

Université de Lille

Faculté de Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale SMRE – Molécules et Matière Condensée

# Thèse

*Présentée pour l'obtention du grade de*

Docteur de l'Université de Lille en Chimie, Spécialité Chimie des Matériaux.

*Par*

**Florine NONQUE**

Développement de nouveaux polymères biosourcés à base d'isosorbide par polymérisation radicalaire : Synthèse, caractérisations et valorisation.

Soutenue le 9 juillet 2021

<b>Pr. Sophie Monge</b>	Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier	<i>Présidente du jury/Rapportrice</i>
<b>Pr. Eric Drockenmuller</b>	Laboratoire Ingénierie des Matériaux polymères, Université de Lyon 1	<i>Rapporteur</i>
<b>Dr. Fanny Coumes</b>	Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Sorbonnes Université	<i>Examinatrice</i>
<b>Pr. Patrice Woisel</b>	Unité Matériaux Et Transformations, Université de Lille	<i>Directeur de thèse</i>
<b>Dr. Jonathan Potier</b>	Unité Matériaux Et Transformations, Université de Lille	<i>Encadrant</i>
<b>René Saint-Loup</b>	Entreprise Roquette Frères	<i>Encadrant</i>

*A Jérôme, mon soutien indéfectible,*

*A mes parents,*

*A mes grands-parents,*

*A Mamie Rosette.*

# Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre Roquette Frères et l'UMET. Je tiens à remercier tout d'abord l'ANRT et l'entreprise Roquette Frères qui ont financé cette thèse CIFRE. Je remercie également toutes les personnes qui l'ont rendue possible, notamment le Professeur Patrice Woisel, directeur de l'UMET et le Docteur Jonathan Potier, Maître de Conférences, pour leur accueil au laboratoire, leur encadrement et les conseils qu'ils m'ont donné. Mes sincères remerciements vont également au Docteur René Saint-Loup, responsable technique Equipe Matériaux chez Roquette, pour l'encadrement côté entreprise ainsi que les discussions enrichissantes que l'on a pu avoir. Merci à Audrey Sahut, et Nicolas Jacquél d'avoir participer aux réunions de suivi Roquette et de m'avoir aidé sur diverses questions.

Je remercie également le Professeur Sophie Monge de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier ainsi que le Professeur Eric Drockenmuller du laboratoire Ingénierie des Matériaux polymères de Lyon d'avoir accepté de juger ce travail de recherche. Un grand merci au Docteur Fanny Coumes de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire d'avoir accepté d'assister à mon jury en qualité d'examineur.

Je tiens également à remercier l'équipe ISP et les personnes que j'ai pu côtoyer au premier étage du C6 pour les discussions scientifiques ou non que l'on ait pu avoir ainsi que les supers pots d'anniversaires ou lors des pauses repas. Un remerciement particulier au Docteur Frédéric Cazaux pour toutes les analyses DVS, au Docteur Ulrich Maschke, au Professeur Valérie Gaucher ainsi qu'Adeline Marin qui m'ont formée à la DMTA. Je remercie de même Aurélie Malfait grâce à qui la SEC DMF n'a plus de secret pour moi, le Docteur Gaëlle Le Fer pour la DLS ainsi que le Docteur Joel Lyskawa avec qui j'ai eu la chance de travailler sur le traitement de surface.

Un grand merci au Professeur Jérôme Claverie pour ses précieux conseils sur la détermination des constantes de transfert.

Je souhaite également remercier très chaleureusement les amis que j'ai pu rencontrer grâce à cette thèse : Antoine qui m'a guidée afin de surmonter les périodes pas simples et qui m'a énormément aidée durant cette thèse, Aurélien pour ses chorées et karaoké, Cédric toujours partant pour rire, Missipssa (aka papi) et Malo qui me supportent depuis le M2,

Sarah, pour sa gentillesse et son adorable accent Ch'ti, Solenne et ses sujets de discussions toujours très drôles, Guillaume avec qui j'ai partagé les galères de fin de thèse, Hussam, Ana et tous les autres. Sans vous les copains ma thèse aurait été nettement moins bien !

Un énorme merci également aux super amis que j'ai depuis le début de mon aventure post bac :

-la team « Créteil » : Christelle, Nour et Sylvie, toujours là malgré la distance !

- la team des meilleurs qui ont bravé vents et marées pour venir nous voir dans le grand Nord : Johanna, Marion (merci un milliard de fois pour m'avoir écoutée et soutenue quotidiennement), Pierre, Lisa, Mathieu, Alice, Léa ainsi que les petits nouveaux qui sont les bienvenus Alexandre et Alexis.

Pour finir je tiens à énormément remercier ma famille au sens large : mon papa et ma maman, mon éléphanteau, ma tante et mon oncle, Alex et Kévin, Sandrine, Frédérique et Alain. Je remercie tout particulièrement Jérôme qui a partagé les bons moments et les moins bon de cette thèse et qui est un soutien sans faille au quotidien.

# Liste des abréviations

- AFM** : Microscopie à force atomique
- AIBN** : Azobisisobutyronitrile
- ATG** : Analyse thermogravimétrique
- ATR** : Réflexion totale atténuée
- ATRP** : Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
- BPA** : Bisphénol A
- CA** : Angle de contact
- CCM** : Chromatographie sur couche mince
- CMR** : Cancérigène, mutagène, reprotoxique
- COV** : Composé organique volatile
- CTA** : Agent de transfert de chaîne RAFT
- DCC** : Dicyclohexylcarbodiimide
- DGEBA** : BPA diglycidyl éther
- DGEI** : Diglycidyl éther d'isosorbide
- DLS** : Diffusion dynamique de la lumière
- DMAP** : 4-diméthylaminopyridine
- DMF** : N,N-diméthylformamide
- DMSO** : Diméthylsulfoxyde
- DMT** : Diméthyl itaconate
- DMTA** : Analyse dynamique thermomécanique
- DP<sub>n</sub>** : Degré de polymérisation
- DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage
- DVS** : Sorption de vapeur dynamique
- ELSD** : Diffusion de la lumière par évaporation
- ESR** : Résonance de spin électronique
- FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- I/D** : Isopropanol/Dioxane
- IPD** : Isophorone diamine

**ISODA** : Isosorbide diamine

**LCST** : Température critique basse de solubilité

**mAI** : Mono acrylate d'isosorbide

**MIA** : Méthacrylate d'isosorbide acétylé

**mMAI** : Mono méthacrylate d'isosorbide

**Mn** : Masse molaire moyenne en nombre

**mPEG** : Poly méthyl éthylène glycol

**NHS** : N-hydroxysuccinimide

**NMP** : Polymérisation radicalaire médiée par le nitroxyde

**PBA** : Poly butyl acrylate

**PCI** : Poly carbonate isosorbide

**PEIT** : Poly éthylène isosorbide téréphtalate

**PET** : Poly éthylène téréphtalate

**PHA** : Poly hydroxy alcanoate

**PIS** : Poly isosorbide succinate

**PISN** : Poly isosorbide norbornene

**PIT** : Poly isosorbide téréphtalate

**PMMA** : Poly méthacrylate de méthyle

**PNIMPAM** : Poly N-isopropylacrylamide

**PRDR** : Polymérisation radicalaire réversible désactivée

**pTSA** : Acide para-toluène sulfonique

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**RAFT** : Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire

**ROMP** : Polymérisation radicalaire par ouverture de cycle

**SEC** : Chromatographie d'exclusion stérique

**TA** : Température ambiante

**TCP** : Température de point trouble

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse

**THF** : Tétrahydrofurane

**UCST** : Température critique haute de solubilité

**UPE** : Polyesters insaturés

**UV** : Ultraviolet

**XPS** : Spectroscopie photo-électronique à rayon X





# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>II</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>IV</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. POLYMERISATION RADICALE DE MONOMERES A BASE D'ISOSORBIDE.....</b>	<b>5</b>
<b>I. L'ISOSORBIDE.....</b>	<b>7</b>
A. LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESE.....	7
B. ISOSORBIDE : REACTIVITE CHIMIQUE ET APPLICATIONS .....	10
<b>II. POLYMERES A BASE D'ISOSORBIDE.....</b>	<b>15</b>
A. POLYMERISATION PAR ETAPES DES MONOMERES A BASE D'ISOSORBIDE .....	16
1. Polycondensation de monomères à base d'isosorbide.....	16
2. Polyaddition de monomères à base d'isosorbide .....	18
B. POLYMERISATION EN CHAINES DES MONOMERES A BASE D'ISOSORBIDE.....	20
1. Principe de la polymérisation radicalaire classique .....	21
2. Principe de la polymérisation contrôlée par RAFT .....	22
3. Polymérisation radicalaire de monomères à base d'isosorbide. ....	25
<b>III. PRESENTATION DU SUJET .....</b>	<b>29</b>
<b>CHAPITRE II. (METH)ACRYLATE D'ISOSORBIDE : SYNTHESE ET POLYMERISATION RADICALE.....</b>	<b>31</b>
<b>I. SYNTHESE DES MONO (METH)ACRYLATES D'ISOSORBIDE .....</b>	<b>33</b>
<b>II. ETUDE DE LA POLYMERISATION RADICALE CLASSIQUE DE L'ACRYLATE D'ISOSORBIDE.....</b>	<b>39</b>
A. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA POLYMERISATION DE L'ACRYLATE D'ISOSORBIDE (MAI). 39	
B. APPLICATION DE LA LOI DE MAYO : DETERMINATION DES CONSTANTES DE TRANSFERT $C_{TRM}$ ET $C_{TRS}$ . ....	44
C. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES DES P(MAI). ....	46

<b>III. ETUDE DE LA POLYMERISATION RADICALE CLASSIQUE DU METHACRYLATE D'ISOSORBIDE (MMAI).....</b>	<b>48</b>
A. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA POLYMERISATION. ....	48
B. DETERMINATION DES CONSTANTES DE TRANSFERT. ....	50
C. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES DES P(MMAI) FINAUX PAR DSC. ....	52
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>53</b>

**CHAPITRE III. COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX DES POLY(METH)ACRYLATES D'ISOSORBIDE ..... 55**

<b>I. COMPORTEMENT DES POLYMERES A BASE DE (METH)ACRYLATE D'ISOSORBIDE DANS L'EAU .....</b>	<b>57</b>
A. SYNTHESE ET SOLUBILITE DES COPOLYMERES ENDO-EXO EN MILIEU AQUEUX.....	58
B. ETUDE DE LA THERMOSENSIBILITE DES P(MAI) DE FAIBLES DPN.....	60
C. COMPORTEMENT DES HOMOPOLYMERES ENDO ET EXO PURS.....	64
<b>II. SYSTEMES AMPHIPHILES A BASE DE P(MAI) .....</b>	<b>65</b>
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>69</b>

**CHAPITRE IV. ELABORATION DE RESINES THERMODURCISSABLES BIOSOURCEES ..... 71**

<b>I. BIBLIOGRAPHIE SUR LES SYSTEMES THERMODURCISSABLES .....</b>	<b>73</b>
A. LES THERMODURCISSABLES .....	73
1. Propriétés thermiques des thermodurcissables .....	73
2. Les thermodurcissables usuels.....	74
B. LES THERMODURCISSABLES A BASE D'ISOSORBIDE. ....	76
<b>II. ELABORATION DE RESINES THERMODURCISSABLES A BASE DE POLY (ACRYLATES D'ISOSORBIDE) PAR LA VOIE INDIRECTE.....</b>	<b>82</b>
A. ELABORATION DE LA RESINE .....	82
B. CARACTERISTIQUES THERMIQUES ET THERMOMECANIQUES.....	83
<b>III. ELABORATION DE RESINES THERMODURCISSABLES A PARTIR DE (METH)ACRYLATES D'ISOSORBIDE PAR LA VOIE DIRECTE.....</b>	<b>86</b>
A. RESINES A BASE D'ACRYLATE D'ISOSORBIDE.....	87
1. Elaboration et propriétés thermiques des matériaux.....	87

2.	Etude des propriétés thermomécaniques des matériaux.....	90
3.	Reprise en eau des matériaux à base de MAI .....	93
B.	RESINES THERMODURCISSABLES A BASE DE METHACRYLATE D'ISOSORBIDE .....	95
1.	Elaboration et propriétés thermiques.....	95
2.	Reprise en eau des matériaux à base de MMAI .....	99
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>100</b>
<b>CHAPITRE V. FONCTIONNALISATION DE SURFACE D'ALUMINIUM ET DE VERRE A L'AIDE DE POLY (ACRYLATE D'ISOSORBIDE) .....</b>		<b>101</b>
<b>I.</b>	<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>103</b>
A.	STRUCTURES CHIMIQUES ET PROPRIETES DES SURFACES D'ALUMINIUM ET DE VERRE .....	103
1.	Caractéristiques.....	103
B.	LES CATECHOLS.....	105
<b>II.</b>	<b>IMMOBILISATION DU POLY (ACRYLATE D'ISOSORBIDE) SUR LES SURFACES .....</b>	<b>106</b>
A.	CARACTERISATION DES SURFACES NATIVES .....	108
B.	PREPARATION DES SURFACES .....	109
C.	ADSORPTION DIRECTE DU P(MAI) SUR UNE SURFACE D'ALUMINIUM .....	110
D.	GREFFAGE DU P(MAI)-DOPAMINE SUR LES SURFACES .....	112
<b>III.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>118</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>		<b>119</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>		<b>123</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>		<b>145</b>
<b>I.</b>	<b>MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>148</b>
A.	MATERIEL.....	148
B.	METHODES ET INSTRUMENTATION.....	148
C.	RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) .....	148
2.	Calorimétrie à balayage différentiel.....	148

3.	Analyse thermogravimétrique .....	149
4.	Analyse thermomécanique dynamique .....	149
5.	Chromatographie d'exclusion stérique .....	149
6.	Spectroscopie UV-visible .....	149
7.	Spectroscopie FTIR .....	150
8.	Diffusion dynamique de lumière .....	150
9.	Mesure d'angle de contact.....	150
10.	Méthodes séparatrices.....	150
<b>II.</b>	<b>MODES OPERATOIRES ET DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>151</b>
A.	SYNTHESE DU MONO METHACRYLATE D'ISOSORBIDE (MMAI).....	151
B.	SYNTHESE DU MONO ACRYLATE D'ISOSORBIDE (MAI).....	152
C.	POLYMERISATION RADICALE CLASSIQUE DE POLY(MAI) ET DE POLY(MMAI).....	152
D.	SYNTHESE DES AGENTS DE TRANSFERT CTA-COOH ET DOPA-CTA .....	156
1.	Synthèse de l'agent RAFT CTA-COOH.....	156
2.	Synthèse de l'agent RAFT DOPA-CTA .....	157
E.	SYNTHESE DE POLYMERES PAR RAFT.....	158
F.	ELABORATION DE THERMODURCISSABLES .....	158
1.	A partir de p(mAI).....	158
2.	Sans solvant, à partir des monomères et disubstitués. ....	159
G.	TRAITEMENT DE SURFACE .....	159
1.	Préparation des surfaces.....	159
2.	Traitements oxydatifs.....	160
3.	Modification de surface par du p(mAI) .....	160
4.	Post-fonctionnalisation du p(mAI) .....	160
	<b><u>ANNEXES.....</u></b>	<b><u>I</u></b>

# INTRODUCTION

## GENERALE

# Introduction générale

L'isosorbide est une molécule biosourcée, issue de la double déshydratation du sorbitol. Par sa structure bicyclique, ce dérivé de l'amidon montre une très grande rigidité et possède également deux fonctions alcools de réactivités différentes. Ces deux caractéristiques ont fait de l'isosorbide un monomère de choix pour la formation de polymères biosourcés aux propriétés remarquables telles que des Tg élevées, des modules proches des polymères commerciaux et une haute transparence. De ce fait, l'isosorbide est actuellement considéré comme un substitut potentiel du bisphénol A, catégorisé comme perturbateur endocrinien. A l'heure actuelle, la grande majorité des polymères à base d'isosorbide ayant trouvé des applications, notamment dans l'industrie automobile, l'électronique ou le biomédical, sont ceux possédant des motifs isosorbides difonctionnalisés au cœur de la chaîne polymère et obtenus par polycondensation. Très étonnamment, peu d'études visant à intégrer le motif isosorbide au sein de charpentes macromoléculaires *via* des processus radicalaires ont été répertoriées dans la littérature. Encore plus surprenant, au début de cette thèse, il n'existait qu'une seule étude montrant l'obtention de ce type de polymères conservant une des deux fonctions hydroxyles de l'isosorbide libre. Or, l'obtention de polymères biosourcés à base d'isosorbide, possédant des hautes propriétés thermiques et thermomécaniques et pouvant être post-fonctionnalisés pour différentes applications est d'un intérêt certain pour l'entreprise Roquette Frères, premier producteur mondial d'isosorbide.

Le travail de recherche présenté dans cette thèse s'inscrit donc dans un partenariat entre l'entreprise Roquette Frères et l'équipe Ingénierie des systèmes polymères de l'UMET, via un financement CIFRE. Ce travail de thèse a consisté dans un premier temps à développer la synthèse de monomères biosourcés à base d'isosorbide monosubstitué ainsi qu'à étudier de manière détaillée leur polymérisabilité par voie radicalaire. Les polymères obtenus ont ensuite fait l'objet de diverses études visant notamment à connaître leur comportement en phase aqueuse mais également à les valoriser afin d'obtenir des matériaux aux propriétés remarquables en exploitant la réactivité des fonctions alcools libres.

Ce manuscrit s'articulera en cinq chapitres :

Dans une première partie, les travaux de la thèse seront contextualisés en présentant une étude bibliographique se focalisant essentiellement sur la polymérisation radicalaire des monomères à base d'isosorbide.

Le second chapitre traitera de la synthèse ainsi que de l'étude de la polymérisation radicalaire classique des monomères préparés au cours de ce travail de thèse.

Le troisième sera dédié à l'étude du comportement en milieux aqueux des polymères obtenus.

Enfin, les chapitres IV et V aborderont deux potentielles applications, à savoir la formation de matériaux thermodurcissables à hautes performances et la préparation de surfaces modifiées par les polymères susmentionnés.

Pour finir, ce manuscrit finira par une conclusion générale abordant également les perspectives sur ce sujet.





CHAPITRE I.  
POLYMERISATION  
RADICALAIRE DE  
MONOMERES A BASE  
D'ISOSORBIDE

<b>CHAPITRE I. POLYMERISATION RADICALE DE MONOMERES A BASE D'ISOSORBIDE.....</b>	<b>5</b>
<b>I. L'ISOSORBIDE.....</b>	<b>7</b>
A. LES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESE.....	7
B. ISOSORBIDE : REACTIVITE CHIMIQUE ET APPLICATIONS .....	10
<b>II. POLYMERES A BASE D'ISOSORBIDE.....</b>	<b>15</b>
A. POLYMERISATION PAR ETAPES DES MONOMERES A BASE D'ISOSORBIDE .....	16
1. Polycondensation de monomères à base d'isosorbide.....	16
2. Polyaddition de monomères à base d'isosorbide .....	18
B. POLYMERISATION EN CHAINES DES MONOMERES A BASE D'ISOSORBIDE .....	20
1. Principe de la polymérisation radicalaire classique .....	21
2. Principe de la polymérisation contrôlée par RAFT .....	22
3. Polymérisation radicalaire de monomères à base d'isosorbide. ....	25
<b>III. PRESENTATION DU SUJET .....</b>	<b>29</b>

# Chapitre I. Polymérisation radicalaire de monomères à base d'isosorbide

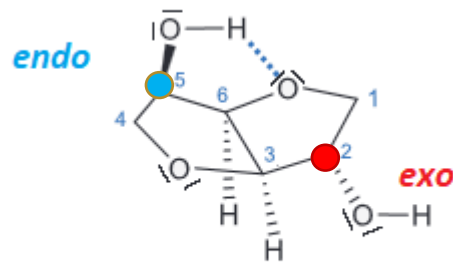
La biomasse représente une excellente source de molécules et de macromolécules (sucres, celluloses, amidon) valorisables directement ou indirectement après transformation.<sup>1</sup> L'isosorbide, qui est un dérivé de l'amidon produit à faible coût à l'échelle industrielle et déclaré non toxique par la réglementation REACH de l'European Chemical Agency, en est un parfait exemple.

Dans ce chapitre bibliographique, nous décrirons dans un premier temps quelques généralités concernant la synthèse, les caractéristiques structurales de l'isosorbide ainsi que les diverses réactions chimiques qu'il peut subir à travers des exemples de la littérature. Dans une seconde phase, un focus particulier sera fait sur l'utilisation de l'isosorbide et de ses dérivés comme monomères pour former des polymères et des matériaux. L'apport bénéfique de l'isosorbide sur les propriétés physicochimiques et thermomécaniques de macromolécules sera notamment mis en exergue.

## **I. L'isosorbide.**

### **A. Les différentes voies de synthèse**

L'isosorbide, aussi appelé 1,4 : 3,6-dianhydro-D-glucitol<sup>2</sup>, est un isohexide chiral. Cette molécule a été caractérisée pour la première fois en 1946 par R.C Hockett qui la décrit comme un dianhydrosorbitol cristallin.<sup>3</sup> Ce diol est formé de deux cycles tetrahydrofuranes ayant une liaison carbone-carbone commune. Le bicyclic possède donc une forme concave en V aplati avec un angle de 120° entre les cycles ainsi qu'une grande rigidité. Cette rigidité est renforcée par une liaison hydrogène entre l'oxygène de la fonction éther du cycle et le proton de la fonction alcool en *endo* (position 5) du second cycle (Figure I 1). A l'inverse, l'alcool en position 2, nommé *exo*, est dirigé vers l'extérieur de la cavité et ne forme pas de liaison H intramoléculaire.



..... liaison hydrogène

Figure I 1 : Structure de l'isosorbide.

L'isosorbide est un produit de transformation de matières premières agricoles (blé, pomme de terre, maïs et pois). La société Roquette Frères, une entreprise française spécialisée dans l'extraction et la production d'amidon, est l'un des leaders mondiaux de la production d'isosorbide. Depuis 2015, elle possède sur le site de Lestrem dans les Hauts-de-France la plus grande unité de production d'isosorbide au monde. Celle-ci produit 20000 tonnes d'isosorbide de haute pureté (99,5%) par an, commercialisé sous le nom de Polysorb®.<sup>4</sup>

Cette synthèse s'effectue en 4 étapes après le broyage et le lavage des matières premières agricoles afin d'obtenir l'amidon (Figure I 2). Dans un premier temps, l'amidon (a) est hydrolysé à l'aide d'enzymes afin d'obtenir le D-glucose (b). Celui-ci va ensuite subir une hydrogénation pour former le D-sorbitol (c) qui va être déshydraté pour former les 1,4- et 3,6-sorbitans (d) et (e). Finalement, le 1,4 sorbitan va subir à son tour une réaction de déshydratation pour conduire à la formation de l'isosorbide (f) ; la déshydratation du 3,6 sorbitan conduisant quant à elle à la formation de l'isoidide (e).<sup>5</sup>

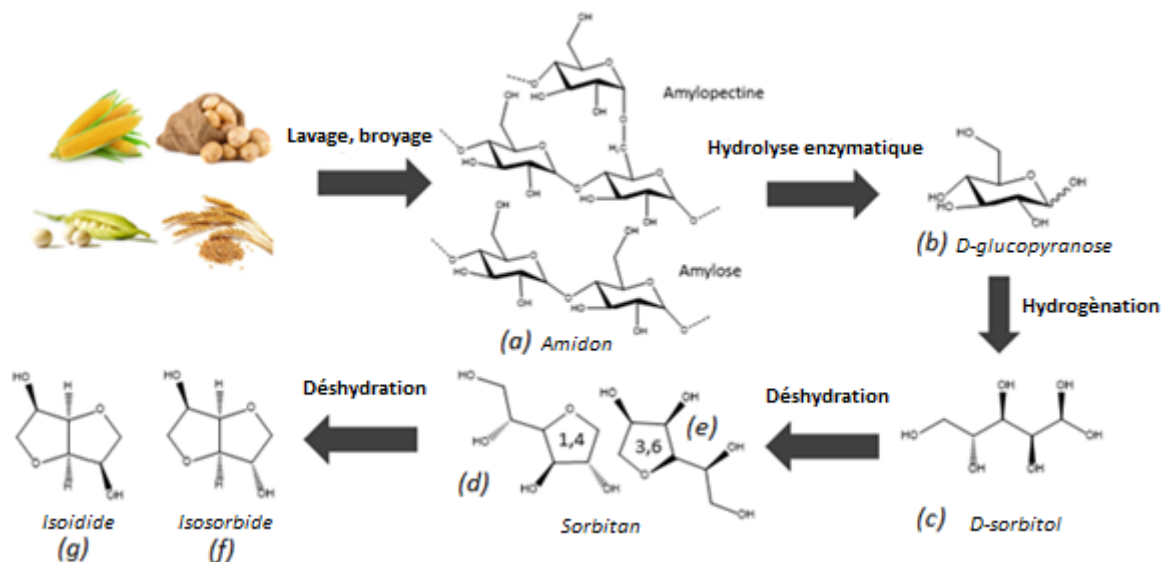


Figure I 2: Synthèse de l'isosorbide.

La double déshydratation est principalement réalisée en milieu acide.<sup>6</sup> Différents procédés catalytiques ont été mis au point à cet effet:

- Catalyse homogène :
  - à base d'acides de Brønsted tels que l'acide sulfurique à 130°C<sup>7</sup> sous activation micro-onde<sup>8</sup>, l'acide méthanoïque solubilisé dans de l'acide fluorhydrique durant 6h à température ambiante<sup>9</sup>, ou encore le chlorure de pyridinium durant 20h à 160°C<sup>10</sup>.
  - à base d'acides de Lewis tels que l'AlCl<sub>3</sub>, le SnCl<sub>4</sub> ou encore le bismuth (III) triflate.<sup>11-13</sup>
- Catalyse hétérogène :
  - à base de métaux de Ni<sup>14</sup>, Pt<sup>15</sup> et Cu-Ru<sup>16</sup>.
  - à base d'oxydes métalliques comme l'acide tungstique chauffé à 200°C dans l'eau sous H<sub>2</sub><sup>17</sup> ou le SnPO chauffé à 300°C.<sup>18</sup> Il existe également des catalyses utilisant des oxydes de Ni, de Pt, Pd ou des systèmes catalytiques bifonctionnels à base d'Ir.<sup>19-21</sup>
  - L'utilisation de tamis moléculaire de type zéolithe<sup>22</sup> ainsi que de résines échangeuses d'ions<sup>23</sup> de type Amberlyst® 35 ont également été décrites.

A noter que la déshydratation du sorbitol peut également être réalisée en milieu basique en utilisant méthanolate de sodium en présence de carbonate de diméthyle.<sup>24,25</sup>

En parallèle, des méthodes de production d'isosorbide à partir de cellulose (que l'on trouve dans les arbres, les herbes, les déchets agricoles et les déchets de papier notamment<sup>26</sup>) peuvent être réalisées en condition acide et d'hydrogénation catalytique.<sup>27,28</sup> Un autre procédé

utilise un catalyseur (Ru/NbOPO<sub>4</sub>) afin de dépolymériser la cellulose et d'obtenir l'isosorbide après une étape de déshydratation.<sup>29</sup> Pour finir, la conversion catalysée de la cellulose par le cuivre comme alternative à l'emploi de métaux nobles a été décrite dans la littérature.<sup>30</sup> Cependant, ce processus ne permet qu'une faible sélectivité car un mélange d'alcools (sorbitol, sorbitan et isosorbide) est obtenu.

### B. Isosorbide : réactivité chimique et applications

Les deux fonctions hydroxyles de l'isosorbide, de par leur orientation différente et l'existence de la liaison hydrogène précédemment citée, n'ont pas la même réactivité.<sup>6</sup> En effet, le pont hydrogène entre l'alcool en *endo* et l'oxygène du cycle adjacent induit une augmentation du caractère nucléophile de l'oxygène de la fonction alcool entraînant une augmentation de l'électrophilie du carbone C5.<sup>11</sup> A contrario, du fait de l'orientation de sa liaison O-H vers l'extérieur du bicyclic, la position *exo* sera favorisée lorsque que le second réactif utilisé sera volumineux<sup>12</sup> ou que la réactivité de la position *endo* sera diminuée.

La présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les deux fonctions hydroxyles de l'isosorbide a été confirmée par différentes techniques spectroscopiques telles que l'IR ou la RMN. En spectroscopie infrarouge, les travaux de Whiffen ont montré une bande de vibration à 3624 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de l'hydroxyle libre (*exo*) tandis que celui engagé dans une liaison hydrogène (*endo*) vibre à 3540 cm<sup>-1</sup>.<sup>31</sup> En réalisant des expériences de RMN du proton à différentes températures, Che *et al.* ont mis en évidence la non équivalence magnétique des protons des fonctions alcools de l'isosorbide. En effet, la variation de déplacement chimique est nettement moins importante pour le proton *endo*, formant un pont hydrogène avec la fonction éther, que pour le proton *exo*. (Figure I 3).<sup>32</sup>

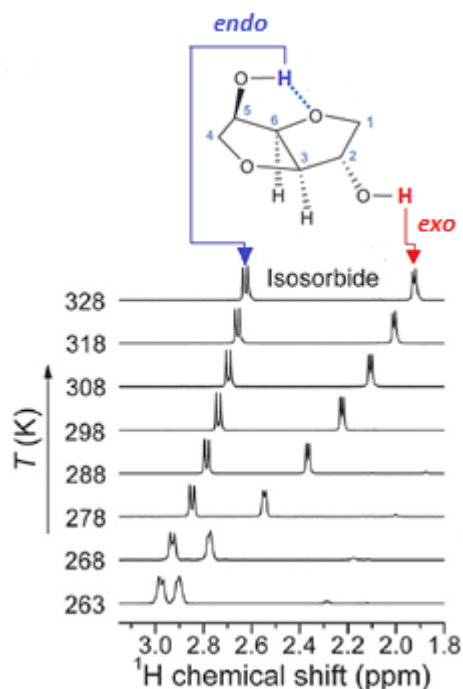


Figure I 3 : Évolution du  $\delta(\text{OH-C2})$  et du  $\delta(\text{OH-C5})$  dans le  $\text{CDCl}_3$  en fonction de la température. (Extrait des travaux de Che *et al.*<sup>32</sup>)

La modification chimique l'isosorbide, afin de préparer divers dérivés d'intérêt, peut s'opérer au travers de réactions d'oxydation, de substitutions ou d'additions nucléophiles (condensations notamment). De nombreuses revues ont été publiées à ce sujet. Parmi celles-ci, on peut citer les revues de Feng *et al.*<sup>33</sup>, Fenouillot *et al.*<sup>34</sup> ou encore celle de Stoss et Hemmer.<sup>2</sup>

L'isosorbide peut être transformé notamment par ouverture de cycle dans la formation d'antibactérien tel que le 3,6-Anhydro-1-(naphthylamino)-1-deoxy-D-sorbitol (Figure I 4 A).<sup>35</sup>

Lorsque l'isosorbide est oxydé en milieux aqueux en présence d'halogénures comme le NaBr, le produit obtenu (**B**) est un intermédiaire facilement valorisable, entrant notamment dans la fabrication d'antibiotiques et de substances tensio-actives.<sup>36</sup>

La nitration des alcools de l'isosorbide est largement utilisée dans l'industrie pharmaceutique afin de synthétiser des mono et dinitrate d'isosorbide (**C**), utilisés comme vasodilatateur dans le traitement de problèmes cardiaques<sup>37-41</sup> ou de fissures anales.<sup>42,43</sup>

Les éthers d'isosorbide, préparés par substitution nucléophile, sont employés dans de nombreux domaines. Par exemple, le diméthyl isosorbide (**D**) est un excellent solvant à haut point d'ébullition en pharmacologie car il est sous forme liquide entre -50 et 234°C.<sup>6,44</sup> Les éthers à courte chaîne aliphatique comme le diméthyl isosorbide, le diéthyléther d'isosorbide et le mono méthyl d'isosorbide peuvent également être employés comme agents de coalescence dans l'industrie de la peinture<sup>45</sup> ou comme agent fluxant entrant dans la composition de bitume fluxé\*.<sup>46</sup> Ces applications découlent des propriétés des éthers aliphatiques d'isosorbide qui sont des composés faciles à évaporer, solubles dans l'eau et témoignant d'un caractère hydrotope.<sup>47-</sup><sup>50</sup> Il existe également des éthers d'isosorbide plus complexes tels que le composé (**E**) qui est un isosorbide fonctionnalisé par des motifs benzamidine possédant des propriétés complexantes capables d'inhiber des enzymes.<sup>51,52</sup> Ces molécules sont de potentiels inhibiteurs du facteur Xa qui est un facteur de sérine protéase jouant un rôle dans la coagulation du sang impliqué dans les hépatites C. Ce dérivé d'isosorbide peut également servir d'agent antithrombique, actif par voie orale.<sup>53,54</sup>

Le couplage phosphoester entre l'isosorbide et des dérivés phosphates ou phosphoriques conduit à la synthèse de retardateurs de flammes tels que la molécule (**F**).<sup>55</sup>

\*Ce type de bitume est souple durant le stockage et la mise en œuvre grâce aux agents fluxant puis se rigidifie lors de leur évaporation.



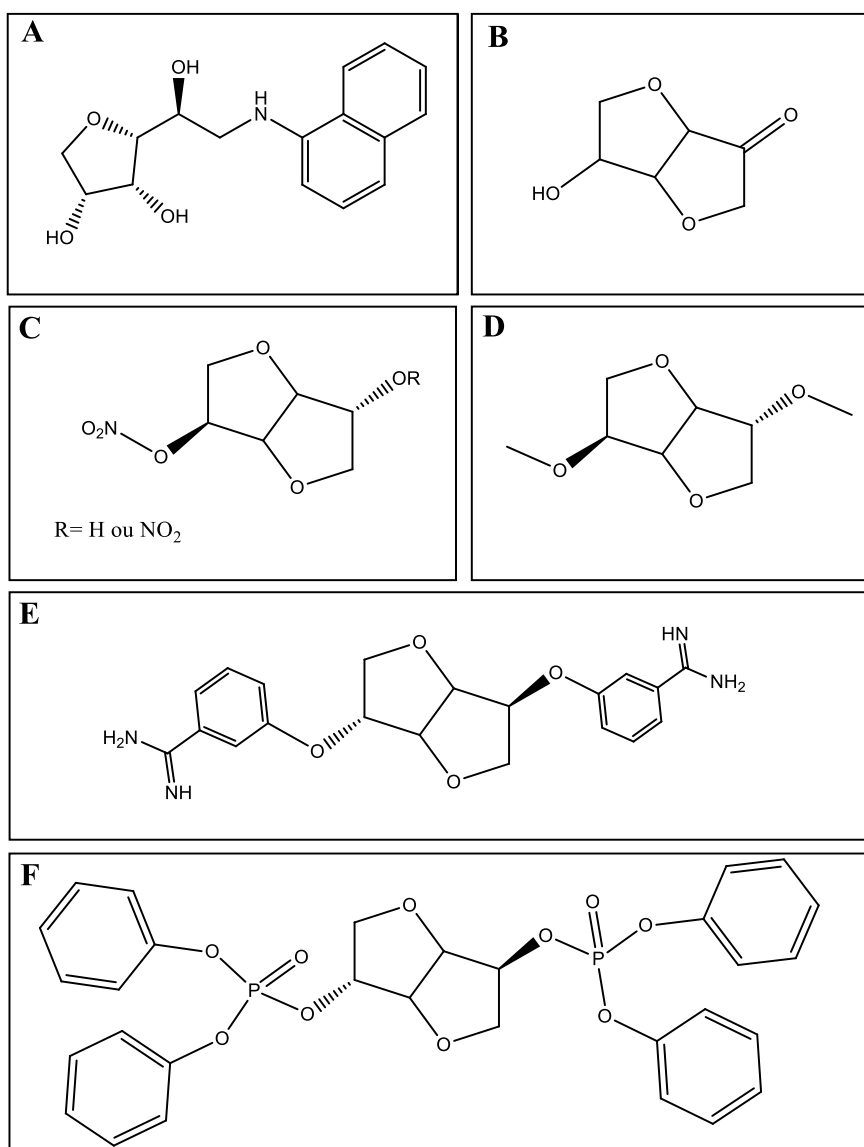


Figure I 4 : Exemples de dérivés d'isosorbide obtenus : A) par ouverture de cycle, B) par oxydation, C) par nitration, D) et E) par substitution nucléophile, F) par couplage phosphoester.

