que j'ai rencontré pendant ces trois années, une page se tourne mais j'espère que ce sera avec fierté que j'écrirais la suite ...

Liste des abréviations

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

AODD : acide octadec-9-ene-1,18-dioïque

de-AODD : diéthyl octadéc-9-ène-1,18-dioate

APTS : acide paratoluènesulfonique

AESO : huile de soja époxydée et acrylée (Acrylated Epoxydized Soibean Oil)

BD : butène Diol

BHMP : 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine

BMA : méthacrylate de butyle

CDCl₃ : chloroforme deutéré

COV : composés Organiques Volatils

CMR : cancérigène Mutagène Reprotoxiques

CoNp : cobalt naphtalène

CoOc : octanoate de cobalt

Co : co-amorceur

DGEBA : résine diglycidyléther de bisphénol A

DSC : Differential Scanning Calorimetry / Calorimétrie différentielle à balayage

Đ : dispersité

de-PDA : diéthyl pyridinecarboxylate

dm-PDA : diméthyl pyridinecarboxylate

DIBAL-H : Hydrure de diisobutylaluminium

DCM : Dichlorométhane

DVB : divinyl benzène

DET : téréphtalate de diéthyle DEI : isophtalate de diéthyle

de-PDA : diéthyl-pyridine carboxylate

dm-PDA : diméthyl pyridine carboxylate

DBTL : dilaurate dibutylétain

EG : éthylène glycol

Liste des abréviations

FTIR : Infra-rouge à transformée de Fourier

FDCA : acide furane dicarboxylique

FA : acide fumarique

H₂SO₄ : acide sulfurique

HCl : chlorure d'hydrogène

HEMA : (Hydroxyéthyl)méthacrylate

HDDA : hexane diol diacrylate

I₀ : Intensité incidente

IA : acide itaconique

IS : Isosorbide

IM : Isomanide

IRTF : Infrarouge par Transformée de Fourier

LiAlH₄ : Hydrure de lithium aluminium

MMC : 7-mercapto-4méthylcoumarine

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_w : Masse molaire moyenne en masse

M₀ : masse molaire du motif

MgSO₄ : Sulfate de magnésium

MALDI-TOF : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight

MA : acide muconique

MEKP : méthyléthylcétone

η : viscosité

NaHCO₃ : Bicarbonate de soude

NaBH₄ : tetrahydruroborate de sodium

Liste des abréviations

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

PDA : acide pyridine dicarboxylique

PDA26 : 2,6-acide pyridine dicarboxylique

PDA25 : 2,5-acide pyridine dicarboxylique

PDA24 : 2,4-acide pyridine dicarboxylique

PLA : poly(acide lactique)

PBS : poly(butylène succinate)

PET : poly(éthylène terephthalate)

PE : poly(éthylène)

PEF : poly(éthylène) furanoate

Pd : palladium

PS : photosensibilisateur

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

SOCl₂ : Chlorure de thionyle

SO₂ : dioxyde de soufre

TBD : 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

Ti(O-i-Pr)₄ : Titanium(IV) isopropoxide

THF : TetraHydroFurane

T_{d 5%} : Température de dégradation à 5% en masse

T_g : Température de Transition vitreuse

T_f : Température de fusion

T_{cc} : Cold Crystallization Temperature/ Température de cristallisation froide

T_c : Température de cristallisation

Ti(O-i-Pr)₄ : isopropoxyde de titane

Liste des abréviations

UV : UltraViolet

UV-Visible : UltraViolet - Visible

UPs : résines polyester insaturé

Introduction générale..... 1

Chapitre I - Bibliographie

Introduction..... 4

I. Généralités sur les revêtements..... 4

 I.1. Les liants..... 4

 I.2. Les diluants..... 6

 I.3. Les additifs 7

II. Les revêtements à base de résines polyester insaturé (UPs) usuelles..... 7

 II.1. Synthèse des résines polyester 8

 II.1.1. Les différentes réactions mises en jeu 8

 II.1.2. Les différentes résines polyester insaturé..... 11

 II.1.2.1. Les résines orthophtaliques 11

 II.1.2.2. Les résines isophtaliques 12

 II.1.2.3. Les résines Bisphénol A-fumariques 13

 II.2. Réticulation des résines polyester insaturé 13

 II.3. Propriétés des revêtements..... 16

III. Nouvelles voies d'obtention de revêtements UPs 17

 III.1. Nouveaux monomères biosourcés 17

 III.1.1. Les diacides biosourcés..... 17

 III.1.1.1. L'acide itaconique 17

 III.1.1.2. L'acide furane dicarboxylique 21

 III.1.2. Les dérivés insaturés issus des huiles végétales..... 25

 III.1.3. Conclusion 29

 III.2. Photoréticulation..... 29

III.2.1. Généralités.....	29
III.2.2. Photoréticulation de polyesters insaturés biosourcés	32
Conclusion.....	38
Références bibliographiques	39

Chapitre II - Synthèse de polyesters insaturés

Introduction.....	48
I. Un monomère potentiel pour de nouvelles synthèses : l'acide dipicolinique.....	48
I.1. Généralités.....	48
I.2. Polyesters à base de PDA.....	49
I.3. Stratégies de synthèse envisagées	55
I.4. Modification chimique du PDA	56
I.4.1. En diester (stratégie A)	56
I.4.2. En diol (stratégie B).....	58
II. Synthèse et caractérisation d'un prépolyester obtenu selon la stratégie A (prépolymère A)	60
II.1. Choix du diol aliphatique insaturé	60
II.2. Mise au point et optimisation de la synthèse	61
II.3. Caractérisation du prépolymère A	63
II.3.1. Structure	63
II.3.2. Propriétés thermiques	71
III. Synthèse et caractérisation d'un prépolyester obtenu selon la stratégie B (prépolymère B)	73
III.1. Choix du diester aliphatique insaturé	73
III.2. Optimisation de la synthèse	74
III.2.1. Conditions initiales.....	74

III.2.2. Catalyseur.....	76
III.2.3. Température de réaction.....	77
III.2.4. Temps sous pression réduite	80
III.2.5. Conditions de réaction optimisées	81
III.3. Caractérisation du prépolymère B	82
III.3.1. Structure	82
III.3.2. Propriétés thermiques.....	85
III.3.3. Propriétés rhéologiques.....	87
Conclusion.....	89
Références bibliographiques	90

Chapitre III - Etude et optimisation des réactions sous rayonnement UV

Introduction.....	100
I. Une molécule photoactive : la 7-mercapto-4-méthyl coumarine (MMC)	100
I.1. Généralités.....	100
I.2. Photoréactivité.....	101
I.3. La MMC comme agent réticulant des polyesters insaturés.....	106
II. Caractérisations préliminaires	108
II.1. Par spectroscopie IRTF.....	108
II.2. Par spectroscopie UV-Visible.....	111
III. Optimisation des conditions de la réaction de réticulation sous rayonnement UV.....	114
III.1. Etude de la formulation en quantités stœchiométriques en fonctions réactives	114
III.2. Etude de formulations en quantités non stœchiométriques en fonctions réactives	119

Conclusion.....	132
Références bibliographiques	133

Chapitre IV - Elaboration et caractérisation des revêtements

Introduction.....	140
I. Elaboration et caractérisation des revêtements obtenus.....	141
I.1. Conditions opératoires.....	141
I.2. Caractérisation des revêtements	142
I.2.1. Aspect visuel.....	142
I.2.2. Propriétés thermiques	143
I.2.3. Propriétés de surface	144
I.2.4. Propriétés mécaniques	145
I.2.5. Résistance chimique	146
II. Etude de la photo-réversibilité de la réticulation.....	148
II.1. Généralités	148
II.2. Suivi par spectroscopie UV-visible.....	150
Conclusion.....	154
Références bibliographiques	155
Conclusion générale et perspectives	156

Annexes

Annexe I – Matériels et méthodes.....	164
AI.1. Réactifs et solvants.....	166
AI.2. Techniques d’analyses	167

AI.2.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	167
AI.2.1.1. Analyses simples.....	167
AI.2.1.2. Suivi cinétique	168
AI.2.2. Résonnance magnétique nucléaire (RMN ¹ H)	168
AI.2.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	168
AI.2.4. Spectroscopie UV-Visible	169
AI.2.5. Analyse thermogravimétrique (TGA)	169
AI.2.6. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	169
AI.2.7. Rhéologie.....	170
AI.2.8. Angle de contact	170
AI.2.9. Dureté pendulaire	171
AI.2.10. MALDI-TOF	172
Annexe II – Données complémentaires du Chapitre II.....	174
AII.1. Protocoles expérimentaux.....	176
AII.1.1. Synthèses de la stratégie A.....	176
AII.1.1.1. Synthèse du dm-PDA	176
AII.1.1.2. Synthèse du de-PDA.....	178
AII.1.1.3. Synthèse du prépolymère A.....	180
AII.1.2. Synthèses de la stratégie B	182
AII.1.2.1. Synthèse du BHMP	182
AII.1.2.2. Synthèse du de-AODD	184
AII.1.2.3. Synthèse du prépolymère B	186
Annexe III – Données complémentaires du Chapitre III.....	188
AIII.1. Source de rayonnement	190

AIII.2. Etude de de la viscosité des formulations en quantités non stœchiométriques en fonctions réactives.....	191
AIII.3. Etude du prépolymère seul sous irradiation	192

Chapitre I - Bibliographie

Figure I- 1 : Schéma usuel de synthèse et de réticulation d'une résine UP	8
Figure I- 2 : Voies d'obtention d'un polyester ¹²	9
Figure I- 3 : Rendements d'estérification en fonction de la classe de l'alcool	9
Figure I- 4 : Ordre de réactivité des réactifs vis-à-vis de l'estérification.....	10
Figure I- 5 : Exemple de résine orthophtalique	12
Figure I- 6 : Exemple de résine isophtalique.....	12
Figure I- 7 : Exemple de résine bisphénol A - fumarique	13
Figure I- 8 : Réticulation d'une résine UPs par le styrène ²⁸	16
Figure I- 9 : Acide itaconique	18
Figure I- 10 : Polyesters insaturés à partir d'acide itaconique de différents diols et diacides ..	19
Figure I- 11 : Synthèse de polyitaconates et diluants réactifs dérivés de l'acide itaconique ³⁸	20
Figure I- 12 : Acide 2,5-furanedicarboxylique.....	21
Figure I- 13 : Synthèse d'UPs à partir de FDCA et réticulation avec le 2-HEMA ⁴²	22
Figure I- 14 : Synthèse de résines UPs à partir de FDCA et leur réticulation en présence de diluants réactifs	23
Figure I- 15 : Synthèse de polyesters insaturés biosourcés avec le FDCA et l'IA	24
Figure I- 16 : Diluant réactif biosourcé, le méthacrylate de guaiacol ⁴⁴	24
Figure I- 17 : Formule générale d'un triglycéride et exemples d'acides gras	25
Figure I- 18 : Exemple d'un triglycéride époxydé et acrylé.....	26
Figure I- 19 : Produits obtenus par ajout d'anhydride maléique ⁵⁵	27
Figure I- 20 : Réticulation d'huile végétale modifiée avec divers agents pétro ou biosourcés ⁵⁴	28
Figure I- 21 : Photopolymérisation et/ou photoréticulation	30
Figure I- 22 : Mécanisme général de la photopolymérisation radicalaire	31

Figure I- 23 : Photolyse d'un photoamorceur de type I	31
Figure I- 24 : Photolyse d'un photoamorceur de type II	31
Figure I- 25 : Photoréticulation de polyesters insaturés à partir d'acide itaconique ⁶⁵	32
Figure I- 26 : Photoréticulation de polyesters insaturés biosourcés impliquant la double liaison de l'IA	33
Figure I- 27 : Classification des monomères en fonction de la réactivité en thiol-ène	34
Figure I- 28 : Photoréticulation d'un polyester insaturé en présence de photoamorceur et de thiol aliphatique.....	35
Figure I- 29 : Huile de soja époxydée et acrylée photoréticulée en présence de squalène hexathiolé	36
Figure I- 30 : Thiols aliphatiques utilisés lors de la photoréticulation d'huile de lin.....	37
Figure I- 31 : Photoamorceurs de l'étude de photoréticulation	37

Chapitre II - Synthèse de polyesters insaturés

Figure II- 1 : Voies d'obtention des acides pyridinedicarboxyliques ⁴	50
Figure II- 2 : Premiers polyesters synthétisés utilisant le PDA25.....	51
Figure II- 3 : Transestérification impliquant le PDA26	52
Figure II- 4 : Polyesters semi-aromatiques obtenus à partir du PDA, du FDCA ou de monomères pétrosourcés.....	53
Figure II- 5 : Synthèse de copolyesters à partir de PDA26, IS et C10.....	54
Figure II- 6 : Structures obtenues à partir de différents dérivés du PDA et de l'acide isophtalique en présence de 1,10-décane diol ¹⁵	55
Figure II- 7 : Acide 2,6-pyridinedicarboxylique (PDA)	55
Figure II- 8 : Décomposition thermique du PDA.....	56
Figure II- 9 : Voies de synthèse envisagées	57
Figure II- 10 : Ordre de réactivité des alcools primaires lors d'une estérification	57

Figure II- 11 : Thermogrammes DSC des diesters dm-PDA et de-PDA	58
Figure II- 12 : Thermogrammes TGA des diesters dm-PDA et de-PDA.....	59
Figure II- 13 : Réduction du PDA26 ou de ses dérivés.....	60
Figure II- 14 : RMN ¹ H du BHMP synthétisé par réduction du PDA.....	60
Figure II- 15 : Monomères pour la synthèse du prépolymère A	62
Figure II- 16 : Photo du prépolymère A	64
Figure II- 17 : Spectres IRTF des monomères et du prépolymère A	65
Figure II- 18 : Chromatogramme SEC du prépolymère A.....	66
Figure II- 19 : Unité de répétition du prépolymère A	66
Figure II- 20 : Spectres MALDI-TOF du prépolymère A.....	67
Figure II- 21 : Spectres RMN ¹ H du prépolymère A a) Spectres des monomères de synthèse ainsi que du prépolymère, b) Spectre du prépolymère.....	71
Figure II- 22 : Courbe de dégradation thermique du prépolymère A obtenue par TGA.....	72
Figure II- 23 : Thermogramme DSC du prépolymère A.....	73
Figure II- 24 : Synthèse de l'acide octadéc-9Z-ènedioïque (AODD) par métathèse.....	74
Figure II- 25 : Monomères pour la synthèse du prépolymère B	75
Figure II- 26 : Spectres IRTF des monomères et du milieu réactionnel final	76
Figure II- 27 : Complexe entre un métal et la pyridine ⁴⁶	76
Figure II- 28 : Mécanisme catalytique de transestérification avec le TBD.....	78
Figure II- 29 : Thermogrammes DSC du BHMP et du de-AODD	79
Figure II- 30 : Courbes de dégradation du BHMP et du de-AODD obtenues par TGA	80
Figure II- 31 : Thermogrammes TGA du BHMP en isotherme à 130°C.....	81
Figure II- 32 : Chromatogrammes SEC de la cinétique de polymérisation du prépolymère B	82
Figure II- 33 : Photo du prépolymère B	83
Figure II- 34 : Spectres IRTF des monomères de départ et du prépolymère B.....	83
Figure II- 35 : Chromatogramme SEC du prépolymère B	84

Figure II- 36 : Spectres RMN ¹ H du prépolymère B a) Spectres des monomères de synthèse ainsi que du prépolymère, b) Spectre du prépolymère.....	86
Figure II- 37 : Courbe de dégradation du prépolymère B obtenue par TGA.....	87
Figure II- 38 : Thermogramme DSC du prépolymère B.....	88
Figure II- 39 : Viscosité, en écoulement, du prépolymère B en fonction de la température....	89

Chapitre III - Etude et optimisation des réactions sous rayonnement UV

Figure III- 1 : Structures des différents dérivés de coumarine existants ²	102
Figure III- 2 : Photodimérisation et photoclivage de la coumarine.....	103
Figure III- 3 : Polyesters à extrémités coumarine ²¹	104
Figure III- 4 : Photoréticulation par dimérisation d'un dérivé de coumarine ²¹	104
Figure III- 5 : Préparation d'un matériau réticulé à partir d'un polyester de la coumarine ²²	105
Figure III- 6 : Photoréticulation réversible d'huile végétale modifiée en présence de coumarine ¹⁸	106
Figure III- 7 : Différentes structures de mercapto coumarines.....	106
Figure III- 8 : Formule de la MMC.....	107
Figure III- 9 : Photoréticulation réversible de revêtements à base d'huile de coton époxydée.....	108
Figure III- 10 : Schéma des réactions sous UV entre le polyester insaturé et la MMC.....	109
Figure III- 11 : Spectre IRTF du prépolymère B.....	110
Figure III- 12 : Spectre IRTF de la MMC.....	111
Figure III- 13 : Représentation du dispositif de suivi cinétique en spectroscopie IRTF.....	112
Figure III- 14 : Spectres UV-Visible du prépolymère B et de la MMC à 10 ⁻⁶ mol/L dans le DCM (concentration en moles de motifs pour le prépolymère B).....	113
Figure III- 15 : Suivi cinétique de la dimérisation de la MMC à $\lambda > 300$ nm par spectroscopie UV-Visible.....	114

Figure III- 16 : Viscosité, en écoulement, du prépolymère B et de la formulation à 1 équivalent SH / C=C en fonction de la température	116
Figure III- 17 : Spectres IRTF de la formulation à 1 équivalent de MMC à 30°C avant et après irradiation	117
Figure III- 18 : Courbes de conversion des fonctions SH et des fonctions C=C du prépolymère en fonction du temps à toutes les températures pour la formulation à 1 équivalent en MMC (avec Δ : bande à 2500 cm^{-1} ; o : bande à 3002 cm^{-1})	118
Figure III- 19 : Courbes de conversion des insaturations de la MMC en fonction du temps à toutes les températures pour la formulation à 1 équivalent en MMC (avec Δ : bande à 2500 cm^{-1} ; o : bande à 3066 cm^{-1}).....	119
Figure III- 20 : Viscosité, en écoulement, du prépolymère seul ainsi que de toutes les formulations étudiées en fonction de la température.....	121
Figure III- 21 : Courbes de conversion des insaturations éthyléniques en fonction du temps d'irradiation et de la température pour la formulation à 0,5 équivalent de MMC.....	122
Figure III- 22 : Courbes de conversion des insaturations éthyléniques en fonction du temps d'irradiation et de la température pour la formulation à 0,1 équivalent de MMC.....	123
Figure III- 23 : Spectres IRTF de la formulation à 0,1 équivalent de MMC à 30°C à différents temps d'irradiation	124
Figure III- 24 : Spectres IRTF entre 3050 et 2800 cm^{-1} de la formulation à 0,1 équivalent de MMC à 30°C et différents temps d'irradiation	125
Figure III- 25 : Spectres IRTF entre 1050 et 900 cm^{-1} de la formulation à 0,1 équivalent de MMC à 30°C et différents temps d'irradiation	126
Figure III- 26 : Mécanisme général de l'addition thiol-ène photoamorcée.....	127
Figure III- 27 : Suivi cinétique de la dimérisation de la MMC au sein de la formulation à 0,1 équivalent en MMC par spectroscopie UV-Visible	128
Figure III- 28 : Courbes de conversion des insaturations éthyléniques engagées uniquement dans la réaction d'addition thiol-ène pour les différentes formulations à 30°C et en fonction du temps d'irradiation	129
Figure III- 29 : Photo des revêtements sur plaque de verre (en haut) et des résidus sur le film de PE (en bas) en fonction de la quantité de MMC à 30°C	130

Figure III- 30 : Schéma de réaction entre l'O ₂ et une fonction SH.....	131
Figure III- 31 : Réactions potentielles en présence d'insaturations, de thiol et d'oxygène ³⁷	131

Chapitre IV - Elaboration et caractérisation des revêtements

Figure IV- 1 : Structure du prépolymère A	141
Figure IV- 2 : Structure du prépolymère B	141
Figure IV- 3 : Photos du prépolymère B (a), de la formulation (b) et du film photoréticulé (c)	143
Figure IV- 4 : Photo du revêtement obtenu avec le prépolymère A.....	143
Figure IV- 5 : Courbes de dégradation de la formulation et du film photoréticulé obtenu à partir du prépolymère B	144
Figure IV- 6 : Thermogrammes DSC de la formulation et du film photoréticulé obtenu à partir du prépolymère B	145
Figure IV- 7: Photo des films réticulés après immersion dans le DCM pendant 24h.....	148
Figure IV- 8 : Photo du faisceau lumineux sur la surface irradiée.....	149
Figure IV- 9 : Photoclivage du dimère de la MMC	149
Figure IV- 10 : Evolution de l'absorbance à 326 nm en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation de la MMC irradiée à l'état solide ¹	150
Figure IV- 11 : Evolution de l'absorbance à 326 nm du film du prépolymère B en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation.....	151
Figure IV- 12 : Evolution de l'absorbance à 326 nm du film de prépolymère A en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation.....	152
Figure IV- 13 : Spectres UV-Visible des prépolymères A et B et de la MMC à 10 ⁻⁶ mol/L dans le DCM (concentration en moles de motifs pour les prépolymères).....	153

Introduction générale

Avec un marché mondial de 9,67 milliards de dollars en 2022 ¹, les résines polyester insaturé (UPs) sont les deuxièmes résines thermodurcissables les plus utilisées dans le monde (20%), juste derrière les résines polyuréthanes (50%, avec 52,5 milliards de dollars en 2022 ²). Elles sont utilisées à 80% sous forme de composites renforcés par des fibres pour des applications à hautes performances dans le domaine de la marine, la construction ou l'industrie (tuyauterie, réservoirs) ³. Elles sont également présentes à 20% sous forme de revêtements dans l'industrie automobile, le bâtiment et l'aéronautique, pour le bois et le métal, ou encore dans le secteur de la décoration intérieure ou extérieure ⁴. Elles représentent ainsi environ 9% du marché des peintures et des vernis ⁵ et sont donc de plus en plus utilisées, par exemple, en tant que substituants aux résines époxy pour leur faible coût, leur durcissement rapide, leurs excellentes propriétés thermiques et mécaniques, et leurs bonnes performances de résistance aux UV et à la corrosion ⁶.

À la sortie de la crise du COVID-19, le domaine de la construction a connu un essor considérable : le marché total des revêtements a, de ce fait, fortement augmenté jusqu'à atteindre 152,1 milliards de dollars en 2021, et au vu de la tendance actuelle, il devrait atteindre 238 milliards de dollars en 2030 ⁷. Dans cette configuration, les résines polyester insaturé ont donc un avenir très prometteur étant donné qu'elles résultent de nombreuses possibilités de synthèse de par la grande diversité de monomères pouvant être utilisés. De plus, de nouvelles voies de réticulation plus vertes sont de plus en plus explorées afin d'éliminer toute utilisation de monomères pétrosourcés mais également d'éviter l'exposition de l'Homme et de l'Environnement à des dangers potentiels.

Ce projet de thèse s'inscrit dans cette démarche avec un double objectif : développer de nouveaux revêtements polyesters insaturés à hautes performances, d'une part à travers l'utilisation de monomères biosourcés, et d'autre part en s'affranchissant de l'utilisation de composés dangereux pour la santé, tout en employant un procédé de réticulation éco-responsable : la photoréticulation.

Ce manuscrit de thèse fera donc l'objet de quatre Chapitres distincts.

Le premier Chapitre sera consacré à l'état de l'art des résines polyester insaturé dans les revêtements. Dans un premier temps, un contexte général sur les revêtements sera établi en termes de composition et d'utilisation puis, dans un second temps, nous décrirons essentiellement les résines polyester insaturé actuellement utilisées dans ce domaine d'applications. Les différentes voies de synthèse et de réticulation usuelles seront abordées et,

pour finir, nous nous intéresserons aux différents monomères biosourcés utilisés comme alternatives aux monomères pétrosourcés ainsi qu'aux voies de réticulation plus respectueuses de l'environnement développées académiquement.

Le deuxième Chapitre aura pour objectif de présenter les deux stratégies étudiées pour la synthèse de polyesters insaturés. Tout d'abord, un état de l'art sera établi sur les travaux de synthèse de polymères à partir du monomère aromatique choisi pour cette étude : l'acide 2,6-pyridine dicarboxylique (PDA). Ensuite, les deux voies de synthèse, une à partir du PDA sous forme d'ester, l'autre à partir de son dérivé diol, seront détaillées et les caractérisations physicochimiques des prépolymères obtenus seront discutées.

La troisième Chapitre aura, quant à lui, pour but d'exposer l'étude de l'optimisation de la réaction de photoréticulation après un bref état de l'art sur la molécule photoactive choisie (qui jouera le rôle d'agent de réticulation) : la 7-mercapto-4-méthylcoumarine (MMC). L'optimisation de cette réticulation sous UV se fera en termes de composition de la formulation (quantité de molécule photoactive par rapport au prépolymère) mais également de conditions de réaction (température et temps d'irradiation).

Pour finir, le dernier Chapitre aura pour but de comparer les propriétés physiques, chimiques, thermiques et mécaniques des revêtements obtenus par photoréticulation avec les deux prépolymères synthétisés en présence de MMC mais également de discuter de la photo réversibilité de la réticulation des deux revêtements.

Références bibliographiques

1. Unsaturated Polyester Resins Global Market Report 2023. <https://www.researchandmarkets.com/reports/5741572/unsaturated-polyester-resins-global-market-report>. (consulté le 29/09/2023)
2. Global Polyurethanes Market by Product (Adhesive & Sealant, Coatings, Elastomer), Density (High Density, Low Density, Medium Density), End User - Cumulative Impact of COVID-19, Russia Ukraine Conflict, and High Inflation - Forecast 2023-2030. <https://www.researchandmarkets.com/reports/4968859/global-polyurethanes-market-by-product-adhesive>. (consulté le 29/09/2023)
3. M. R. F. Market Research Future: Industry Analysis Report, Business Consulting and Research. <https://www.marketresearchfuture.com/>. (consulté le 29/09/2023)
4. J.-C. Jannel, Polyesters insaturés UP. *Plastiques et composites* (2004) doi :10.51257/a-v1-am3445.
5. M. Markets and Markets - Revenue Impact & Advisory Company | Market Research Reports | Business Research Insights. *MarketsandMarkets* <https://www.marketsandmarkets.com/>. (consulté le 29/09/2023)
6. M. Biron, *Thermosets and Composites: Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis*. (Elsevier, 2013).
7. Paints and Coatings Market Size & Share | Industry Report 2030. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/paints-coatings-market-854>. (consulté le 29/09/2023)

Chapitre I – Bibliographie

Introduction

Ce Chapitre a pour but de dresser un état de l'art du développement des résines polyester insaturé (UPs) utilisées dans le domaine des revêtements. Ainsi après quelques généralités sur les revêtements, ce Chapitre se concentrera sur les résines polyester insaturé qui font l'objet de cette thèse. Les différentes voies de synthèse et de réticulation des UPs usuelles seront détaillées, pour en arriver aux propriétés générales des revêtements. Pour finir, les alternatives biosourcées pour la synthèse ainsi que de nouvelles voies de réticulation plus vertes seront abordées.

I. Généralités sur les revêtements

Les revêtements peuvent être définis comme des matériaux de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres d'épaisseur ¹ recouvrant une surface afin de la protéger ou de la décorer ². Ils peuvent être inorganiques (généralement composés d'un matériau métallique comme le zinc ou la céramique) ou organiques ³.

Les polymères entrant dans la composition des revêtements organiques peuvent être thermoplastiques ou thermodurcissables en fonction de la nature des liaisons formées entre les chaînes (faibles ou covalentes respectivement) lors de l'élaboration du revêtement. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement aux revêtements thermodurcissables.

Ces revêtements sont obtenus à partir de formulations, le plus souvent liquides, mais peuvent aussi se présenter sous forme de poudre. Leur composition dépend de l'application visée et n'est donc pas la même d'une formulation à l'autre. Nous allons nous focaliser sur les formulations liquides dont on peut classer les constituants en trois grandes catégories décrites ci-dessous ¹.

I.1. Les liants

Constitués de macromolécules synthétiques non volatiles, les liants, également appelés résines, constituent la matrice principale du revêtement et permettent d'obtenir un film polymère, tout en enrobant et liant les différents composants de la formulation afin de garantir

une bonne adhérence et résistance du revêtement ³. Ils gouvernent la majeure partie des propriétés chimiques, thermiques et mécaniques des revêtements.

Les polymères utilisés comme liants dans les formulations de revêtements donnent leur nom au revêtement. Les principales familles de résines thermodurcissables utilisées dans les revêtements sont ³ :

- les résines époxy associées à un durcisseur, souvent de type polyamine ⁴. Possédant d'excellentes propriétés mécaniques et électriques, très stables thermiquement et résistantes à la corrosion et aux produits chimiques ^{4,5}, ces résines sont très largement utilisées dans les revêtements de surfaces métalliques. La résine diglycidyléther de bisphénol A, connue sous le nom de DGEBA est la plus utilisée.
- les résines polyuréthane obtenues par polyaddition entre des polyols de type polyester saturé, polyéther ou époxy, et des polyisocyanates. Les revêtements polyuréthane sont utilisés sur tout type de surface (bois, acier et aluminium) dans différents domaines tels que le bâtiment, l'ameublement, l'automobile et l'industrie du bois. Ils apportent une résistance aux intempéries, aux UV, à la température, à l'eau, aux produits chimiques, et à l'abrasion mécanique ^{6,7}.
- les résines acryliques de type ester (hydroxyméthyl méthacrylate), amine (diméthylaminoéthyl méthacrylate) ou amide (acrylamide), associées à un agent réticulant pouvant réagir avec les fonctions de type alcool ou amine présentes sur ces résines. De nature très diverse, ces résines présentent de nombreuses propriétés recherchées pour les revêtements telles que la résistance aux solvants, aux intempéries, à l'abrasion, et aux rayures ⁸ dans différents domaines tels que l'agriculture, l'aérospatiale, l'automobile, l'électricité, la construction ou bien l'électronique.
- les résines polyester insaturé obtenues à partir de diols saturés et de diacides insaturés (ou leurs dérivés ester ou chlorure d'acyle). On les retrouve sous forme de revêtements dans les domaines de la construction, de l'électronique, ou encore dans les applications domestiques comme pour les voitures, les avions ou les bateaux ⁹.

La grande variété de monomères disponibles permet d'avoir des résines de structures et de propriétés différentes :

- aliphatiques ou semi-aromatiques,
- saturées ou insaturées,
- linéaires ou branchées,
- de faible ou de grande masse molaire,
- liquides ou solides,
- amorphes ou semi-cristallines,
- souples ou rigides.

I.2. Les diluants

Les résines présentant généralement des viscosités élevées, il est souvent nécessaire d'ajouter un diluant dans la formulation. Ce diluant peut être chimiquement inerte (solvant) ou réactif.

L'ajout de solvants ayant la propriété de dissoudre totalement le liant, même à forte concentration², permet de fluidifier la formulation afin de faciliter son application. Les solvants s'évaporent pendant et après application de la formulation sur le substrat à revêtir. Ce sont souvent des Composés Organiques Volatils (COVs), en général très nocifs pour l'environnement mais également pour l'Homme. Ainsi, afin de pallier les problèmes environnementaux actuels, des efforts sont faits pour réduire leur utilisation dans les formulations. Ils sont par exemple remplacés par des solvants plus « verts » tels que le carbonate de glycérol, les terpènes, le diméthyl isosorbide¹⁰, ou bien tout simplement par l'eau.

Les diluants réactifs peuvent quant à eux être introduits dans la formulation avec un double objectif : abaisser la viscosité de la résine et participer à la réticulation du système. Ce sont des molécules de faible masse molaire présentant des groupements fonctionnels pouvant réagir avec ceux de la résine.

I.3. Les additifs

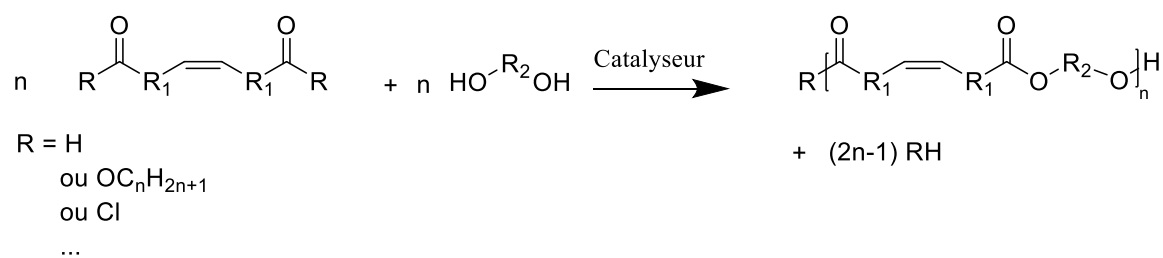
Les additifs sont des substances minérales ou organiques. Ils peuvent être de différents types (catalyseurs, tensioactifs, agents gonflants, plastifiants, pigments ...) ^{2,3,8} et permettent de renforcer certaines propriétés du revêtement (ignifugation, anti-UV, antibactérien, anticorrosion, coloration, opacification, dureté ...) ¹ ou encore d'améliorer les conditions de fabrication, de conservation et/ou d'application ⁸.

II. Les revêtements à base de résines polyester insaturé (UPs) usuelles

Usuellement, l'obtention d'un revêtement à base de résine polyester insaturé se fait en deux étapes :

- (1) la synthèse de la résine polyester par réaction d'un diacide (ou un dérivé) présentant une liaison C=C et d'un diol saturé en présence d'un catalyseur (Figure I- 1 – (1)),
- (2) la réticulation par réaction d'un monomère vinylique sur les insaturations de la résine, en présence de peroxyde et d'accélérateur (Figure I- 1 – (2)).

(1) Synthèse



(2) Réticulation

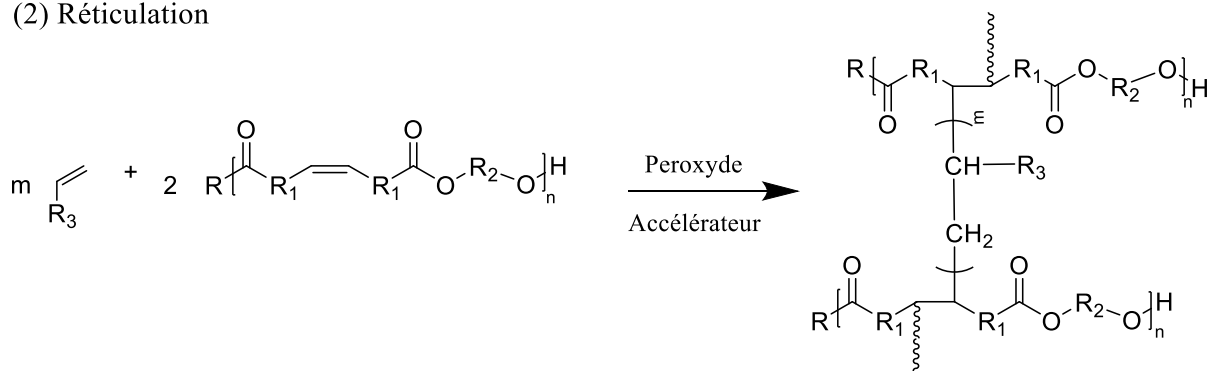


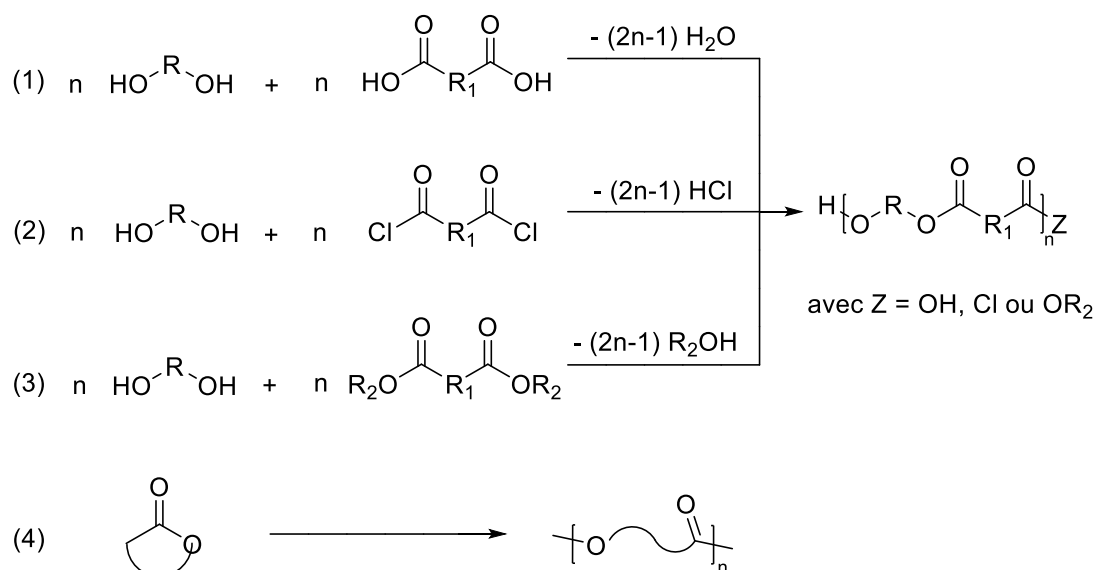
Figure I- 1 : Schéma usuel de synthèse et de réticulation d'une résine UP

Ces deux étapes font l'objet de la suite de cette partie.

II.1. Synthèse des résines polyester

II.1.1. Les différentes réactions mises en jeu

De façon générale, les polyesters sont synthétisés par polymérisation par étapes entre des monomères difonctionnels de type AB (tels que les hydroxyacides) ou bien à partir d'une combinaison de monomères difonctionnels de type AA et BB (diols et diacides carboxyliques ou dérivés) grâce à des réactions d'estérification (Figure I- 2 – (1) et Figure I- 2 – (2)) ou de transestérification (Figure I- 2 – (3))¹². Ils peuvent également être obtenus par polymérisation en chaîne par ouverture de cycle (ROP pour « Ring Opening Polymerization ») (Figure I- 2 – (4)).


 Figure I- 2 : Voies d'obtention d'un polyester ¹²

La voie (1), la plus répandue pour la synthèse des polyesters à l'échelle industrielle ¹³, fait intervenir un diacide carboxylique et un diol en présence d'un catalyseur (souvent un acide). La synthèse nécessite de travailler à haute température (souvent supérieure à 180°C donc très énergivore) avec des temps de polymérisation longs (environ 24h), et permet d'obtenir seulement des polymères de faible masse molaire (1200-1300 g/mol) ⁹. Par ailleurs, le rendement de la réaction dépend de la classe de l'alcool utilisé : en raison de leur plus faible encombrement stérique, les alcools primaires sont plus réactifs que les alcools secondaires, qui sont eux-mêmes plus réactifs que les alcools tertiaires ¹⁴. Il est donc préférable d'utiliser un alcool primaire pour prétendre à un haut rendement (Figure I- 3).

Classe de l'alcool	$\text{R-CH}_2\text{-OH}$	$\text{R-CH(R}_1\text{)-OH}$	$\text{R-C(R}_1\text{)(R}_2\text{)-OH}$
Rendement maximal (%)	67	60	5

Figure I- 3 : Rendements d'estérification en fonction de la classe de l'alcool

Enfin, lors de l'obtention du polyester, des molécules d'eau sont produites. Elles peuvent entraîner une hydrolyse du polymère formé, renversant donc la réaction et influant sur le rendement de celle-ci. Afin de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester et

d'augmenter le rendement de la réaction, les molécules d'eau doivent être éliminées tout au long de leur formation. La plupart du temps, un solvant est ajouté lors de la synthèse (souvent du toluène ou du xylène) pour entraîner l'eau par distillation azéotropique ¹⁵. Cependant, ce solvant n'est pas toujours totalement retiré et reste sous forme de traces dans le produit final.

Dans la voie (2), un chlorure d'acyle est utilisé en présence d'un diol. Les chlorures d'acyle étant beaucoup plus réactifs que les acides carboxyliques ou les esters de par la plus grande électropositivité du carbone de la fonction carbonyle (Figure I- 4), ces réactions peuvent être conduites à des températures basses (température ambiante voire même inférieure), sont très rapides (de quelques minutes à quelques heures) et la plupart du temps totales.

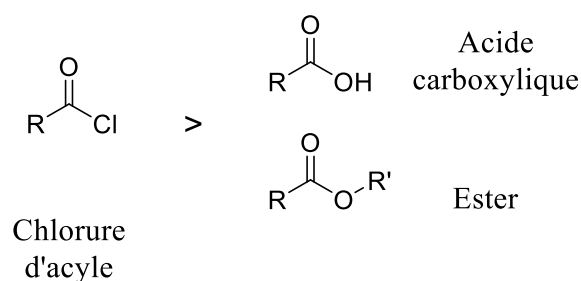


Figure I- 4 : Ordre de réactivité des réactifs vis-à-vis de l'estérification

En revanche, il est nécessaire de travailler en milieu anhydre car les chlorures d'acyle s'hydrolysent très rapidement pour former du HCl et l'acide carboxylique initial ¹⁶. La réaction de polycondensation s'accompagne également de la formation d'HCl, ce qui nécessite l'utilisation d'un piège basique tel que la pyridine (formant un chlorhydrate de pyridine), la triéthylamine ou bien la soude. Cette réaction est exothermique, ainsi une vigilance particulière doit être portée quant au contrôle de la température ^{16,17}. De ce fait, l'utilisation des chlorures d'acyle pour la synthèse de polyesters n'est pas sans danger pour le manipulateur.

La voie (3), la transestérification, permet d'obtenir le polyester ainsi qu'un alcool (sous-produit) en faisant intervenir un ester et un alcool avec ou sans catalyseur (acide ou basique) : elle consiste à faire un « échange » d'alcool, souvent à des températures inférieures et des temps plus courts que lors de l'estérification. Les esters sont une bonne alternative aux acides car ces derniers ont souvent des points de fusion élevés et sont faiblement solubles dans les solvants

organiques ¹⁸. La réaction de transestérification est un équilibre, tout comme la réaction d'estérification, qui peut être déplacé dans le sens de la formation de l'ester en utilisant un excès de diol ou bien en retirant l'alcool formé.

La voie (4) est l'ouverture de cycle d'une lactone en présence d'un catalyseur (souvent métallique ou bien enzymatique). Les synthèses se font en général à haute température (environ 180-200°C), dans des conditions anhydres afin d'éviter toute dégradation du catalyseur. Ce type de polymérisation à l'avantage de ne pas générer de sous-produits ¹⁹ et de donner des polymères avec des masses molaires élevées ²⁰, ce qui peut parfois se transformer en désavantage pour la transformation ultérieure ou si l'objectif est de synthétiser des oligomères.

Les différentes voies détaillées ci-dessus présentent chacune leurs avantages et inconvénients, mais la voie (3), celle de la transestérification, semble être la plus judicieuse en termes de diversité des monomères, simplicité des conditions de synthèse et respect de l'environnement et de la santé.

II.1.2. Les différentes résines polyester insaturé

Les résines polyester insaturé peuvent être classées en trois principaux groupes en fonction de la nature des monomères utilisés : les résines orthophtaliques, isophtaliques et bisphénol A-fumariques.

II.1.2.1. *Les résines orthophtaliques*

Peu onéreuses, les résines orthophtaliques sont les résines les plus communément utilisées. Elles sont employées dans la fabrication de composites renforcés par des fibres, par exemple, pour le revêtement des coques de piscines. Elles sont obtenues à partir d'anhydride orthophtalique, d'anhydride maléique, de diols saturés (Figure I- 5), et éventuellement d'acide fumarique.

Le diol le plus utilisé est le propylène glycol, mais d'autres diols aliphatiques tels que l'éthylène glycol, le butylène glycol, etc...¹⁵ peuvent également être utilisés. Ces diols aliphatiques apportent de la souplesse au matériau et permettent à la résine polyester insaturé d'être soluble dans les différents diluants réactifs nécessaires dans l'étape ultérieure de réticulation²¹. Ces résines présentent malheureusement des résistances chimiques et thermiques limitées, avec une température de transition vitreuse entre 80 et 90°C²².

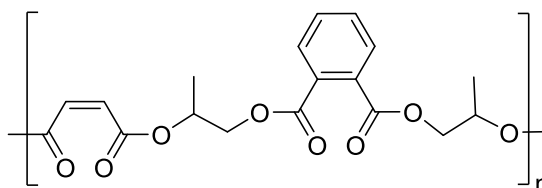


Figure I- 5 : Exemple de résine orthophtalique

II.1.2.2. Les résines isophtaliques

Les résines isophtaliques présentent un coût plus élevé que les résines orthophtaliques. Obtenues à partir d'acide isophtalique, d'acide maléique et d'un diol aliphatique (Figure I- 6), elles sont utilisées dans la construction, les transports et le nautisme²².

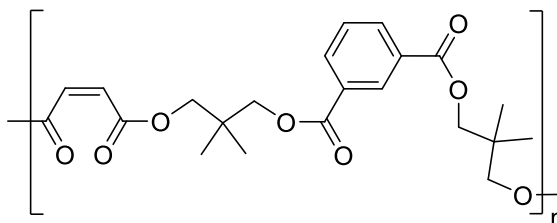


Figure I- 6 : Exemple de résine isophtalique

Ces résines présentent une forte viscosité qui doit être abaissée par l'ajout d'une grande quantité de diluant réactif dans la formulation. Ce diluant réactif augmente également les

propriétés mécaniques, thermiques (T_g entre 110 et 120°C) et chimiques (comme la résistance à l'hydrolyse) des matériaux ^{22,23}.

II.1.2.3. Les résines Bisphénol A-fumariques

Les diols aliphatiques cités précédemment sont ici remplacés par des dérivés du bisphénol A (époxydé ou propoxylé), l'acide fumarique étant utilisé dans ce cas-là en tant que diacide insaturé (Figure I- 7). La présence de structures di-aromatiques permet d'augmenter grandement la rigidité, la dureté du matériau et donc ses résistances thermique, chimique et à l'hydrolyse ²³. A noter également que la modification du bisphénol A par un composé halogéné permet d'augmenter sa résistance au feu ²³.

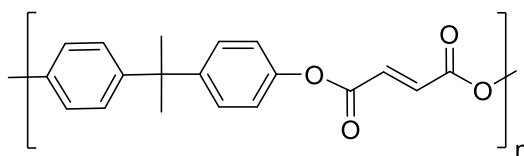


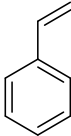
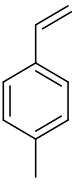
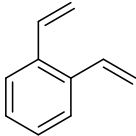
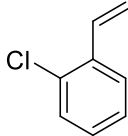
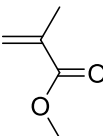
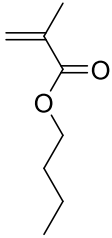
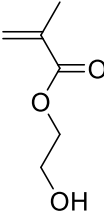
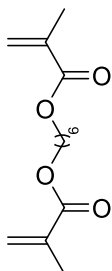
Figure I- 7 : Exemple de résine bisphénol A - fumarique

Les résines Bisphénol A-fumariques sont utilisées dans différents domaines tels que le transport et la construction (revêtement de tuyaux par exemple).

II.2. Réticulation des résines polyester insaturé

La réticulation des résines polyester insaturé nécessite la présence d'un diluant réactif introduit en grande quantité dans la formulation (30-45% massique). Comme vu précédemment, il agit en tant qu'agent de réticulation et permet également de diminuer la viscosité de la formulation (les résines polyester insaturé sont des résines très visqueuses). La quantité et la structure du diluant réactif utilisé influencent grandement les propriétés thermiques et mécaniques de la résine réticulée. Les principaux diluants réactifs rencontrés classiquement pour la réticulation des UPs sont résumés dans le Tableau I- 1.

Tableau I- 1 : Principaux diluants réactifs utilisés pour la réticulation des UPs²⁴

Styrène	Vinytoluène	Divinylbenzène (DVB)	Chlorostyrène
			
Méthacrylate de méthyle (MMA)	Méthacrylate de butyle (BMA)	(Hydroxyéthyl) méthacrylate (HEMA)	Hexane diol diacrylate (HDDA)
			

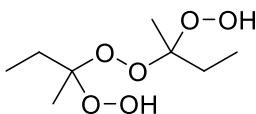
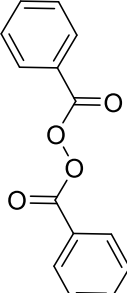
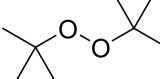
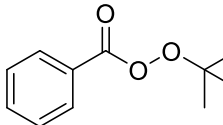
Le styrène est le diluant réactif le plus utilisé en raison de sa faible viscosité, sa bonne compatibilité avec les structures variées des polyesters insaturés, sa température d'ébullition élevée (145°C), son coût attractif, et surtout sa forte réactivité qui lui permet d'homopolymériser avec tout type d'insaturations¹⁵. En revanche, le styrène est un COV pétrosourcé qui, en présence de traces d'ozone, forme de l'oxyde de styrène, cancérigène C1B selon l'Union Européenne²⁵, et qui a été identifié par l'Agence de protection de l'Environnement Américaine (*Environmental Protection Agency*) comme étant un polluant atmosphérique très dangereux²⁶. De plus, le styrène est classé reprotoxique R2 selon l'Union Européenne²⁷, ce qui en fait un agent de réticulation plutôt dangereux pour l'Homme. Pour cette raison, et selon les propriétés visées (transparence, résistance au feu, aux hautes températures, etc...), des dérivés du styrène ou d'autres diluants réactifs méthacryliques sont de plus en plus utilisés²⁴.

Pour amorcer la réticulation, des peroxydes (1-2 % massique) sont ajoutés dans la formulation. Décomposés par la chaleur ou par l'intermédiaire d'accélérateurs (sels métalliques), ils génèrent des radicaux qui amorcent la polymérisation du diluant réactif. La

propagation se fait ensuite soit sur les doubles liaisons vinyliques d'autres molécules de diluant réactif, soit sur les insaturations du polyester, permettant ainsi de réticuler le système ²⁸.

Il existe une grande variété de peroxydes utilisés comme amorceurs radicalaires. Leur choix est fonction de la température de réticulation souhaitée ⁹ (Tableau I- 2). En ce qui concerne les accélérateurs, ce sont souvent des dérivés de métaux tels que le cobalt naphthalène (CoNp) ou l'octanoate de cobalt (CoOc), ou encore des amines tertiaires ou des thiols ⁹.

Tableau I- 2 : Principaux peroxydes utilisés pour la réticulation des UPs

Nom	Peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)	Peroxyde de benzoyle	Peroxyde de di-t-butyle	Perbenzoate de t-butyle
Formule				
Température d'utilisation	Température ambiante	60-90°C	130-150°C	130-150°C

Enfin, un inhibiteur radicalaire (50-100 ppm) est souvent ajouté à la formulation afin d'éviter un début de réticulation prématuré du prépolymère insaturé par le diluant réactif, et d'augmenter ainsi la durée de vie en pot. L'hydroquinone est l'inhibiteur radicalaire le plus connu ²⁴. En présence d'un radical libre, il forme un radical hydroquinone suffisamment stable qui n'amorce pas la réaction de réticulation ²⁹.

La Figure I- 8 présente un exemple de réticulation d'une résine polyester insaturé par le styrène en présence de peroxyde et d'accélérateur.

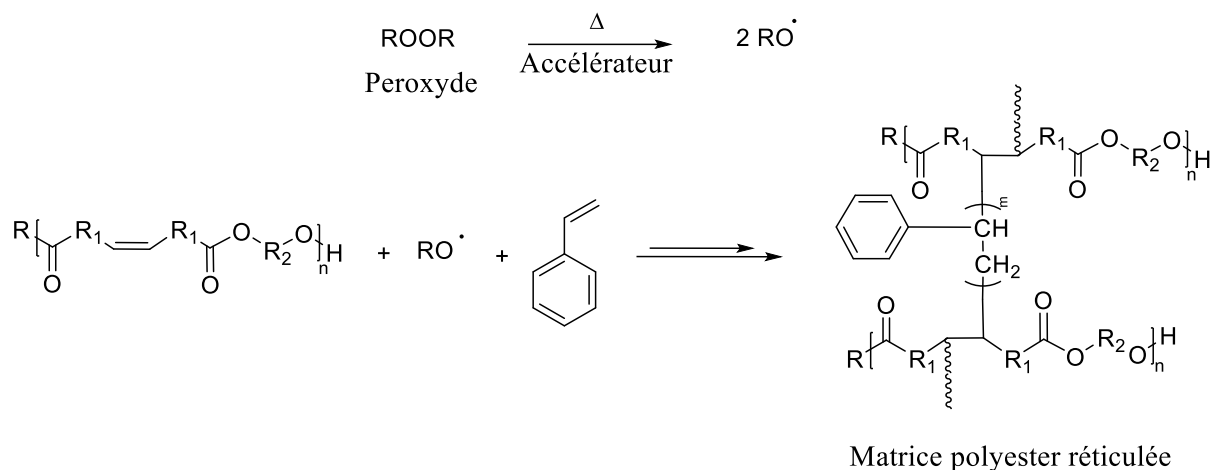


Figure I- 8 : Réticulation d'une résine UPs par le styrène²⁸

II.3. Propriétés des revêtements

La grande diversité des monomères qui peuvent être utilisés pour la synthèse des résines polyester insaturé permet de moduler les propriétés thermiques, mécaniques et chimiques du matériau obtenu. Ainsi, lors d'une réticulation au styrène, les revêtements obtenus présentent globalement les propriétés regroupées dans le Tableau I- 3¹⁵:

Tableau I- 3 : Gammes de propriétés des UPs réticulées au styrène

Densité		Retrait		Indice de réfraction (n _D)		Dureté Persoz		T _g (°C)	
1,13-1,5		6 à 10%		1,54-1,57		230-260 s		> 100	
Résistance maximale			Choc	Allongement à la rupture	Module d'Young en flexion				
Compression	Flexion	Traction							
800-2500 MPa	40-170 MPa	7 à 70 MPa	60-220 J/cm ²	1-3%	1400-6000 MPa				

En ce qui concerne la résistance chimique, ces résines ont de bonnes tenues aux acides en solution diluée, aux solutions salines et aux alcools.

III. Nouvelles voies d'obtention de revêtements UPs

Les préoccupations environnementales actuelles incitent à trouver une alternative aux polymères et molécules dangereuses et issues du pétrole précédemment cités. De ce fait, de nombreuses équipes travaillent sur le développement de matériaux plus respectueux de l'environnement tout en étant à plus hautes performances. Les recherches actuelles sont donc orientées non seulement sur l'utilisation de monomères biosourcés pour la synthèse de polyesters insaturés, mais également sur leur réticulation en utilisant des diluants réactifs biosourcés, voire même en utilisant d'autres voies de réticulation plus innovantes.

III.1. Nouveaux monomères biosourcés

Les diols utilisés classiquement pour la synthèse des UPs, qu'ils soient pétrosourcés ou biosourcés, sont la plupart du temps saturés. Les insaturations doivent donc être apportées par des diacides. Académiquement, les principaux diacides biosourcés étudiés ces dernières années pour la synthèse de polyesters sont soit des molécules aromatiques (acide furane dicarboxylique), soit des molécules aliphatiques insaturées (acide itaconique, acide fumarique³⁰, acide muconique³¹ ...). Les triglycérides provenant des huiles végétales sont également des molécules aliphatiques insaturées très utilisés après modification chimique pour élaborer de nouveaux revêtements polyesters biosourcés.

Nous allons maintenant nous focaliser sur les polyesters intégrant dans leur structure les acides itaconique et/ou furane dicarboxylique et/ou les dérivés d'huiles végétales, qui font partie des nouveaux monomères biosourcés les plus utilisés.

III.1.1. Les diacides biosourcés

III.1.1.1. *L'acide itaconique*

L'acide méthylène succinique, autrement appelé acide itaconique (IA) (Figure I- 9), est un acide totalement biosourcé présentant une insaturation vinylique réactive.

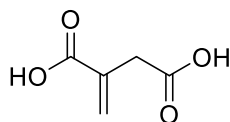


Figure I- 9 : Acide itaconique

Synthétisé pour la première fois en 1837 par décarboxylation thermique de l'acide citrique ³², il est depuis produit industriellement, à faible coût, par fermentation de bactéries (*Aspergillus terreus*) ³³. La présence de deux fonctions acide ainsi que l'insaturation α - β conjuguée lui apportent de nombreuses possibilités de modification, ce qui le rend polyvalent pour différents types de matériaux (élastomères, composites et revêtements) ³⁴.

C'est en 1991 que l'acide itaconique a été utilisé pour la première fois dans la synthèse de polyesters ³⁵ : des microsphères d'hydrogel, chargées de vaccin, ont été obtenues à partir d'acide itaconique et de PEG-600, avec l'acide paratoluènesulfonique (APTS) comme catalyseur.

En ce qui concerne les revêtements, de nombreuses équipes travaillent sur le développement de nouvelles structures polyester insaturé biosourcées en remplaçant, par exemple, l'acide maléique par l'acide itaconique, étant donné que leurs structures sont semblables ³⁶.

Ainsi, Friebe *et al.* ont synthétisé des polyesters insaturés à partir d'acide itaconique, de différents diacides et de diols en présence de catalyseur (l'acide méthyl sulfonique) et d'un mélange d'inhibiteurs radicalaires (la 2-méthoxyhydroquinone et l'hydroxytoluène butylé) (Figure I- 10). Les polyesters synthétisés présentent des masses molaires moyennes en nombre entre 3100 et 5600 g/mol ³⁴.

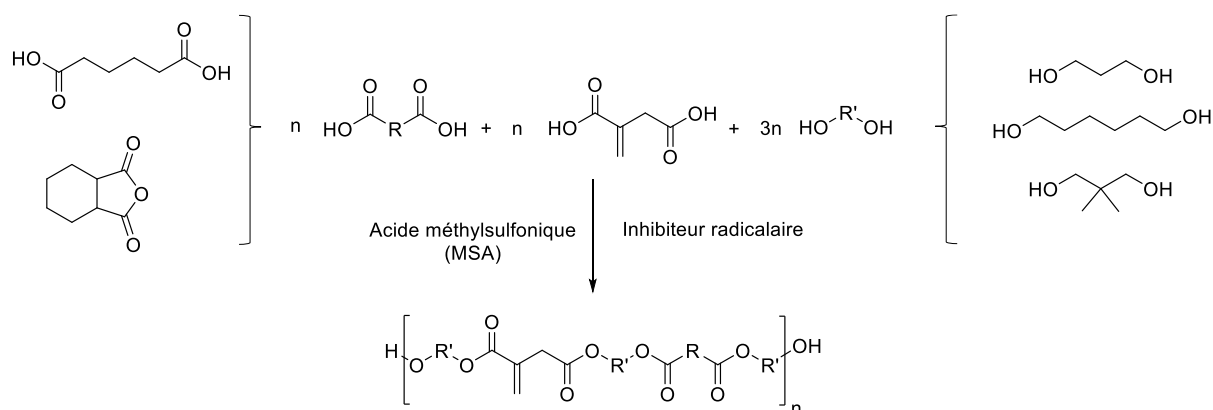
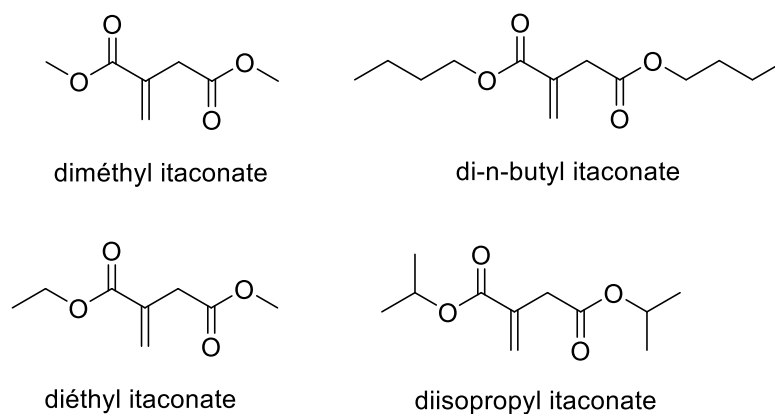
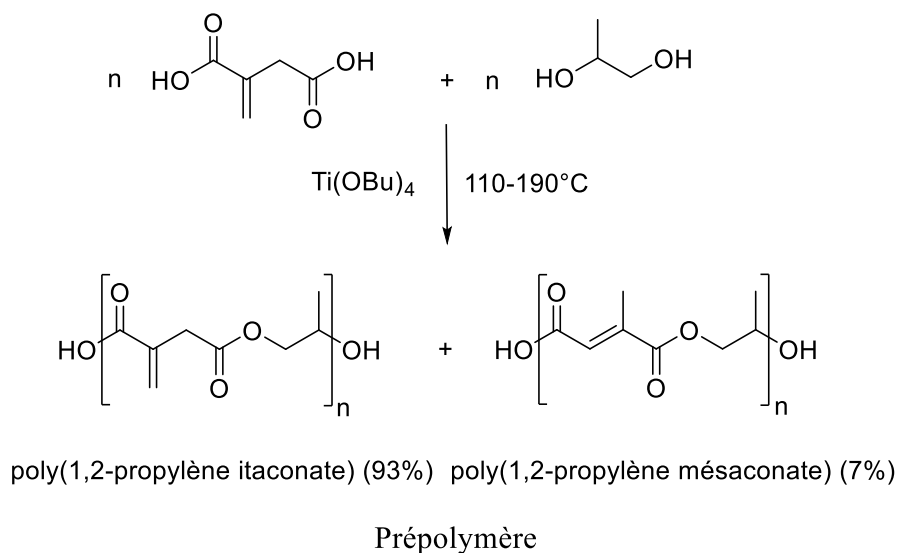


Figure I- 10 : Polyesters insaturés à partir d'acide itaconique de différents diols et diacides

Shivarkar *et al.* ont quant à eux intégré l'acide itaconique au sein de chaînes de polyester à base d'acides isophtalique et adipique, de diéthylène glycol, de triméthylol propane et de néopentyl glycol ³⁷. L'ajout de ces insaturations réactives a permis la réticulation de la résine en présence de différents diluants acryliques et, ainsi, d'augmenter les propriétés mécaniques des revêtements telles que la dureté, l'adhésion, la flexibilité, ou encore la résistance au choc comparé aux revêtements sans acide itaconique.