Outre les fonctions précédemment citées, l'estérification est une des modifications les plus décrites dans la littérature (Figure I 5). De nombreux diesters symétriques ont été ainsi synthétisés et employés dans différents domaines tels que la pharmacologie. Le composé (**G**) est notamment employé comme agent inhibant l'adénosine diphosphate et l'acide arachidonique afin de diminuer l'agrégation des plaquettes sanguines, obtenant ainsi un traitement par voie orale contre la thrombose sévère et l'ischémie.<sup>56</sup> On retrouve également des dérivés de diesters d'isosorbide (**H**) utilisés comme prodrogue de l'aspirine.<sup>34,57</sup> Cette molécule va permettre la libération de l'aspirine de façon moins agressive pour le système digestif en utilisant l'action d'estérases afin d'hydrolyser la prodrogue dans le plasma. Certaines études se sont aussi intéressées aux dérivés d'isosorbide en tant que dopants chiraux (**I**, **J**).<sup>58</sup> Ces molécules vont apporter une structure hautement cristalline permettant diverses applications

telles que les écrans à cristaux liquides ou en tant que filtres solaires dans les cosmétiques. De plus, les industriels se sont intéressés aux alkyl esters d'isosorbide comme plastifiant afin de remplacer des plastifiants toxiques comme les phtalates dans la composition de matériaux. Actuellement, Roquette commercialise un diester d'isosorbide formé à partir d'acide gras d'huiles végétales (POLYSORB ID 37<sup>®</sup>) qui est employé en remplacement des phtalates utilisés dans la production de poly(chlorure de vinyle) (PVC) souple.<sup>59,60</sup>

La différence de réactivité des fonctions hydroxyles de l'isosorbide va permettre la synthèse de diesters asymétriques. L'équipe de Qui *et al.* a, par exemple, utilisé l'isosorbide afin de synthétiser une molécule inhibitrice du VIH (**K**) permettant d'inhiber la protéase VIH-1. En particulier, cette molécule présente d'excellentes propriétés inhibitrices, comparables à des traitements déjà commercialisés type Darunavir.<sup>61,62</sup>

Enfin, cette différence de réactivité permet également la formation de mono esters amphiphiles (**L**), employés dans des formulations détergentes pour lave-vaisselle ou en cosmétique.<sup>63</sup>

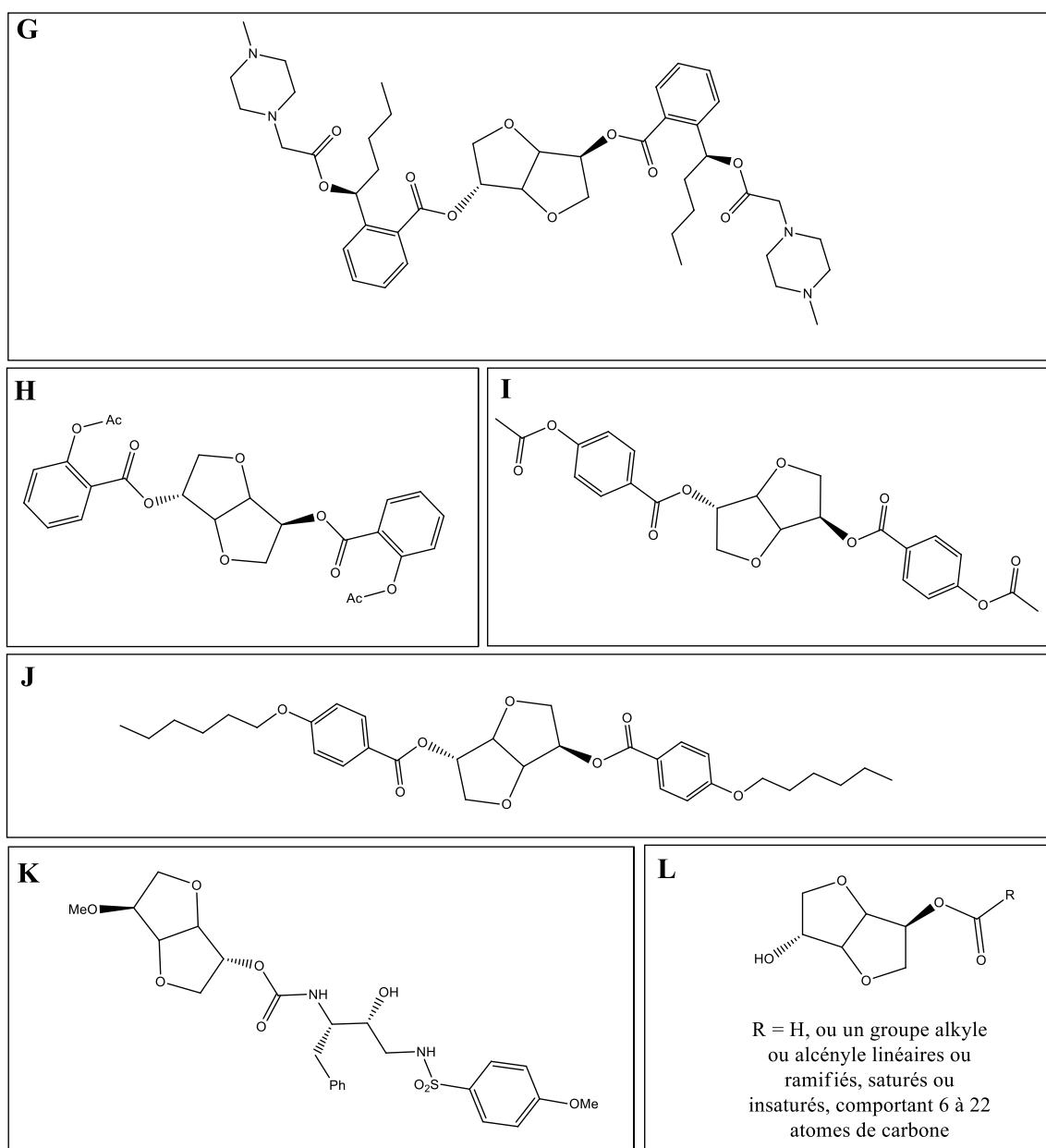


Figure I 5 : Dérivés d'isosorbides synthétisés par estérification.

## II. Polymères à base d'isosorbide

Le motif isosorbide, de par sa structure rigide bicyclique, peut conférer aux matériaux polymères des propriétés thermomécaniques comparables voire supérieures à celles de polymères commerciaux tels que les résines époxy de type DGEBA.

Les polymères à base d'isosorbide sont obtenus principalement selon deux modes de polymérisation : par polymérisation par étapes (de type polycondensation ou polyaddition pour les polyesters/polycarbonates ou polyuréthanes, respectivement), ou par polymérisation en

chaîne par voie cationique ou radicalaire. Dans cette partie, chaque type de polymérisation sera illustrée avec néanmoins un focus fait sur la polymérisation radicalaire de dérivés d'isosorbide qui constitue le cœur de ce projet de thèse

## A. Polymérisation par étapes des monomères à base d'isosorbide

### 1. Polycondensation de monomères à base d'isosorbide

Actuellement, trois polymères à base d'isosorbide sont commercialisés : le polyester poly (isosorbide succinate) (PIS), le polyéthylène isosorbide téréphtalate (PIT) et le polycarbonate d'isosorbide (PCI) (Figure I 6).

Le polyester poly (isosorbide succinate) est préparé à partir de l'isosorbide et de l'acide succinique (**1**). Il est utilisé dans la fabrication d'encre et de revêtements en poudre. Il possède un module de Young de l'ordre de 5 MPa et une température de transition vitreuse comprise entre 60°C et 73°C (à titre de comparaison, le poly (succinate de butylène) à une  $T_g$  de -32°C).<sup>64-67</sup>

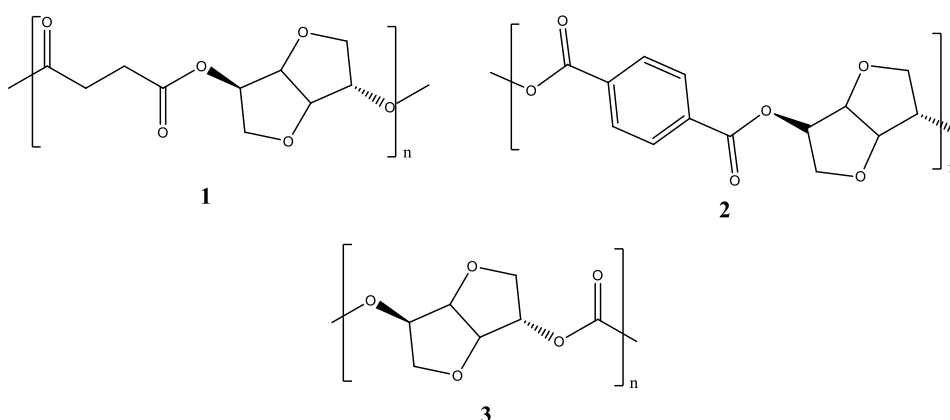


Figure I 6 : Structure de quelques polymères commerciaux à base d'isosorbide.

Lors de la synthèse du poly(isosorbide téréphtalate) (PIT) (Figure I 6 2) à partir du PET, l'isosorbide va remplacer par transestérification le motif éthylène glycol et réagir avec l'acide téréphtalique pour obtenir un polymère transparent avec une  $T_g$  élevée (200°C contre 75°C pour le PET).<sup>68,69</sup> Il a également une excellente résistance aux attaques physiques et chimiques ainsi qu'à la température (pas de dégradation avant 360°C).<sup>68,70</sup> Cependant l'inconvénient majeur du PIT est la difficulté d'obtention de chaînes aux masses molaires élevées, liée à la faible réactivité des alcools secondaires de l'isosorbide. Afin d'accéder à des masses élevées, tout en conservant les propriétés intrinsèques du PIT, des copolymères poly (éthylène téréphtalate co-isosorbide téréphtalate) (PEIT) ont été mis au point. Ces derniers sont notamment employés

dans la fabrication de films alimentaires, autorisés par la commission européenne dans le règlement de 2011 concernant les matériaux plastiques à contact alimentaire.<sup>71</sup>

L'isosorbide est également employé comme substitut du bisphénol A, perturbateur endocrinien, pour concevoir des polycarbonates (PC) (Figure I 6 3) par transestérification à partir de diphenyle carbonate, notamment par Mitsubishi chemicals (Durabio<sup>TM</sup>).<sup>72-75</sup> L'isosorbide permet une diminution de la biréfringence du matériau et une amélioration de propriétés physico-chimiques et mécaniques par rapport aux polycarbonates à base de bisphénol A ( $T_g$  PC-Isosorbide =  $230^\circ\text{C}$ <sup>74</sup> contre  $143^\circ\text{C}$  pour le PC-Bisphénol A<sup>76</sup>).

Des polyesters biocompatibles à base d'isosorbide, de 1,4-butan-1,4-diol, d'acide itaconique et d'acide sébacique, ayant une  $T_g$  comprise entre  $-51^\circ\text{C}$  et  $-31^\circ\text{C}$ , ont également été décrits (Figure I 7 4).<sup>77</sup> Relevons également l'élaboration de polyesters de dimère d'acide gras réticulés par de l'isosorbide, employés dans la formation d'adhésifs.<sup>78</sup> La Scala et son équipe ont élaboré des polyesters insaturés à base d'isosorbide (UPE), employés dans l'élaboration de résines thermodurcissables (5).<sup>79,80</sup> Concernant les polycarbonates (6), préparés à partir d'isosorbide, de 1,3-propanediol ou de 1,4-butanediol et de trisphogène ou diphenyle carbonate, ceux-ci peuvent présenter suivant leur composition une large gamme de  $T_g$  (entre  $38^\circ\text{C}$  pour le polycarbonate avec  $x = 0,45$ ,  $y = 0,55$  et  $n = 4$  et  $138^\circ\text{C}$  pour  $x = 1$ ,  $y = 0$ ) et être employés notamment dans la fabrication de revêtements.<sup>75</sup>

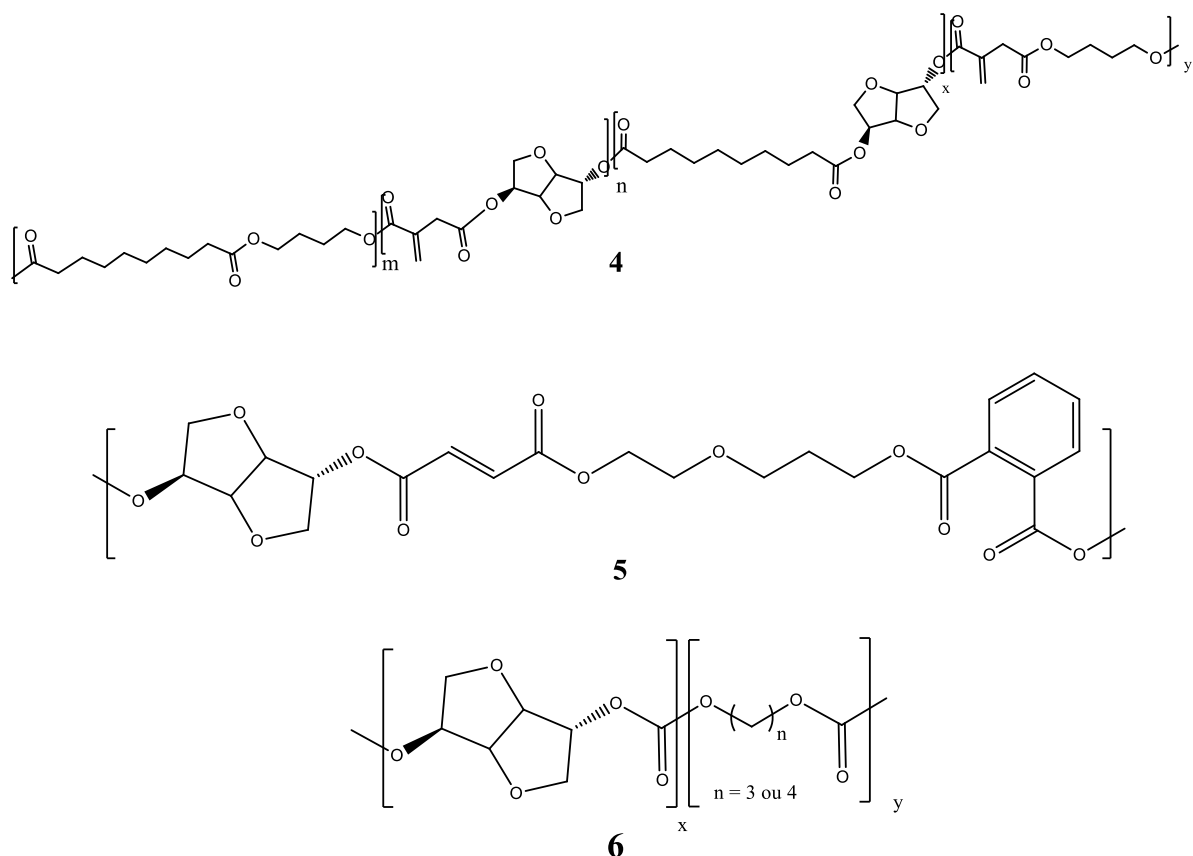
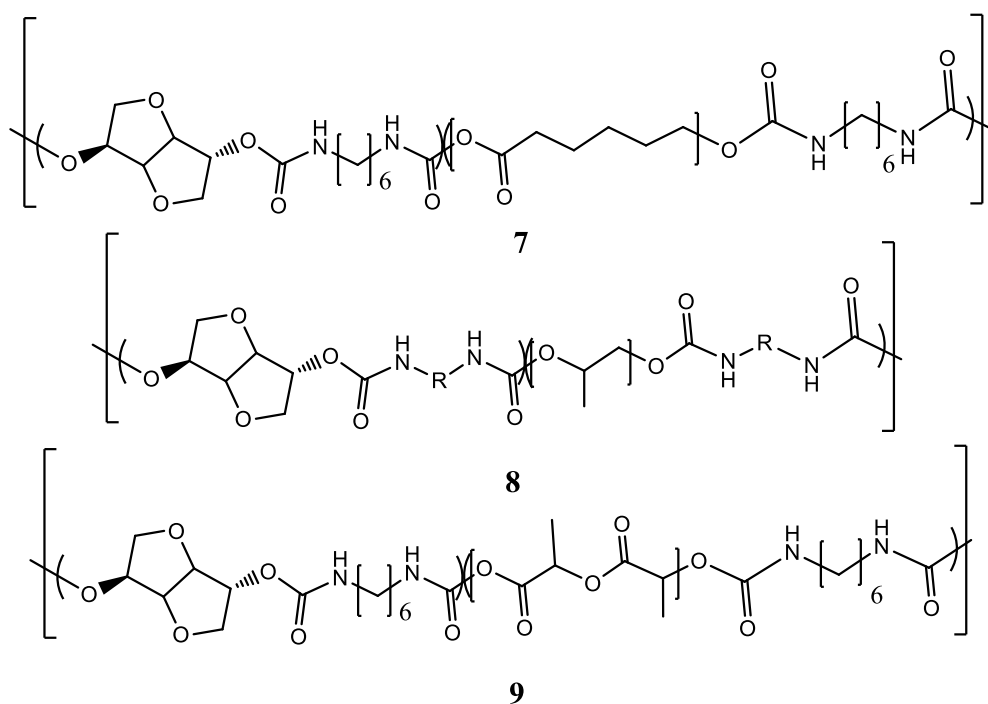


Figure I7 : Exemples de polyester (4 et 5) et polycarbonate (6) à base d'isosorbide.

## 2. Polyaddition de monomères à base d'isosorbide

L'isosorbide peut également être employé dans la fabrication de polyuréthanes (PU) en présence d'isocyanates (Figure I 8). Par exemple, des PU à base d'isosorbide de polycaprolactone et de diisocyanate d'hexaméthylène (7) sont employés comme matrices biodégradables et biocompatibles dans le milieu médical.<sup>81</sup> Ces polymères ont des  $T_g$  comprises entre 31 et 42°C, proche de la température du corps humain, ce qui permet aux matériaux d'être souples une fois dans le corps. D'autres PU (8), à base d'isosorbide, de polypropylène glycol avec des isocyanates contenant un ou plusieurs cycles tels que l'isophorone diisocyanate ou le 4,4-méthylènebis(cyclohexyl isocyanate), ont permis une augmentation de la  $T_g$  (comprise entre 55 et 70°C).<sup>82</sup> L'emploi d'isosorbide dans les polyuréthanes peut également servir à augmenter les propriétés mécaniques, comme dans le cas du PU à base d'isosorbide et de poly(lactide) (9) (module de 2,5GPa avec isosorbide contre 2,1GPa sans).<sup>83</sup> Ce type de polymères est un bon candidat en tant que matrice pour la régénération osseuse notamment.



*Figure I 8 : Exemples de polyuréthanes à base d'isorbide.*

Les monomères à base d'isorbide peuvent aussi être polymérisés par chimie clic selon un procédé de polyaddition (Figure I 9). Ainsi, Basset *et al.* ont mis au point un polymère à base d'isorbide ayant une  $T_g$  de 126°C en exploitant la réaction de CuAAC entre une fonction azoture et une fonction alcyne vraie catalysée au Cu(I) (**10**).<sup>84</sup> La réaction thiol-ène photoassistée a également été exploitée dans ce contexte de chimie clic pour élaborer un polymère à base d'isorbide ayant une  $T_g$  entre -1,3°C et 19°C<sup>85</sup> (**11**).

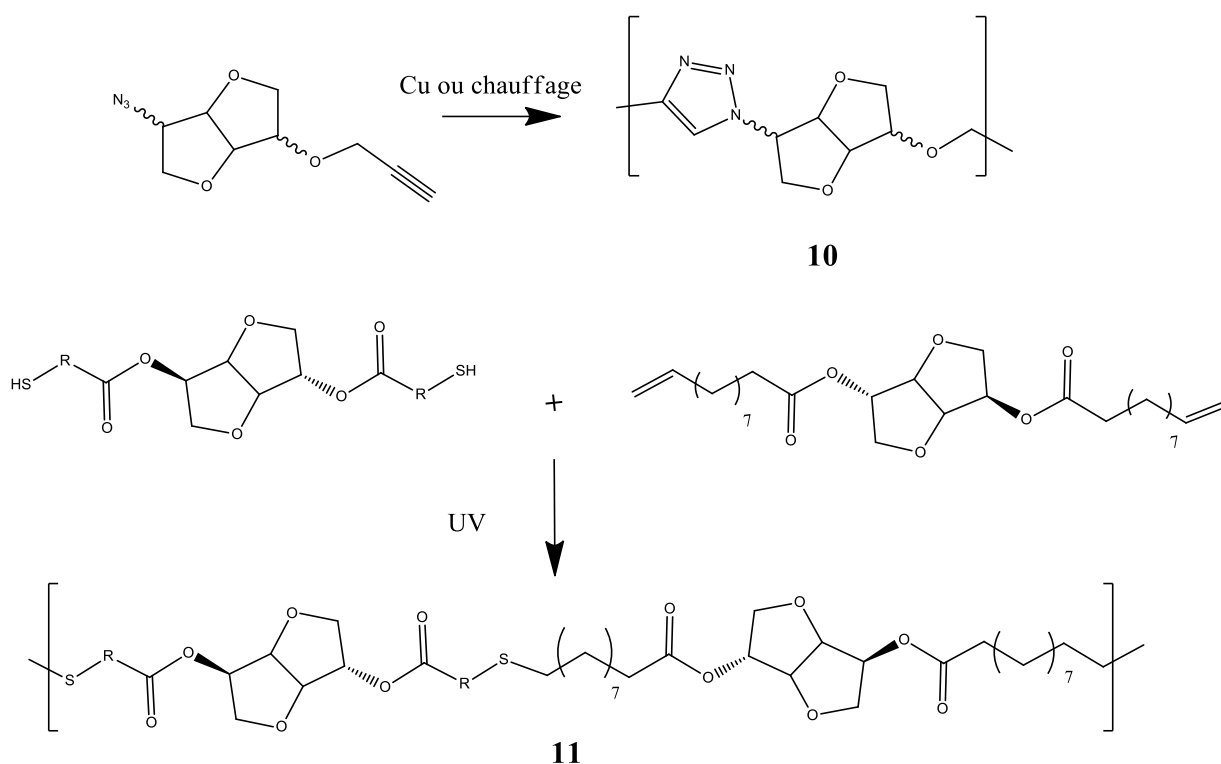


Figure I9 : Polymérisation par chimie clic de dérivés d'isosorbide.

### B. Polymérisation en chaînes des monomères à base d'isosorbide

Depuis quelques années, la polymérisation en chaîne de dérivés d'isosorbide est en plein développement. Même si quelques études ont montré la possibilité de polymériser ces monomères par voie cationique<sup>86</sup> ou par ouverture de cycle<sup>87,88</sup>, la voie radicalaire reste la plus utilisée et plus prometteuse à l'heure actuelle.

La polymérisation radicalaire s'avère être en effet plus souple en termes de mise en œuvre industrielle, elle s'opère généralement dans des conditions relativement douces et autorise donc la polymérisation de nombreux monomères fonctionnels. Par ailleurs, la maîtrise des conditions de polymérisations permet de contrôler la microstructure voire la morphologie des polymères finaux.

Pour ces diverses raisons, cette partie sera focalisée sur la polymérisation par voie radicalaire des dérivés d'isosorbide. Dans un premier temps, les caractéristiques de la polymérisation radicalaire classique puis contrôlée seront présentées. Dans une seconde phase, les travaux répertoriés dans la littérature concernant la synthèse de monomères vinyliques à base d'isosorbide et leur polymérisabilité par des voies radicalaires seront évoqués. Les propriétés physicochimiques des polymères ainsi conçus seront également discutées.



## 1. Principe de la polymérisation radicalaire classique

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison, détaillée sur la figure I 10. <sup>89,90</sup>

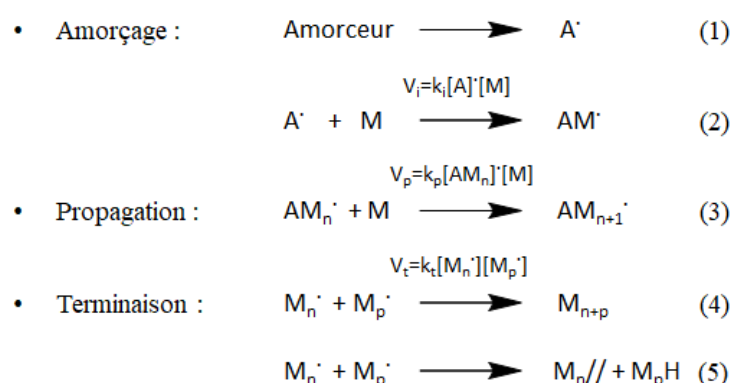


Figure I 10 : Les étapes de la polymérisation radicalaire classique.

On considère que la première phase d'amorçage est constituée de deux étapes distinctes. La première mène à la formation de radicaux libres provenant de la dissociation de l'amorceur. Dans la majorité des cas il s'agit de réactions de clivages homolytiques (1). Le but de la seconde étape est de transférer le radical formé de l'amorceur sur le monomère afin de former l'espèce active (2). La troisième étape de propagation (3) est une étape itérative tant qu'il y aura des monomères et des espèces actives disponibles. La dernière étape, dite de terminaison, conduit à la désactivation des radicaux. Cette étape peut être causée par une recombinaison de deux chaînes actives (4) ou une dismutation de la chaîne en croissance (5).

Dans ce type de polymérisation, la taille de la chaîne cinétique  $v$  peut être estimée à partir de l'équation I 1 où  $A$  est la concentration en amorceur,  $M$  celle en monomère,  $k_d$ ,  $k_p$  et  $k_t$  les constantes cinétiques associées à chaque étape de la polymérisation et  $f$  le facteur d'efficacité de l'amorceur.

$$v = \frac{k_p}{2} \times (fk_d k_t)^{-1/2} \times [A]^{-1/2} \times [M] \quad \text{Equation I 1}$$

La polymérisation radicalaire de monomères vinyliques peut également donner lieu à 4 types de réactions de transfert de radicaux (Figure I 11) : à l'amorceur (6), au monomère (7), au solvant (8) ou au polymère (9).

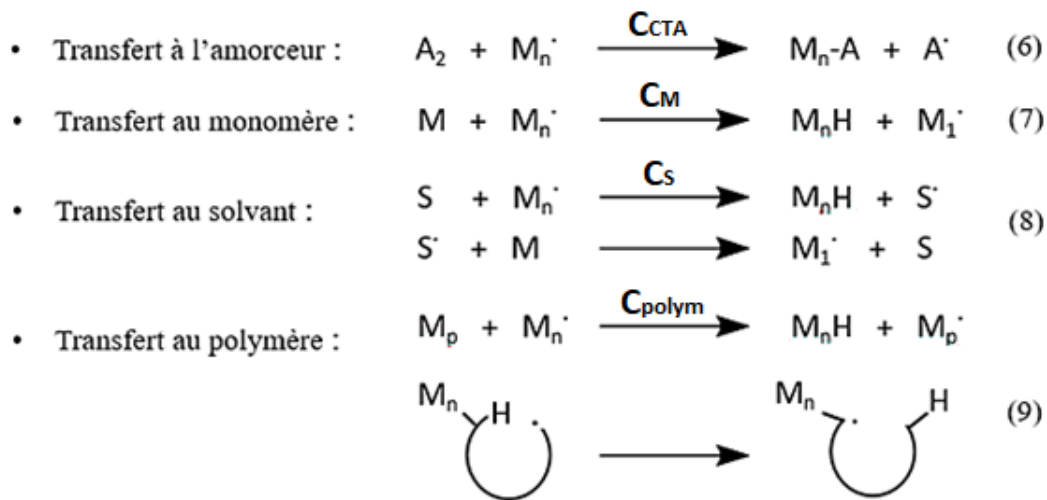


Figure I 11 : Les réactions de transfert en polymérisation radicalaire.

Les réactions (6), (7) et (8) interrompent la croissance d'une chaîne sans obligatoirement stopper la polymérisation (conversion en monomère), qui va être fonction de la réactivité du nouveau radical. L'occurrence de ces réactions et la valeur de leurs constantes cinétiques peuvent fortement impacter le cours de la polymérisation en termes de taille et de distribution des chaînes. Les réactions de transfert aux polymères (9), quant à elle, vont induire des ramifications dans les chaînes macromoléculaires.

La détermination des constantes de transfert sera abordée ultérieurement lors du chapitre II.

## 2. Principe de la polymérisation contrôlée par RAFT

Dès les années 1980 sont apparues différentes méthodes de polymérisation radicalaire permettant un contrôle des masses molaires moyennes. Ce type de polymérisation, appelée Polymérisation Radicalaire Réversible-Désactivée (PRDR), est basée sur l'établissement d'un équilibre entre les espèces propageantes et les espèces dormantes (ou non propageantes) (Figure I 12).

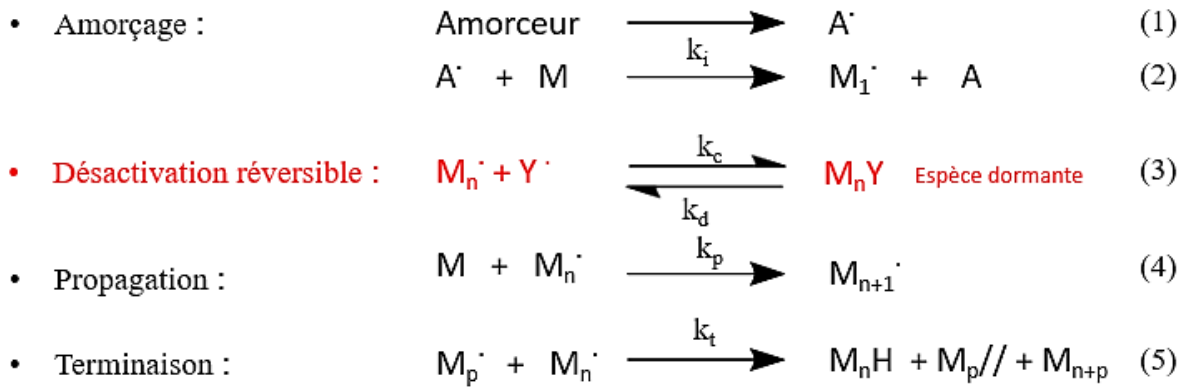


Figure I 12 : Principe de la polymérisation radicalaire pseudo-vivante.

Avec  $k_c$  la constante de couplage de l'espèce active et  $k_d$  la constante de dissociation de l'espèce dormante.

Pour considérer qu'une polymérisation radicalaire est contrôlée, il faut qu'elle remplisse les critères suivants :

- La cinétique de polymérisation est d'ordre 1.
- La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  expérimentale évolue de façon linéaire en fonction de la conversion.
- La dispersité des polymères obtenus doit être proche de 1.

Pour remplir ces critères, il est nécessaire que :

- La vitesse d'amorçage soit supérieure à celle de propagation, permettant ainsi la croissance simultanée des toutes les chaînes.
- Les réactions de transferts et de terminaisons irréversibles soient quasi-inexistantes (<10%).

De par ces caractéristiques, la polymérisation radicalaire réversible-désactivée permet un réamorçage de la polymérisation laissant ainsi la possibilité de faire croître un second bloc d'une nature différente.

Les trois principales techniques de PRDR sont la NMP (*Nitroxide Mediated Polymerization*), l'ATRP (*Atom transfert Radical Polymerization*) et la RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfert*). Dans le cadre de cette thèse, nous avons opté pour la RAFT car c'est indubitablement la PRDR la plus polyvalente lorsqu'il s'agit de polymériser des monomères fonctionnels comme c'est notamment le cas pour les (méth)acrylates d'isosorbide.

La polymérisation RAFT est une réaction de transfert réversible induite par l'utilisation de composés thiocarbonylthio comme agent de transfert (Figure I 13).

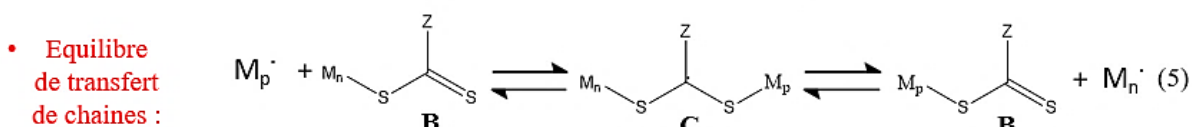
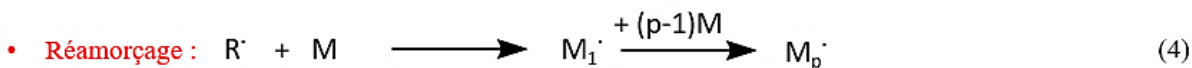
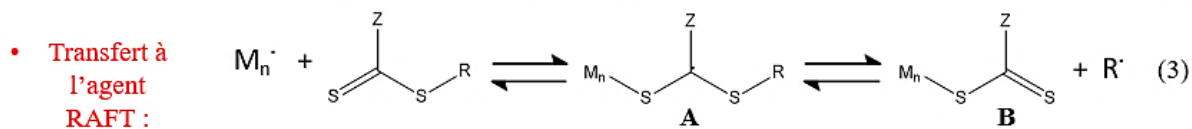
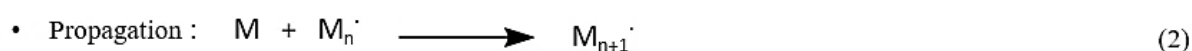
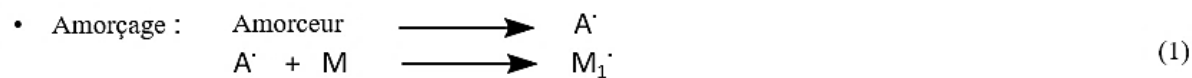


Figure I 13 : Principe de la RAFT.

Les radicaux provenant de la décomposition de l'amorceur (Figure I 13 (1)) additionnent quelques unités de monomères (2) avant de réagir avec l'agent de transfert (3). Cela forme ainsi un radical intermédiaire **A**. Celui-ci va se fragmenter au niveau de la liaison S-R et générer un oligomère avec un groupement terminal thiocarbonylthio ainsi qu'un radical  $\text{R}^\cdot$  capable de réamorcer la polymérisation (3).

Lorsque tous les agents de transferts sont consommés, la réaction de transfert a lieu entre les chaînes actives et les chaînes terminées par un groupement thiocarbonylthio (5). Cet équilibre entre les chaînes actives et les chaînes dormantes **B** est ici encore responsable du contrôle de la polymérisation. Cependant, comme dans toute polymérisation radicalaire, des terminaisons irréversibles ont également lieu, bien qu'elles soient minimisées en limitant le nombre de radicaux présents simultanément dans le milieu (6).



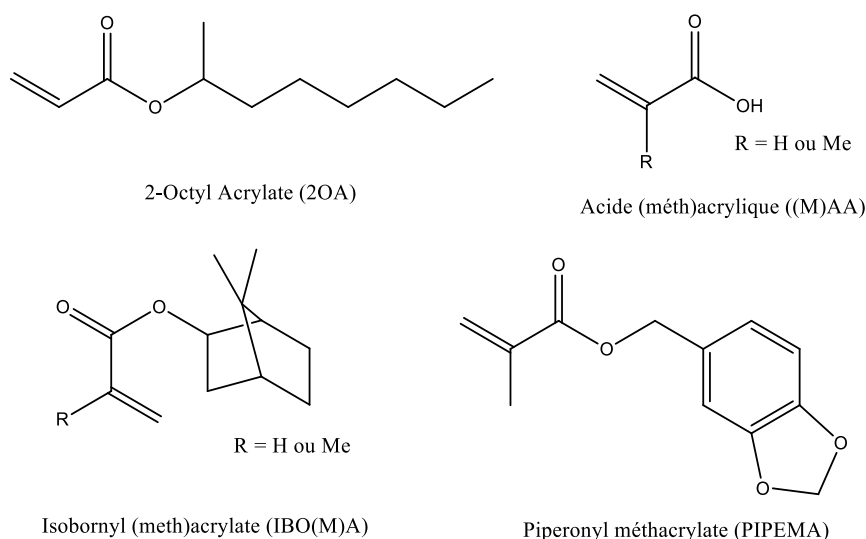


Figure I 15 : Co-monomères du mMAI et du diMAI dans l'élaboration d'adhésifs.

La présence de mMAI dans ces copolymères légèrement réticulés (grâce à la présence de diMAI) favorise le détachement de l'adhésif au contact d'eau et améliorent la cohésion du ruban adhésif grâce au groupement hydroxyle libre.

Dans leurs travaux, Gallagher, Hillmyer et Reineke ont montré qu'il était possible de synthétiser des monomères difonctionnalisés asymétriques à base d'isosorbide monoacétylé (**III**) contenant soit un motif acrylique (AAI) soit un motif méthacrylique (AMI).<sup>94,95</sup> Ces deux monomères ont été polymérisés par polymérisation radicalaire classique, permettant ainsi l'obtention de polymères avec des  $T_g$  de 130°C et 95°C respectivement pour le PAMI et le PAAI. Les monomères ont aussi été copolymérisés par RAFT afin d'obtenir des copolymères en blocs (Figure I 16) avec de l'acrylate de n-butyle (nBA) ou de l'acrylate de 2-éthylhexyle (EHA) permettant la formation de copolymères ayant un bloc rigide (PAMI ou PAAI) et un bloc souple (PnBA ou PEHA) utilisés dans l'élaboration d'adhésifs sensibles à la pression.

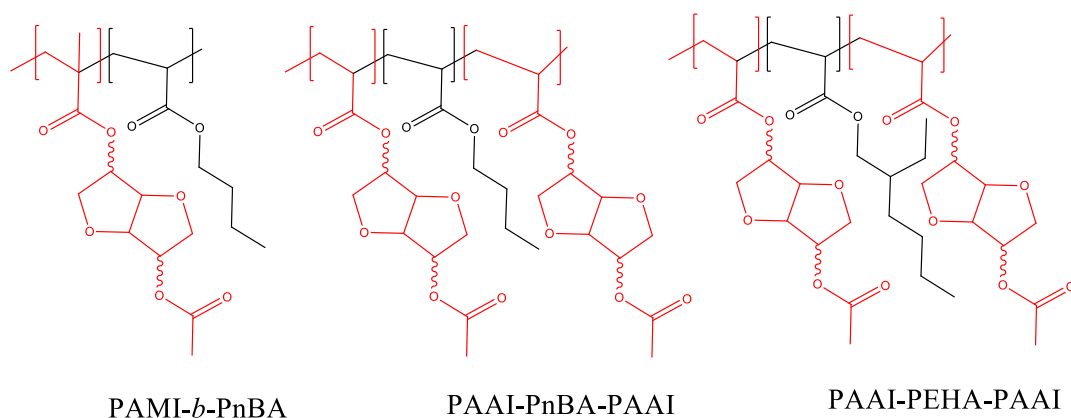


Figure I 16 : Copolymères en blocs à base d'isosorbide.

En 2012, l'équipe du Professeur Drockenmuller a décrit la synthèse en trois étapes du 1-vinyl-4-dianhydrohexitol-1,2,3-triazole (VTD) à partir d'isosorbide (**IV**) (Figure I 17).<sup>96</sup> Cette étude est la première qui, au travers d'études par DSC des deux homopolymères *endo* (ayant le groupement VTD en *endo*) et *exo*, a clairement mis en évidence l'influence de la stéréochimie des motifs isosorbides sur les propriétés thermiques des deux homopolymères PVTD *endo* ( $T_g$  PVTD *endo* = 71°C) et PVTD *exo* ( $T_g$  PVTD *exo* = 118°C). Cette différence s'explique par la possibilité pour la fonction OH libre du PVTD *exo* d'établir des liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui n'est pas le cas pour PVTD *endo* qui présente des liaisons hydrogène intramoléculaires. Un autre résultat remarquable de cette étude concerne la différence de solubilité de ces deux polymères dans l'eau. En effet, alors que le PVTD *endo* se révèle être soluble dans l'eau, le PVTD *exo* ne l'est pas.

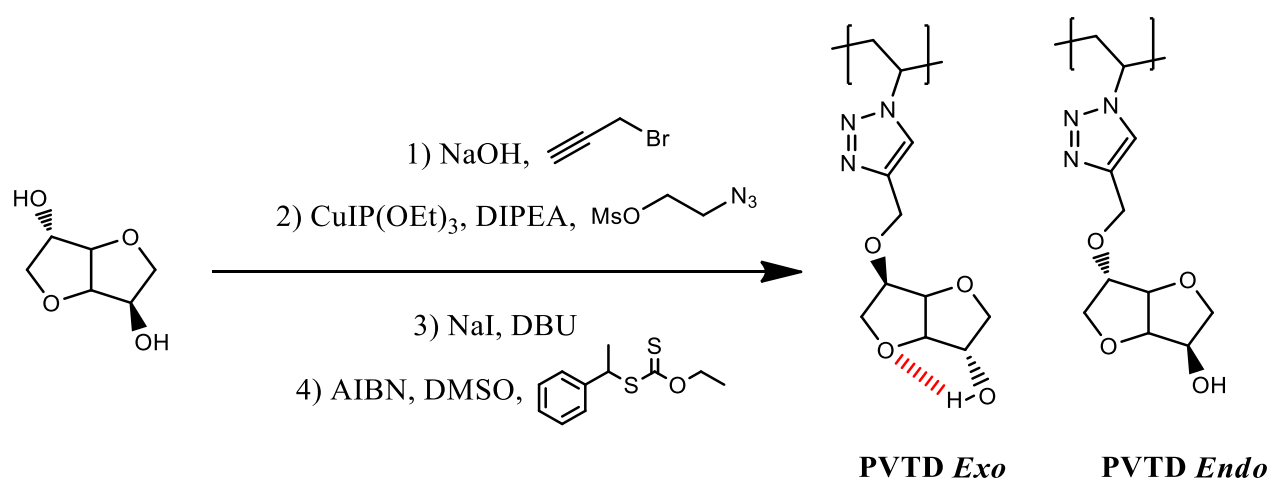


Figure I 17 : Synthèse et polymérisation de PVTD à partir d'isosorbide.

Plus récemment, le *endo* mMAI (composé **V**) a été synthétisé par l'équipe de Jannash suivant deux protocoles différents. Le premier a consisté en une stratégie de protection/déprotection des fonctions alcools en 5 étapes (Figure I 18 Voie A). La deuxième stratégie envisagée, plus rapide et par voie enzymatique (en présence de lipozyme RM IM), a permis d'obtenir une régiosélectivité en isomère *endo* de 99% (Voie B).<sup>97</sup> Par la suite le monométhacrylate d'isosorbide a été polymérisé par polymérisation radicalaire classique, conduisant à l'obtention de polymères avec une  $T_g$  de 167°C supérieure à celle de poly(méthyl méthacrylate) ( $T_g$  = 105°C), témoignant ainsi de la contribution positive des motifs isosorbides au niveau des propriétés thermiques des matériaux.<sup>98</sup> Il est à noter que, dans cette publication, aucune relation entre les paramètres macromoléculaires et les propriétés thermiques n'a pu être établie car les tailles des chaînes n'ont pas été déterminées.

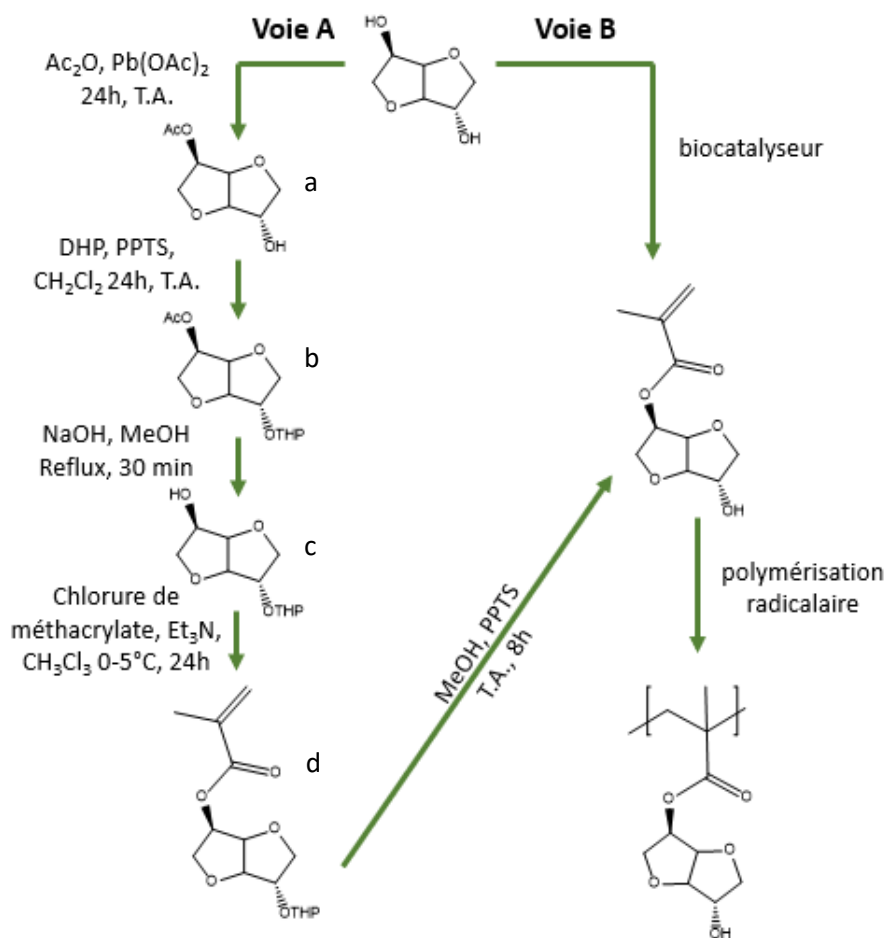


Figure I 18 : Les différentes voies de synthèse du mono méthacrylate d'isosorbide.

Récemment, Yu et al. ont copolymérisé du monoacrylate d'isosorbide (Figure I 14 VI) en présence de méthacrylate de méthyle (MMA) afin d'augmenter les propriétés thermiques du PMMA commercial (Figure I 19).<sup>99</sup> Ils ont ainsi montré qu'en incorporant 15% molaire du dérivé isosorbide, il était possible d'augmenter de plus de 20 °C la  $T_g$  du PMMA (de 152 à 172 °C).

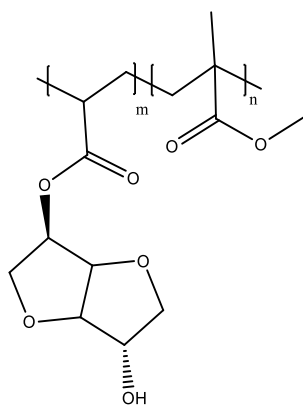


Figure I 19 : Structure du copolymère p(mAI-co-MMA).



### III. Présentation du sujet

Les monomères à base d'isosorbide s'avèrent être d'excellentes molécules plateformes pour la formation de polymères aux propriétés thermiques et mécaniques intéressantes. A l'heure actuelle, seuls quelques exemples tirés de la littérature explorent la polymérisation radicalaire de ces monomères. Encore plus étonnamment, seuls trois articles évoquent la préparation de polymères au niveau desquels les motifs isosorbides préservent l'une de leur fonction alcool disponible, et donc potentiellement post-fonctionnalisable. Cette dernière approche n'a cependant jamais été reportée pour préparer des matériaux d'intérêt, comme par exemple des matériaux à très hautes  $T_g$ .

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse a été de développer la synthèse en une seule étape de molécules plateformes biosourcées à base d'isosorbide monosubstitué et d'étudier leur polymérisabilité par voie radicalaire. La physicochimie en masse et en solution de ces polymères présentant de nombreuses fonctions hydroxyles libres a ensuite été étudiée en détail. Enfin, la modification de ces fonctions OH disponibles a été envisagée pour former des matériaux totalement biosourcés à hautes performances ou pour la modification de surfaces, (Figure I 20).

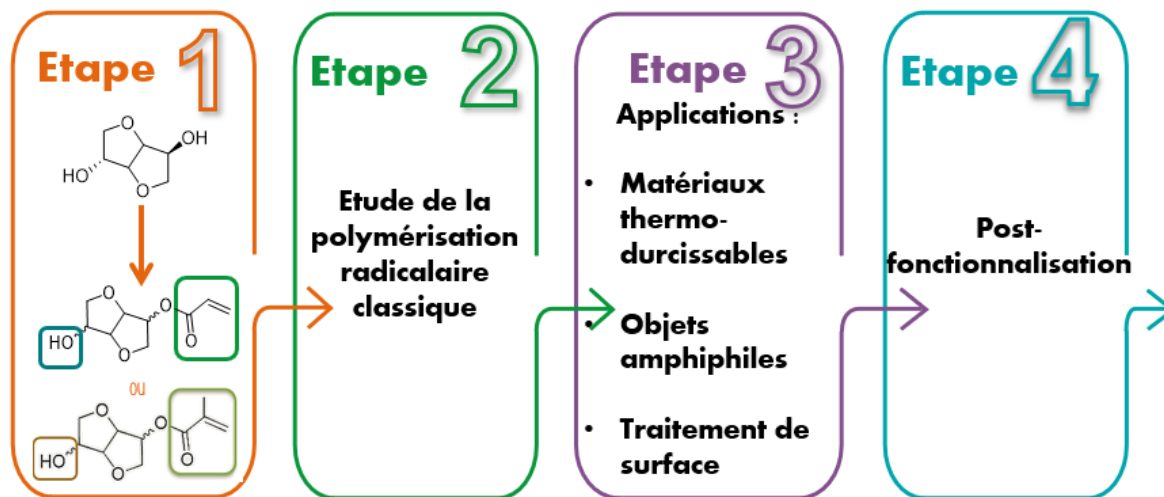


Figure I 20 : Stratégie de la thèse.



CHAPITRE II.  
(METH)ACRYLATE  
D'ISOSORBIDE :  
SYNTHESE ET  
POLYMERISATION  
RADICALAIRE

<b>CHAPITRE II. (METH)ACRYLATE D'ISOSORBIDE : SYNTHÈSE ET POLYMERISATION RADICALE</b> .....	<b>31</b>
<b>I. SYNTHÈSE DES MONO (METH)ACRYLATES D'ISOSORBIDE</b> .....	<b>33</b>
<b>II. ÉTUDE DE LA POLYMERISATION RADICALE CLASSIQUE DE L'ACRYLATE D'ISOSORBIDE</b> .....	<b>39</b>
A. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA POLYMERISATION DE L'ACRYLATE D'ISOSORBIDE (MAI). 39	
B. APPLICATION DE LA LOI DE MAYO : DETERMINATION DES CONSTANTES DE TRANSFERT $C_{TRM}$ ET $C_{TRS}$ . ....	44
C. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES DES P(MAI). ....	46
<b>III. ÉTUDE DE LA POLYMERISATION RADICALE CLASSIQUE DU METHACRYLATE D'ISOSORBIDE (MMAI)</b> .....	<b>48</b>
A. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA POLYMERISATION. ....	48
B. DETERMINATION DES CONSTANTES DE TRANSFERT. ....	50
C. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES DES P(MMAI) FINAUX PAR DSC. ....	52
<b>IV. CONCLUSION</b> .....	<b>53</b>

## Chapitre II. (Méth)acrylate d'isosorbide : Synthèse et polymérisation radicalaire.

L'objectif principal de ce chapitre consiste à étudier en détail la polymérisabilité par voie radicalaire de l'acrylate d'isosorbide (mAI) et du méthacrylate d'isosorbide (mMAI). Dans un premier temps, nous présenterons la synthèse optimisée de ces monomères. Dans une seconde phase, leur faculté à être homopolymérisés selon un procédé radicalaire sera évaluée.

### **I. Synthèse des mono (méth)acrylates d'isosorbide**

Pour la synthèse des mono (méth)acrylates d'isosorbide, nous nous sommes inspirés des travaux de Reineke (Cf Chapitre I) portant notamment sur la synthèse du méthacrylate d'isosorbide acétylé (AMI) mettant en jeu une estérification de l'anhydride méthacrylique catalysée au triflate de scandium (Sc(OTf)<sub>3</sub>).

Le protocole de synthèse du mMAI consiste à traiter l'isosorbide en excès (1,5 eq) par l'anhydride méthacrylique (1 eq) afin de limiter la formation de di-MAI (Figure II 1). Cette synthèse en une seule étape conduit à un taux de conversion de 62% de l'anhydride et à un rendement global de 17% pour le mMAI (mélanges endo/exo) après purification

L'analyse du brut réactionnel par chromatographie sur couche mince (CCM) et par résonance magnétique nucléaire (RMN), met en évidence la présence de trois produits : le mMAI *endo* (A) majoritaire, le mMAI *exo* (B) et le di-MAI (C) en très faible quantité. L'obtention du mMAI *endo* de façon majoritaire dans de telles conditions est en accord avec la plus grande nucléophilie de l'alcool en position *endo*.<sup>95,96</sup> Les pourcentages de chaque produit n'ont cependant pas pu être déterminés directement à partir du spectre RMN du brut réactionnel. Ceux-ci (64% de mMAI *endo*, mMAI *exo* 32%, 4% de di-MAI) ont donc été estimés par gravimétrie après purification sur colonne. Les analyses RMN des monomères *endo* et *exo* (figures II 2 et 3 et annexe I) mettent en évidence les protons caractéristiques de la partie méthacrylate (*endo* 6,15 et 5,62 ppm (protons vinyliques rouge) et 1,96 ppm (méthyl jaune) ; *exo* 6,13 et 5,61 ppm (protons vinyliques rouge) et 1,93 ppm (méthyl jaune)) ainsi que ceux de la partie isosorbide (*endo* 5,2 (bleu), 4,90 (orange), 4,42 (violet), 4,35 (bleu) et 3,90 ppm (vert et gris) ; *exo* 5,27 (bleu), 4,64 (orange), 4,51 (violet), 4,31 (noir), 4,10 (vert), 3,90 et 3,57 ppm (gris)).

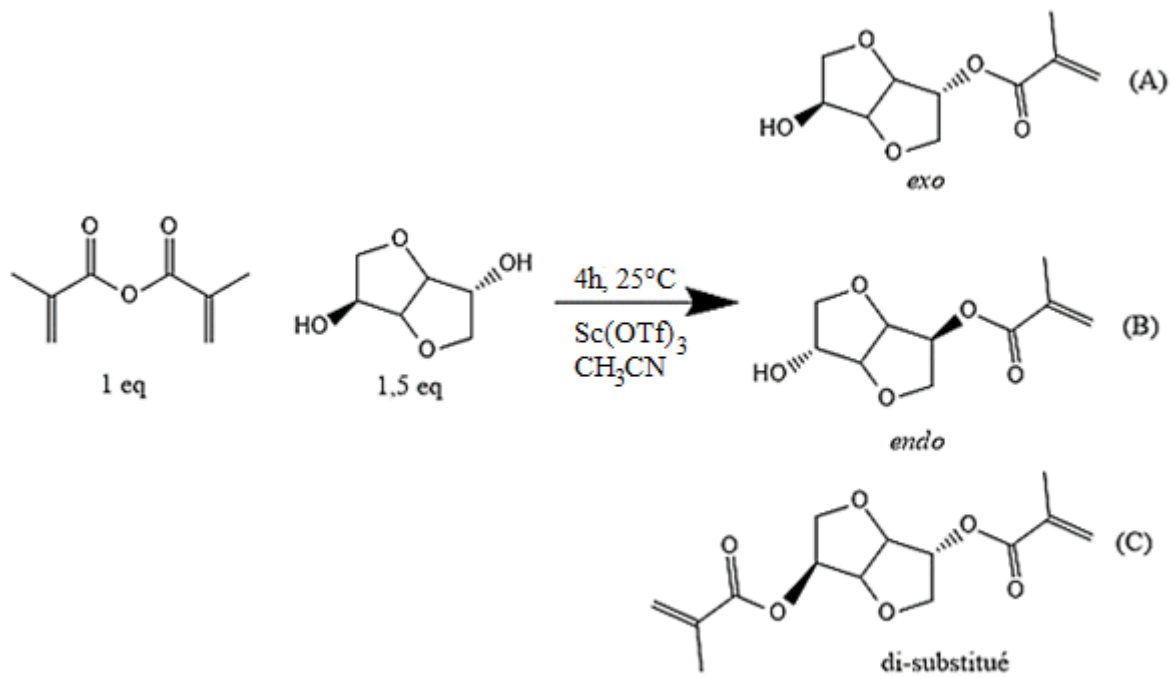


Figure II 1: Synthèse du mMAI.

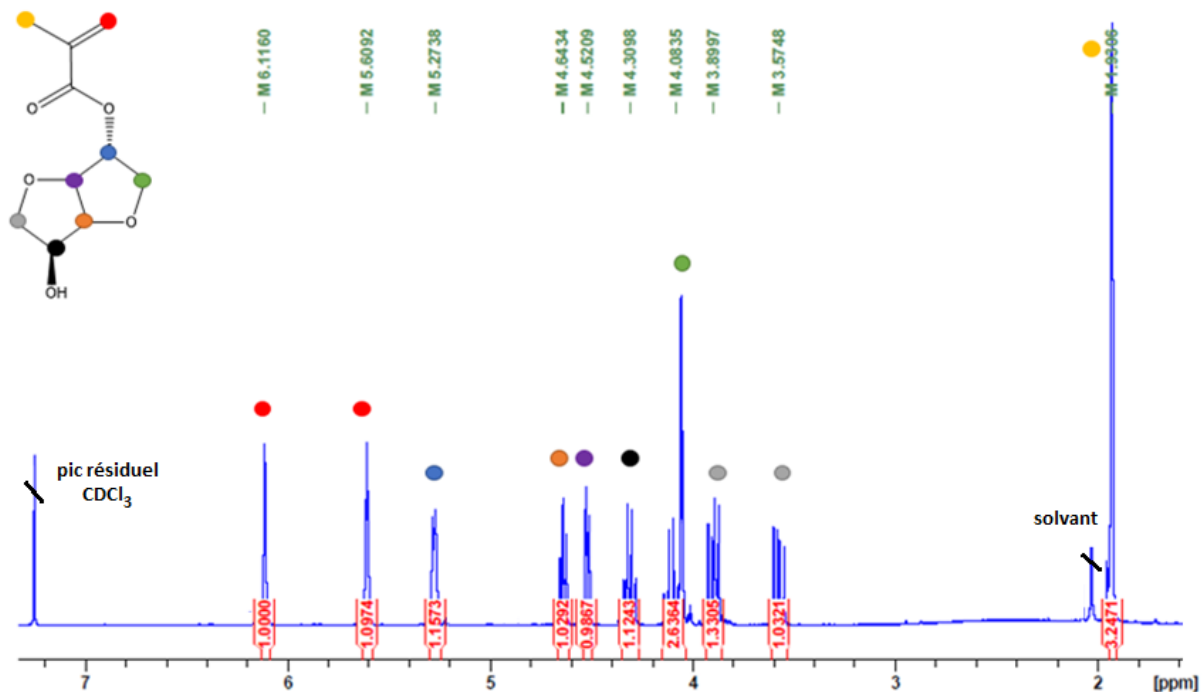


Figure II 2 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) du monomère mMAI *exo*.

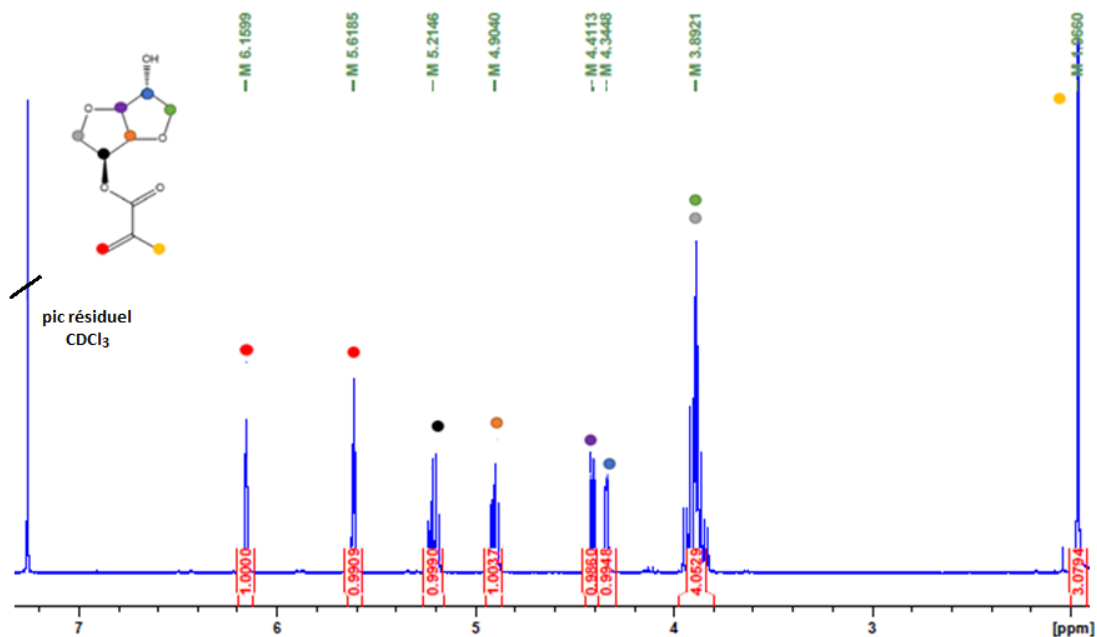


Figure II 3 : Spectre RMN 1H (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) du monomère mMAI endo.

Concernant la synthèse de l'acrylate d'isorbide (mAI), nous avons adapté le mode opératoire développé par Farmer pour l'acétylation de l'isorbide via une catalyse acide en présence d'acide acétique, en remplaçant ce dernier par l'acide acrylique (Figure II 4).<sup>100</sup> De nombreux catalyseurs acides peuvent être employés dans ce cadre. Néanmoins, notre choix s'est porté sur l'acide sulfurique qui est en effet décrit dans la littérature comme étant un excellent catalyseur de réactions d'estérification.<sup>101</sup> Notre étude a donc porté sur l'optimisation des paramètres que sont la température, le temps de réaction et la nature du solvant.

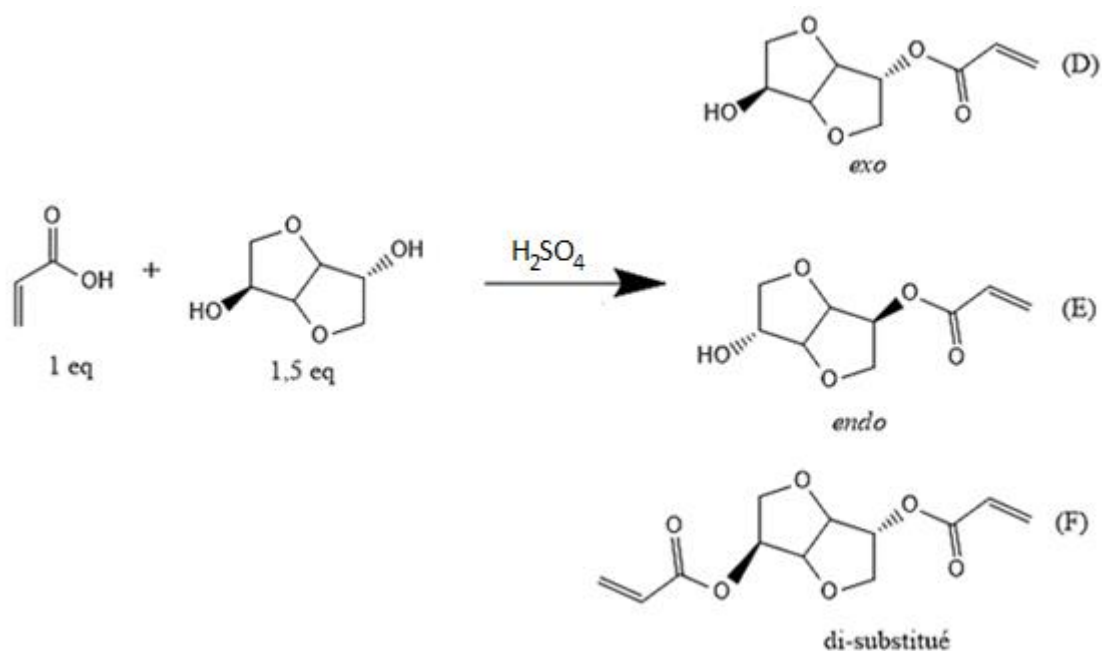


Figure II 4 : Synthèse du mAI.

Pour évaluer l'influence de la température sur le taux de conversion, trois températures différentes ont été considérées : 25°C, 40°C et 50°C. Il ressort de cette étude une augmentation du taux de conversion lorsque l'on passe de 25 à 40°C (7% à température ambiante contre 17% à 40°C en 18h de réaction dans le THF). Au-delà on observe la prise en masse du milieu qui peut avoir pour origine la formation de polymères insolubles de type poly(acide acrylique) à très longues chaînes, potentiellement ramifiées et/ou réticulées.<sup>102</sup>

Par la suite, l'influence de la durée de réaction a été modifiée (18, 24 et 48h ont été appliquées). L'augmentation de la durée entraîne une augmentation du taux de conversion (17% en 18h contre 30% en 24h) puis comme précédemment une prise en masse au bout de 48h. Après analyse du brut réactionnel, nous avons remarqué une forte augmentation de la proportion de diacrylate d'isosorbide (di-AI) au-delà de 24h (10% en 24h contre moins de 5 en 18h). Bien que les meilleurs résultats en termes de conversion soient obtenus en 24h, la durée de réaction a été fixée à 18h afin de limiter la formation du composé diacrylate et de faciliter la purification ultérieure des monomères monoacrylates.

L'influence du milieu réactionnel a été étudié en employant deux solvants classiquement utilisés pour réaliser des réactions d'estérification : l'acétonitrile et le tétrahydrofurane (THF). Dans notre cas, les tests montrent un taux de conversion supérieur dans l'acétonitrile (53% contre 17% dans le THF).



Enfin, nous avons étudié l'influence de la concentration en acide sulfurique sur le taux de conversion dans les conditions réactionnelles fixées ci-avant. Les tests précédents avaient été effectués en présence de 2,2eq d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour un équivalent d'acide acrylique, nous avons cherché à réduire cette quantité. Deux autres stœchiométries ont été testées : 0,4 et 1,6 équivalents d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cette étude a mis en évidence que la quantité optimale d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> était de 1,6 équivalents avec une conversion de 53% (contre 17% à 2,2eq et 22% à 0,4eq) comparable à celui obtenu pour le mMAI avec catalyse au triflate de scandium.

En résumé, les conditions optimales retenues pour la synthèse du mAI sont les suivantes : acide acrylique (1 équivalent), isosorbide (1,5 équivalent), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,6 équivalent), 40°C pendant 18h dans l'acétonitrile.

Après extractions et purification sur colonne de silice, les monomères mAI ont été isolés avec un rendement de 16%. Comparé à la catalyse organométallique au scandium qui conduit majoritairement à la formation du mMAI *endo* (64% contre 32% de mMAI *exo* après séparation), la catalyse en milieu acide privilégie l'obtention du mAI *exo* (63% contre 33% de mAI *endo* après séparation). Ceci peut s'expliquer par la protonation de l'alcool le plus basique de l'isosorbide, à savoir l'alcool *endo*, renforçant ainsi la probabilité que l'alcool *exo* réagisse avec l'acide acrylique.

Les composés mAI *endo* et *exo* ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (Figures II 5, 6 et Annexe II). On retrouve le signal caractéristique des protons vinyliques (rouge et orange) du mAI *endo* (6,48 ; 6,18 et 5,89 ppm) et mAI *exo* (6,45 ; 6,13 et 5,89 ppm) ainsi que celui des protons de l'isosorbide (*endo* 5,24 (noir) ; 4,90 (violet) ; 4,43 (gris) ; 4,35 (vert) ; 3,90 (bleu clair et foncé) ; *exo* 5,32 (noir) ; 4,66 (vert) ; 4,53 (violet) ; 4,32 (gris) ; 4,07 (bleu clair) ; 3,91 et 3,59 ppm (bleu foncé)).