En 2017, Panic *et al.* ont synthétisé des polyesters insaturés à partir d'acide itaconique et de 1,2-propanediol, puis les ont réticulés en présence de différents diluants réactifs issus de l'acide itaconique (Figure I- 11) ³⁸.



Diluant réactif

*Figure I- 11 : Synthèse de polyitaconates et diluants réactifs dérivés de l'acide itaconique*³⁸

Les résines, réticulées thermiquement ($T > 100^\circ\text{C}$) en présence de peroxydes, ont conduit à des matériaux dont les meilleures performances ont été obtenues en utilisant le diméthyl itaconate comme diluant réactif. Ceux-ci possèdent de très bonnes propriétés thermiques avec une température de transition vitreuse de 118°C , un module de conservation de 1,4 GPa et une contrainte à la rupture de 54 MPa.

III.1.1.2. L'acide furane dicarboxylique

L'acide 2,5-furanedicarboxylique (FDCA) est un diacide aromatique biosourcé de plus en plus utilisé dans la synthèse de résines polyester. Il peut être obtenu par oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural, lui-même issu de sucres tels que le glucose, le fructose ou le sucrose³⁹ (Figure I- 12).

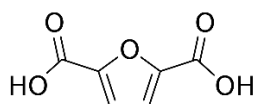


Figure I- 12 : Acide 2,5-furanedicarboxylique

De par son cycle furanique et ses deux fonctions acide, il fait un excellent monomère pour la synthèse de polymères par polycondensation⁴⁰. En effet, le FDCA est depuis quelques années bien connu pour la synthèse de polyesters saturés afin de, peut-être un jour, remplacer l'acide téréphtalique utilisé dans la synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET). Ainsi, de nombreuses équipes travaillent sur la synthèse du poly(éthylène furanoate) (PEF) obtenu à partir du FDCA et de l'éthylène glycol : la température de transition vitreuse du PEF est plus haute que celle du PET, et il possède d'excellentes propriétés barrières à différents gaz tels que l'oxygène, l'eau et le CO₂⁴¹.

Le FDCA commence, par ailleurs, à être exploité pour la synthèse de polyesters insaturés. En 2016, Sousa *et al.* ont ainsi synthétisé des copolyesters insaturés à partir du FDCA et de monomères biosourcés tels que l'acide fumarique, l'acide succinique et le propane diol⁴². Ces copolymères ont ensuite été réticulés en utilisant, comme diluant réactif, le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) à la place du styrène (Figure I- 13).

1^{ère} étape : Synthèse de UPs à partir de FDCA

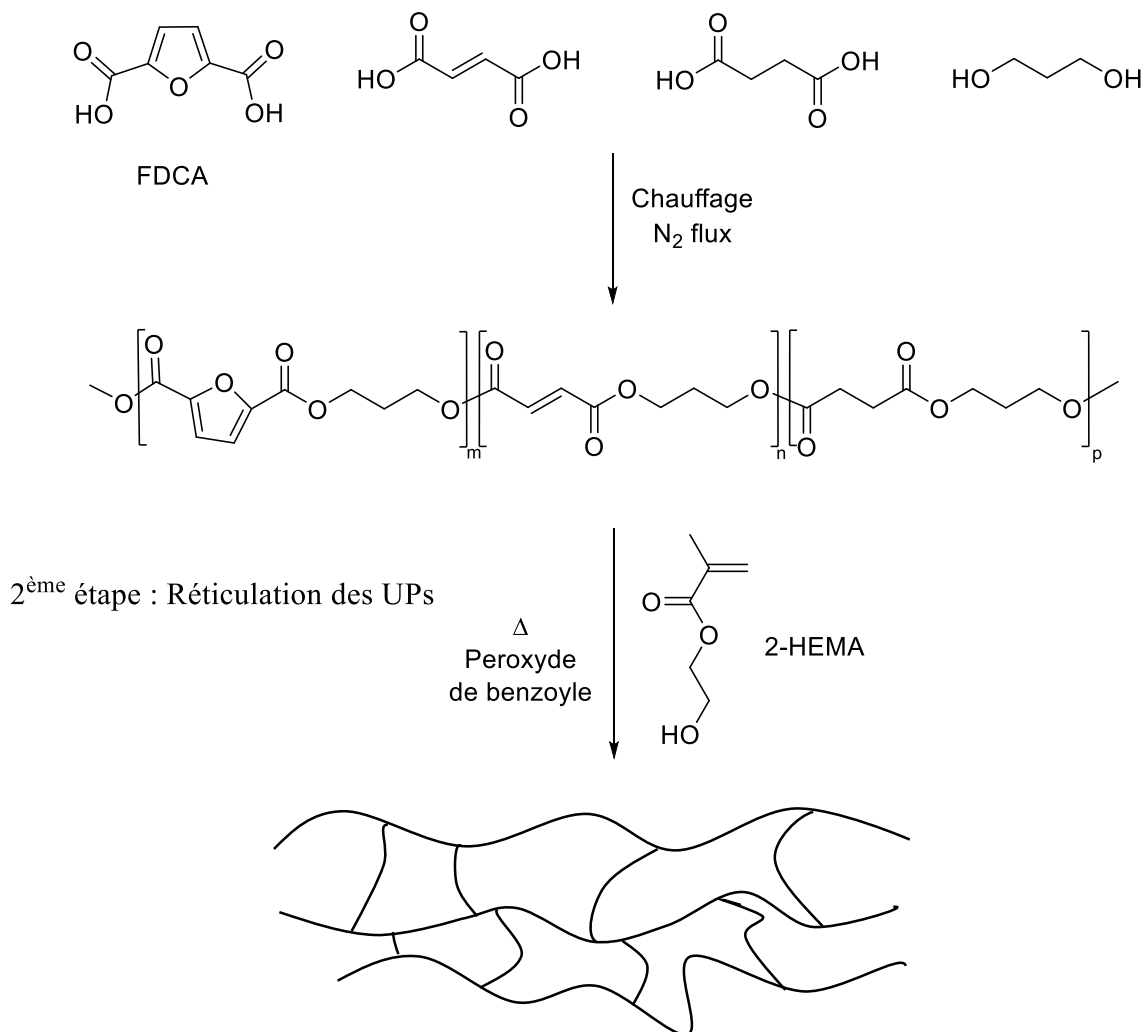


Figure I- 13 : Synthèse d'UPs à partir de FDCA et réticulation avec le 2-HEMA ⁴²

Les résines réticulées ont montré d'excellentes propriétés thermiques (T_g entre 87 et 104°C et stables jusqu'à 230°C) et mécaniques (module de conservation à 25°C de 390 à 614 MPa) équivalentes aux résines pétrochimiques réticulées.

Très récemment, en 2022, Hofmann *et al.* ont élaboré des résines polyester insaturé à partir de monomères pétrosourcés et biosourcés tels que le FDCA, l'isosorbide et le 1,3-propane diol (Figure I- 14) ⁴³. Différentes structures ont été obtenues et l'une d'elles, issue à 99,8 % de ressources renouvelables, a été réticulée en présence de 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) ainsi que de styrène afin de comparer les propriétés finales. Les résines réticulées obtenues ont

d'excellentes propriétés telles qu'une température de transition vitreuse de 102°C, un module de traction et une résistance à la traction de 3,9 GPa et 63,3 MPa respectivement.

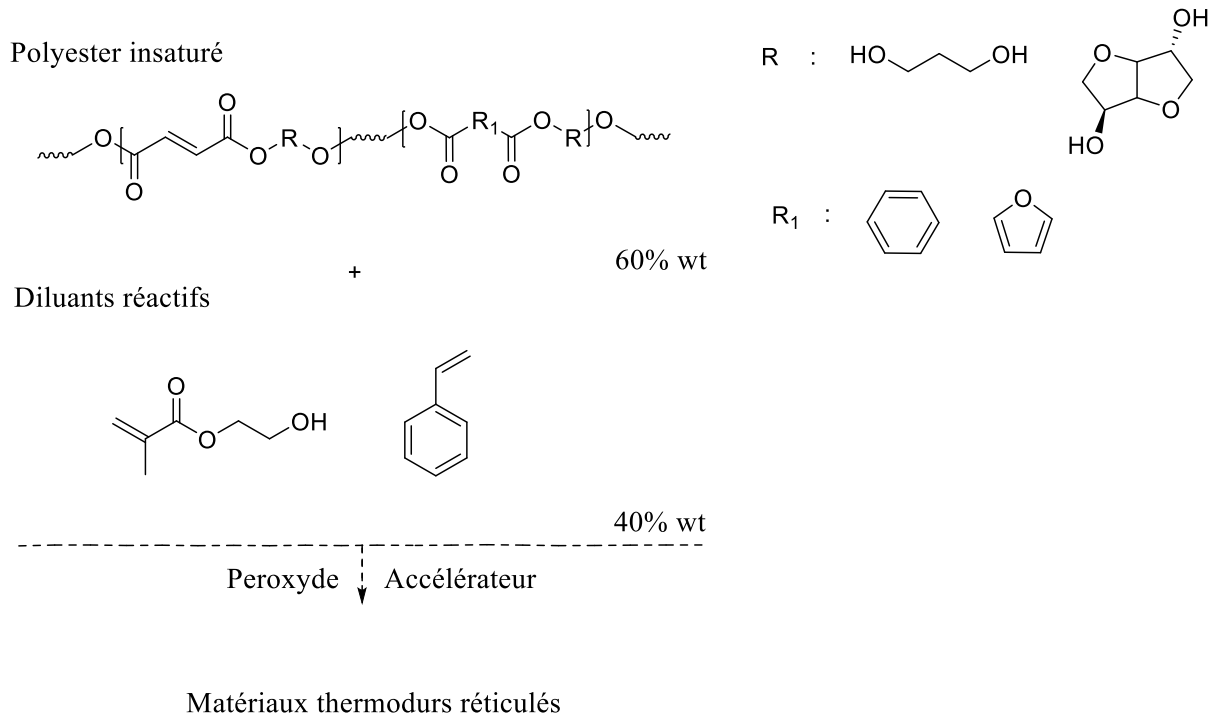


Figure I- 14 : Synthèse de résines UPs à partir de FDCA et leur réticulation en présence de diluants réactifs

Dai *et al.* ont remplacé l'anhydride phtalique utilisé industriellement par le FDCA pour la synthèse de nouveaux copolyesters insaturés en présence d'acide itaconique, d'acide succinique et de propane diol (Figure I- 15)⁴⁴.

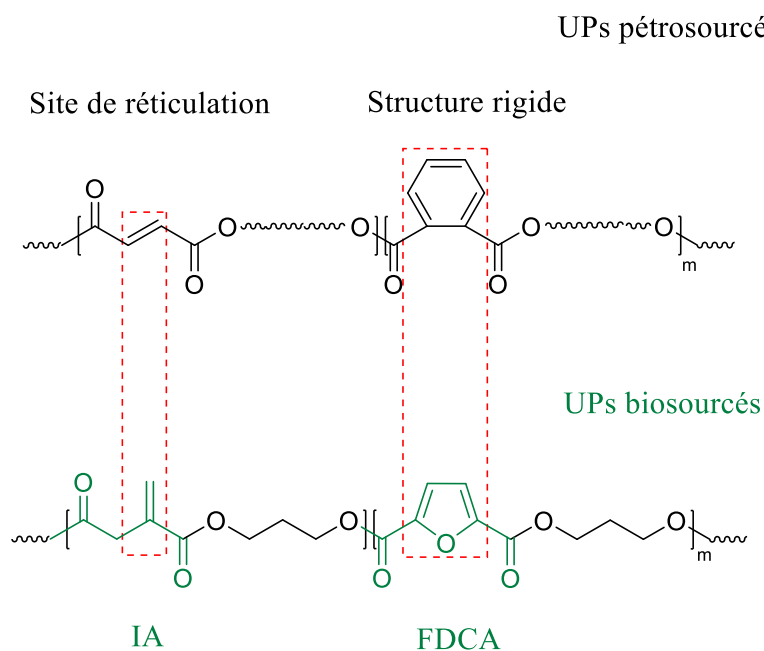


Figure I- 15 : Synthèse de polyesters insaturés biosourcés avec le FDCA et l'IA

Ici, le matériau a été obtenu par réticulation du copolyester insaturé en présence d'un diluant réactif non volatil et biosourcé : le méthacrylate de guaiacol (GM) (Figure I- 16) obtenu à partir de lignine et présentant un cycle aromatique et une insaturation vinylique très réactive.

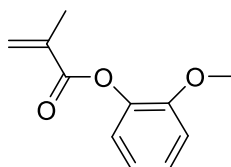


Figure I- 16 : Diluant réactif biosourcé, le méthacrylate de guaiacol ⁴⁴

Grâce à l'aromaticité apportée par le FDCA et le diluant réactif, les résines UPs réticulées présentent des propriétés thermiques et mécaniques excellentes. Avec une T_g entre 73,5 et 141,7°C ainsi qu'une température de dégradation à 5% en masse de 330°C, cela en fait un matériau thermiquement stable. De plus, la résistance à la flexion est d'environ 123 MPa avec un module de flexion de 3521 MPa.

III.1.2. Les dérivés insaturés issus des huiles végétales

Si, comme on l'a vu précédemment, les polyesters insaturés sont classiquement obtenus par réaction entre des diacides et des diols, les nouveaux travaux réalisés dans ce domaine ont conduit la littérature à élargir le terme de polyester insaturé à toute molécule possédant au moins une fonction ester (pas nécessairement formée au cours de la réaction de polycondensation) et des insaturations réactives. C'est ainsi que l'on retrouve aujourd'hui les dérivés insaturés issus d'huiles végétales au rang de résines polyester insaturé.

Les huiles végétales sont l'une des matières premières renouvelables les plus utilisées dans l'industrie chimique car elles sont peu chères, très abondantes et surtout non toxiques ⁴⁵. Au niveau académique, la littérature fait état d'un nombre élevé de travaux portant sur l'élaboration de revêtements à partir de ces huiles ⁴⁵⁻⁴⁷.

Les huiles végétales sont essentiellement composées de triglycérides (93-98%) ⁴⁵, c'est-à-dire de triesters de glycérol ⁴⁸ (Figure I- 17). Les acides gras peuvent être saturés mais également monoinsaturés (ex : acide oléique), diinsaturés (ex : acide linoléique) ou bien triinsaturés (ex : acide linoléique), ce qui les rend particulièrement attractifs pour la synthèse de polyesters insaturés.

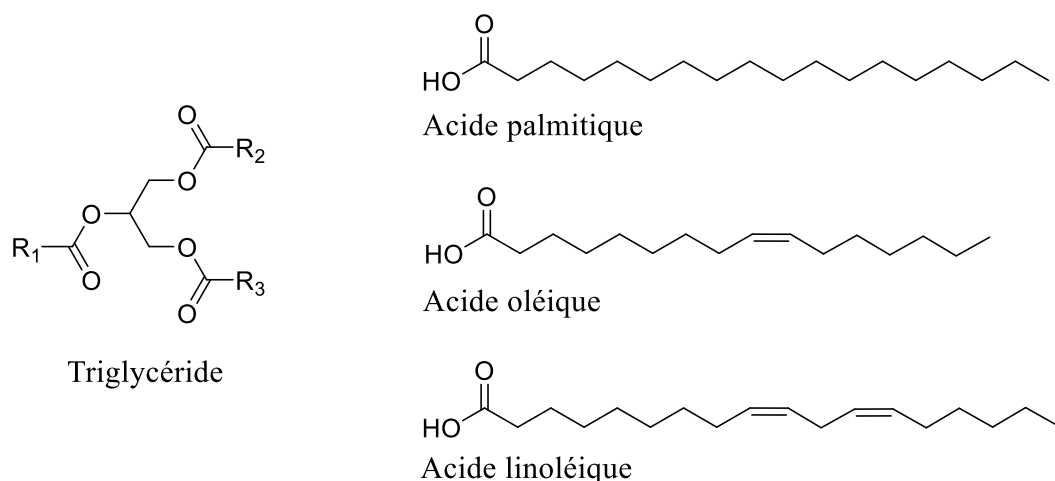


Figure I- 17 : Formule générale d'un triglycéride et exemples d'acides gras

De plus, même si les huiles végétales présentent une viscosité relativement élevée (entre 50 et 70 mPa.s à 20°C ⁴⁹ comparé à 1 mPa.s à 20°C pour l'eau), elles restent liquides à température ambiante, ce qui permet d'éviter l'utilisation de solvants lors de la synthèse mais aussi lors de la mise en œuvre des matériaux. Les huiles végétales peuvent « sécher » en

présence de O₂ (phénomène de siccation), ce qui les rend particulièrement intéressantes pour les revêtements ⁵⁰. Mais ce séchage à l'air ne leur confère pas des propriétés mécaniques, thermiques et physiques suffisantes. Ainsi, de nombreuses équipes travaillent sur la modification de ces huiles pour la synthèse de polymères et ainsi leur conférer de meilleures propriétés. En effet, les huiles végétales présentent de nombreux sites modifiables chimiquement tels que ⁵¹ :

- la double liaison éthylénique,
- le site allylique,
- la fonction ester,
- la position en α de l'ester,
- et parfois un groupement hydroxyle ou un cycle oxirane.

Une des modifications chimiques des huiles végétales les plus importantes dans la littérature est l'ouverture des cycles époxy par un acide acrylique ou méthacrylique. Ainsi, l'huile de soja époxydée et acrylée (Acrylated Epoxydized Soybean Oil (AESO)) est souvent utilisée dans la préparation de revêtements ⁵²⁻⁵⁴ (Figure I- 18).

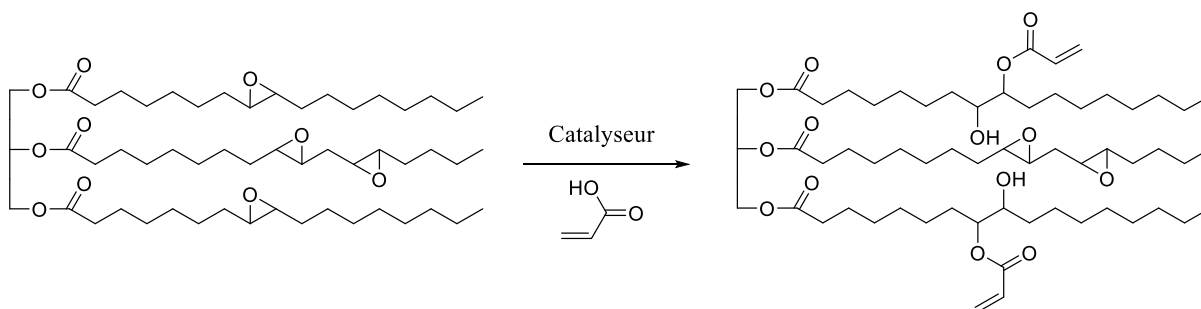


Figure I- 18 : Exemple d'un triglycéride époxydé et acrylé

L'ajout d'insaturations acryliques au sein des triglycérides permet d'augmenter leur réactivité en termes de réticulation. Ainsi, dans les travaux de Fu *et al.*, de l'huile de soja a été époxydée puis acrylée à différents taux afin d'évaluer l'impact de l'ajout d'insaturations allyliques sur les propriétés des matériaux réticulés ⁵². De ce fait, ces résines réticulées en présence de styrène ont montré que plus le nombre d'insaturations acryliques est élevé, plus elles présentent de meilleures propriétés mécaniques et thermiques. Ainsi au maximum, la résine présente une résistance au choc supérieure à 15 kJ/m², une résistance à la traction

supérieure à 23 MPa et une très bonne stabilité thermique avec un début de dégradation à environ 350°C.

Par ailleurs, suite à l'ouverture du cycle époxy par l'acide acrylique, des groupements hydroxyyles sont formés ; ils peuvent ensuite permettre d'autres réactions afin de moduler les propriétés des matériaux.

C'est ainsi qu'en 2005, Liu *et al.* ont montré que le greffage d'anhydride maléique sur les groupements hydroxyyles présents sur une huile époxydée puis acrylée, augmente d'une part la quantité d'insaturations au sein des triglycérides (A), et favorise d'autre part l'oligomérisation des triglycérides entre eux (B) par réaction avec des fonctions époxy d'une autre molécule de triglycéride (Figure I- 19) ⁵⁵.

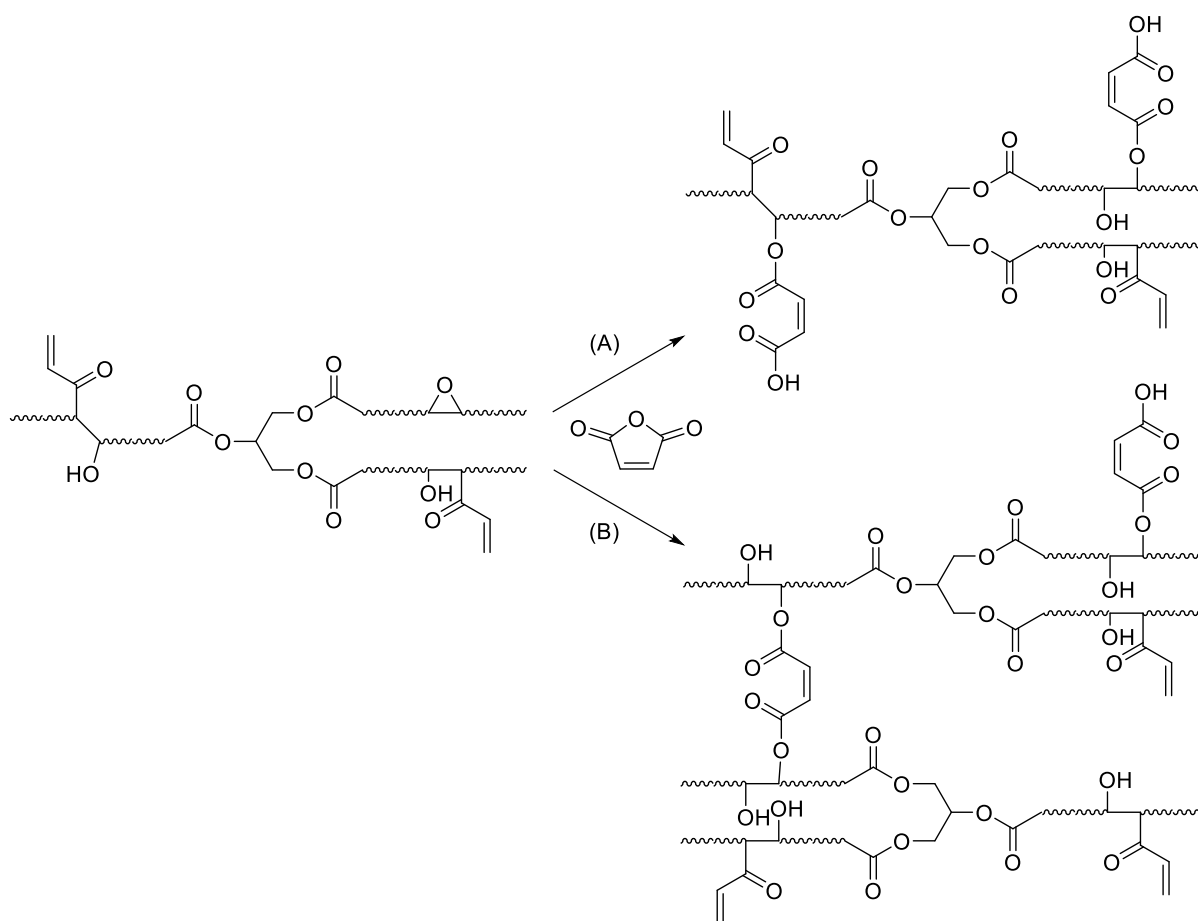


Figure I- 19 : Produits obtenus par ajout d'anhydride maléique ⁵⁵

Après réticulation par le styrène, les propriétés thermiques et mécaniques des revêtements obtenus ont été améliorées et se rapprochent de celles des revêtements à base de

résines UPs commerciales : un module de conservation entre 1,9 et 2,2 GPa à température ambiante, et une température de transition vitreuse entre 100 et 115°C.

La tendance actuelle de rendre les procédés plus verts peut également se traduire par la substitution du styrène ou de ses dérivés par des agents réticulants biosourcés. Ainsi, de l'huile de soja époxydée puis acrylée a été réticulée avec deux dérivés acrylés d'acide résinique (composé biosourcé présent dans la résine des pins)⁵⁴ (Figure I- 20). A noter que l'utilisation de l'acide résinique permet l'obtention d'une résine et d'un revêtement totalement biosourcés.

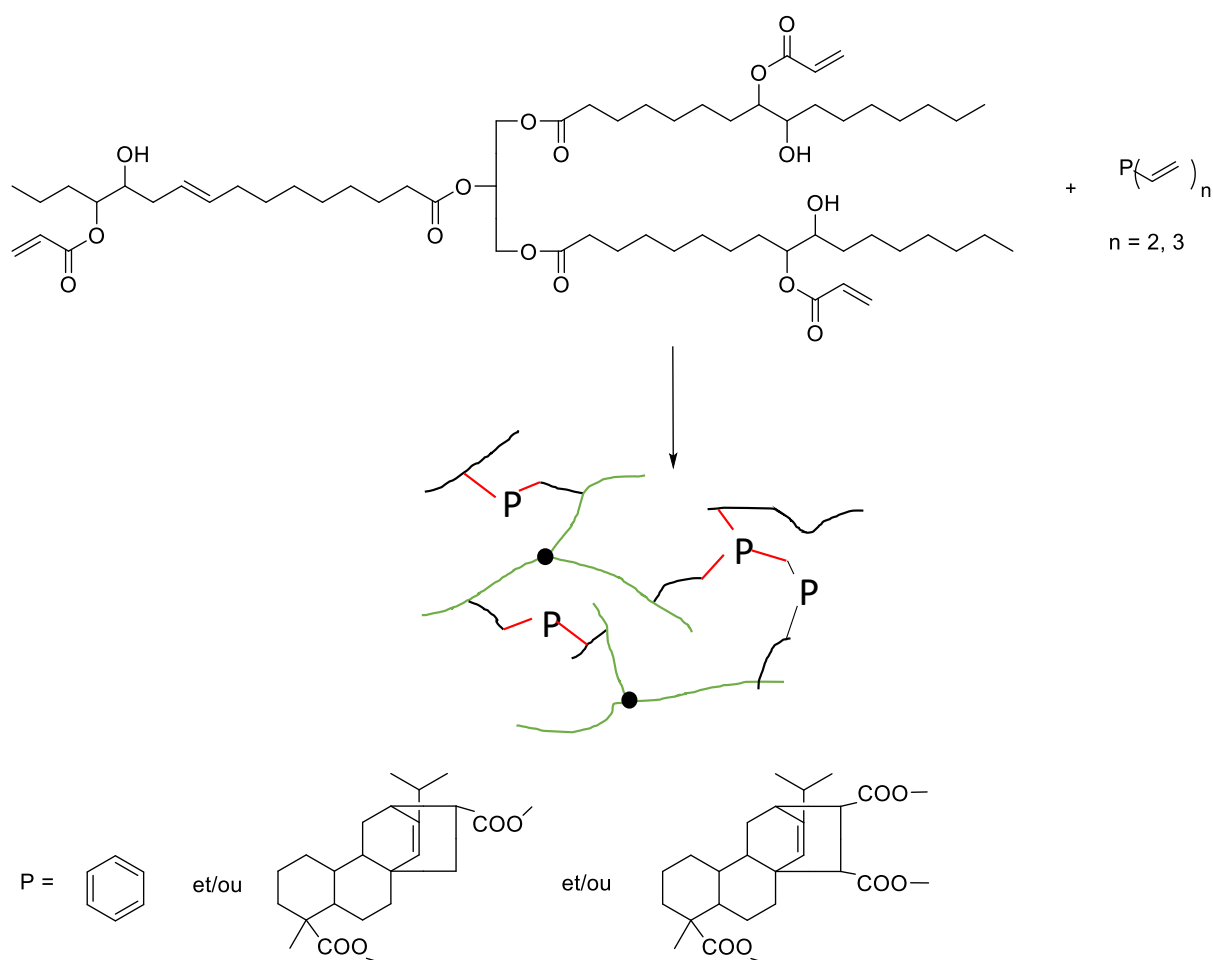


Figure I- 20 : Réticulation d'huile végétale modifiée avec divers agents pétro ou biosourcés⁵⁴

Les résines obtenues avec les deux agents de réticulation biosourcés ont montré des propriétés thermiques et mécaniques supérieures aux matériaux réticulés par le divinyl benzène (DVB), agent réticulant pétrosourcé de référence, avec par exemple des T_g variant de 46,5 à 86,3°C contre environ 36°C pour les résines réticulées au DVB.

III.1.3. Conclusion

Différents types de molécules biosourcées sont donc utilisées depuis un certain nombre d'années pour élaborer de nouvelles structures de polyesters insaturés mais également en tant que diluants réactifs. Parallèlement, de nouvelles voies de réticulation plus vertes émergent. C'est ainsi que l'utilisation d'un rayonnement lumineux (UV) pour la réticulation des résines se développe de plus en plus comme on va le voir dans la partie suivante.

III.2. Photoréticulation

III.2.1. Généralités

Depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, la réticulation sous UV a attiré l'attention par ses nombreux avantages ⁵⁶. Tout d'abord, cette technologie rentre dans le cadre du respect de l'environnement. En effet, la photopolymérisation, ou la photoréticulation (*UV-Curing*), permet de polymériser ou d'obtenir un système tridimensionnel réticulé par l'utilisation d'une source lumineuse, et ainsi d'éviter l'utilisation d'une source d'énergie thermique. Elle requiert donc peu d'énergie, les réactions se font souvent à température ambiante, et les formulations sont la plupart du temps sans solvant donc sans émission de COV. Par ailleurs, c'est un processus avec une vitesse de réaction élevée voire même quasi instantanée, car les molécules photoactives sont très réactives sous irradiation lumineuse. L'intensité lumineuse et le temps d'irradiation permettent de contrôler la vitesse et le temps de réticulation respectivement ⁵⁶⁻⁵⁹, et seules les zones irradiées sont soumises à une réaction chimique, ce qui crée un véritable contrôle spatial de la réticulation.

Ces avantages ont permis l'utilisation de cette technologie dans de nombreuses applications comme l'élaboration de puces électroniques, de fibres optiques, la décoration et la protection par les encres d'imprimante, ou encore les revêtements ^{58,60}.

En général, une formulation photoréactive est composée d'au moins ^{61,62} :

- un prépolymère (ou oligomère) présentant des fonctions réactives en photopolymérisation ((méth)acryliques, époxy ou vinyl éther) ⁵⁷,

- un photoamorceur qui absorbe le rayonnement, souvent dans l'UV-visible (entre 250 et 450 nm), et conduit à la formation d'espèces réactives ⁶³, qui vont amorcer la polymérisation et/ou réticulation ⁵⁶ (0,5 – 1% en masse) (Figure I- 21).

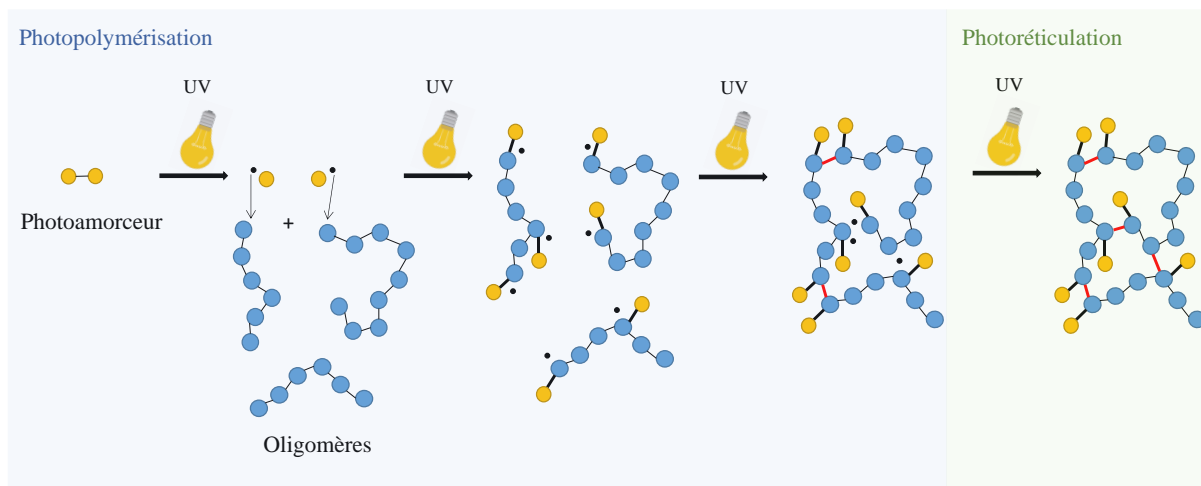


Figure I- 21 : Photopolymérisation et/ou photoréticulation

D'autres additifs peuvent être ajoutés, tels qu'un photosensibilisateur (qui transfère l'énergie absorbée au photoamorceur afin de permettre son activation), des colorants, des stabilisants thermiques ⁵⁷... En fonction du système réactionnel utilisé et donc des espèces actives formées, la photoréticulation peut faire intervenir un mécanisme radicalaire ou ionique. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la photoréticulation par voie radicalaire utilisée dans le cas des polyesters insaturés.

Le mécanisme général d'une photopolymérisation radicalaire se déroule en trois étapes (Figure I- 22).

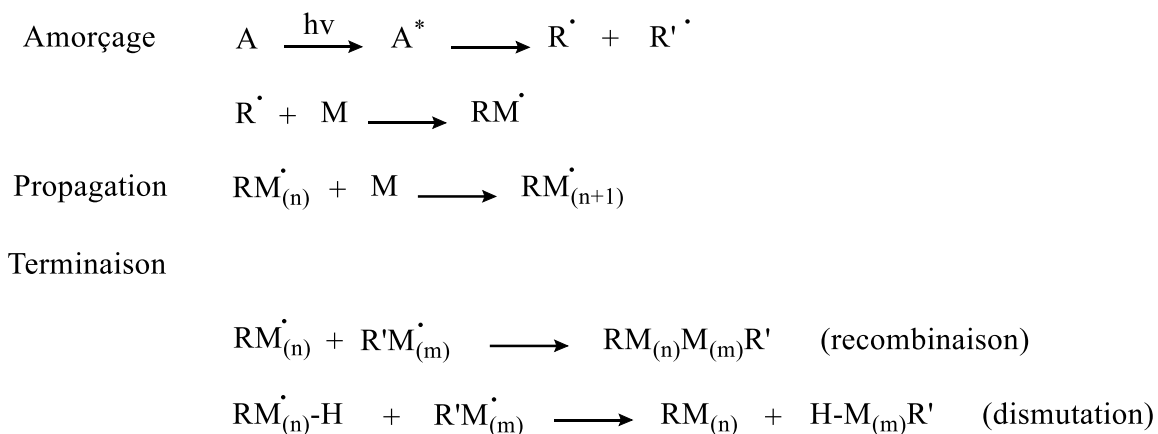


Figure I- 22 : Mécanisme général de la photopolymérisation radicalaire

Les photoamorceurs radicalaires peuvent être classés en deux catégories ⁵⁶ :

- les photoamorceurs de *type I* (Figure I- 23), souvent des cétones aromatiques, qui se décomposent par coupure homolytique de la liaison en α du groupement carbonyle :

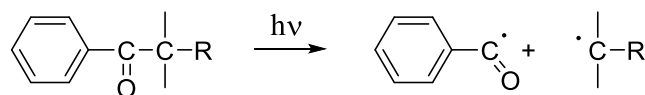


Figure I- 23 : Photolyse d'un photoamorceur de type I

- les photoamorceurs de *type II* (Figure I- 24) qui se décomposent en présence d'un donneur d'hydrogène :

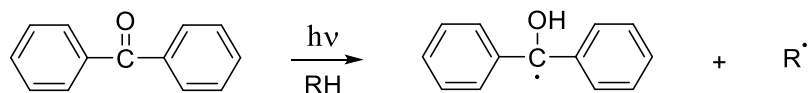


Figure I- 24 : Photolyse d'un photoamorceur de type II

Au niveau réactivité, la plupart des monomères insaturés sont capables de réagir en photopolymérisation radicalaire. Les monomères (méth)acryliques sont de loin les plus couramment utilisés dans ce domaine et conduisent à des réseaux hautement réticulés ⁶⁴.

La photoréticulation de résines UPs utilisant les nouveaux monomères biosourcés détaillés précédemment dans ce Chapitre, est de plus en plus présente dans les travaux de la littérature.

III.2.2. Photoréticulation de polyesters insaturés biosourcés

De par la présence de son insaturation réactive, l'acide itaconique est a priori un bon candidat pour la réticulation sous UV. Celui-ci a donc été utilisé par Brännström *et al.* pour photoréticuler des polyesters insaturés à base d'acide itaconique, d'acide succinique et de 1,4-butanediol, de faible masse molaire (entre 1800 et 5400 g/mol) en présence de photoamorceur (Irgacure 651) (Figure I- 25) ⁶⁵. Les revêtements photoréticulés obtenus présentent une dureté König entre 35 et 90 s et une T_g entre -15 et 25°C (mesurée à l'onset du module de conservation).

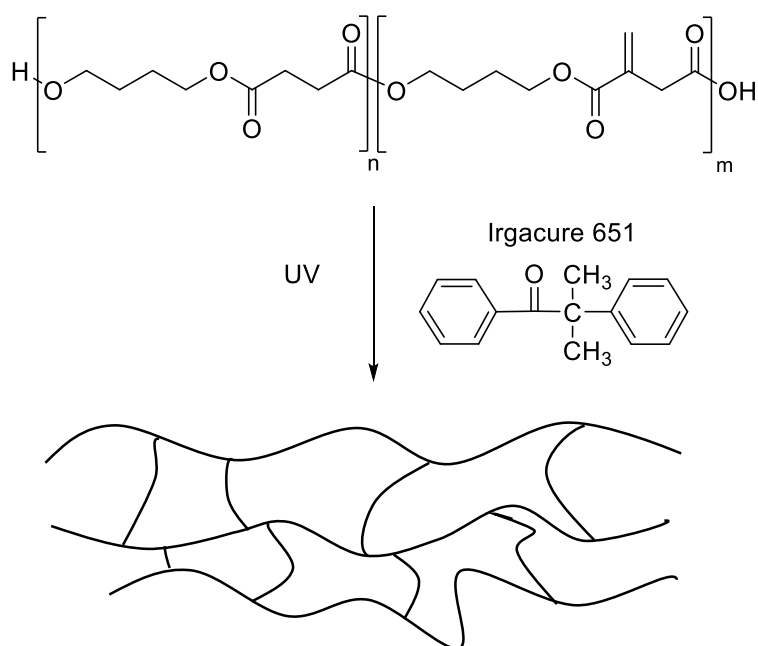


Figure I- 25 : Photoréticulation de polyesters insaturés à partir d'acide itaconique ⁶⁵

De leur côté, Dai *et al.* ont photoréticulé des polyesters insaturés à base d'acide itaconique et de différents diols (Figure I- 26) en utilisant l'Irgacure 2959 comme photoamorceur⁶⁶. Des revêtements d'une grande résistance aux solvants organiques et à l'eau, et d'une dureté élevée, mais adhérent mal au support métallique, ont été obtenus. Dans d'autres travaux⁶⁷, l'ajout au système d'huile de soja époxydée acrylée (AESO) a permis d'obtenir un revêtement adhérent à la surface métallique, résistant aux solvants et à l'eau, mais plus flexible et de plus faible dureté.

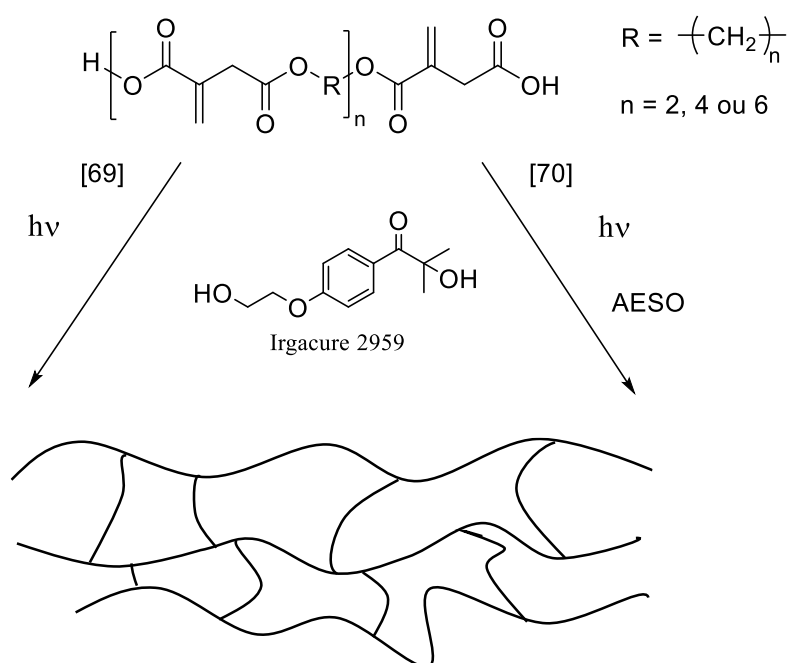


Figure I- 26 : Photoréticulation de polyesters insaturés biosourcés impliquant la double liaison de l'IA

Au sein de notre laboratoire, Zovi *et al.* ont appliqué la photoréticulation à l'huile de lin modifiée par greffage thermique (220°C) de l'anhydride maléique sur les insaturations des chaînes d'acides gras, puis réaction de l'HEMA par estérification sur les fonctions anhydride⁵⁰. Des revêtements polyester ont ainsi été obtenus par irradiation UV en présence de Darocur 1173 comme photoamorceur. Quel que soit le degré de modification chimique apporté à l'huile de lin, les revêtements présentent des températures de dégradation thermique ($T_{d5\%} > 250^\circ\text{C}$), des propriétés de surfaces (très faiblement polaires) et une résistance aux solvants similaires.

En revanche, les propriétés mécaniques augmentent avec la quantité d'anhydride maléique greffée.

Par ailleurs, d'autres composés, comme les thiols, sont souvent introduits dans les systèmes photopolymérisables dans le but de réaliser des réactions thiol-ène photo-induites. En effet, la réaction thiol-ène présente certains avantages tels qu'une vitesse de réaction élevée à l'air et un faible retrait à haute conversion en monomère ⁶⁸. Plusieurs équipes ont également montré que l'utilisation d'un photoamorceur n'est pas forcément nécessaire en fonction du monomère insaturé utilisé ^{69,70}, ce qui permet d'obtenir des films moins coûteux et plus sûrs en termes de santé ^{64,70,71}, transparents et résistants aux UV, et d'éviter la formation de sous-produits qui peuvent, à terme, provoquer un jaunissement du matériau et ainsi modifier ses propriétés physico-chimiques ⁷². La raison en est que la liaison S-H peut être facilement coupée par photolyse. Le radical thiyl RS^{\bullet} qui en résulte peut ensuite facilement réagir avec les composés insaturés ⁷³. La réactivité des insaturations vis-à-vis du radical thiyl dépend cependant de leur position au sein de la molécule. Morgan *et al.* ont en effet montré que les monomères possédant des insaturations riches en électrons sont beaucoup plus réactifs, en raison de la nature électrophile des radicaux thiyl ⁷⁴. De leur côté, Hoyle *et al.* ont classé les monomères insaturés principalement utilisés en fonction de leur réactivité dans les réactions thiol-ène (Figure I- 27) ⁷⁵ :

Norbornène > Vinyl éther > ... > Alcène > ... > Acrylate > Ester α,β insaturé > ... >
Méthacrylate > ... > Styène > Diène conjugué

Figure I- 27 : Classification des monomères en fonction de la réactivité en thiol-ène

En 2004, Kim *et al.* ont ainsi réalisé des revêtements à partir de polyesters aliphatiques à base d'acide fumarique, de diéthylène glycol et d'éthylène glycol, présentant des extrémités allyliques (Figure I- 28), en présence d'un thiol aliphatique comme agent réticulant et d'un photoamorceur de type I (Irgacure 184) ⁷². Conformément à la classification proposée par Hoyle *et al.* ⁷⁵, les insaturations et les fonctions thiol sont consommées à hauteur de 40% environ avec une vitesse de réaction plus élevée pour les insaturations allyliques terminales.

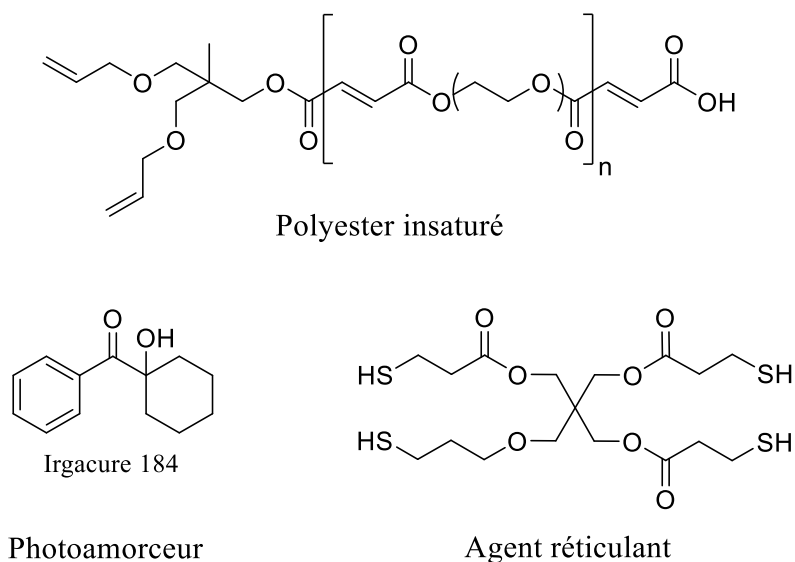


Figure I- 28 : Photoréticulation d'un polyester insaturé en présence de photoamorceur et de thiol aliphatique

Grauzeliene *et al.* ont, quant à eux, élaboré des revêtements par voie thiol-ène sous UV à partir d'huile de soja époxydée et acrylée (AESO) et de squalène hexathiolé (SQ6SH) ⁷⁶. Des films de grande épaisseur (environ 0,5 mm) ont été obtenus en présence de deux photoamorceurs différents, la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone (HMP) ainsi que l'éthylphényl (2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphinate (TPOL) (Figure I- 29). Les revêtements présentent des T_g entre -20 et 0°C et des $T_{d5\%}$ entre 300 et 322°C en fonction de la quantité et de la nature du photoamorceur utilisé.

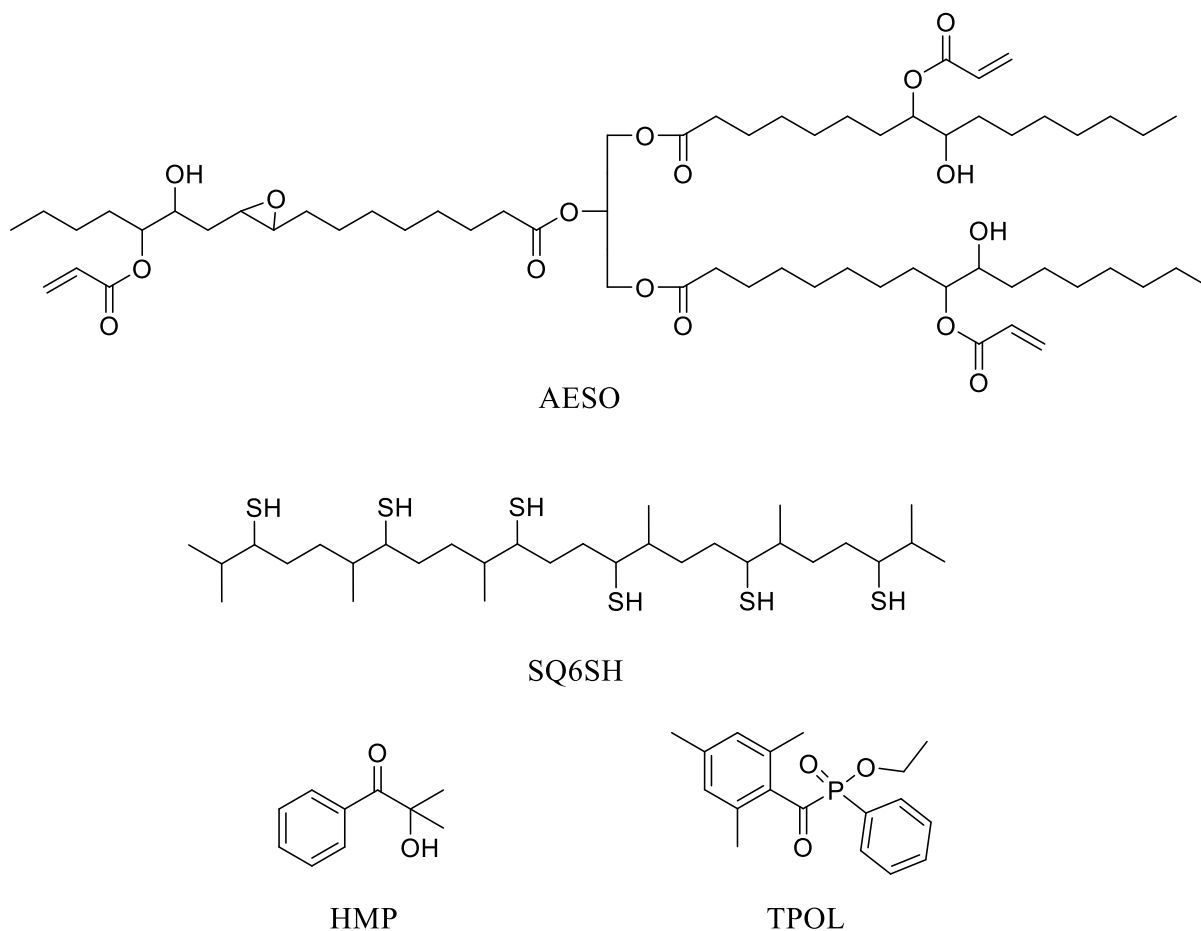
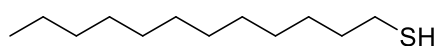
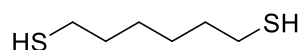


Figure I- 29 : Huile de soja époxydée et acrylée photoréticulée en présence de squalène hexathiolé

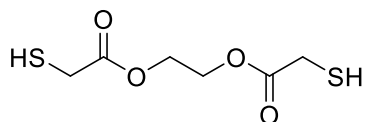
De leur côté, Zhao *et al.* ont élaboré des revêtements à base d'huile végétale par chimie thiol-ène photoamorcée ⁵¹. Différents thiols tels que le dodécane-thiol (DT), l'hexanedithiol (HD), le bismercaptoacétate d'éthylène glycol (EGBMA) ou le tétrakis 3-mercaptopropionate de pentaérythritol (PETMP) (Figure I- 30) ont été utilisés afin de réticuler le système en présence de deux photoamorceurs (Figure I- 31).



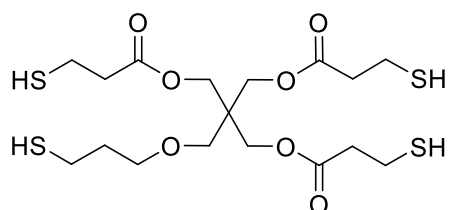
Dodécane-thiol (DT)



Hexane-dithiol (HD)

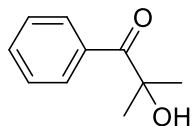


Bis(2-mercaptoéthyle) sebacate d'éthylène glycol (EGBMA)

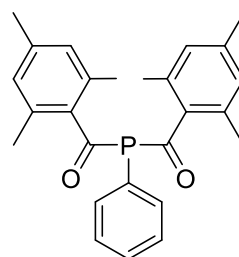


Tétrakis 3-mercaptopropionate de pentaérythritol (PETMP)

Figure I- 30 : Thiols aliphatiques utilisés lors de la photoréticulation d'huile de lin



Darocur 1173



Irgacure 819

Figure I- 31 : Photoamorceurs de l'étude de photoréticulation

Les revêtements élaborés présentent un caractère apolaire, avec des T_g variant entre -15 et -40°C après photoréticulation et une dureté König entre 22 et 25 s, ce qui en fait des matériaux relativement mous.

Conclusion

Industriellement, les résines polyesters insaturés (UPs) sont produites à partir de diols saturés et de diacides insaturés. Ces monomères peuvent être cycliques (la plupart du temps aromatiques), comme le bisphénol A ou l'anhydride maléique, mais également aliphatiques, comme l'éthylène glycol ou le butylène glycol. L'obtention du revêtement se fait ensuite par polymérisation radicalaire en présence d'un diluant réactif, qui est souvent le styrène, permettant la réticulation de la résine. Malheureusement, un certain nombre de ces composés utilisés pour la synthèse et pour l'élaboration des revêtements présentent des dangers établis pour la santé et sont pétrosourcés.

Réduire l'impact environnemental des UPs en les synthétisant à partir de monomères biosourcés, tout en évitant l'utilisation de styrène, constitue un réel enjeu planétaire auquel tentent de répondre les travaux de recherche actuels. Nous avons toutefois pu noter que l'utilisation de monomères et/ou de diluants réactifs aromatiques est indispensable pour l'obtention de revêtements présentant de bonnes propriétés mécaniques. Or, il semble qu'à l'heure actuelle, très peu de molécules aromatiques biosourcées aient été utilisées pour la synthèse et la réticulation de polyesters insaturés.

C'est la raison pour laquelle nous avons choisi, dans un premier temps, de développer de nouveaux polyesters semi-aromatiques biosourcés et insaturés dont la synthèse est décrite dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

1. F. N. Jones, M. E. Nichols, & S. P. Pappas, *Organic Coatings : Science and Technology*. 512p (John Wiley & Sons, 2017).
2. J. C. Laout, Protection et décoration par peinture. 39 (1999) Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/peintures-et-colorants-42567210/protection-et-decoration-par-peinture-m1505/> (consulté le 06/07/2023)
3. R. Cresson, Peinture et revêtements connexes - Rôles et classification. *Ref: TIP553WEB - 'Traitements des métaux'* <https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/42363210-traitements-des-metaux-revetements-non-metalliques/download/c3690/peinture-et-revetements-connexes.html> (2015).
4. S. Caillol, Les résines époxy biosourcées. 17 (2011). Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-1/les-resines-epoxy-biosourcees-in136/>
5. C. Aouf, H. Nouailhas, M. Fache, S. Caillol, B. Boutevin & H. Fulcrand, Multifunctionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *Eur. Polym. J.* **49**, 1185–1195 (2013).
6. J. C. Berthier, Polyuréthanes PUR. (2009). Disponible sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermodurcissables-monographies-42146210/polyurethanes-pur-am3425/>
7. A. Llevot, Sustainable Synthetic Approaches for the Preparation of Plant Oil-Based Thermosets. *J Am Oil Chem Soc* **94**, 169–186 (2017).
8. Laout, J.-C. Formulation des peintures. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/peintures-et-colorants-42567210/formulation-des-peintures-j2270/>
9. M. Malik, V. Choudhary, & I. K. Varma, Current Status of Unsaturated Polyester Resins. *J. macromol. sci., Polym.* **40**, 139–165 (2000).

10. M. Doble & A. K. Kruthiventi, CHAPTER 5 - Alternate Solvents. dans *Green Chemistry and Engineering* 93–104 (Academic Press, 2007).
12. U. Edlund, & A.C. Albertsson, Polyesters based on diacid monomers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **55**, 585–609 (2003).
13. R. Lamartine & J. P. Scharff, Esterification (1998) Disponible sur <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/esterification-j5800/>
14. G. E. Senon, *L'indispensable de chimie organique : Résumé de cours*. (2006).
15. J.C. Jannel. Polyesters insaturés UP. *Plastiques et composites* (2004) Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermodurcissables-monographies-42146210/polyesters-insatures-up-am3445/>
16. R. T. Morrison, & R. N. Boyd, *Organic chemistry*. (Prentice Hall, 1992).
17. Clayden, J. N. Greeves, S. Warren, J. Clayden & S. Warren, *Organic Chemistry*. (Oxford University Press, 2012).
18. H. E. Hoydonckx, D. E. De Vos, S. A. Chavan, & P. A. Jacobs, Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals. *Top. Catal.* **27**, 83–96 (2004).
19. M. Garin, « Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly (butylène succinate)s linéaire et branché », Thèse de doctorat, (2012) <https://www.theses.fr/2012REIMS014>
20. Y. Hu, W. A. Daoud, K. K. L. Cheuk, & C. S. K. Lin, Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification : Focus on Poly(Lactic Acid). *Mater.* **9**, 133 (2016).
21. M. Malik, V. Choudhary, & I. K. Varma, Current Status of Unsaturated Polyester Resins. *J. macromol. sci., Polym. rev.* **40**, 139–165 (2000).
22. Bonnet, F. & Zinck, P. Vers des polyesters biosourcés et recyclables. *L'Actualité Chimique* (2020).

23. M. Bartoli, L. Rosi, & M. Frediani, Chapitre 22 - Synthesis and Applications of Unsaturated Polyester Composites. dans *Unsaturated Polyester Resins*, 579–598 (Elsevier, 2019).
24. GUIDE 2016 RÉSINES POLYESTER INSATURÉ DANS LES MATÉRIAUX COMPOSITES Disponible sur : <https://docplayer.fr/59599332-Guide-2016-resines-polyester-insature-dans-les-materiaux-composites.html>. (consulté le 06/07/2023)
25. K. Sexton, J. L. Adgate, G. Ramachandran, G. C. Pratt, S. J. Mongin, T. H. Stock, M. T. Morandi, Comparison of personal, indoor, and outdoor exposures to hazardous air pollutants in three urban communities. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 423–430 (2004).
26. US EPA, O. U.S. Environmental Protection Agency. Disponible sur ; <https://www.epa.gov/home> (2013). (consulté le 07/07/2023)
27. European Chemicals Agency (ECHA). Disponible sur <https://echa.europa.eu/legislation> (consulté le 07/07/2023)
28. R. A Poillucci, & C. J. Hansen, Reducing use of styrene monomer in unsaturated polyester resins (2013)
29. J. C. Favier & J. Brosse, Polymérisation radicalaire du styrène avec l'AIBN comme amorceur ; étude du polymère obtenu par RMN, UV, GPC, Viscosimétrie. *Bulletin de l'union de physiciens*, 704, 645-664
30. A. M. Tataru, E. Watson, T. Satish, D. W. Scott, D. P. Kontoyiannis, P. S. Engel & A. G. Mikos, Synthesis and Characterization of Diol-Based Unsaturated Polyesters : Poly (diol fumarate) and Poly(diol fumarate- *co* -succinate). *Biomacromolecules* **18**, 1724–1735 (2017).
31. N. A. Rorrer, J. R. Dorgan, D. R. Vardon, C. R. Martinez, Y. Yang & G. T. Beckham, Renewable Unsaturated Polyesters from Muconic Acid. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **4**, 6867–6876 (2016).
32. S. Baup, Ueber eine neue Pyrogen-Citronensäure, und über Benennung der Pyrogen-Säuren überhaupt. *Annalen der Pharmacie* **19**, 29–38 (1836).