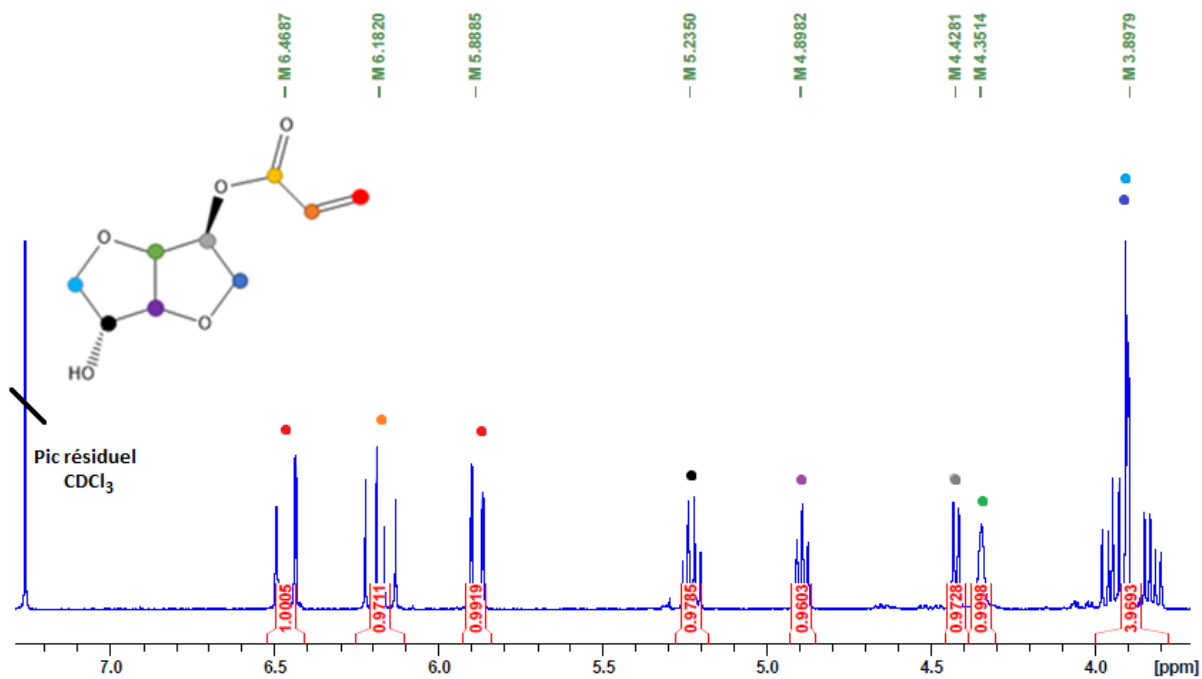


Figure II 5 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) du monomère *mAI* endo.

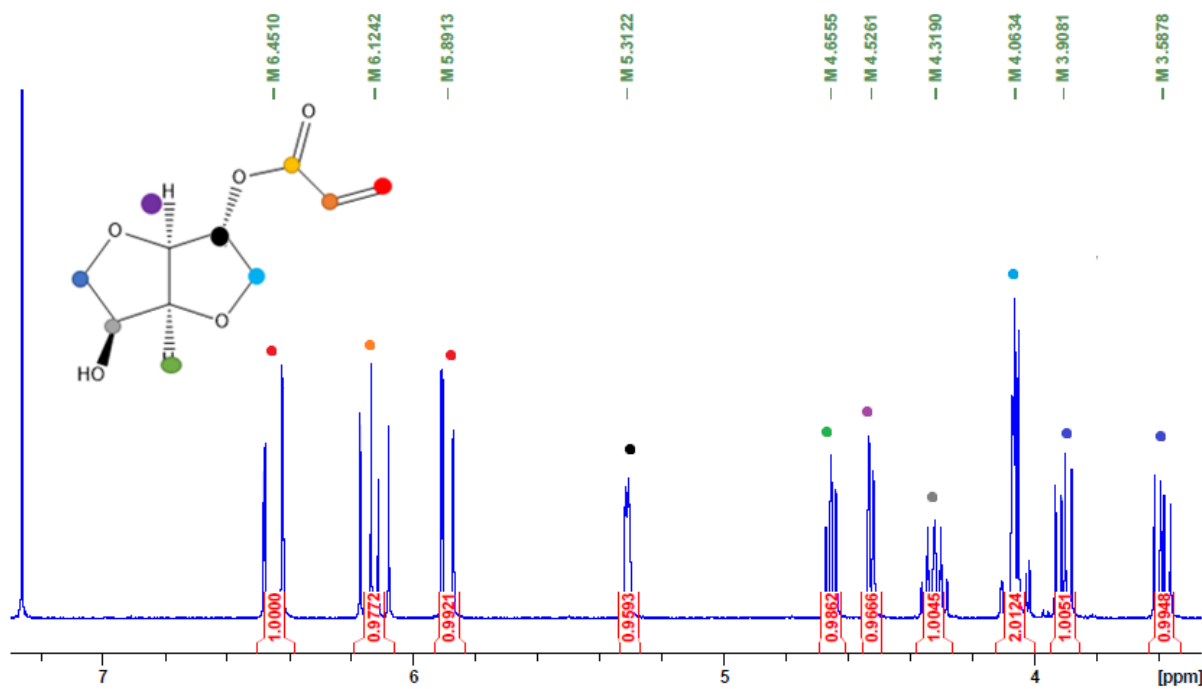


Figure II 6: Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) du monomère *mAI* exo.

## **II. Etude de la polymérisation radicalaire classique de l'acrylate d'isosorbide.**

Comme indiqué dans le chapitre précédent, l'acrylate d'isosorbide (mAI) est un monomère qui a été récemment décrit dans la littérature et qui, de ce fait, n'a fait l'objet que de peu d'études. Ces dernières concernent exclusivement sa copolymérisation par RAFT avec d'autres monomères tels que le 2-octyl acrylate ou l'isobornyl methacrylate.<sup>93</sup> Par contre, aucune étude n'a étonnamment porté sur son homopolymérisation. L'objectif de cette partie sera donc de démontrer sa faculté à être homopolymérisé par voie radicalaire pour conduire à des polymères comportant comme groupes pendants des motifs isosorbide dotés d'une fonction hydroxyle libre. Plus particulièrement, nous nous sommes attachés à déterminer les paramètres clés gouvernant son homopolymérisation en réalisant des études cinétiques dans diverses conditions. Les propriétés thermiques des homopolymères ont également été évaluées.

### **A. Influence des conditions expérimentales sur la polymérisation de l'acrylate d'isosorbide (mAI).**

Dans un premier temps, le mAI étant liquide, nous avons tenté de l'homopolymériser en masse ( $[mAI]/[AIBN]= 100$  ;  $90^{\circ}C$ ). Cependant, cette expérience a conduit à une prise en masse rapide du milieu réactionnel, le solide obtenu étant insoluble dans tout type de solvants. Ce comportement a déjà été décrit dans la littérature pour la polymérisation de l'acide acrylique.<sup>103</sup> Il peut s'expliquer par la forte réactivité du monomère qui peut donner naissance à des polymères à longues chaînes pouvant se ramifier ou réticuler à cause des transferts de chaîne.<sup>104,105</sup> Le même comportement a été observé lorsque que le mAI fût polymérisé dans des solvants à faible constante de transfert au solvant ( $C_{trS} = k_{trS}/k_p$  ou  $k_{trS}$  et  $k_p$  sont respectivement les constantes cinétiques de transfert au solvant et de propagation) tels que le dioxane ou le cyclohexane.<sup>106</sup>

Suite à ces essais préliminaires, le choix a été fait de polymériser le mAI dans un solvant ou un mélange de solvants, dit « transférants », c'est-à-dire capable de rentrer en compétition avec les réactions de transfert aux polymères et/ou au monomère. Dans ce cas, la formation d'un radical persistant sur les molécules de solvant se traduit par une diminution de la concentration en radicaux actifs et limite ainsi les transferts.<sup>107</sup> Dans ce contexte, l'homopolymérisation de mAI a tout d'abord été envisagée dans l'isopropanol et dans les conditions suivantes : à  $90^{\circ}C$  avec un rapport  $[mAI]/[AIBN] = 100$ . En effet, le Professeur Claverie a démontré que l'isopropanol pouvait jouer le rôle d'un agent de transfert (via formation d'un radical persistant) efficace lors de la polymérisation de l'acide acrylique.<sup>108</sup> En présence de ce solvant et dans les conditions susmentionnées, des poly (acrylates d'isosorbide)

(p(mAI)) avec des distributions des masses molaires faibles (comprise entre 1,4 et 1,6) pour ce type de polymérisation et de faibles DPn (entre 5 et 10 unités monomères) ont été obtenus. Ces faibles masses s'expliquent principalement par l'insolubilité des polymères dans l'isopropanol seul. Ces conditions ne sont donc pas adaptées pour l'élaboration de polymères de hautes masses molaires.

Ce constat nous a donc amené à considérer l'emploi d'autres solvants transférant présentant un gradient de constantes de transfert et permettant de potentiellement solubiliser le p(mAI). Dans le cadre de cette étude, le DMF, le DMSO et des mélanges isopropanol/dioxane (1:1 ; 1:3 et 1:6) ont ainsi été utilisés. Les conversions instantanées en monomère ont été évaluées par RMN tandis que les masses molaires moyennes ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les résultats obtenus lors de la polymérisation radicalaire du mAI à 90°C, avec un rapport initial [mAI]/[amorceur] de 100 ont été compilés dans les figures II 7 et 8 et le tableau II 1 et annexe III.

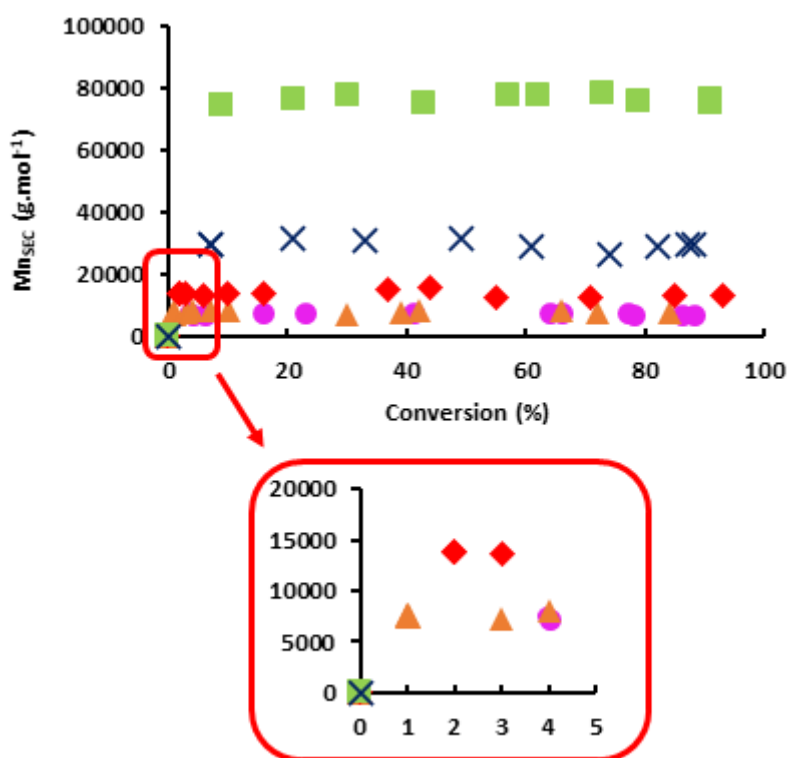


Figure II 7 : Evolution de la masse molaire relative ( $Mn_{SEC}$ ) en fonction du taux de conversion lors de la polymérisation du mAI dans différents solvants : mélange isopropanol/dioxane (1:6)  $\bullet$  ; (1:3)  $\blacktriangle$  ; (1:1)  $\blacklozenge$  ; DMF  $\times$  ; DMSO  $\blacksquare$ .

Tableau II 1 : Influence du solvant sur la polymérisation de mAI ( $[mAI]/[AIBN]=100$ ,  $90^{\circ}C$ ).

Solvant	Conversion (%)	Mn <sub>SEC</sub> (g/mol)	Đ
Isopropanol/Dioxane 1 :6	88	7300	1,6
Isopropanol/Dioxane 1 :3	84	7700	1,6
Isopropanol/Dioxane 1 :1	93	13200	1,7
DMF	88	29600	1,7
DMSO	91	75100	1,5

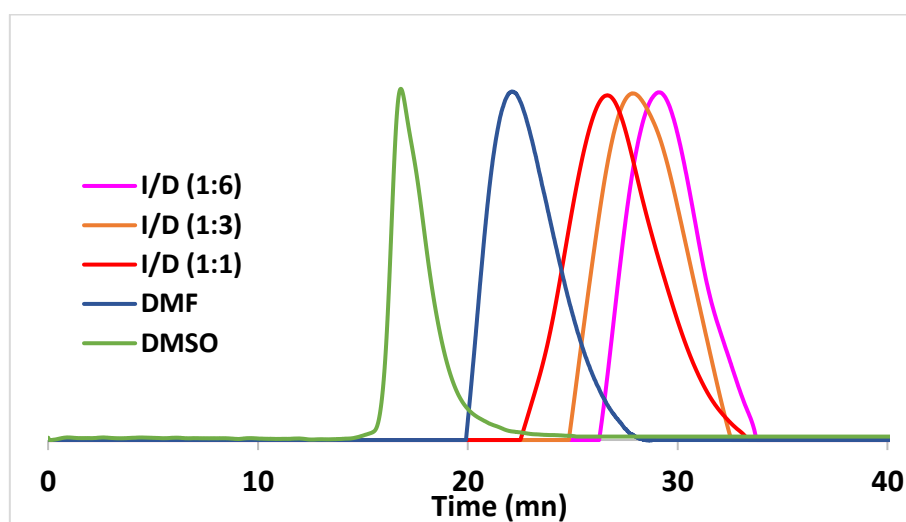


Figure II 8 : Analyses SEC-DMF des  $p(mAI)$  finaux synthétisés par polymérisation radicalaire classique (à  $90^{\circ}C$ ,  $[mAI]=1,4$  mol/L).

Peu importe le solvant employé, l'évolution des  $M_n$  en fonction du taux de conversion en monomère adopte la même tendance : une forte augmentation du  $M_n$  pour les faibles conversions, suivie d'un plateau qui débute avant 10% de conversion (Figure II 7). Ce comportement est tout à fait comparable à celui d'autres acrylates.<sup>109</sup> Les polymères synthétisés dans l'isopropanol ont des  $M_n$  relatives maximales plus faibles que celles dans le DMF, elles-mêmes étant plus faibles que dans le DMSO. Par exemple, la polymérisation du mAI dans le mélange isopropanol/dioxane (1 : 6) conduit à la formation d'un polymère de 7300 g/mol, contre 75100 g/mol dans le DMSO dans les mêmes conditions. Ces résultats mettent clairement en évidence l'influence du solvant sur la polymérisation de l'acrylate d'isosorbide. Plus un solvant possède une constante de transfert importante, comme l'isopropanol, plus les chaînes polymères formées sont de faibles masses molaires. A l'inverse un solvant moins transférant comme le DMSO conduit à la formation de chaînes de plus grandes tailles.<sup>110-113</sup>

Les analyses par SEC des polymères montrent une dispersité en masse molaire maximale maximum de 1,7, ce qui est faible pour une polymérisation radicalaire non contrôlée. A titre de comparaison, la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique par NMP conduit à des dispersités comprises entre 1,2 et 1,8 tandis que celle non contrôlée mène à des dispersités supérieures à 4.<sup>108,114</sup> Cette faible dispersité peut s'expliquer par les constantes de transfert au monomère et au solvant élevées qui limitent les transferts aux chaînes et donc leur ramification.

Par la suite, le ratio  $[mAI]/[AIBN]$  a été modifié tout en conservant le mélange isopropanol/dioxane (1:6) comme solvant de polymérisation. Des ratios de 100, 200, 500, 1000 et 10000 ont été choisis afin de balayer une large gamme de concentration en amorceur. Les données obtenues ont été compilées dans la figure II 9, le tableau II 2 et l'annexe III.

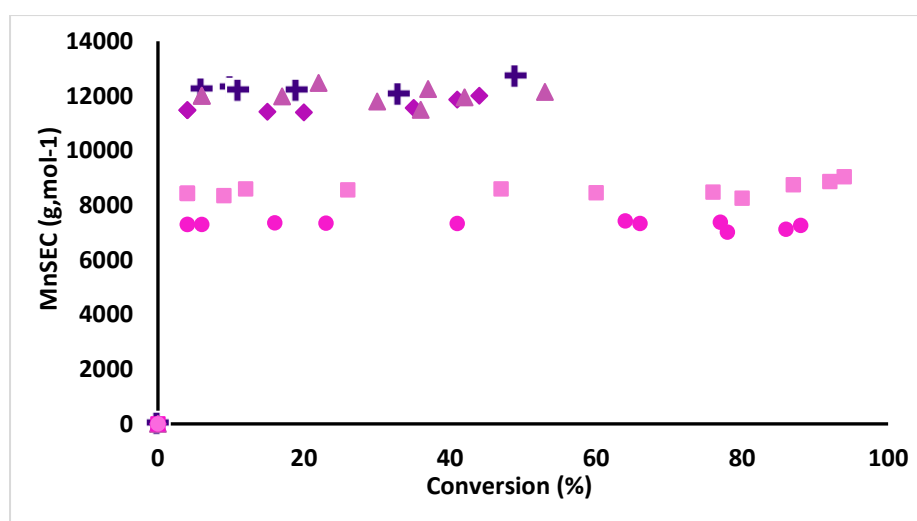


Figure II 9: Evolution de la masse molaire relative ( $M_n^{SEC}$ ) en fonction du taux de conversion lors de la polymérisation du mAI dans un mélange isopropanol/dioxane 1:6. ( $[mAI]/[AIBN] = 100$  ● ;  $[mAI]/[AIBN] = 200$  ■ ;  $[mAI]/[AIBN] = 500$  ▲ ;  $[mAI]/[AIBN] = 1000$  ◆ ;  $[mAI]/[AIBN] = 10000$  +.

Tableau II 2 : Influence du rapport  $[mAI]/[AIBN]$  sur la polymérisation du mAI.

$[mAI]/[AIBN]$	Conversion (%)	$M_n^{SEC}$ (g/mol)	$\bar{D}$
100	88	7300	1,6
200	94	9000	1,7
500	53	11900	1,7
1000	44	12000	1,6
10000	49	12700	1,7

Il apparaît que les  $M_n$  augmentent de façon très rapide au début de la polymérisation. Par exemple dans le cas d'un rapport  $[M]/[A]$  de 200, le polymère obtenu a un  $M_n$  de 8400 g/mol, soit un  $DP_n$  de 42, à seulement 4% de conversion. Les chaînes atteignent une taille

maximale dès 5% de conversion de 7300 g/mol pour  $[M]/[A]= 100$  à 12300 g/mol pour un ratio de 10000. Cette évolution de  $M_n$  n'est pas proportionnelle au ratio  $[mAI]/[AIBN]$  initial (Figure II 10) comme attendue pour une polymérisation radicalaire classique, laissant ainsi supposer la présence de transferts importants lors de la polymérisation.<sup>115</sup>

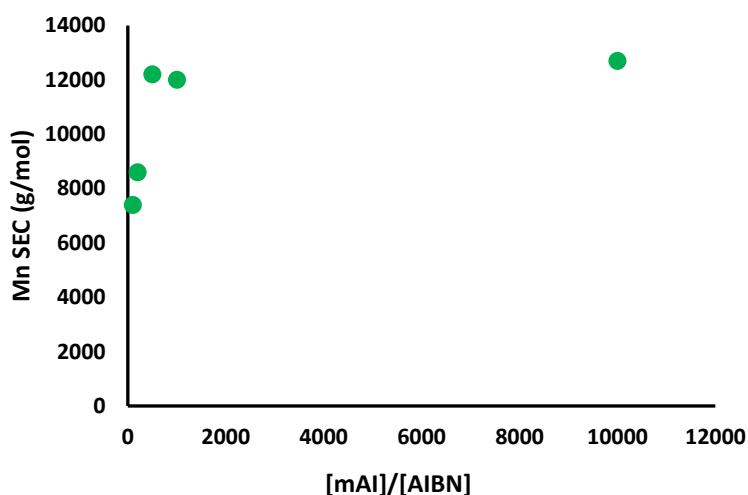


Figure II 10 : Influence du rapport  $[mAI]/[AIBN]$  sur la masse molaire relative des polymères (90°C, 50% de conversion).

Lors de ces deux précédentes études, deux phénomènes ont été observés :

- Aux faibles conversions, les  $M_n$  évoluent rapidement pour atteindre des valeurs finales plutôt modestes (75100 g/mol pour la plus haute masse observée en SEC). Cette croissance rapide est en adéquation avec la forte réactivité des radicaux de type acrylate qui engendre la formation rapide de polymères à longues chaînes. Par contre, le fait de ne pas obtenir des polymères de hauts poids moléculaires aux conversions élevées peut s'expliquer par la présence d'un transfert au monomère prédominant au début de la polymérisation qui favorise la formation de nouvelles chaînes et donc un plafonnement rapide des  $M_n$ .
- A haute conversion, un plateau en  $M_n$  est observé ce qui n'est pas en accord avec la théorie de la polymérisation radicalaire en solution. En effet, une diminution de la distribution cumulative observée par SEC des  $M_n$  est attendue à de hautes conversions compte tenu du fait que le ratio  $[Monomère]/[Solvant]$  devient suffisamment faible pour considérer que le transfert au solvant devient prédominant par rapport aux réactions de transferts au monomère et au polymère. Dans notre cas, le plateau indique la présence d'un transfert au polymère important qui, contrairement au transfert au solvant, induit la formation de plus longues chaînes et compenserait la diminution des  $M_n$  théoriquement attendue. Si les polyacrylates en croissance sont en effet connus pour

donner lieu facilement à des transferts aux polymères, aucun exemple dans la littérature ne relate le phénomène de compensation observé avec le mA1.

Pour confirmer nos hypothèses, les constantes de transfert au monomère ( $C_{trM}$ ) et au solvant ( $C_{trS}$ ) ont été déterminées en utilisant la loi de Mayo.

### B. Application de la loi de Mayo : détermination des constantes de transfert $C_{trM}$ et $C_{trS}$ .

La constante de transfert au monomère  $C_{trM}$  ( $= k_{trM}/k_p$ ), et la constante de transfert au solvant  $C_{trS}$  ( $= k_{trS}/k_p$ ), peuvent être obtenues à partir de la loi Mayo (Equation II 1).<sup>116</sup>

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_0} + C_{trM} + C_{trS} \frac{[S]}{[M]} \quad \text{Equation II 1}$$

Dans l'équation II 1,  $DP_0$  et  $DP_n$  sont respectivement les degrés de polymérisation théoriques sans réaction de transfert et observés lorsque des réactions de transfert s'opèrent. Les polymérisations radicalaires classiques des acrylates sont caractérisées par de très grandes constantes cinétiques de polymérisation<sup>117</sup> et ont tendance à facilement donné lieu à des réactions de transfert aux polymères conduisant ainsi à des polymères ayant des  $DP_n$  élevés.<sup>105,108</sup> En l'absence de toutes autres réactions de transfert, le  $DP_0$  est donc très élevé et le terme  $\frac{1}{DP_0}$  peut-être négligeable par rapport à  $C_{trM}$ . L'équation de Mayo peut alors être simplifiée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{DP_n} = C_{trM} + C_{trS} \frac{[S]}{[M]} \quad \text{Equation II 2}$$

En traçant  $\frac{1}{DP_n}$  en fonction  $\frac{[S]}{[M]}$  pour des conversions en monomères inférieures à 5% (pour considérer que la concentration en monomère reste constante), il est alors possible de déterminer graphiquement les constantes  $C_{trM}$  et  $C_{trS}$  à partir, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue. Les droites obtenues pour les polymérisations réalisées dans le DMSO, le DMF et le mélange isopropanol/dioxane (1 : 6) et les constantes  $C_{trM}$  et  $C_{trS}$  ont été respectivement répertoriées dans la Figure II 11 et dans le tableau II.3.



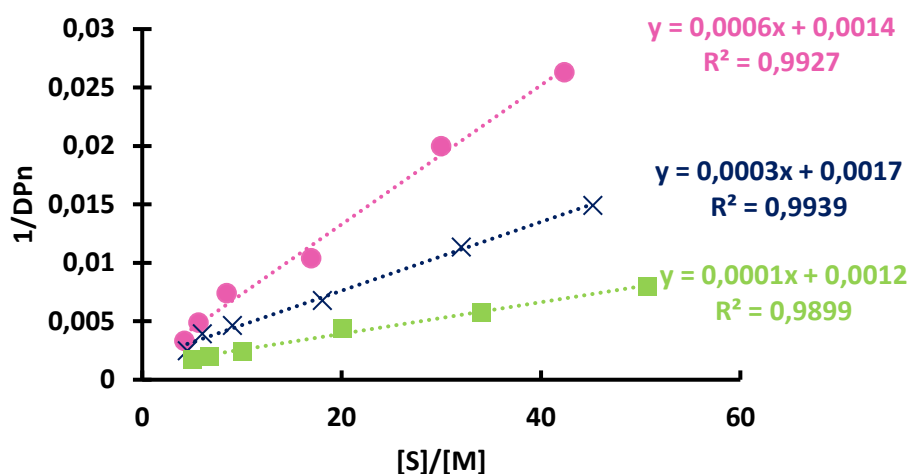


Figure II 11 : Tracé de Mayo pour une polymérisation radicalaire classique du mAI à 2 min ( $[mAI]/[AIBN]=100$ ) dans le DMSO ■; le DMF X; et le mélange isopropanol/dioxane (1:6) : ●. Les DPn sont obtenus en divisant les  $M_n, SEC$  par la masse molaire du monoacrylate d'isosorbide (200g/mol).

La linéarité des résultats obtenus, peu importe le solvant employé, valide les hypothèses formulées précédemment.

Tableau II 3 : Constantes relatives de transfert au solvant et au monomère obtenues par la méthode de Mayo pour des polymérisations radicalaires classiques du mAI.

Solvant	$C_{trS}$	$C_{trM}$
I/D (1:6)	$6,0 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$
DMF	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$
DMSO	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$

Les constantes de transferts au solvant obtenues sont du même ordre que celles répertoriées dans la littérature pour d'autres monomères vinyliques ( $1,0 \times 10^{-4}$  pour le DMSO dans nos conditions contre  $9,2 \times 10^{-4}$  par exemple dans le cas de la polymérisation radicalaire du polyNIPAM à  $120^\circ\text{C}$ <sup>118</sup>). En accord également avec la littérature, le caractère plus transférant de l'isopropanol et du DMF par rapport au DMSO est confirmé.<sup>110,112,113</sup>

La constante de transfert au monomère lors de la polymérisation radicalaire classique au mAI à  $90^\circ\text{C}$  est de  $1,4 \times 10^{-3}$ . Cette constante de transfert au monomère élevée peut s'expliquer par la présence d'un alcool secondaire sur le mAI. Celui-ci, comme dans le cas de l'isopropanol, peut permettre la formation d'un radical stable sur le carbone en  $\alpha$  de la fonction hydroxyle.<sup>111,119</sup>

Il est important de noter que cette étude a été réalisée en considérant les masses molaires relatives obtenues par SEC avec des standards PMMA. Cela signifie que les constantes obtenues ne sont pas des valeurs absolues. Cependant, si on considère la faible rigidité des polymères organosolubles dans de bons solvants, la différence entre la masse absolue et relative en SEC n'excède pas un facteur 2.<sup>120</sup> De plus, si on tient compte des limitations propres à la loi de Mayo (notamment le fait qu'elle n'est seulement exacte que lorsque la concentration en monomère est constante), nous pouvons considérer que la précision de nos valeurs de  $C_{tr}M$  et  $C_{tr}S$  n'est seulement qu'à l'ordre de grandeur près, ce qui est souvent le cas pour de telles valeurs.<sup>112</sup> La taille de nos polymères est donc contrôlée par le transfert au monomère au début de la polymérisation. Cependant, lorsque la concentration en solvant devient supérieure à celle en monomère ( $[S] > 10[M]$ ) le transfert au solvant va prendre le dessus sur le transfert au monomère. Lorsque le transfert au solvant devient majoritaire, une diminution du  $M_n$  devrait être observée. Dans notre cas, nous observons uniquement un plateau sans diminution du  $M_n$  aux hautes conversions. Ce comportement peut être attribué au transfert au polymère, courant chez les acrylates.<sup>121</sup>

### C. Caractérisation des propriétés thermiques des p(mAI).

Comme évoqué dans le chapitre I, les polymères à base d'isosorbide sont connus pour montrer des bonnes propriétés thermiques de par, notamment, leur  $T_g$  élevée. Après précipitation et séchage, les polymères obtenus ont été analysés par DSC (tableau II 4).

Tableau II 4 : Influence de la taille de la chaîne sur la  $T_g$  du poly (acrylate d'isosorbide).

$M_{nSEC}(g/mol)$	DPn	$T_g$ (°C)
<b>2000</b>	10	17
<b>3200</b>	16	23
<b>4200</b>	21	28
<b>7200</b>	36	42
<b>7800</b>	39	42
<b>9000</b>	45	43
<b>12000</b>	60	48
<b>12800</b>	64	53
<b>13200</b>	66	57
<b>26000</b>	130	58
<b>72200</b>	376	107
<b>78600</b>	393	112

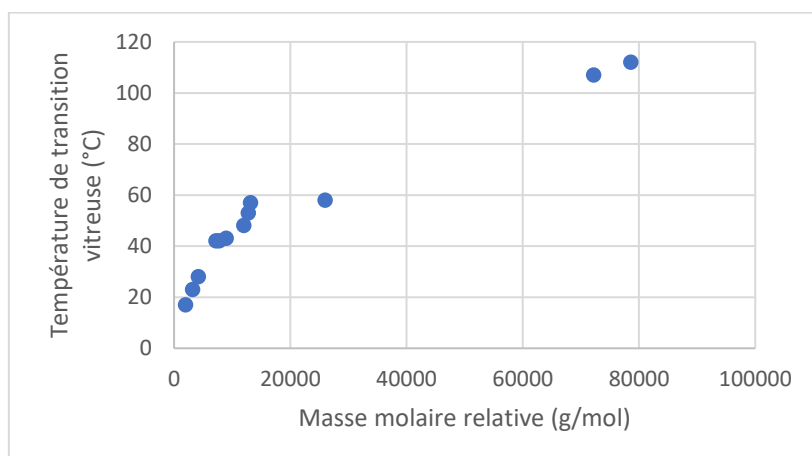


Figure II 12 : Evolution de la température de transition vitreuse du p(mAI) en fonction de la taille de la chaîne.

Le tracé de la  $T_g$  en fonction de la masse molaire relative du p(mAI) (Figure II 12) montre une évolution de façon quasi linéaire à la masse molaire. Dans la littérature, la dépendance taille de chaîne- $T_g$  est de la forme  $T_{g,n} = T_{g,\infty} - (K/M_n)^{2/3}$ .<sup>122</sup> Un plateau au niveau des  $T_g$  est donc attendu pour les  $M_n$  élevés, comme c'est le cas du pMMA qui montre un plateau à partir d'un  $M_n = 30000$  g/mol. Le poly (acrylate d'isosorbide) ne présente pas de plateau, même pour des  $M_n$  très élevés. Comparativement aux polymères à base de méthacrylate d'isosorbide acétylé (pMIA) décrits par Reineke, l'effet de la taille de la chaîne sur la  $T_g$  du p(mAI) est très marqué.<sup>95</sup> En effet, une différence de +56 °C est mesurée entre deux polymères contenant respectivement 130 et 393 unités monomères (Tableau II 4) contre +14°C lorsque l'on double la chaîne de (pMIA). Cette différence importante peut s'expliquer par la présence de liaisons hydrogènes entre les chaînes impliquant les fonctions alcools libres sur les motifs isosorbide.<sup>123</sup> L'augmentation de la taille de la chaîne peut alors accroître la possibilité de former des liaisons hydrogène.

Afin de confirmer cette hypothèse des analyses FTIR du p(mAI) à température ambiante et à 50 °C ont été effectuées (Figure II 13).

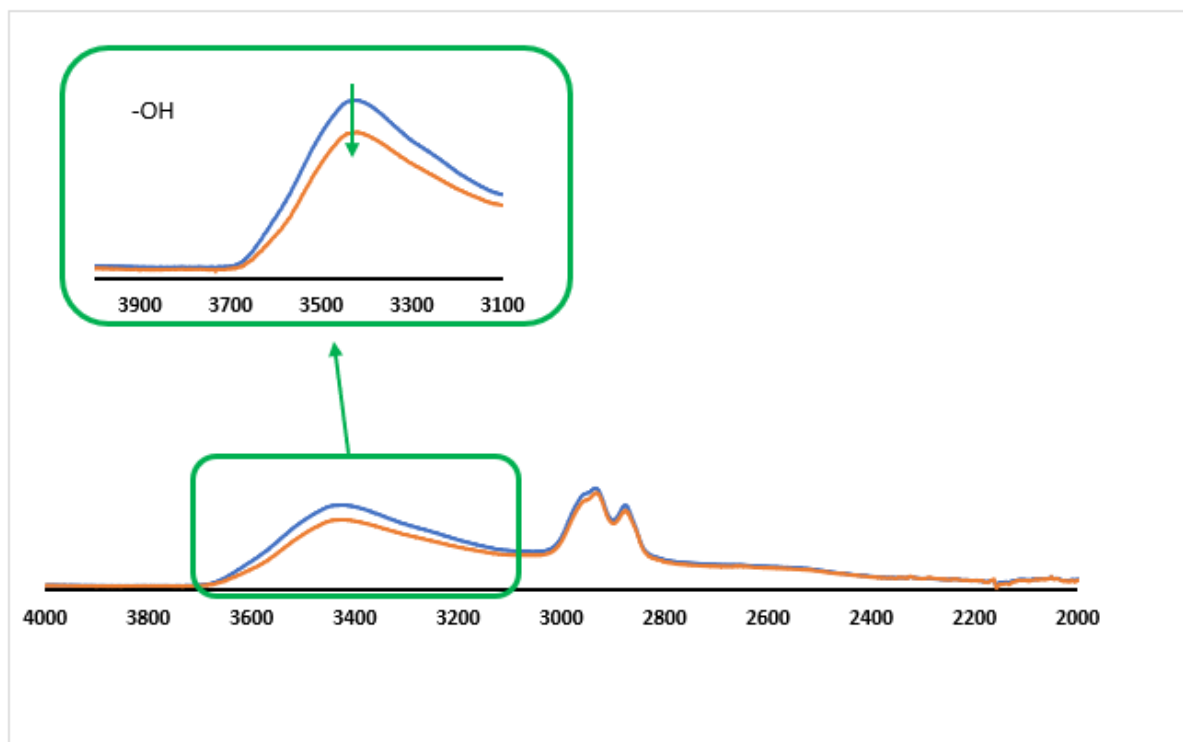


Figure II 13 : Analyses FTIR du p(mAI) en fonction de la température (25°C bleu et 50°C orange).

Les spectres IR montrent une diminution de l'intensité des bandes de vibration de la liaison OH de l'alcool à  $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  lorsque température augmente, en accord avec la rupture de liaisons hydrogènes.<sup>124</sup>

### III. Etude de la polymérisation radicalaire classique du méthacrylate d'isosorbide (mMAI).

#### A. Influence des conditions expérimentales sur la polymérisation.

La méthodologie employée pour l'étude du mAI a été appliquée pour la polymérisation radicalaire classique du mMAI. Dans un premier temps, nous avons cherché à connaître l'influence du solvant sur la cinétique de polymérisation. Tout comme le mAI, la polymérisation sans solvant du mMAI conduit à l'obtention d'un solide insoluble dans tout type de solvants.

La polymérisation a été étudiée dans les mêmes solvants que pour le mAI : le DMF, le DMSO ainsi qu'un mélange isopropanol/dioxane (1:6). Les résultats obtenus ont été compilés dans la figure II 14, et l'annexe IV.

Premièrement, en comparaison avec l'évolution du taux de conversion en fonction du temps pour le mAI (annexe III), le graphique II 14 A nous montre une conversion du mMAI plus lente que celle du mAI (32% de conversion au bout de 30 min pour le mMAI contre 60%

pour le mAI (isopropanol/dioxane 1:6  $[M]/[A] = 200$ ). Ce résultat est en adéquation avec la littérature qui montre que les méthacrylates sont moins réactifs que les acrylates en polymérisation radicalaire car les radicaux tertiaires sont plus stables.<sup>125</sup>

L'étude de l'évolution des  $M_{n,SEC}$  en fonction de la conversion (Figure II 14 B), témoigne de l'obtention, comme d'autres méthacrylates et acrylates, d'un  $M_{n,SEC}$  maximum atteint à de faibles conversions.<sup>109</sup> Ce maximum dépend du solvant réactionnel et est plus élevé et plus rapidement atteint dans le solvant le moins transférant, à savoir le DMSO ( $M_n = 120000$  g/mol à 15% de conversion). En outre, contrairement au mAI étudié précédemment, pour lequel des plateaux avaient été observés pour les  $M_n$  aux hautes conversions, on observe ici un comportement classique avec une diminution de ces dernières liée à la prédominance des réactions de transferts aux solvant.

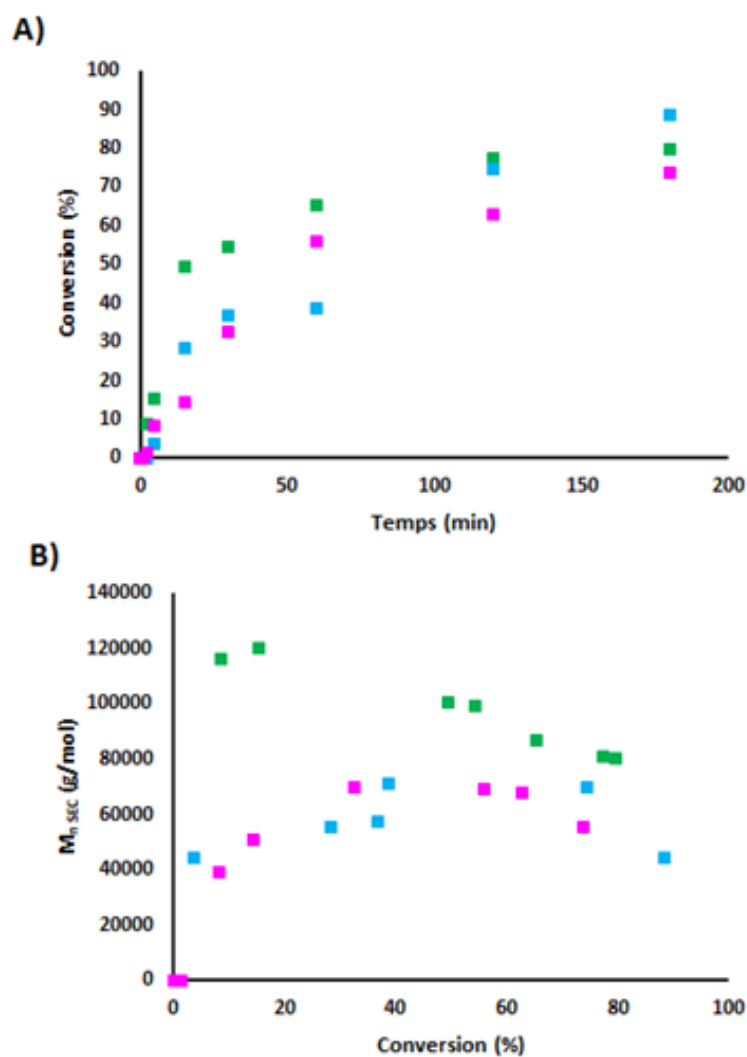


Figure II 14 : Polymérisation du mMAI dans différents solvants (mélange isopropanol/dioxane 1:6 ■ ; DMF ■ et DMSO ■,  $[mMAI]/[AIBN] = 200$  à 90°C A) Evolution de la conversion en fonction du temps, B) Evolution de la masse molaire relative en fonction du taux de conversion.

Pour confirmer cette tendance, différents ratios  $[mMAI]/[AIBN]$  (100 ; 200 ; 500 et 10000) ont été testés. Les résultats ont été compilés dans la figure II 15 présentant les résultats dans le mélange  $iPrOH/Dioxane$  (1:6) et l'annexe IV.

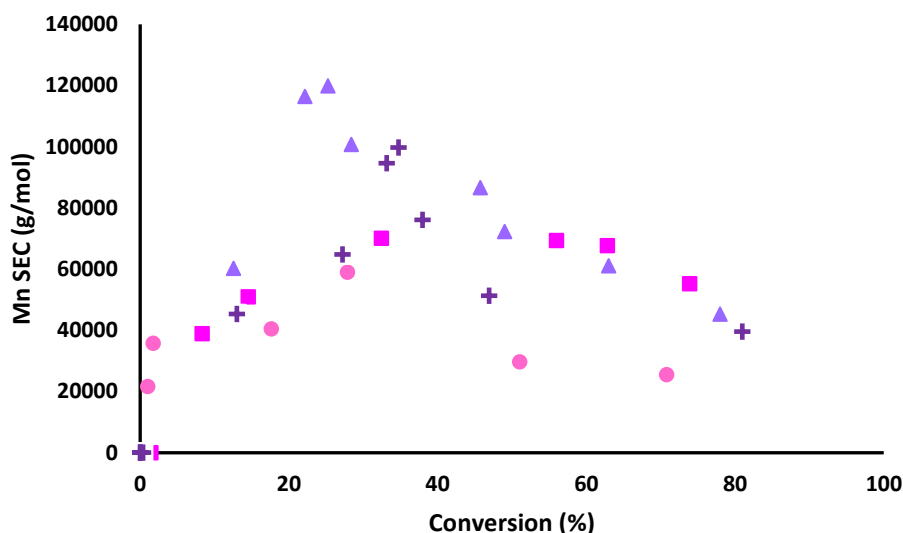


Figure II 15: Influence du rapport monomère sur amorceur sur la polymérisation du mMAI dans un mélange isopropanol/dioxane (1:6) à 90°C.  $[M]/[A]=100$  ● ;  $[M]/[A]=200$  ■ ;  $[M]/[A]=500$  ▲ ;  $[M]/[A]=10000$  +.

Comme précédemment, la masse molaire moyenne maximale est obtenue rapidement, à des conversions inférieures à 40%. Le ratio  $[mMAI]/[AIBN]$  semble avoir un impact sur le  $M_n$  maximum. En effet lorsque le ratio passe de 100 à 500, le  $M_n$  augmente de 58900 à 119900  $g \cdot mol^{-1}$ . En augmentant de nouveau le ratio à 10000, aucune différence n'est observée. Au final, à conversion totale, les masses molaires moyennes relatives sont identiques et oscillent aux alentours de 30000  $g \cdot mol^{-1}$ . Ce comportement est typique d'une polymérisation radicalaire des méthacrylates. Au début de la conversion, la croissance des chaînes est extrêmement rapide et les masses molaires sont contrôlées par le transfert au monomère. Cependant, lorsque le ratio  $[monomère]/[solvant]$  diminue, le transfert au solvant devient majoritaire et les  $M_n$  observées en SEC diminuent. Ce phénomène a été notamment démontré dans le cas de la polymérisation du PMMA.<sup>126</sup> Afin de vérifier cette hypothèse, les constantes de transfert au solvant et au monomère ont été déterminées pour chaque solvant.

### B. Détermination des constantes de transfert.

Comme pour la polymérisation de l'acrylate d'isosorbide, cette étude se base sur la détermination graphique des constantes en utilisant l'équation de Mayo simplifiée (Equation II 2). Les résultats obtenus ont été compilés dans la figure II 16 et tableau II 5.

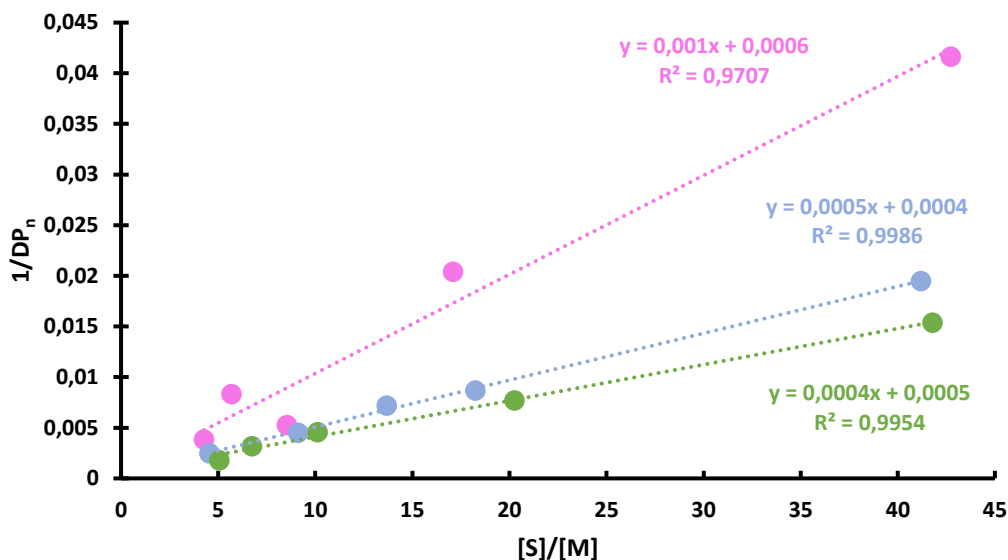


Figure II 16 : Tracé de Mayo pour une polymérisation radicalaire classique du mMAI ( $[mMAI]/[AIBN]=100$  dans le DMSO ● ; le DMF ● ; et le mélange isopropanol/dioxane (1:6) ●).

Tableau II 5 : Constantes de transfert du mMAI à 90°C.

Solvant	C <sub>trS</sub>	C <sub>trM</sub>
I/D 1:6	$1 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-4}$
DMF	$5 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$
DMSO	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$

La linéarité des résultats obtenus valide l'hypothèse précédemment formulée (Equation II.2). Si l'on compare les constantes de transfert au solvant obtenues à celles du mAI on constate la même influence des solvants. En effet, le mélange isopropanol/dioxane est le solvant favorisant le plus le transfert ( $C_{trS_{mMAI/I/D}} = 1 \times 10^{-3}$  et  $C_{trS_{mAI/I/D}} = 6 \times 10^{-4}$ ), suivi par le DMF ( $C_{trS_{mMAI/DMF}} = 5 \times 10^{-4}$  et  $C_{trS_{mAI/DMF}} = 3 \times 10^{-4}$ ) et enfin le DMSO ( $C_{trS_{mMAI/DMSO}} = 4 \times 10^{-4}$  et  $C_{trS_{mAI/DMSO}} = 1 \times 10^{-4}$ ).

Concernant les constantes de transfert au monomère, on constate que le mono méthacrylate d'isosorbide transfère moins que l'acrylate ( $5 \times 10^{-4}$  en moyenne pour le mMAI contre  $1,5 \times 10^{-3}$  pour le mAI). En effet le radical tertiaire du mMAI est plus stable que celui secondaire du mAI et sera donc moins enclin à se transférer sur un autre monomère.<sup>127</sup>

Ces résultats confirment donc la prédominance du transfert au solvant sur celui au monomère lors de la polymérisation radicalaire classique du mMAI, induisant, comme observé expérimentalement, une diminution des  $M_n$  observées dans la figure II 15.

### C. Caractérisation des propriétés thermiques des p(mMAI) finaux par DSC.

L'influence de la taille de la chaîne sur la  $T_g$  des polymères a été investiguée par DSC (Figure II 17, et tableau II 6).

Tableau II 6 : Influence de la taille de la chaîne sur la  $T_g$  du poly (méthacrylate d'isosorbide).

DPn RMN	Mn RMN (g/mol)	$T_g$ (°C)
10	2140	28
17	3638	63
23	4922	116
24	5136	116
28	5992	118
226	48364	151
375	80200	174

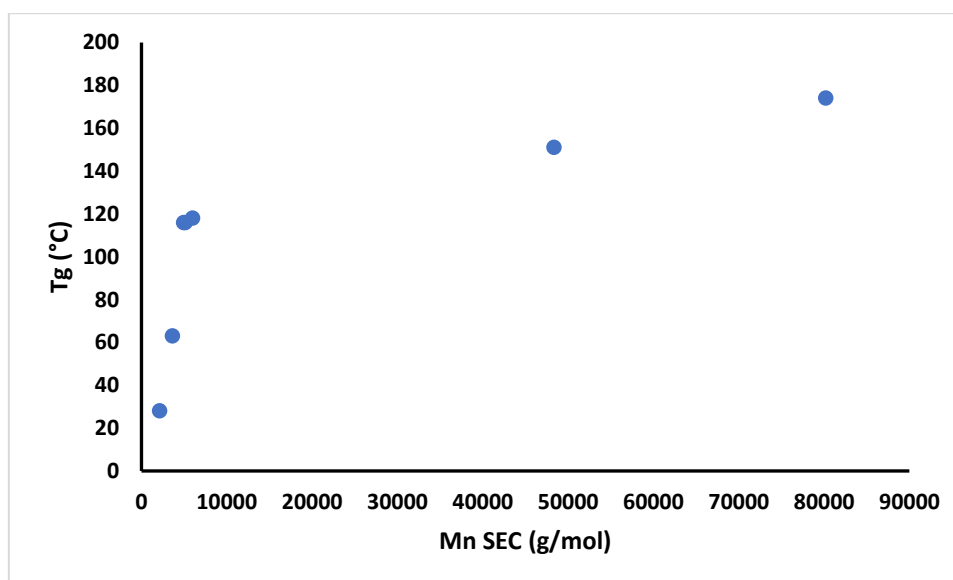


Figure II 17 : Evolution de la température de transition vitreuse du p(mMAI) en fonction de la taille de la chaîne.

Tout comme pour le poly (acrylate d'isosorbide), la température de transition vitreuse du poly (méthacrylates d'isosorbide) augmente avec la taille de la chaîne. Les  $T_g$  obtenues pour le p(mMAI) sont supérieures à celles du p(mAI) (63°C pour le p(mMAI) à DPn 17 contre 23°C pour le p(mAI) DPn 16). Ceci s'explique par la présence du fragment méthyle qui conduit à l'entrave de la rotation du squelette du polymère, entraînant ainsi une augmentation de la  $T_g$ .<sup>128</sup> Ces  $T_g$  sont similaires à celles obtenues lors de l'homopolymérisation du mMAI étudié par Jannasch (175°C pour un DPn 374 dans notre cas contre 167°C pour un pMAI au DPn non déterminé).<sup>97</sup>



De plus, si l'on compare ces résultats à ceux obtenus par Reineke lors de la polymérisation du méthacrylate d'isosorbide acétylé (MIA), on constate que la  $T_g$  est 4 fois plus importante lorsque l'on double la taille de la chaîne dans le cas du p(mMAI) (63°C à 118°C) par rapport à celui du pMIA (94°C à 108°C). Cela peut s'expliquer par la présence de liaisons hydrogènes entre les chaînes grâce aux fonctions alcools latérales.<sup>123</sup> Des études infrarouge sur les p(mMAI) à différentes températures seront menées pour confirmer cette hypothèse.

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse des mono (méth)acrylates d'isosorbide a été optimisée et des conditions optimales ont été établies pour les deux monomères. Ces synthèses conduisent à la formation de deux isomères (*endo* et *exo*) ainsi qu'à un faible pourcentage de dérivés di-substitués avec des taux de conversions comparables à ceux répertoriés dans la littérature (62% pour le mMAI, 53% pour le mAI contre 44% pour le méthacrylate d'isosorbide acétylé<sup>95</sup>). L'impact du type de catalyse utilisée sur la répartition en monomère *endo* et *exo* a été démontrée. Dans le cas de la synthèse du mMAI via une catalyse métallique, l'*endo* est majoritaire tandis que la présence d'acide sulfurique en excès lors de la synthèse du mAI va, à l'inverse, conduire à la formation majoritaire de l'*exo*.

Par la suite, la polymérisabilité des deux monomères par voie radicalaire a été investiguée dans différentes conditions. Cette étude a permis au travers de la détermination des constantes de transferts d'identifier des transferts aux solvants et aux monomères. Dans le cas du mAI, ce sont les réactions de transferts au monomère qui prévalent. A contrario, la polymérisation du mMAI est majoritairement dirigée par les transferts aux solvants. Cette différence entre l'acrylate et le méthacrylate peut s'expliquer par une meilleure stabilisation des radicaux formés dans le cas du méthacrylate.

Enfin, l'étude des propriétés thermiques des polymères finaux a permis de mettre en évidence l'influence de la taille de la chaîne sur la température de transition vitreuse, avec notamment une augmentation de la  $T_g$  avec le DPn. Cette influence, très marquée dans le cas du p(mAI) et du p(mMAI) par rapport à d'autres polymères, a pour origine la formation de liaisons hydrogènes inter-chaînes liée à la présence des fonctions hydroxyles pendantes portées par les motifs isosorbides.



CHAPITRE III.  
COMPORTEMENT EN  
MILIEU AQUEUX DES  
POLY(METH)ACRYLATES  
D'ISOSORBIDE

<b>CHAPITRE III. COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX DES POLY(METH)ACRYLATES D'ISOSORBIDE .....</b>	<b>55</b>
<b>I. COMPORTEMENT DES POLYMERES A BASE DE (METH)ACRYLATE D'ISOSORBIDE DANS L'EAU .....</b>	<b>57</b>
A. SYNTHÈSE ET SOLUBILITÉ DES COPOLYMERES <i>ENDO-EXO</i> EN MILIEU AQUEUX.....	58
B. ÉTUDE DE LA THERMOSENSIBILITÉ DES P(MAI) DE FAIBLES DPN.....	60
C. COMPORTEMENT DES HOMOPOLYMERES <i>ENDO</i> ET <i>EXO</i> PURS.....	64
<b>II. SYSTEMES AMPHIPHILES A BASE DE P(MAI) .....</b>	<b>65</b>
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>69</b>

## Chapitre III. Comportement en milieu aqueux des poly(méth)acrylates d'isosorbide.

L'isosorbide, de par la présence de deux fonctions hydroxyle sur sa structure bicyclique, est très soluble dans l'eau (>850g/L).<sup>11,129</sup> La première question qui se pose concernant les poly((méth)acrylates d'isosorbide) est de savoir si la présence sur les chaînes principales hydrophobes des polymères d'entités isosorbides en position latérale porteuses d'une fonction hydroxyle peut les rendre également hydrosolubles. Si c'est le cas, il devient alors envisageable de faire de l'ingénierie macromoléculaire dans l'objectif de créer des structures à blocs amphiphiles, en les connectant à des (macro)molécules hydrophobes, susceptibles de s'autoassembler en milieu aqueux. Par ailleurs, d'autres familles de polymères présentant cette dualité hydrophobe-hydrophile au sein de leurs chaînes, telles que les PNIPAM (poly(*N*-isopropylacrylamide)), ont montré un caractère thermosensible, nommé « température de solution critique supérieure » (LCST), qui se caractérise par une miscibilité des polymères à froid et une immiscibilité à chaud au-delà d'une certaine température. Compte tenu de la structure des poly (acrylates d'isosorbide), la question concernant leur thermosensibilité se pose également légitimement.

L'objectif de ce chapitre sera ainsi d'étudier le comportement des poly ((méth)acrylate d'isosorbide) dans l'eau, incluant leur solubilité, leur thermosensibilité et leur faculté à former des nanostructures.

### **I. Comportement des polymères à base de (méth)acrylate d'isosorbide dans l'eau**

Dans un premier temps, des tests préliminaires ont mis en évidence l'insolubilité des poly (méthacrylates d'isosorbide) p(mMAI) préparés par polymérisation radicalaire non-contrôlée ainsi que par RAFT, et cela peu importe la taille des polymères (DP<sub>n</sub> entre 10 et 100), les concentrations (2 à 60 g/L) et les températures (20 à 80°C) étudiées. A contrario, certains poly (acrylate d'isosorbide) ont présenté une solubilité dans l'eau. Dans la suite de ce chapitre seront donc relatés les résultats concernant uniquement cette famille de polymères. Ces derniers ont été conçus par polymérisation RAFT afin d'établir une corrélation entre la taille des chaînes p(mAI), leur composition en monomères *endo/exo* et leur solubilité. Enfin, pour les systèmes solubles dans l'eau, leur thermosensibilité et leur faculté à former des autoassemblages ont également été étudiées.

### A. Synthèse et solubilité des copolymères *endo-exo* en milieu aqueux.

Dans un premier temps, le mélange de monomères *exo/endo* (66/33) obtenu lors de la synthèse du mAI a été polymérisé par RAFT (Figure III 1) dans le but de contrôler la taille des chaînes obtenues. Des polymères de faible dispersité en masse molaire ( $\mathcal{D} \leq 1,3$ ) et ayant des DP<sub>n</sub> compris entre 10 et 99 ont été préparés (tableau III 1 et annexe V).

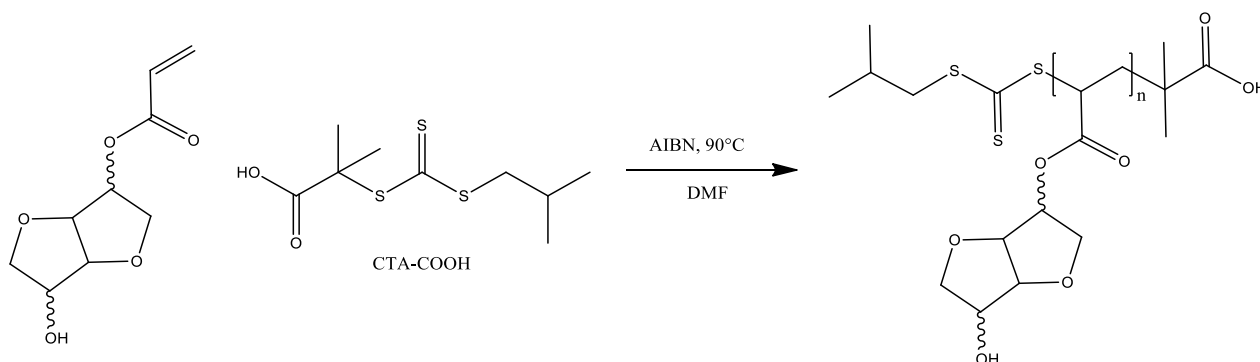


Figure III 1 : Synthèse RAFT de *p(mAI)*.

Tableau III 1 : Caractéristiques des polymères synthétisés

Polymères	DP <sub>n</sub> RMN	M <sub>n</sub> RMN (g/mol)	$\mathcal{D}$
<i>p(mAI)</i> <sub>13</sub>	13	2600	1,1
<i>p(mAI)</i> <sub>50</sub>	50	10000	1,2
<i>p(mAI)</i> <sub>55</sub>	55	11000	1,2
<i>p(mAI)</i> <sub>77</sub>	70	15400	1,2
<i>p(mAI)</i> <sub>99</sub>	99	19800	1,3

Les DP<sub>n</sub> des polymères ont été déterminés par RMN du proton grâce au signal à 0,95 ppm caractéristique des méthyles du groupement iso-butyle de l'agent de transfert intégrant pour 6 hydrogènes (Figure III 2). Le DP<sub>n</sub> est calculé à partir de la formule suivante :

$$DP_n = \frac{I_{pol}/n_{pol}}{I_{CTA}/n_{CTA}} \quad \text{Equation III 1}$$

Dans cette équation, I<sub>pol</sub> correspond à l'intégration du signal des protons du motif isosorbide, n<sub>pol</sub> au nombre de protons correspondant (n<sub>pol</sub> = 8) à I<sub>pol</sub>, I<sub>CTA</sub> l'intégration du signal des protons du méthyle du groupement iso-butyle de l'agent de transfert et n<sub>CTA</sub> le nombre de protons correspondant à I<sub>CTA</sub> (n<sub>CTA</sub> = 6).

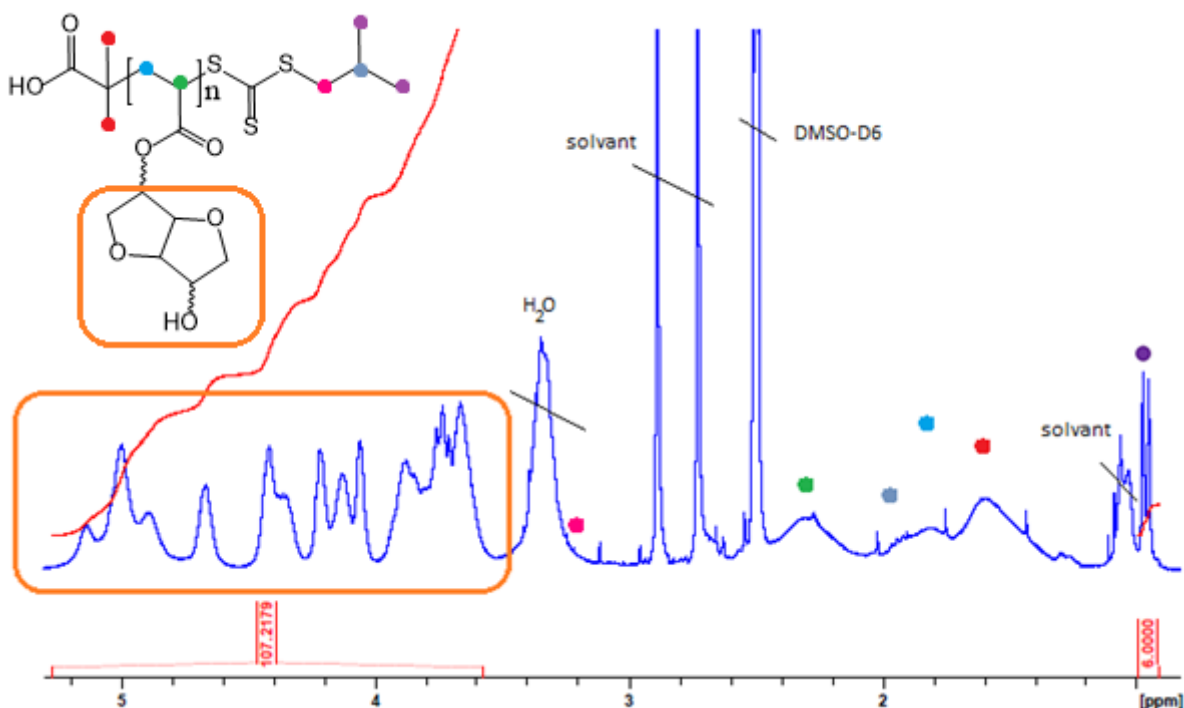


Figure III 2 : Spectre RMN 1H du p(mAI)13 ( $M_n = 2600$  g/mol) dans le DMSO-D6 25°C.

Dans l'exemple ci-dessus nous aurons donc :  $DP_n = \frac{I_{pol}/n_{pol}}{I_{CTA}/n_{CTA}} = \frac{107/8}{6/6} = 13$

La faible résolution spectrale des spectres RMN n'a cependant pas permis d'estimer le ratio *endo/exo* dans le copolymère.

La solubilité des cinq polymères synthétisés a ensuite été étudiée en fonction de la taille de la chaîne ( $DP_n$ ), de la concentration de la solution et de la température des solutions. Les résultats sont regroupés dans la figure III 3, et l'annexe V.

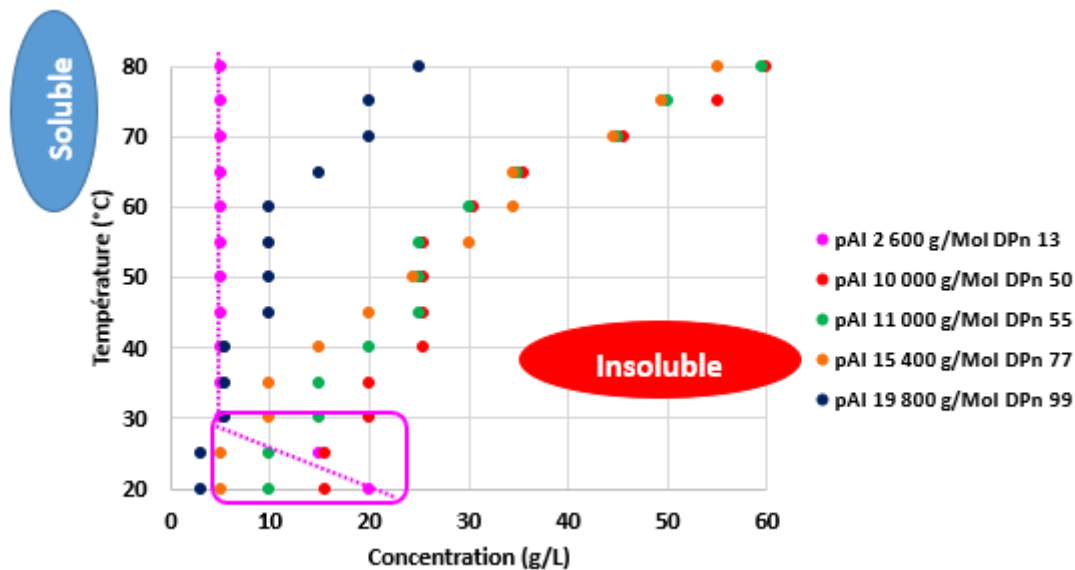


Figure III 3 : Etude de la solubilité du p(mAI).

Cette étude, basée sur un examen visuel de la turbidité des solutions, a permis de mettre en évidence l'influence de la taille de la chaîne sur la solubilité des polymères. A l'exception des polymères de  $DPn \leq 13$ , qui montrent un comportement singulier qui sera décrit ultérieurement, les autres polymères témoignent d'une augmentation classique de leur solubilité avec la température.<sup>130</sup>

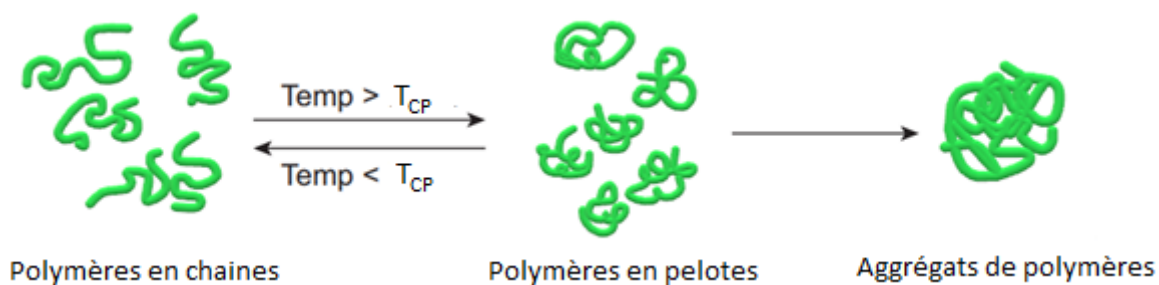
Il apparait également que la taille moyenne de la chaîne polymère va influencer sur sa solubilité : plus la chaîne sera longue plus il sera difficile de solubiliser le polymère (à 20°C, une chaîne de 10 000 g/mol sera soluble jusqu'à 16 g/L contre 3 g/L pour une chaîne de 19 800 g/mol).

### B. Etude de la thermosensibilité des p(mAI) de faibles DPn

L'étude précédemment réalisée sur des oligomères de p(mAI) (Figure III 3, DPn 13 carré violet), nous a permis de mettre en évidence une thermosensibilité de type LCST qui est caractérisée par une transition de phase liquide-solide au-delà d'une certaine température.

En milieu aqueux, les polymères ayant un comportement à LCST sont en effet connus pour être solubles à des températures inférieures au point de trouble ( $T_{CP}$ ) et s'agréger, devenant ainsi insolubles, au-delà du  $T_{CP}$ .<sup>131,132</sup> (Figure III 4).





*Figure III 4 : Transition de phase dans le cas de polymères possédant une LCST.*

La force motrice de la démixtion est d'origine thermodynamique (Equation III 2). La séparation de phase ( $\Delta G_{\text{mélange}} < 0$ ) est en effet due à une augmentation de l'entropie  $\Delta S_{\text{mélange}}$  résultant de la libération des molécules d'eau organisées sous forme de cages autour des parties hydrophobes, couplée à l'accroissement de l'enthalpie libre  $\Delta H_{\text{mélange}}$  générée par la rupture des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les parties polaires du polymère.<sup>133,134</sup>

$$\Delta G_{\text{mélange}} = \Delta H_{\text{mélange}} - T \times \Delta S_{\text{mélange}} \quad \text{Equation III 2}$$

Les mesures des  $T_{\text{CP}}$  et des températures de redissolution ( $T_{\text{R}}$ ) des oligomères ayant des  $DP_n$  allant de 5 à 15 (entre 1000 et 3000 g/mol) ont été réalisées en suivant l'évolution de la transmittance spectroscopie UV-Vis lors d'un cycle de montée et de descente en température, respectivement. Dans les deux cas, les valeurs ont été déterminées à 50% de la transmittance. Les résultats ont été regroupés dans la figure III 5.

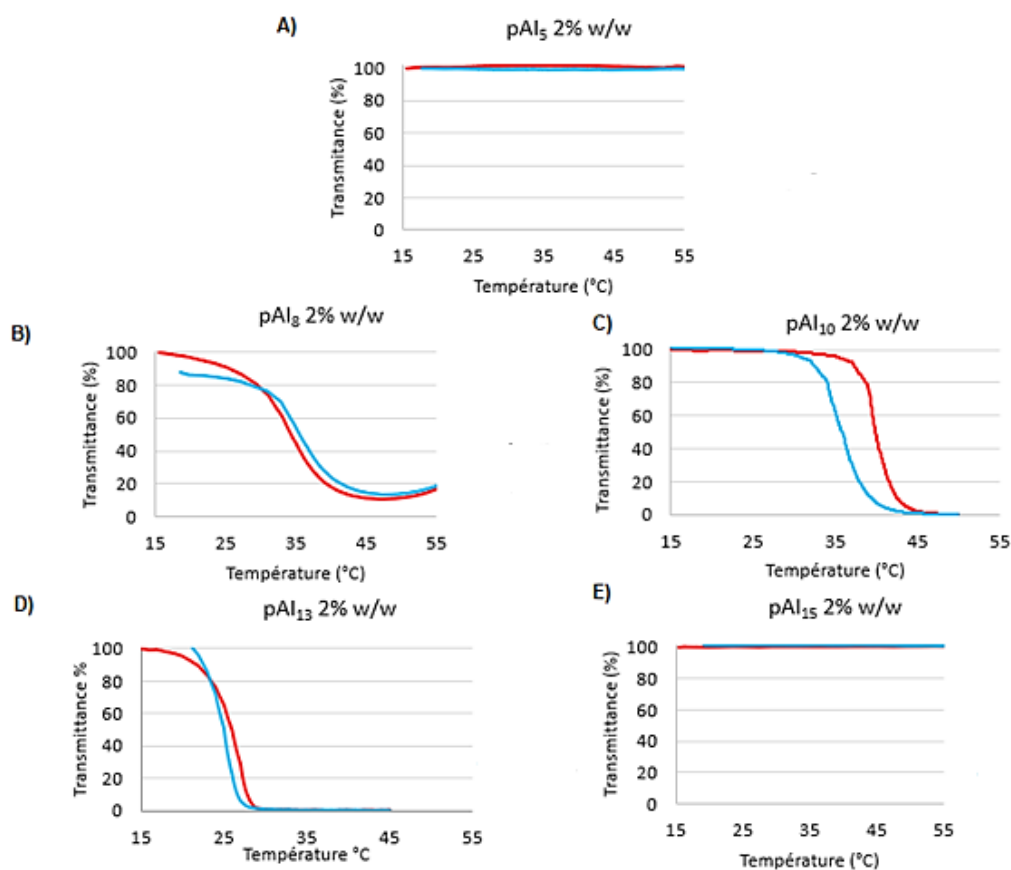


Figure III 5 : Etude UV de la température de point de trouble des  $p(mAI)$  en fonction de leur DPn. [A] DPn 5 ; B) DPn 8 ; C) DPn 10 ; D) DPn 13 ; E) DPn 15]. En rouge les chauffés et en bleu les refroidissements.