33. T. Willke, & K. D. Vorlop, Biotechnological production of itaconic acid. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **56**, 289–295 (2001).
34. T. Robert, & S. Friebel, Itaconic acid – a versatile building block for renewable polyesters with enhanced functionality. *Green Chem.* **18**, 2922–2934 (2016).
35. M. Singh, R. Rathi, A. Singh, J. Heller, G. P. Talwar, J. Kopecek Controlled release of LHRH-DT from bioerodible hydrogel microspheres. *Int. J. Pharm.* **76**, R5–R8 (1991).
36. C. Restino, « Production d'acide itaconique par des souches d'Aspergilli par fermentation en milieu solide », Thèse de doctorat, (2012) <https://theses.hal.science/tel-02803534/>
37. A. B. Shivarkar, D. V. Gaykar & R. K. Jain, Study of performance properties of itaconic acid based acrylic-modified polyester for industrial baking finishes. *Prog. Org. Coat.* **89**, 75–81 (2015).
38. V. V. Panic, S. I. Seslija, I. G. Popic, V. D. Spasojevic, A. R. Popovic, V. B. Nikolic & P. M. Spasojevic, Simple One-Pot Synthesis of Fully Biobased Unsaturated Polyester Resins Based on Itaconic Acid. *Biomacromolecules* **18**, 3881–3891 (2017).
39. W. P. Dijkman, D. E. Groothuis, & M. W. Fraaije, Enzyme-Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to Furan-2,5-dicarboxylic Acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 6515–6518 (2014).
40. Z. Terzopoulou, L. Papadopoulos, A. Zamboulis, D. G. Papageorgiou, g. Z. Papageorgiou & D. N. Bikiaris, Tuning the Properties of Furandicarboxylic Acid-Based Polyesters with Copolymerization : A Review. *Polymers* **12**, 1209 (2020).
41. E. M. A. De Jong, L. Dam, Sipos, & G. J. M. Gruter, Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters dans *ACS Symposium Series*, vol. 1105 1–13 (American Chemical Society, 2012).
42. A. F. Sousa, A. C. Fonseca, A. C. Serra, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre & J. F. J. Coelho, New unsaturated copolyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and their crosslinked derivatives. *Polym. Chem.* **7**, 1049–1058 (2016).

43. M. A. Hofmann, A. t. shahid, M. garrido, M. J. ferreira, J. R. Correia, J. C. Bordado, Biobased Thermosetting Polyester Resin for High-Performance Applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **10**, 3442–3454 (2022).
44. J. Dai, S. Ma, N. Teng, X. Dai, X. Shen, S. Wang, X. Liu & J. Zhu, 2,5-Furandicarboxylic Acid- and Itaconic Acid-Derived Fully Biobased Unsaturated Polyesters and Their Cross-Linked Networks. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 2650–2657 (2017)
45. E. Sharmin, F. Zafar, D. Akram, M. Alam, & S. Ahmad, Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings : A review. *Ind. Crops Prod.* **76**, 215–229 (2015).
47. Z. Chen, J. F. Wu, S. Fernando, & K. Jagodzinski, Soy-based, high biorenewable content UV curable coatings. *Prog. Org. Coat.* **71**, 98–109 (2011).
48. L. Montero De Espinosa, & M. A. R. Meier, Plant oils : The perfect renewable resource for polymer science ?! *Eur. Polym. J.* **47**, 837–852 (2011).
49. H. Nouredini, B. C. Teoh, & L. Davis Clements, Viscosities of vegetable oils and fatty acids. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **69**, 1189–1191 (1992).
50. O. Zovi, « Fonctionnalisation et photopolymérisation de l’huile de lin en vue de l’élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV). », Thèse de doctorat, (2009) <https://theses.hal.science/tel-00560888>
51. Zhao, Y. H. « Elaboration de revêtements à base d’huile végétale par chimie thiol-X photoamorcée », Thèse de doctorat (2015) <https://www.theses.fr/2015ISAM0012>
52. L. Fu, L. Yang, C. Dai, C. Zhao, & L. Ma, Thermal and mechanical properties of acrylated epoxidized-soybean oil-based thermosets. *J. Appl. Polym. Sci.* **117**, 2220–2225 (2010).
53. J. Lu, S. Khot, & R. P. Wool, New sheet molding compound resins from soybean oil. I. Synthesis and characterization. *Polymer* **46**, 71–80 (2005).
54. Q. Ma, X. Liu, R. Zhang, J. Zhu, & Y. Jiang, Synthesis and properties of full bio-based thermosetting resins from rosin acid and soybean oil: the role of rosin acid derivatives. *Green Chem.* **15**, 1300 (2013).

55. C. Liu, J. Li, W. Lei, & Y. Zhou, Development of biobased unsaturated polyester resin containing highly functionalized castor oil. *Ind. Crops Prod.* **52**, 329–337 (2014).
56. C. Ley, X. Allonas, J. Christmann, A. Ibrahim, & C. Carré, Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire : de la photochimie moléculaire à l'holographie. Actes du 14ème Colloque SFO - Méthodes et Techniques Optiques pour l'Industrie. (2017)
57. V. Shukla, M. Bajpai, K. D. Singh, M. Singh, & R. Shukla, Review of basic chemistry of UV-curing technology. *Pigment & Resin Technol.* **33**, 272–279 (2004).
58. N. B. Cramer, & C. N. Bowman, Kinetics of thiol-ene and thiol-acrylate photopolymerizations with real-time fourier transform infrared. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **39**, 3311–3319 (2001).
59. L. Pezzana, G. Melilli, P. Delliere, D. Moraru, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, M. Sangermano, Thiol-ene biobased networks : Furan allyl derivatives for green coating applications. *Prog. Org. Coat.* **173**, 107203 (2022).
60. A. B. Scranton, C. N. bowman & R. W. Peiffer, Photopolymerization : fundamentals and applications. 262p (American Chemical Society, 1997).
61. J. He, L. Zhou, M. D. Soucek, K. M. Wollyung, & C. Wesdemiotis, UV-curable hybrid coatings based on vinylfunctionlized siloxane oligomer and acrylated polyester. *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 2376–2386 (2007).
62. X. Wang, & M. D. Soucek, Investigation of non-isocyanate urethane dimethacrylate reactive diluents for UV-curable polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.* **76**, 1057–1067 (2013).
63. M. Kaur, & A. K. Srivastava, PHOTOPOLYMERIZATION : A REVIEW. *J. macromol. sci., Polym. rev.* **42**, 481–512 (2002).
64. Y. Cai, & J. L. P. Jessop. Photopolymerization, Free Radical. dans *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (John Wiley & Sons, 2004).
65. S. Brännström, E. Malmström, & M. Johansson, Biobased UV-curable coatings based on itaconic acid. *J Coat Technol Res* **14**, 851–861 (2017).

66. J. Dai, S. Ma, X. Liu, L. Han, Y. Wu, X. Dai & J. Zhu, Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings. *Prog. Org. Coat.* **78**, 49–54 (2015).
67. J. Dai, S. Ma, Y. Wu, L. Han, L. Zhang, X. J. Zhu & X. Liu, Polyesters derived from itaconic acid for the properties and bio-based content enhancement of soybean oil-based thermosets. *Green Chem.* **17**, 2383–2392 (2015).
68. L. Pezzana, & M. Sangermano, Fully biobased UV-cured thiol-ene coatings. *Prog. Org. Coat.* **157**, 106295 (2021).
69. N. B. Cramer, S. K. Reddy, M. Cole, C. Hoyle, & C. N. Bowman, Initiation and kinetics of thiol-ene photopolymerizations without photoinitiators. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **42**, 5817–5826 (2004)
70. N. B. Cramer, J. P. Scott, & C. N. Bowman, Photopolymerizations of Thiol–Ene Polymers without Photoinitiators. *Macromolecules* **35**, 5361–5365 (2002).
71. X. Ji, J. Liang, J. Liu, J. Shen, Y. Li, Y. Wang, C. J. Scott A. Mabury & R. Liu, Occurrence, Fate, Human Exposure, and Toxicity of Commercial Photoinitiators. *Environ. Sci. Technol.* **57**, 11704–11717 (2023).
72. Y. B. Kim, H. K. Kim, H. C. Choi, & J. W. Hong, Photocuring of a thiol-ene system based on an unsaturated polyester. *J. Appl. Polym. Sci.e* **95**, 342–350 (2005).
73. T. O. Machado, C. Sayer, & P. H. H. Araujo, Thiol-ene polymerisation: A promising technique to obtain novel biomaterials. *Eur. Polym. J.* **86**, 200–215 (2017).
74. C. R. Morgan, F Magnotta, & A. D. Ketley, Thiol/ene photocurable polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **15**, 627–645 (1977).
75. C. E. Hoyle, T. Y. Lee, & T. Roper, Thiol-enes : Chemistry of the past with promise for the future. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **42**, 5301–5338 (2004).
76. S. Grauzeliene, D. Valaityte, G. Motiekaityte & J. Ostrauskaite, Bio-Based Crosslinked Polymers Synthesized from Functionalized Soybean Oil and Squalene by Thiol–Ene UV Curing. *Materials* **14**, 2675 (2021).

Chapitre II – Synthèse de polyesters insaturés

Introduction

Afin de constituer une alternative pertinente aux résines polyester insaturé actuelles utilisées pour l'élaboration de revêtements par voie photochimique, la résine synthétisée dans ce travail doit répondre au cahier des charges, que nous avons établi, ci-dessous :

- Synthèse à partir de monomères :
 - biosourcés, pour le respect de l'environnement,
 - aromatiques, pour apporter des propriétés mécaniques et thermiques au revêtement,
 - aliphatiques et insaturés, pour obtenir des prépolymères de faible viscosité et réactifs sous UV,
- Procédé de synthèse sans solvant afin d'éviter l'émission de COV,
- Synthèse d'un polymère :
 - présentant une fonctionnalité, apportée par les insaturations, supérieure à deux, pour obtenir un réseau tridimensionnel par photoréticulation,
 - liquide à température ambiante pour une application plus aisée sur les surfaces à revêtir.

Dans la première partie de ce Chapitre, nous nous intéresserons au monomère aromatique ciblé dans cette étude et aux différentes stratégies de synthèse envisagées. Nous présenterons ensuite la synthèse et la caractérisation de deux polyesters insaturés et biosourcés.

I. Un monomère potentiel pour de nouvelles synthèses : l'acide dipicolinique

I.1. Généralités

Le Chapitre I a mentionné un certain nombre de nouveaux monomères biosourcés utilisés dans l'élaboration de polyesters insaturés tels que l'acide itaconique (IA), les dérivés issus d'huiles végétales ou encore l'acide furane dicarboxylique (FDCA). Si la synthèse de polyesters à partir de ces trois composés est largement décrite dans la littérature, un nouveau monomère aromatique apparaît de plus en plus fréquemment : l'acide pyridine dicarboxylique, autrement appelé l'acide dipicolinique (PDA).

Celui-ci existe sous différentes formes : l'acide 2,4-pyridinedicarboxylique (PDA24) et l'acide 2,5-pyridinedicarboxylique (PDA25) sont dérivés de la lignine par conversion biocatalytique ¹, tandis que l'acide 2,6-pyridinedicarboxylique (PDA26) est obtenu par extraction des spores de bactéries *Bacillus mégatherium* ² ou produit par des champignons entomogènes tels que le *Cordyceps militaris* ³. Les différentes voies d'obtention sont schématisées sur la Figure II- 1 ⁴.

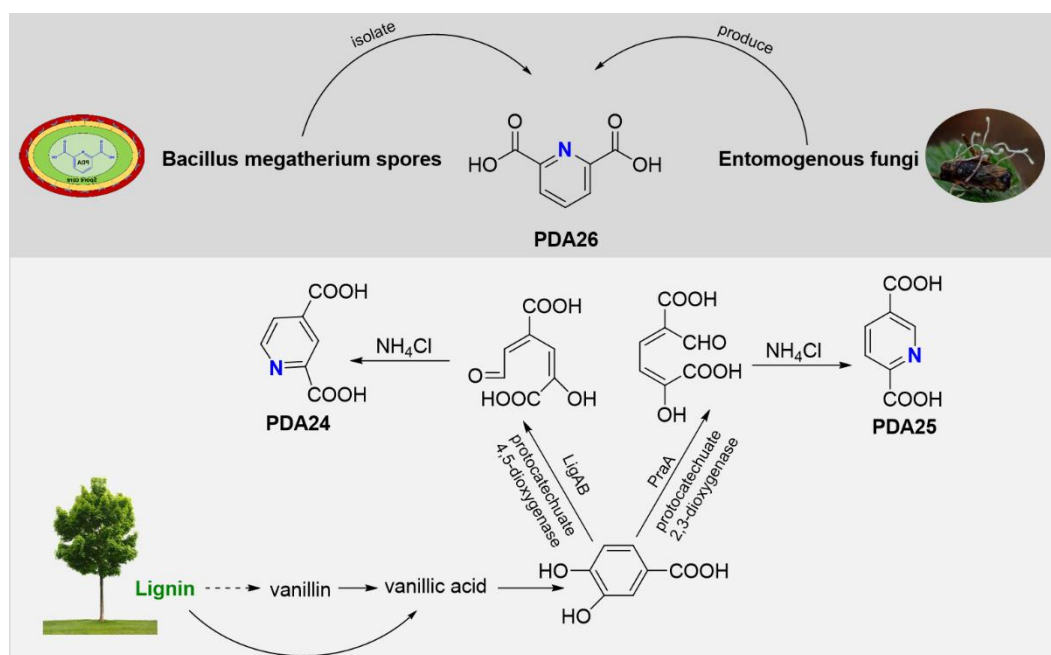


Figure II- 1 : Voies d'obtention des acides pyridinedicarboxyliques ⁴

Non toxiques, toutes ces formes sont obtenues à partir de la biomasse, ce qui fait du PDA un monomère biosourcé et qui a, de plus, la propriété d'être biodégradable ⁵.

I.2. Polyesters à base de PDA

En raison de sa structure similaire à l'acide furane dicarboxylique, qui permet la synthèse du PEF, alternative biosourcée au PET ⁶, l'acide dipicolinique est de plus en plus utilisé pour la synthèse de polymères. Par exemple, il a déjà été utilisé pour l'élaboration d'hydrogels ⁷, ou bien de copolymères polyester-polyamide ⁸⁻¹⁰. En revanche, en ce qui concerne la synthèse de polyesters, peu de travaux ont été rapportés jusqu'à aujourd'hui.

C'est en 2009 que Isfahani *et al.* ont synthétisé les premiers polyesters aromatiques à partir du dérivé chloré du PDA25 avec six diols aromatiques pétrosourcés ¹¹ (Figure II- 2).

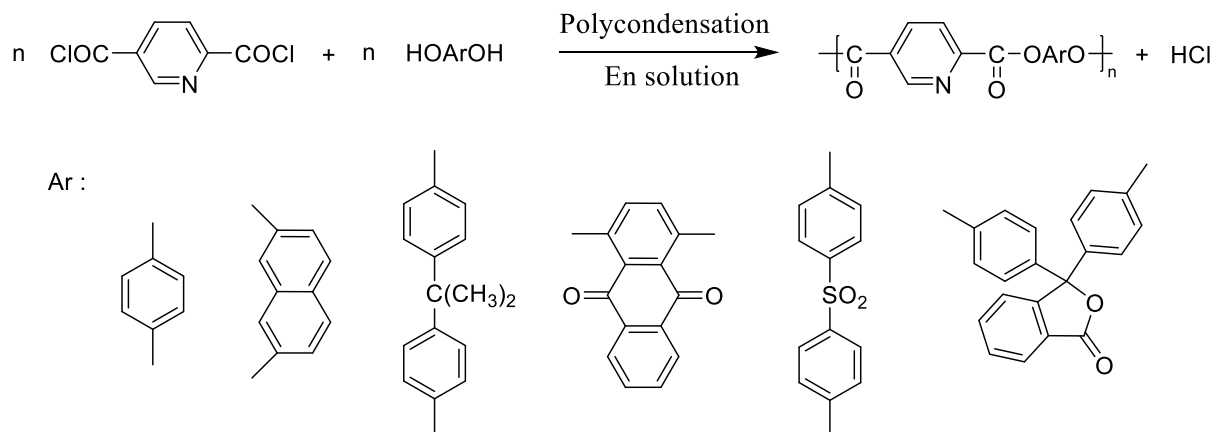


Figure II- 2 : Premiers polyesters synthétisés utilisant le PDA25

D'une masse molaire moyenne en nombre d'environ 20 000 g/mol avec des dispersités variant de 2 à presque 4, les polyesters synthétisés sont plutôt stables thermiquement avec une température de dégradation à 5% en masse ($T_d 5\%$) entre 305 et 390°C en fonction des diols utilisés, et un résidu solide (char) de 20 à 40% à 600°C.

Grâce aux travaux de Saleh *et al.* , plusieurs polyesters obtenus à partir d'esters du PDA26 et de différents diols ont été préparés par transestérification en présence d'un catalyseur métallique, l'isopropoxyde de titane (Figure II- 3) ¹². En fonction de l'alcool utilisé, les polyesters présentent différentes valeurs de température de transition vitreuse, de 8,3°C pour la plus basse (avec le 1,6-hexanediol) à 161,1°C pour la plus haute (avec le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol). Ces polyesters ont ensuite été complexés avec du cuivre (II) et de l'argent (I) pour la préparation de composites résistants à l'adhésion bactérienne et à la formation de biofilms.

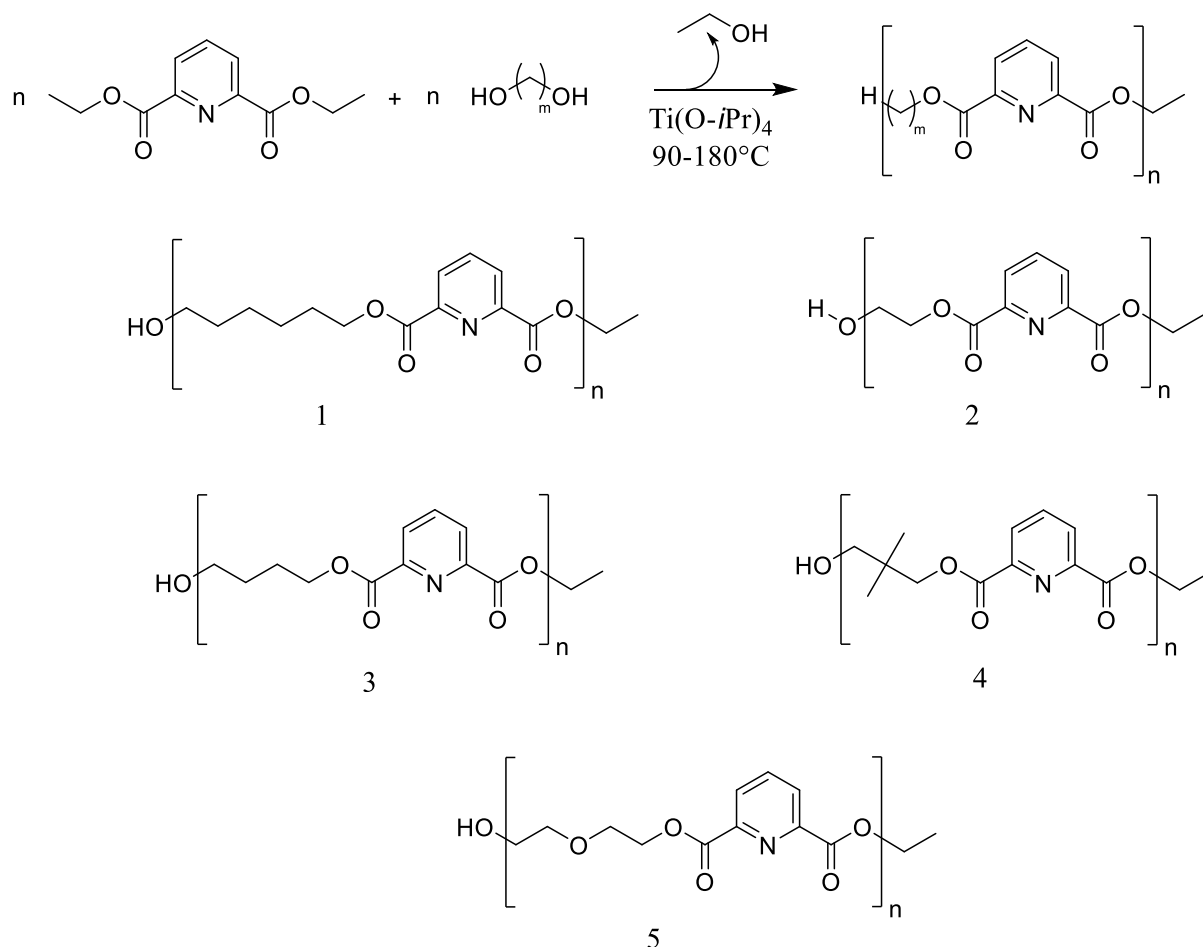


Figure II- 3 : Transestérification impliquant le PDA26

1 : poly(1,6-hexane-2,6-dicarboxylate pyridine); 2: poly(éthylèneglycol-2,6-dicarboxylate pyridine); 3: poly(1,4-butane-2,6-dicarboxylate pyridine); 4: poly(2,2-diméthyl-1,3-propane-2,6-dicarboxylate pyridine); 5: poly(diéthylèneglycol-2,6-dicarboxylate pyridine)

Plus récemment, les travaux de Pellis *et al.* ont permis d'obtenir des polyesters totalement biosourcés par catalyse enzymatique à partir des esters des trois acides pyridine dicarboxyliques (PDA24, PDA25 et PDA26) et de différents diols, en milieu solvant mais également en masse¹³. D'autres polyesters obtenus par réaction entre le FDCA, le téréphtalate de diéthyle (DET) ou l'isophtalate de diéthyle (DEI) avec ces mêmes diols ont été synthétisés afin de les comparer avec ceux obtenus à partir du PDA (Figure II- 4). La synthèse du polyester à partir du diéthyl pyridine-2,4-dicarboxylate et du 1,8-octanediol, en solution, s'est avérée être la plus concluante et a permis d'obtenir des polymères de masse molaire moyenne en nombre 14 300 g/mol.

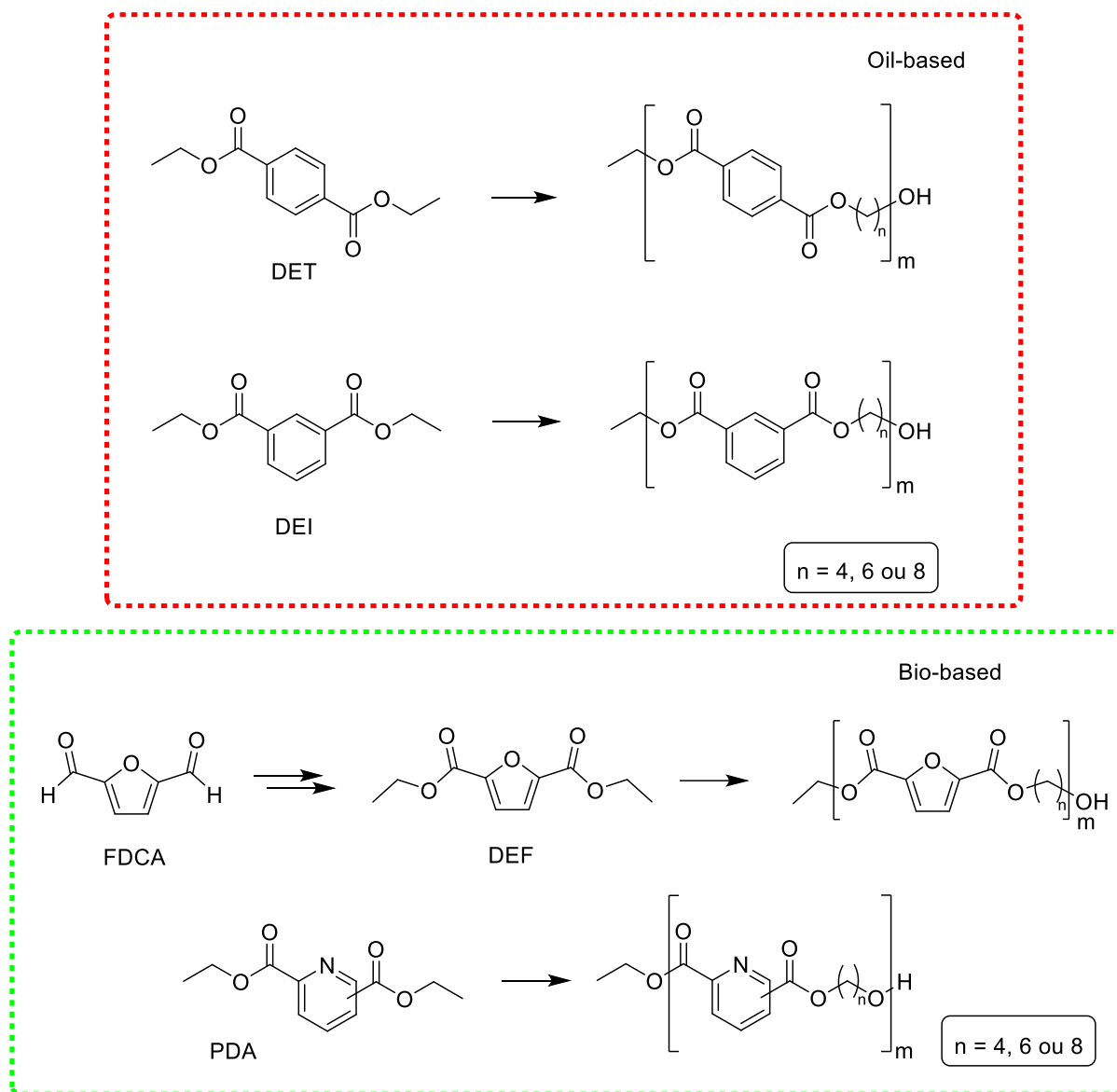


Figure II- 4 : Polyesters semi-aromatiques obtenus à partir du PDA, du FDCA ou de monomères pétrosourcés

Dans le cas de la synthèse en masse, les polyesters synthétisés présentent de faibles masses molaires et donc des températures de transition vitreuse plutôt basses. En effet, la plus haute température de transition vitreuse enregistrée est de 31°C pour une masse molaire mesurée en SEC de 2 100 g/mol équivalent polystyrène.

De plus, lors de travaux récents au sein de notre laboratoire visant à trouver des alternatives au PET dans les emballages alimentaires, Liu *et al.* ont synthétisé des polyesters de

différentes structures à partir de dérivés du PDA⁴. Ainsi, le PDA26, sous forme de chlorure d'acyle, a été utilisé pour la synthèse de copolyesters avec l'isosorbide (IS), ou l'isomannide (IM), et le dichlorure de sébacoyl (C10) (Figure II- 5)¹⁴.

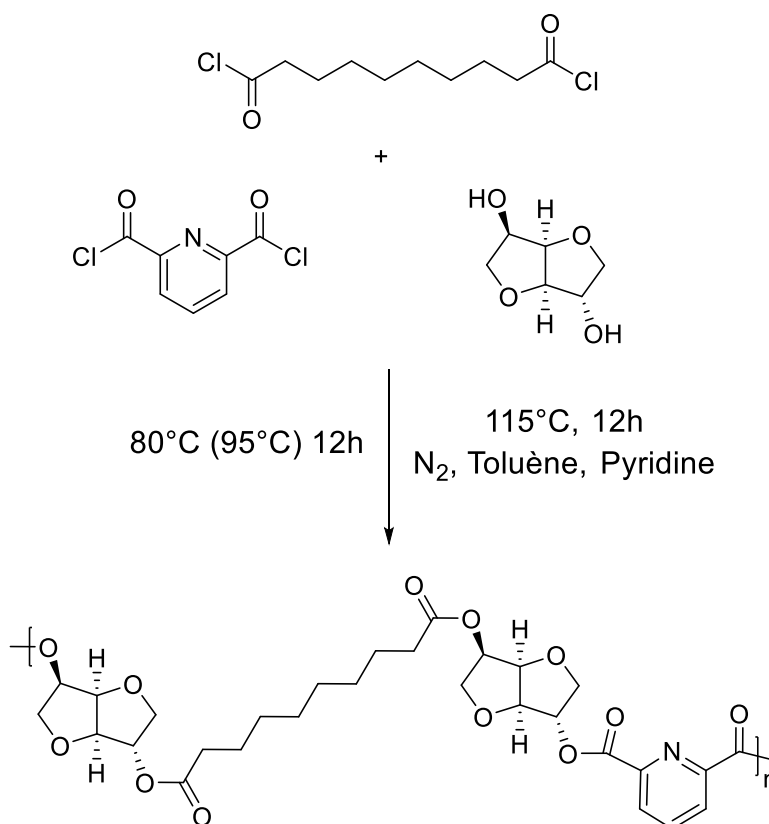


Figure II- 5 : Synthèse de copolyesters à partir de PDA26, IS et C10

Les polymères synthétisés présentent des masses molaires moyennes en nombre comprises entre 10 600 et 18 000 g/mol, et sont thermiquement stables ($T_{d\ 5\%} > 328^{\circ}\text{C}$) avec une température de transition vitreuse entre 30 et 68°C. Les films obtenus présentent des propriétés barrières semblables à celles du PET semi cristallin, ce qui pourrait donc en faire un polymère de substitution.

Liu *et al.* ont également synthétisé des polyesters semi-aromatiques à partir de chlorures d'acyle issus du PDA26, du PDA25 et de l'acide isophtalique, en présence de 1,10-décanediol¹⁵ (Figure II- 6).

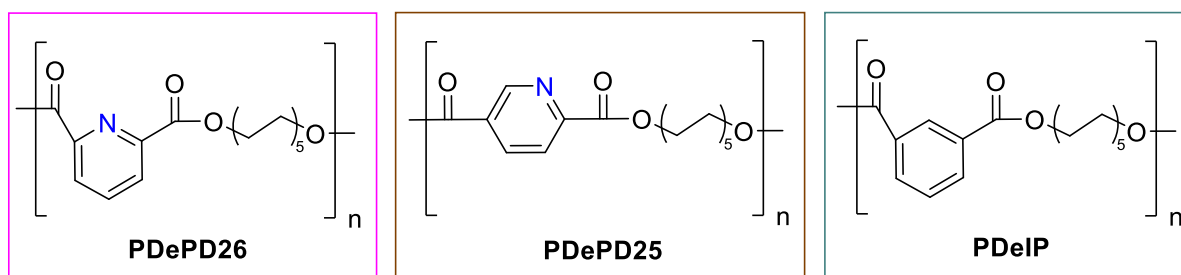


Figure II- 6 : Structures obtenues à partir de différents dérivés du PDA et de l'acide isophthalique en présence de 1,10-décane-1,10-diol¹⁵

Les polyesters obtenus présentent de très hautes masses molaires ($\overline{M}_n > 24\ 000$ g/mol). Leurs propriétés thermiques sont voisines quel que soit le monomère aromatique utilisé : toutes les $T_{d5\%}$ sont supérieures à 365°C et les T_g sont comprises entre -14 et 0°C. En ce qui concerne les propriétés barrières, le polymère obtenu avec le PDA26 présente de bonnes propriétés barrières aux gaz et également une haute sélectivité au CO₂ et à l'O₂, ce qui peut être intéressant dans l'emballage alimentaire de produits frais.

A notre connaissance, uniquement des polyesters saturés ont été synthétisés à partir du PDA ou de ses dérivés. Aucune équipe n'a encore travaillé sur la synthèse de polyesters insaturés à partir du PDA.

Le PDA24 et le PDA25 sont des monomères onéreux, à raison de 177€¹⁶ et 102€¹⁷ les 5 grammes respectivement, contre 27€ pour 5 grammes de PDA26¹⁸. Notre choix s'est donc naturellement porté sur l'acide 2,6-pyridinedicarboxylique (Figure II- 7), que nous appellerons dorénavant simplement PDA, pour la synthèse de nouveaux polyesters insaturés, en raison de sa structure très faiblement exploitée mais également de son coût avantageux. Nous espérons que ce dérivé de pyridine permettra d'obtenir des revêtements aux propriétés thermiques, chimiques et mécaniques semblables, voire supérieures, à celles des UPs existant déjà, tout en étant biosourcés¹⁹.

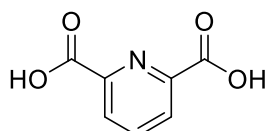


Figure II- 7 : Acide 2,6-pyridinedicarboxylique (PDA)

I.3. Stratégies de synthèse envisagées

Comme indiqué dans le Chapitre I, différentes voies de synthèse de polyesters peuvent être envisagées :

- l'estérification diacide + diol,
- la réaction dichlorure d'acyle + diol,
- la transestérification diester + diol.

Le PDA est une molécule ayant un comportement thermique particulier : à sa température de fusion (248-250°C), il se décompose par décarboxylation (perte d'une ou deux molécules de CO₂) pour former l'acide monopyridinique et/ou de la pyridine (Figure II- 8) ^{2,20}.

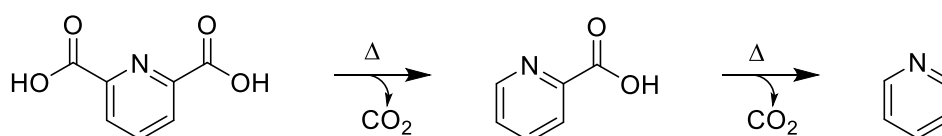


Figure II- 8 : Décomposition thermique du PDA

Par conséquent, utiliser ce diacide dans la synthèse d'un polyester avec un diol selon un procédé sans solvant n'est pas possible. Nous avons alors envisagé de modifier chimiquement le PDA, afin d'abaisser sa température de fusion et d'agrandir la plage possible de température de synthèse, puis de l'impliquer dans des réactions de transestérification. Deux stratégies ont été retenues (Figure II- 9) :

- estérifier le PDA en vue de faire réagir le diester obtenu avec un diol aliphatique insaturé (stratégie A),
- réduire le PDA en vue de faire réagir le diol obtenu avec un diester aliphatique insaturé (stratégie B).

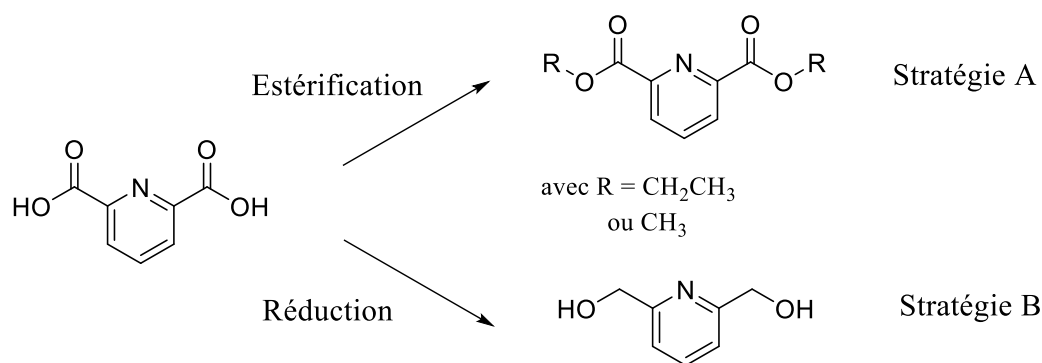


Figure II- 9 : Voies de synthèse envisagées

Ces deux types de modification chimique sont décrites dans la partie suivante.

I.4. Modification chimique du PDA

I.4.1. En diester (stratégie A)

Un acide peut être estérifié par différents alcools, primaires, secondaires ou tertiaires. Comme indiqué dans le Chapitre I, le rendement de la réaction étant plus élevé avec un alcool primaire, il est plus intéressant d'utiliser ces composés pour l'estérification. Il est important de noter que, plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue, plus l'effet inductif donneur +I exercé par la chaîne alkyle est important (Figure II- 10), ce qui diminue la réactivité de la fonction alcool vis-à-vis de l'acide lors de l'estérification, mais aussi la réactivité de la molécule d'ester vis-à-vis de la transestérification. Il est ainsi préférable d'utiliser un alcool avec un groupement alkyle court (méthyle ou éthyle) lors de la réaction de transestérification afin d'avoir un bon groupe partant (méthanol ou éthanol respectivement).

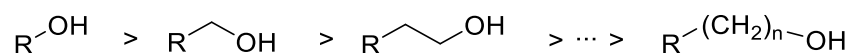


Figure II- 10 : Ordre de réactivité des alcools primaires lors d'une estérification

Nous avons donc estérifié le PDA par le méthanol ou l'éthanol, et obtenu respectivement le diméthyl 2,6-pyridinedicarboxylate (dm-PDA) et le diéthyl 2,6-pyridinedicarboxylate (de-PDA) (les protocoles de synthèse sont consignés en Annexes I AII.1.1.1 et AII.1.1.2). Les deux monomères ainsi obtenus, avec des rendements respectifs de 77 et 85%, ont été caractérisés par RMN ^1H et IRTF pour valider leurs structures (caractérisations en Annexes AII.1.1.1 et AII.1.1.2), et par DSC (Figure II- 11) et TGA (Figure II- 12) afin d'évaluer l'impact de l'estérification sur la température de fusion (T_f) et la stabilité thermique (pour rappel, le PDA se décompose à sa température de fusion qui est de 250°C environ).

Comme attendu, les températures de fusion des diesters ont drastiquement diminué à 122°C pour le diester méthylique dm-PDA et à 43°C pour le diester éthylique de-PDA.

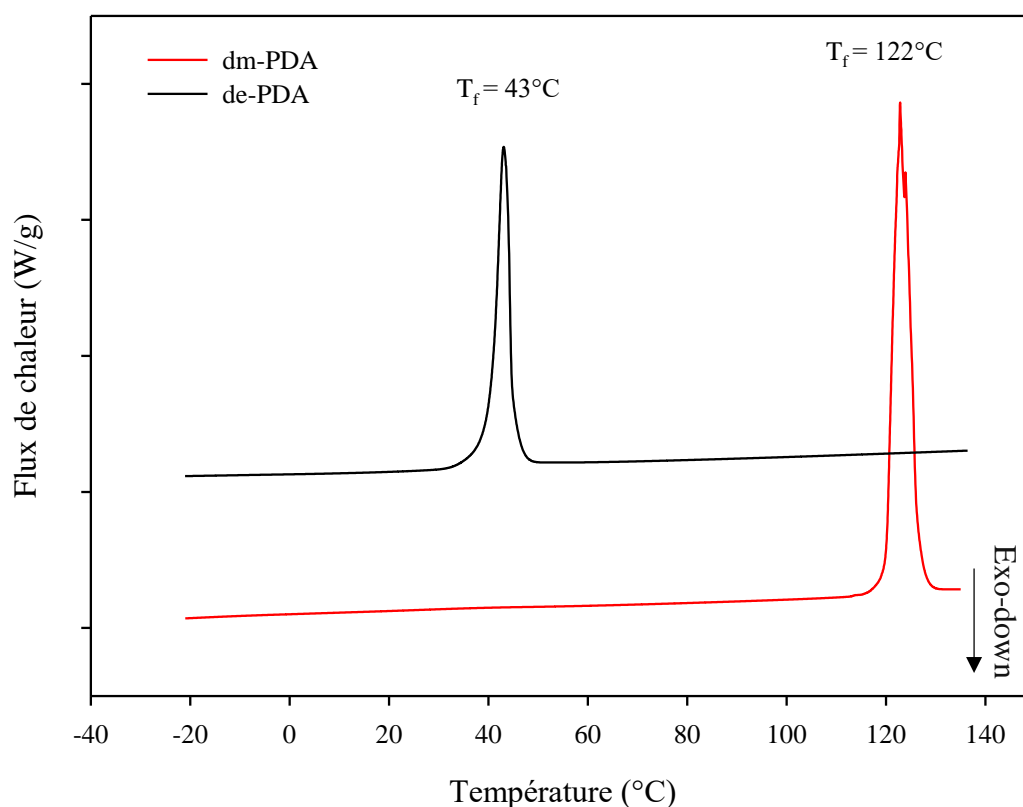


Figure II- 11 : Thermogrammes DSC des diesters dm-PDA et de-PDA

L'analyse TGA montre que le de-PDA et le dm-PDA ont une température T_d 5% d'environ 140°C et 148°C respectivement (Figure II- 12).

De ce fait, la diminution de la température de fusion de ces deux monomères ester permet d'envisager la synthèse à de plus faibles températures, tout en étant vigilant quant à leur dégradation.

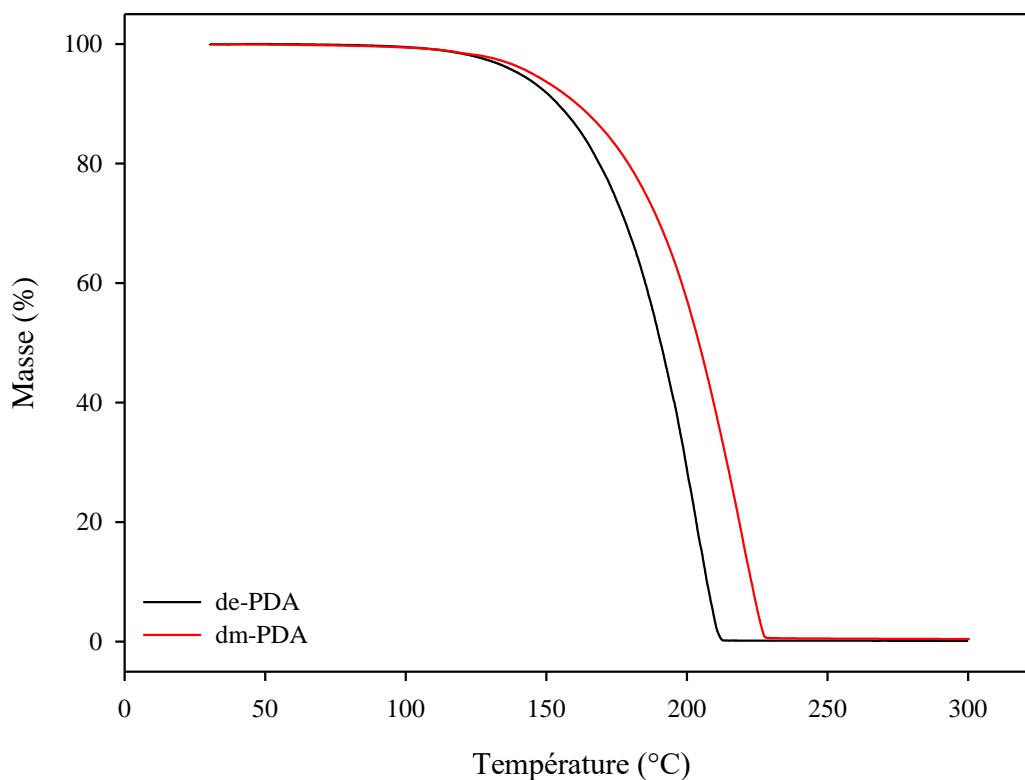


Figure II- 12 : Thermogrammes TGA des diesters dm-PDA et de-PDA

I.4.2. En diol (stratégie B)

Le diol dérivé de l'acide dipicolinique, le 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine (BHMP), est un précurseur chimique utilisé dans différents domaines tels que la préparation de complexes métalliques, de catalyseurs ^{21,22}, ou d'ingrédients pharmaceutiques actifs ^{23,24}. En revanche, ce diol est bien moins utilisé que son précurseur acide pour la synthèse de polymères : à notre connaissance, Pellis *et al.* sont les seuls à l'avoir utilisé pour synthétiser, par catalyse enzymatique, des polyesters saturés à longueur de chaîne variable ²⁵.

Le BHMP peut être obtenu par réduction de l'acide dipicolinique (ou de l'ester correspondant) (Figure II- 13) ^{26,27}.

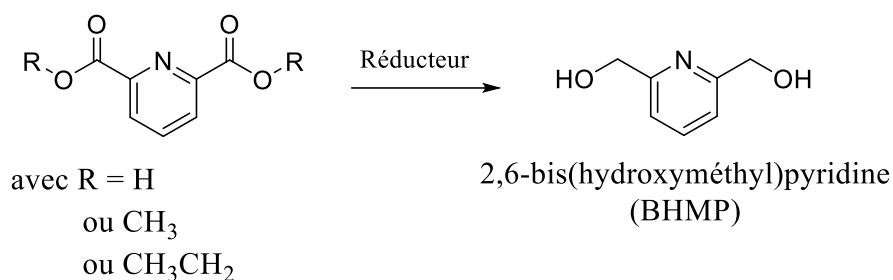


Figure II- 13 : Réduction du PDA26 ou de ses dérivés

La réduction de l'acide dipicolinique en présence de NaBH₄ a été effectuée en utilisant le protocole de réduction de Clarke *et al.* Le produit désiré a été obtenu (Figure II- 14) mais malheureusement avec un rendement de seulement 50%, ce qui est très faible comparé au rendement de 89,9% obtenu dans la littérature. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc le monomère commercial ²⁸.

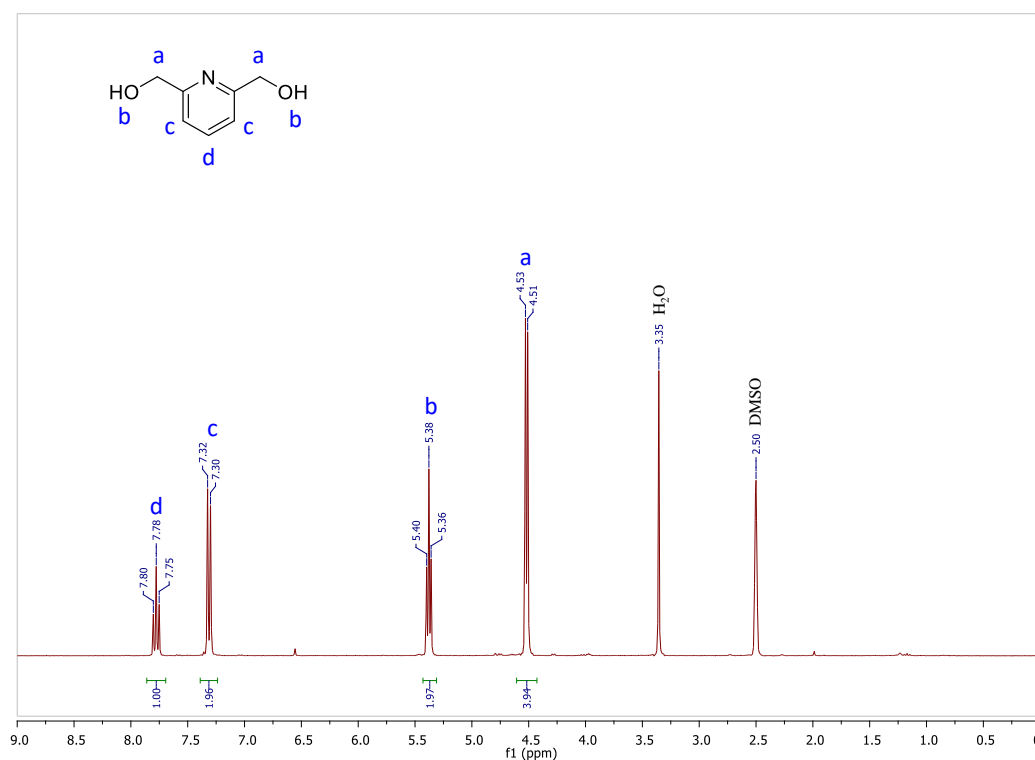


Figure II- 14 : RMN ¹H du BHMP synthétisé par réduction du PDA

II. Synthèse et caractérisation d'un prépolyester obtenu selon la stratégie A (prépolymère A)

Pour rappel, la stratégie A vise à estérifier le PDA afin de faire réagir le diester obtenu avec un diol aliphatique insaturé.

II.1. Choix du diol aliphatique insaturé

Les insaturations indispensables à l'étape ultérieure de photoréticulation doivent nécessairement être apportées ici par un diol aliphatique biosourcé. Malheureusement, les diols insaturés biosourcés sont peu disponibles commercialement. De ce fait, dans la littérature, les diols aliphatiques insaturés et biosourcés utilisés lors de la synthèse de polyesters proviennent essentiellement de la réduction de l'acide itaconique (IA), de l'acide fumarique (FA) ou de l'acide muconique (MA). Différents réducteurs sont alors utilisés ²⁹⁻³³ :

- les hydrures d'aluminium et de bore (LiAlH_4 ³¹, NaBH_4 ³³ ou l'hydrures de diisobutylaluminium (DIBAL-H) ³⁰ par exemple), qui réagissent violemment avec l'humidité atmosphérique en libérant du dihydrogène, hautement inflammable, et dont l'hydrolyse produit de l'hydrures de lithium/bore qui est irritant ;
- le dihydrogène, en présence de catalyseurs métalliques (catalyse hétérogène), à des températures souvent très élevées (200-300°C) et à des pressions d'hydrogène comprises entre 200 et 300 bar ³⁴ ;
- les hydrosilanes ou les hydrosiloxanes, en présence de complexes de métaux lourds et de solvants dangereux pour la santé (toluène par exemple) ³⁵.

En cas de synthèse en grandes quantités, cette étape de réduction implique donc de disposer d'installations spécifiques. Elle nécessite l'emploi de solvants organiques (souvent des éthers ou des alcools), et de nombreuses opérations de lavage sont nécessaires afin d'extraire le produit désiré. De plus, de grandes quantités de réducteur sont nécessaires pour obtenir seulement de faibles quantités de diol insaturé. Par ailleurs, la réduction d'acides et d'esters α,β insaturés en leurs diols correspondants peut parfois s'avérer difficile car la sélectivité n'est pas toujours bonne, les insaturations pouvant être réduites si le réducteur choisi n'est pas assez doux ³⁶.

Pour toutes ces raisons, la réduction n'est pas forcément la stratégie idéale en termes de sécurité, de rendement, de sélectivité mais également d'économie d'atomes. C'est pour cela que nous avons décidé, dans un premier temps, de mettre au point la synthèse du prépolymère A à partir d'un diol insaturé non biosourcé mais disponible commercialement : le *cis*-butène-1,4-diol (BD).

Le *cis*-BD est obtenu par hydrogénation discontinue du 2-butyne-1,4-diol en présence de palladium (Pd)³⁷, lui-même produit industriellement (200 000 tonnes/an) à partir d'acétylène et de formaldéhyde par réaction catalysée par du cuivre-bismuth en solution aqueuse³⁸. Il s'agit donc d'un monomère pétrosourcé, mais son homologue biosourcé *trans* peut être obtenu par réduction de l'acide fumarique. L'obtention d'un polyester insaturé totalement biosourcé reste donc envisageable par la suite.

II.2. Mise au point et optimisation de la synthèse

Comme diester impliqué dans la polymérisation avec le *cis*-butène-1,4-diol (BD), nous avons choisi le diéthyl 2,6-pyridinedicarboxylate (de-PDA) : sa température de fusion est en effet plus basse que celle du diméthyl 2,6-pyridinedicarboxylate (dm-PDA), ce qui permettra de ne pas utiliser de solvant et de moins chauffer le système lors de la réaction (Figure II- 15).

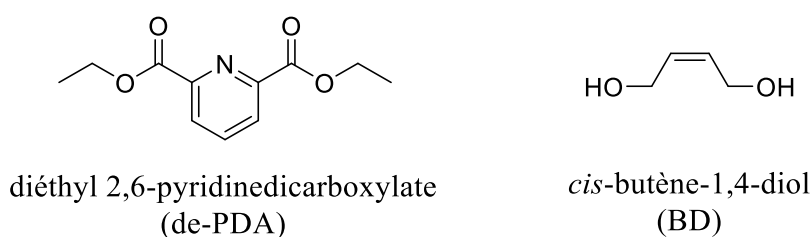


Figure II- 15 : Monomères pour la synthèse du prépolymère A

Pour la mise au point et l'optimisation des conditions de réaction, nous nous sommes, dans un premier temps, appuyés sur la synthèse du polyéthylène furanoate (PEF) réalisée à partir de l'acide furane dicarboxylique (FDCA). En effet, de par leurs structures proches (noyau furanique / noyau pyridinique) et leurs polarités similaires, il est envisageable que la réactivité et le comportement du FDCA et du PDA soient semblables.

Historiquement, le PEF fut en premier synthétisé par Gandini *et al.* à partir de FDCA et d'éthylène glycol (EG), en utilisant un catalyseur métallique, l'oxyde d'antimoine³⁹. Par la suite, l'efficacité d'autres catalyseurs métalliques à base d'antimoine, d'étain, de titane, ou bien de germanium a été prouvée. Ainsi, Matsuo *et al.* ont synthétisé le PEF avec du tétrabutoxyde de titane⁴⁰. Ensuite, Min Jiang *et al.* ont augmenté la masse molaire des polyesters obtenus en optimisant les conditions de réaction en termes de quantité de réactifs, de température et de tirage sous vide⁴¹. Par ailleurs, Gopalakrishnan *et al.*, par l'utilisation d'oxyde d'antimoine, a également synthétisé le PEF mais en diminuant la quantité d'éthylène glycol⁴². Gruter *et al.* ont réalisé la synthèse du polymère avec plus de 45 catalyseurs différents. Ils ont obtenu les meilleurs résultats en termes de masses molaires ($\overline{M}_n = 10\ 000\text{ g/mol}$) avec l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$ et un large excès de diol ($\text{EG}/\text{FDCA} = 3$)⁴³. C'est donc ce rapport stœchiométrique entre les deux réactifs qui a été choisi lors de notre synthèse.

Quel que soit le catalyseur utilisé, toutes ces synthèses suivent globalement les mêmes étapes :

- premièrement, une réaction sous chauffage à pression atmosphérique permettant la synthèse d'oligoesters,
- deuxièmement, une réaction à température constante sous pression réduite pour polymériser les oligoesters mais également éliminer les monomères n'ayant pas réagi ainsi que l'alcool produit afin de déplacer l'équilibre.

Nous avons donc adapté ces deux étapes, en utilisant comme catalyseur l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$, et en faisant varier certains paramètres tels que :

- les températures initiale et finale ainsi que les rampes de température,
- les valeurs et rampes de pression lors de la mise sous pression réduite,
- les temps de synthèse à pression atmosphérique et sous pression réduite.

Après avoir étudié l'influence de ces paramètres sur la synthèse, sur près d'une cinquantaine d'essais, le protocole optimisé suivant a été utilisé pour l'élaboration du prépolymère A :

Dans un ballon tricol équipé d'une agitation mécanique, le diéthyl 2,6-pyridinedicarboxylate (1 g, 4,48 mmol), le butène diol (1,18 g, 13,4 mmol) et $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$ (en solution à 0,08 M dans le toluène) (0,56 mL, 0,0448 mmol) sont introduits sous flux d'azote et chauffés de 90°C à 180°C avec une rampe de température de 30°C/h. Ensuite, le milieu réactionnel est placé sous vide à 50 mbar pendant 1h puis à 10^{-2} mbar pendant 1h. Finalement, le produit désiré est obtenu sous forme d'un solide marron avec un rendement massique de 76% (Figure II- 16).



Figure II- 16 : Photo du prépolymère A

II.3. Caractérisation du prépolymère A

II.3.1. Structure

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) (Figure II- 17) montre l'apparition des bandes d'élongation de la fonction carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) à 1716 cm^{-1} et de la liaison $\text{C}-\text{O}$ à 1240 cm^{-1} correspondant aux esters, prouvant l'obtention d'un ester. Les bandes à 1576 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1156 et 1173 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$) correspondant au cycle aromatique de la pyridine, et la présence de la bande d'élongation des insaturations correspondant au butène diol ($\text{CH}=\text{CH}$) à 1664 cm^{-1} (de très faible intensité dans le monomère) sont cohérentes avec la structure du polyester attendu.

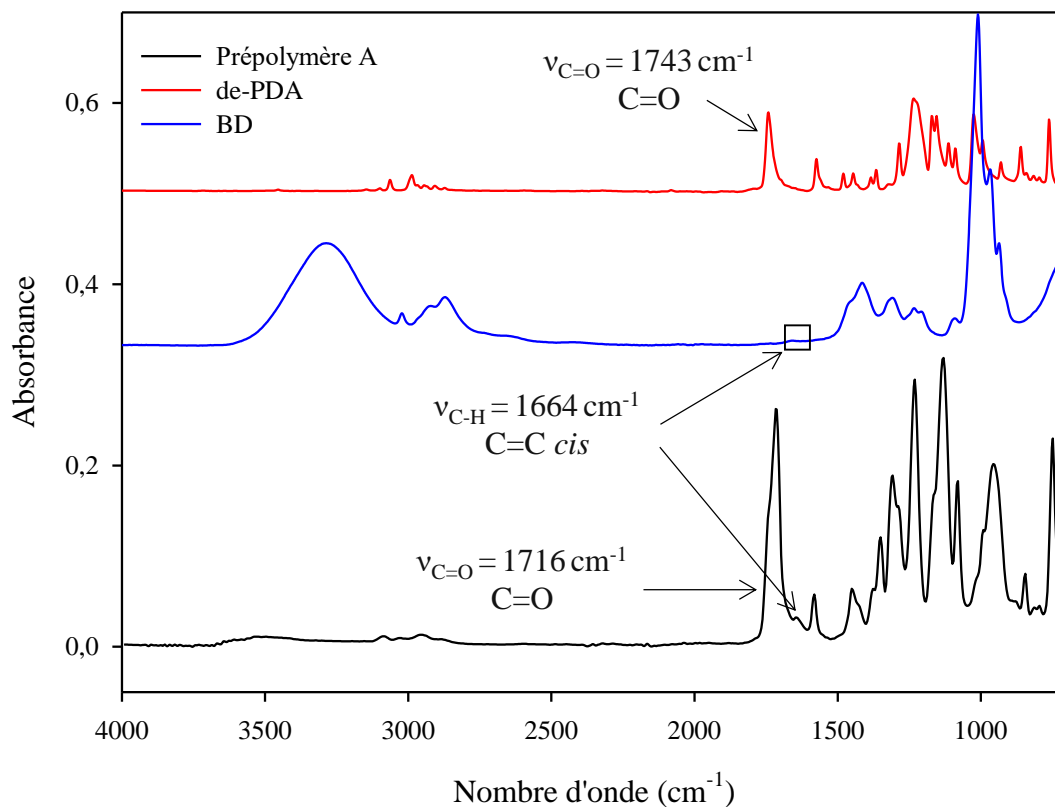


Figure II- 17 : Spectres IRTF des monomères et du prépolymère A

L'analyse SEC dans le dichlorométhane (Figure II- 18) indique une masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n de 3 300 g/mol en équivalent PMMA et une dispersité \mathcal{D} égale à 3,8. Nous sommes loin de la valeur de 2 vers laquelle tend la dispersité d'une polycondensation lorsque l'avancement de la réaction est proche de 100%. La présence de pics de faible intensité à fort temps de rétention suggère en effet qu'il y a des dimères, trimères, etc... résiduels en faible quantité en fin de synthèse.

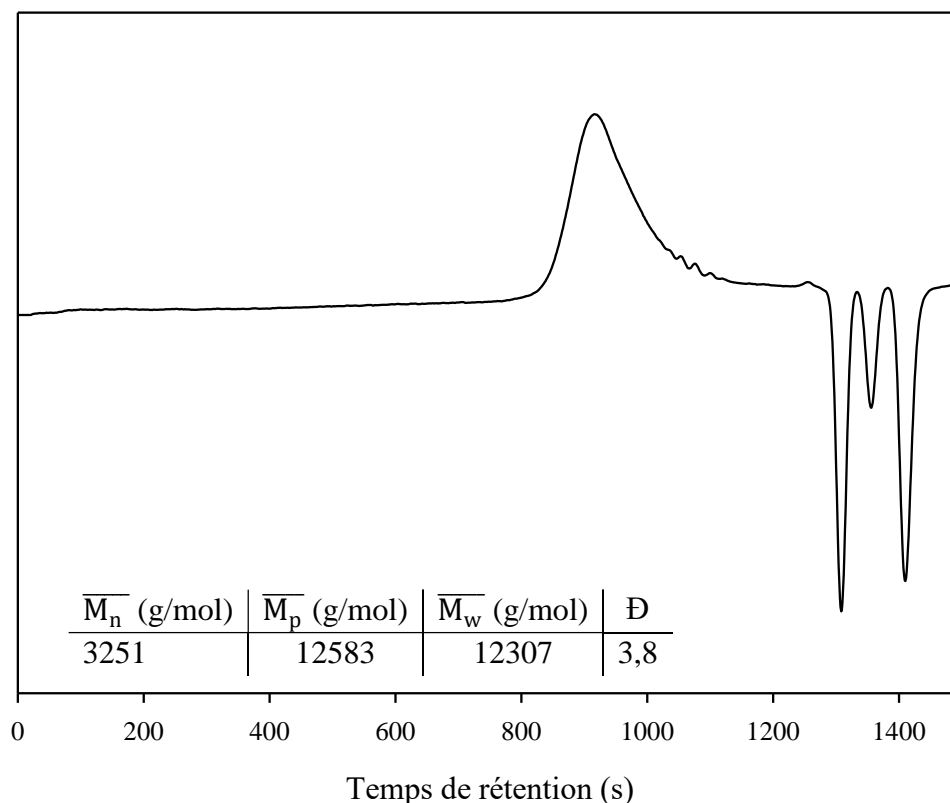


Figure II- 18 : Chromatogramme SEC du prépolymère A

Afin de déterminer la structure du motif de répétition et d'essayer d'identifier les terminaisons, des analyses en MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight) ont été effectuées (Figure II- 20). Les échantillons ont été préparés à l'aide de la méthode couche mince en déposant 1 μL de matrice contenant de l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHB) (10 mg/mL) et deux sels différents (LiCl (a) et NaCl (b) sur la Figure II- 20) ainsi que 1 μL de solution de polymère (5 mg/mL dans le dichlorométhane) sur la cible.

Le spectre de masse obtenu présente une différence de masse de 219 m/z unités entre deux ions consécutifs, ce qui correspond exactement à la masse molaire M_0 de l'unité de répétition du prépolymère A (Figure II- 19) :

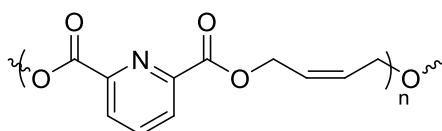
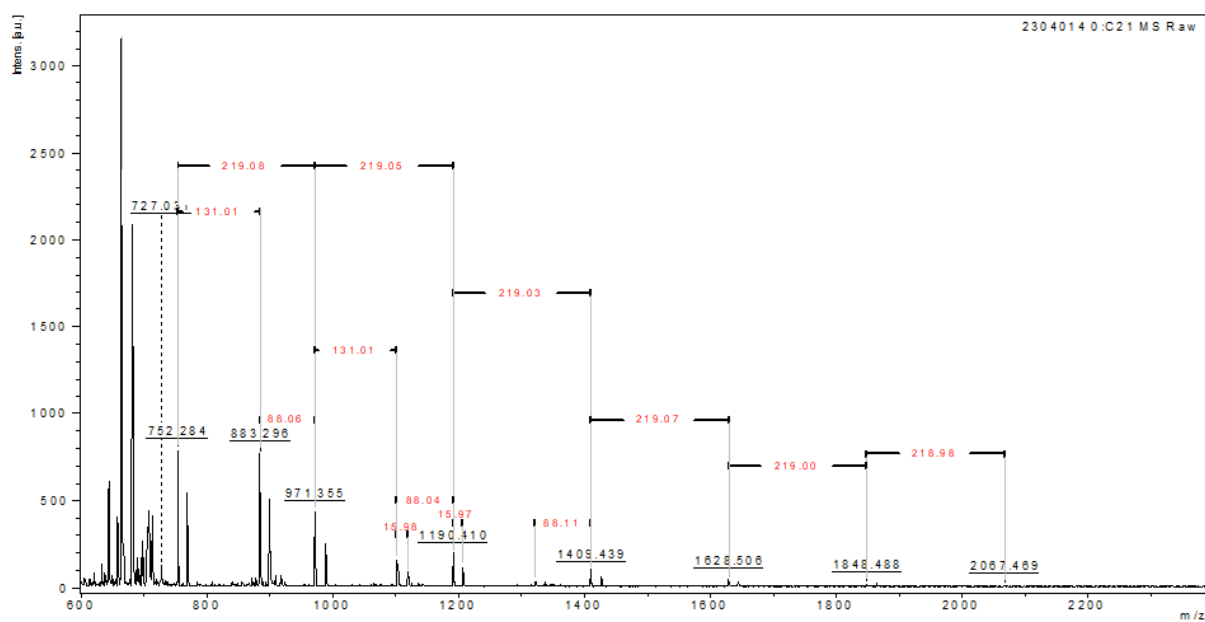


Figure II- 19 : Unité de répétition du prépolymère A

a) Matrice DHB + LiCl



b) Matrice DHB + NaCl

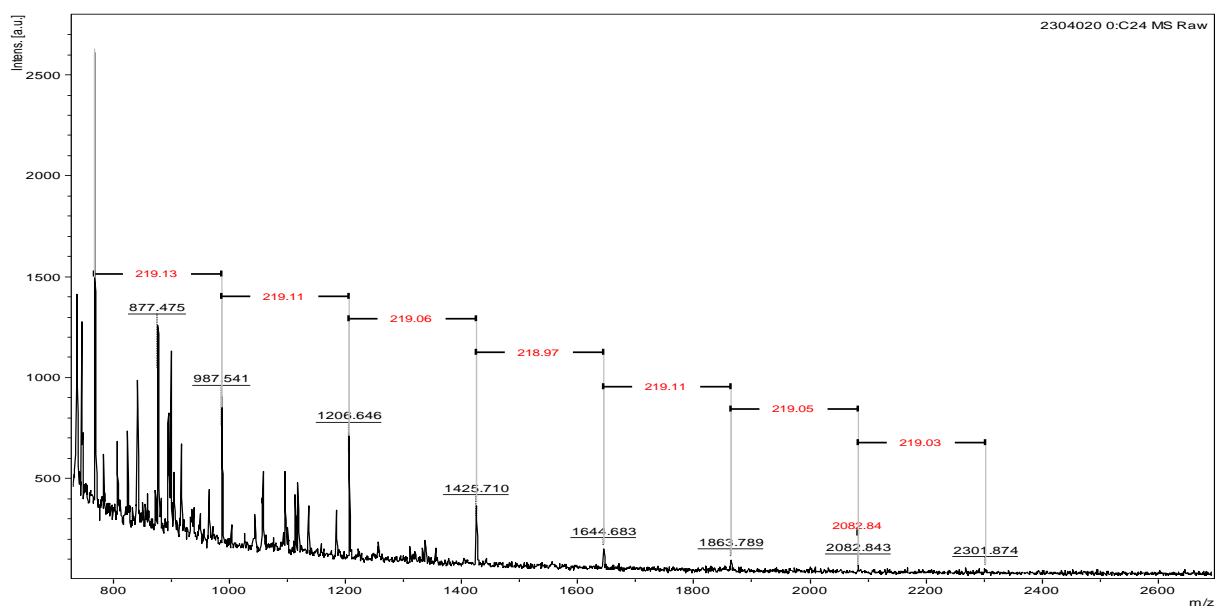


Figure II- 20 : Spectres MALDI-TOF du prépolymère A

Concernant les extrémités de chaînes, il est utile de rappeler que chaque chaîne de prépolymère A peut posséder :

- une terminaison ester et une terminaison alcool,
- deux terminaisons alcool,
- deux terminaisons ester.

Il est alors possible de calculer les masses molaires théoriques des chaînes de prépolymère A en fonction de leur nombre de motifs (n) et du type de terminaison (Tableau II- 1).

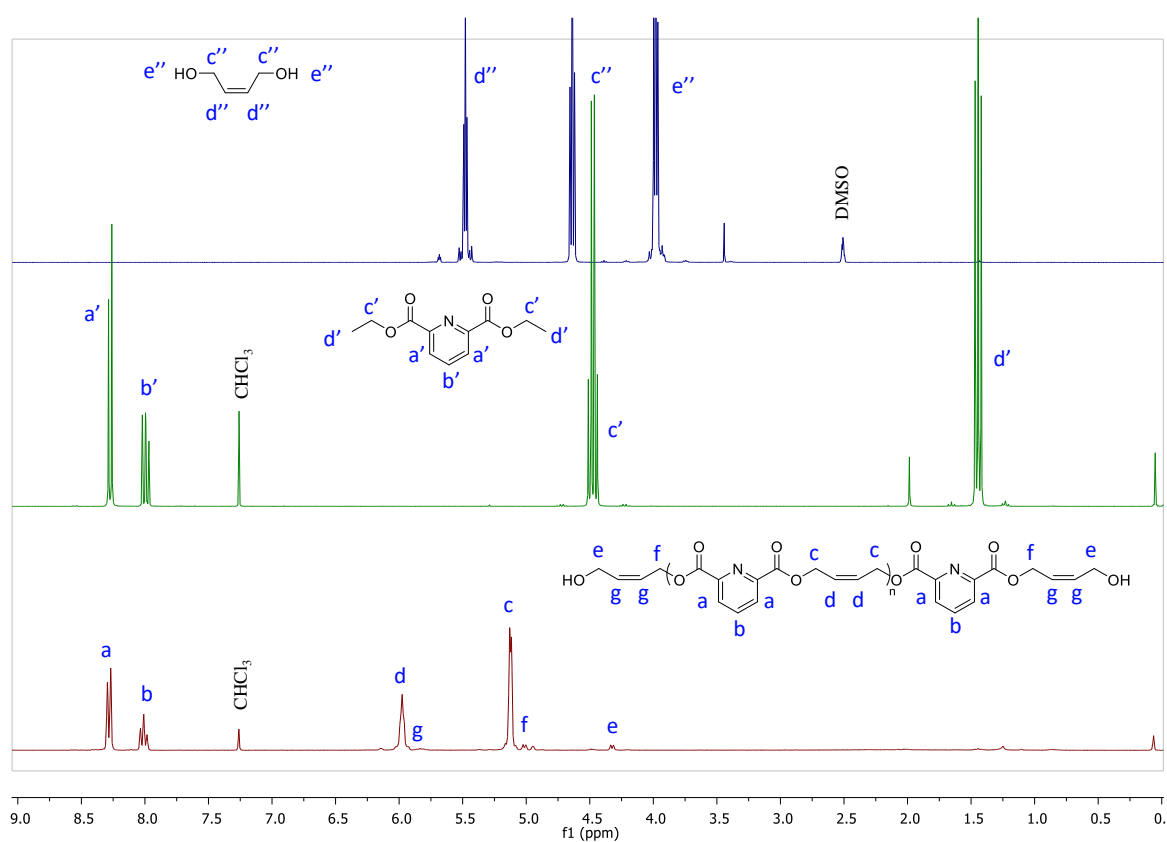
Il s'avère que les ions détectés (en gras dans le Tableau II- 1) lors de l'analyse MALDI-TOF correspondent aux masses théoriques calculées pour les chaînes de prépolymère présentant deux extrémités alcool (les ions présents avant $m/z = 600$ Da ne peuvent être exploités étant donné qu'ils se confondent avec ceux de la matrice) : le prépolymère A présente donc bien deux terminaisons alcool, ce qui est en accord avec l'excès de butène diol introduit lors de la synthèse.

Tableau II- 1 : Masses molaires théoriques calculées en fonction des terminaisons possibles du prépolymère A

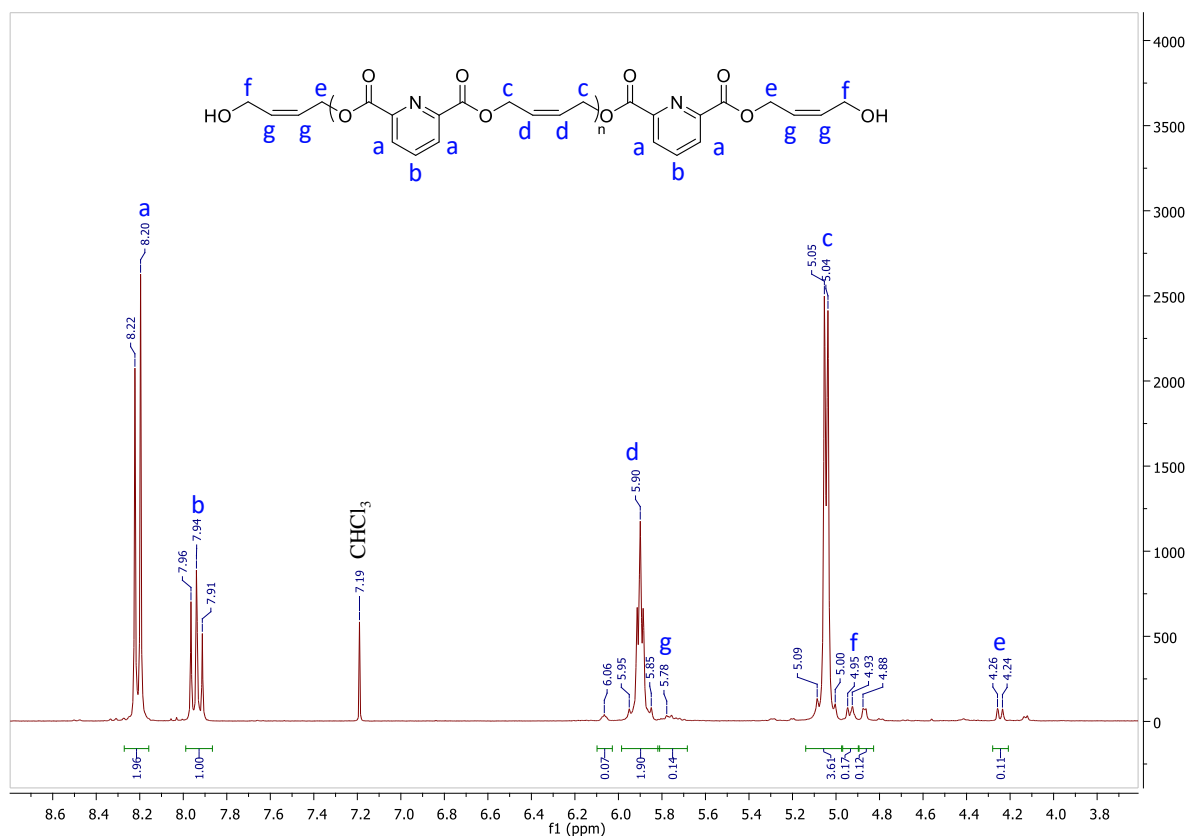
n	M ₀	Terminaison Ester-Alcool			Terminaison Alcool-Alcool			Terminaison Ester-Ester		
		M	[M ⁺ Li] ⁺	[M ⁺ Na] ⁺	M	[M ⁺ Li] ⁺	[M ⁺ Na] ⁺	M	[M ⁺ Li] ⁺	[M ⁺ Na] ⁺
1	219,0532	265,0950	272,1105	288,0848	307,1056	314,1210	330,0954	442,1376	449,1531	465,1274
2	438,1063	484,1482	491,1636	507,1380	526,1588	533,1742	549,1486	661,1908	668,2062	684,1806
3	657,1595	703,2013	710,2168	726,1911	745,2119	752,2274	768,2017	880,2439	887,2594	903,2337
4	876,2126	922,2545	929,2700	945,2443	962,651	971,2805	987,2549	1099,2971	1106,3126	1122,2869
5	1095,2658	1141,3077	1148,3231	1164,2975	1183,3182	1190,3337	1206,3080	1318,3503	1325,3657	1341,3401
6	1314,3190	1360,3608	1367,3763	1383,3506	1402,3714	1409,3868	1425,3612	1537,4034	1544,4189	1560,3932
7	1533,3721	1579,4140	1586,4294	1602,4038	1621,4246	1628,4400	1644,4144	1756,4566	1763,4720	1779,4464
8	1752,4253	1798,4671	1805,4826	1821,4569	1840,4777	1847,4932	1863,4675	1975,5097	1982,5252	1998,4995
9	1971,4784	2017,5203	2024,5358	2040,5101	2059,5309	2066,5463	2082,5207	2194,5629	2201,5784	2217,5527
10	2190,5316	2236,5735	2243,5889	2259,5633	2278,5840	2285,5995	2301,5738	2413,6161	2420,6315	2436,6059
11	2409,5848	2455,6266	2462,6421	2478,6164	2497,6372	2504,6526	2520,6270	2632,6692	2639,6847	2655,6590

L'analyse RMN ^1H , quant à elle, a permis de confirmer la structure chimique du prépolymère A (Figure II- 21). En effet, tous les signaux (déplacements chimiques, intégrations, multiplicité) correspondant aux protons attendus se retrouvent sur le spectre (signaux *a* et *b* caractéristiques de la pyridine, signaux *c* et *d* témoins de la présence des insaturations du butène diol au sein du motif). Par ailleurs, des signaux de faible intensité à 5,78 ppm (proton *g*) ainsi qu'à 4,25 et 4,95 ppm (protons *e* et *f*), légèrement blindés par rapport à leurs homologues au sein du motif de répétition, démontrent la présence de terminaisons alcool β -insaturé, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en MALDI-TOF.

a)



b)


 Figure II- 21 : Spectres RMN ^1H du prépolymère A

a) Spectres des monomères de synthèse ainsi que du prépolymère, b) Spectre du prépolymère

La masse molaire moyenne en nombre vraie du prépolymère A peut être calculée grâce aux valeurs des intégrations des insaturations terminales et du motif de répétition. Grâce à la formule ci-dessous, il est alors possible d'obtenir le nombre d'unités de répétition n du prépolymère :

$$n = \frac{I_c/4}{I_e/4}$$

avec I_c l'intégration du signal des protons c , et I_e l'intégration des protons e .

Le prépolymère A possède donc 33 unités de répétition (de masse molaire 219 g/mol) ainsi que deux terminaisons alcool, ce qui donne une masse molaire moyenne en nombre calculée à partir de l'analyse RMN ^1H d'environ 7 500 g/mol.

Les différentes analyses ont donc permis de valider la structure du prépolymère obtenu en termes d'unité de répétition et d'extrémités.

II.3.2. Propriétés thermiques

La stabilité thermique du prépolymère A a été étudiée par Analyse ThermoGravimétrique (TGA) (Figure II- 22). Le prépolymère présente une température de dégradation à 5% en masse ($T_{d\ 5\%}$) de 246°C et subit ensuite une rapide décomposition jusqu'à environ 320°C. Par la suite, plusieurs dégradations successives ont lieu jusqu'à une décomposition totale à environ 800°C. Au-dessus de cette température, il n'y a aucun résidu solide (char).

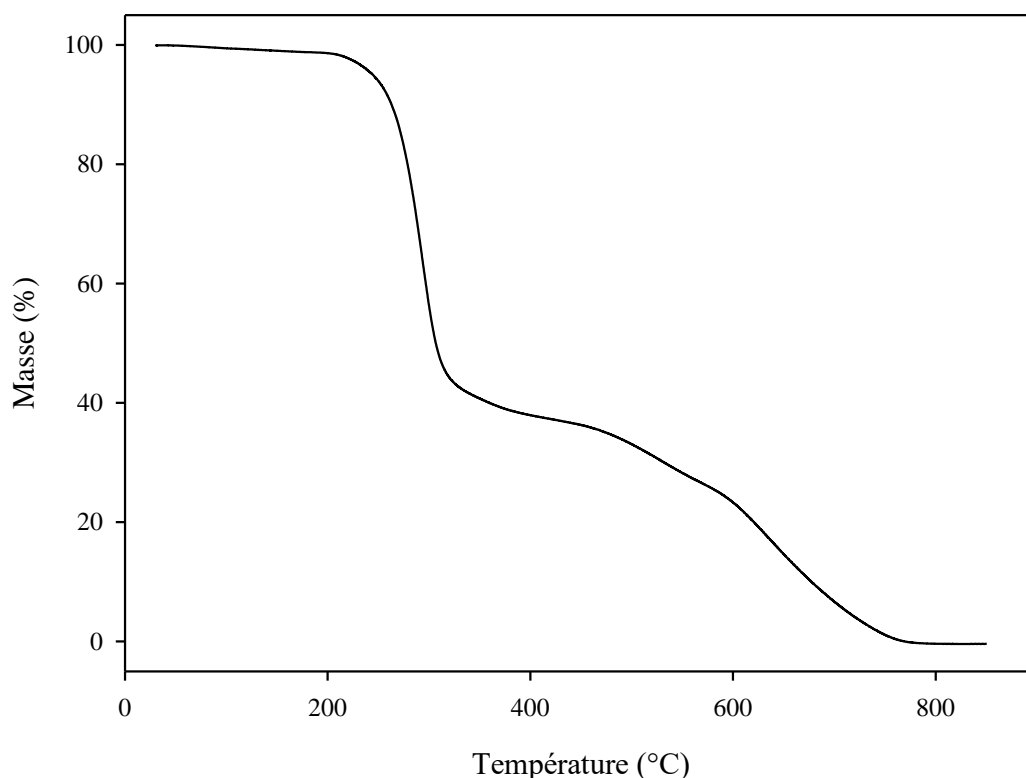


Figure II- 22 : Courbe de dégradation thermique du prépolymère A obtenue par TGA

Le thermogramme obtenu par DSC (Figure II- 23) montre que le prépolymère A présente une température de transition vitreuse T_g de 45°C et est amorphe. La présence du *cis*-butènediol associé à la structure aromatique du PDA confère une certaine rigidité au prépolymère et peut expliquer ce comportement.

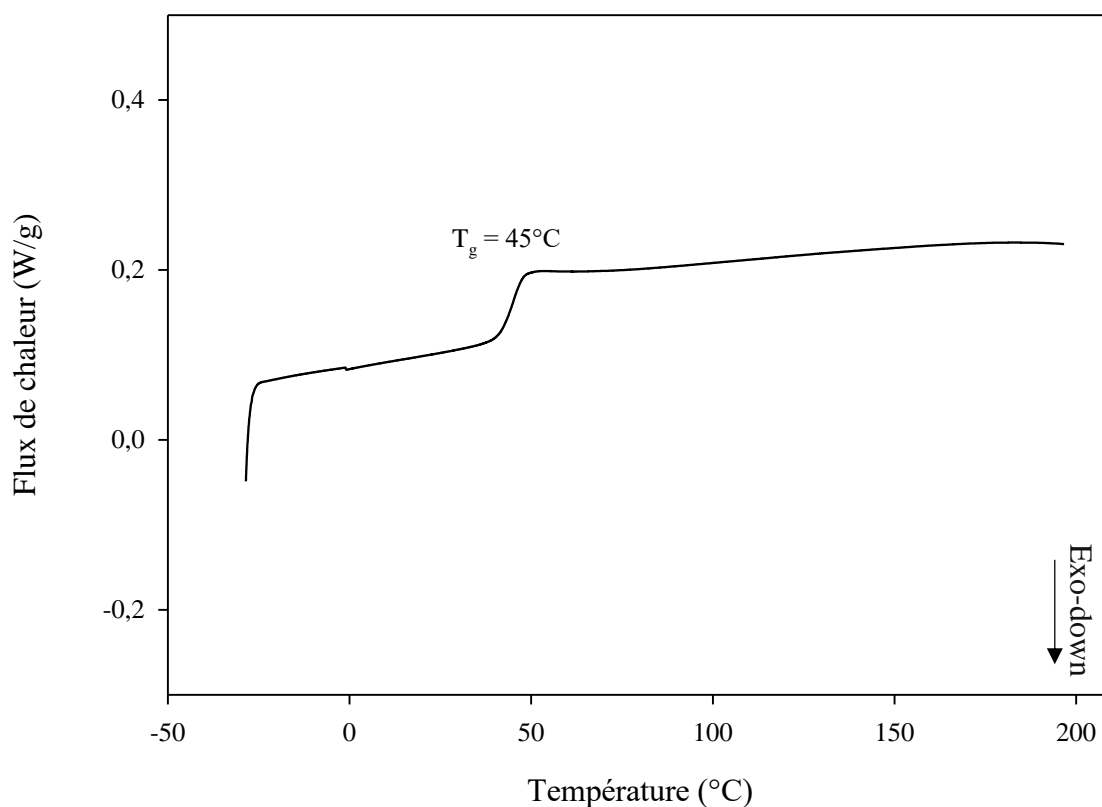


Figure II- 23 : Thermogramme DSC du prépolymère A

L'état vitreux du prépolymère A à température ambiante est un frein à son utilisation dans le domaine des revêtements, puisqu'il imposerait de chauffer lors de l'application. Une solution serait d'augmenter la longueur du composé aliphatique afin d'apporter de la flexibilité aux chaînes de prépolymère et d'abaisser ainsi sa T_g . C'est donc ce que nous avons décidé de mettre en œuvre dans le paragraphe suivant avec la stratégie B.

III. Synthèse et caractérisation d'un prépolyester obtenu selon la stratégie B (prépolymère B)

Pour rappel, la stratégie B vise à utiliser le PDA réduit sous forme de diol, le 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine (BHMP), afin de le faire réagir avec un diester aliphatique insaturé.

III.1. Choix du diester aliphatique insaturé

L'acide octadéc-9-ène-1,18-dioïque (AODD) (Figure II- 24) est un diacide insaturé présentant une chaîne aliphatique flexible avec 18 atomes de carbone. Obtenu par réaction de métathèse de l'acide oléique⁴⁴, acide gras présent dans les huiles végétales, ce diacide est entièrement biosourcé et apporte l'insaturation nécessaire à l'étape de photoréticulation. Il constitue donc un monomère particulièrement intéressant pour notre étude. Il nous a été gracieusement fourni par l'entreprise SODERMA, et a déjà été utilisé dans les travaux d'une précédente thèse au sein de notre laboratoire⁴⁵.

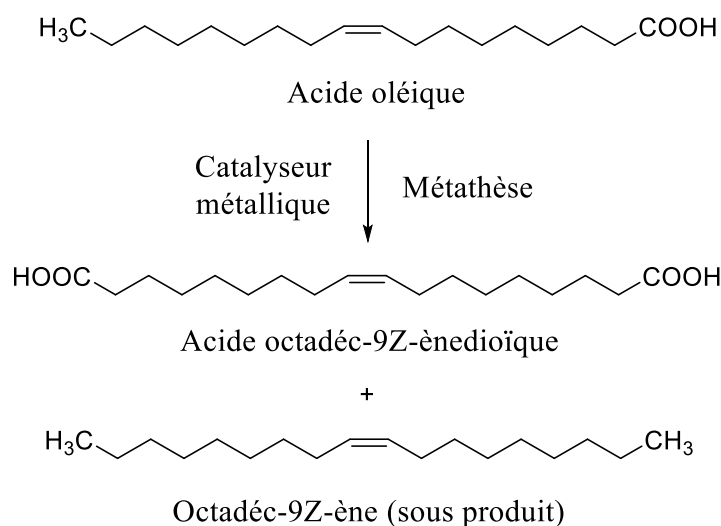
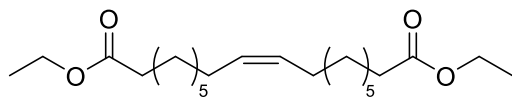


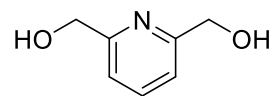
Figure II- 24 : Synthèse de l'acide octadéc-9Z-ènedioïque (AODD) par métathèse

En vue de le faire réagir avec le 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine (BHMP) (Figure II- 25), l'AODD a été estérifié par l'éthanol en présence d'acide sulfurique (H₂SO₄). Le

diéthyl octadéc-9-ène-1,18-dioate (de-AODD) a ainsi été obtenu avec un rendement de 86%, le protocole de synthèse et les caractérisations sont présentées en Annexe II AII.1.2.2.



diéthyl octadéc-9-ène-1,18-dioate
(de-AODD)



2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine
(BHMP)

Figure II- 25 : Monomères pour la synthèse du prépolymère B

III.2. Optimisation de la synthèse

III.2.1. Conditions initiales

La synthèse du prépolymère B a tout d'abord été effectuée dans les mêmes conditions que celles établies pour le prépolymère A, à savoir un chauffage de 90 à 180°C avec une rampe de température de 30°C/h puis la mise sous vide à 50 mbar pendant 1h puis à 10⁻² mbar pendant 1h. Les spectres IRTF des monomères de départ et du produit obtenu sont présentés Figure II-26. Le milieu réactionnel ne montre pas l'apparition d'une nouvelle bande d'élongation de la fonction C=O d'un ester ; son spectre se superpose parfaitement à celui du dm-AODD, et aucune trace de BHMP n'est détectée. Malheureusement, aucune réaction ne semble donc s'être produite entre le BHMP et le de-AODD avec l'isopropoxyde de titane comme catalyseur.

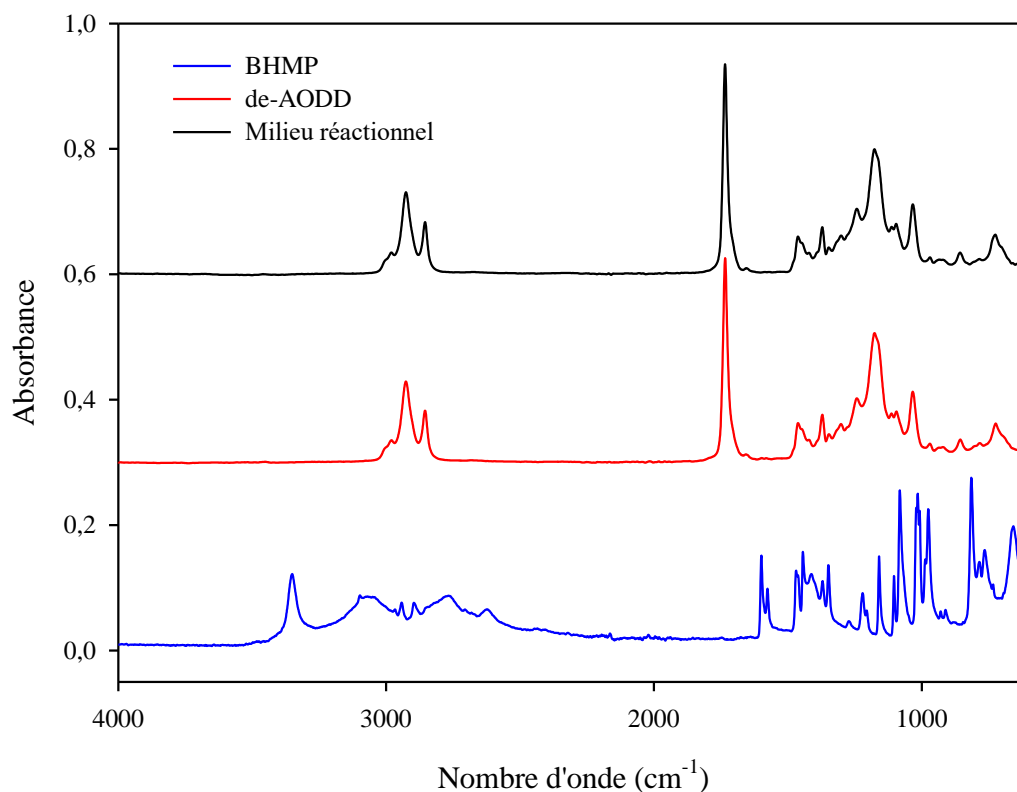


Figure II- 26 : Spectres IRTF des monomères et du milieu réactionnel final

D'après la littérature, la pyridine est un ligand très souvent utilisé pour l'élaboration de complexes métalliques ⁴⁶ (Figure II- 27). En effet, l'atome d'azote de cet hétérocycle possède un doublet non liant d'électrons qui lui donne la capacité de former des complexes avec un grand nombre d'éléments de transition. De plus, la présence des électrons π délocalisés au niveau du cycle pyridine favorise des interactions entre les orbitales π de la pyridine et les orbitales d du métal.

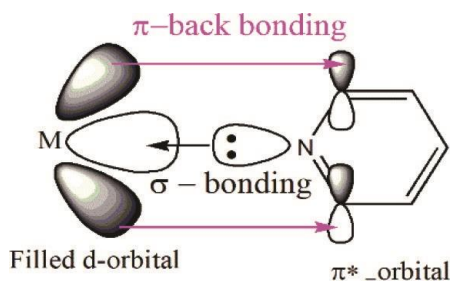


Figure II- 27 : Complexe entre un métal et la pyridine ⁴⁶

L'absence de réaction entre le BHMP et le dm-AODD pourrait donc s'expliquer par ce phénomène de complexation ⁴⁷, probablement favorisé par l'espace disponible entre l'azote et le titane dans le cas du diol comparé au dérivé diester du PDA, plus encombré stériquement par les fonctions ester. En effet, de nombreuses équipes travaillant sur l'élaboration de complexes à base de dérivés de pyridine (acide ou alcool) ^{48,49} ont démontré que des complexes avec des dérivés de pyridine diol étaient plus favorables.

De ce fait, deux hypothèses ont été émises afin d'expliquer l'absence à la fois de réaction et de BHMP dans le milieu réactionnel en fin de synthèse : le catalyseur métallique n'est pas adapté à ce nouveau système, et/ou le BHMP est instable thermiquement et se décompose avant de réagir. L'optimisation de la synthèse du prépolymère B a donc été orientée sur l'effet du catalyseur et de la température de réaction. L'ultime étape de mise sous pression réduite, indispensable pour augmenter les masses molaires, a également été étudiée.

III.2.2. Catalyseur

Outre les catalyseurs classiques de transestérification tels que les acides forts ^{50,51} et les bases fortes (comme les alkoxydes de métaux ⁵²⁻⁵⁵ dont des alkoxydes de titane ⁵⁶), des catalyseurs organiques non métalliques existent, comme le 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] déc-5-ène (TBD), qui est connu pour son efficacité dans les réactions de transestérification ⁵⁷⁻⁵⁹.

Le mécanisme de l'attaque nucléophile impliquant le TBD lors de la transestérification est spécifié Figure II- 28. Ainsi, un intermédiaire à 6 centres est formé par les deux atomes d'azote du TBD et l'ester (a) impliqué dans la réaction. Un produit intermédiaire de TBD sous forme amide est généré par le transfert de proton tout en libérant un alcool. L'incorporation d'un autre alcool permet l'attaque formant ainsi l'ester final (b) par transestérification ⁶⁰.

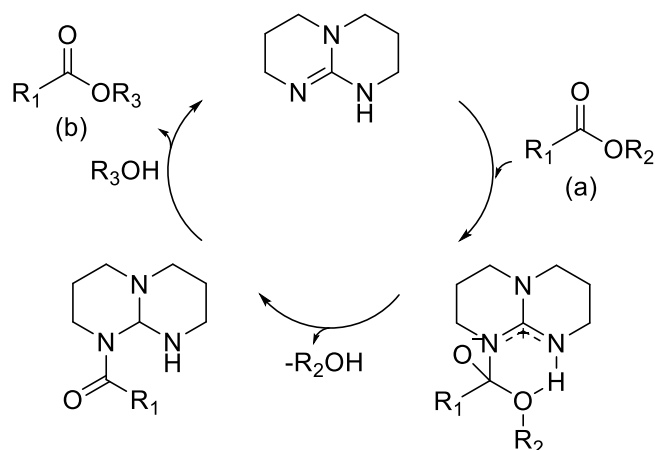


Figure II- 28 : Mécanisme catalytique de transestérification avec le TBD

De ce fait, le TBD semble être un catalyseur prometteur pour la synthèse du prépolymère par transestérification. C'est donc sur lui que s'est porté notre choix dans la suite de ces travaux.

III.2.3. Température de réaction

L'objectif de l'étude de la température de réaction est double :

- le cahier des charges présenté au début de ce Chapitre stipule la volonté de ne pas utiliser de solvant pour la synthèse du prépolymère ; il est donc nécessaire de se placer à une température supérieure aux températures de fusion des monomères ;
- l'absence de BHMP dans le produit final en présence de $Ti(O-i-Pr)_4$ suggère son instabilité thermique : la température de réaction ne doit donc pas être trop élevée.

Les analyses DSC (Figure II- 29) montrent que le diester insaturé fond à environ $-12^{\circ}C$, alors que le diol aromatique présente une température de fusion de $115^{\circ}C$. On peut donc raisonnablement estimer qu'au-dessus $125^{\circ}C$, le BHMP est entièrement fondu. De plus, le catalyseur choisi, le TBD, présente une température de fusion entre 125 et $130^{\circ}C$ ⁶¹. Ainsi, nous devons chauffer le système réactionnel à une température d'au moins $130^{\circ}C$.

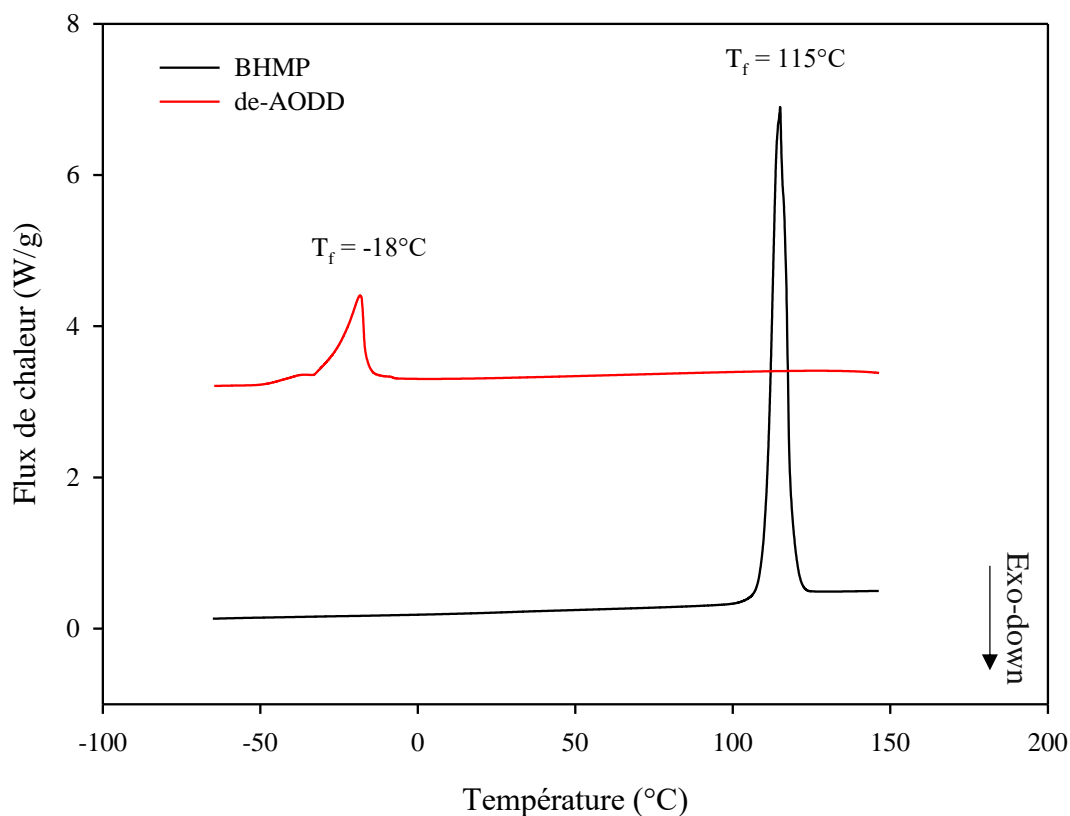


Figure II- 29 : Thermogrammes DSC du BHMP et du de-AODD

La stabilité thermique a ensuite été étudiée par TGA (Figure II- 30). Les comportements des monomères de-AODD et BHMP sont sensiblement voisins : ils se dégradent tous les deux en une seule étape, avec une $T_{d\ 5\%}$ proche de 180°C pour le de-AODD et de 150°C pour le BHMP, et des températures de fin de dégradation à 260°C et 230°C respectivement. La température de 180°C utilisée pour l'étape de transestérification est donc trop élevée par rapport à la $T_{d\ 5\%}$ du BHMP. Il semble donc beaucoup plus raisonnable de limiter la température de chauffage du milieu réactionnel à 130°C . Néanmoins, étant donné que le BHMP semble commencer à se dégrader dès 130°C , une étude isotherme a été réalisée.

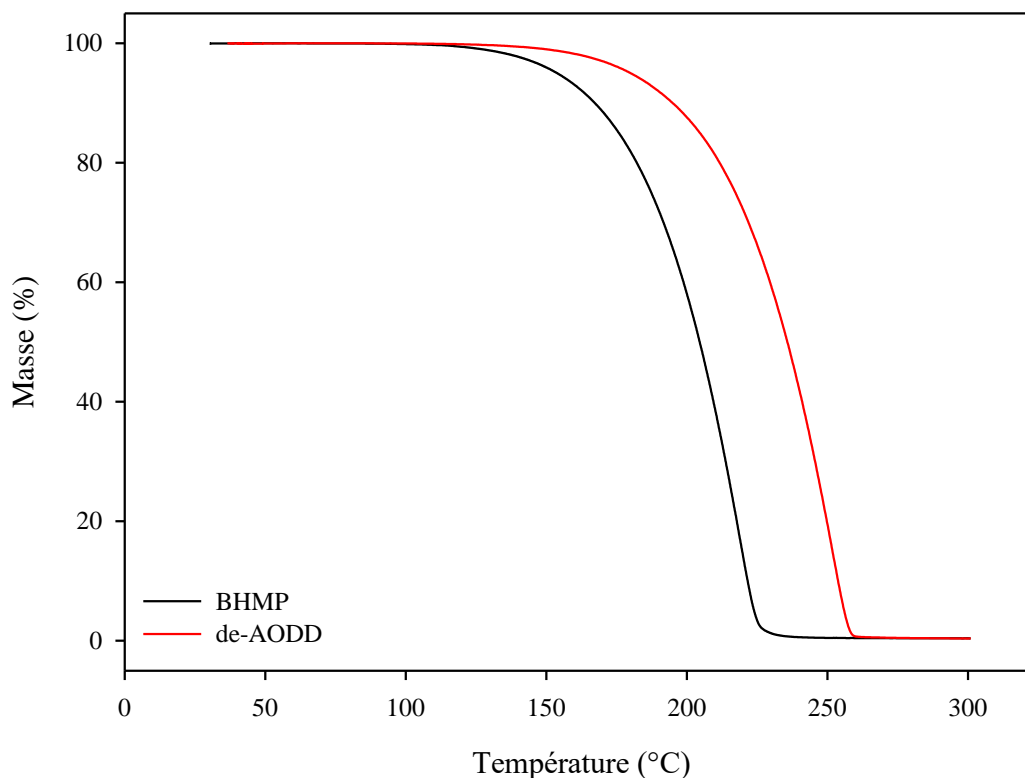


Figure II- 30 : Courbes de dégradation du BHMP et du de-AODD obtenues par TGA

La stabilité thermique du BHMP en isotherme à 130°C (Figure II- 31) révèle que, dès le début de l'isotherme, la perte de masse est immédiate avec une vitesse, une fois la température effectivement stabilisée à 130°C, d'environ 0,66% / min. Ainsi, après une heure d'isotherme, une diminution d'environ 40% en masse du BHMP est observée.

Pour la suite de ces travaux, nous avons donc décidé de travailler à 130°C, en système fermé, et d'introduire un excès double du monomère BHMP par rapport au de-AODD afin de compenser sa disparition partielle du milieu réactionnel au cours de la synthèse.

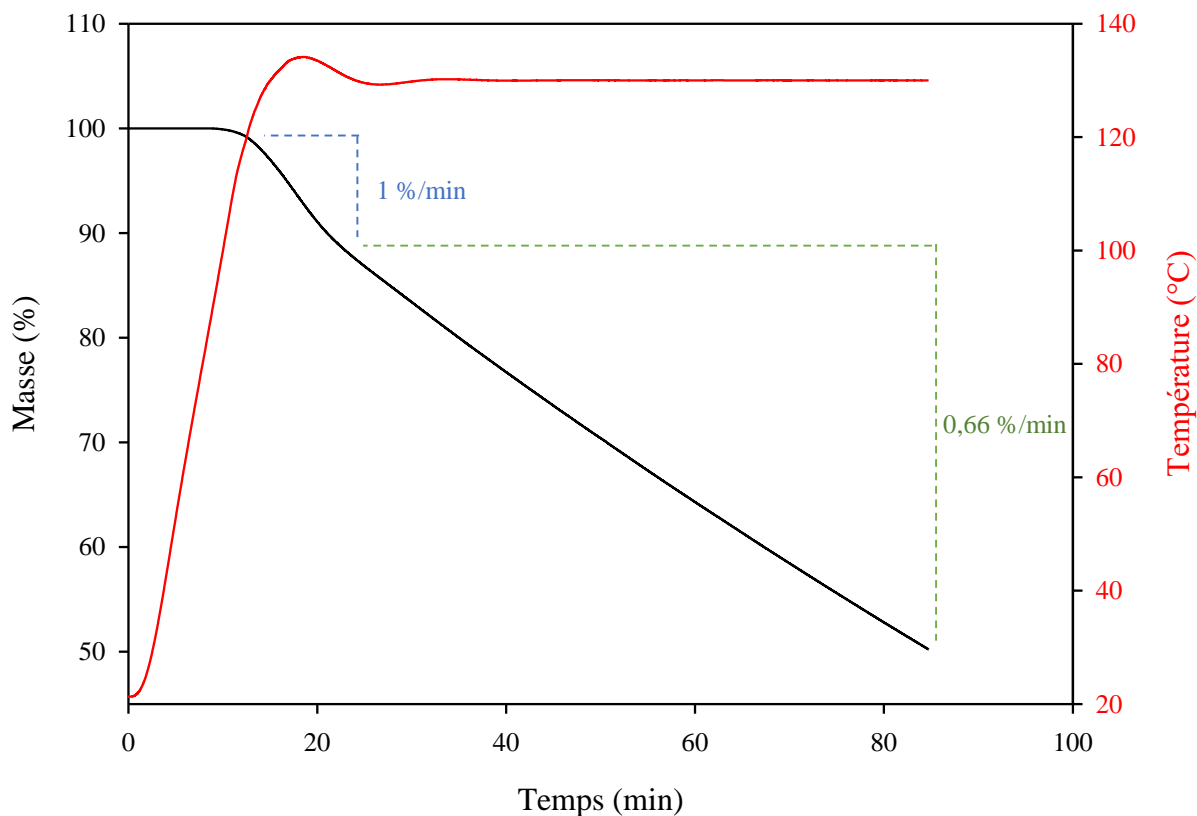


Figure II- 31 : Thermogrammes TGA du BHMP en isotherme à 130°C

III.2.4. Temps sous pression réduite

Afin de déplacer l'équilibre de transestérification et d'augmenter les masses molaires, l'alcool obtenu en produit secondaire doit être éliminé. Dans notre cas, l'éthanol issu de la réaction est retiré en mettant le système sous pression réduite en fin de réaction.

Afin d'évaluer le temps nécessaire de tirage sous vide, nous avons réalisé un suivi cinétique de l'évolution de la masse molaire par SEC pendant 23 heures. Des échantillons ont été prélevés tout au long de l'étape sous vide puis analysés en présence d'un étalon interne, le PMMA de masse molaire $\overline{M}_n = 30\,000$ g/mol (temps de rétention $t_r = 750$ s), afin de normaliser les chromatogrammes en concentration. La Figure II- 32 montre que, dès la mise sous vide, la masse molaire moyenne en nombre du polymère augmente et les signaux correspondant aux dimères, trimères, etc... diminuent en intensité. Au final, le temps sous pression réduite a été fixé à 19h, temps à partir duquel les masses n'évoluent plus.

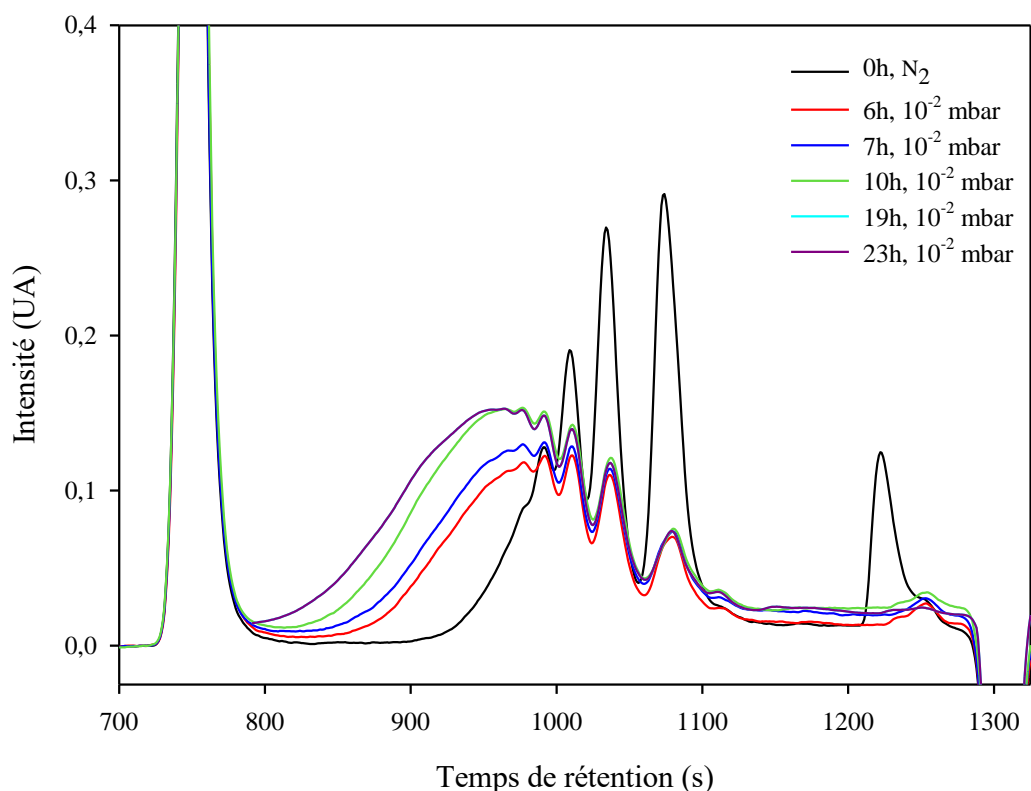


Figure II- 32 : Chromatogrammes SEC de la cinétique de polymérisation du prépolymère B

III.2.5. Conditions de réaction optimisées

Après optimisation des différents paramètres, le protocole opératoire mis en place pour la synthèse du prépolymère B est le suivant :

Deux équivalents de BHMP et un équivalent de de-AODD sont introduits dans un ballon tricol de 150 mL équipé d'une agitation mécanique. Le système est purgé 10 min sous balayage d'azote puis 0,1 équivalent de TBD est ajouté. Le mélange est chauffé à 130°C, sous ballon d'azote, et maintenu à température pendant 15h. Puis, le milieu réactionnel est placé sous pression réduite proche de 10^{-2} mbar pendant 19h.

Finalement, un produit, noté « prépolymère B », est obtenu sous la forme d'un liquide visqueux marron (Figure II- 33).



Figure II- 33 : Photo du prépolymère B

III.3. Caractérisation du prépolymère B

III.3.1. Structure

L'analyse IRTF (Figure II- 34) du prépolymère obtenu montre la présence d'une bande à 1736 cm^{-1} , différente de la bande de la liaison C=O de la fonction ester du de-AODD de départ qui se trouve à 1741 cm^{-1} ; elle correspondrait donc à la vibration d'élongation de la liaison C=O de l'ester formé. De plus, la présence de la bande à 3002 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison C-H ainsi que la bande de déformation de la liaison C=C à 726 cm^{-1} confirment la présence des insaturations *cis* (Z).

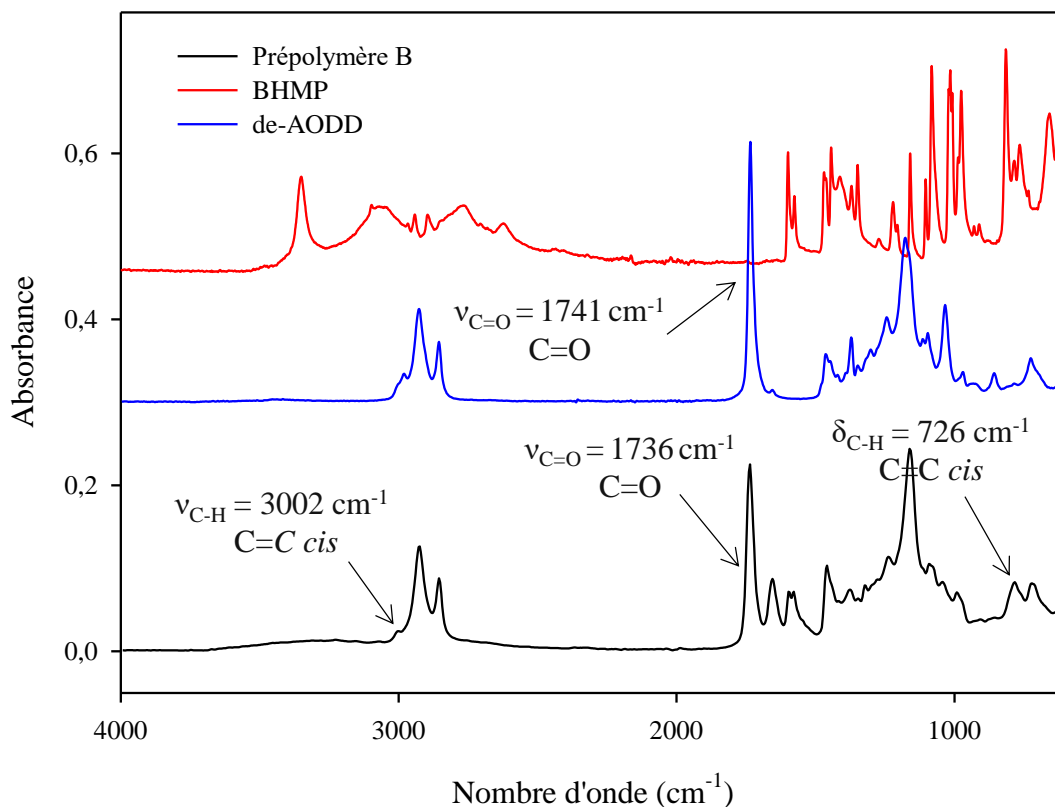


Figure II- 34 : Spectres IRTF des monomères de départ et du prépolymère B

Le prépolymère a ensuite été analysé par SEC (Figure II- 35). Une \overline{M}_n de 2 600 g/mol par équivalent PMMA a été mesurée. Le prépolymère obtenu présente par ailleurs une dispersité élevée ($\mathfrak{D} = 3,7$) et des quantités importantes de dimères, trimères, etc...

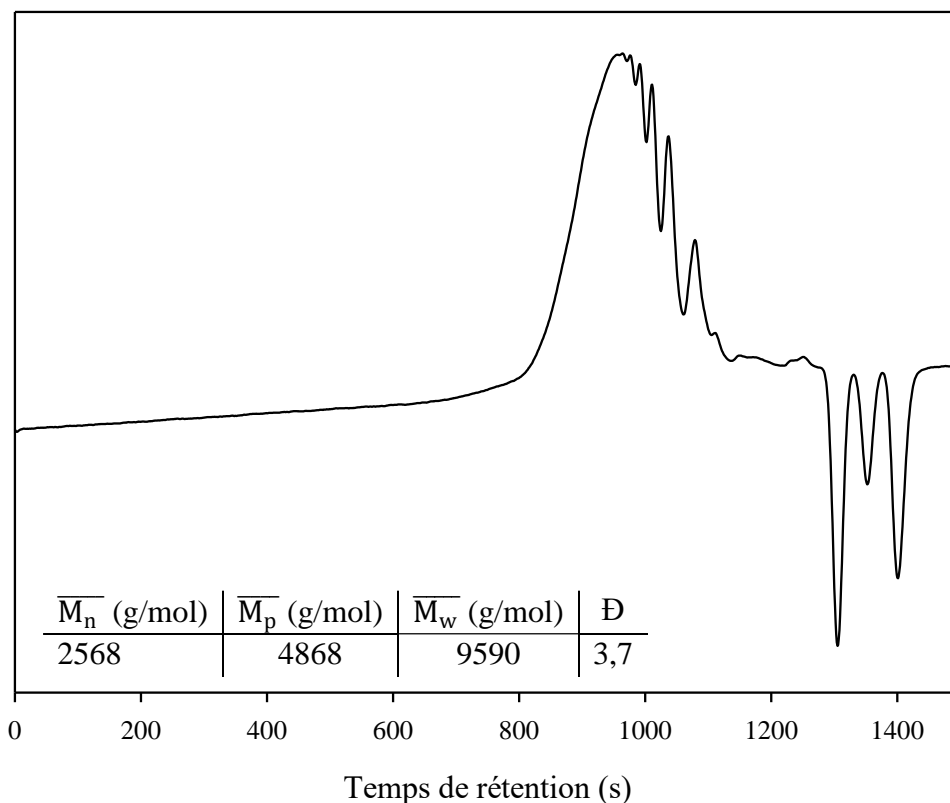


Figure II- 35 : Chromatogramme SEC du prépolymère B

Le prépolymère B a enfin été analysé par RMN ^1H (Figure II- 36). Les spectres, complexes avec un certain nombre de petits massifs, montrent bien l'obtention du prépolymère polyester attendu. En effet, le signal marqué en orange, présent seulement dans le produit final, est caractéristique des protons CH_2 en α de la nouvelle liaison ester formée. De plus, le spectre avec intégrations valide bien la structure du prépolymère, notamment les signaux des protons a et d , présents uniquement dans le motif de répétition et intégrant pour le même nombre de protons.

La présence des protons *i* et *j* laisse penser que le polymère présente des terminaisons ester. De plus, la présence des protons *a'* et *a''* (mais également *b'* et *c'* qui sont difficilement distinguables car leurs signaux sont superposés à ceux des protons *b* et *c* du motif de répétition) permet d'émettre l'hypothèse de terminaisons alcool. Les intégrations des signaux *a'* et *i* étant proches, nous ferons l'hypothèse d'une terminaison ester et d'une terminaison alcool.

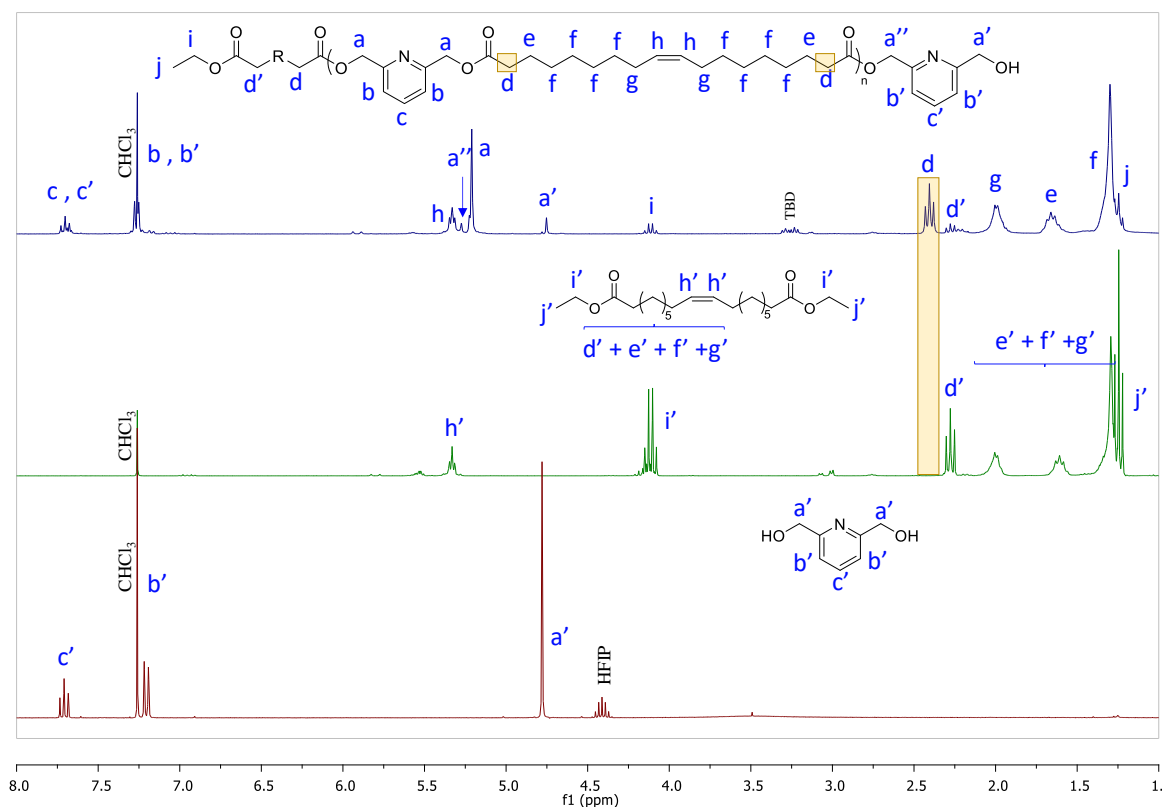
Le nombre de motifs de répétition peut alors, par exemple, être déterminé en considérant les signaux correspondants à *i* (2H, intégration = 2) et à *a* (4nH, intégration = 12,16) :

$$\frac{I_a}{I_i} = \frac{4n}{2} = \frac{12,16}{2}$$

Ainsi, le prépolymère possède 3 motifs de répétition, ce qui correspond, en considérant une terminaison alcool et une extrémité ester, à une masse molaire moyenne de :

$$\overline{M}_n = 415 \times 3 + 323 + 138 = 1\,706 \text{ g/mol}$$

a)



b)

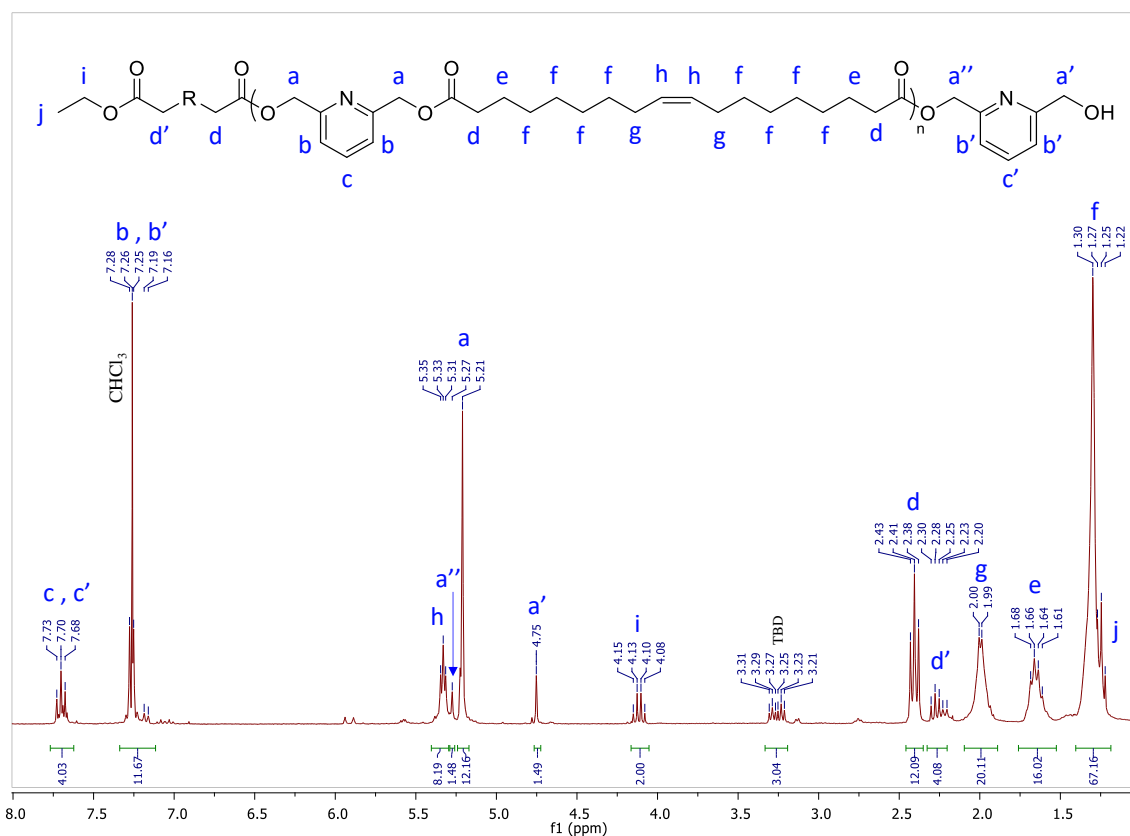


Figure II- 36 : Spectres RMN ^1H du prépolymère B

a) Spectres des monomères de synthèse ainsi que du prépolymère, b) Spectre du prépolymère

L'analyse RMN ^1H a donc permis de confirmer la structure du motif de répétition et de montrer la présence d'extrémités ester et alcool.