L'analyse des données montre une forte influence du DPn des oligomères sur leur miscibilité en fonction de la température et sur la valeur de la  $T_{CP}$  pour les systèmes thermosensibles. En effet, seuls les polymères ayant des DPn compris entre 8 et 13 présentent un comportement de type LCST. Les températures de point de trouble ont été regroupées dans le tableau III 2. A ce stade de l'étude, nous n'avons pas d'explication permettant d'expliquer cette forte dépendance DPn/caractère thermosensible des copolymères. Il faut cependant noter que les oligomères étudiés ici sont obtenus à partir d'un mélange non stœchiométrique des deux isomères de mAI (67% *exo* et 33% *endo*) ayant potentiellement des réactivités différentes lors de la polymérisation RAFT. Cette dernière pourrait ainsi conduire à la formation de copolymères à gradient dont la composition, et donc la thermosensibilité, peuvent évoluer avec le DPn. Cette hypothèse sera étudiée plus tard dans ce chapitre.

Tableau III 2 : Températures de point de trouble en fonction du DPn du pAI (endo/exo) (2% massique).

DPn	T <sub>CP</sub> (°C)	T <sub>R</sub> refroidissement (°C)
<b>8</b>	34,3	35,5
<b>10</b>	39,9	35,8
<b>13</b>	26	25

Il ressort également de cette étude que les polymères de DPn 8 et DPn 10 ont une T<sub>CP</sub> relativement proche de la température du corps humain (comprise entre 30 et 40°C en fonction de l'organe ciblé et de la santé du sujet).<sup>135</sup> Ils pourraient donc représenter de bons candidats pour concevoir des systèmes d'encapsulation thermo-répondants de principes actifs.

Pour les systèmes thermosensibles, l'étude met également en exergue la relation entre la taille des polymères et la T<sub>CP</sub> puisque cette dernière semble diminuer avec l'accroissement du DPn. Cette tendance, bien que peu décrite dans la littérature, a été évoquée dans le cas du poly (N,N-diéthylacrylamide).<sup>136</sup>

Il apparait également que la transition de phase liquide-solide est réversible puisqu'une diminution de la température permet de solubiliser de nouveau les oligomères à des températures proches de la T<sub>CP</sub>.

Afin de mieux caractériser le comportement LCST des oligomères de p(mAI), nous avons par la suite étudié l'influence de l'ajout de sel et du pH sur les T<sub>CP</sub>. Les résultats obtenus ont été regroupés dans la figure III 6 et le tableau III 3.

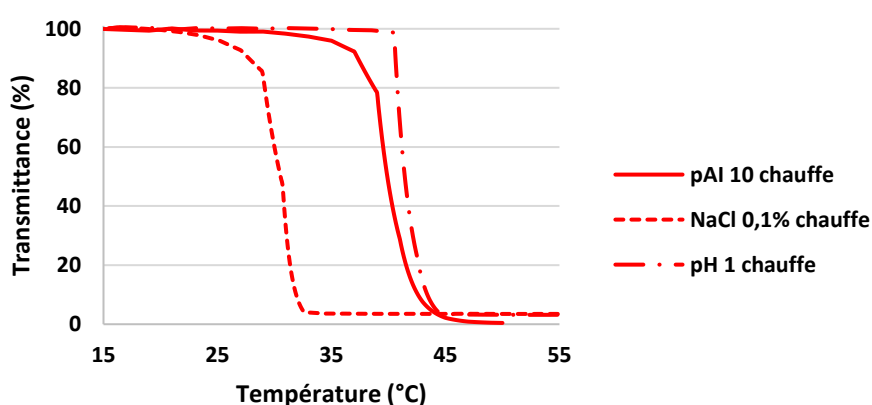


Figure III 6 : Etude UV de la température de point de trouble de solutions de p(mAI)10 (2000g/mol) pures, en présence de 0,1% de NaCl ou à pH 1 ([p(mAI)10]= 2% m/m).

Tableau III 3 : Influence du milieu sur la température de point de trouble du p(mAI)<sub>10</sub> (2% m/m).

Conditions	T <sub>CP</sub> chauffe (°C)	T <sub>R</sub> refroidissement (°C)
p(mAI) <sub>10</sub>	39,9	35,8
p(mAI) <sub>10</sub> + NaCl 0,1%	30,5	37,4
p(mAI) <sub>10</sub> pH 1	41,4	42,1

Comme anticipé, la présence d'un sel tel que le NaCl induit une diminution notable de la T<sub>CP</sub> (39,9°C pour le p(mAI)<sub>10</sub> seul et 30,5°C en présence de NaCl). En effet, l'anion Cl<sup>-</sup> est un agent chaotropique qui va entraîner une augmentation de la tension de surface entre les zones hydrophobes du polymère (ici la chaîne carbonée principale) et les molécules d'eau présentes autour, et donc induire la transition de phase liquide-solide à une température en deçà de celle observée sans sel.<sup>137,138</sup>

A l'inverse, on constate une augmentation de la température de point de trouble lorsque l'on diminue le pH de la solution (39,9 °C à pH 6,5 contre 41,4°C dans une solution aqueuse à pH 1 en chauffe). Cette tendance a été décrite dans la littérature pour le poly[N-(diéthylamino)éthylacrylamide].<sup>139</sup> Ce comportement peut s'expliquer par la protonation en milieu acide de la fonction alcool libre, rendant de ce fait le polymère plus hydrophile tout en conservant sa thermosensibilité.

### C. Comportement des homopolymères *endo* et *exo* purs

Les travaux de Drockenmuller *et al.*, ont montré que la solubilité dans l'eau des polymères formés à partir vinyl-4-isosorbide-1,2,3-triazole dépendait fortement de la nature *endo* ou *exo* du monomère utilisé lors de l'homopolymérisation.<sup>96</sup> En effet, seul le polymère *endo* présente une solubilité dans l'eau. Une étude similaire a été entreprise sur des homopolymères p(mAI) *endo* et *exo*. Ces derniers ont été préparés par polymérisation RAFT des monomères pur *endo* et pur *exo* afin d'étudier l'hydrosolubilité de polymères bien définis ayant des DP<sub>n</sub> compris entre 10 et 100. Comme dans la partie précédente, les DP<sub>n</sub> ont été déterminés par RMN grâce aux signaux caractéristiques de l'agent de transfert CTA-COOH. Les résultats des tests de solubilité ont été compilés dans le tableau III 4.

Tableau III 4 : Solubilité des homopolymères d'acrylate d'isosorbide.

Polymère	DP <sub>n</sub> RMN	Mn (g/mol)	Concentration (g/L)	Température (°C)	Solubilité
p(mAI) <i>exo</i>	10	2 000	2 à 60	20 à 80	Insoluble
	63	12 600			
	94	18 800			
p(mAI) <i>endo</i>	10	2 000	2 à 60	20 à 80	Soluble
	48	9 600			
	91	18 200			

On constate une différence de solubilité dans l'eau en fonction du stéréoisomère polymérisé. Le p(mAI) *exo* est insoluble, peu importe la taille de sa chaîne, la température de la solution ou sa concentration (pour des DP<sub>n</sub> 10 à 94, des concentrations allant de 2 à 60 g/L et des températures allant de 20 à 80°C). A l'inverse le p(mAI) *endo* témoigne d'une excellente solubilité dans les mêmes conditions, peu importe la taille du polymères (DP<sub>n</sub> entre 10 et 91). Ces résultats, cohérents avec ceux présentés dans les travaux de Drockenmuller<sup>96</sup> (pVDT *endo* 20200 g/mol (DP<sub>n</sub> 80) soluble (10g/L) et pVDT *exo* 15000 g/mol (DP<sub>n</sub> 59) insoluble (0,1 g/L)), peuvent s'expliquer par la possibilité de former des liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les alcools présents sur les unités de répétition *exo* et l'oxygène du second cycle qui ferait que les fonctions hydroxyles seraient moins promptes à interagir avec les molécules d'eau. A l'inverse les fonctions alcools libres du p(mAI) *endo* ne forment pas de liaisons intramoléculaires et peuvent donc interagir avec l'eau.

## II. Systèmes amphiphiles à base de p(mAI)

Les polymères hydrosolubles amphiphiles sont très étudiés dans la littérature car ils peuvent être employés dans de nombreuses applications allant des peintures au séquençage de l'ADN.<sup>140</sup> En effet, leur amphiphilie, notamment dans le cas de structures à blocs, va permettre la mise en place d'une organisation spatiale des polymères.<sup>141</sup> Différents types d'auto-assemblages peuvent alors se former en milieu aqueux (Figure III 7) : les micelles sphériques (B) et cylindriques (C), les vésicules (D) et les nanotubes (E).

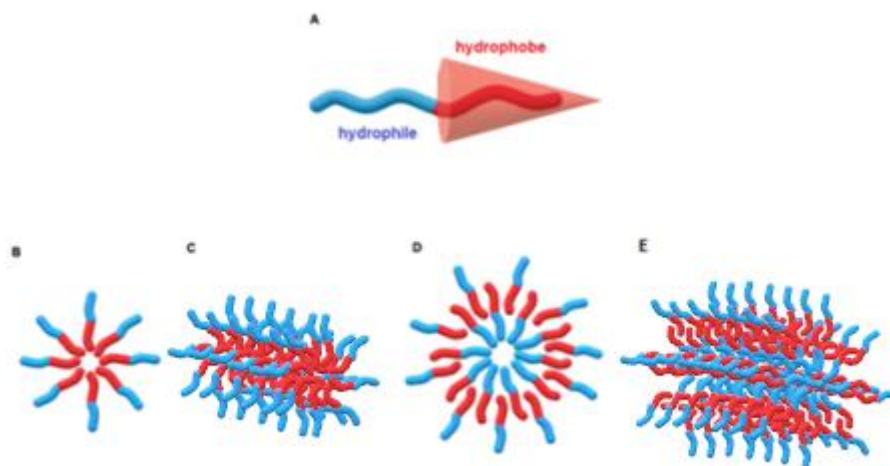


Figure III 7 : Organisation de polymères amphiphiles en solution : A structure générale d'un polymère di-bloc amphiphile ; B micelles sphériques ; C micelles cylindriques ; D vésicules ; E nanotubes.

Les précédents résultats ont mis en évidence le caractère hydrosoluble du p(mAI) *endo* offrant ainsi l'opportunité de créer des systèmes amphiphiles susceptibles de s'auto-assembler dans l'eau en ajoutant un fragment hydrophobe. Dans ce contexte, et à la lueur des résultats précédemment obtenus, trois approches peuvent être envisagées afin d'obtenir des structures amphiphiles :

- La préparation d'oligomères issus de la copolymérisation RAFT de l'acrylate d'isosorbide (mélange *endo/exo*) en présence d'un agent de transfert porteur d'un groupement R aliphatique suffisamment hydrophobe (C<sub>12</sub> dans notre cas).
- La synthèse de copolymères à blocs comprenant un bloc hydrophile p(mAI) *endo* et un bloc hydrophobe p(mAI) *exo*.
- La synthèse d'un copolymère à bloc doublement hydrophile dont l'un des deux est thermosensible, à savoir susceptible de devenir hydrophobe et donc de générer un dibloc amphiphile.

Dans le cadre de cette thèse, seule la preuve de concept pour la première stratégie a été établie. Pour cela, le mAI a été polymérisé par RAFT avec un agent de transfert (CTA) possédant une chaîne aliphatique C<sub>12</sub>.

La polymérisation du mAI avec le CTA-C<sub>12</sub> conduit à la formation d'un copolymère que l'on peut assimiler à un di-bloc (Figure III 8 A), puisque composé de 10 unités acrylate d'isosorbide (*endo* et *exo*) et d'une chaîne hydrocarbonée à 12 carbones. Il a été caractérisé par RMN du proton (Figure III 8 B). La RMN dans le CD<sub>3</sub>CN permet le calcul du DP<sub>n</sub> du polymère puisque l'on observe à la fois les signaux des 25 protons de la chaîne

hydrocarbonée (entre 0,80 et 1,4 ppm) et des 8 protons du motif isosorbide (entre 3,3 et 5,1

$$\text{ppm}) : DP_n = \frac{84/8}{25/25} = 10.$$

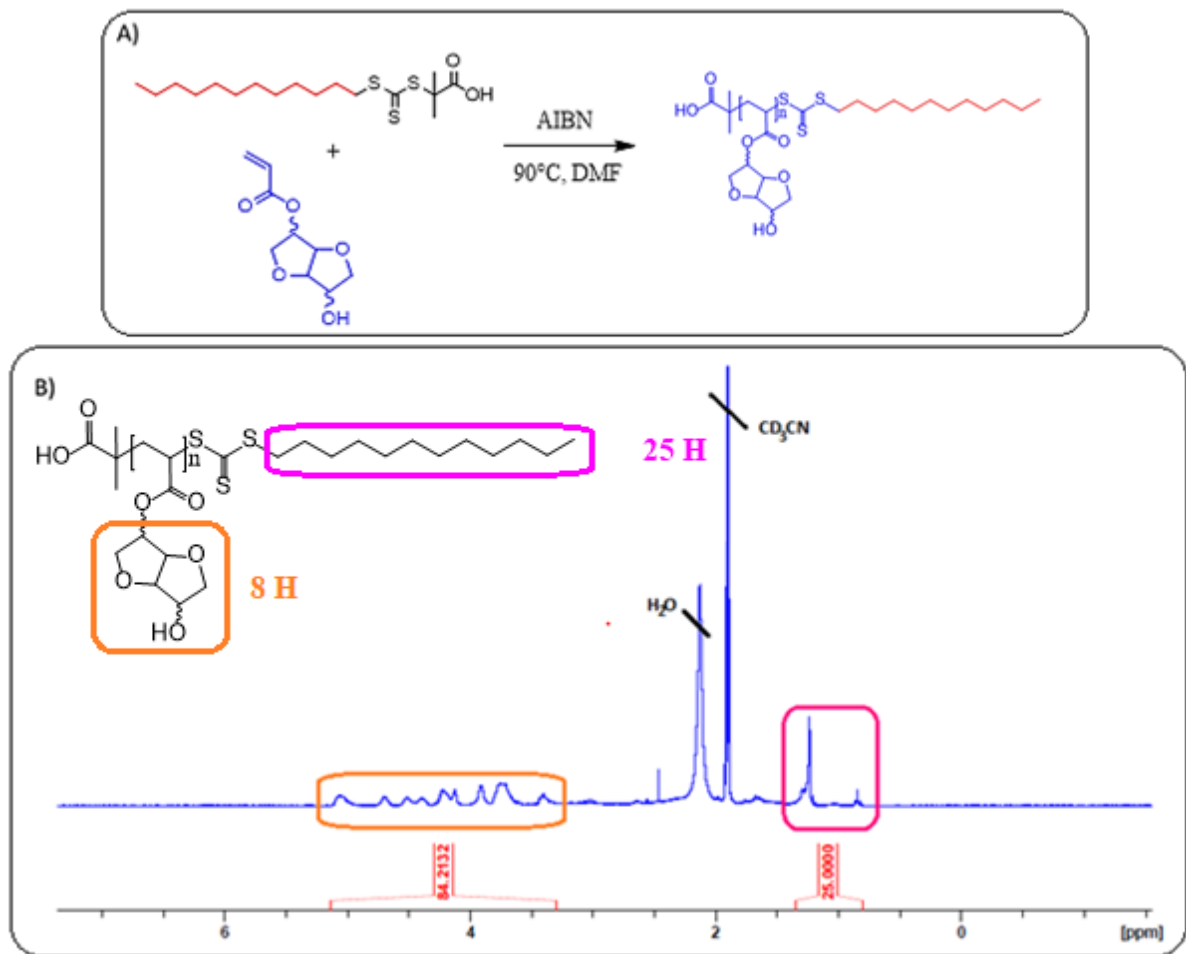


Figure III 8 : Synthèse (A) et caractérisation du p(mAI)10-C12 : Spectre RMN 1H à 25°C dans le CD3CN (B).

Ce polymère présente une solubilité dans l'eau à une concentration de 3g/L. Afin de caractériser à l'œil nu la présence de zones hydrophobes dans la solution aqueuse, un test au rouge du Nil a été effectué (Fig. III 9 A).

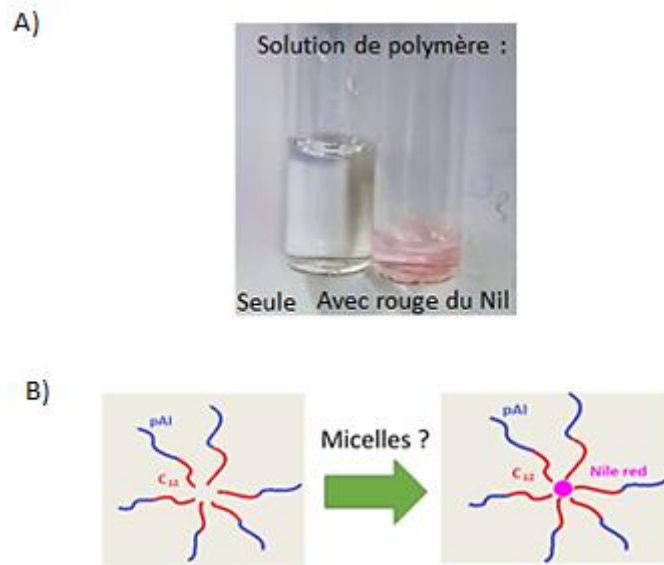


Figure III 9 : Test au rouge du Nil, dans une solution de  $p(mAI)10-C12$  (3g/L) (A) et organisation hypothétique du polymère en solution et interaction avec le rouge du Nil (B).

L'apparition d'une coloration rose est observée dans la solution en présence de rouge du Nil, pigment insoluble dans l'eau pure, permettant ainsi d'identifier la présence de zones hydrophobes dans la solution aqueuse.

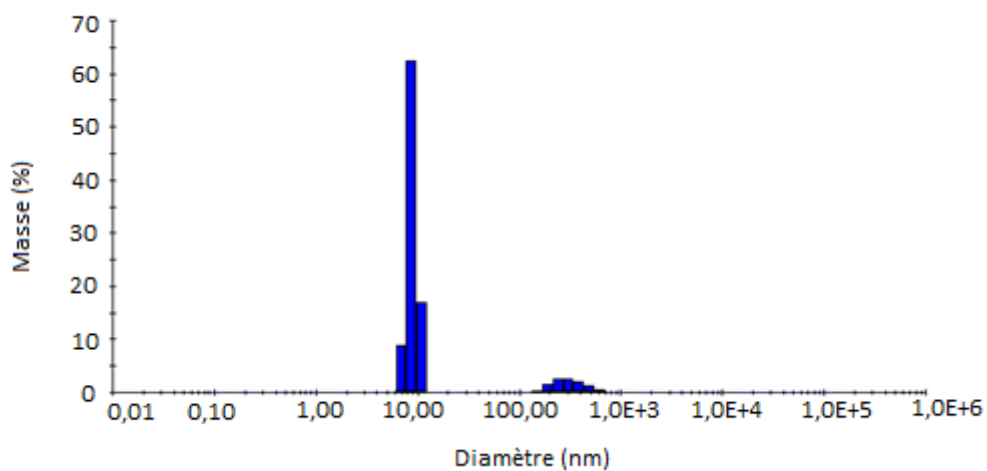


Figure III 10 : Résultats DLS en masse d'une solution de  $p(mAI)-C12$  (3g/L).

La taille des objets formés a ensuite été évaluée par DLS. Comme indiqué dans la figure III 10, l'analyse a révélé l'existence de nano-objets ayant un diamètre hydrodynamique moyen ( $D_h$ ) centré sur 10 nm. On peut également observer des agrégats ayant une taille moyenne supérieure à 200 nm. Pour compléter cette étude, des analyses par Diffusion de la Lumière



Statique (SLS) et par Cryo-Tem seront réalisées afin de mieux caractériser ces assemblages et de comprendre leur mode de formation en fonction notamment des conditions de préparation.

### **III. Conclusion**

Lors de ce chapitre, le comportement en milieu aqueux de polymères à base de (méth)acrylate d'isosorbide a été étudié. Les p(mMAI) se sont montrés insolubles dans l'eau quelles que soient les conditions de température et de concentration étudiées. Par la suite, une différence de solubilité dans l'eau entre les polymères à base de mAI *endo* et *exo* a été également mise en évidence. En effet, les p(mAI) *endo* se révèlent être solubles dans l'eau, ce qui n'est pas le cas des équivalents *exo*. Cette différence peut être attribuée à la possibilité pour le p(mAI) *exo* d'établir des liaisons hydrogènes intramoléculaires, à l'inverse du p(mAI) *endo*.

Lorsque les deux stéréoisomères mAI *endo* et *exo* sont copolymérisés, la solubilité des copolymères varie en fonction de la taille de leur chaîne ainsi que de la concentration et de la température de la solution. Les chaînes d'un DPn supérieur à 15 vont avoir classiquement une solubilité qui augmente avec la température et lorsque que la taille de leur chaîne ou leur concentration diminuent. A l'inverse, les petites chaînes ( $8 \leq \text{DPn} \leq 13$ ) sont plus solubles à froid qu'à chaud, traduisant un comportement de type LCST à chaud. A noter que le changement de phase s'opère aux alentours de la température du corps humain, ouvrant ainsi des perspectives intéressantes dans le domaine de la délivrance de principes actifs sous contrôle thermique.

Enfin, nous avons fait la preuve de concept concernant la possibilité de générer des structures amphiphiles à partir d'une chaîne de p(mAI) hydrophile en la connectant à un « bloc » hydrophobe (chaîne hydrocarbonée à 12 carbones). Ce polymère amphiphile a en effet la faculté de s'auto-assembler dans l'eau pour former notamment des nano-assemblages ayant un diamètre de 10 nm. La caractérisation plus poussée par SLS et Cryo-Tem des objets obtenus est en cours. L'évaluation de la toxicité de ces systèmes sera également réalisée, avant d'envisager des développements visant des applications biologiques.



CHAPITRE IV.  
ELABORATION DE  
RESINES  
THERMODURCISSABLES  
BIOSOURCEES

**CHAPITRE IV. ELABORATION DE RESINES THERMODURCISSABLES BIOSOURCEES ..... 71**

<b>I. BIBLIOGRAPHIE SUR LES SYSTEMES THERMODURCISSABLES .....</b>	<b>73</b>
A. LES THERMODURCISSABLES .....	73
1. Propriétés thermiques des thermodurcissables .....	73
2. Les thermodurcissables usuels.....	74
B. LES THERMODURCISSABLES A BASE D'ISOSORBIDE.....	76
<b>II. ELABORATION DE RESINES THERMODURCISSABLES A BASE DE POLY (ACRYLATES D'ISOSORBIDE) PAR LA VOIE INDIRECTE.....</b>	<b>82</b>
A. ELABORATION DE LA RESINE .....	82
B. CARACTERISTIQUES THERMIQUES ET THERMOMECANIQUES.....	83
<b>III. ELABORATION DE RESINES THERMODURCISSABLES A PARTIR DE (METH)ACRYLATES D'ISOSORBIDE PAR LA VOIE DIRECTE.....</b>	<b>86</b>
A. RESINES A BASE D'ACRYLATE D'ISOSORBIDE.....	87
1. Elaboration et propriétés thermiques des matériaux.....	87
2. Etude des propriétés thermomécaniques des matériaux.....	90
3. Reprise en eau des matériaux à base de mAI .....	93
B. RESINES THERMODURCISSABLES A BASE DE METHACRYLATE D'ISOSORBIDE .....	95
1. Elaboration et propriétés thermiques.....	95
2. Reprise en eau des matériaux à base de mMAI .....	99
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>100</b>

# Chapitre IV. Elaboration de résines thermodurcissables biosourcées.

Après avoir synthétisé et caractérisé les poly ((méth)acrylates d'isosorbide), la rigidité de l'isosorbide et les hautes  $T_g$  des polymères obtenus seront mises à profit dans une première application potentielle, à savoir la conception de résines thermodurcissables.

## I. Bibliographie sur les systèmes thermodurcissables

### A. **Les thermodurcissables**

Les matériaux thermodurcissables sont des matériaux réticulés formant des composés macromoléculaires tridimensionnels rigides<sup>142</sup>. Ils représentent 1/3 de la production mondiale de plastiques, soit plus de 120 millions de tonnes par an.<sup>143,144</sup> Leur mise en œuvre, sous l'action de la chaleur, est une transformation irréversible. Les thermodurcissables sont, par définition, rigides, insolubles et infusibles après leur mise en forme<sup>145</sup>.

#### 1. Propriétés thermiques des thermodurcissables

L'une des caractéristiques majeures des thermodurcissables est la température de transition vitreuse. Celle-ci va fortement influencer sur la gamme de température d'utilisation des matériaux. En effet, les propriétés physico-chimiques d'un matériau vont évoluer en fonction de la température (Figure IV 1) :

- Avant la température de transition vitreuse, le matériau sera dans un état dit « vitreux ». Les propriétés mécaniques du matériau seront essentiellement contrôlées par le mouvement local des chaînes, ainsi que par la cohésion de ces dernières due aux forces de Van der Waals.<sup>146-148</sup> Ces mouvements restent localisés et n'auront donc aucun impact à l'échelle de l'échantillon. De plus, la densité de réticulation n'impactera pas les propriétés des matériaux à l'état vitreux. En deçà de sa  $T_g$ , un matériau aura un module élastique de l'ordre du GPa et aura une grande rigidité.<sup>149</sup>
- Au-delà de la température de transition vitreuse, le matériau entre dans sa zone dite « caoutchoutique ». Les propriétés mécaniques du matériau sont alors gouvernées par la densité de réticulation. Les chaînes polymères auront assez d'énergie thermique pour contrebalancer les liaisons de Van der Waals. Cela va

donc conduire à des mouvements coopératifs du matériau entraînant une chute drastique du module du matériau.<sup>146-148</sup>

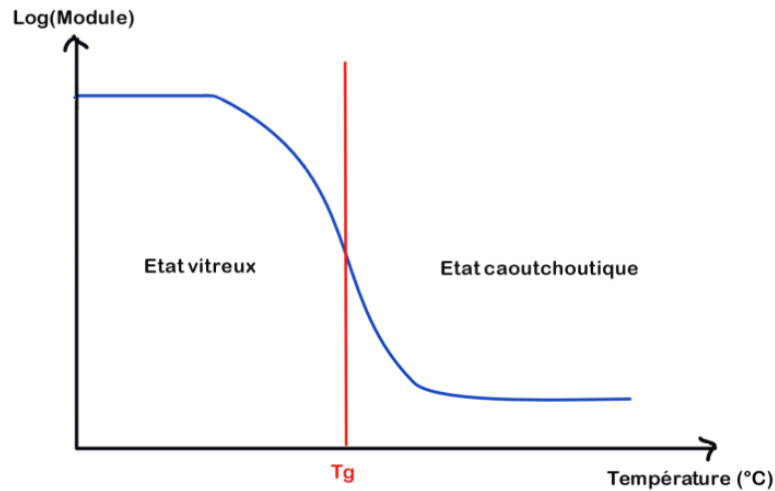


Figure IV 1 : Schéma du comportement mécanique de matériaux thermodurcissables.

Expérimentalement, la  $T_g$  est majoritairement obtenue en mesurant, à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), les températures et flux thermiques associés aux transitions thermiques se produisant au sein d'un matériau.<sup>150,151</sup>

Cette valeur est souvent comparée à la  $T_\alpha$  (température de transition  $\alpha$ ) mesurée à l'aide de l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) qui permet également de déterminer les modules caractéristiques des matériaux tel que le module de flexion mesurant la rigidité du matériau.<sup>151,152</sup>

## 2. Les thermodurcissables usuels

Les principales familles de thermodurcissables sont : les résines à base de polyuréthanes, d'époxydes, de polyesters insaturés ainsi que les résines phénoliques (Figure IV 2).

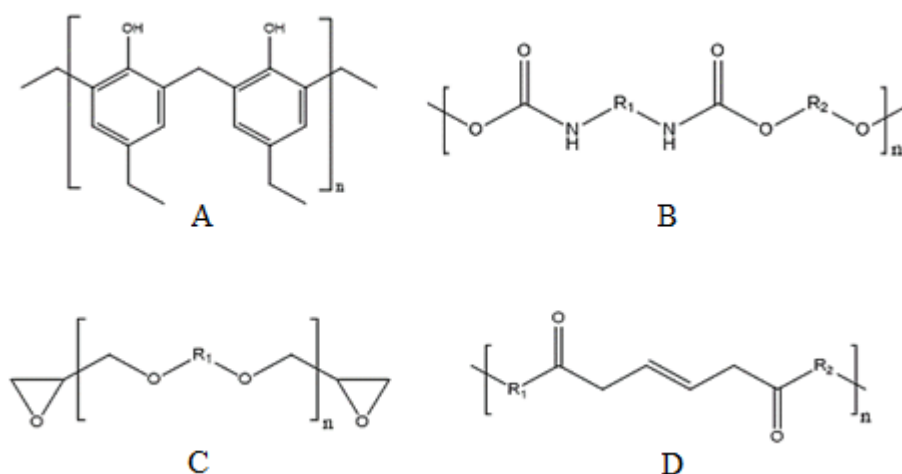


Figure IV 2 : Structure des polymères entrant dans la composition des principales résines thermodurcissables : A) polyphénol, B) prépolymère époxy C) polyuréthane, D) polyester insaturé.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces dernières ont été regroupées dans le tableau suivant (Tableau IV 1).

En fonction de leur  $T_g$ , les matériaux pourront trouver différentes applications.<sup>153</sup> Par exemple, les résines à base de polyuréthanes vont principalement servir dans les composites, les peintures ou les mousses (rigides ou souples) en raison de leurs faibles  $T_g$ . A l'inverse les  $T_g$  élevées des résines époxy favorisent leur utilisation dans la formation de revêtement de surfaces, ou encore de composites.<sup>146,153,154</sup> La flexibilité des polyesters permet leur emploi notamment dans la fabrication d'adhésifs, ou dans la formation d'objets par moulage.<sup>153</sup> Les résines phénoliques, quant à elles entrent dans la fabrication de plusieurs composites, d'adhésifs, de revêtements ou d'éléments de friction en mousse de par leurs propriétés thermiques et thermomécaniques élevées.<sup>153</sup>

Tableau IV 1 : Propriétés physico-chimiques des principaux thermodurcissables.155–158

Polymères	Polyuréthanes	Résines époxydes	Polyesters insaturés	Résines phénoliques
Module de flexion (GPa)	0,03 - 2,6	0,4 - 1	3 - 4,5	3 - 7
T <sub>g</sub> (°C)	-46 - -40	70 - 225	30 - 180	170

Plus récemment, des résines intégrant des motifs isosorbide ont été mises au point. Outre le fait que l'isosorbide soit une molécule biosourcée non toxique, son principal atout, comme décrit dans le chapitre I, concerne sa structure rigide qui induit une augmentation des propriétés thermiques mais également mécaniques et thermomécaniques des résines. Comme nous le verrons ci-après, ces caractéristiques font que des résines à base d'isosorbide représentent une alternative à l'utilisation de thermodurcissables pétrosourcés élaborés à partir de dérivés cancérigènes tels que le bisphénol A.<sup>33,159</sup>

La partie suivante sera consacrée à la description de ce type de matériaux.

### B. Les thermodurcissables à base d'isosorbide.

Les thermodurcissables à base d'isosorbide décrits dans la littérature sont principalement des résines époxy ou polyesters.

Les résines époxy ont été développées à partir de monomères difonctionnels d'isosorbide contenant deux fonctions époxydes et/ou amines (Figure IV 3).<sup>160,161</sup> Par exemple, en mettant en contact le diglycidyl éther d'isosorbide (DGEI) et une diamine (Isophorone diamine (IPD)), des résines aux propriétés thermiques et thermomécaniques proches de résines commerciales à base de bisphénol A diglycidyl éther (DGEBA) ont été obtenues (Tableau IV 2). Ces études montrent également que l'espacement des deux amines de l'agent réticulant (tel que le dérivé d'isosorbide (ISODA)) conduit à une forte diminution de la température de transition vitreuse.



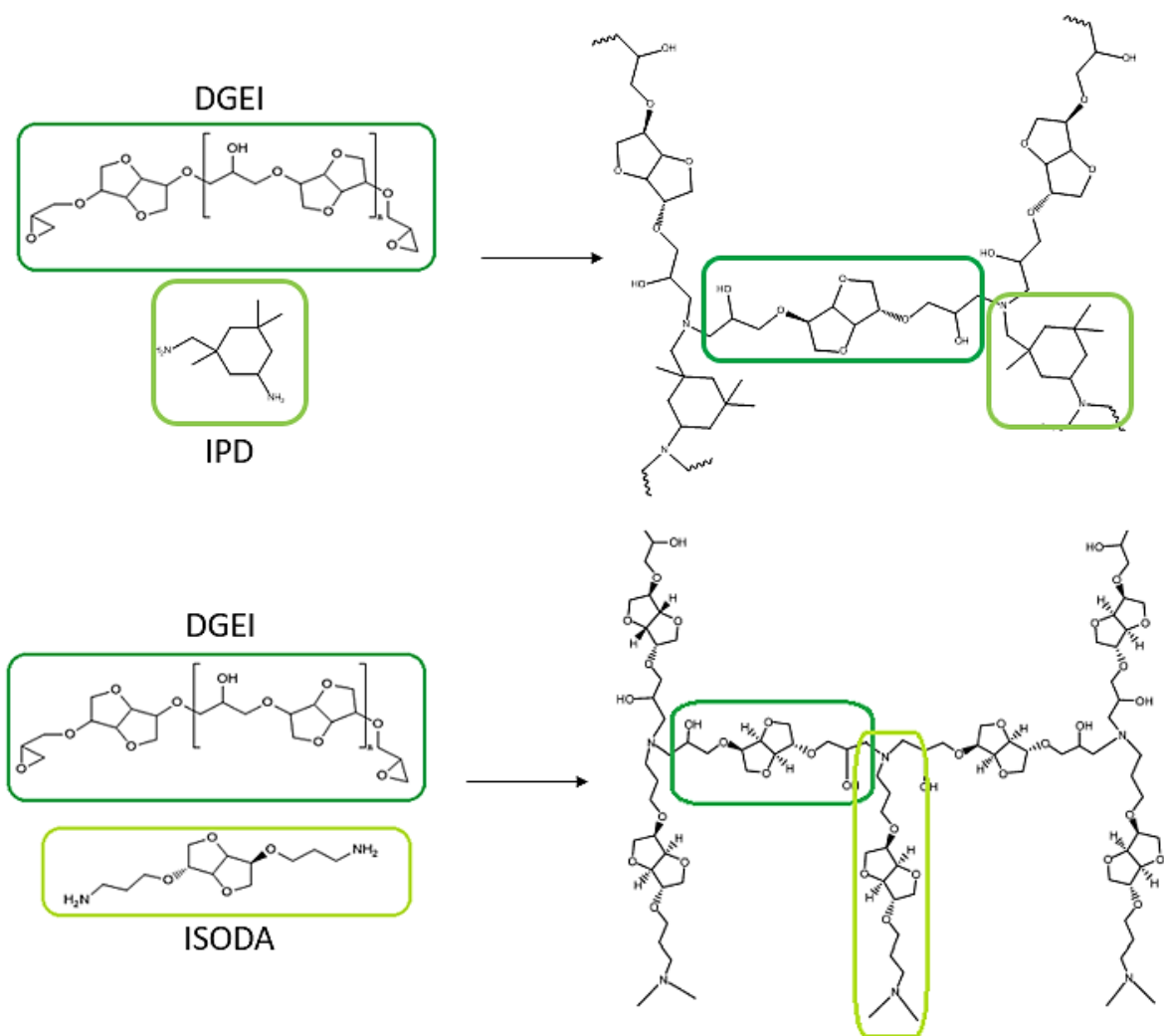


Figure IV 3 : Exemples de résines époxy à base d'isosorbide (DGEI).