A noter que pour confirmer ces résultats, plusieurs analyses MALDI-TOF ont été effectuées, en faisant varier le type de dépôt ainsi que la matrice. Aucune de ces analyses n'a cependant été exploitable.

III.3.2. Propriétés thermiques

La TGA du prépolymère B montre une T_d 5% à 265°C et une dégradation totale vers 750°C (Figure II- 37).

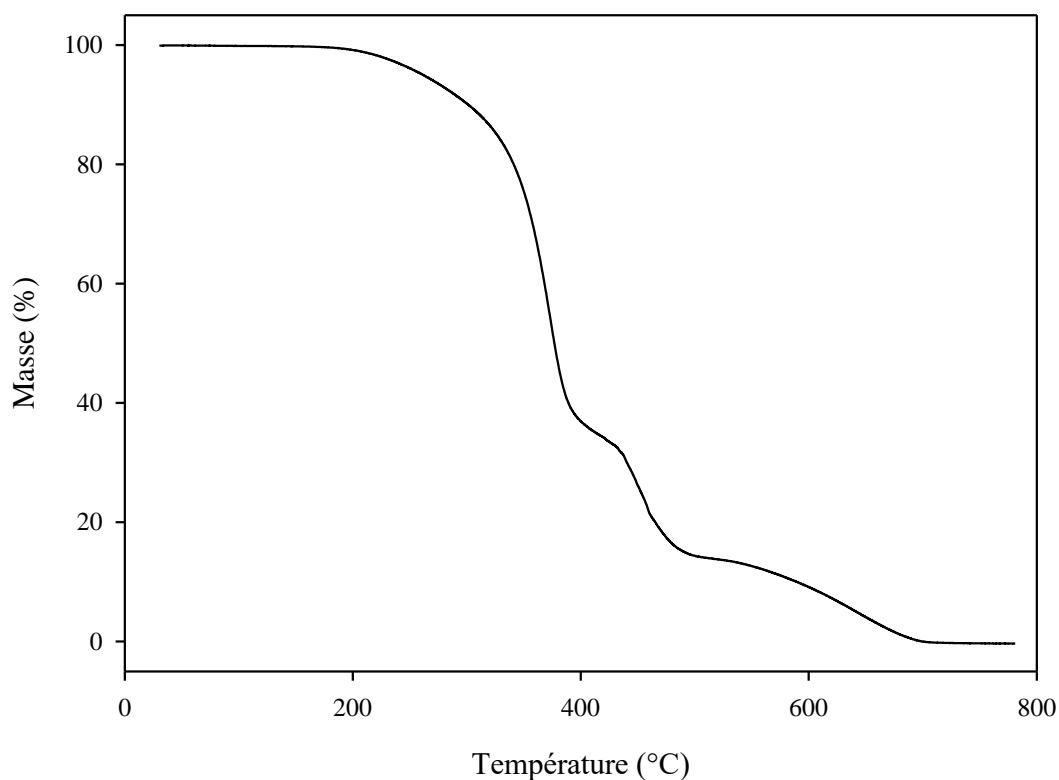


Figure II- 37 : Courbe de dégradation du prépolymère B obtenue par TGA

L'analyse DSC (Figure II- 38) montre que le prépolymère B présente une T_g très basse à -58°C , suivie d'une cristallisation froide ($T_{cc} = -25^\circ\text{C}$) et d'une fusion ($T_f = 9^\circ\text{C}$). Le prépolymère B est donc semi-cristallin (certainement en raison des longues chaînes carbonées fournies par le diacide et des interactions π - π entre les cycles aromatiques de la pyridine ⁶²), mais liquide à température ambiante.

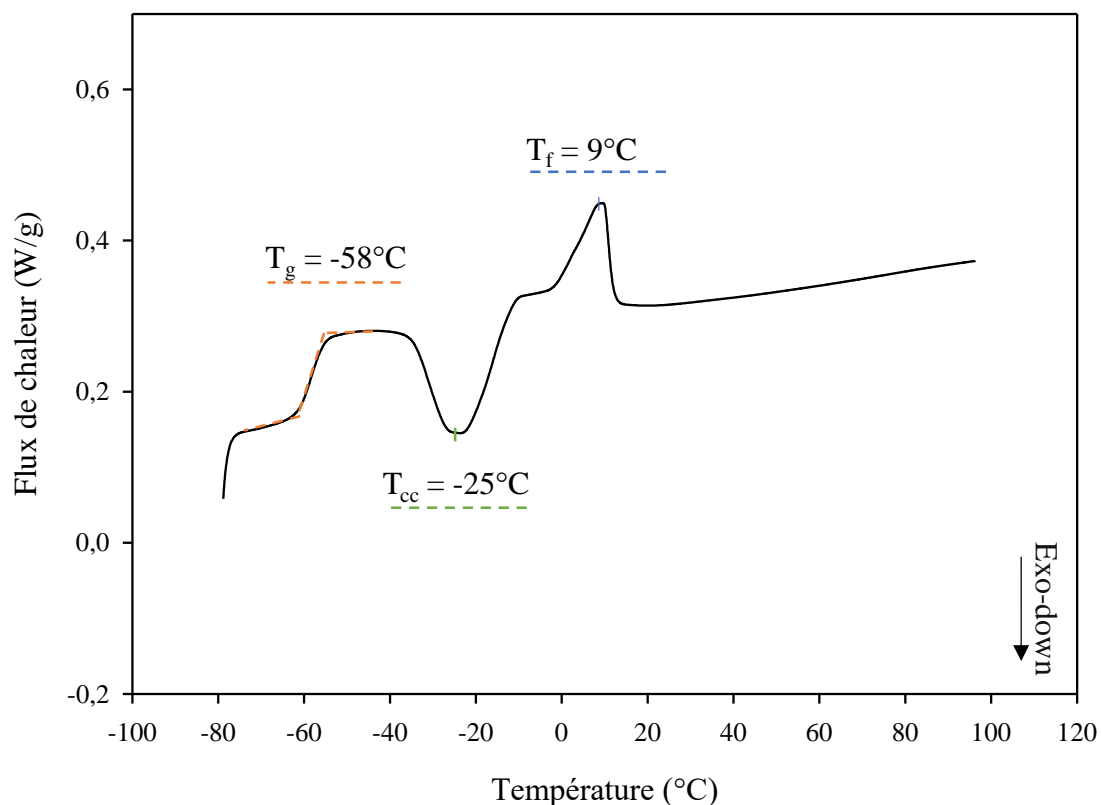


Figure II- 38 : Thermogramme DSC du prépolymère B

III.3.3. Propriétés rhéologiques

L'analyse rhéologique plan-plan en écoulement du prépolymère B (Figure II- 39) a permis de mesurer sa viscosité, qui est plutôt élevée à température ambiante ($\eta = 9 \text{ Pa.s}$ à 25°C) mais permet au produit d'être manipulable. A titre de comparaison, cette viscosité est semblable à celle du miel ($\eta = 10 \text{ Pa.s}$ à 25°C). Par ailleurs, la viscosité du polymère diminue drastiquement quand la température augmente et se stabilise à partir d'environ 100°C à $0,28 \text{ Pa.s}$.

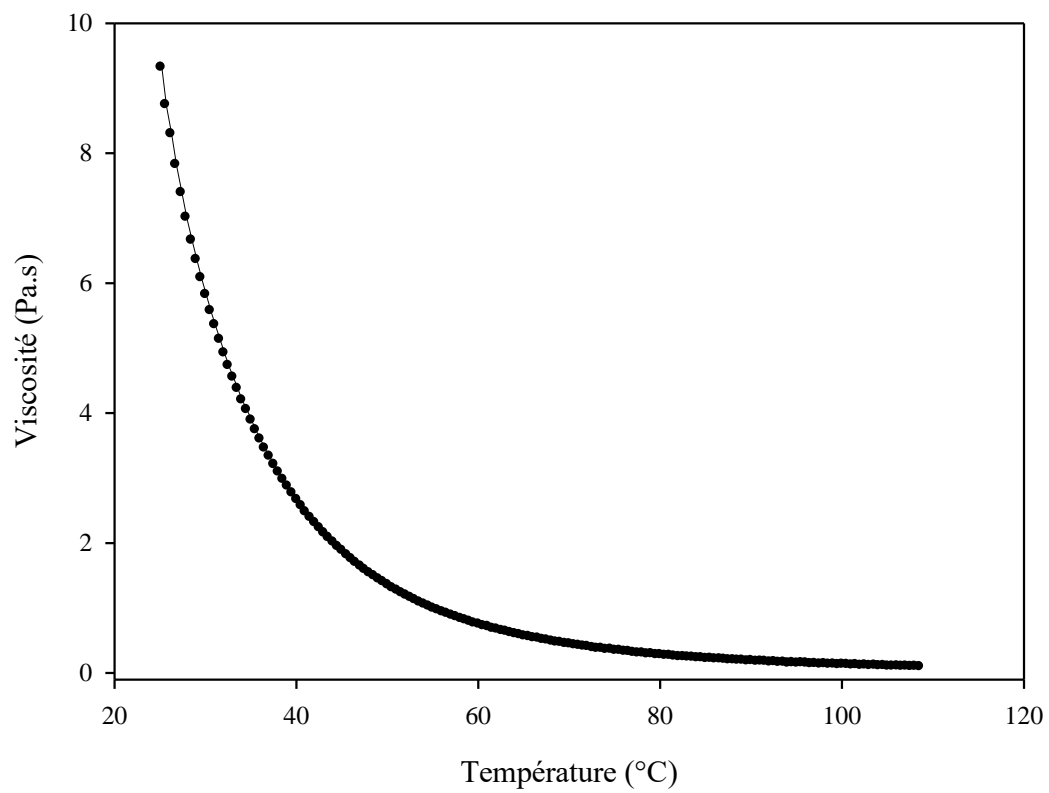


Figure II- 39 : Viscosité, en écoulement, du prépolymère B en fonction de la température

Conclusion

L'objectif premier de ces travaux de thèse était de synthétiser un polyester insaturé répondant à un cahier des charges bien défini : une synthèse respectueuse de l'environnement mettant en jeu des monomères biosourcés, la présence d'une structure semi-aromatique pour l'obtention de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, mais également d'insaturations réactives pour la partie réticulation sous UV, et un polymère liquide à température ambiante afin d'éviter tout ajout de solvant lors de son utilisation dans le cas de revêtements.

Deux stratégies basées sur l'utilisation d'un monomère aromatique biosourcé peu utilisé dans la littérature pour la synthèse de polyesters, l'acide dipicolinique (PDA), ont été développées. La première a permis de synthétiser un polyester insaturé en utilisant un diol aliphatique insaturé à courte chaîne carbonée, le butènediol (BD). Le polymère s'est révélé être amorphe et à l'état vitreux à température ambiante, ne répondant donc pas en tout point au cahier des charges fixé. De ce fait, une deuxième stratégie de synthèse a été mise en œuvre. Elle a consisté à faire réagir un diester de diacide gras insaturé (AODD), issu d'huiles végétales, avec le dérivé diol du PDA (BHMP). La présence de longues séquences carbonées flexibles apportées par le diester insaturé a permis d'obtenir un prépolymère liquide ($T_g = -58^\circ\text{C}$, $T_{cc} = 35^\circ\text{C}$ et $T_f = 2^\circ\text{C}$) à température ambiante, présentant une masse molaire $\overline{M}_n = 1\,700\text{ g/mol}$ (3 motifs de répétition avec une terminaison alcool et une extrémité ester) et une viscosité $\eta = 13\text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 25°C .

Ce prépolymère B répondant en tout point au cahier des charges, il sera donc utilisé dans la suite de ce travail pour l'élaboration de revêtements par photoréticulation en présence d'une molécule photosensible : la 7-mercapto-4-méthylcoumarine (MMC). Le détail de l'optimisation de la photoréticulation en vue d'obtenir un matériau fait l'objet du Chapitre suivant.

Références bibliographiques

1. Z. Mycroft, M. Gomis, P. Mines, P. Law, & T. D. H. Bugg, Biocatalytic conversion of lignin to aromatic dicarboxylic acids in *Rhodococcus jostii* RHA1 by re-routing aromatic degradation pathways. *Green Chem.* **17**, 4974–4979 (2015).
2. R. Goodacre, R. Shann, R. Gilbert, E. Timmins, A. McGovern, Detection of the Dipicolinic Acid Biomarker in *Bacillus* Spores Using Curie-Point Pyrolysis Mass Spectrometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Anal. Chem.* **72**, 119–127 (2000).
3. N. Watanabe, M. Hattori, E. Yokoyama, S. Isomura, M. Ujita, & A. Hara, Entomogenous fungi that produce 2,6-pyridine dicarboxylic acid (dipicolinic acid). *J. Biosci. Bioeng.* **102**, 365–368 (2006).
4. X. Lui, « New Bio-based Polyesters Useful in Food Packaging: Synthesis, Thermal, Mechanical and Transport Properties », Thèse, (2021) <https://theses.hal.science/tel-03510205>
5. S. K. Banerji, & T. P. Regmi, Biodegradation of the chelator 2,6-pyridine dicarboxylic acid (PDA) used for soil metal extraction. *Waste Manage.* **18**, 331–338 (1998).
6. E. De Jong, M. A. Dam, L. Sipos, & G. J. M. Gruter, Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters. *ACS Symposium Series* vol. 1105 1–13 (American Chemical Society, (2012).
7. M. Mateescu, I. Nuss, A. Southan, H. Messenger, S. V. Wegner, J. Kupka, M. Bach, G. Tovar, H. Boehm, & S. Laschat, Synthesis of Pyridine Acrylates and Acrylamides and Their Corresponding Pyridinium Ions as Versatile Cross-Linkers for Tunable Hydrogels. *New York* (2014).
8. S. Bhuvana, M. Madhumathi, & M. Sarojadevi, Synthesis and Characterization of processable heat resistant poly (amide-imides) for high temperature applications. *Polym. Bull.* **57**, 61–72 (2006).
9. C. P. Roupakias, G. Z. Papageorgiou, & G. P. Karayannidis, Synthesis and Thermal Behavior of Polyesters Derived from 1,3-Propanediol and Various Aromatic Dicarboxylic Acids. *J. Macromol. Sci., Part A* **40**, 791–805 (2003).

10. M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, M. F. C. Guedes Da Silva, & A. J. L. Pombeiro, Self-Assembled Two-Dimensional Water-Soluble Dipicolinate Cu/Na Coordination Polymer: Structural Features and Catalytic Activity for the Mild Peroxidative Oxidation of Cycloalkanes in Acid-Free Medium. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3423–3427 (2008).
11. H. N. Isfahani, & K. Faghihi, New thermally stable polyesters based on 2,5-pyridinedicarbonyl dichloride and aromatic diols: Synthesis and characterization. *Chin. Chem. Lett.* **20**, 885–888 (2009).
12. S. Saleh, B. Sweileh, S. O. Taha, R. Mahmoud, & M. O. Taha, Preparation of Polyester-Based Metal-Cross Linked, *Molecules* **16**, 933–950 (2011).
13. A. Pellis, S. Weinberger, M. Gigli, G. Guebitz, & T. J. Farmer, Enzymatic synthesis of lignin derivable pyridine based polyesters for the substitution of petroleum derived plastics. *Nat Commun* **10**, 1762 (2019).
14. X. Liu, N. Desilles, B. Jiang, C. Chappey, & L. Lebrun, High barrier semi-crystalline polyesters involving nature occurring pyridine structure towards sustainable food packaging. *Polymer* **247**, 124790 (2022).
15. X. Liu, N. Desilles, B. Jiang, C. Chappey, & L. Lebrun, High barrier semi-crystalline polyesters involving nature occurring pyridine structure towards sustainable food packaging. *Polymer* **247**, 124790 (2022).
16. 2,4-Pyridinedicarboxylic acid $\geq 98.0\%$ | 499-80-9.
<https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/sigma/04473> (site consulté le 10/08/2023)
17. 2,5-Pyridinedicarboxylic acid 98% | 100-26-5.
<https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/p63603> (site consulté le 10/08/2023)
18. Acide 2,6-pyridinedicarboxylique 99% | Sigma-Aldrich.
<https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/p63808> (site consulté le 10/08/2023)
19. M. Kunitski, N. Eicke, J. Huber, S. Zeller, J. Voigtsberg, N. Schlott, K. Henrichs, F. Trinter, L. Schmidt, A. Kalinin, M. Schoffler, T. Jahnke, M. Lein, & R. Dorner, Double-slit photoelectron interference in strong-field ionization of the neon dimer. *Nat Commun* **10**, 1 (2019).

20. A. N. Nackos, T. V. Trunong, T. C. Pulsipher, J. A. Kimball, H. D. Tolley, R. A. Robinson, C. H. Bartholomew, & M. L. Lee, One-step conversion of dipicolinic acid to its dimethyl ester using monomethyl sulfate salts for GC-MS detection of bacterial endospores. *Anal. Methods* **3**, 245–258 (2011).
21. A. Kundu, S. Saikia, M. Majumder, O. Sengupta, B. Bhattacharya, G. C. De, & S. Ghosh, New Set of Multicomponent Crystals as Efficient Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates. *ACS Omega* **4**, 5221–5232 (2019).
22. S. Winter, W. Seichter, & E. Weber, Syntheses and crystal structures of cobalt and nickel complexes of 2,6-bis(hydroxymethyl)pyridine. *J. Coord. Chem.* **57**, 997–1014 (2004).
23. R. Hovland, C. Gløgaard, A. J. Aasen, & J. Klaveness, Preparation and in vitro evaluation of a novel amphiphilic GdPCTA- [12] derivative; a micellar MRI contrast agent. *Org. Biomol. Chem.* **1**, 644–647 (2003).
24. E. Khan, Pyridine Derivatives as Biologically Active Precursors; Organics and Selected Coordination Complexes. *ChemistrySelect* **6**, 3041–3064 (2021).
25. A. Pellis, S. Weinberger, M. Gigli, G. M. Guebitz, & T. J. Farmer, Enzymatic synthesis of biobased polyesters utilizing aromatic diols as the rigid component. *Eur. Polym. J.* **130**, 109680 (2020).
26. Z. He, P. J. Chaimungkalanont, D. C. Craig, & S. B. Colbran, Copper (II) complexes of 6-hydroxymethyl-substituted tris (2-pyridylmethyl) amine ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1419–1429 (2000)
27. A. J. Wessel, J. W. Schultz, F. Tang, H. Duan, & L. M. Mirica, Improved synthesis of symmetrically & asymmetrically N-substituted pyridinophane derivatives. *Org. Biomol. Chem.* **15**, 9923–9931 (2017).
28. C. J. Clarke, L. Bui-Le, J. P. Hallett, & P. Licence, Thermally-Stable Imidazolium Dicationic Ionic Liquids with Pyridine Functional Groups. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8**, 8762–8772 (2020).

29. R. F. Nystrom, & W. G. Brown, Reduction of Organic Compounds by Lithium Aluminum Hydride. I. Aldehydes, Ketones, Esters, Acid Chlorides and Acid Anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1197–1199 (1947).
30. F. Batt, & F. Bache, Towards the Synthesis of the 4,19-Diol Derivative of (-) - Mycothiazole : Synthesis of Potential Key Intermediate. *European. J. Organic. Chem.* **30**, 6039-6055 (2011).
31. E. L. Van. Rozendaal, « *Some approaches to the synthesis of taxol and its derivatives : Total synthesis based on a lhasa analysis and semi-synthesis starting from taxine B* » Thèse, (1994).
32. G. E. Benedict, & R. R. Russell, Action of Lithium Aluminum Hydride on Acetylenic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5444–5445 (1951).33. Brown, M. S. & Rapoport, H. The Reduction of Esters with Sodium Borohydride ¹. *J. Org. Chem.* **28**, 3261–3263 (1963).
34. M. S. Brown, & H. Rapoport, The Reduction of Esters with Sodium Borohydride ¹. *J. Org. Chem.* **28**, 3261–3263 (1963).
35. L. Pehlivan, « Nouveaux systèmes réducteurs utilisant des hydrosiloxanes comme substitués des hydrures de bore et d'aluminium : Application à la réduction de fonctions azotées et oxygénées », Thèse, 2012
36. K. Soai, & A. Ookawa, Mixed solvents containing methanol as useful reaction media for unique chemoselective reductions within lithium borohydride. *J. Org. Chem.* **51**, 4000–4005 (1986).
37. F. J. Bröcker, G. Kaibel, R. Pinkos, & J. Wulff-Döring Process for preparing 1,4-butanediol by catalytic hydrogenation of 1,4-butinediol. (1997).
38. S. S. Kale, R. V. Chaudhari, & Ramachandran, P. A., Butynediol synthesis. A kinetic study. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 309–315 (1981).
39. A. Gandini, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. F. Sousa, & M. Gomes, The furan counterpart of poly (ethylene terephthalate) : An alternative material based on renewable resources. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **47**, 295–298 (2009).

40. T., Matsuo, M., Kamikawa, T. Kondo, & N. Maeda, Polyester production process and apparatus (2014)
41. M. Jiang, Q. Liu, Q. Zhang, C. Ye, & G. Zhou, A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **50**, 1026–1036 (2012).
42. Synthesis and characterization of bio-based furanic polyesters | SpringerLink. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-013-0340-0>. (site consulté le 10/08/2023)
43. G. J. M. Gruter, L. Sipos, & M. A. Dam, Accelerating Research into Bio-Based FDCA-Polyesters by Using Small Scale Parallel Film Reactors. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **15**, 180–188.
44. H. Ngo, K. Jones, & T. Foglia, Metathesis of unsaturated fatty acids: Synthesis of long-chain unsaturated- α,β -dicarboxylic acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **83**, 629–634 (2006).
45. M. Rejaibi, « Elaboration de nouveaux revêtements poudres UV de type polyamide à base de monomères d'origine végétale », Thèse, (2014).
46. F. J. Lai, T. Huang, Y. L. Chang, H. Y. Chang, W. Y. Lu, S. Ding, G. Y. Chen, C. C. Chiu, K. H. Wu, Titanium complexes bearing 2,6-Bis(o-hydroxyalkyl) pyridine ligands in the ring-opening polymerization of L-Lactide and ϵ -caprolactone. *Polymer* **204**, 122860 (2020).
47. S. Pal, « Pyridine : A Useful Ligand in Transition Metal Complexes ». In *Pyridine*, édité par Pratima Parashar Pandey. InTech, (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.76986>.
48. A. M. Tatara, E. Watson, T. Satis, D. W. Schott, D. P. Kontoyiannis, P.S Engel, & A. C. Mikos, Synthesis and Characterization of Diol-Based Unsaturated Polyesters : Poly (diol fumarate) and Poly (diol fumarate- *co* -succinate). *Biomacromolecules* **18**, 1724–1735 (2017).
49. E. A. Kuchuk, B. N. Mankaev, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, G. S. Zaitseva, & S. S. Karlov, Titanium complexes based on pyridine containing dialcohols : Effect of a ligand. *Inorg. Chem. Commun.* **67**, 1–5 (2016).
50. C. E. Rehberg, W. A. Faucette, & C. H. Fisher, Preparation and Properties of Secondary and Branched-Chain Alkyl Acrylates. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1723–1724 (1944).

51. C. E. Rehberg, & C. H. Fisher, Preparation and Properties of the n-Alkyl Acrylates. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1203–1207 (1944).
52. R. W. Taft, M. S. Newman, & F. H. Verhoek, The Kinetics of the Base-catalyzed Methanolysis of Ortho, Meta and Para Substituted l-Menthyl Benzoates ^{1,2}. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4511–4519 (1950).
53. J. H. Billman, W. T. Smith, & J. L. Rendall, Anticonvulsants. V. ¹ Esters of γ -Diethylamino- α -phenylbutyric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2058–2059 (1947).
54. D. S. Wulfman, B. McGiboney, & B. W. Peace, Preparation and Use of t-Butyl Esters : Selective Transesterification (1972)
55. R. A. Rossi, & R. H. De Rossi, Preparation of benzoate esters of tertiary alcohols by transesterification. *J. Org. Chem.* **39**, 855–856 (1974).
56. D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, & M. Zuger Titanate-Mediated Transesterifications with Functionalized Substrates *Communication* 138-141 (1982)
57. U. Schuchardt, R. M. Vargas, & G. Gelbard, Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. *J. Mol. Catal. A Cheml.* **99**, 65–70 (1995).
58. R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, & J. L. Hedrick, Triazabicyclodecene: A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4556–4557 (2006).
59. X. Kuang, Q. Shi, Y. Zhou, Y. Zhao, T. Wang, & H. J. Qi, Dissolution of epoxy thermosets *via* mild alcoholysis: the mechanism and kinetics study. *RSC Adv.* **8**, 1493–1502 (2018).
60. X. Kuang, Q. Shi, Y. Zhou, Y. Zhao, T. Wang, & H. J. Qi, Dissolution of epoxy thermosets *via* mild alcoholysis: the mechanism and kinetics study. *RSC Adv.* **8**, 1493–1502 (2018).
61. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene.
<https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/345571> (site consulté le 13/08/2023)

62. B. K. Mishra, & N. Sathyamurthy π - π Interaction in Pyridine. *J. Am. Chem.* **109**, 6-8 (2005)

Chapitre III – Etude et
optimisation de la réaction de
réticulation sous rayonnement UV

Introduction

Le Chapitre II nous a permis de synthétiser une nouvelle structure de polyester biosourcé, insaturé, aromatique et liquide à température ambiante (prépolymère B). Ce nouveau Chapitre va être consacré à l'étude de la photoréticulation de ce prépolymère en vue d'élaborer des revêtements sans utilisation de COV (solvant et/ou diluant réactif).

Comme exposé dans le Chapitre I, la voie thiol-ène présente de nombreux avantages par rapport aux différents types de réactions photoamorcées. La réaction possible des fonctions thiol sur des insaturations éthyléniques, peu réactives par les voies classiques de photoréticulation, est en particulier la raison pour laquelle nous avons envisagé de l'utiliser dans la suite de ce travail. Ainsi, une molécule soufrée photosensible, la 7-mercapto-4-méthyl coumarine (MMC), a été choisie, celle-ci pouvant s'additionner sous UV sur les doubles liaisons éthyléniques du polyester par réaction thiol-ène. Cette molécule offre de plus l'avantage de dimériser sous UV, permettant ainsi d'envisager la réticulation du système simultanément à son greffage.

Ce Chapitre reviendra, dans une première partie, sur la coumarine et ses dérivés et présentera les travaux dans lesquels ceux-ci ont déjà été utilisés pour élaborer des revêtements. L'accent sera particulièrement mis sur la molécule soufrée choisie dans ce travail. Puis, dans une deuxième partie, des caractérisations préliminaires du prépolymère B et de la MMC seront présentées en vue de définir les méthodes de suivi des différentes étapes de la photoréticulation. Enfin, dans une troisième partie, l'étude et l'optimisation de cette réaction de réticulation sous rayonnement UV sera détaillée et discutée.

I. Une molécule photoactive : la 7-mercapto-4-méthyl coumarine (MMC)

I.1. Généralités

La molécule de 2H-1-benzopyran-2-one, ou autrement appelée *Coumarine*, a été pour la première fois décrite dans les années 1820 et reconnue comme un arôme de la fève de tonca^{1,2}. Depuis, plus de 1000 dérivés de coumarine ont été découverts et isolés à partir de 800 types de plantes différentes telles que le mélinot, l'herbe de bison ou le gaillet odorant³.

Ces dérivés sont également des métabolites secondaires de bactéries, de plantes ou de champignons ^{4,5} et peuvent être sous différentes formes avec une même structure de base (Figure III- 1) ² :

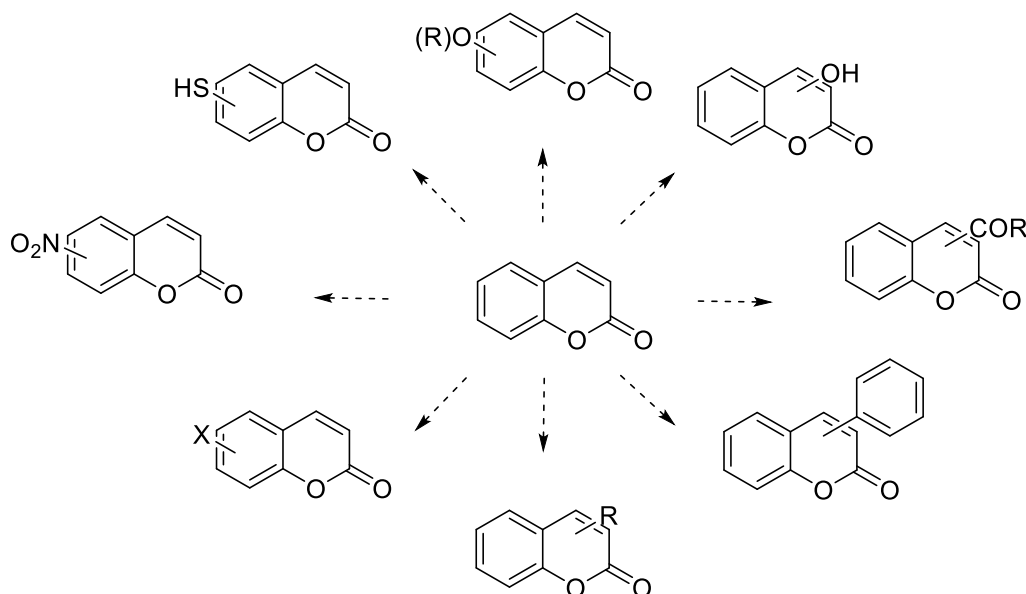


Figure III- 1 : Structures des différents dérivés de coumarine existants ²

La coumarine et ses dérivés appartiennent à la catégorie des lactones et sont utilisés dans différents domaines tels que les parfums ⁶ et les cosmétiques (pour leur odeur de cannelle) ⁷, la pharmacétique ⁸, et également la biologie étant donné qu'ils ont montré une excellente activité antimicrobienne, antibactérienne, antifongique et antivirale ^{4,9-11}. Certains dérivés de coumarine sont également utilisés dans le domaine médical pour traiter des troubles de la maladie d'Alzheimer ^{12,13} ou comme anti-cancéreux ¹²⁻¹⁴.

I.2. Photoréactivité

Outre leur utilisation pluridisciplinaire, les coumarines possèdent également un autre grand avantage : leur réactivité sous UV. C'est en 1902 que l'aspect photosensible de la coumarine a été découvert par Ciamician et Silber ¹⁵.

En effet, sous irradiation par des rayonnements UVA ($\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$), les dérivés de coumarine dimérisent par cycloaddition [2+2] pour former un cyclobutane ¹⁶ entre les insaturations de la coumarine (Figure III- 2). Cette réaction a été observée en solution ¹⁶ comme

à l'état solide ¹⁷. Par ailleurs, lorsque ces molécules photoactives sont irradiées par des UVC ($\lambda = 200 - 280 \text{ nm}$), il se produit un photoclivage du cyclobutane sur les dimères de coumarine, ce qui permet de régénérer les insaturations (Figure III- 2).

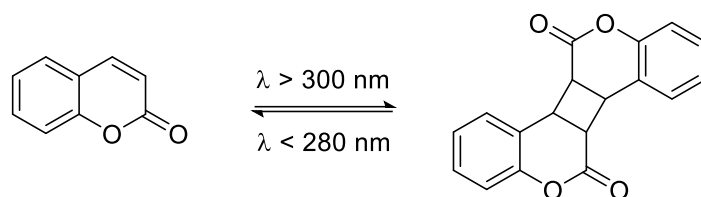


Figure III- 2 : Photodimérisation et photoclivage de la coumarine

Grâce à cette réversibilité sous rayonnement UV, la coumarine est très exploitée dans le domaine des matériaux pour leur apporter différentes propriétés telles que l'autoréparation ¹⁸⁻²⁰, la mémoire de forme ²¹, ou encore pour des dispositifs de libération contrôlée ²².

A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Defize *et al.* qui ont élaboré des polymères en étoile à base de poly(ϵ -caprolactone) avec la 7-hydroxypropyl-4-méthylcoumarine en extrémités de chaînes (Figure III- 3) ²¹. Le système a été photoréticulé par dimérisation de la coumarine sous irradiation à 365 nm tandis qu'une irradiation à 254 nm a permis de déréticuler le système par photoclivage, conférant ainsi au matériau des propriétés de mémoire de forme (Figure III- 4). Il est par ailleurs ressorti de cette étude que l'ajout d'un photoamorceur (la benzophénone) accélère considérablement la dimérisation de la coumarine (30 à 60 min de réaction contre 360 min en l'absence de photoamorceur).

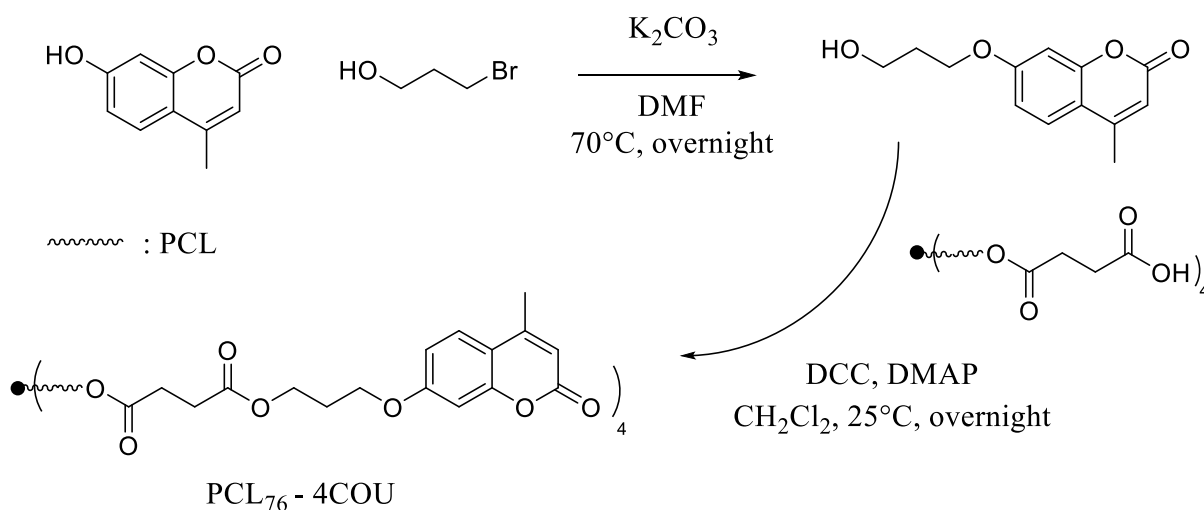


Figure III- 3 : Polyesters à extrémités coumarine ²¹

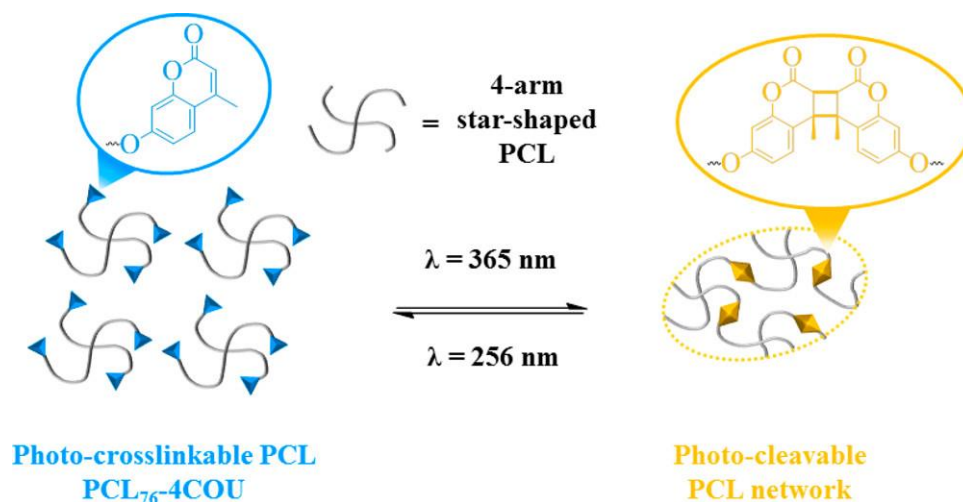


Figure III- 4 : Photoréticulation par dimérisation d'un dérivé de coumarine ²¹

En 2013, Maddipatla *et al.* ont quant à eux développé un nouveau type de polyester par polymérisation d'un dérivé diol de la 4-méthylcoumarine avec l'acide adipique ²². Le polyester présente une masse molaire moyenne en nombre élevée de 20 000 g/mol et une température de transition vitreuse plutôt basse de 35°C. La réticulation par dimérisation de la coumarine et le photoclivage ont bien été prouvés comme l'illustre la Figure III- 5. La biocompatibilité ainsi que la viabilité cellulaire de ce polymère ayant été par ailleurs démontrées, les auteurs ont envisagé son utilisation pour la création de dispositifs à libération contrôlée.

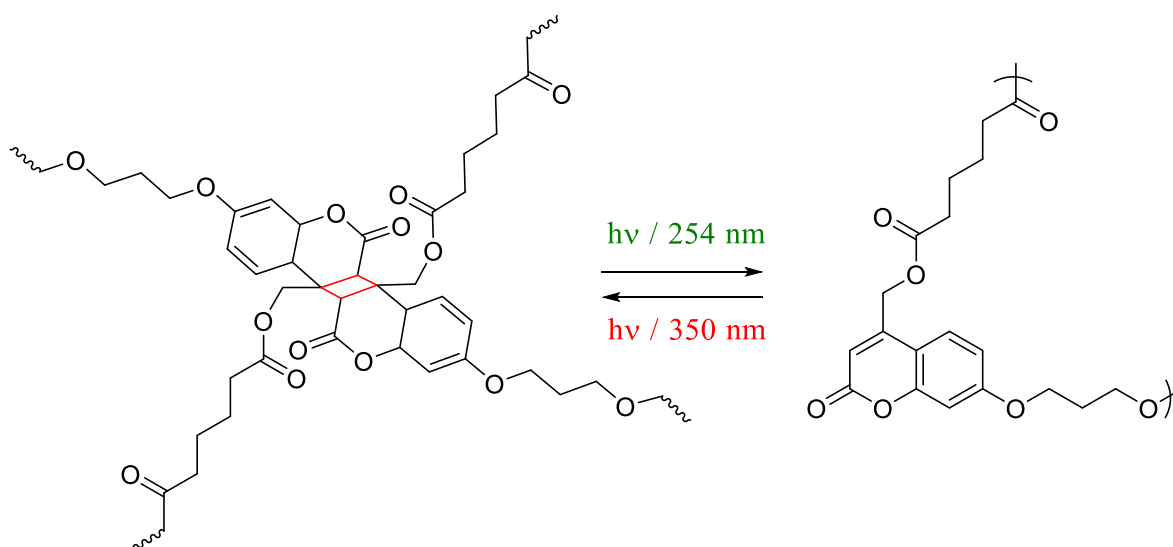


Figure III- 5 : Préparation d'un matériau réticulé à partir d'un polyester de la coumarine ²²

Très récemment, en juin 2023, Boga *et al.* ont modifié une huile de soja époxydée par addition de la 7-hydroxy-coumarine directement sur les cycles époxy ou par l'intermédiaire de bromoacides¹⁸. Différentes structures ont ainsi été obtenues (Figure III- 6). Les différents polyesters synthétisés ont ensuite été irradiés avec un rayonnement à 365 nm afin de permettre leur photoréticulation par dimérisation de la coumarine. Les matériaux réticulés présentent des températures de dégradation à 5% en masse entre 254 et 321°C et des températures de transition vitreuse entre 14 et 45°C en fonction de la longueur du bromoacide utilisé pour la modification. Après irradiation des matériaux à 254 nm, ces températures sont respectivement descendues à -10°C et 38°C, confirmant le photoclivage et leur déréticulation. Ceci a été exploité par les auteurs pour conférer aux matériaux une propriété d'autoréparation. Les matériaux ont ainsi été volontairement entaillés puis réparés sous rayonnement UV, ce qui a permis de retrouver leurs propriétés initiales.

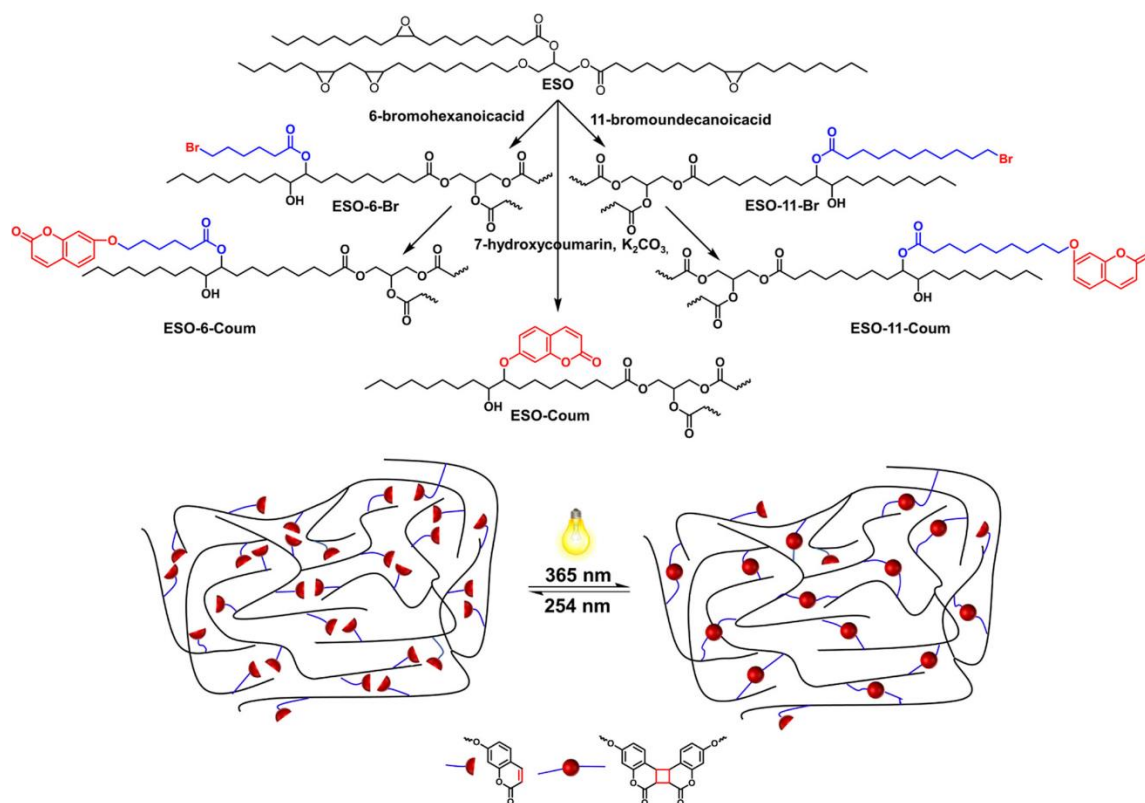


Figure III- 6 : Photoréticulation réversible d'huile végétale modifiée en présence de coumarine¹⁸

Parmi toutes les structures possibles, les coumarines présentant un groupe fonctionnel thiol, appelées *mercapto coumarines*, sont très intéressantes de par la réactivité de la fonction thiol présentée dans le Chapitre I. Les quatre mercapto coumarines les plus utilisées sont la 3-mercapto-coumarine, la 4-mercapto-coumarine, la 6-mercapto-coumarine et la 7-mercapto-coumarine²³ (Figure III- 7).

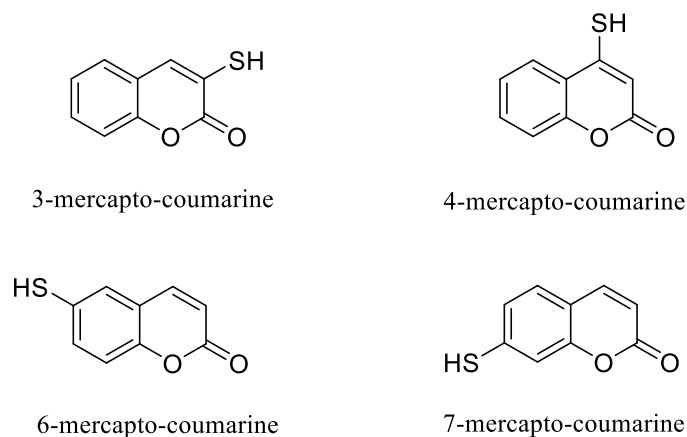
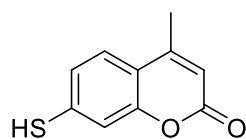


Figure III- 7 : Différentes structures de mercapto coumarines

Elles peuvent présenter des substituants sur le cycle aromatique ou bien au niveau de l'insaturation réactive. La 7-mercapto-4-méthyl coumarine (MMC) (Figure III- 8) semble avoir le plus d'intérêt car elle est utilisée pour la synthèse d'une grande variété de composés bioactifs^{24,25}, et également pour l'élaboration de différents types de matériaux comme des sondes fluorescentes^{26,27}.



7-mercapto-4 méthyl coumarine

Figure III- 8 : Formule de la MMC

Dans notre laboratoire, les travaux de thèse de Zhao *et al.* ont porté sur l'élaboration de revêtements à base d'huile de coton par voie thiol-époxy sous UV en présence d'un système photogénérateur de base (Figure III- 9)²⁰. Ainsi, l'huile de coton a été époxydée puis réticulée en présence de 7-mercapto-4-méthyl coumarine (MMC).

La réversibilité de la dimérisation de la MMC a, quant à elle, été prouvée par variation de la dureté pendulaire et a conféré aux films obtenus un caractère autoréparable.

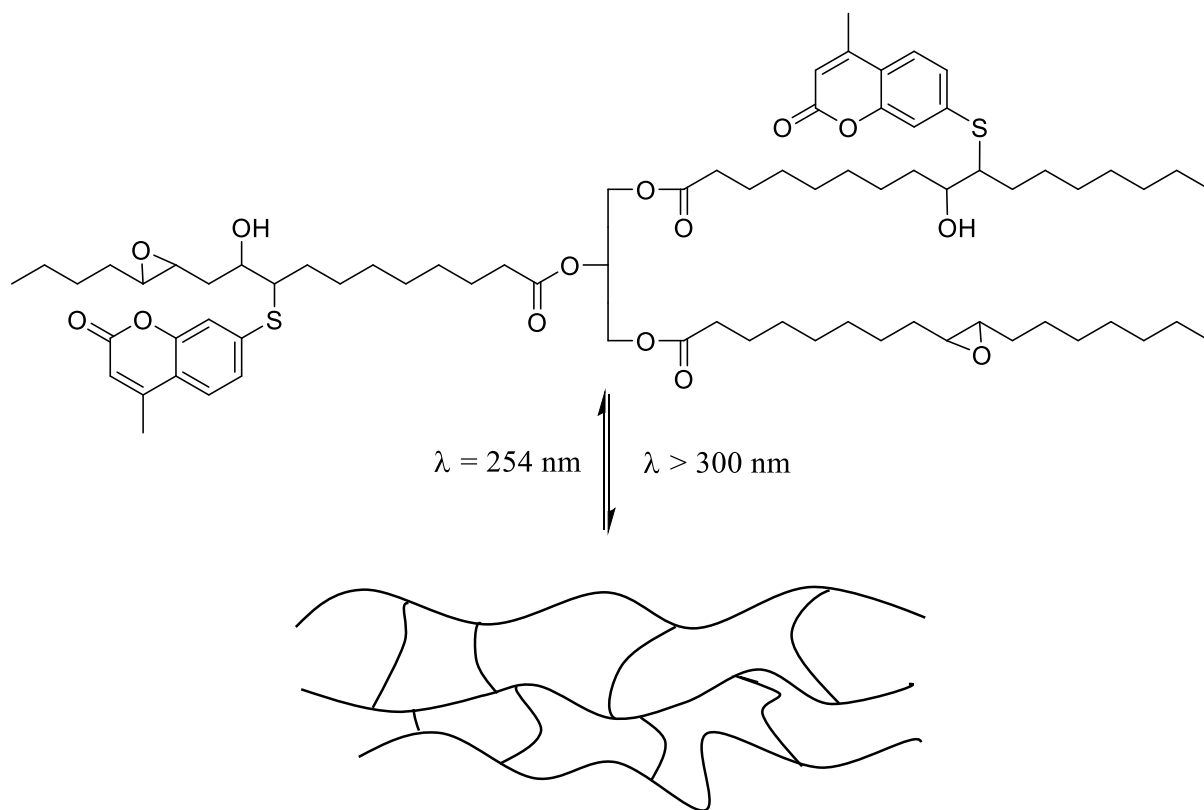


Figure III- 9 : Photoréticulation réversible de revêtements à base d'huile de coton époxydée

I.3. La MMC comme agent réticulant des polyesters insaturés

Comme indiqué au début de ce Chapitre, nous avons choisi la 7-mercapto-4-méthyl coumarine (MMC) comme agent réticulant du prépolymère B afin d'élaborer des revêtements sous rayonnement UV. L'incorporation de la MMC au sein de ce prépolymère polyester biosourcé insaturé devrait s'avérer intéressante à plusieurs titres :

- la molécule est biosourcée,
- l'aromaticité apportée au sein du revêtement devrait permettre de renforcer ses propriétés mécaniques et thermiques en vue d'atteindre celles des revêtements actuels,

- la réversibilité de la dimérisation de la MMC laisse envisager une possibilité de recyclabilité et/ou d'autoréparation du matériau.

Par ailleurs, à notre connaissance, aucun groupe n'a utilisé cette voie thiol-ène en présence de MMC pour l'obtention de matériaux.

La photoréactivité de la MMC dépendant de la longueur d'onde du rayonnement reçu, nous allons devoir nous intéresser à toutes les réactions chimiques pouvant survenir lors de l'irradiation sous UV aux différentes longueurs d'onde utilisées. Ainsi, lorsque le système sera irradié avec un rayonnement d'une longueur d'onde supérieure à 300 nm, deux types de réaction se produiront de manière différée ou simultanée :

- le greffage de la fonction thiol sur les insaturations du prépolymère : réaction thiol-ène,
- la cycloaddition [2+2] de l'insaturation du cycle pyrone de la coumarine conduisant à la formation d'un cyclobutane : réaction de dimérisation provoquant la réticulation.

En revanche, lorsque le revêtement sera irradié avec un rayonnement égal à 254 nm, il se produira un photoclivage du cyclobutane pour ainsi reformer les insaturations initialement présentes et dérétyler le système.

La Figure III- 10 illustre les différentes réactions qui seront ainsi mises en jeu entre le prépolymère polyester insaturé et la MMC sous irradiation.

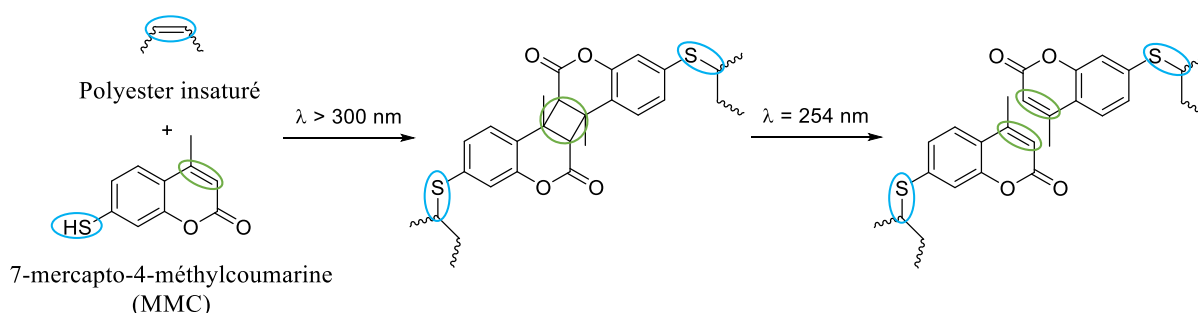


Figure III- 10 : Schéma des réactions sous UV entre le polyester insaturé et la MMC

Afin de caractériser ces deux types de réaction, deux méthodes vont être utilisées :

- la spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR qui permettra d'évaluer le greffage de la fonction thiol sur les insaturations du prépolymère (et éventuellement la dimérisation de la MMC) par suivi cinétique en temps réel,
- la spectroscopie UV-Visible qui permettra de suivre la dimérisation (et donc la réticulation) ainsi que le photoclivage de la MMC.

II. Caractérisations préliminaires

II.1. Par spectroscopie IRTF

La caractérisation du prépolymère B par spectroscopie IRTF (Figure III- 11) a permis d'identifier la présence de bandes d'absorption caractéristiques des liaisons C=C à 3002 et 720 cm^{-1} correspondant aux insaturations éthyléniques sous la forme *cis* provenant de l'AODD. On peut noter l'absence de bande d'absorption vers 970 cm^{-1} , correspondant aux insaturations éthyléniques *trans*.

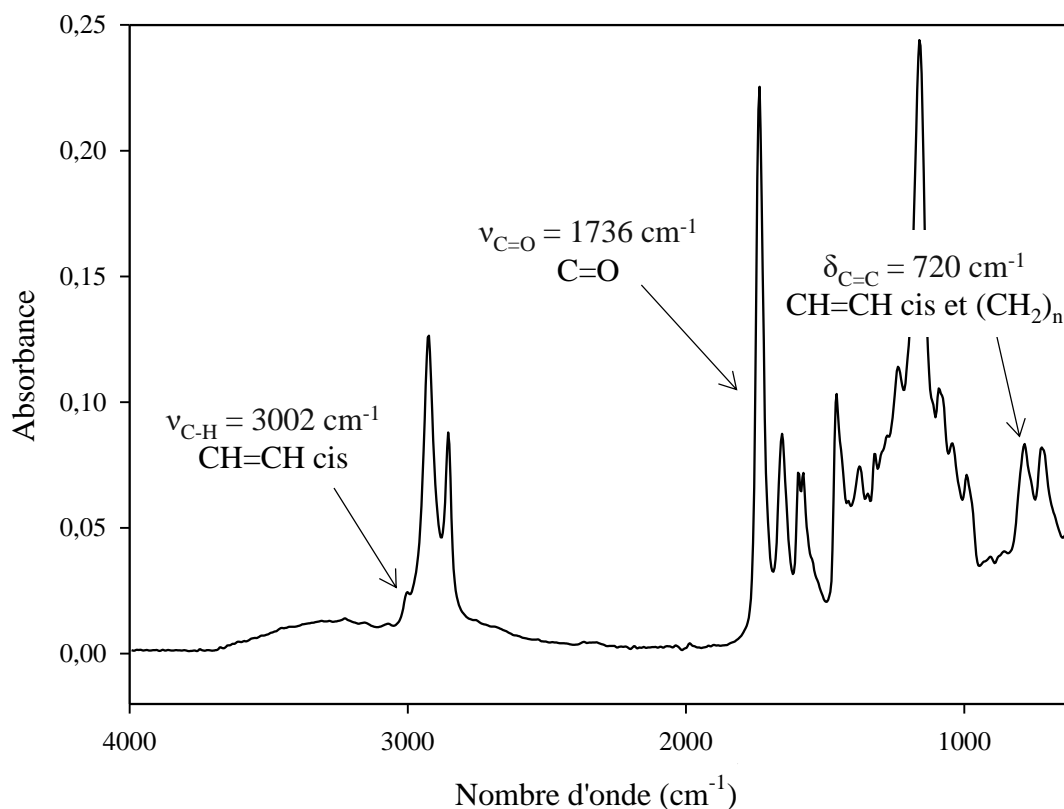


Figure III- 11 : Spectre IRTF du prépolymère B

Le spectre IRTF de la MMC (Figure III- 12) montre, quant à lui, la présence des bandes d'élongation à 3066 cm^{-1} et de déformation entre 700 et 800 cm^{-1} de la double liaison C=C éthylénique réactive, ainsi que la bande d'élongation de la fonction thiol à 2500 cm^{-1} .

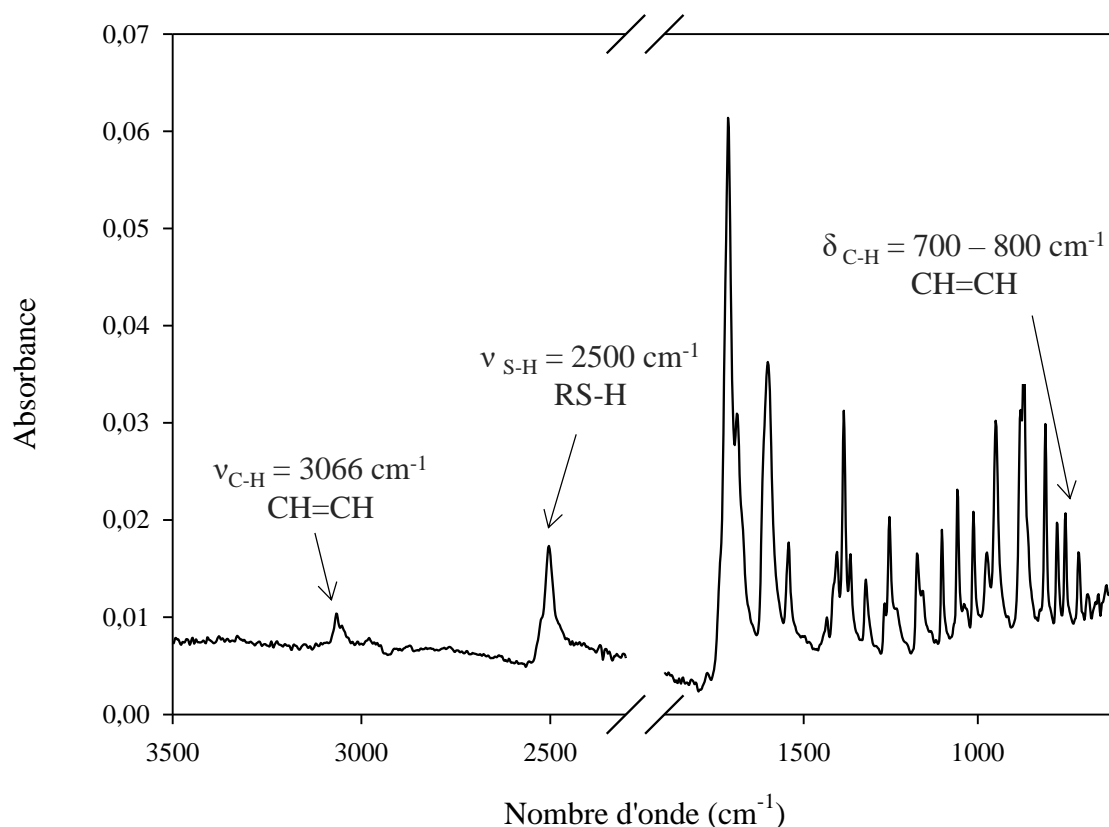


Figure III- 12 : Spectre IRTF de la MMC

Les spectres de la MMC et du prépolyester se superposant entre 1500 et 600 cm^{-1} , la bande d'absorption caractéristique des doubles liaisons *cis* du prépolyester à 720 cm^{-1} n'a pas pu être exploitée, et ce malgré sa forte intensité. Ainsi, le suivi de la réaction du greffage thiolène n'a pu se faire qu'au niveau de la bande d'élongation, de faible intensité et mal résolue, des insaturations *cis* du prépolymère à 3002 cm^{-1} . Un suivi de cette réaction au niveau de la bande d'élongation de la liaison S-H à 2500 cm^{-1} a également été réalisé lorsque celle-ci était suffisamment intense sur le spectre IRTF du milieu réactionnel. En ce qui concerne la réaction de dimérisation de la MMC, un suivi de cette réaction a été réalisé si la bande d'absorption à 3066 cm^{-1} était suffisamment intense.

Pour ce faire, les échantillons ont été déposés sur le cristal ATR puis recouverts d'un film de polyéthylène et d'un filtre en quartz, afin de garantir une surface de contact suffisante avec la cellule d'analyse et d'uniformiser l'épaisseur du film (Figure III- 13).

Le système a été par la suite irradié avec une lampe Hamamatsu LC8 (spectres d'émissions en Annexe AIII.1.) équipée d'un filtre laissant passer les longueurs d'onde supérieures à 300 nm ($I_0 = 240 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm).

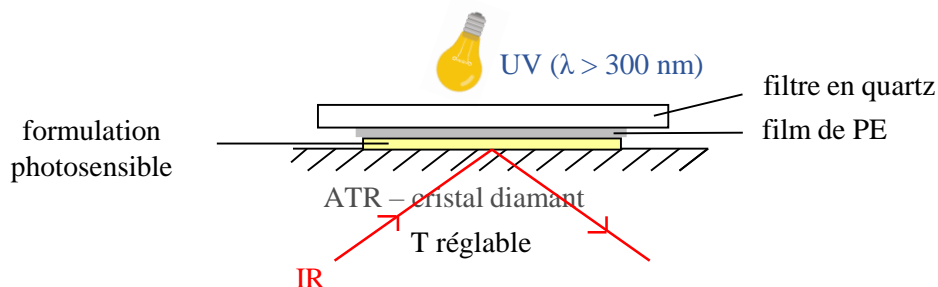


Figure III- 13 : Représentation du dispositif de suivi cinétique en spectroscopie IRTF

Les conversions des insaturations éthyléniques réactives du prépolymère et de la MMC, ainsi que des fonctions thiol, ont été calculées en mesurant, respectivement, l'évolution de la surface des bandes à 3002 cm^{-1} , 3066 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} au cours du temps, puis en la comparant à celle de la surface de la bande à 1736 cm^{-1} correspondant aux fonctions carbonyle, prise comme référence étant donné qu'elle n'évolue pas dans le temps :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\frac{(S_c)_0}{(S_r)_0} - \frac{(S_c)_t}{(S_r)_t}}{\frac{(S_c)_0}{(S_r)_0}} \times 100$$

avec $(S_c)_0$ et $(S_c)_t$ les surfaces des bandes des insaturations éthyléniques du prépolymère à 3002 cm^{-1} , de la MMC à 3066 cm^{-1} , ou de la fonction thiol à 2500 cm^{-1} , $(S_r)_0$ et $(S_r)_t$ les surfaces de la bande de référence à 1736 cm^{-1} , respectivement aux temps initiaux (t_0) et t (t_t).

II.2. Par spectroscopie UV-Visible

Un paramètre primordial lors de l'utilisation d'un rayonnement lumineux pour la photoréticulation est de s'intéresser à l'absorption de celui-ci par les constituants du milieu afin de s'assurer que l'espèce photosensible recevra bien le rayonnement utilisé.

Pour ce faire, le prépolymère B et la MMC ont été analysés en solution à 10^{-6} mol/L dans le dichlorométhane (DCM) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Figure III- 14).

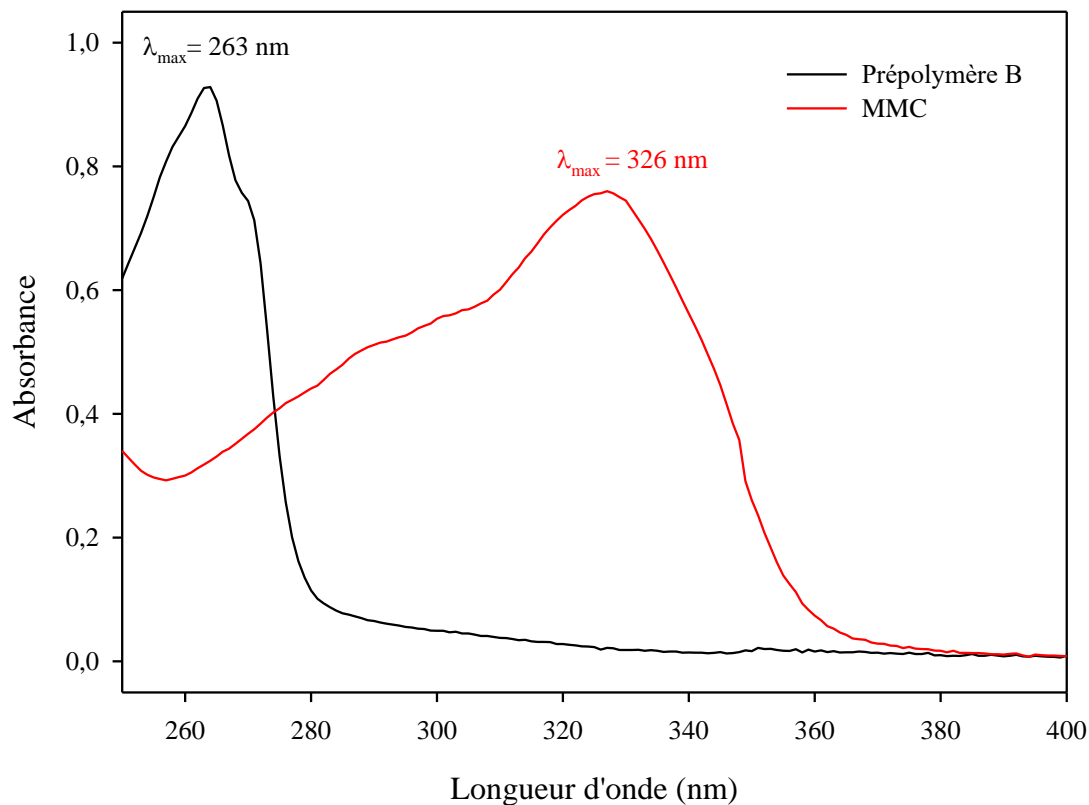


Figure III- 14 : Spectres UV-Visible du prépolymère B et de la MMC à 10^{-6} mol/L dans le DCM (concentration en moles de motifs pour le prépolymère B)

Le prépolymère B présente une bande d'absorption intense entre 240 nm et 280 nm environ avec un maximum d'absorption à 263 nm, puis une faible absorbance jusqu'à 400 nm. La MMC, quant à elle, présente une très large bande d'absorption entre 260 et 360 nm environ avec un maximum d'absorption à 326 nm. Ces bandes d'absorption sont respectivement dues à la présence des cycles aromatiques de la pyridine dans le prépolymère et du cycle pyrone dans la MMC.

Ces premières analyses en spectroscopie UV-visible montrent bien que, pour une longueur d'onde supérieure à 300 nm, la MMC absorbera la quasi-totalité du rayonnement au sein de la formulation, rendant ainsi possible sa dimérisation et donc la photoréticulation du polyester.

Un suivi de la réactivité de la MMC a ensuite été réalisé. Pour ce faire, une solution à 10 mg/mL de MMC dans le DCM a été déposée à la surface d'une cuve en quartz de 1 mm, puis après évaporation, le système a été irradié pendant 70 min par un rayonnement polychromatique de longueurs d'onde supérieures à 300 nm ($I_0 = 240 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm) (Figure III- 15).

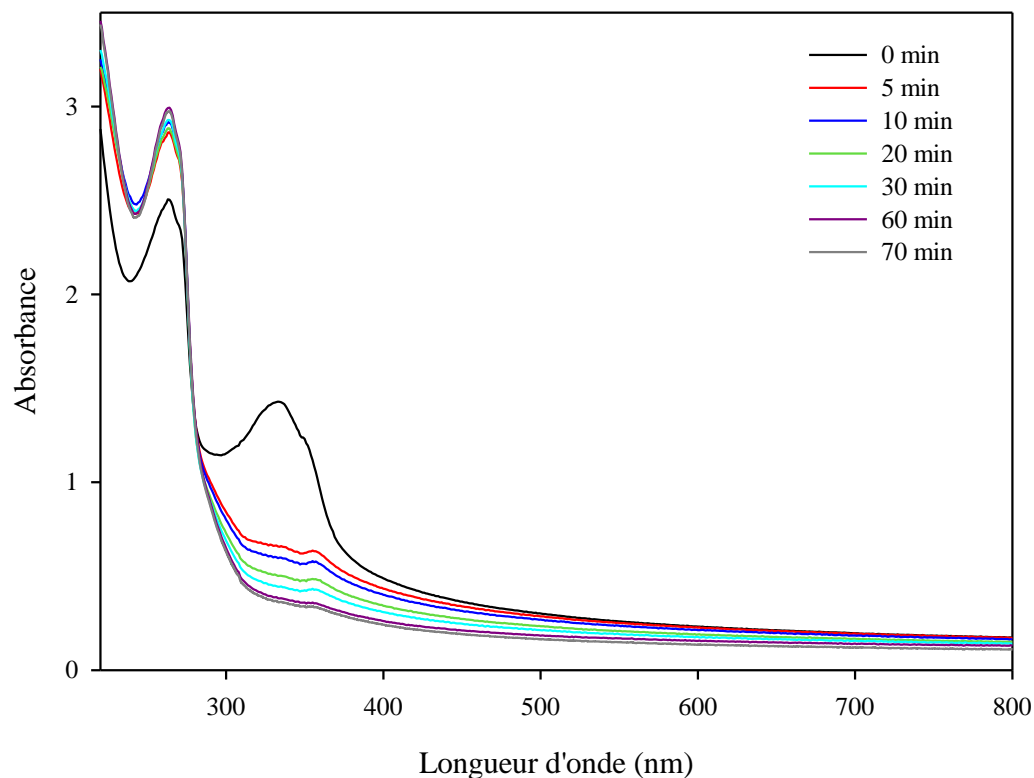


Figure III- 15 : Suivi cinétique de la réactivité de la MMC à $\lambda > 300 \text{ nm}$ par spectroscopie UV-Visible

Dans ces conditions, la bande d'absorption à 326 nm, correspondant à l'absorbance de l'unité pyrone de la MMC, diminue très rapidement dès 5 min d'irradiation, jusqu'à ne plus varier à partir de 60 min, indiquant une réaction totale.

III. Optimisation des conditions de la réaction de réticulation sous rayonnement UV

Différents paramètres peuvent avoir une influence sur l'efficacité des réactions sous rayonnement UV²⁸ :

- la longueur d'onde ou l'énergie du rayonnement,
- la nature chimique et la quantité de fonctions réactives du polymère et/ou de la molécule photoactive,
- le temps d'irradiation,
- la température de réaction.

Tous ces paramètres vont influencer les cinétiques de réaction, le taux de greffage et la densité de réticulation. Ils vont faire l'objet des études développées ci-après.

III.1. Etude de la formulation en quantités stœchiométriques en fonctions réactives

Afin de démarrer cette étude d'optimisation, une formulation composée de 1 équivalent de fonctions thiol provenant de la MMC pour 1 équivalent de fonctions éthyléniques appartenant au motif du prépolymère B a été préparée. Cette incorporation de MMC, qui représente environ 46% de la masse totale de la formulation, s'est traduite visuellement par une forte augmentation de la viscosité. Ceci a été confirmé par les analyses de rhéologie en écoulement présentées sur la Figure III- 16 : la viscosité à 25°C passe de 9 Pa.s pour le prépolymère seul à 53 Pa.s pour la formulation avec la MMC.

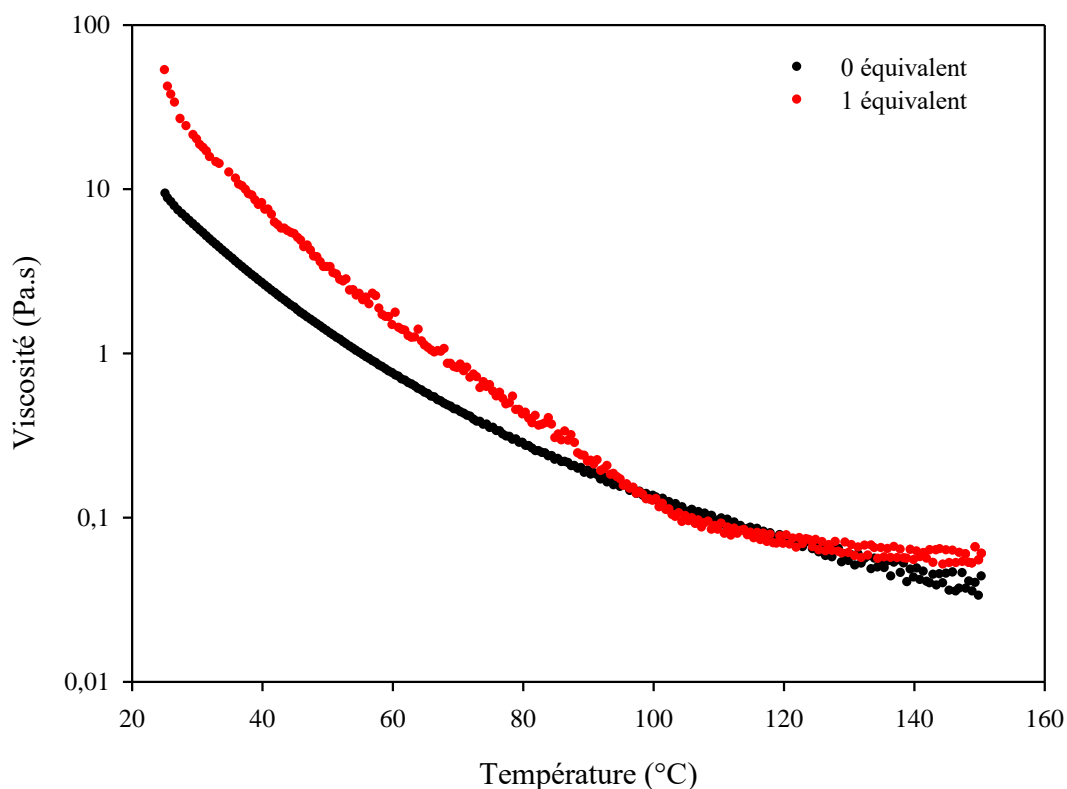


Figure III- 16 : Viscosité, en écoulement, du prépolymère B et de la formulation à 1 éq en fonction de la température

Le suivi des cinétiques de conversion des doubles liaisons *cis* du prépolymère a ensuite été réalisé par spectroscopie IRTF. La présence d'une quantité plutôt conséquente de MMC dans le milieu a également rendu possible le suivi des fonctions thiol ainsi que de l'insaturation réactive de la MMC. La Figure III- 17 présente à titre d'exemple les spectres IRTF de la formulation avant et après irradiation à 30°C.

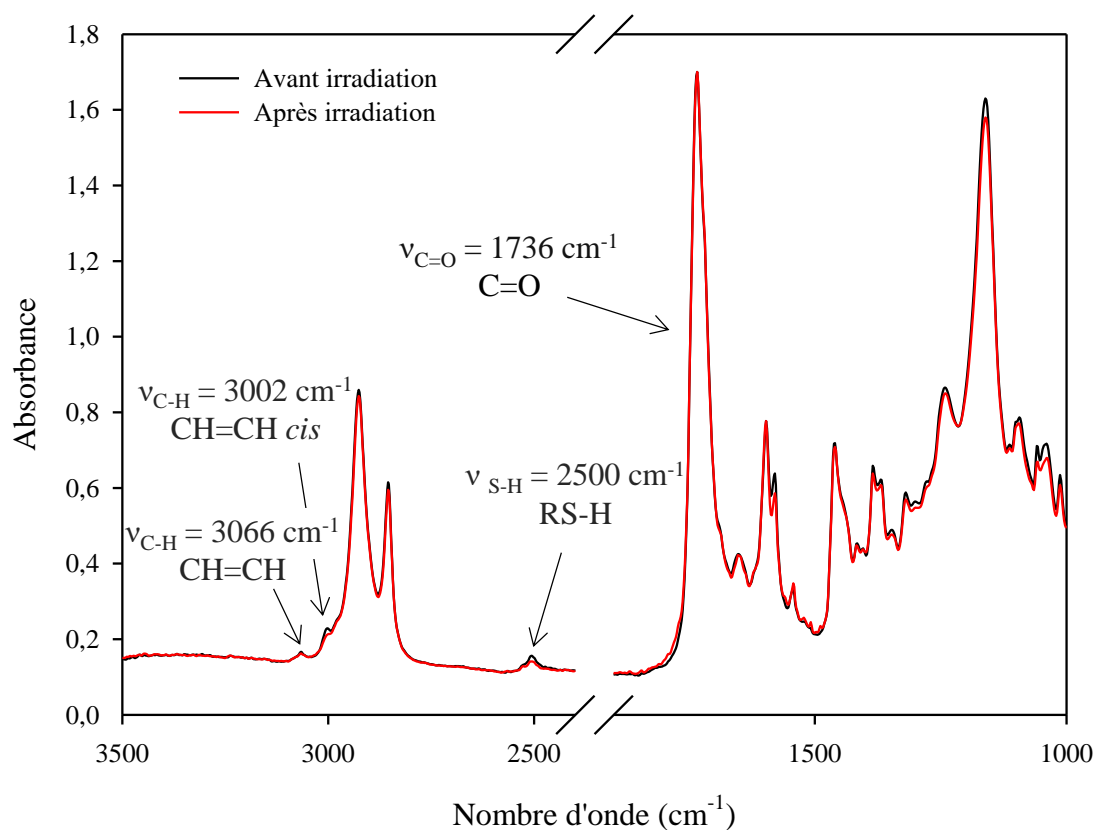


Figure III- 17 : Spectres IRTF de la formulation à 1 éq à 30°C avant et après irradiation

Le suivi cinétique par spectroscopie IRTF du greffage de la fonction thiol sur le prépolymère a alors été effectué à plusieurs températures (30, 50, 75 et 100°C) afin d'évaluer l'impact de celles-ci sur cette réaction. Les courbes de conversion des doubles liaisons *cis* du prépolymère à 3002 cm⁻¹ et des fonctions thiol à 2500 cm⁻¹ sont présentées sur la Figure III-18.

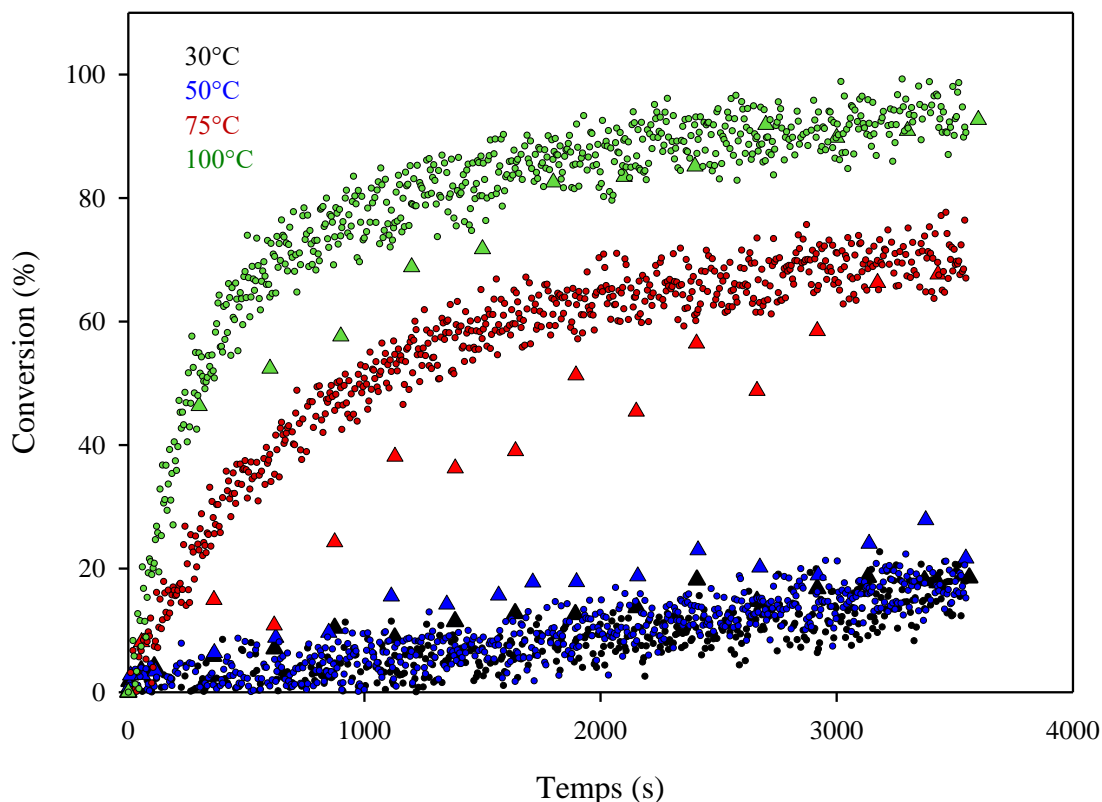


Figure III- 18 : Courbes de conversion de la fonction SH de la MMC et des doubles liaisons *cis* du prépolymère en fonction du temps et de la température pour la formulation à 1 éq (avec Δ : bande à 2500 cm^{-1} ; o : bande à 3002 cm^{-1})

Même si les cinétiques de conversion des deux types de fonctions réactives semblent quelque peu différentes lorsque la température augmente, on peut remarquer que la conversion finale de la fonction thiol est relativement proche de celle des insaturations *cis* du prépolymère, et ce pour toutes les températures étudiées. Ceci confirme, d'une part, le greffage de la MMC sur le prépolymère et, d'autre part, que la totalité des insaturations éthyléniques consommées est impliquée dans la réaction d'addition thiol-ène à raison d'une double liaison pour une fonction thiol.

Par ailleurs, il est possible de remarquer qu'aux plus basses températures de l'étude, c'est-à-dire 30 et 50°C, les conversions sont très faibles et n'atteignent qu'environ 17% après 1h d'irradiation. Lorsque les températures sont plus hautes, 75 et 100°C, les conversions sont bien plus élevées et atteignent 70 et 95% respectivement.

La faible conversion des insaturations à 30 et 50°C peut être directement reliée à la haute viscosité du milieu réactionnel qui ne permet pas une grande mobilité moléculaire. En revanche, lorsque la température est supérieure ou égale à 75°C, la viscosité de la formulation devient très basse ($\approx 0,75$ Pa.s) : la plus grande mobilité à ces températures permet d'accroître la probabilité de la réaction thiol-ène et donc la conversion des insaturations.

La réactivité sous UV de l'insaturation réactive de la MMC à 3066 cm^{-1} a ensuite été étudiée par spectroscopie IRTF et comparée à celle des fonctions thiol à 2500 cm^{-1} pour toutes les températures (Figure III- 19).

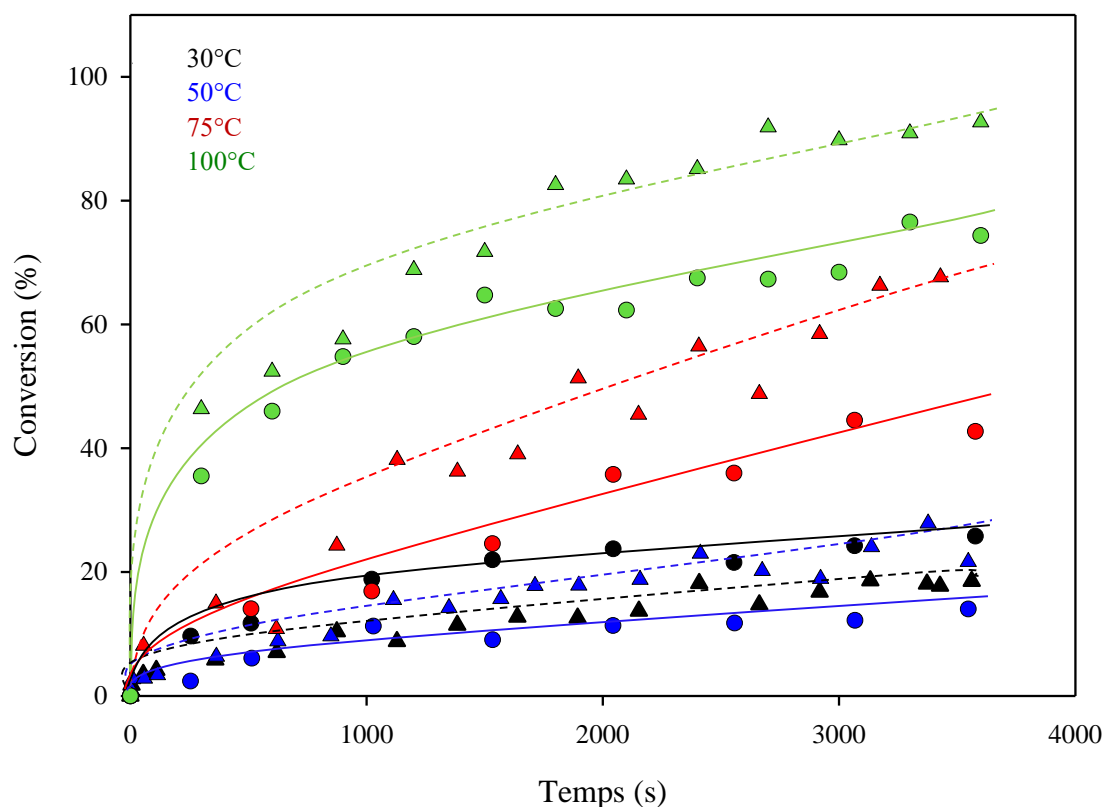


Figure III- 19 : Courbes de conversion de la fonction SH et de l'insaturation réactive de la MMC en fonction du temps et de la température pour la formulation à 1 éq (avec Δ : bande à 2500 cm^{-1} ; \circ : bande à 3066 cm^{-1})

Tout d'abord, on peut constater que les cinétiques de conversion de ces deux fonctions sont semblables pour chaque température, ce qui indique que la dimérisation de la MMC a l'air de s'effectuer de manière concomitante avec son greffage par addition thiol-ène.

Par ailleurs, à faible température, 30 et 50°C, la conversion des doubles liaisons de la MMC reste très faible en raison de la haute viscosité du milieu qui empêche la mobilité moléculaire, puis lorsque la température est augmentée, les conversions atteignent des valeurs bien plus importantes. De plus, la conversion finale des insaturations de la MMC est globalement inférieure à celle des thiols, ce qui signifie que la quantité de thiol qui s'est greffée sur le prépolymère est plus importante que celle de la coumarine qui a dimérisé.

En résumé, la présence de la MMC en quantité stœchiométrique dans la formulation augmente de manière très importante sa viscosité à 25°C, ce qui engendre, aux plus basses températures étudiées, une réduction de la mobilité moléculaire. Par conséquent, le rendement du greffage par voie thiol-ène de la MMC sur les insaturations du prépolymère ainsi que de la dimérisation de la MMC diminuent fortement. Cet effet peut être contrebalancé par une augmentation de la température à laquelle le système est irradié. Il est également possible d'affirmer que, pour la formulation en quantités stœchiométriques de prépolymère et de MMC, l'addition thiol-ène se produit entre 1 double liaison et 1 fonction thiol, et que la MMC est proportionnellement plus greffée que dimérisée in situ.

Néanmoins, une quantité aussi importante de MMC dans la formulation n'est pas viable aussi bien d'un point de vue mise en œuvre que d'un point de vue économique. Nous avons donc décidé d'étudier deux autres formulations renfermant cette fois-ci 0,5 (23% massique) et 0,1 équivalent (4,6% massique) de fonctions thiol par rapport à 1 équivalent de fonctions éthyléniques du motif du prépolymère.

III.2. Etude de formulations en quantités non stœchiométriques en fonctions réactives

Les analyses rhéologiques réalisées sur ces nouvelles formulations confirment qu'à 25°C, la différence de viscosité par rapport au prépolymère seul est d'autant plus petite que la quantité de MMC introduite dans les formulations est faible (Figure III- 20).

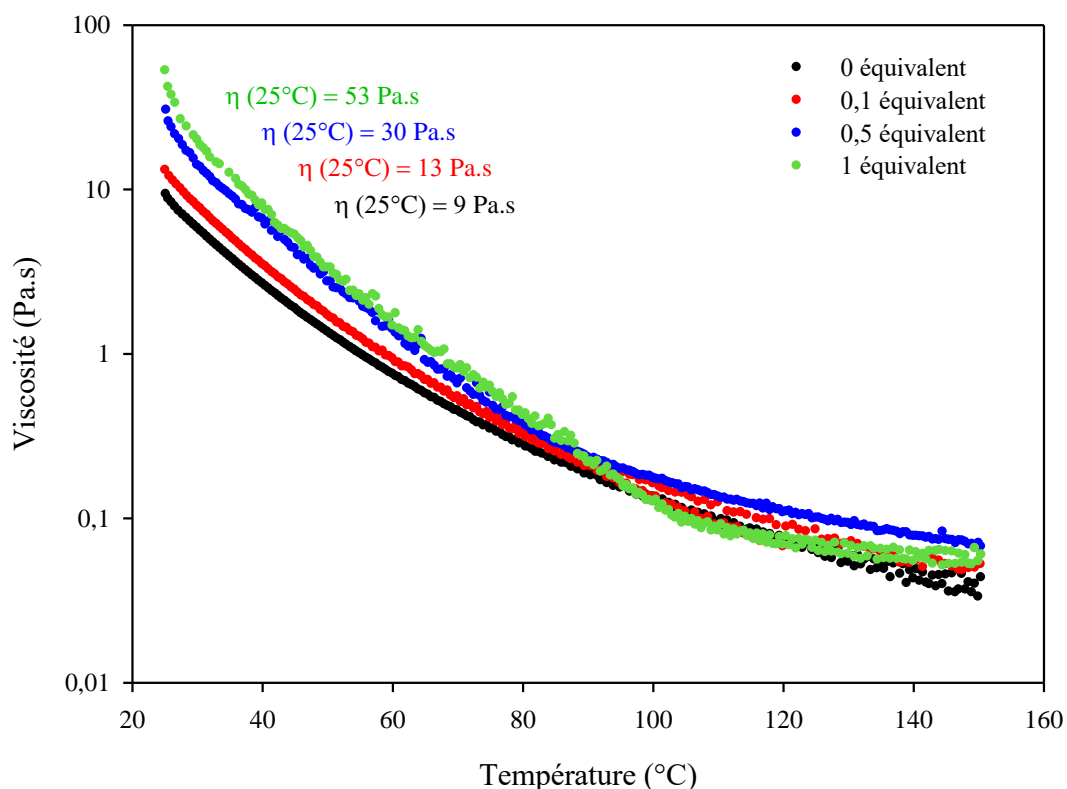


Figure III- 20 : Viscosité, en écoulement, du prépolymère seul ainsi que de toutes les formulations étudiées en fonction de la température

Il est intéressant de noter que la viscosité varie linéairement avec la quantité de MMC introduite dans la formulation et ce à toutes les températures étudiées (voir Annexe AIII.2.). Ceci pourrait permettre de prédire facilement la viscosité d'une formulation donnée à une certaine température.

Dans le cas des formulations à 0,5 et 0,1 équivalent en MMC, il a été difficile voire impossible de calculer la conversion des fonctions thiol ainsi que de la double liaison réactive de la MMC respectivement à partir des bandes d'élongation à 2500 cm^{-1} et 3066 cm^{-1} , celles-ci étant de trop faibles intensités pour la formulation à 0,5 équivalent, et inexistantes pour celle à 0,1 équivalent. Seule la conversion des insaturations *cis* mesurée à 3002 cm^{-1} est donc présentée sur les Figure III- 21 et Figure III- 22.

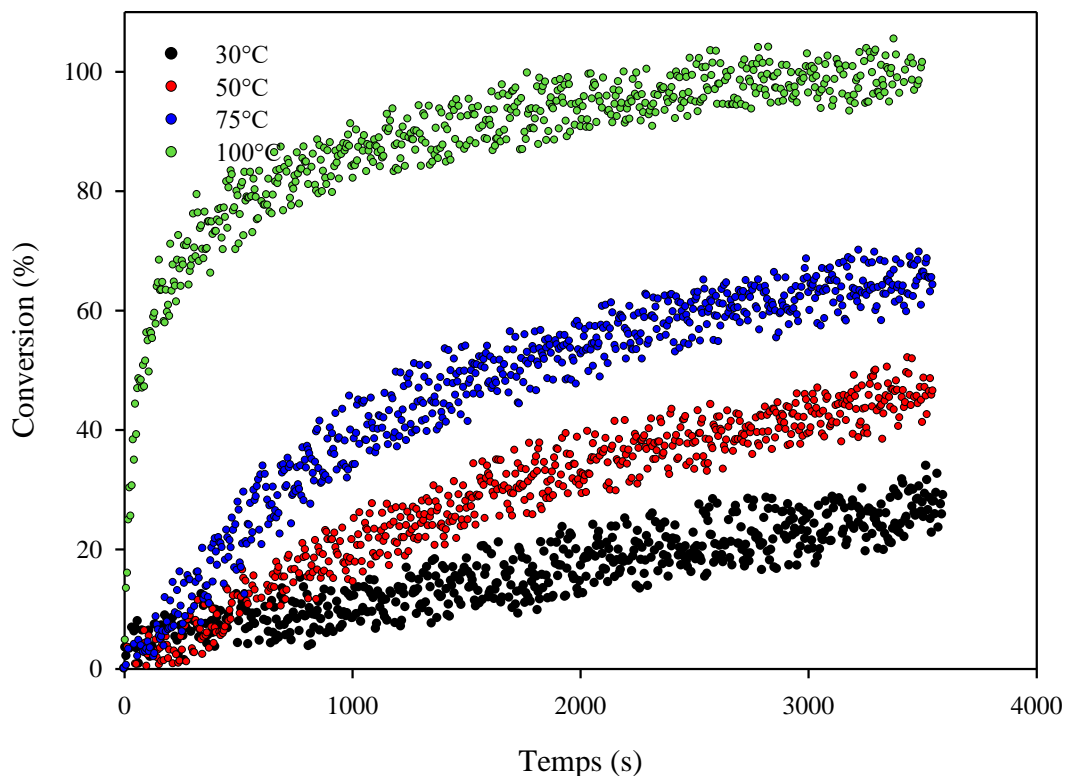


Figure III- 21 : Courbes de conversion des doubles liaisons cis du prépolymère en fonction du temps d'irradiation et de la température pour la formulation à 0,5 éq

Ces courbes présentent globalement les mêmes tendances que celles obtenues précédemment avec 1 équivalent de MMC. En ce qui concerne la formulation à 0,5 équivalent (Figure III- 21), la conversion des insaturations à 75 et 100°C est sensiblement la même, voire légèrement plus élevée, que celle obtenue pour la formulation à 1 équivalent. En revanche, à 50°C, la conversion des insaturations est bien plus importante qu'à 1 équivalent alors qu'elle reste inchangée pour 30°C. Ceci peut être expliqué par la valeur de la viscosité qui est la même pour toutes les formulations à partir de 80°C environ.

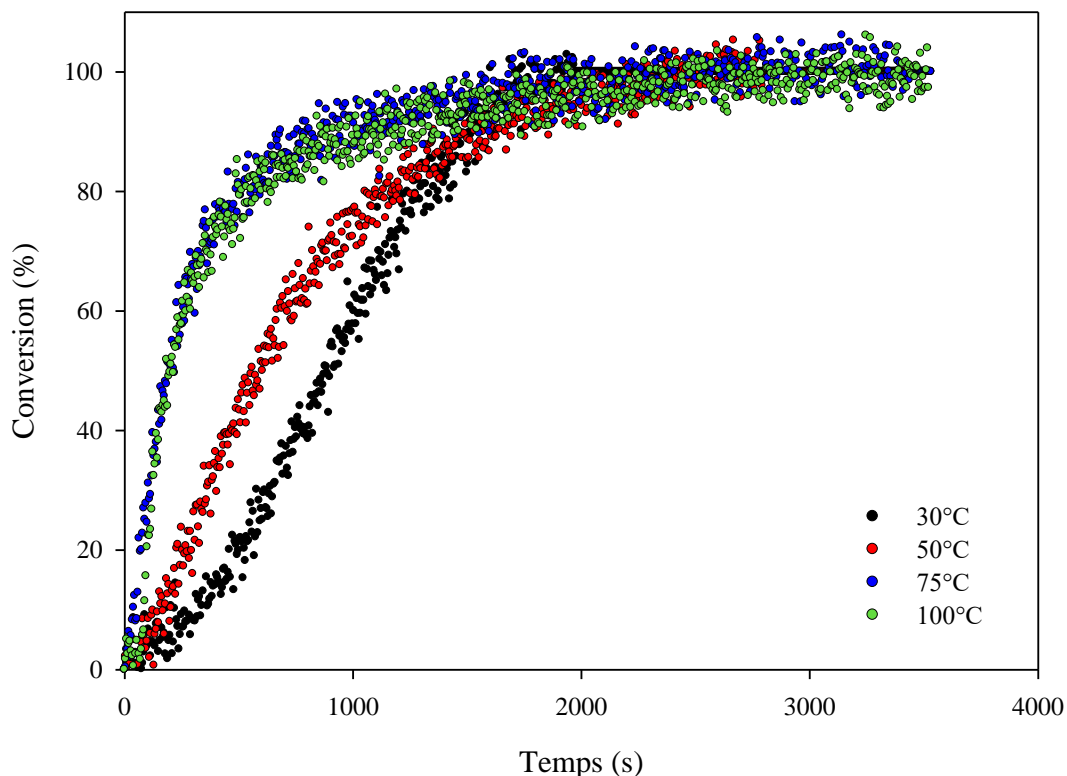


Figure III- 22 : Courbes de conversion des doubles liaisons cis du prépolymère en fonction du temps d'irradiation et de la température pour la formulation à 0,1 éq

Avec la formulation à 0,1 équivalent, les conversions des insaturations éthyléniques du prépolymère atteignent 100% au bout d'une heure d'irradiation pour toutes les températures étudiées avec des cinétiques de réaction différentes (Figure III- 20). La conversion à 30°C est en particulier largement supérieure à celle obtenue avec un nombre d'équivalent en MMC supérieur. Tous ces résultats semblent corroborer l'effet de la viscosité sur la cinétique et le rendement de la réaction de greffage de la MMC. Plus la viscosité est faible, plus il y a de mobilité dans le milieu, et donc plus la vitesse de réaction et la conversion finale des fonctions réactives sont élevées.

Cependant, si on considère, pour ces formulations à 0,5 et 0,1 équivalent de MMC, que l'addition thiol-ène met en jeu 1 fonction thiol pour 1 double liaison éthylénique comme montré précédemment pour la formulation à 1 équivalent, seuls respectivement 50% et 10% des insaturations peuvent être impliqués dans la réaction thiol-ène.

Ceci est donc en contradiction avec les résultats observés en spectroscopie IRTF où, pour la formulation à 0,1 équivalent de MMC, 100% des insaturations ont été consommées et ce, pour toutes les températures étudiées.

Afin d'expliquer cette disparition inattendue de toutes les insaturations, les spectres IRTF à différents temps d'irradiation ont été analysés de manière plus approfondie dans le cas de la formulation à 0,1 équivalent (Figure III- 23). Il est ainsi possible de constater qu'avec l'augmentation du temps d'irradiation, la bande d'élongation des insaturations à 3002 cm^{-1} diminue jusqu'à sa totale disparition (Figure III- 24) au profit de l'augmentation de l'intensité de la bande à 968 cm^{-1} (Figure III- 25).

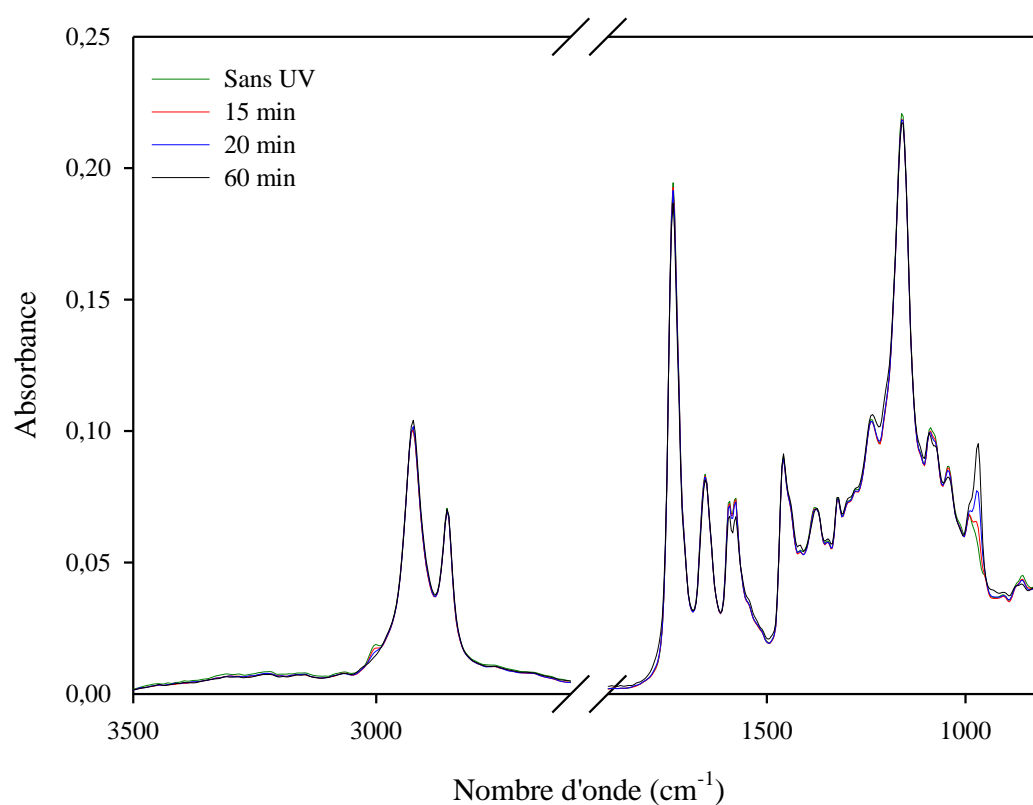


Figure III- 23 : Spectres IRTF de la formulation à 0,1 éq à 30°C à différents temps d'irradiation

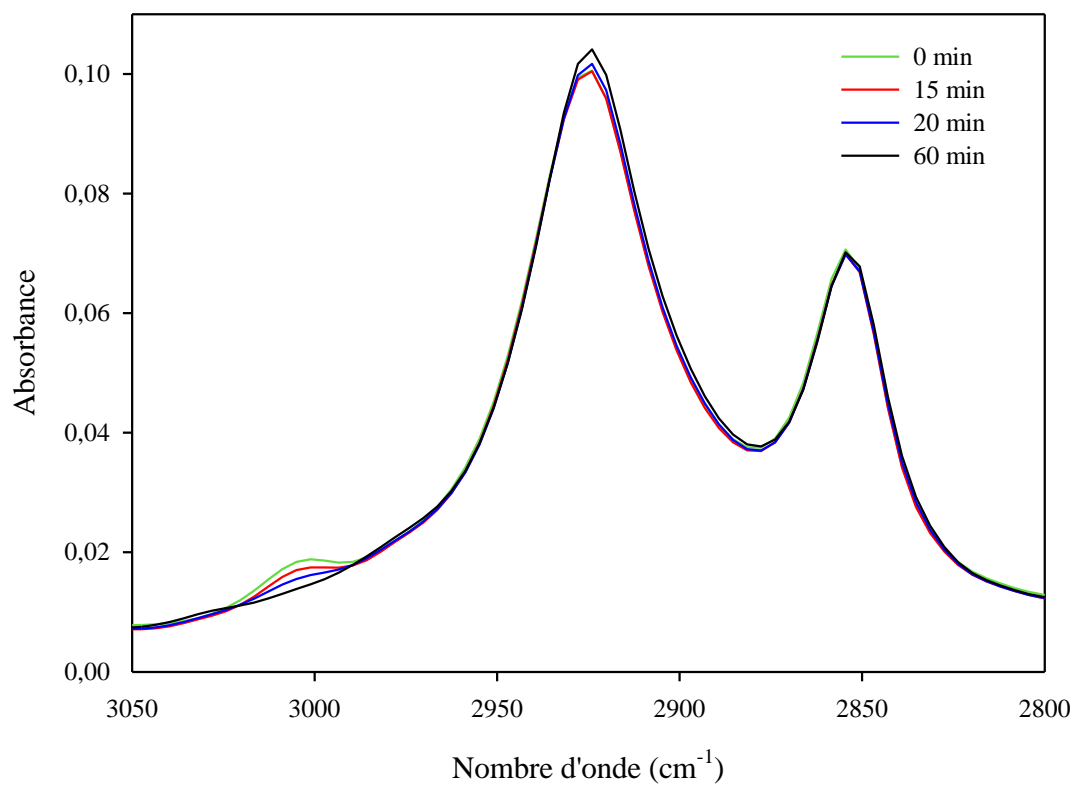


Figure III- 24 : Spectres IRTF entre 3050 et 2800 cm⁻¹ de la formulation à 0,1 éq à 30°C et différents temps d'irradiation

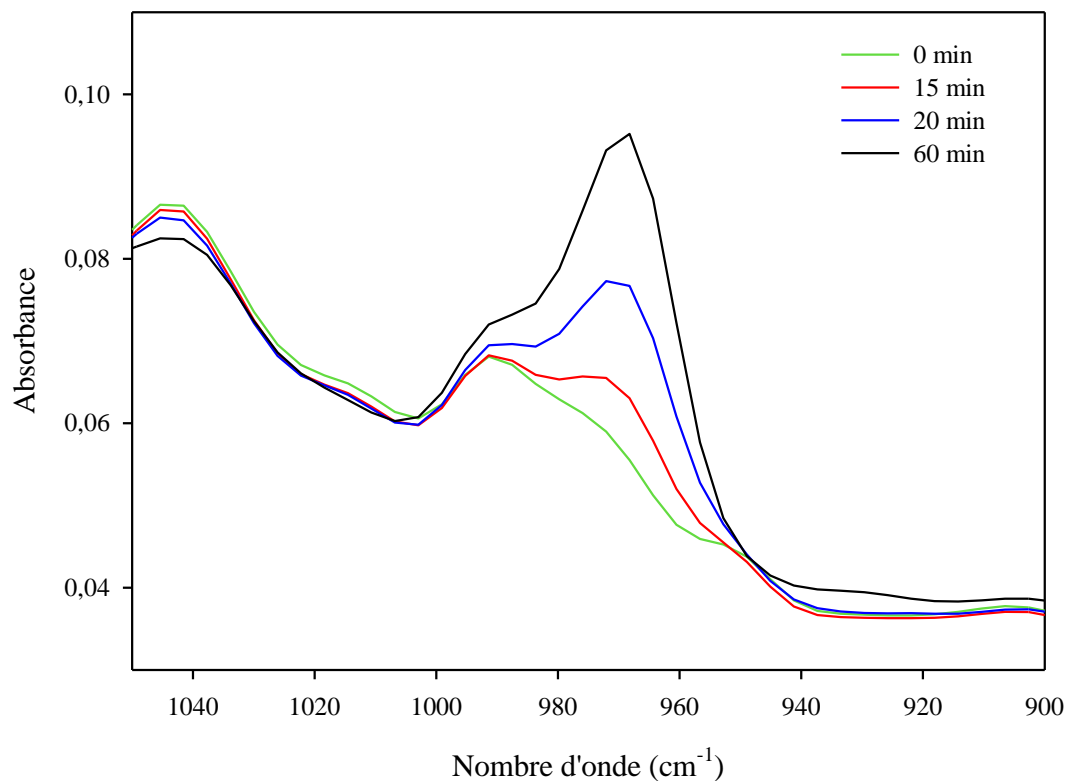


Figure III- 25 : Spectres IRTF entre 1050 et 900 cm^{-1} de la formulation à 0,1 éq à 30°C et différents temps d'irradiation

L'apparition de la bande à 968 cm^{-1} , correspondant à l'élongation des insaturations *trans*, semble donc indiquer que la diminution de la bande à 3002 cm^{-1} au cours de l'irradiation peut également être imputée en partie à l'isomérisation des liaisons éthyléniques C=C du prépolymère. Cette isomérisation n'a pas été observée, à cette même température, lorsque le prépolymère B seul a été irradié (voir Annexe AIII.3.), mais peut en revanche être expliqué par le mécanisme général de l'addition thiol-ène sous UV (Figure III- 26).

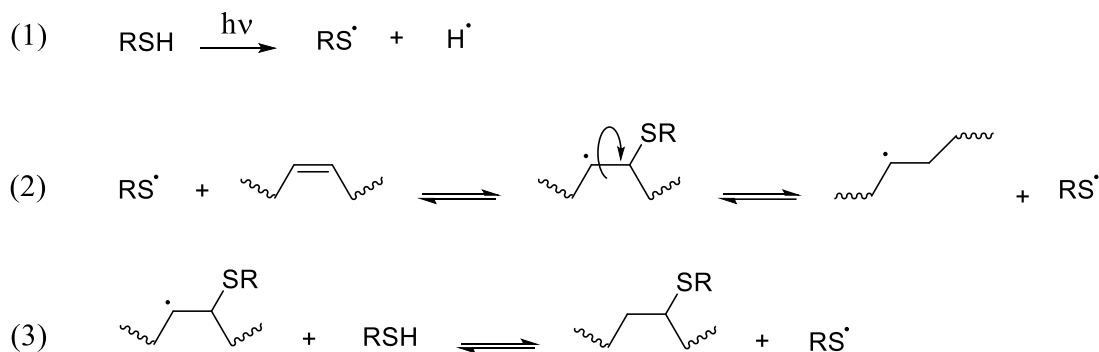


Figure III- 26 : Mécanisme général de l'addition thiol-ène photoamorcée

L'absorption de photons entraîne la coupure homolytique de la liaison S-H (réaction 1). Le radical thiyl ainsi formé s'additionne ensuite sur les insaturations (réaction 2) afin de former un radical intermédiaire de type thioéther qui régénère un radical thiyl (réaction 3). Lors de cette addition, qui est un phénomène réversible, les insaturations éthyléniques peuvent s'isomériser (passage de *cis* à *trans* ou inversement)²⁹⁻³². Il est à noter que la réaction d'addition thiol-ène est favorisée lorsque l'insaturation est sous forme *trans*³³.

En raison de la superposition de la bande à 968 cm⁻¹ avec une autre bande de la MMC (Figure III- 25), il est malheureusement impossible de déterminer quantitativement la quantité d'insaturations s'étant isomérisées et donc de faire la part entre la réaction thiol-ène et l'isomérisation.

En résumé, toute la MMC introduite dans la formulation est bien greffée sur les insaturations du prépolymère par addition thiol-ène. En cas de défaut des fonctions thiol, une isomérisation de *cis* à *trans* des doubles liaisons a lieu en parallèle.

Nous avons ensuite réalisé un suivi cinétique de la réaction par spectroscopie UV-visible afin de suivre la dimérisation de la MMC in situ. Cette analyse, réalisée en suivant le même protocole que celui utilisé pour la MMC seule (voir II.2), a été effectuée sur la formulation à 0,1 équivalent de MMC pour laquelle la dimérisation est a priori la plus difficile de par sa faible quantité au sein de la formulation (Figure III- 27).

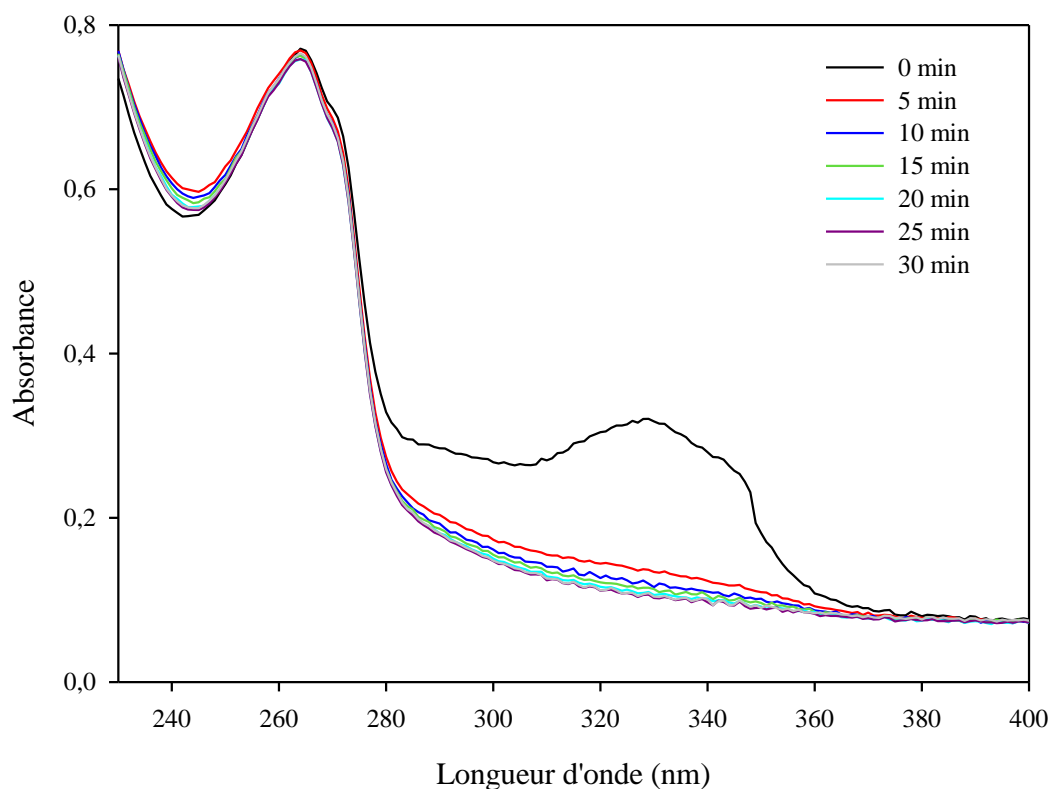


Figure III- 27 : Suivi cinétique de la dimérisation de la MMC au sein de la formulation à 0,1 éq par spectroscopie UV-Visible

La bande d'absorption à 326 nm correspondant à l'absorption de l'unité pyrone de la MMC décroît très rapidement dès lors que le système est irradié. En effet, au bout de 5 min d'irradiation, 85% de la MMC présente au sein de la formulation a dimérisé tandis que seulement 8% des doubles liaisons éthyléniques *cis* ont été consommées au niveau du prépolymère. Après une vingtaine de minutes sous UV, la bande d'absorption ne varie plus, indiquant que la totalité de la MMC a dimérisé, alors que 73% des doubles liaisons *cis* ont été consommées. Ainsi, dans ce cas-là, la dimérisation totale de la MMC semble avoir lieu avant la consommation totale des insaturations *cis* du prépolymère, contrairement aux conclusions obtenues par suivi de la bande à 3066 cm^{-1} dans la formulation à 1 équivalent. Il semble donc que plus la quantité de MMC est faible, plus sa dimérisation est rapide par rapport à son addition sur le prépolymère.

Les analyses effectuées jusqu'à présent laissent donc supposer que toutes les insaturations *cis* sont consommées soit par réaction thiol-ène, soit par isomérisation des liaisons C=C *cis* en *trans*, et que la dimérisation de la MMC et donc la réticulation ont bien lieu. Par ailleurs, si on considère que 10%, 50 % et 100% des insaturations éthyléniques consommées le sont par voie thiol-ène pour, respectivement, les formulations à 0,1, 0,5 et 1 équivalent de MMC, nous pouvons appliquer un facteur multiplicatif correctif sur les courbes de conversion précédentes et ainsi obtenir les courbes de conversion en doubles liaisons des différentes formulations à 30°C résultant uniquement de la réaction thiol-ène (Figure III- 28).

On constate alors que ces courbes se superposent et conduisent à une conversion des insaturations *cis* par addition thiol-ène comprise entre 10 et 20% au bout d'une heure d'irradiation. Pour rappel, le prépolymère synthétisé présente en moyenne 3 insaturations par chaîne, ce qui correspond à une insaturation greffée par la MMC environ toutes les 2 chaînes de prépolymère, ce qui est très insuffisant pour obtenir des revêtements réticulés.

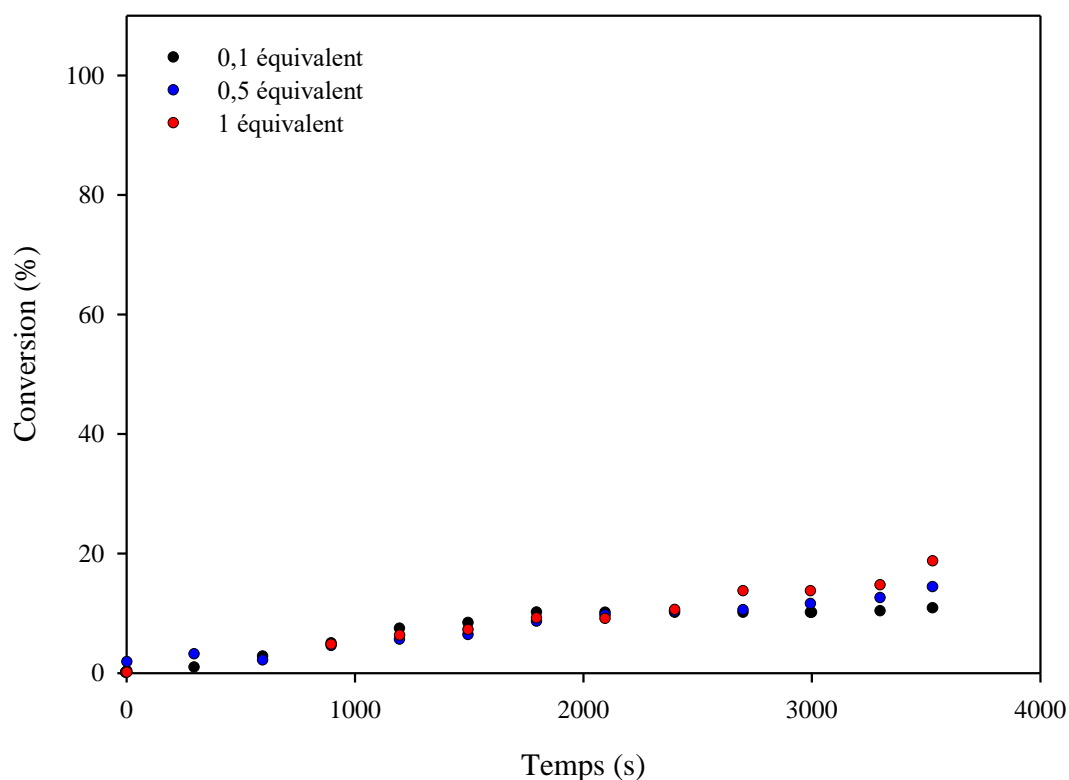


Figure III- 28 : Courbes de conversion des insaturations éthyléniques engagées uniquement dans la réaction d'addition thiol-ène pour les différentes formulations à 30°C et en fonction du temps d'irradiation

Nous avons malgré tout tenté d'élaborer des revêtements à température ambiante avec les trois formulations étudiées précédemment. Il s'avère qu'une trop grande quantité de MMC incorporée au sein de la formulation (46% massique pour la formulation à 1 équivalent et 23% massique pour celle à 0,5 équivalent de MMC) conduit à des films non homogènes, collants et adhérent au polyéthylène après une heure d'irradiation (Figure III- 29) :



Figure III- 29 : Photo des revêtements sur plaque de verre (en haut) et des résidus sur le film de PE (en bas) en fonction de la quantité de MMC

En revanche, la formulation à 0,1 équivalent de MMC, liquide et très visqueuse initialement, conduit à des films solides et non collants après 1h d'irradiation à $\lambda > 300$ nm, et qui plus est, insolubles dans le dichlorométhane, ce qui semble être en faveur d'une réticulation efficace malgré le faible nombre de doubles liaisons éthyléniques du polyester ayant réagi avec la MMC. Afin d'expliquer ce résultat très surprenant., nous nous sommes penchés sur l'existence d'éventuelles réactions secondaires.

L'oxygène est un inhibiteur bien connu des réactions radicalaires : les radicaux générés peuvent réagir avec l' O_2 et créer des radicaux peroxy ROO^\bullet stables et donc inactifs³⁰. Dans le cas de la réaction thiol-ène, la présence de radicaux peroxy n'empêche pas l'arrachement des protons du thiol, ce qui permet aux étapes d'amorçage et de propagation de se poursuivre (Figure III- 30)³⁴. De plus, Cramer *et al.* ont montré que la présence d'oxygène peut même accélérer la vitesse de la réaction thiol-ène³⁵.