Tableau IV 2: Propriétés thermiques et thermomécaniques des résines époxy à base de DGEI.160–162

Résine	$T_a$ (°C)	$G'$ à $T_g+30^\circ\text{C}$ (MPa)
DGEBA-IPD	155	17,1
DGEI-IPD	112	16,6
Poly (DGEI)-IPD	96	24,7
Résine	$T_{g\text{DSC}}$ (°C)	$T_{g\text{DMTA}}$ (°C)
DGEI-ISODA	32	35
Oligo (DGEI)-ISODA	36	52

Des résines polyesters insaturées (Unsaturated PolyEster UPE) ont également été formulées avec de l'isosorbide. On trouve notamment des polyesters formés par polycondensation entre l'acide itaconique, l'acide succinique et l'isosorbide (Figure IV 4 (A)).<sup>163</sup> Ces copolyesters peuvent être réticulés par différents agents comme l'itaconate de diméthyle (DMT) par exemple (Figure IV 4 (B)).<sup>163,164</sup> De même, Sadler et al. ont élaboré des résines à base d'anhydride maléique, d'éthylène glycol et d'isosorbide (Fig. 4 (C)).<sup>79,80</sup> Ces résines peuvent être mélangées à du styrène afin d'obtenir des propriétés thermiques et thermomécaniques élevées ( $T_g$  comprises en 53 et 107°C et module entre 430 et 1650 MPa) (Tableau IV 3).

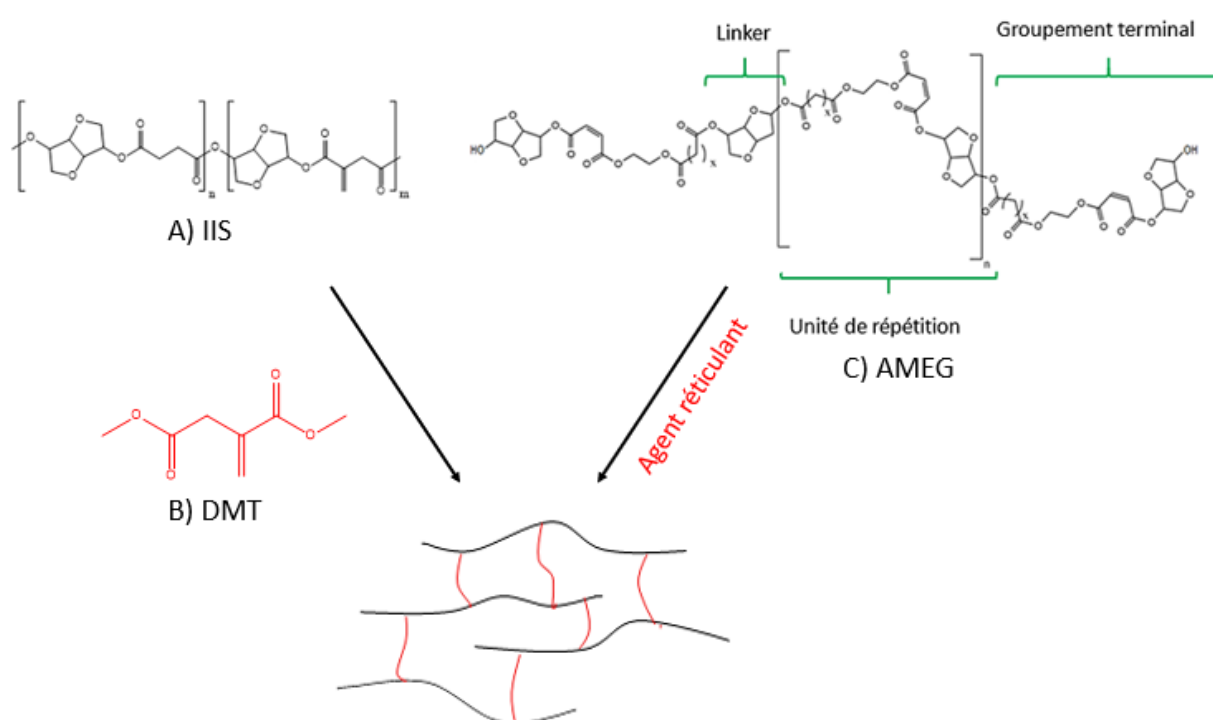


Figure IV 4 : Composition de résines UPE à base d'isosorbide : (A) copolymère à base d'isosorbide, d'acide itaconique et d'acide succinique (IIS) ; (B) itaconate de diméthyle ; (C) polymère à base d'anhydride maléique, d'éthylène glycol et d'isosorbide.

Tableau IV 3 : Propriétés thermiques et thermomécaniques des résines UPE.

Résine	$T_g$ (°C)	Module de stockage (MPa)
IIS-DMT	74	/
AMEG+styrène	53-107	430-1650

Des résines polyesters saturées à base d'isosorbide ont également été décrites dans la littérature. Dans ce cas un dérivé d'isosorbide, l'isosorbide di-anhydride maléique (IAM) peut être utilisé comme agent réticulant afin de réticuler des saccharoses de soja époxydés (SSE).<sup>165,166</sup> L'isosorbide peut également être inséré dans la chaîne polymère, en étant copolymérisé avec de l'anhydride succinique et réticulé avec de glycérol (IASG) (Fig. IV 5).<sup>167</sup>

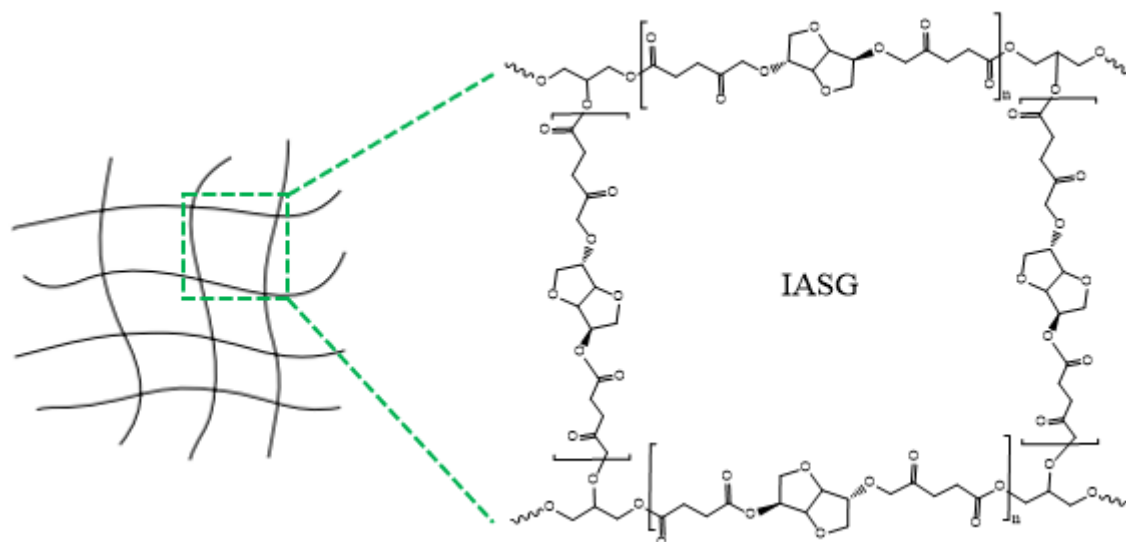


Figure IV 5 : Structure des résines polyesters à base d'isosorbide, d'anhydride succinique et de glycérol (IASG).

Ces matériaux ont pour avantage d'être dégradables en milieu acide ou basique à 50°C. Ils ont montré, d'une part, des  $T_g$  comprises entre 48 et 63°C et des modules au-dessus de la  $T_g$  entre 3,51 et 4,74 MPa quand l'isosorbide joue le rôle de réticulant, et d'autre part des  $T_g$  de 55°C et un module de 7,9 MPa au-dessus de la  $T_g$  quand l'isosorbide est dans la chaîne (Tableau IV 4).

Tableau IV 4 : Propriétés thermiques et thermomécaniques des polyesters saturés à base d'isosorbide.<sup>166,167</sup>

Résine	$T_{g\text{ DSC}}$ (°C)	$T_{g\text{ DMTA}}$ (°C)	$E'$ 25°C (MPa)	$E'$ $T_g+60^\circ\text{C}$ (MPa)
Saccharose de soja époxydé (SSE) + IAM 0,5%	48	/	508	3,51
SSE + IAM 0,8%	58	/	903	4,34
SSE + IAM 1%	63	/	997	4,74
IASG	55	68	/	7,9

Comme évoqué dans le chapitre I, un intérêt particulier s'est porté ces dernières années sur les matériaux à base de poly ((méth)acrylates d'isosorbide) du fait de leur accessibilité relativement aisée par polymérisation radicalaire et de leurs propriétés thermiques.<sup>94,97</sup> Ces

dérivés ont aussi été décrits dans la littérature comme matrice ou agent réticulant pour la formation de matériaux thermodurcissables.

Les équipes de La Scala, et de Qiu ont notamment travaillé sur des résines thermodurcissables à base de diméthacrylate d'isosorbide employé à la fois comme monomère et comme agent réticulant (Figure IV 6).<sup>92</sup> Ces résines ont une température de transition vitreuse ainsi qu'un module de conservation très élevés (230°C et ~ 4 GPa à 30°C) (Tableau IV 5) comparables aux résines commerciales comme la résine Acron MC de chez GC America, une résine à base de PMMA.<sup>168</sup>

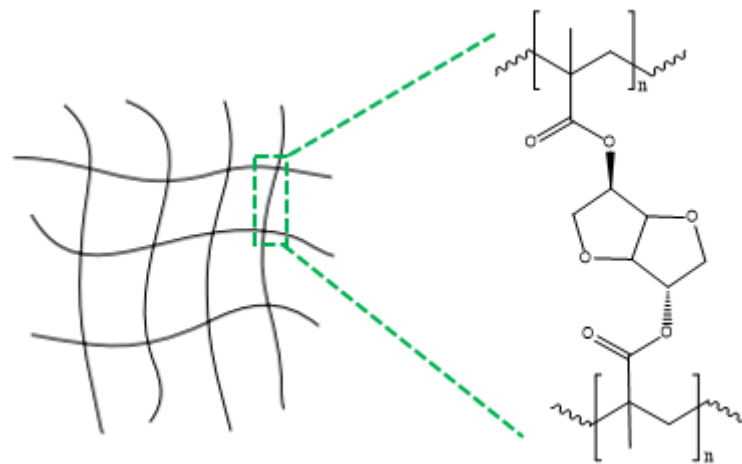


Figure IV 6 : Structure de résine à base de di-méthacrylate d'isosorbide.

De plus le di-MAI peut également servir à réticuler des polystyrènes (35% styrène, 75% di-MAI)<sup>92</sup> (Figure IV 7 A) ou des polyacrylates d'huile de soja époxydées<sup>169</sup> ((M)AESO) (B). L'ajout de polystyrène permet une légère augmentation des propriétés thermomécaniques et thermiques du matériau par rapport à la résine di-MAI pure ( $T_g = 242^\circ\text{C}$  et  $E' = 4,6$  GPa); à l'inverse, l'ajout de (M)AESO entraîne une diminution de la  $T_g$  ainsi que du module de conservation ( $T_g = 76-95^\circ\text{C}$ ,  $E' = 1,9-2,1$  GPa) (Tableau IV 5).

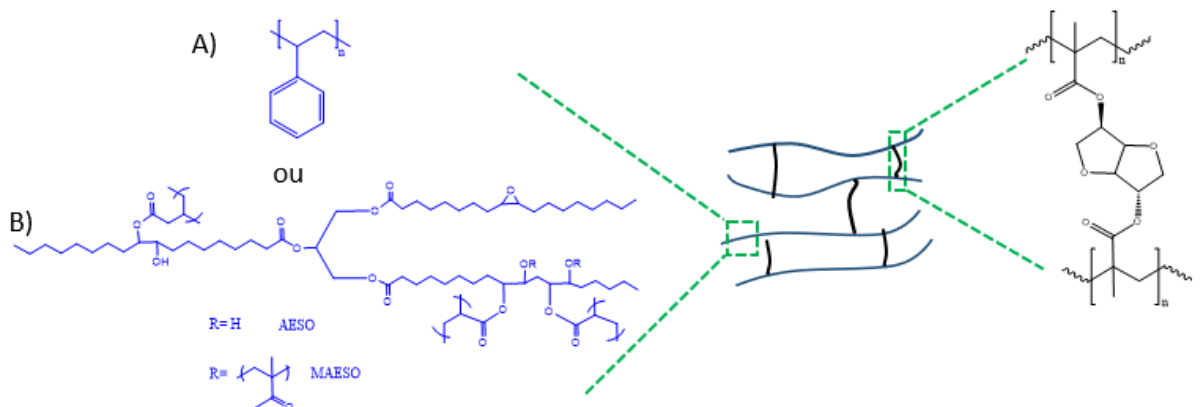


Figure IV 7 : Exemple d'utilisation du di-MAI comme agent réticulant de polystyrène (A) ou de (M)AESO (B).

Tableau IV 5 : Propriétés thermiques et thermomécaniques des thermodurcissables à base de di MAI.

	$T_g$ (°C)	$E'$ à 30°C (GPa)
Di MAI	230	~ 4
Di MAI-huile de soja époxydée	76	1,9
Di MAI- huile de soja époxydée méthacrylée	95	2,1
Di MAI-styrène	242	4,6
Acron MC (résine PMMA)	/	3,4

A travers ces quelques exemples représentatifs concernant les résines à base d'isosorbide, nous pouvons constater un apport indéniable de l'incorporation du motif bicyclique sur les propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux réticulés. Dans le chapitre II, nous avons décrit la synthèse de poly ((méth)acrylate d'isosorbide) possédant des propriétés thermiques intéressantes ( $T_g > 100^\circ\text{C}$ ). Sur cette base, la conception de matériaux réticulés hautement performants en termes de propriétés thermomécaniques peut être envisagée. Dans ce contexte, deux voies ont été explorées (Figure IV 8) : la première, dite « indirecte », se base sur la réticulation des homopolymères à base de (méth)acrylates d'isosorbide en exploitant la réactivité de leurs fonctions alcools secondaires latérales ; la seconde qualifiée de « directe » repose sur l'élaboration de matériaux, en une unique étape et sans solvant, à partir du brut de synthèse des m(M)AI, contenant un faible pourcentage de di (méth)acrylate d'isosorbide pouvant servir d'agent réticulant.

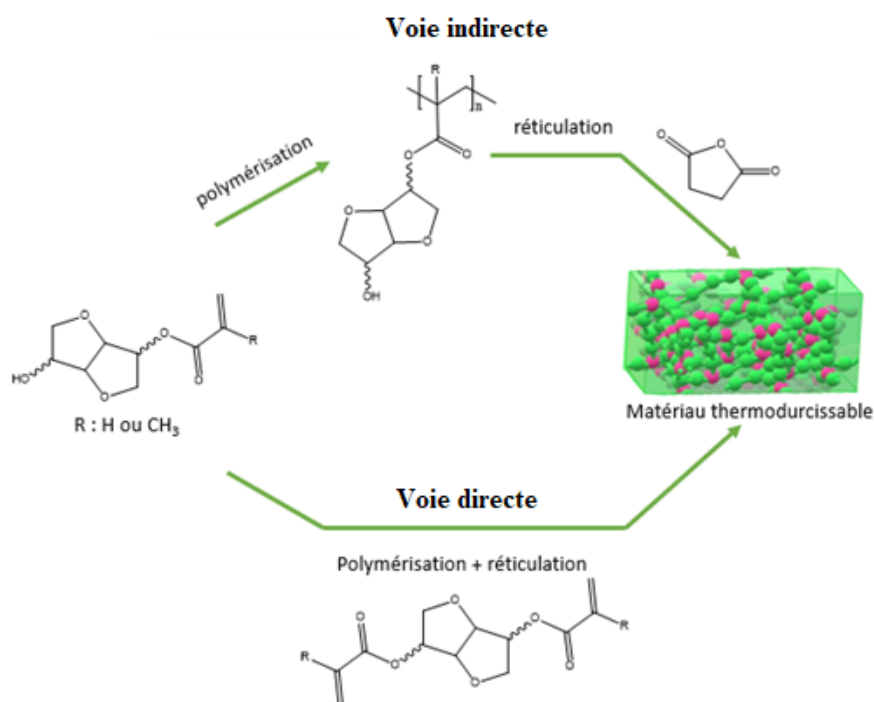


Figure IV 8 : Les différentes voies de formations de résines thermodurcissables à base de (méth)acrylate d'isosorbide.

## II. Elaboration de résines thermodurcissables à base de poly (acrylates d'isosorbide) par la voie indirecte

### A. Elaboration de la résine

Le DMF a été choisi comme solvant pour solubiliser le polymère et l'agent réticulant car il a une température d'ébullition suffisamment élevée (153°C)<sup>170</sup> pour ne pas s'évaporer trop rapidement, et donc créer des inhomogénéités dans le matériau, lors de l'étape de réticulation à chaud. L'anhydride succinique, autre molécule biosourcée, a été retenu afin de réaliser la réticulation des chaînes de p(mAI) (26000 g/mol) via la formation de ponts diesters (Figure IV 9).<sup>167,171,172</sup>

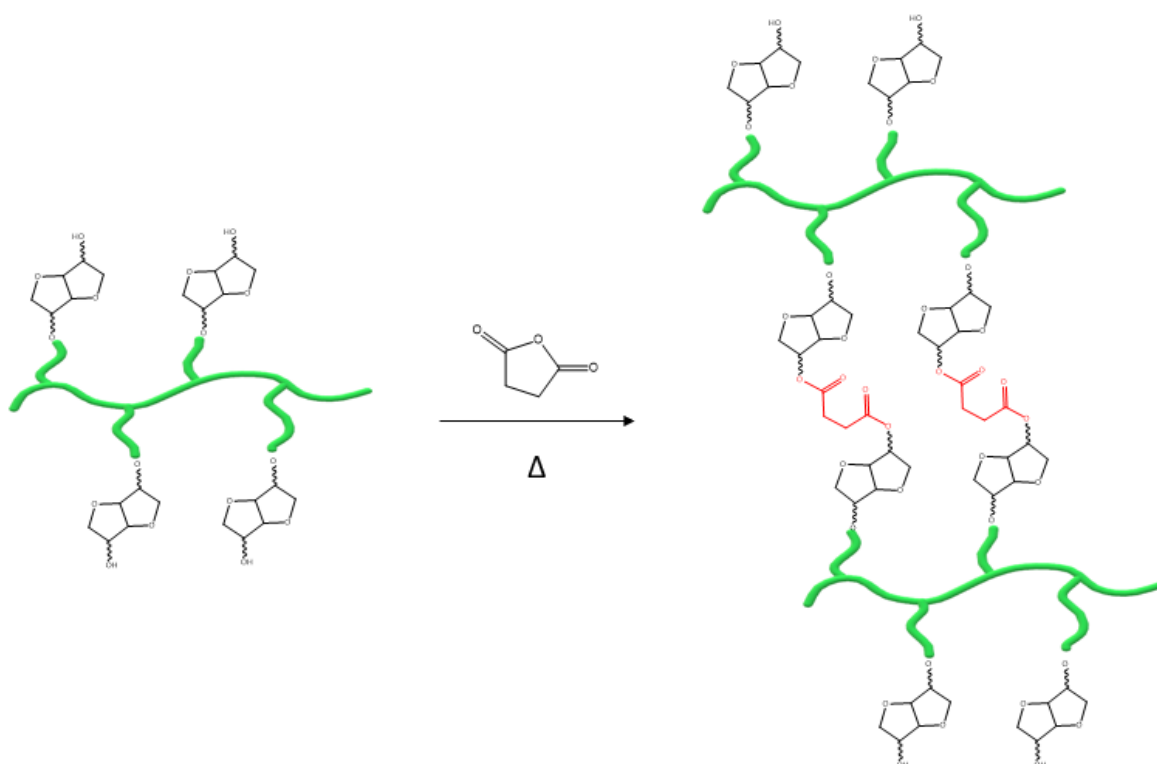


Figure IV 9 : Représentation schéma d'une résine obtenue par réticulation du p(mAI) avec l'anhydride succinique.

L'influence de la quantité d'agent réticulant sur les propriétés des matériaux obtenus a été étudiée. Dans ce cadre, des matériaux ont été formulés avec 5 mol% et 10 mol% d'anhydride succinique (Figure IV 10). Les résines formées de p(mAI) et d'anhydride succinique dans du DMF sont alors chauffées à 120°C durant 18h puis post-curées à 190°C durant 2h. Ce protocole optimisé en deux phases permet :

- d'assurer, comme indiqué ci-avant, l'homogénéité du matériau durant la phase 1 de cure en évitant une évaporation trop rapide du solvant.
- de finir la réticulation des chaînes polymères lors de la phase 2 dites de post-cure.

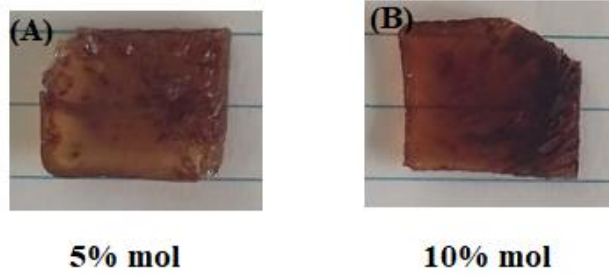


Figure IV 10 : Photographies des matériaux à base de p(mAI)130 et d'anhydride succinique (A) 5%mol, (B) 10%mol.

A l'issue de ces traitements, les matériaux obtenus sont translucides et bruns. La coloration peut avoir pour origine l'oxydation et la caramélisation (réaction de Maillard) des motifs isosorbide pouvant s'opérer en présence d'oxygène et de chaleur.<sup>167</sup>

### **B. Caractéristiques thermiques et thermomécaniques.**

Les propriétés thermiques et thermomécaniques ont ensuite été étudiées au travers de l'évaluation de leur température de transition vitreuse (par DSC) et leur température de transition  $\alpha$  ainsi qu'en estimant leur module de conservation  $E'$  (par DMTA). Les résultats obtenus ont été regroupés dans les thermogrammes figure IV 11, tableau II 6 et Annexe VI.

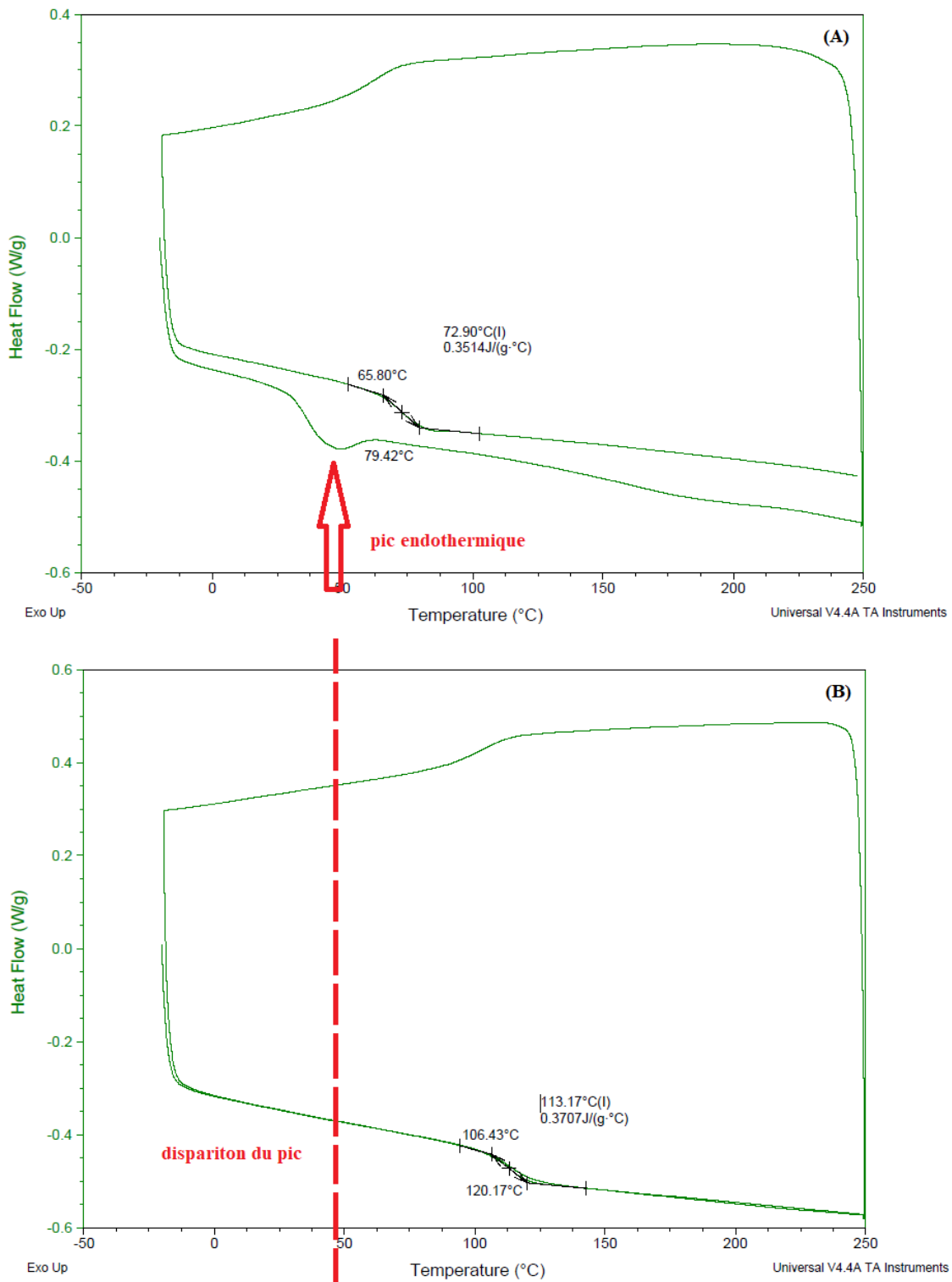


Figure IV 11 : Thermogramme DSC du p(mAI)130 réticulé avec 5 mol% d'anhydride succinique (A) curé à 120°C (B) post-curé à 190°C.



Tableau IV 6 : Température de transition vitreuse des thermodurcissables à base de p(mAI)<sub>130</sub>.

Echantillon	Anhydride succinique	Cure	Post-cure	T <sub>g</sub> (°C)
p(mAI) <sub>130</sub>	/	/	/	<b>58°C</b>
Thermodurcissable 5%	5% molaire	120°C/ 1 nuit	/	<b>73°C</b>
		120°C/ 1 nuit	190°C / 2h	<b>113°C</b>
Thermodurcissable 10%	10% molaire	120°C/ 1 nuit	/	<b>87°C</b>
		120°C/ 1 nuit	190°C / 2h	<b>116°C</b>

Ces résultats mettent en exergue l'importance de l'étape de post-cure sur la formation des matériaux. En effet, la présence d'un signal endothermique sur le thermogramme DSC, lors du premier cycle, laisse supposer que la phase de cure n'est pas suffisante pour faire réagir la totalité de l'anhydride succinique avec les fonctions hydroxyles présentes sur les polymères (Figure IV 11).<sup>173</sup>

La réticulation du p(mAI) conduit à l'augmentation de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> (de 58°C pour le p(mAI) seul à une T<sub>g</sub> entre 73°C et 116°C en fonction des échantillons réticulés) pouvant s'expliquer par une perte de mobilité des chaînes polymères. Cette augmentation s'accroît avec le pourcentage d'anhydride succinique dans la résine (73°C à 5% contre 87°C à 10%). Après la phase de post-cure, tout l'anhydride a réagi (disparition du signal endothermique en DSC Fig. IV 11), induisant ainsi une augmentation de la T<sub>g</sub> pour atteindre 113°C dans le cas des matériaux réticulés avec 5% d'anhydride succinique et 116°C pour ceux à 10%.

Une analyse DMTA a été effectuée afin de déterminer les propriétés thermomécaniques des matériaux ayant la T<sub>g</sub> la plus élevée (116°C), formé à partir du p(mAI)<sub>130</sub> réticulé avec 10% d'anhydride succinique et post-curé.

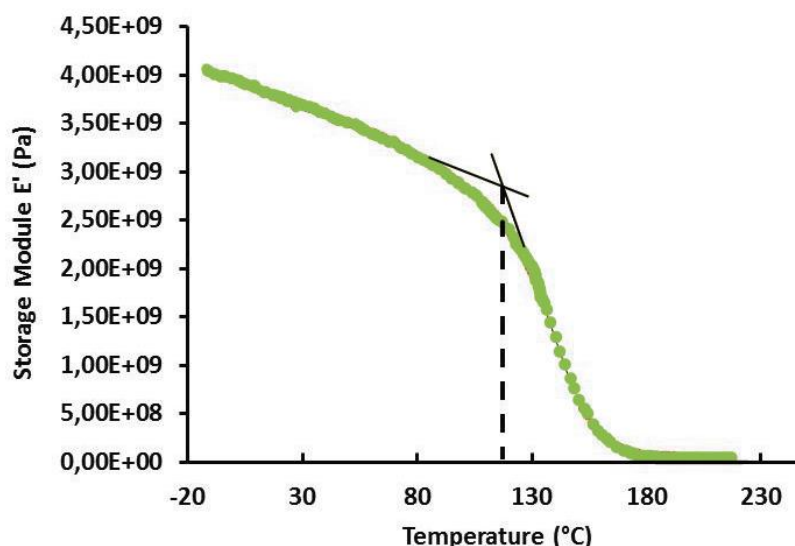


Figure IV 1132 : Thermogramme DMTA du thermodurcissable p(mAI)-10%.

Comme attendu, la figure IV 12 montre une bonne adéquation entre la température de transition vitreuse du matériau et sa température de transition  $\alpha$ , toutes deux de 116°C.

De plus le module de conservation  $E'$  (qui est défini par le rapport d'une contrainte à la déformation élastique provoquée par cette dernière) à température ambiante est de 4GPa. Ces premiers résultats sont encourageant car ils sont comparables à ceux des matériaux de type DGEBA-IPD préparés à partir de l'isophorone diamine et de bisphénol A ( $T_g = 100-150^\circ\text{C}$  et  $E'_{T^{\circ}\text{amb}} = 3,6-5 \text{ GPa}$ ).<sup>161,174,175</sup>

### **III. Elaboration de résines thermodurcissables à partir de (méth)acrylates d'isosorbide par la voie directe**

Comme évoqué dans le chapitre II, la synthèse des monomères mAI et mMAI s'accompagne de la formation d'un faible pourcentage de composé di(méth)acrylate qui a été éliminé afin d'étudier la polymérisabilité des dérivés monovinyls. Par contre, dans l'optique de faire des matériaux réticulés en une seule étape, il peut s'avérer extrêmement utile et pratique. En effet la polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères ((méth)acrylates endo/exo et di(méth)acrylate) devrait conduire en une seule étape à la formation de matériaux réticulés.<sup>92,93</sup> Contrairement à la stratégie précédemment décrite, la formation des thermodurcissables se fera sans utilisation de solvant organique puisque le mélange de départ est liquide. Après avoir détaillé la mise en œuvre de ces thermodurcissables, leurs propriétés thermiques, thermomécaniques et leur reprise en eau seront étudiées.

## A. Résines à base d'acrylate d'isosorbide

### 1. Elaboration et propriétés thermiques des matériaux

Pour rappel, le brut réactionnel est composé de 64% de mAI exo, 32% de mAI endo et 4% de diAI qui jouera le rôle d'agent réticulant. La température de cure a été fixée à 90 °C pendant 30 minutes après l'ajout de 0,1% molaire d'AIBN afin d'amorcer la polymérisation.\*

En premier lieu, une étude par ATG a été menée sur le monomère mAI (mélange exo/endo) pour déterminer sa température de dégradation et donc la température maximale de post-cure applicable. Il apparait sur la figure IV 13 qu'il perd 10% en masse jusqu'à 250 °C. Au-delà de cette température, le monomère s'évapore, voire se dégrade. La température maximale de post-cure a donc été fixée à 250 °C.

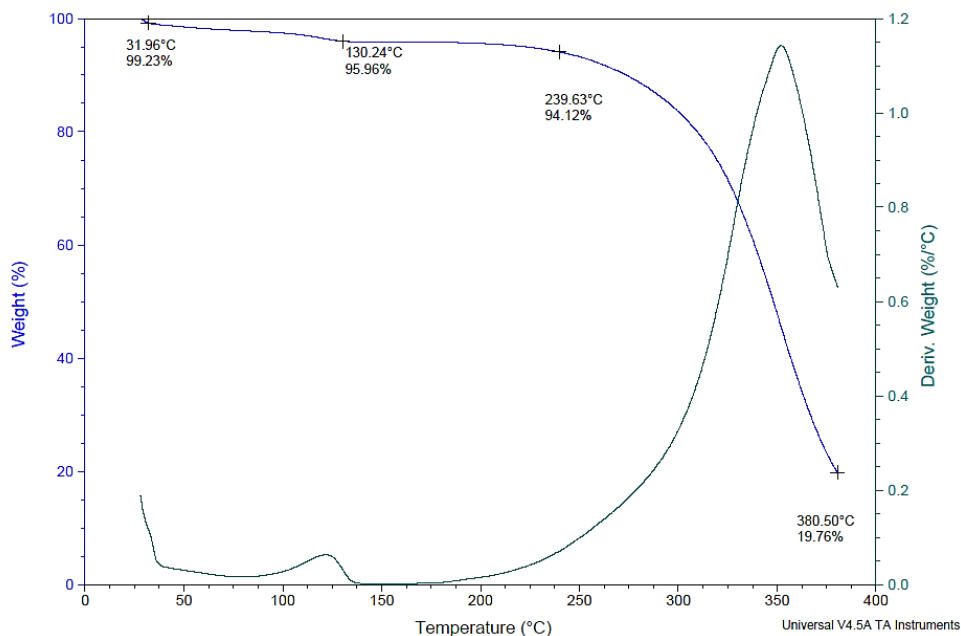


Figure IV 3 : Thermogramme ATG du mAI.

Par la suite, la température de la post-cure<sup>176</sup> ainsi que la présence ou non d'oxygène ont été étudiées afin de discuter de leur impact sur les propriétés finales des matériaux.<sup>177</sup> Le temps des post-cures a été fixé à 2 heures, les propriétés physico-chimiques des matériaux restant identiques au-delà.