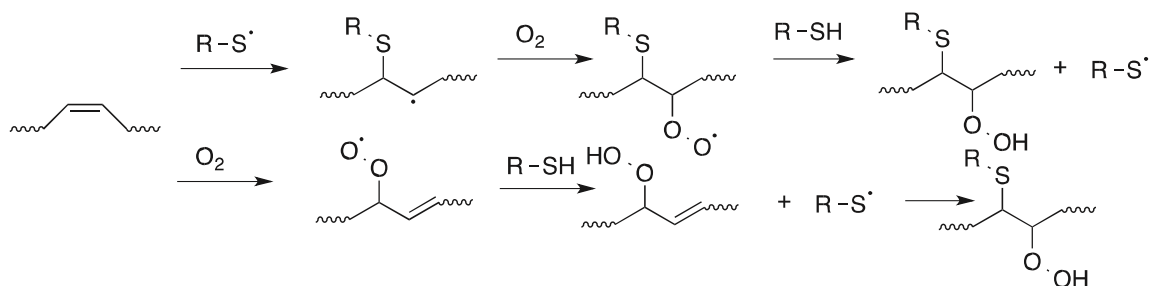


Figure III- 30 : Schéma de réaction entre l'O₂ et une fonction SH

Par ailleurs, il est bien connu que les insaturations éthyléniques peuvent s'oxyder facilement en présence de l'oxygène de l'air, comme le suggère par exemple la siccation des huiles végétales³⁶. Aussi, la présence d'oxygène dans un système thiol-ène comportant des insaturations éthyléniques issues d'huiles végétales peut conduire à différents types de réactions qui ont été résumées et illustrées par Zhao *et al.*³⁷ dans la Figure III- 31.

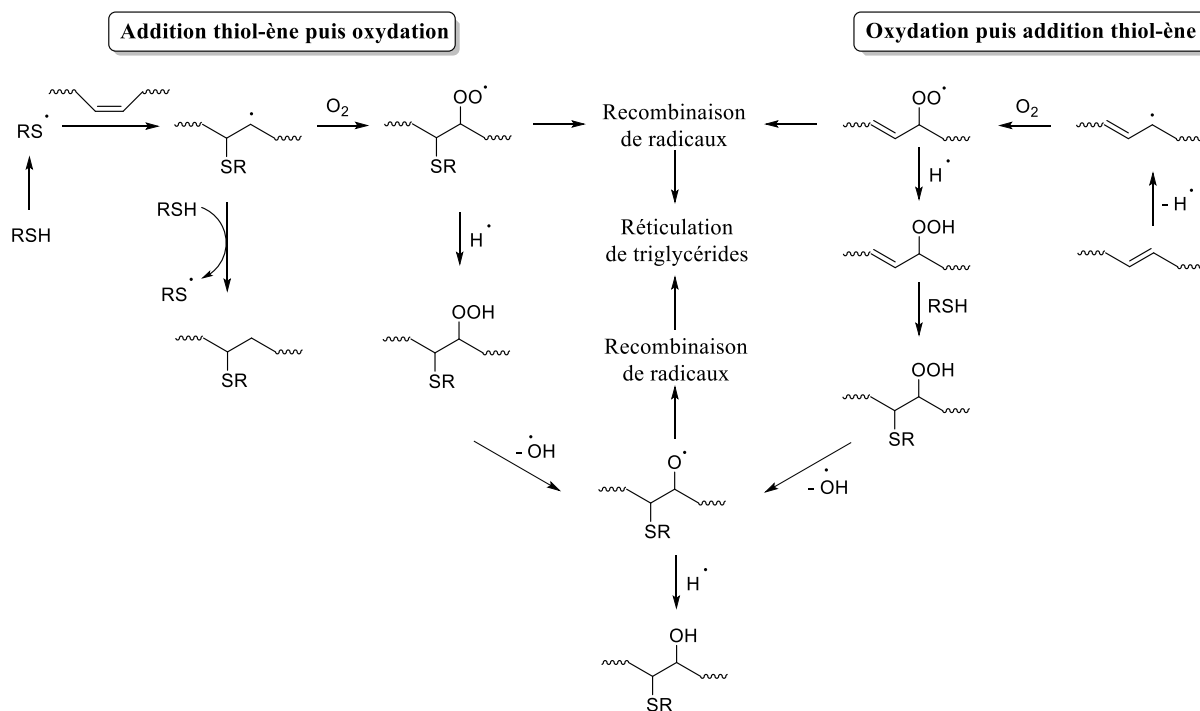


Figure III- 31 : Réactions potentielles en présence d'insaturations, de thiol et d'oxygène³⁷

Enfin, Muizebelt *et al.* ont mis en évidence que l'addition de l'oxygène est très favorisée au niveau des insaturations conjuguées d'acides gras ³⁸. Or, la caractérisation de l'AODD, un des monomères de synthèse du prépolymère, réalisée dans les travaux d'une précédente thèse au sein de notre laboratoire ³⁹, a permis de montrer que le produit renferme certes en majorité des diacides monoinsaturés (76,1%), mais également des diacides diinsaturés (21,9%), les 2% restants étant des acides saturés. Ainsi, étant donné qu'un diacide gras impliqué dans la synthèse du prépolymère sur cinq est diinsaturé, certaines chaînes du prépolymère peuvent, en réalité, comporter deux insaturations conjuguées, ce qui augmente la probabilité d'oxydation des chaînes grasses et donc le nombre de sites de réticulation potentiels par l'oxygène.

Dans notre cas, les insaturations n'ayant pas réagi par voie thiol-ène pourraient donc être impliquées dans certaines de ces réactions avec l'oxygène et conduire à une plus grande densité de réticulation. Malheureusement, aucune technique d'analyse à notre disposition ne nous permet à l'heure actuelle de confirmer cette hypothèse.

Conclusion

Cette étude visait à optimiser les conditions, sous UV, des réactions de greffage de la MMC sur le prépolymère B et de réticulation du système par dimérisation de la MMC. Elle a permis de mettre en évidence que la présence, en quantité stœchiométrique, de MMC au sein de la formulation augmente de manière très significative la viscosité de cette dernière, engendrant une forte diminution de la réactivité du système à faible température. Ceci nous a conduits à diminuer fortement la quantité de MMC pour pouvoir travailler à température ambiante. La totale disparition des insaturations *cis* du prépolymère a alors été observée et a été attribuée à l'addition thiol-ène attendue suite au greffage de la MMC, mais également à une isomérisation en *trans* de ces insaturations sous UV rendue possible par la présence des fonctions thiol dans le milieu. Enfin, un phénomène d'oxydation a été proposé pour justifier l'obtention de revêtements non collants et donc réticulés, et ce malgré la faible quantité de MMC finalement greffée.

Au vu de ces différents aspects, les conditions optimales choisies pour élaborer sous UV des revêtements à partir du prépolymère B sont donc :

- 0,1 équivalent de MMC par rapport aux insaturations éthyléniques des motifs du prépolymère,
- irradiation d'1h à 30°C avec un rayonnement polychromatique de longueurs d'onde supérieures à 300 nm et d'intensité $I_0 = 240 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm.

Ces conditions ont donc été utilisées pour élaborer des revêtements qui seront caractérisés thermiquement, mécaniquement et chimiquement dans le dernier Chapitre de ce manuscrit.

Références bibliographiques

1. J. B. Harborne, THE NATURAL COUMARINS : OCCURRENCE, CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY *Plant, Cell & Environment* **5**, 435–436 (1982).
2. F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana, & E. Uriarte, Simple Coumarins and Analogues in Medicinal Chemistry : Occurrence, Synthesis and Biological Activity. *Curr. Med. Chem* **12**, 887–916 (2005).
3. K. Kumar, R. Nagamallu, G. Pavithra, & V. K. Govindappa, Comprehensive review on coumarins : Molecules of potential chemical and pharmacological interest. *J. Chem. Pharm. Res.* **2015**, 67–81 (2015).
4. K. N. Venugopala, V. Rashmi, & B. Odhav, Review on Natural Coumarin Lead Compounds for Their Pharmacological Activity. *Biomed Res. Int.* **2013**, e963248 (2013).
5. L. Lei, Y. B. Xue, Z. Liu, S. Peng, Y. He, Y. Zhang, R. Fang, J. P. Wang, Z. W. Luo, G. M. Yao, J. W. Zhang, G. Zhang, H. P. Song & Y. H. Zhang Coumarin derivatives from *Ainsliaea fragrans* and their anticoagulant activity. *Sci Rep* **5**, 13544 (2015).
6. Coumarin perfume ingredient, Coumarin fragrance and essential oils Benzopyrone. Disponible sur : <https://www.fragrantica.com/notes/Coumarin-259.html>. (consulté le 10/09/2023)
7. C. Stiefel, T. Schubert, & G. E. Morlock, Bioprofiling of Cosmetics with Focus on Streamlined Coumarin Analysis. *ACS Omega* **2**, 5242–5250 (2017).
8. D. Agić, M. Karnaš, D. Šubarić, M. Lončarić, S. Tomić, Z. Karačić, D. Bešlo V. Rastija, M. Molnar, B. Popović & M. Lisjak Coumarin Derivatives Act as Novel Inhibitors of Human Dipeptidyl Peptidase III: Combined In Vitro and In Silico Study. *J. Pharm* **14**, 540 (2021).
9. E. A. Chamsaz, S. Mankoci, H. A. Barton & A. Joy, Nontoxic Cationic Coumarin Polyester Coatings Prevent *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm Formation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 6704–6711 (2017).

10. I. Erol, G. Sanli, M. Dİlek, & L. Ozcan, Synthesis and characterization of novel methacrylate copolymers based on sulfonamide and coumarine: Monomer reactivity ratios, biological activity, thermal stability, and optical properties. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **48**, 4323–4334 (2010).
11. R. Chitra, Synthesis, Characterization and Antimicrobial Screening of Coumarin Copolymers. *Chem. Sci. Trans.* **3(2)**, 722-730 (2014).
12. M. Lončarić, D. Gašo-Sokač, S. Jokić & M. Molnar, Recent Advances in the Synthesis of Coumarin Derivatives from Different Starting Materials. *Biomolecules* **10**, 151 (2020).
13. A. Stefanachi, F. Leonetti, L. Pisani, M. Catto & A. Carotti, Coumarin : A Natural, Privileged and Versatile Scaffold for Bioactive Compounds. *Molecules* **23**, 250 (2018).
14. A. Lacy, & R. O’Kennedy, Studies on Coumarins and Coumarin-Related Compounds to Determine their Therapeutic Role in the Treatment of Cancer. *Curr. Pharm. Des.* **10**, 3797–811 (2004).
15. G. Ciamician, & P.Silber, Chemische Lichtwirkungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **35**, 1992–2000 (1902).
16. M. D’Auria, R. & Racioppi, The photodimerisation of coumarin. *J. Photochem. Photobiol.* **163**, 557–559 (2004).
17. K. Vishnumurthy, T. N. Guru Row, & K. Venkatesan, Unusual photodimerization of 7-fluoro-4-methylcoumarin and 6-fluoro-4-methylcoumarin in the solid state. *Tetrahedron* **54**, 11235–11246 (1998).
18. K. Boga, A. F. Patti, J. C. Warner, G. P Simon. & K.Saito, Eco-Friendly Photoreversible Adhesives Derived from Coumarin-Functionalized Epoxy Soybean Oil. *ACS Appl. Polym. Mater.* **5**, 4644–4653 (2023).
19. J. Ling, M. Z. Rong, & M. Q. Zhang, Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives. *Polymer* **53**, 2691–2698 (2012).
20. Y. H. Zhao, D. Vuluga, L. Lecamp, & F. Burel, Photoinitiated thiol–epoxy addition for the preparation of photoinduced self-healing fatty coatings. *RSC Adv.* **6**, 32098–32105 (2016).

21. T. Defize, J. M. Thomzssin, H. Ottevaere, C. Malherbe, G. Eppe, R. Jellali, M. Alexandre, C. Jérôme & R. Riva, Photo-Cross-Linkable Coumarin-Based Poly(ϵ -caprolactone) for Light-Controlled Design and Reconfiguration of Shape-Memory Polymer Networks. *Macromolecules* **52**, 444–456 (2019).
22. M. V. S. N. Maddipatla, D. Wehrung, C. Tang, W. fan, M. O. Oyewumi, T. Miyoshi & A. Joy, Photoresponsive Coumarin Polyesters That Exhibit Cross-Linking and Chain Scission Properties. *Macromolecules* **46**, 5133–5140 (2013).
23. E. R. El-Sawy, A. B. Abdelwahab, & G. Kirsch, Insight on Mercapto-Coumarins : Synthesis and Reactivity. *Molecules* **27**, 2150 (2022).
24. C. Ibis, S. S. Ayla, F. Ozkok, & H. Bahar, Synthesis of New Piperazinyl and Piperidinolyl Substituted p-Chloranil Derivatives and their Reactions with Thiols. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **190**, 2273–2282 (2015).
25. C. Ibis, S. S. Ayla, H. Bahar, M. stasevych, O. Komorovska- Porokhnyavets & V. Novikov, Synthesis, Characterization, and Biological Properties of Novel Piperidinolyl-, Piperidinyl-, and Piperazinyl-Substituted Naphthoquinone Compounds and Their Reactions With Some Thiols. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **190**, 1422–1433 (2015).
26. A. E. Lanterna, M. González-Béjar, M. Frenette, & J. C. Scaiano, Photophysics of 7-mercapto-4-methylcoumarin and derivatives : complementary fluorescence behaviour to 7-hydroxycoumarins. *Photochem. Photobiol. Sci.* **16**, 1284–1289 (2017).
27. J. Bae, J. Choi, T. J. Park, & S.K. Chang, Reaction-based colorimetric and fluorogenic signaling of hydrogen sulfide using a 7-nitro-2,1,3-benzoxadiazole–coumarin conjugate. *Tetrahedron Lett.* **55**, 1171–1174 (2014).
28. P.E. Chaumont, « La photopolymérisation des résines composites : données actuelles ». Thèse de doctorat, (2012).
29. T. O. Machado, C. Sayer, & P. H. H. Araujo, Thiol-ene polymerisation: A promising technique to obtain novel biomaterials. *Eur. Polym. J.* **86**, 200–215 (2017).
30. J. F. Rabek, *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications*. (Wiley, 1987).

31. S. Patai, *The chemistry of - the thiol group* (Wiley, 1974).
32. L. Pezzana, & M. Sangermano, Fully biobased UV-cured thiol-ene coatings. *Prog. Org. Coat.* **157**, 106295 (2021).
33. M. Claudino, I. Van Der Meulen, S. Trey, M. Jonsson, A. Heise, M. Johansson Thiol-ene Coupling of Renewable Monomers : at the forefront of bio-based polymeric materials.
34. Y. Cai, & J. L. P. Jessop, Photopolymerization, Free Radical. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (John Wiley & Sons, Inc., 2004).
35. N. B. Cramer, S. K. Reddy, M. Cole, C. Hoyle, & C. N. Bowman, Initiation and kinetics of thiol-ene photopolymerizations without photoinitiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **42**, 5817–5826 (2004).
36. O. Zovi, « Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV) » Thèse de doctorat (2009). Disponible sur : <https://theses.hal.science/tel-00560888>
37. Y. H. Zhao, S. Hupin, L. Lecamp, D. Vuluga, C. Alfonso, F. Burel & C. Loutelier-Bourhis, Thiol-ene chemistry of vegetable oils and their derivatives under UV and air: a model study by using infrared spectroscopy and mass spectrometry. *RSC Advances* **7**, 3343–3352 (2017).
38. W. J. Muizebelt, & M. W. F. Nielen, Oxidative Crosslinking of Unsaturated Fatty Acids Studied with Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **31**, 545–554 (1996).
39. M. Rejaibi, « Elaboration de nouveaux revêtements poudres UV de type polyamide à base de monomères d'origine végétale », Thèse de doctorat (2014). Disponible sur : <https://theses.hal.science/tel-01070814v1>

Chapitre IV – Elaboration et caractérisation des revêtements

Introduction

Pour rappel, le Chapitre II a décrit la synthèse de deux polyesters insaturés à partir de monomères biosourcés :

- le prépolymère A : obtenu par transestérification du dérivé ester de l'acide dipicolinique, le diéthyl 2,6-pyridinedicarboxylate (de-PDA), avec le *cis*-butène diol (BD) (Figure IV- 1), il présente en moyenne 33 motifs de répétition, ce qui correspond à une masse molaire moyenne en nombre d'environ 7 500 g/mol.

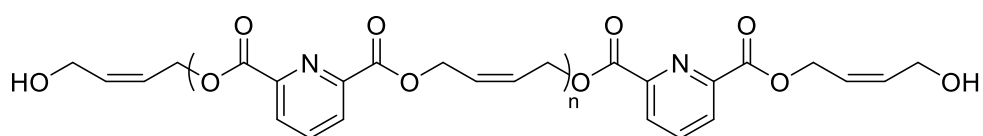


Figure IV- 1 : Structure du prépolymère A

- le prépolymère B : obtenu également par transestérification mais, cette fois, du dérivé diol du PDA, le 2,6-bis(hydroxyméthyl)pyridine (BHMP), avec le diéthyl octadéc-9-ène-1,18-dioate (de-AODD) (Figure IV- 2), ce prépolymère présente en moyenne 3 unités de répétition, ce qui correspond à une masse molaire moyenne en nombre d'environ 1 700 g/mol.

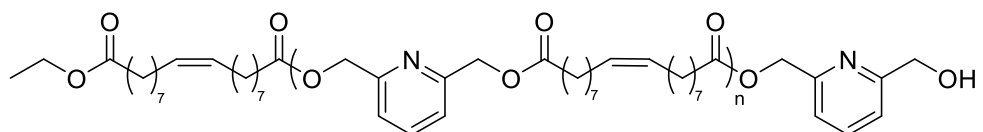


Figure IV- 2 : Structure du prépolymère B

Etant donné que seul le prépolymère B remplissait totalement le cahier des charges que nous nous étions fixé, le Chapitre III, uniquement dédié à l'étude de la réaction de réticulation sous UV de ce prépolymère, a permis d'optimiser :

- la composition de la formulation : 0,1 équivalent de fonctions thiol provenant de la MMC pour 1 équivalent de fonctions éthyléniques du prépolymère B (ce qui correspond à environ 5% massique),
- le temps d'irradiation : 1 heure sous rayonnement polychromatique (filtre laissant passer les longueurs d'onde supérieures à 300 nm, avec $I_0 = 240 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm),
- la température de réaction : ambiante.

Néanmoins, même si le prépolymère A ne respecte pas en tout point le cahier des charges établi, nous avons souhaité réaliser des essais pour comparer les propriétés des deux revêtements obtenus et ainsi évaluer l'impact de la structure de ces prépolymères sur les propriétés des revêtements photoréticulés. Dans ce but, les proportions en prépolymère A et en MMC, ainsi que les conditions d'irradiation utilisées pour le prépolymère B, ont été en tout point identiques.

Ce dernier Chapitre s'intéresse donc tout d'abord à l'élaboration et aux propriétés visuelles, thermiques, chimiques et mécaniques des revêtements photoréticulés en vue d'établir des relations structure/propriétés. Ensuite, dans un souhait de recyclabilité et/ou d'auto-réparation, la photo-réversibilité de la réticulation est étudiée au sein des deux revêtements.

I. Elaboration et caractérisation des revêtements obtenus

I.1. Conditions opératoires

Afin d'élaborer des revêtements, la formulation à base du prépolymère B a été appliquée sur une plaque de verre puis recouverte d'un film de polyéthylène et d'un filtre en quartz. Pour obtenir une épaisseur déposée homogène et reproductible (environ 10 à 20 μm), le système a été pressé avec une masse de 4 kg pendant 30 secondes avant d'être irradié.

Dans le cas du prépolymère A, solide à température ambiante, les films ont été élaborés sur une lame de verre par évaporation de solvant à partir d'une solution à 10 mg/mL dans le dichlorométhane. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur voisine des revêtements obtenus à partir du prépolymère B, c'est-à-dire comprise entre 10 et 20 μm .

I.2. Caractérisation des revêtements

I.2.1. Aspect visuel

Lors de l'ajout de MMC au prépolymère B, un léger changement de couleur, homogène dans l'échantillon, se produit : la formulation passe du marron foncé à un marron légèrement jaune. Suite à l'irradiation, le film photoréticulé reste homogène et devient plutôt orange et transparent (Figure IV- 3). En revanche, le film élaboré avec le prépolymère A ne change pas d'aspect visuel au cours de l'irradiation : il présente toujours une très légère coloration marron, reste transparent et homogène (Figure IV- 4).

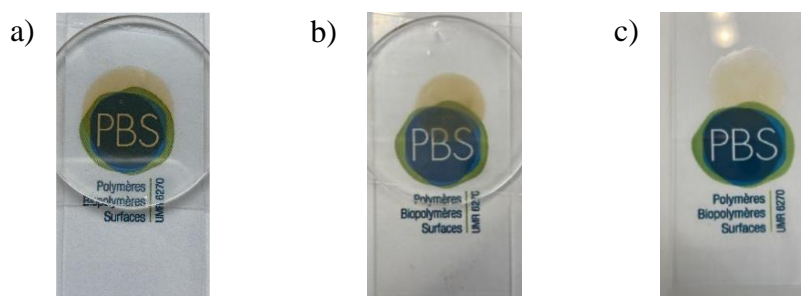


Figure IV- 3 : Photos du prépolymère B (a), de la formulation (b) et du film photoréticulé (c)



Figure IV- 4 : Photo du revêtement obtenu avec le prépolymère A

Dans les deux cas, les films réticulés ne sont pas collants, ne présentent pas d'odeur de thiol, et adhèrent bien à la surface en verre.

I.2.2. Propriétés thermiques

Seul le comportement thermique du film réticulé à partir du prépolymère B a été évalué par TGA (Figure IV- 5) et DSC (Figure IV- 6). Il a en effet été impossible de récupérer suffisamment de matière de la plaque de verre dans le cas du prépolymère A.

Les courbes de dégradation obtenues par TGA (Figure IV- 5) montrent que le film réticulé présente une $T_{d5\%}$ égale à 234°C contre 266°C pour la formulation avant irradiation. Cette différence de température peut être expliquée par la présence, au sein du revêtement, de liaisons S-S et C-S, de plus faibles énergies de liaison que les liaisons C-C. Le reste de la courbe ne présente pas de différence significative.

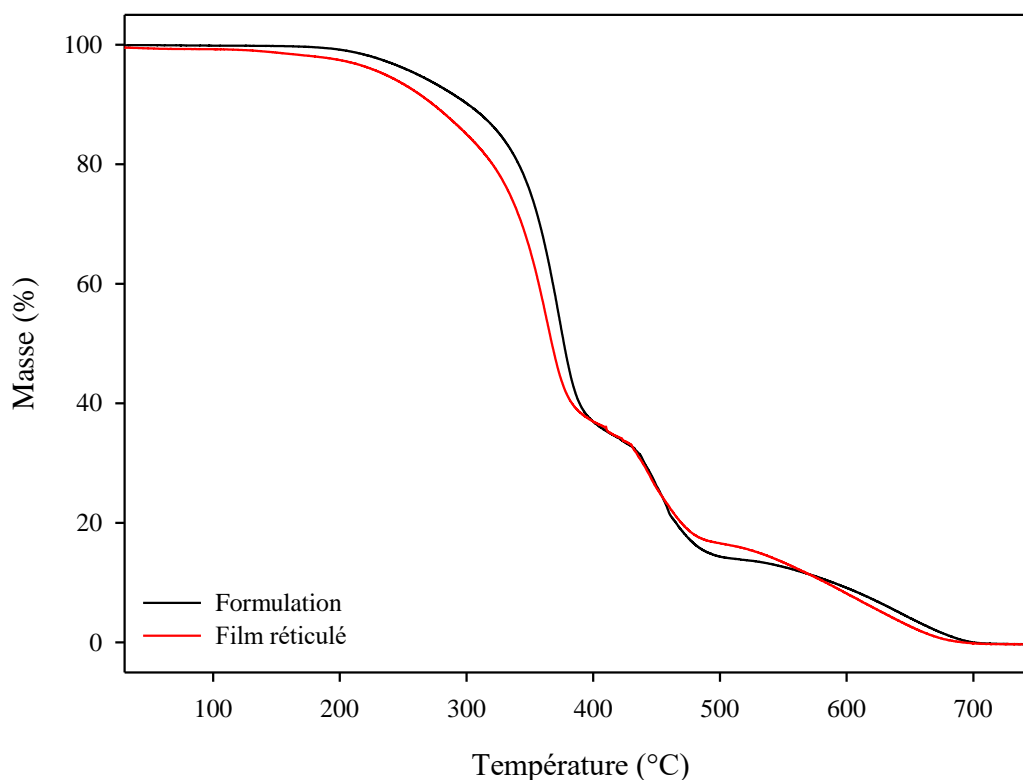


Figure IV- 5 : Courbes de dégradation de la formulation et du film photoréticulé obtenu à partir du prépolymère B

Les analyses DSC (Figure IV- 6) du prépolymère B et du film photoréticulé montrent une augmentation de la température de transition vitreuse, qui passe de -58°C à -38°C, ce qui indique une réticulation du système. Néanmoins, cette augmentation de T_g est faible, et

le film photoréticulé semble montrer une cristallisation froide et une fusion résiduelles peu importantes : le réseau formé n'est donc que faiblement réticulé. Pour rappel, seuls 10% des insaturations sont engagés dans la réaction thiol-ène avec la MMC

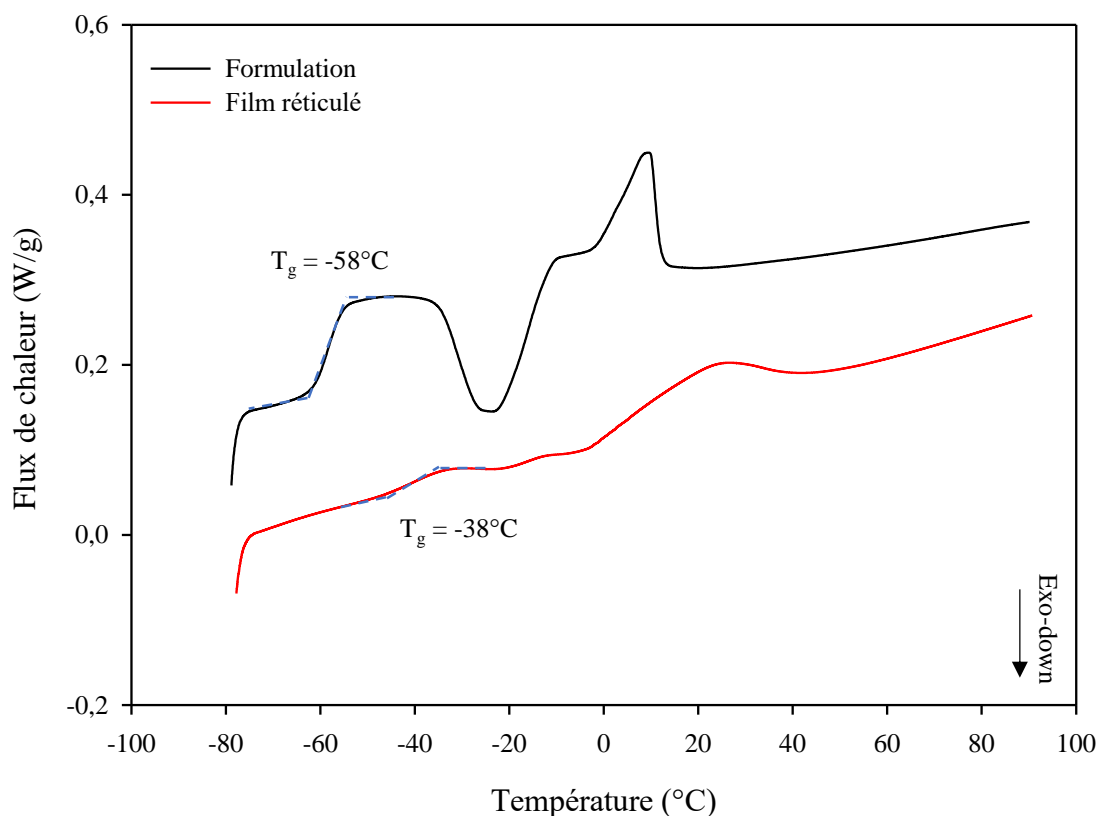


Figure IV- 6 : Thermogrammes DSC de la formulation et du film photoréticulé obtenu à partir du prépolymère B

1.2.3. Propriétés de surface

Afin d'évaluer les propriétés de surface des deux revêtements, des mesures d'angle de contact ont été effectuées avec trois solvants de polarités différentes : l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane. La surface d'irradiation de la lampe n'excédant pas 3 cm de diamètre, les analyses d'angle de contact ont été effectuées sur des films différents, et chaque mesure a été réalisée 3 fois. Ensuite, la polarité de chaque film et l'énergie de surface totale γ_s correspondante (somme de la composante polaire γ_s^p et de la composante dispersive γ_s^d) ont été calculées en utilisant la méthode d'Owens-Wendt à deux composantes (Tableau IV- 1).

Tableau IV- 1 : Propriétés de surface des revêtements A et B obtenus, respectivement, à partir des prépolymères A et B

		Revêtement A	Revêtement B
Angle de contact (°)	Eau	59,2 ± 0,8	59,0 ± 3,0
	Diiodométhane	40,5 ± 2,8	33,3 ± 0,5
	Glycérol	80,6 ± 0,6	74,4 ± 6,5
Composante polaire γ_s^p (mN/m)		10,8	10,0
Composante dispersive γ_s^d (mN/m)		29,7	34,0
Energie de surface γ_s (mN/m)		40,4	44,0
Polarité (%)		26,7	23,0

Le film photoréticulé à partir du prépolymère B a une polarité calculée de 23,0%, tandis que celui à partir du prépolymère A a une polarité de 26,7%, ils sont donc globalement tous deux plutôt apolaires. La présence de cycles aromatiques au sein du motif de répétition additionnée à l'aromaticité apportée par la MMC, confèrent ce caractère apolaire aux revêtements. La polarité légèrement plus élevée du revêtement A peut être expliquée par la plus petite longueur de la chaîne carbonée au sein du motif de répétition du prépolymère A par rapport au prépolymère B.

I.2.4. Propriétés mécaniques

Afin d'évaluer la dureté König des films obtenus (Tableau IV- 2), une pastille de film photoréticulé a été disposée sous chacune des billes du pendule, distantes de 3 cm.

Tableau IV- 2 : Dureté König des revêtements obtenus à partir des deux prépolymères

		Prépolymère A	Prépolymère B
Dureté König (s)	Avant irradiation	118,5 ± 1,1	/
	Après irradiation	245,5 ± 0,8	14,8 ± 0,8

On peut tout d'abord remarquer que les valeurs de dureté obtenues sont très répétables, ce qui signifie que la réticulation se produit de manière identique d'un film à un autre. La dureté König du film élaboré à partir du prépolymère B s'élève à $14,8 \pm 0,8$ s après irradiation contre $245,5 \pm 0,8$ s pour le film élaboré à partir du prépolymère A (à titre de comparaison, le verre servant à l'étalonnage a une dureté de 250 ± 10 s). La dureté du revêtement A est environ 17 fois plus élevée que celle du revêtement B qui est donc relativement mou. Cet écart en faveur du prépolymère A peut s'expliquer par deux facteurs : la plus courte chaîne du groupement aliphatique insaturé (4 atomes de carbone pour le BD contre 18 pour l'AODD) et le plus grand nombre d'insaturations par chaîne de prépolymère (35 pour le prépolymère A contre 4 pour le prépolymère B).

Enfin, la dureté König du revêtement A, qui est environ deux plus fois plus élevée qu'avant irradiation et après évaporation du solvant ($118,5 \pm 1,1$ s), confirme l'implication de la MMC dans la réticulation du film. De ce fait, cette forte augmentation de la dureté devrait conduire à une forte augmentation température de transition qui serait ainsi largement supérieure à 48°C (T_g du prépolymère).

I.2.5. Résistance chimique

La tenue chimique (solubilité) des films photoréticulés a été évaluée en les immergeant dans le dichlorométhane (DCM), qui est un bon solvant des monomères de départ, des prépolymères A et B non réticulés ainsi que de la MMC. Leur faible épaisseur ($\approx 10\text{-}20 \mu\text{m}$) n'ayant pas permis leur retrait du support sans les détériorer, ils ont ainsi été immergés avec le support en verre. Après 24h d'immersion (durée à partir de laquelle la masse sèche n'évolue plus), les films sont insolubles dans le DCM (Figure IV- 7), ce qui montre leur réticulation effective.



Figure IV- 7: Photo des films réticulés après immersion dans le DCM pendant 24h

Les taux d'extractibles et de gonflement ont été déterminés pour le revêtement obtenu avec le prépolymère B à partir des formules suivantes :

$$\text{Taux d'extractibles} = \frac{(m_i - m_s)}{m_i}$$

avec m_s la masse sèche et m_i la masse initiale,

$$\text{Taux de gonflement} = \frac{(m_g - m_s)}{m_s}$$

avec m_g la masse gonflée et m_s la masse sèche.

Le taux d'extractibles a été évalué à $0,61 \pm 0,05$ et le taux de gonflement à $0,13 \pm 0,02$. Ce taux d'extractibles élevé montre que plus de la moitié des molécules présentes dans le film photoréticulé n'est pas liée au réseau tridimensionnel, ce qui est en accord avec la faible augmentation de T_g observée en DSC sur la Figure IV- 6, ainsi qu'avec la présence des T_{cc} et T_f résiduelles. L'irradiation aurait donc conduit majoritairement à un allongement des chaînes et, au final, à un revêtement faiblement réticulé. En revanche, le faible taux de gonflement (mesuré sur la partie insoluble du film) est en faveur d'une réticulation importante du film, ce qui semble en contradiction avec les observations précédentes.

Lors de l'immersion dans le solvant, nous avons tout d'abord observé un décollement du revêtement de la lame de verre au niveau des bords du film tandis que celui-ci reste bien accroché à la lame en son centre. Au bout de 24h d'immersion, tout le film s'est décollé. Par ailleurs, sur la Figure IV- 8, il est possible d'observer, à l'œil nu, que l'intensité lumineuse reçue par l'échantillon, et par conséquent la réticulation, n'est pas homogène sur toute la surface irradiée.

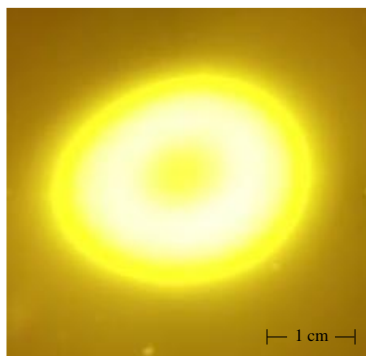


Figure IV- 8 : Photo du faisceau lumineux sur la surface irradiée

II. Etude de la photo-réversibilité de la réticulation

II.1. Généralités

Pour rappel, le dimère de la MMC présente la particularité de se photoclivrer à une longueur d'onde égale à 254 nm (Figure IV- 9).

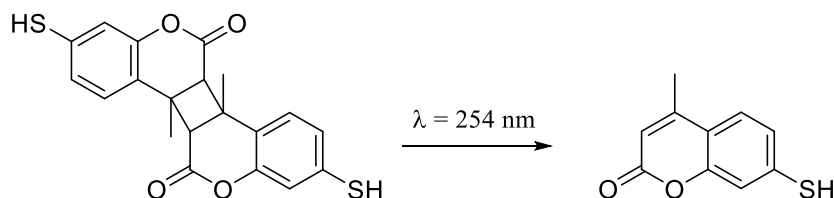


Figure IV- 9 : Photoclivage du dimère de la MMC

Zhao *et al.*¹ ont étudié la dimérisation de la MMC et sa réversibilité, à l'état solide, par spectroscopie UV-Visible et en réalisant des cycles d'irradiation (Figure IV- 10).

Les auteurs ont montré qu'au bout d'une heure d'irradiation par une lumière polychromatique (filtre passe bande supérieur à 300 nm, $I_0 = 140 \text{ mW/cm}^2$ mesurée à 365 nm), la bande d'absorption de la MMC à 326 nm n'évoluant plus, il est possible de considérer que la totalité de la MMC a dimérisé. Après 3 heures d'irradiation à 254 nm, la valeur maximale de la bande d'absorption de la MMC diminue mais ne revient pas à sa valeur initiale : le photoclivage est effectif, mais ne concerne pas la totalité de la MMC dimérisée. Ceci a été expliqué par la faible intensité lumineuse émise par la lampe à 254 nm ($0,7 \text{ mW/cm}^2$), qui réduit la performance du photoclivage même en augmentant la durée d'irradiation à 3 heures. Lors du second cycle d'irradiation (Figure IV- 10), l'absorbance maximale atteinte est plus faible que lors du premier cycle. Les auteurs ont traduit cette diminution d'absorbance maximale au cours du second cycle d'irradiation à 254 nm par une addition intermoléculaire des fonctions thiol sur les insaturations éthyléniques de la MMC. Cette réaction, qui peut être qualifiée de secondaire, a été confirmée par l'apparition de la bande caractéristique de la liaisons C-S à 900 cm^{-1} en spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier.

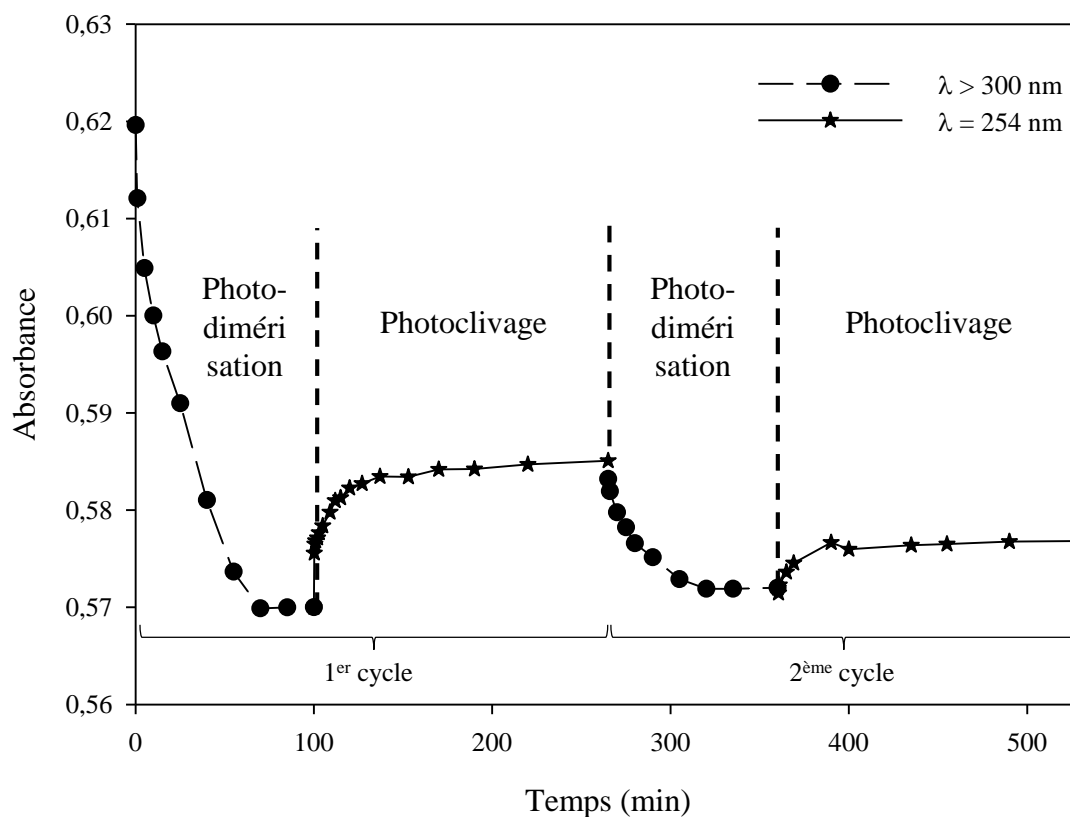


Figure IV- 10 : Evolution de l'absorbance à 326 nm en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation de la MMC irradiée à l'état solide ¹

II.2. Suivi par spectroscopie UV-visible

La réticulation réversible de la MMC pourrait permettre un potentiel recyclage des revêtements, et/ou une auto-réparation, sous UV, ce qui serait un atout supplémentaire pour nos revêtements.

De la même manière que la photodimérisation de la MMC a été étudiée au Chapitre III, le photoclivage peut être suivi par spectroscopie UV-Visible. En effet, la rupture du cycle cyclobutane, formé lors de l'irradiation à $\lambda > 300$ nm, permet la reformation de l'unité pyrone, ce qui se traduit par l'augmentation de la bande d'absorbance à 326 nm. Nous avons mené le même suivi cinétique par spectroscopie UV-Visible que Zhao *et al.* afin d'évaluer le photoclivage au sein des deux revêtements. Les Figure IV- 11 et Figure IV- 12 présentent l'évolution de l'absorbance des films lors de l'irradiation d'1h sous un rayonnement polychromatique ($\lambda > 300$ nm avec $I_0 = 240$ mW/cm² à 365 nm) puis lors de l'irradiation de 3h sous un rayonnement monochromatique ($I_0 = 0,4$ mW/cm² à 254 nm).

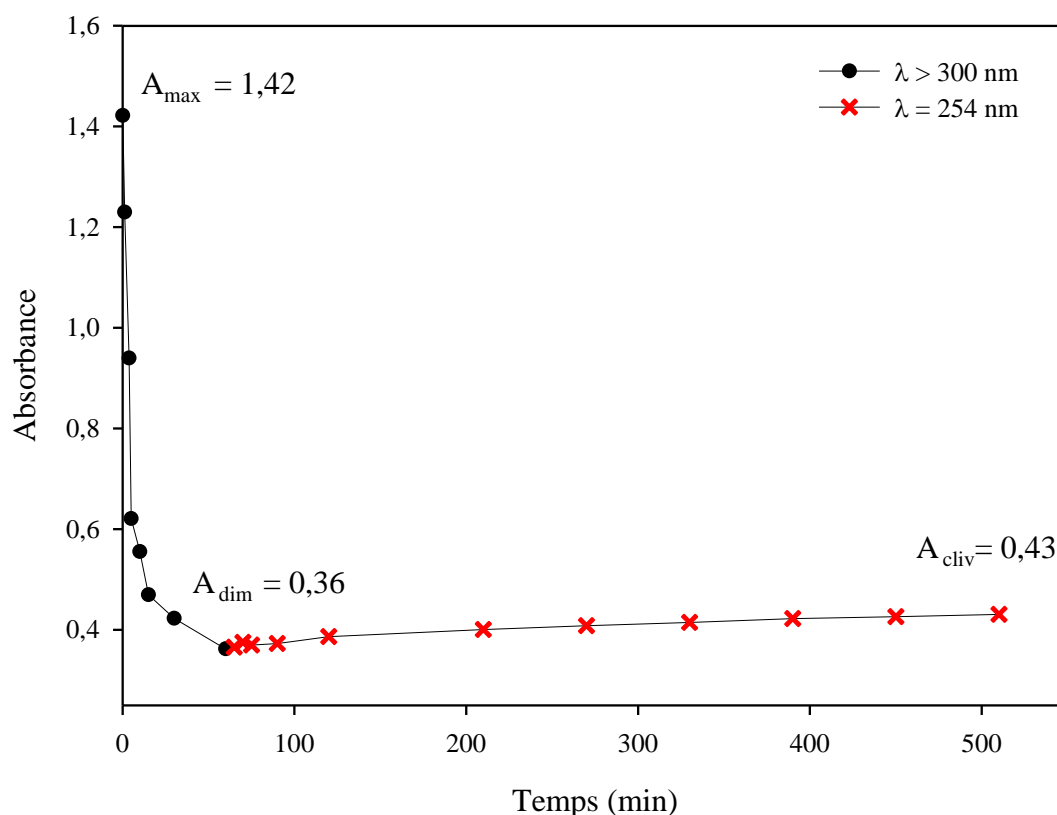


Figure IV- 11 : Evolution de l'absorbance à 326 nm du film du prépolymère B en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation

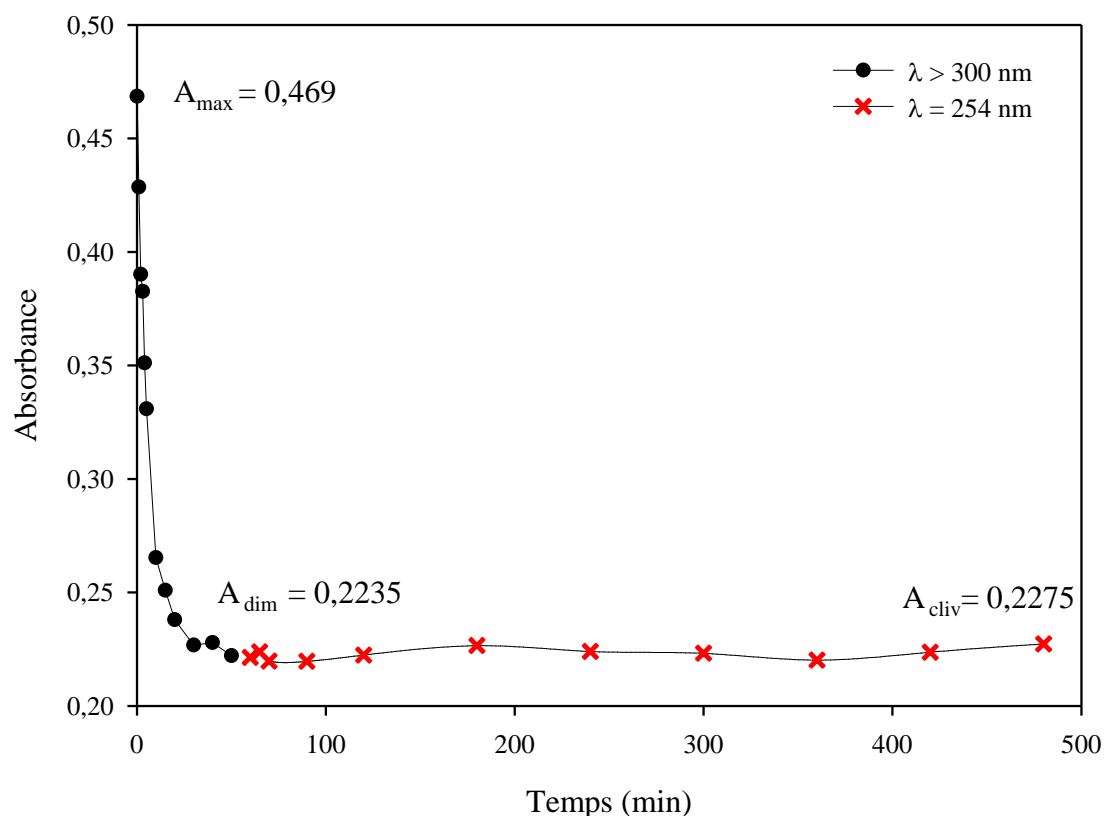


Figure IV- 12 : Evolution de l'absorbance à 326 nm du film de prépolymère A en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation

Pour le revêtement B, l'irradiation pendant 3 heures à $\lambda = 254$ nm n'occasionne qu'une légère augmentation de l'absorbance, qui passe de 0,36 à 0,43. Pour le revêtement A, l'absorbance varie très peu ($A_{\text{dim}} = 0,2235$ et $A_{\text{cliv}} = 0,2275$) : aucun photoclivage ne semble se produire (Figure IV- 12).

En appliquant la formule ci-dessous, on peut en déduire que seulement 7% de la MMC ayant dimérisée auparavant s'est photoclivée pour le revêtement B.

$$\text{Photoclivage (\%)} = \frac{A_{\text{cliv}} - A_{\text{dim}}}{A_{\text{max}} - A_{\text{dim}}} \times 100$$

avec A_{max} l'absorbance maximale, A_{dim} l'absorbance après dimérisation à $\lambda > 300$ nm et A_{cliv} l'absorbance après clivage à $\lambda = 254$ nm.

Ces faibles valeurs de photoclivage, comparées à la littérature où ce phénomène se produit à hauteur de 30% pour la MMC seule à l'état solide ¹, peuvent être expliquées, d'une part, par le fait qu'à $\lambda = 254$ nm, les prépolymères absorbent une grande partie du rayonnement (Figure IV- 13) et une compétition se produit donc entre le prépolymère et la MMC, et d'autre part, le rayonnement monochromatique à 254 nm est de très faible intensité ($I_0 = 0,4$ mW/cm² à 254 nm).

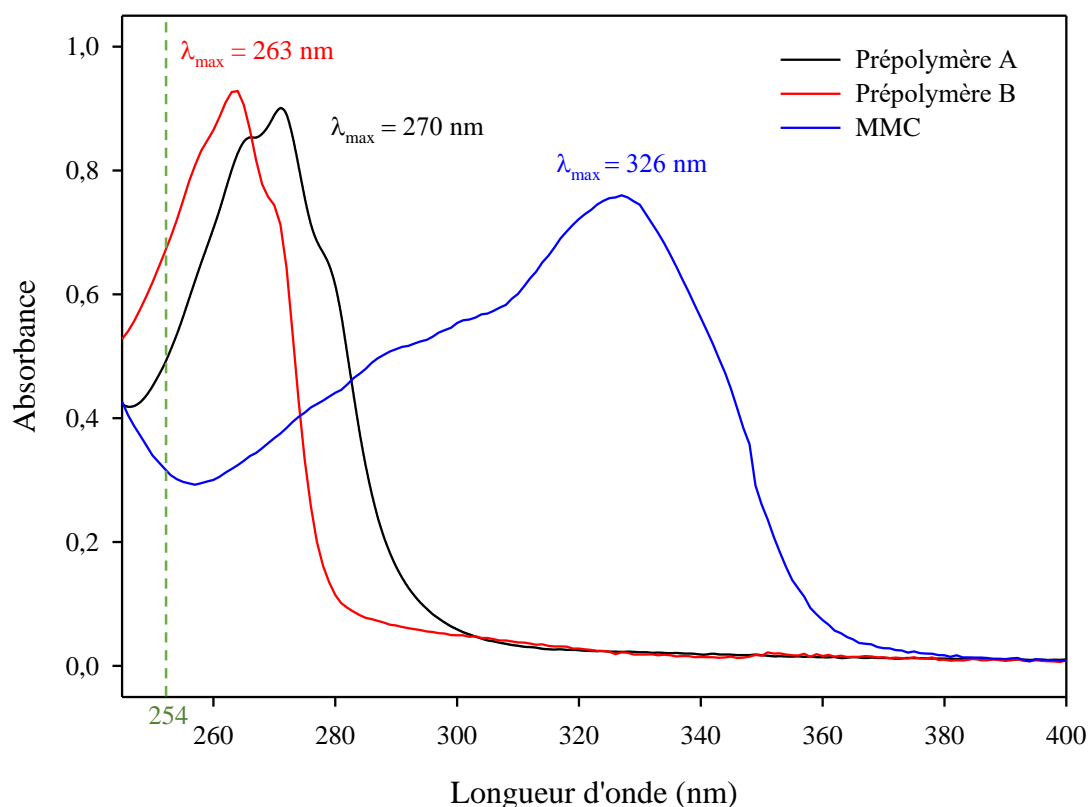


Figure IV- 13 : Spectres UV-Visible des prépolymères A et B et de la MMC à 10^{-6} mol/L dans le DCM (concentration en moles de motifs pour les prépolymères)

Les mesures de dureté König des échantillons irradiés à 254 nm pendant 3 h confirment ces analyses (Figure IV- 11). En effet, la dureté est de $8,7 \pm 0,8$ s après irradiation à 254 nm contre $14,8 \pm 0,8$ s pour le revêtement B obtenu après photoréticulation, et de $242,3 \pm 0,8$ s après irradiation à 254 nm contre $245,5 \pm 0,8$ s pour le revêtement A photoréticulé. De plus, dans le cas du revêtement B, les films analysés présentent les marques des deux billes du pendule, ce qui n'était pas le cas suite à la photoréticulation, et sont également plus collants, ce

qui confirme bien le photoclivage. Enfin, nous pouvons rappeler que la T_g du prépolymère A avant irradiation est égale à 48°C (voir Chapitre II). Celle du film photoréticulé est donc forcément supérieure à cette valeur, ce qui signifie qu'à température ambiante, la mobilité restreinte des chaînes rend peut-être le photoclivage très difficile.

Conclusion

Ce Chapitre avait pour objectif de caractériser et comparer les propriétés des revêtements obtenus à partir des deux prépolymères A et B synthétisés, ainsi que d'établir des relations structure-propriétés. Ces revêtements ont donc été élaborés dans les mêmes conditions en termes de composition (0,1 équivalent de MMC par rapport aux fonctions éthyléniques du prépolymère), et en termes d'irradiation (1 heure à $\lambda > 300$ nm et 30°C), malgré une application différente (par évaporation de solvant pour le prépolymère A).

En ce qui concerne le prépolymère B, le film photoréticulé est apolaire, relativement mou (dureté König : $14,8 \pm 0,8$ s) et présente une température de transition vitreuse proche de -40°C (Tableau IV- 3). Ces propriétés, qui sont très en-dessous de celles des UPs usuelles, peuvent s'expliquer par la structure du prépolymère et la faible quantité de MMC incorporée au sein de la formulation (0,1 équivalent de fonctions thiol pour 1 équivalent de fonctions éthyléniques du prépolymère). Le prépolymère A quant à lui, même s'il ne répond pas en tout point au cahier des charges, présente de meilleures propriétés que le prépolymère B, avec une dureté environ 17 fois plus élevée ainsi qu'une T_g supérieure à 48°C. Cet écart peut être expliqué, d'une part, par la différence du nombre d'insaturations par chaînes entre les deux prépolymères et, d'autre part, par la différence de longueur de chaîne carbonée des deux monomères aliphatiques insaturés (C4 et C18).

La photo-réversibilité des revêtements obtenus est très faible dans le cas du prépolymère B et quasi inexistante pour le prépolymère A. En effet, dans le cas du prépolymère B, les dimères de MMC se photoclivent à hauteur de 7%, ce qui reste faible mais prouve bien une possibilité de recyclage. Dans les deux cas, l'intensité lumineuse émise par la lampe à 254 nm ne permet pas d'atteindre un plus haut pourcentage de photoclivage.

Tableau IV- 3 : Propriétés des revêtements obtenus

	Revêtement A	Revêtement B
T_g (°C)	$\gg 48$	-40
Dureté (s)	$245,5 \pm 0,8$	$14,8 \pm 0,8$
Polarité (%)	23,0	26,7

Références bibliographiques

1. Zhao, Y. H. « Elaboration de revêtements à base d'huile végétale par chimie thiol-X photoamorcée», Thèse de doctorat (2015) Disponible sur : <https://www.theses.fr/2015ISAM0012>

Conclusion générale et perspectives

Ce projet de thèse avait pour objectif d'élaborer des revêtements à partir de nouveaux polyesters insaturés totalement biosourcés, par réticulation sous rayonnement lumineux en présence d'une molécule photosensible. Un point clé du cahier des charges établi était d'avoir un polyester liquide à température ambiante.

La première partie de ce travail s'est focalisée sur la synthèse de nouveaux polyesters insaturés, biosourcés et aromatiques à partir d'un monomère de départ : l'acide 2,6-pyridine dicarboxylique ou acide dipicolinique (PDA). Deux stratégies de synthèse ont été étudiées à savoir, d'une part la réaction du dérivé diester du PDA avec un diol pétrosourcé insaturé à 4 atomes de carbone (prépolymère A) et d'autre part, la réaction du dérivé diol du PDA avec un diester de dimère d'acide gras présentant une longue chaîne insaturée à 18 atomes de carbone (prépolymère B). La première voie a permis d'obtenir un polyester insaturé présentant une masse molaire moyenne en nombre de 7500 g/mol, soit 33 motifs de répétition contenant chacun une insaturation éthylénique. Il est solide à température ambiante, présente une T_g de 48°C et est amorphe. Grâce à l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée au sein du motif de répétition, la deuxième voie a permis d'obtenir un polyester insaturé, biosourcé, semi-aromatique et liquide à température ambiante répondant entièrement au cahier des charges établi. Il présente une masse molaire moyenne en nombre de 1700 g/mol avec en moyenne 3 motifs de répétition renfermant majoritairement une insaturation éthylénique, et une T_g de -58°C.

La deuxième partie de ce travail a consisté en l'étude et l'optimisation des réactions de greffage et de réticulation sous UV du prépolymère B en présence d'une molécule photosensible dérivée de la coumarine : la 7-mercapto-4-méthyl coumarine (MMC). Différentes compositions de formulations ont été étudiées en spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier et en spectroscopie UV-visible afin de déterminer les conditions optimales en termes de quantité de molécule photoactive, de température et de temps d'irradiation. Cette étude a permis de montrer que, comme attendu, le greffage de la MMC se fait par addition d'une fonction thiol sur une insaturation éthylénique du prépolymère, et que la dimérisation de la MMC in situ a bien lieu. En revanche, une surconsommation des insaturations a été observée pour les formulations à faibles quantités de coumarine. Celle-ci a été en partie expliquée par des réactions secondaires se produisant lors de l'irradiation et en présence de thiol : l'isomérisation des insaturations éthyléniques (de *cis* à *trans*) et/ou leur oxydation pouvant conduire à une réticulation. Toutes ces réactions semblent dépendantes de la viscosité du milieu elle-même liée à la quantité de MMC utilisée. C'est ainsi qu'après toutes

ces études, les conditions optimales pour l'élaboration de revêtements ont été fixées à 0,1 équivalent de fonctions thiol par rapport à 1 équivalent de fonctions éthyléniques du motif du prépolymère, et une irradiation pendant une heure à 30°C sous un rayonnement polychromatique de longueur d'onde supérieure à 300 nm. Des revêtements d'une surface d'environ 3 cm de diamètre et 10 µm d'épaisseur ont ainsi été obtenus.

La dernière partie de ce travail a porté sur les caractérisations thermiques, mécaniques, chimiques et surfaciques des revêtements obtenus à partir des prépolymères A et B. En effet, même si le prépolymère A ne répond pas totalement au cahier des charges établi, il a tout de même été utilisé pour établir des relations structures/propriétés. Les deux types de revêtement obtenu sont apolaires mais présentent des propriétés thermiques et mécaniques différentes : les revêtements B sont mous avec une température de transition vitreuse largement inférieure à la température ambiante ($T_g = -40^\circ\text{C}$), alors que les revêtements A sont très durs avec une T_g probablement très supérieure à celle du prépolymère (48°C). Cette différence a été expliquée, dans un premier temps, par le plus grand nombre d'insaturations par chaîne dans le cas du prépolymère A qui permet ainsi d'augmenter la densité de réticulation et, dans un deuxième temps, par la différence de longueur de la chaîne carbonée des deux monomères aliphatiques insaturés. Le photoclivage, sous irradiation à 254 nm, au sein de ces deux revêtements photoréticulés a été évalué par spectroscopie UV-visible. Il s'avère qu'il ne se produit que faiblement dans le revêtement B et est inexistant dans le revêtement A, en raison en particulier de la faible intensité du rayonnement émis par la source d'irradiation à 254 nm. Nous ne pouvons donc conclure à l'heure actuelle quant à un potentiel phénomène de recyclage du matériau, mais il est possible d'envisager une éventuelle autoréparation du matériau induit par rayonnement UV.

Les propriétés thermiques et mécaniques des revêtements obtenus dans cette étude ne rivalisent pas avec celles des revêtements polyesters insaturés actuels. Toutefois, ce travail permet de dégager des pistes afin d'améliorer ces propriétés tant au niveau de la synthèse des polyesters insaturés que de leur réticulation sous UV.

Tout d'abord, étant donné que le prépolymère A permet d'obtenir des revêtements avec d'excellentes propriétés mais qu'il est solide à température ambiante, et que le prépolymère B est liquide mais conduit à des revêtements aux propriétés inférieures, combiner ces deux prépolymères d'une part au sein de mélanges physiques, ou d'autre part en les copolymérisant,

pourrait permettre d'obtenir des propriétés physiques, thermiques et mécaniques intermédiaires. L'utilisation d'autres monomères aliphatiques présentant une insaturation éthylénique plus réactive mais également une chaîne carbonée de longueur suffisante pourrait également être envisagée, de même que l'ajout d'un limiteur de chaîne afin d'avoir un contrôle des masses molaires moyennes en nombre.

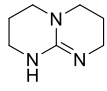










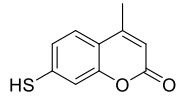

Ensuite, des études complémentaires pourraient être menées sur la réticulation de la résine. Même si l'élaboration des matériaux par voie thiol-ène peut s'effectuer sans l'ajout d'un photoamorceur dans la formulation photoréticulable, sa présence permettrait d'accélérer l'obtention de radicaux thiyl et donc d'augmenter la cinétique de la réaction. De plus, afin d'améliorer le photoclivage, la source d'irradiation Hg – Xe pourrait être remplacée par une source délivrant un rayonnement de plus forte intensité à 254 nm afin de possiblement augmenter quantitativement et qualitativement le photoclivage de la MMC et prétendre à l'autoréparation des matériaux obtenus.

Annexes

Annexe I – Matériels et méthodes

AI.1. Réactifs et solvants

Nom	CAS	Abréviation	Représentation	Pictogramme
Diols				
<i>cis</i> -2-butène 1,4 diol	617-80-2	BD		
2,6-bis (hydroxyméthyl) pyridine	1195-59- 1	BHMP		
Diacides				
acide 2,6-pyridine dicarboxlique	499-83-2	PDA		
acide 9-octadécène dioïque (9Z)	Soderma	AODD		
Diesters				
diméthyl octadéc-9-ène-1,18-dioate	/	Dm-AODD		/
diéthyl octadéc-9-ène-1,18-dioate	/	De-AODD		/
diméthyl 2,6- pyridinedicarboxylate	/	Dm-PDA		/
diéthyl 2,6- pyridinedicarboxylate	/	De-PDA		/
Catalyseurs				
acide sulfurique	7664-93- 9	H ₂ SO ₄		
titanium(IV) isopropoxide	546-68-9	Ti(O-i-Pr) ₄		

1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] déc-5-ène	5807-14- 7	TBD		
Réducteurs				
sodium borohydride	16940- 66-2	NaBH ₄	Na ⁺ BH ₄ ⁻	
Solvants				
dichlorométhane	75-09-2	CH ₂ Cl ₂		
méthanol	67-56-1	CH ₃ OH		
éthanol	67-17-5	C ₂ H ₅ OH		
tétrahydrofurane	109-99-9	THF		
7-mercapto-4-méthyl coumarine	137215- 27-1	MMC		

AI.2. Techniques d'analyses

AI.2.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

AI.2.1.1. Analyses simples

Les spectres IRTF ont été obtenus avec un spectromètre Spectrum Two de Perkin Elmer équipé d'un système ATR (Attenuated Total Reflectance) monoréflexion MKII Golden Gate de Specac. La platine ATR possède un cristal diamant d'indice $n_1 = 2.4$ à 1000 cm^{-1} et un angle d'incidence $\theta = 45^\circ$. Les spectres ont été enregistrés après 10 scans entre 600 et 4000 cm^{-1} .

AI.2.1.2. Suivi cinétique

Le suivi cinétique des réactions sous UV a été réalisé avec un spectromètre Vertex 70 de Brüker équipé d'un système ATR MKII Golden Gate de Specac. Le système ATR permet de chauffer l'échantillon (jusqu'à 300°C) et de fixer la fibre optique, reliée à la lampe UV, grâce à un accessoire juste au-dessus du cristal diamant d'analyse.

Une goutte de formulation est déposée sur le cristal, puis un film de polyéthylène et un filtre en quartz sont positionnés au-dessus. L'ensemble est aplatis avec une masse de 4 kg afin de former une fine couche homogène. L'irradiation de ce film formé sur le cristal ATR est effectuée avec une lampe polychromatique Hg-Xe (Hamamatsu LC8). Différents filtres peuvent être utilisés pour émettre dans le domaine de longueur d'onde souhaité. L'intensité du rayonnement est mesurée au niveau de l'échantillon, qui se situe à 3 cm de la fibre optique, à 365 nm ou 254 nm, au moyen d'un radiomètre (Vilber VLX-3W).

AI.2.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H)

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés grâce à un spectromètre AVIII 300 MHz de Bruker équipé d'une sonde 5 mm BBFO. Les échantillons ont été solubilisés (10 mg pour 0,5 mL de solvant) dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) ou le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d_6).

Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en parties par millions (ppm) par rapport au signal résiduel du solvant utilisé comme référence interne ($\delta=0$). Les multiplicités sont décrites par singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q) et multiplets (m). Avant d'être mis dans les tubes RMN

AI.2.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a permis de déterminer les masses molaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) et en masse (\overline{M}_w), et la dispersité (\mathcal{D}), des produits obtenus. Les polymères ont été solubilisés dans le dichlorométhane de grade HPLC (2 mg/mL), filtrés (0,45 μm) puis analysés à 27,5°C sur un PL-GPC50 de Varian équipé d'une pré-colonne (Polymer Laboratories, PLgel 5 μm Guard, 50x7,5mm), de deux colonnes (Polymer

Laboratories, PLgel 5 μm MIXED-C, 2x300x7,5 mm), d'un détecteur RI (réfractomètre différentiel : sensibilité 2,5107 RIU/mV, longueur d'onde 880 ± 30 nm) et d'une pompe Spectra Series P100 (débit 1 mL/min).

L'étalonnage a été effectué à partir de standards polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de masses molaires variant de 875 à 29 900 g/mol. Ainsi, les masses molaires relatives sont données en équivalent PMMA.

AI.2.4. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 50 de Varian . Les produits ont été solubilisés dans le dichlorométhane à des concentrations voisines de 10^{-6} mol/L puis analysés entre 200 et 400 nm.

AI.2.5. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées grâce à un appareil Q500 de TA Instrument. Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance précise à 0,1 mg près couplée à un four régulé en température. La microbalance peut détecter une masse entre 0,1 μg et 1,3 g. Le four peut chauffer de 30°C à 1000°C avec une montée en température jusqu'à 200°C/min sous azote.

Toutes les analyses ont été réalisées entre 30 et 800°C sous azote (10 mL/min) avec une vitesse de chauffe fixée à 10°C/min pour déterminer $T_{5\%}$, température à laquelle l'échantillon a perdu 5% de sa masse initiale. Cette température peut être considérée comme la température à laquelle l'échantillon analysé commence à se dégrader thermiquement. Les prises d'essais sont aux alentours de 10 mg.

AI.2.6. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été effectuées avec un appareil Q2000 de TA Instruments, sous flux d'azote, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min et des prises d'essais variant

de 1 à 10 mg. Le refroidissement du four est effectué par un système pouvant atteindre une température minimum de -90°C . L'étalonnage en température et en enthalpie est effectué avec l'indium ($T_f = 156,6^{\circ}\text{C}$ et $\Delta H_f = 28,45 \text{ J/g}$).

AI.2.7. Rhéologie

Un rhéomètre DHR-2 de TA Instruments a été utilisé, avec une géométrie à plateaux parallèles (plateaux jetables en aluminium) de diamètre 25 ou 8 mm. Chaque mesure a été réalisée en utilisant un entrefer de $500 \mu\text{m}$ et un taux de cisaillement de 10 s^{-1} . Les mesures ont été obtenues sur une plage de 30 à 150°C avec une rampe de température de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

AI.2.8. Angle de contact

Un appareil Digidrop de GBX Instruments a été utilisé pour mesurer les angles de contact avec l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane (Tableau AI- 1), en faisant la moyenne de trois mesures.

Tableau AI- 1 : Paramètres surfaciques des solvants utilisés

Liquide	Tension superficielle γ_s ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Composante polaire γ_s^p ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Composante dispersive γ_s^d ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
Eau	72.8	51	21.8
Ethylène Glycol	64	30	34
Diiodométhane	49.8	1.3	48.5

La méthode d'Owens-Wendt à deux composantes a été utilisée pour calculer l'énergie de surface du matériau. Dans ce modèle, l'énergie de surface du solide γ_s est décomposée selon $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$, avec γ_s^p la composante polaire et γ_s^d la composante dispersive.

Il est ainsi possible d'avoir accès à ces composantes en traçant $\frac{\gamma_i(1+\cos\theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}}$ en fonction

de $\sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}$ (Figure AI- 1) :

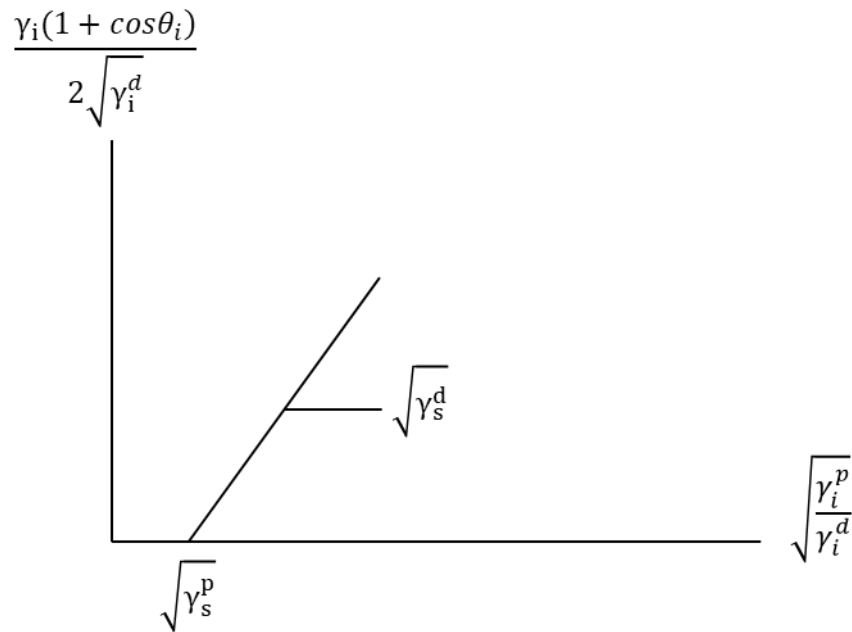


Figure AI- 1: Régression linéaire $\frac{\gamma_i(1-\cos\theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}} = f \sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}$

AI.2.9. Dureté pendulaire

La dureté König des échantillons a été mesurée par un appareil SP0500 de la marque TQC SHEEN, calibré avec une plaque de verre, sur deux pastilles de film photoréticulées espacées l'une de l'autre de 3 cm afin que les billes en carbure de tungstène du pendule reposent correctement dessus. La valeur retenue est la moyenne de cinq valeurs mesurées.

AI.2.10. MALDI-TOF

Les analyses MALDI TOF ont été réalisées en utilisant un spectromètre de masse à temps de vol AutoFlex III de Bruker Daltonics, équipé d'un laser émettant à une longueur d'onde de 355 nm et du progiciel FlexControl 3.3 et FlexAnalysis 3.3. L'acquisition des spectres a été effectuée en mode réflecteur à ions positifs en utilisant une plage de masse m/z de 500 à 4 000, une fréquence laser de 100 Hz, un délai d'extraction d'ions pulsés de 10 ns et un laser d'atténuation de 50%. Les spectres sont moyennés sur 3000 acquisitions. La tension d'accélération est de 19 kV.

Annexe II –
Données complémentaires du
Chapitre II

AII.1. Protocoles expérimentaux

AII.1.1. Synthèses de la stratégie A

AII.1.1.1. Synthèse du dm-PDA

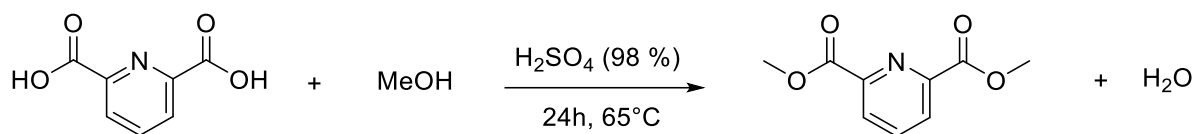


Figure AII- 1 : Schéma de synthèse du dm-PDA

L'acide 2,6-pyridinedicarboxylique (5 g, 0,29 mmol) est solubilisé dans 300 mL de méthanol dans un ballon équipé d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant à eau. L'acide sulfurique (98%) est ensuite ajouté au système (300 µL). Le milieu est chauffé à reflux pendant 24 h. Le mélange est concentré à l'évaporateur rotatif, puis une solution de NaHCO₃ saturée (33%, 50 mL) est ajoutée afin de neutraliser le milieu. Le tout est solubilisé dans l'acétonitrile, lavé à l'eau puis séché sur MgSO₄. La phase organique est finalement filtrée et concentrée sous pression réduite. Le produit pur est obtenu avec un rendement de 85%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) : 8,32 (d, 2H), 8,02 (t, 1H), 4,01 (s, 6H)

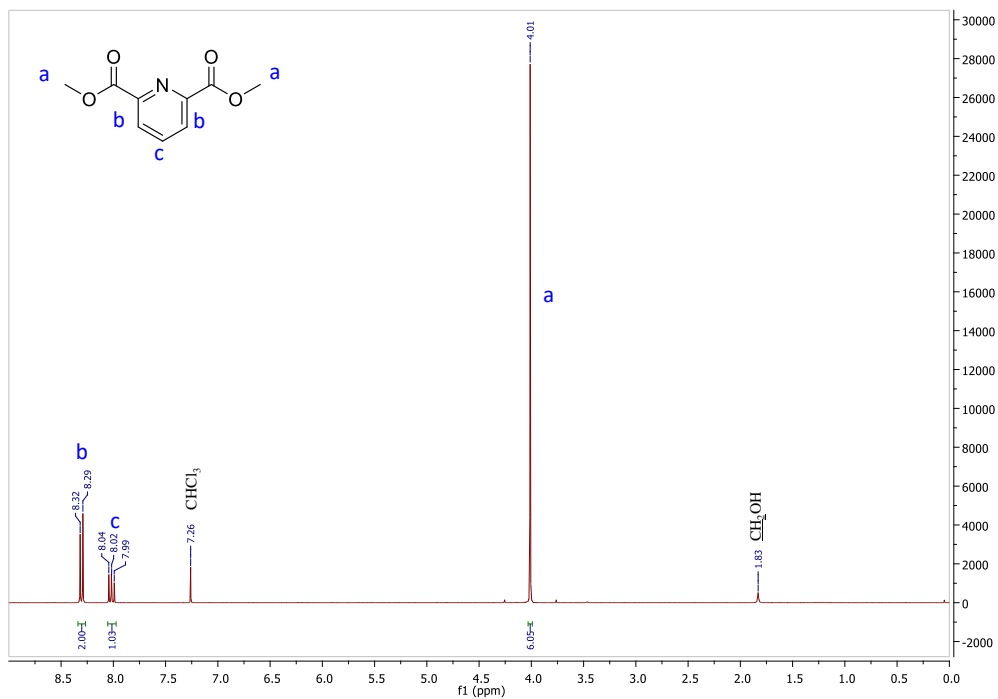


Figure AII- 2 : Spectre RMN ^1H du dm-PDA

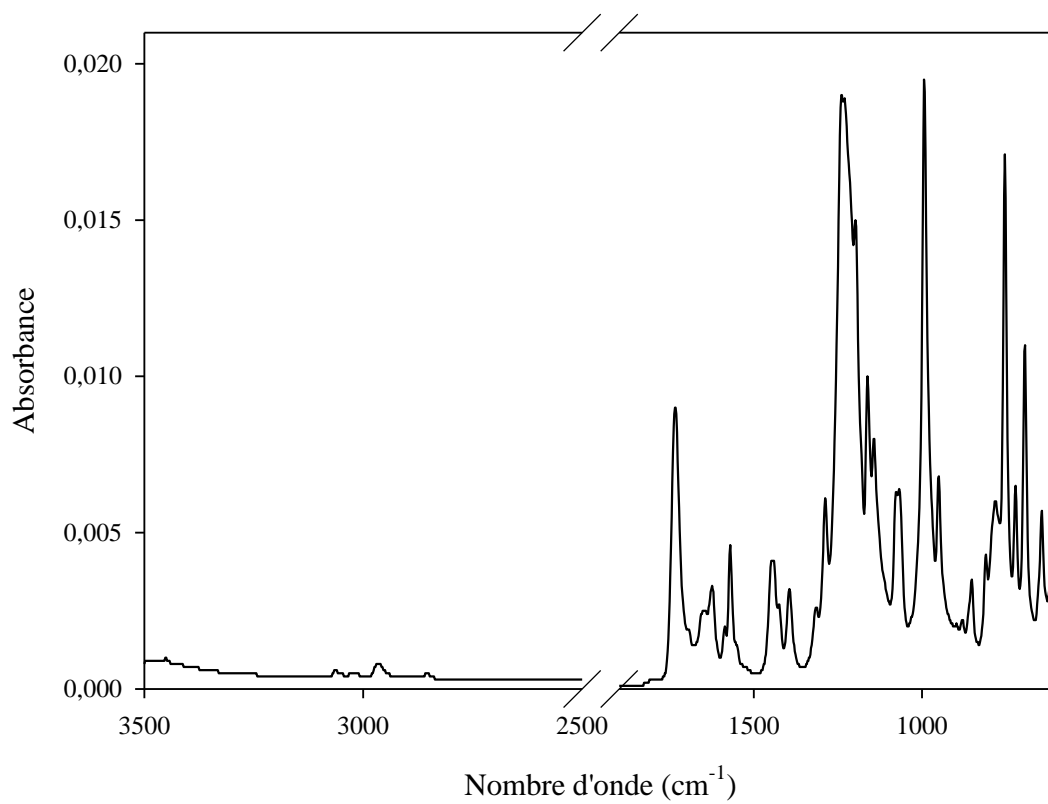
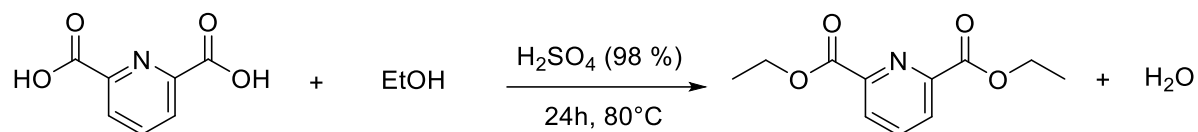


Figure AII- 3 : Spectre IRTF du dm-PDA

AII.1.1.2. Synthèse du de-PDA

*Figure AII- 4 : Schéma de synthèse du de-PDA*

L'acide 2,6-pyridinedicarboxylique (3 g, 0,18 mmol) est solubilisé dans 100 mL d'éthanol dans un ballon équipé d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant à eau. L'acide sulfurique (98%) est ensuite ajouté au système (200 μ L). Le milieu est chauffé à reflux pendant 24 h. Le mélange est concentré à l'évaporateur rotatif, puis une solution de NaHCO₃ saturée (33%, 30 mL) est ajoutée afin de neutraliser le milieu. Le tout est solubilisé dans l'acétonitrile, lavé à l'eau puis séché sur MgSO₄. La phase organique est finalement filtrée et concentrée sous pression réduite. Le produit pur est obtenu avec un rendement de 90%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) : 8,29 (d, 2H), 8,0 (t, 1H), 4,49 (q, 4H), 1,45 (t, 6H)

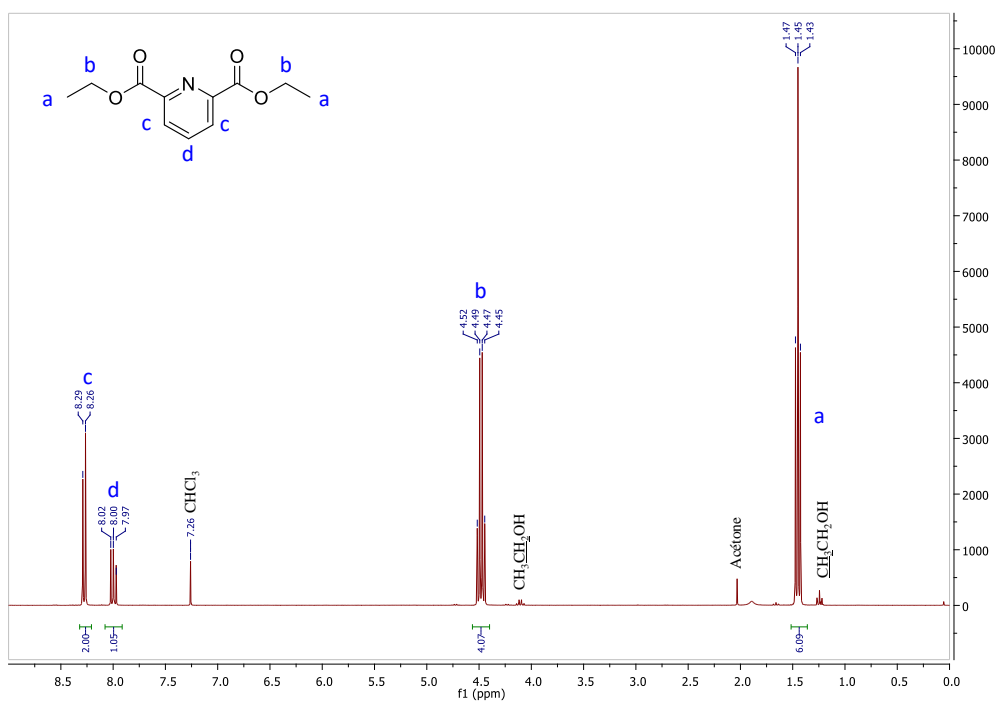


Figure AII- 5 : Spectre RMN ^1H du de-PDA

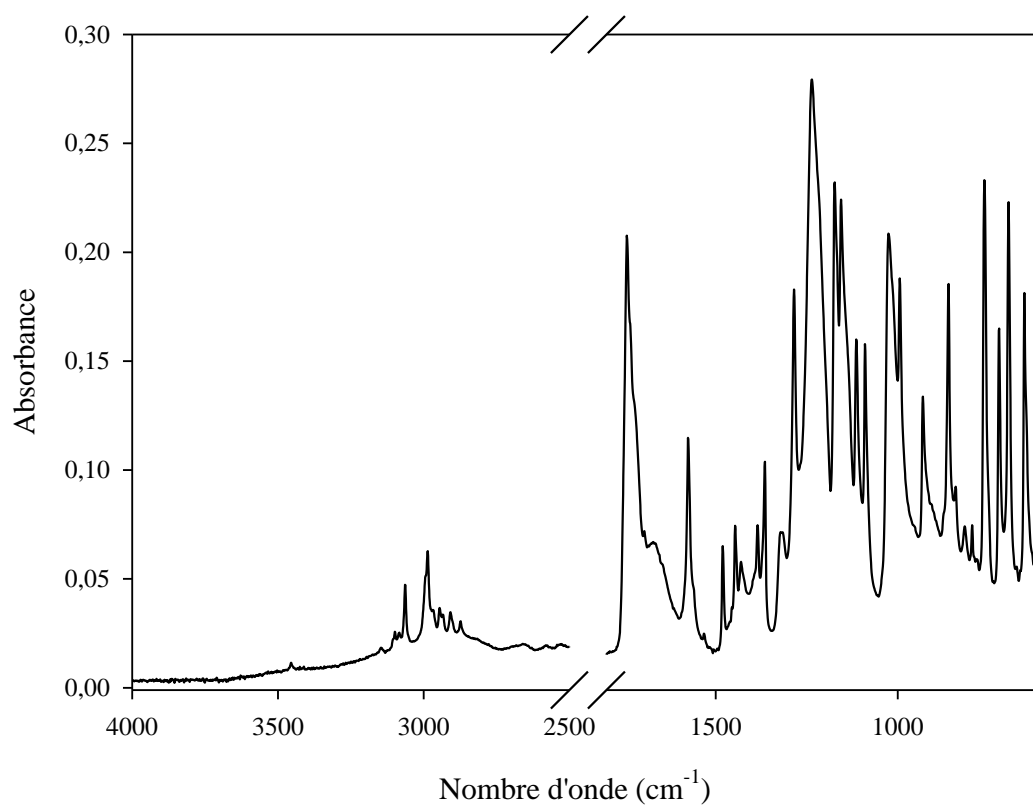


Figure AII- 6 : Spectre IRTF du de-PDA

AII.1.1.3. Synthèse du prépolymère A

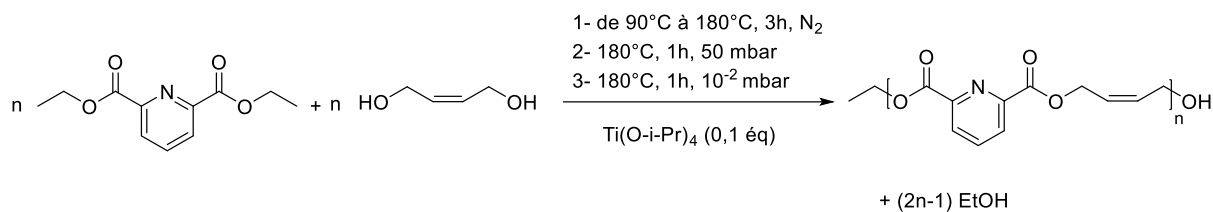


Figure AII- 7 : Schéma de synthèse du prépolymère A

Dans un ballon tricol équipé d'une agitation mécanique, le diéthyl 2,6-pyridinedicarboxylate (1 g, 4,48 mmol), le butène diol (1,18 g, 13,4 mmol) et Ti(O-i-Pr)₄ (en solution à 0,08 M dans le toluène) (0,56 mL, 0,0448 mmol) sont introduits sous flux d'azote et chauffés de 90°C à 180°C avec une rampe de température de 30°C/h. Ensuite, le milieu réactionnel est placé sous vide à 50 mbar pendant 1 h, puis à 10⁻² mbar pendant 1 h. Finalement, le produit désiré est obtenu sous forme d'un solide marron avec un rendement massique de 76%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) : 8,22 (d, 2H), 7,94 (t, 1H), 5,9 (t, 2H), 5,78 (t, 1H), 5,05 (d, 4H), 4,95 (d, 1H), 4,26 (d, 1H)

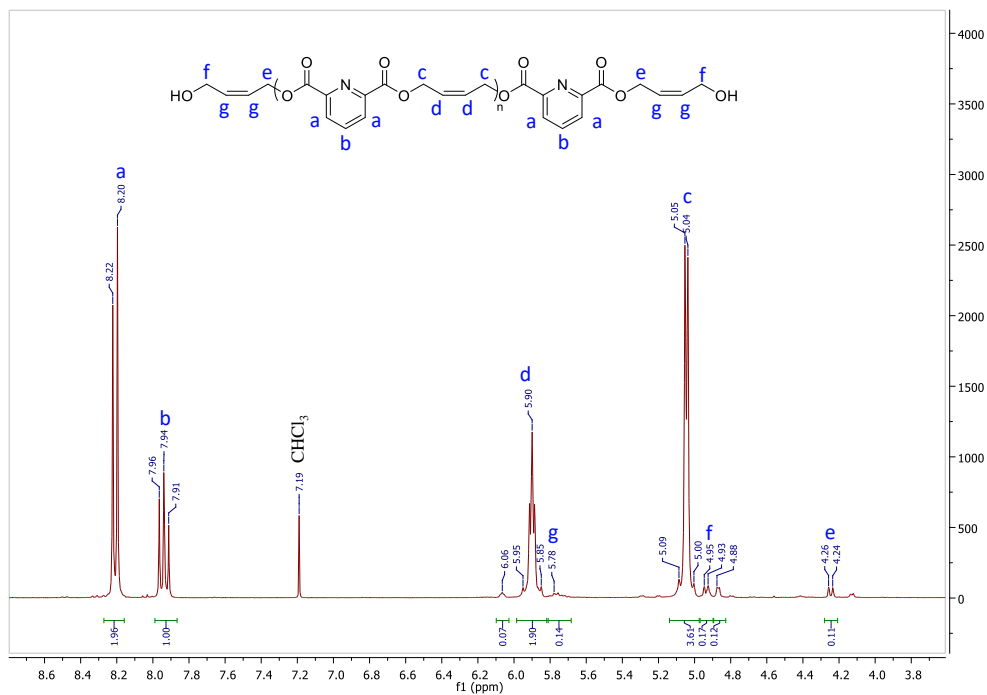


Figure AII- 8 : Spectre RMN ¹H du prépolymère A

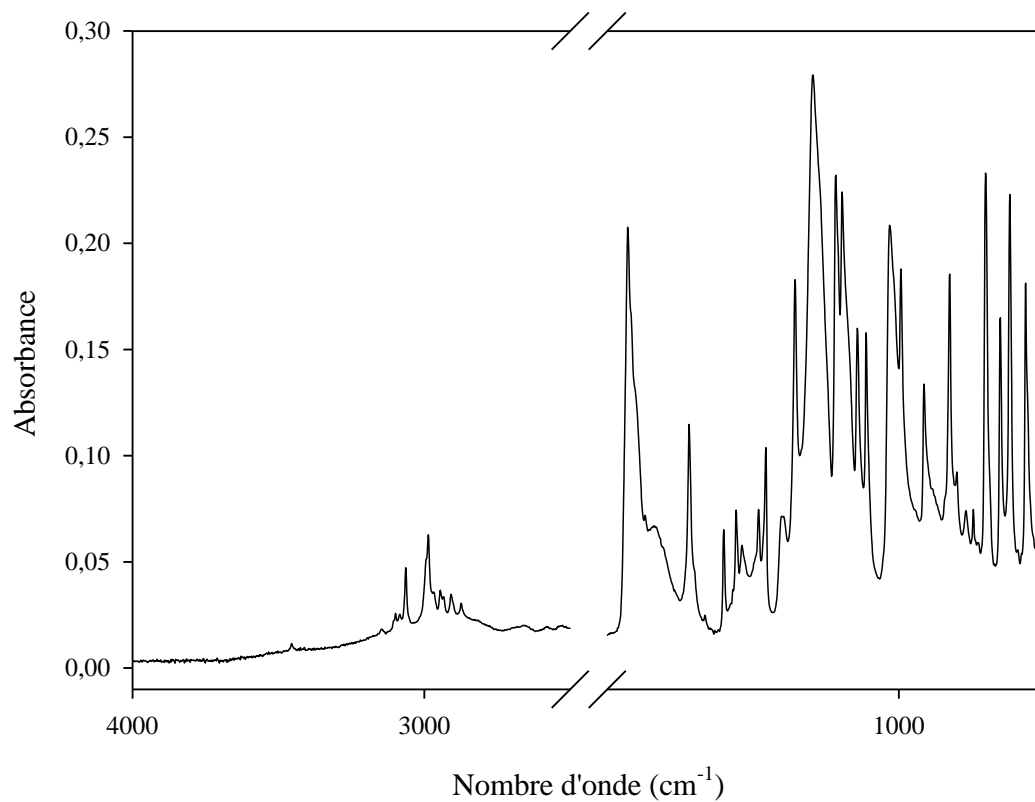


Figure AII- 9 : Spectre IRTF du prépolymère A

AII.1.2. Synthèses de la stratégie B

AII.1.2.1. Synthèse du BHMP

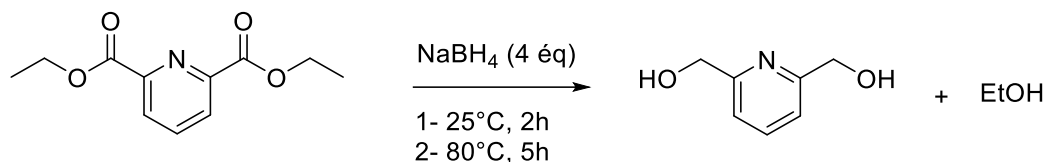


Figure AII- 10 : Schéma de synthèse du BHMP

Dans un ballon tricol, le diéthyl pyridine-2,6-dicarboxylate (10,2 g, 45,7 mmol) est dissout dans 200 mL d'éthanol anhydre, sous atmosphère inerte, et refroidit dans un bain de glace. Le tétrahydroborate de sodium (7,60 g, 201,0 mmol) est lentement ajouté en s'assurant que le mélange reste froid. Après agitation à température ambiante pendant 2 h, la solution est chauffée à reflux pendant 5h puis laissée à refroidir. Le solvant est retiré à l'évaporateur rotatif et une solution saturée de carbonate de potassium (100 mL) est ajoutée. Le mélange est agité à 60°C pendant 2h puis extrait au chloroforme (3 x 100 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est retiré à l'évaporateur rotatif pour ainsi donner un solide blanc avec un rendement de 50%.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ) : 7,78 (t, 1H), 7,32 (d, 2H), 5,38 (t, 2H), 4,53 (d, 4H)

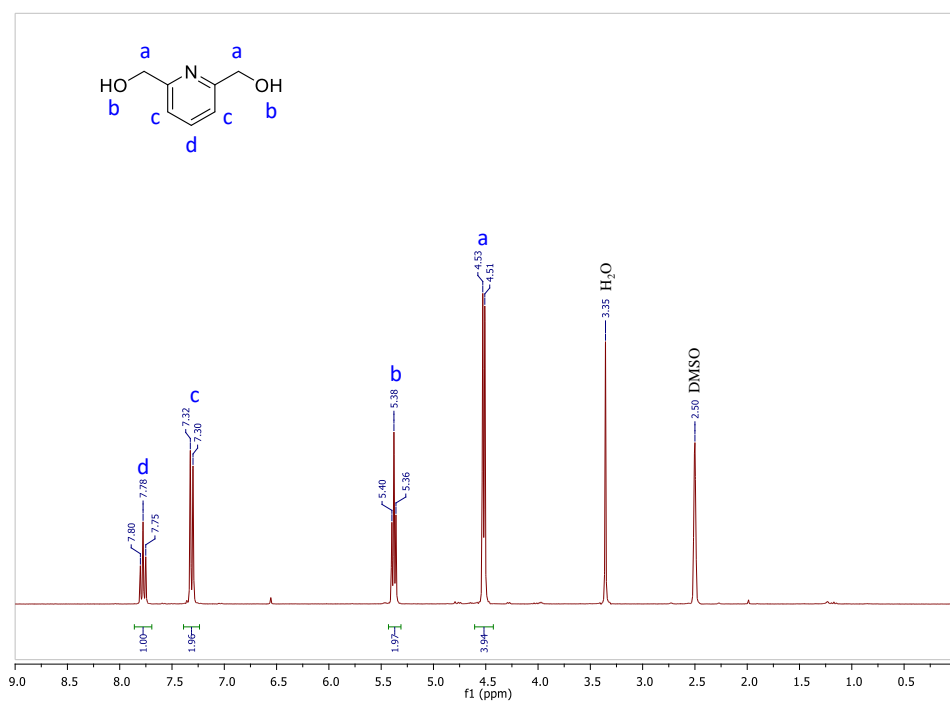


Figure AII- 11 : Spectre RMN ^1H du BHMP

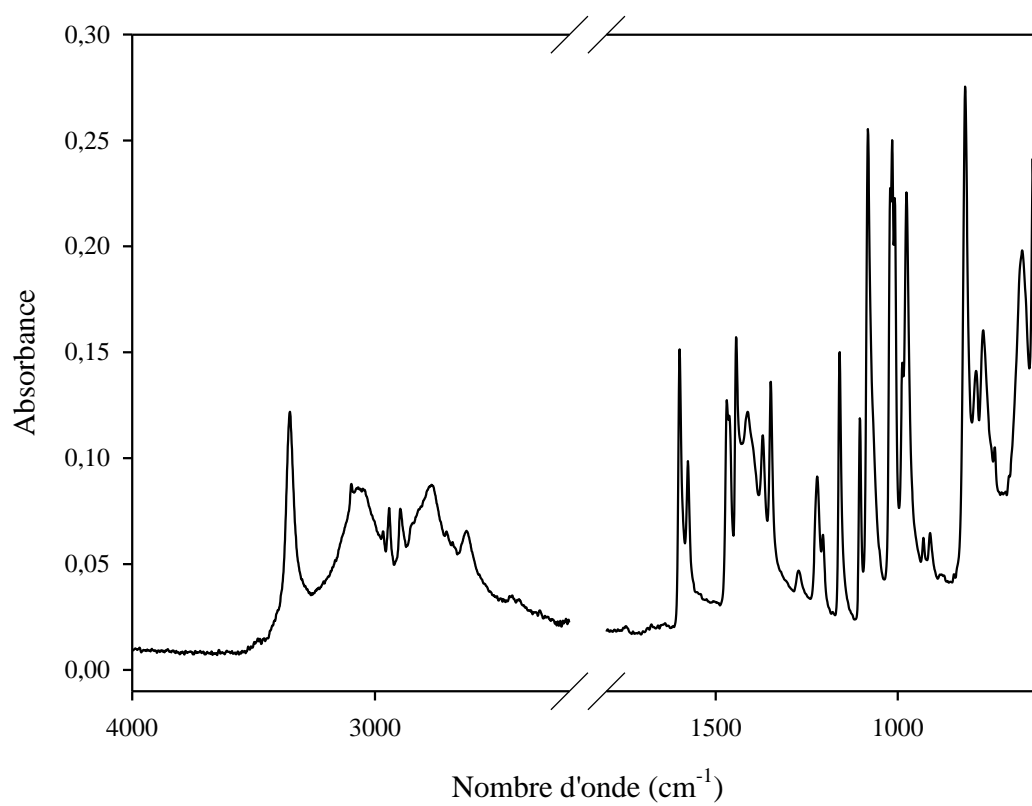
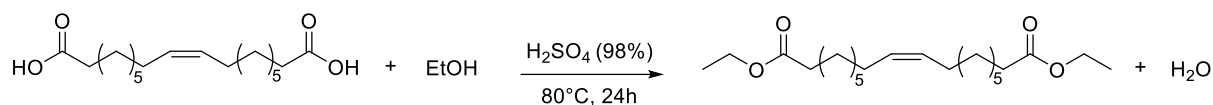


Figure AII- 12 : Spectre IRTF de la BHMP

AII.1.2.2. Synthèse du de-AODD

*Figure AII- 13 : Schéma de synthèse du de-AODD*

L'acide octadécèn-9Z-dioïque (2 g, 6,41 mmol) est solubilisé dans 60 mL d'éthanol dans un ballon équipé d'un barreau aimanté et d'un réfrigérant à eau. L'acide sulfurique à 98% (80 μ L) est ensuite ajouté au système. Le milieu est chauffé à reflux pendant 24 h. Le mélange est concentré à l'évaporateur rotatif, solubilisé dans le dichlorométhane, lavé à l'eau et avec une solution de NaHCO_3 saturée, puis séché sur MgSO_4 . La phase organique est finalement filtrée et concentrée sous pression réduite.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) : 5,26 (t, 2H), 4,06 (q, 4H), 2,21 (t, 4H), 1,94 (m, 4H), 1,54 (m, 4H), 1,20 (m, 22H)

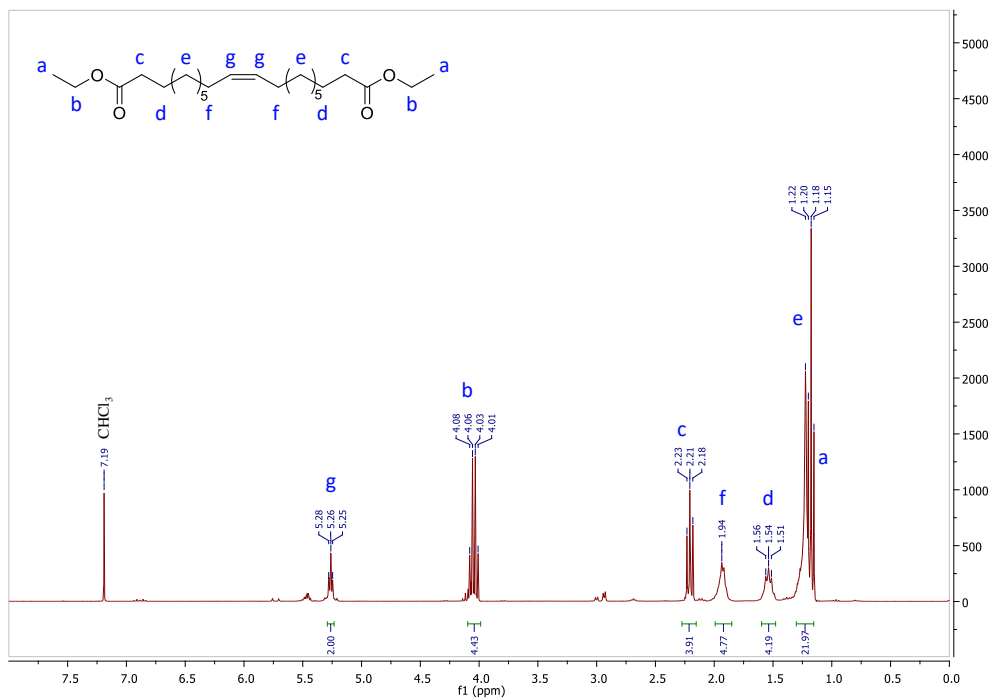


Figure AII- 14 : Spectre RMN ^1H du de-AODD

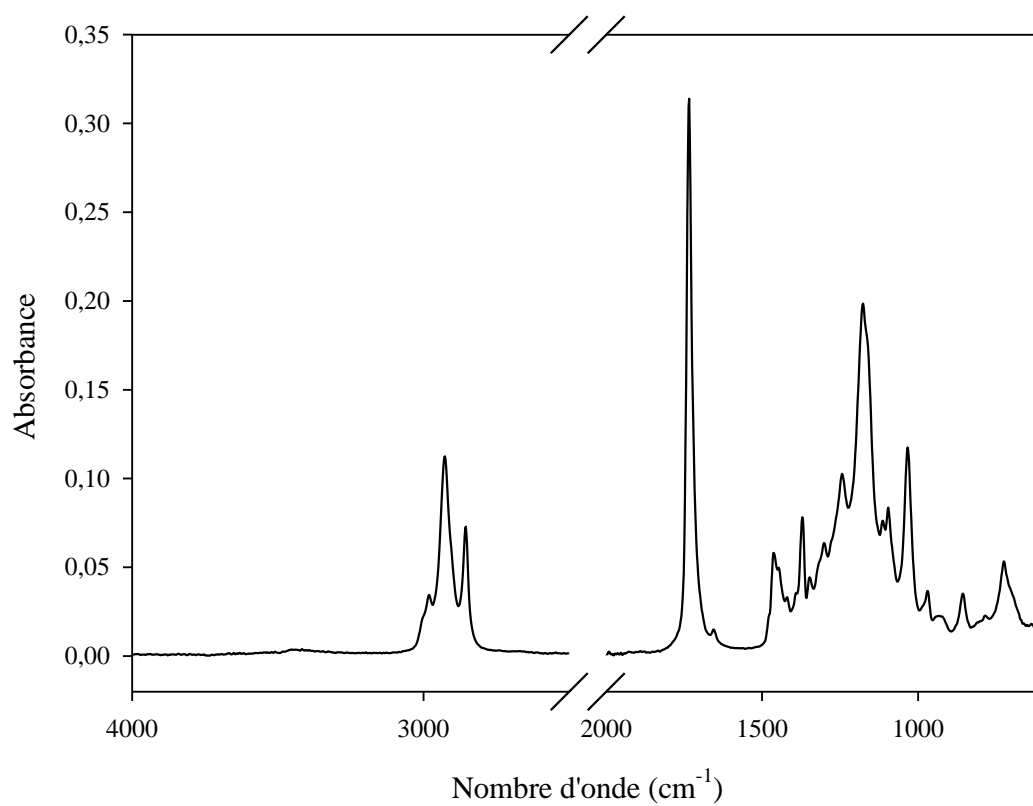


Figure AII- 15 : Spectre IRTF du de-AODD

AII.1.2.3. Synthèse du prépolymère B

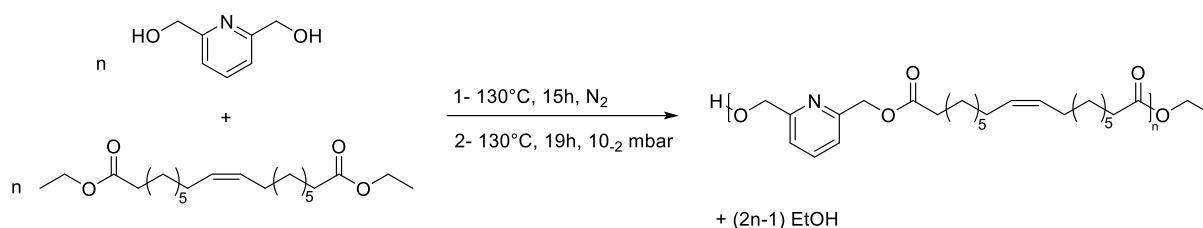


Figure AII- 16 : Schéma de synthèse du prépolymère B

Deux équivalents de BHMP et un équivalent de de-AODD sont introduits dans un ballon tricol de 150 mL équipé d'une agitation mécanique. Le système est purgé 10 min sous balayage d'azote puis 0,1 équivalent de TBD est ajouté. Le mélange est chauffé à 130°C, sous ballon d'azote, et maintenu à température pendant 15 h. Puis, le milieu réactionnel est placé sous pression réduite proche de 10^{-2} mbar pendant 19 h.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ) : 7,70 (t, 4H), 7,26 (d, 12H), 5,33 (t, 8H), 5,27 (s, 2H), 5,21 (s, 12H), 4,75 (s, 2H), 4,13 (q, 2H), 2,41 (t, 12H), 2,28 (t, 4H), 2,00 (m, 20H), 1,66 (m, 16H), 1,27 (m, 67H)

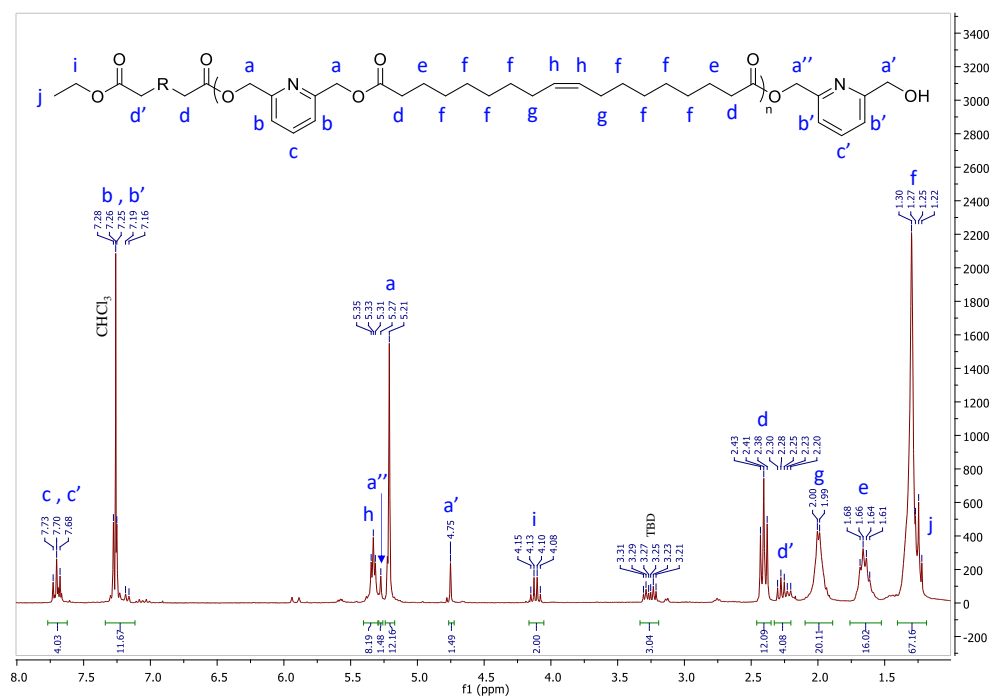


Figure AII- 17 : Spectre RMN ¹H du prépolymère B

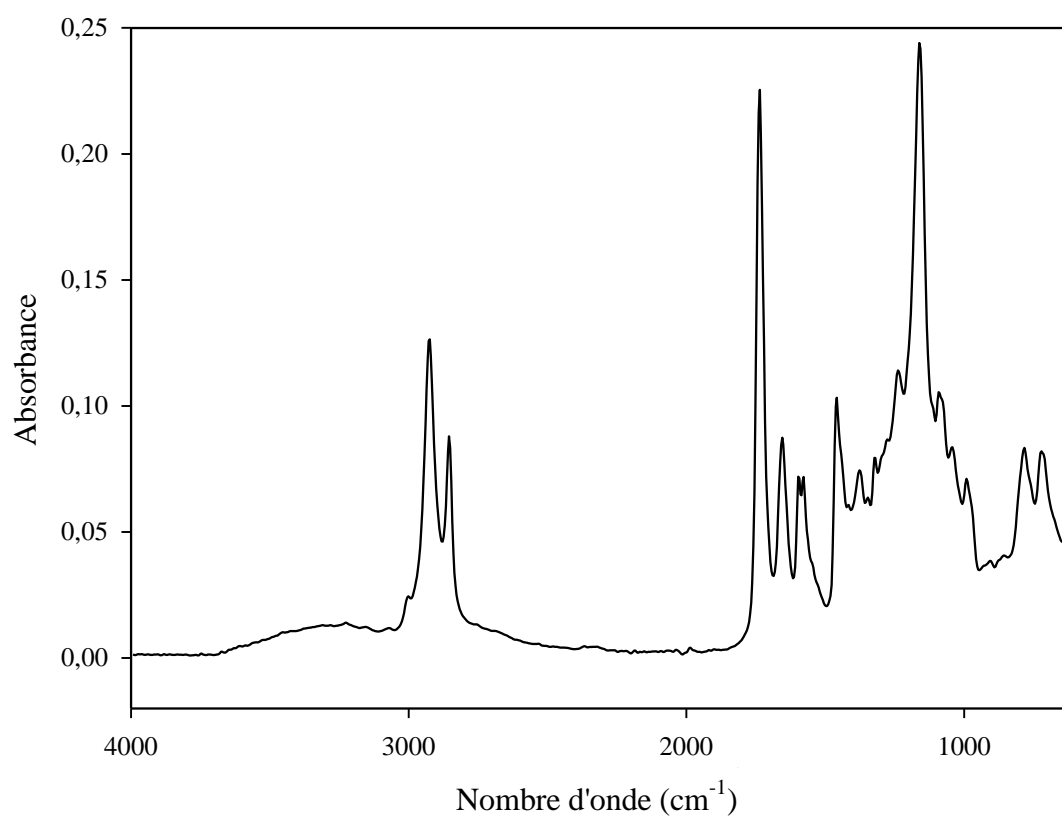


Figure AII- 18 : Spectre IRTF du prépolymère B

Annexe III –
Données complémentaires du
Chapitre III

AIII.1. Source de rayonnement

La lampe utilisée est une Hamamatsu LC8 (Hg – Xe) qui émet un rayonnement polychromatique sur une large plage de longueur d'ondes (Figure AIII- 1). Deux filtres interférentiels ont également été utilisés en fonction de la longueur d'onde d'irradiation souhaitée (Figure AIII- 1).

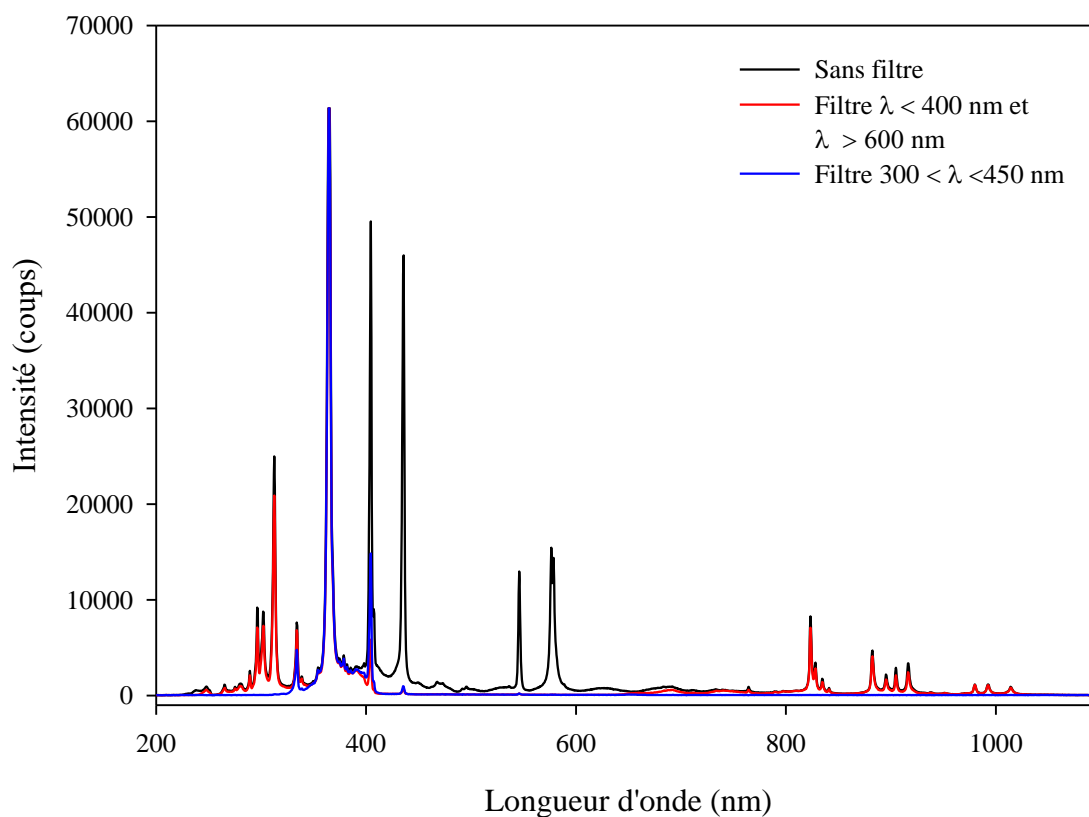


Figure AIII- 1 : Spectre d'émission de la lampe Hamamatsu LC8 ainsi que des deux filtres utilisés

AIII.2. Etude de de la viscosité des formulations en quantités non stœchiométriques en fonctions réactives

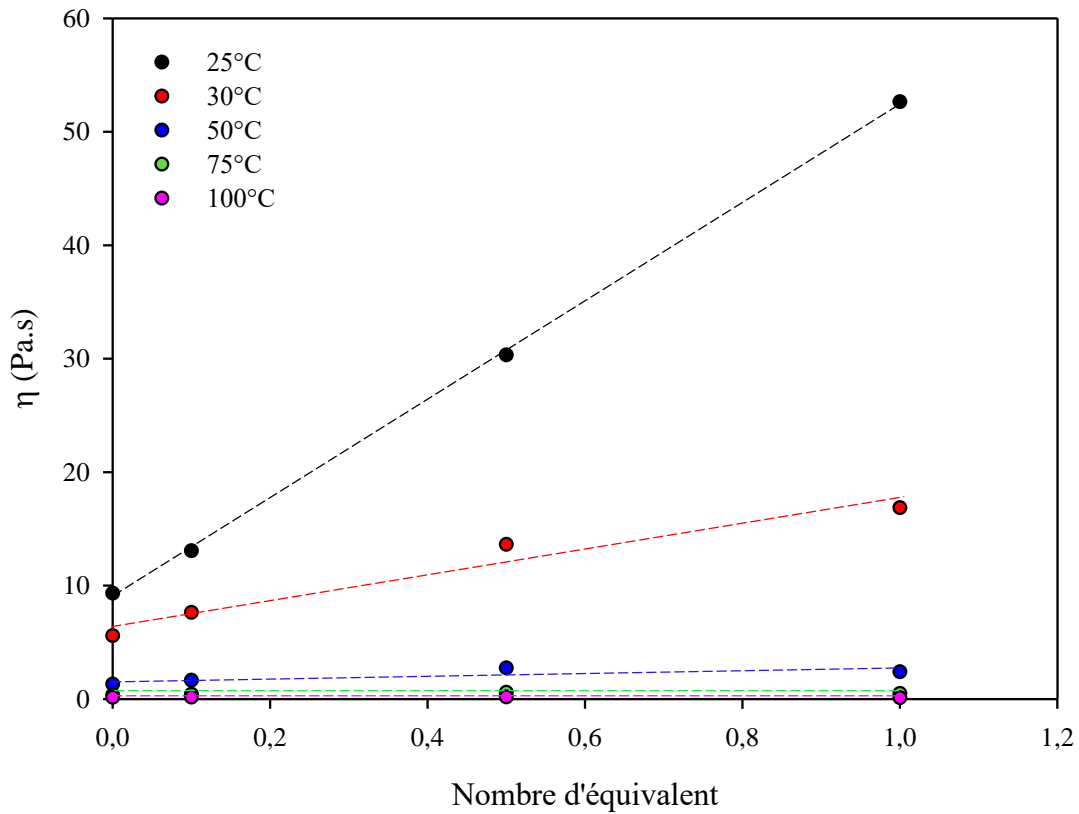


Figure AIII- 3 : Courbes d'évolution de la viscosité en fonction du nombre d'équivalents de MMC pour différentes températures

AIII.3. Etude du prépolymère seul sous irradiation

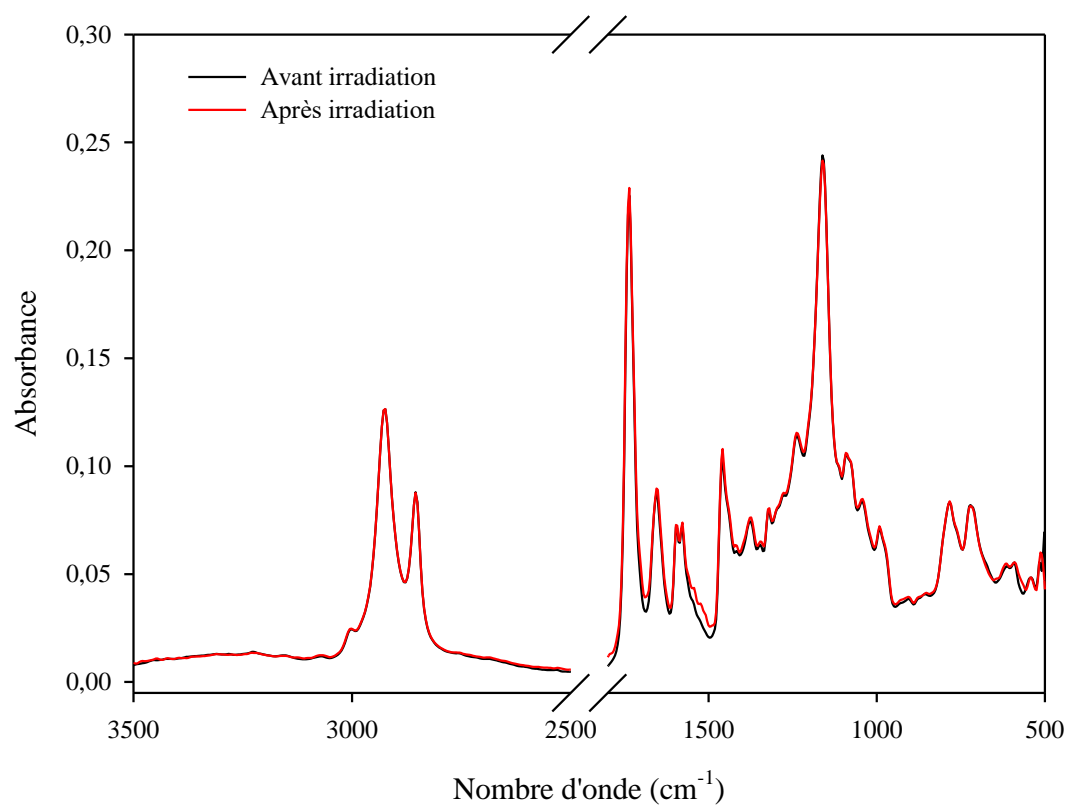


Figure AIII- 4 : Prépolymère seul avant et après irradiation à 30°C

Les résines polyester insaturé (UPs) sont utilisées sous forme de revêtements pour le bois et le métal dans de nombreux domaines (industrie automobile, bâtiment et aéronautique). Industriellement, leur synthèse et leur réticulation font intervenir de nombreux composés qui sont non seulement très controversés (bisphénol A), voire toxiques (styrène), mais également pétrosourcés. Ces travaux ont pour objectif de proposer une alternative plus durable aux résines UP actuelles. Ils ont permis de synthétiser deux prépolymères polyester insaturé biosourcés de structures différentes à partir de l'acide pyridine dicarboxylique et de dérivés aliphatiques insaturés à 4 ou 18 atomes de carbone, puis de les réticuler par voie thiol-ène sous rayonnement UV pendant 1h à 30°C en présence de 0,1 équivalent (thiol/ène) de 7-mercapto-4-méthyl coumarine. Le premier prépolymère, de $\overline{M}_n = 7500$ g/mol, solide à température ambiante ($T_g = 48^\circ\text{C}$), a conduit à des revêtements présentant une grande dureté (dureté König $245,5 \pm 0,8$ s). Le second prépolymère, de $\overline{M}_n = 1700$ g/mol, liquide à température ambiante, a quant à lui permis d'élaborer des revêtements relativement mous (dureté König : $14,8 \pm 0,8$ s, $T_g = -40^\circ\text{C}$).

Mots-clés : polyester insaturé, biosourcé, aromatique, revêtement, photoréticulation, thiol-ène.

Unsaturated polyester resins (UPs) are used as coatings for wood and metal in a wide range of sectors, including automotive, construction and aerospace industries. Industrially, their synthesis and cross-linking involve numerous compounds that are currently not only highly controversial (bisphenol A) or even toxic (styrene), but also petroleum-based. These works aimed to propose a more sustainable alternative to the current UP resins. Thus, two biobased unsaturated polyester prepolymers with different structures were synthesized from pyridine dicarboxylic acid and unsaturated aliphatic derivatives with 4 or 18 carbon atoms. Then, they were crosslinked by thiol-ene reaction under UV radiation for 1 hour at 30°C in the presence of 0.1 equivalent (thiol/ene) of 7-mercapto-4-methyl coumarin. The first prepolymer, with $\overline{M}_n = 7500$ g/mol, solid at room temperature ($T_g = 48^\circ\text{C}$), allowed to obtain very hard coatings (König hardness 245.5 ± 0.8 s). The second prepolymer, with $\overline{M}_n = 1700$ g/mol, produced relatively soft coatings (König hardness: 14.8 ± 0.8 s, $T_g = -40^\circ\text{C}$).

Keywords: unsaturated polyester, biobased, aromatic, coating, photocuring, thiol-ene.