\*Une étude préliminaire a montré que l'application de température plus élevées lors de la cure menait à la formation de défauts structuraux dans le matériau (craquelures, bulles, fissures).

Les matériaux obtenus ont tout d'abord été analysés en ATG afin de déterminer leur température de dégradation. Il apparaît sur la Figure IV 14 que les matériaux formés ont une température de dégradation aux alentours de 400 °C. Avant cette température, une perte d'environ 20% et 10% en masse pour les matériaux non post-curés et post-curés à 250 °C est observée respectivement. Cette perte est probablement liée à l'évaporation ou la dégradation des monomères mAI n'ayant pas réagis.

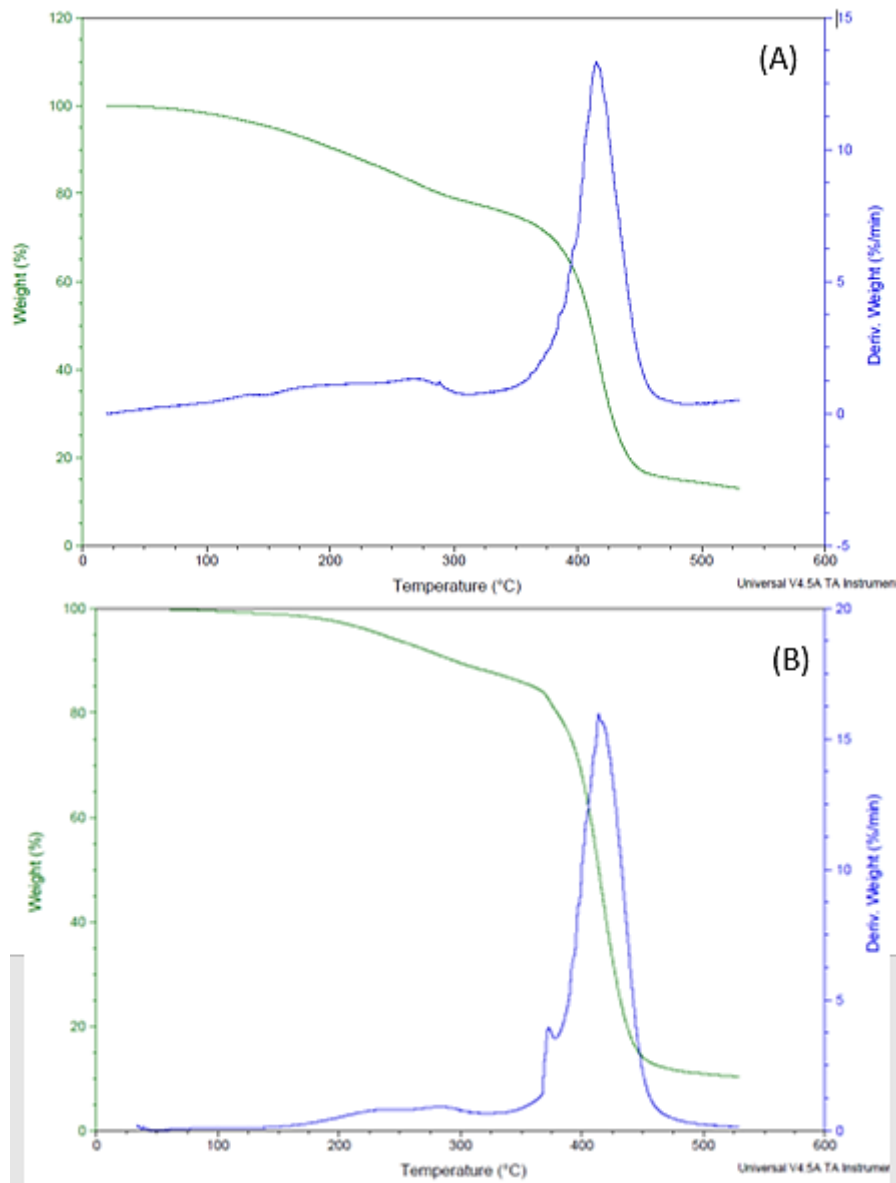


Figure IV 14 : Thermogrammes ATG de thermodurcissables à base d'AI : (A) curé à 90°C ; (B) curé à 90°C + post-curé à 250°C sous air.

Ensuite, les résines ont été comparées visuellement. La post-cure sous air a donné lieu à une coloration brunâtre du matériau qui s'est accentuée avec la température jusqu'à obtenir un matériau totalement noir à 250 °C (Figure IV 15).

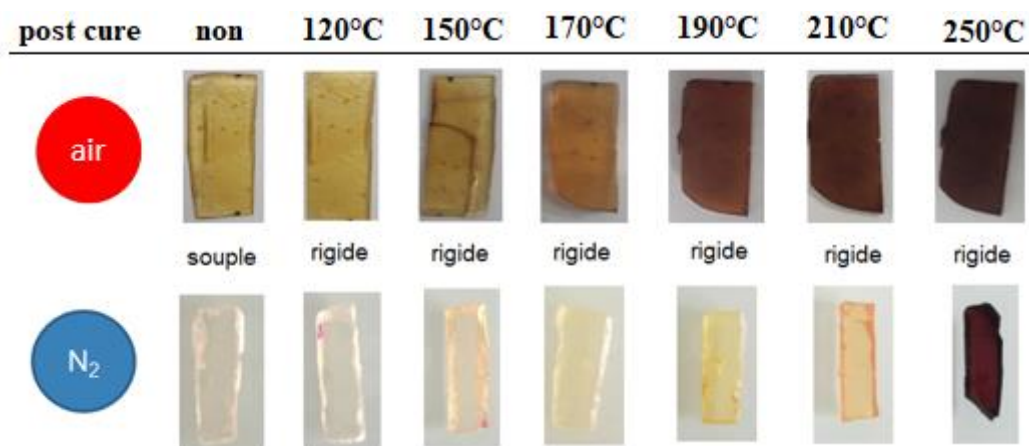


Figure IV 15 : Influence des paramètres de post-cure sur les matériaux à base d'AI brut.

Cette coloration est en revanche absente lorsque le matériau est chauffé en dessous de 250 °C sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Cette première observation semble confirmer l'hypothèse d'une oxydation et d'une caramélisation de l'isosorbide, puis d'une dégradation au-delà de 210°C, lorsque ce dernier est brutalement chauffé en présence d'oxygène. Les températures de transition vitreuse de chaque matériau ont été déterminées par DSC (Tableau IV 7 et Annexe VII).

Tableau IV 7 : Température de transitions vitreuses (obtenues par DSC) des matériaux à base de mAI en fonction de leur vécu thermique.

Protocole	En présence d'air	Sous N <sub>2</sub>
90°C / 30 min	41°C	62°C
90°C / 30 min + 120°C / 2h	58°C	72°C
90°C / 30 min + 150°C / 2h	78°C	100°C
90°C / 30 min + 170°C / 2h	92°C	104°C
90°C / 30 min + 190°C / 2h	105°C	107°C
90°C / 30 min + 210°C / 2h	107°C	117°C
90°C / 30 min + 250°C / 2h	> 200°C	135°C

Il apparait clairement que la T<sub>g</sub> des matériaux dépend de la température de post-cure. On retrouve de tels résultats dans la littérature, notamment pour les résines de type DGEBA- 4-4'diaminodiphenylsulphone (DDS).<sup>178</sup>

Parmi les matériaux incolores (figure IV 15), une T<sub>g</sub> de 117 °C est obtenue pour le matériau post-curé à 210 °C sous N<sub>2</sub>. Ce résultat est comparable aux premiers résultats obtenus

à partir du p(mAI) réticulé par de l'anhydride succinique (116°C) et donc aux résines commerciales à base de Bisphénol A.

L'atmosphère inerte a, quant à elle, un effet bénéfique sur les propriétés thermiques des matériaux. Les  $T_g$  des résines obtenues sous diazote sont en effet plus élevées (entre 2 et 14 °C) sur presque toute la gamme de températures de post-cure étudiées. Cela peut s'expliquer par les réactions secondaires obtenues en présence d'oxygène (formation de peroxydes par exemple) susceptibles d'inhiber la polymérisation radicalaire, et donc la formation des thermodurcissables.<sup>89,177,179,180</sup>

Lors d'une post-cure à 250 °C, cette tendance s'inverse, la  $T_g$  observée pour le matériau formé sous air est nettement supérieure à celle déterminée sous N<sub>2</sub> (environ 100 °C). Ce résultat, bien qu'extrêmement intéressant, est difficilement interprétable d'autant que la température de dégradation du monomère mAI est proche de la température appliquée. Après analyses centésimales de tous les matériaux formés, aucune différence notable n'a été remarquée (Annexe VIII) et les analyses ATG ne montrent qu'une faible perte de masse (<10 %) jusque 300 °C (Figure IV 14 B). La composition chimique des matériaux semble donc être préservée lors du traitement thermique. Au regard de la couleur des matériaux, la dégradation trop avancée de l'isosorbide pourrait expliquer cette brusque augmentation des propriétés thermiques mais des investigations supplémentaires seront néanmoins nécessaires afin de mieux comprendre ce phénomène. Par exemple, il serait intéressant de suivre l'évolution en fonction la température de l'isosorbide seul et du monomère par DSC et RMN.

## 2. Etude des propriétés thermomécaniques des matériaux

Les échantillons ont été analysés par DMTA afin de déterminer les modules de conservation ( $E'$ ) des matériaux. Les températures de transition  $\alpha$  ont également été déterminées et comparées aux  $T_g$  obtenues en DSC. Les résultats ont été regroupés dans le tableau IV 8 et les figures IV 16 et 17.

Tableau IV 8 : Propriétés thermomécaniques des matériaux à base de mAI brut.

T° post-cure (°C)	Air			N <sub>2</sub>		
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>α</sub> (°C)	E' <sub>25°C</sub> (GPa)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>α</sub> (°C)	E' <sub>25°C</sub> (GPa)
150	78	42	2,6	100	74	1,1
170	92	49	2,7	104	69	1,5
190	105	82	1,9	107	87	1,7
210	107	117	1,4	117	/	/
250	>200	/	/	135	99	0,9

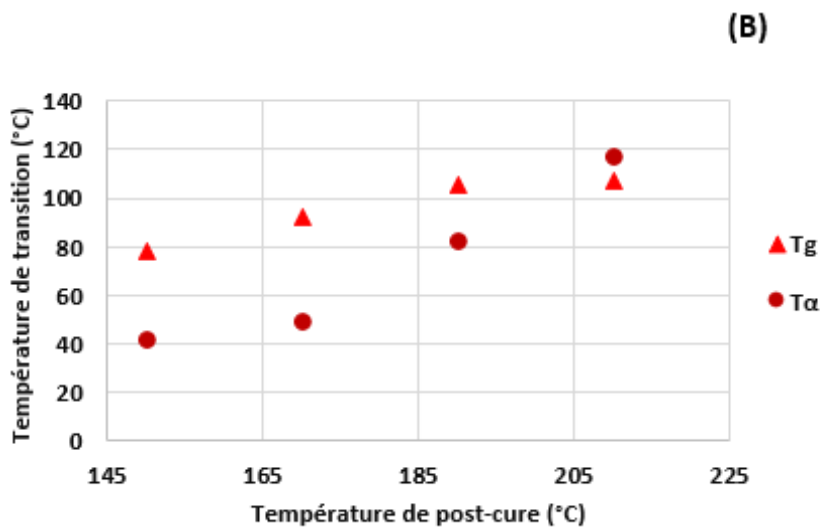
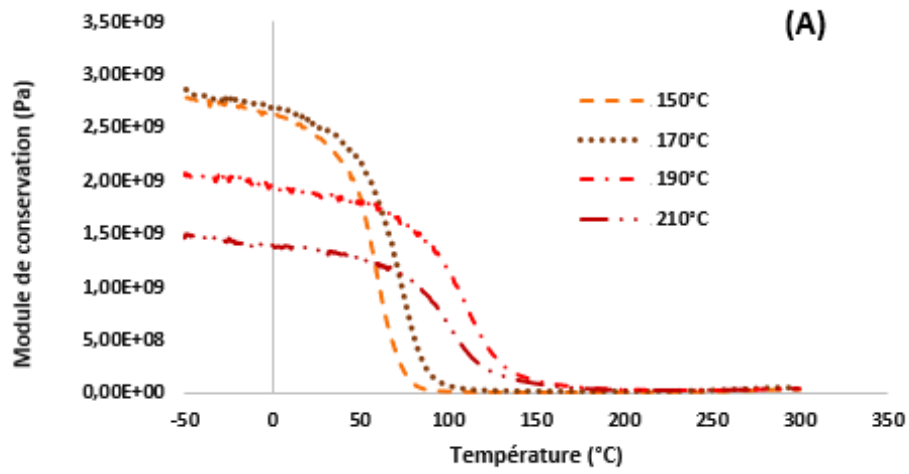


Figure IV 16 : (A) Thermogrammes DMTA des matériaux formés sous air à base de mAI et post-curé à différentes températures. (B) Graphique représentant l'influence de la température de post-cure sur la T $\alpha$  et la Tg.

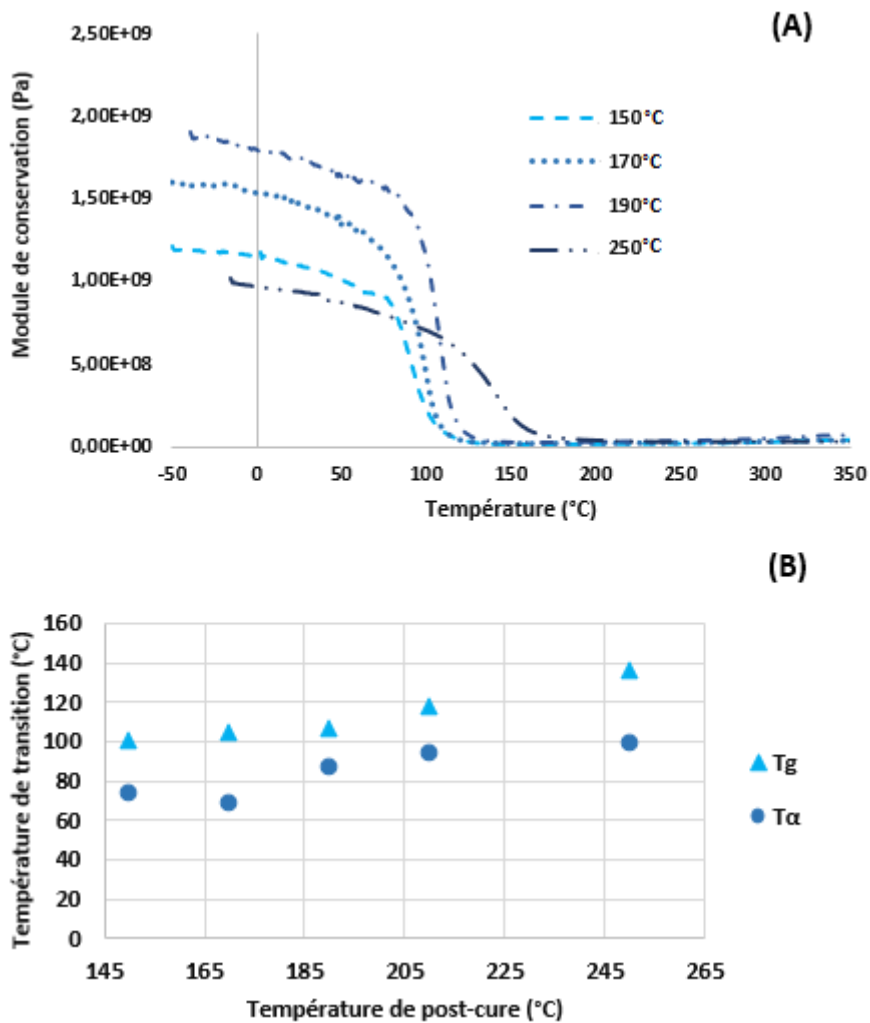


Figure IV 1147 : (A) Thermogrammes DMTA des matériaux formés sous N<sub>2</sub> à base de mAI et post-curé à différentes températures. (B) Graphique représentant l'influence de la température de post-cure sur la T<sub>α</sub> et la T<sub>g</sub>.

La T<sub>g</sub> et la T<sub>α</sub> pour les matériaux polymères réticulés sont du même ordre de grandeur et évoluent de la même façon avec une augmentation de la température de transition avec la température de post-cure.

Concernant le module de conservation des matériaux à température ambiante, une évolution en deux phases est constatée. En effet, une augmentation du module liée à l'augmentation de la température de post-cure est, dans un premier temps, observée, suivie d'une diminution de ce dernier, à de plus hautes températures de post-cure. La première phase caractérisée par un accroissement du module de conservation avec le taux de réticulation du matériaux est cohérente avec les propriétés des thermodurcissables décrites dans la littérature<sup>181,182</sup>. La seconde phase semble indiquer que l'isosorbide se détériore sans pour autant provoquer une perte de masse du matériau (cf. ATG - Figure IV 13). Des travaux issus de la littérature mettent en effet en évidence la possibilité d'ouvrir un ou les deux cycles de



l'isosorbide, ce qui dans notre cas permettrait d'expliquer la diminution du  $E'$  par perte de rigidité du matériau, sans pour autant constater une perte de masse.<sup>35</sup>

Au final, des modules de conservation de l'ordre du GPa ont été obtenus et sont comparables aux modules que possèdent les résines époxy usuelles (0,9 à 2,7 GPa pour les résines à base de mAI et 1,8 à 2,4 GPa pour les résines époxy<sup>183</sup>). Le plus haut module de conservation à température ambiante a été obtenu pour un matériau post-curé à 170 °C sous air, ce qui aurait tendance à montrer l'existence de réactions parasites en présence d'oxygène menant à une augmentation du taux de réticulation, cependant nous n'avons pas encore réussi à le prouver à l'heure actuelle.

### 3. Reprise en eau des matériaux à base de mAI

L'eau absorbée par un thermodurcissable peut modifier ses propriétés (diminution des propriétés diélectriques<sup>184</sup> et thermomécaniques<sup>185</sup> notamment) et occasionner une prise de masse plus ou moins marquée suivant la nature du matériau et des conditions d'hygrométrie, pouvant éventuellement le fragiliser. C'est la raison pour laquelle la Sorption de Vapeur d'eau en mode Dynamique (DVS) des matériaux à base d'acrylate d'isosorbide a été évaluée. Cette technique permet de mesurer la quantité d'eau absorbée par un échantillon en fonction de la température et du taux d'humidité du milieu.

Les résultats obtenus dans le cadre d'une analyse DVS à 25°C ont été regroupés dans le tableau IV 9 et la Figure IV 18.

*Tableau IV 9 : Etude de la reprise en eau sur les matériaux à base d'acrylate d'isosorbide brut.*

Atmosphère	Température de post-cure (°C)	Pourcentage de reprise en eau maximum (g d'eau/ g d'échantillon)	Pourcentage de reprise en eau après suppression de l'humidité (g d'eau/ g d'échantillon)
O <sub>2</sub>	150	24	1,9
	170	23	2,6
	210	15	2,7
N <sub>2</sub>	150	33	2,9
	170	24	5
	210	16	3,3

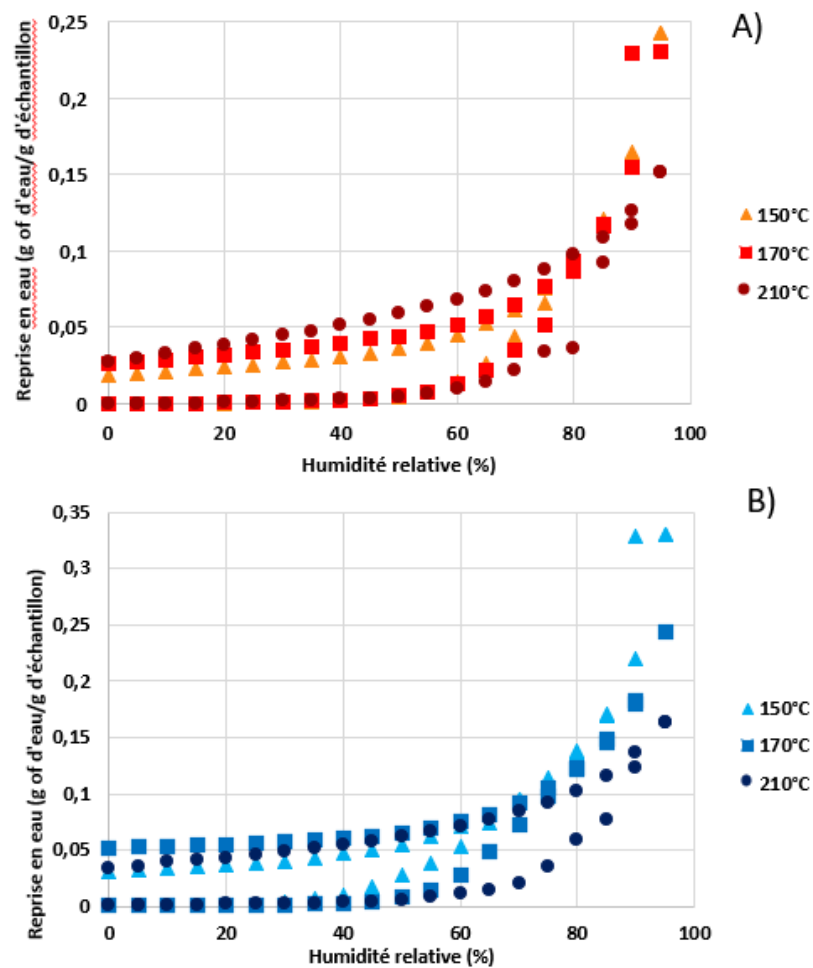


Figure IV 18 : Analyses DVS de thermodurcissables à base de mAI fait sous air A) et sous N<sub>2</sub> B) et post-curé à différentes températures.

Les graphiques de la figure IV 18 montrent qu'en dessous de 60% d'humidité, les matériaux ne reprennent que 5% maximum en eau. Au-delà, une reprise en eau importante est constatée. A un taux d'humidité de 100%, les résultats obtenus montrent une reprise en eau maximum inversement proportionnelle à la température de post-cure, peu importe l'atmosphère (24% à 150°C contre 15% à 210°C sous air ou 33% à 150°C contre 24% à 170°C sous N<sub>2</sub>). Ces résultats sont en adéquation avec la littérature. En effet, lorsque le taux de réticulation augmente avec la température de post-cure, la mobilité des chaînes est réduite ce qui va induire des modules de conservation plus élevés, comme observés précédemment, et va donc également limiter la diffusion des molécules d'eau dans le matériau.<sup>186,187</sup>

L'atmosphère dans laquelle a été réalisée la synthèse des matériaux montre également un effet sur leur reprise en eau. Ceux formés sous N<sub>2</sub> reprennent plus l'eau que ceux sous air (24% pour les matériaux formés à 150°C sous air contre 33% pour ceux sous N<sub>2</sub>). Cette

différence peut s'expliquer par la présence de réaction d'oxydation des fonctions alcools du mAI, qui vont ainsi diminuer l'hydrophilie du matériau.<sup>188</sup>

La reprise en haut maximale (obtenue à des taux d'humidité supérieurs à 80%) est donc très élevée, sans doute due à la présence des nombreuses fonctions hydroxyles libres dans le matériau. Néanmoins, une analyse DSC a été effectuée après cette reprise en eau afin de déterminer le réel impact de l'eau sur les propriétés thermiques du matériau. Comme en atteste le thermogramme DSC ci-dessous (Figure IV 19), la  $T_g$  d'un matériau formé sous  $N_2$  et post-curé à 210°C n'a pas évolué après une immersion d'un mois dans l'eau ( $T_g = 117^\circ\text{C}$ ). De même, la taille du matériau n'a pas changé et aucun défaut visible à l'œil nu, de type craquelure ou fissure, n'est apparu (photographies figure IV 19).

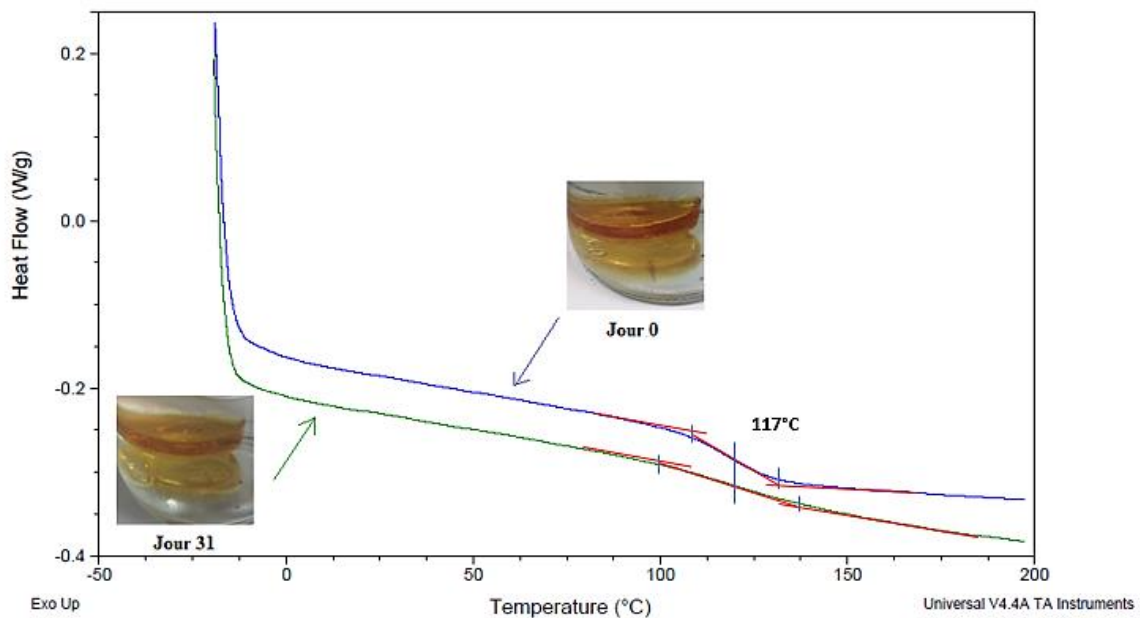


Figure IV 19 : Thermogrammes DCS d'un matériau à base de mAI post-curé à 210°C sec (bleu) et après 31 jours immergé dans l'eau (vert).

## B. Résines thermodurcissables à base de méthacrylate d'isosorbide

### 1. Elaboration et propriétés thermiques

Les mêmes protocoles ont été appliqués aux bruts réactionnels à base de MAI, à savoir une cure de 30 minutes à 90 °C et une post-cure de 2 heures à différentes températures. L'influence de la température ainsi que celle de la présence ou non d'oxygène lors de la phase de post-cure ont été investiguées (Figure IV 20).

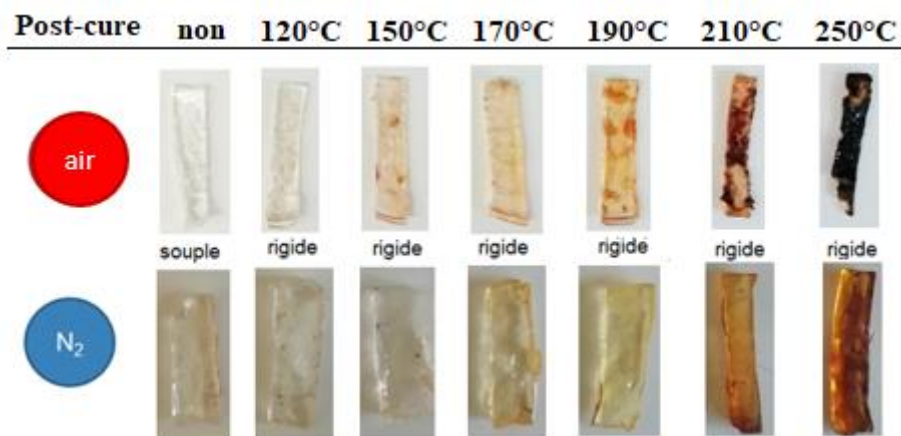


Figure IV 20 : Influence des paramètres de post-cure sur les matériaux à base de mMAI brut.

A la différence des matériaux à base d'acrylate d'isosorbide, le milieu a une influence moins marquée dans le cas des matériaux à base de mMAI entre 120°C et 190°C. A partir de 190°C sous air et 210°C sous azote, nous pouvons cependant constater l'apparition d'une coloration brune que devient noir à 250°C sous air (Figure IV 20), provenant possiblement de la caramélisation puis de la dégradation de l'isosorbide.

L'analyse par ATG des matériaux obtenus montre une température de dégradation d'environ 400°C, similaire à celle des matériaux à base de mAI (Figure IV 21). Avant cette température, une perte d'environ 35% en masse pour les matériaux non post-curés et 20% post-curés à 250 °C est observée. Cette perte, plus importante que celle obtenue pour les matériaux à base de mAI (-20% avant post-cure ; -10% après post-cure à 250°C), est probablement liée à l'évaporation ou la dégradation des monomères mMAI n'ayant pas réagis. Cette différence entre matériaux à base de mAI et de mMAI pourrait s'expliquer par la différence de réactivité des radicaux des monomères, en effet, les méthacrylates, qui sont des radicaux tertiaires, vont polymériser plus lentement que les acrylates qui sont des radicaux secondaires.<sup>111</sup> A un instant t de la formation du matériau il y aura donc plus de monomères libres pouvant s'évaporer dans les matériaux à base de mMAI que dans ceux à base de mAI.

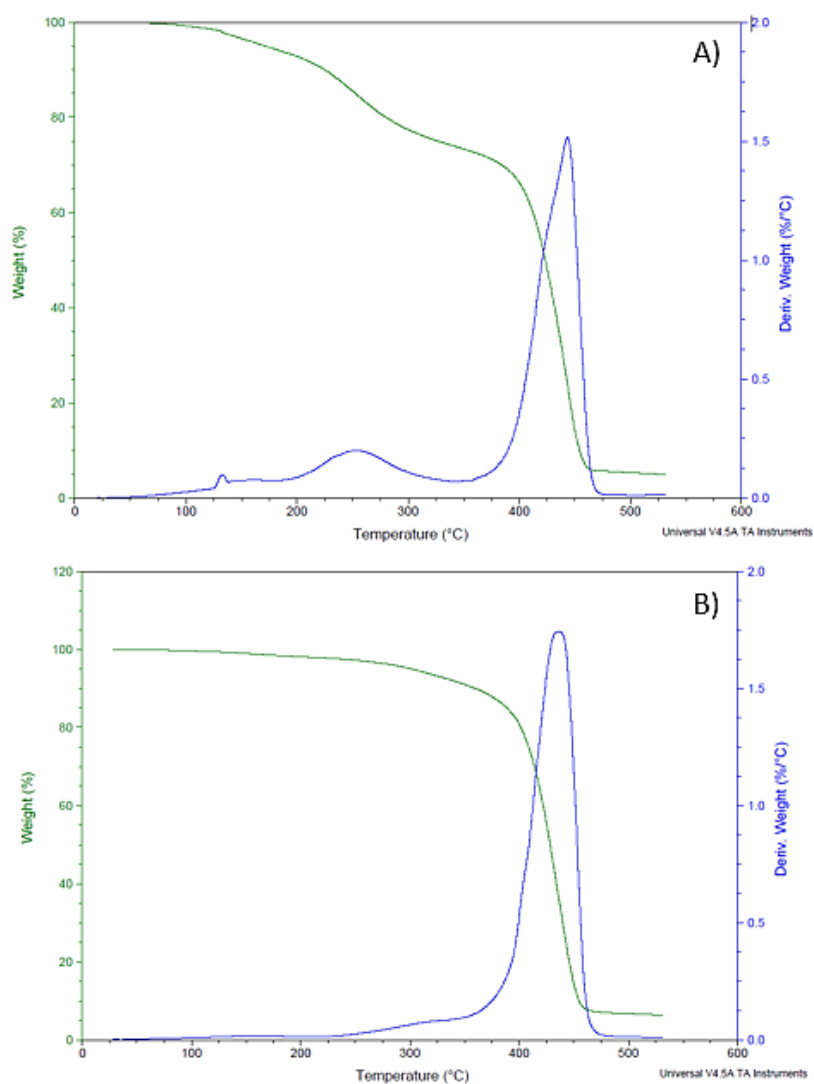


Figure IV 21 : Thermogrammes ATG des thermodurcissables à base de méthacrylate d'isosorbide curé à 90°C (A) et curé à 90°C puis post curé à 250°C (B).

Par la suite, l'influence de la température de post-cure et du milieu de formation du matériau sur sa température de transition vitreuse a été évaluée par DSC. Les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau IV 10. Les thermogrammes correspondants sont disponibles dans l'annexe IX.

Tableau IV 10 : Evolution de la T<sub>g</sub> (obtenues par DSC) des matériaux à base de MAI en fonction de leur protocole de formation.

Protocole	Sous air	Sous N <sub>2</sub>
90°C / 30 min	63°C	70°C
90°C / 30 min + 120°C / 2h	67°C	85°C
90°C / 30 min + 150°C / 2h	68°C	93°C
90°C / 30 min + 170°C / 2h	74°C	99°C
90°C / 30 min + 190°C / 2h	72°C	98°C
90°C / 30 min + 210°C / 2h	112°C	117°C
90°C / 30 min + 250°C / 2h	117°C	107°C

Tout comme pour les matériaux à base de mAI, l'augmentation de température de post-cure induit une augmentation de la température de transition vitreuse des matériaux à base de mMAI.

L'atmosphère inerte montre de nouveau un effet bénéfique sur les propriétés thermiques des matériaux. Comme proposé pour les matériaux à base de mAI, il est envisageable que la présence d'oxygène lors de la polymérisation radicalaire puisse donner lieu à des réactions secondaires, diminuant ainsi la vitesse de propagation des chaînes et, *in fine*, la taille des chaînes et donc la T<sub>g</sub> des polymères et du matériau final.

Etonnement, les T<sub>g</sub> maximales obtenues sont du même ordre de grandeur que celles observées lors de la formation de matériaux à base de mAI. Sachant que les T<sub>g</sub> des p(mMAI) peuvent atteindre 174 °C, des T<sub>g</sub> plus élevées des matériaux étaient donc attendues. L'apport du groupement méthyle devrait en effet avoir un impact plus marqué sur les propriétés thermiques et thermomécaniques du matériau. L'effet du groupement méthyle sur les propriétés thermomécaniques des matériaux (E'<sub>25°C</sub> et T<sub>α</sub>) sera étudié via des analyses par DMTA.

## 2. Reprise en eau des matériaux à base de mMAI

La reprise en eau des matériaux a été étudiée par DVS. Les résultats ont été compilés dans le tableau IV 11 ainsi que dans la figure IV 22.

Tableau IV 11 : Etude de la reprise en eau sur les matériaux thermodurcissables à base de méthacrylates d'isosorbide.

Atmosphère	Température de post-cure (°C)	Quantité maximum d'eau (% d'eau/ % d'échantillon)	Quantité d'eau restante après séchage (% d'eau/ % d'échantillon)
O <sub>2</sub>	150	5,1%	2,6%
	170	4,7%	2,2%
	210	0,8%	0,5%
N <sub>2</sub>	150	En cours	En cours
	170	5%	2%
	210	0,3%	0,2%

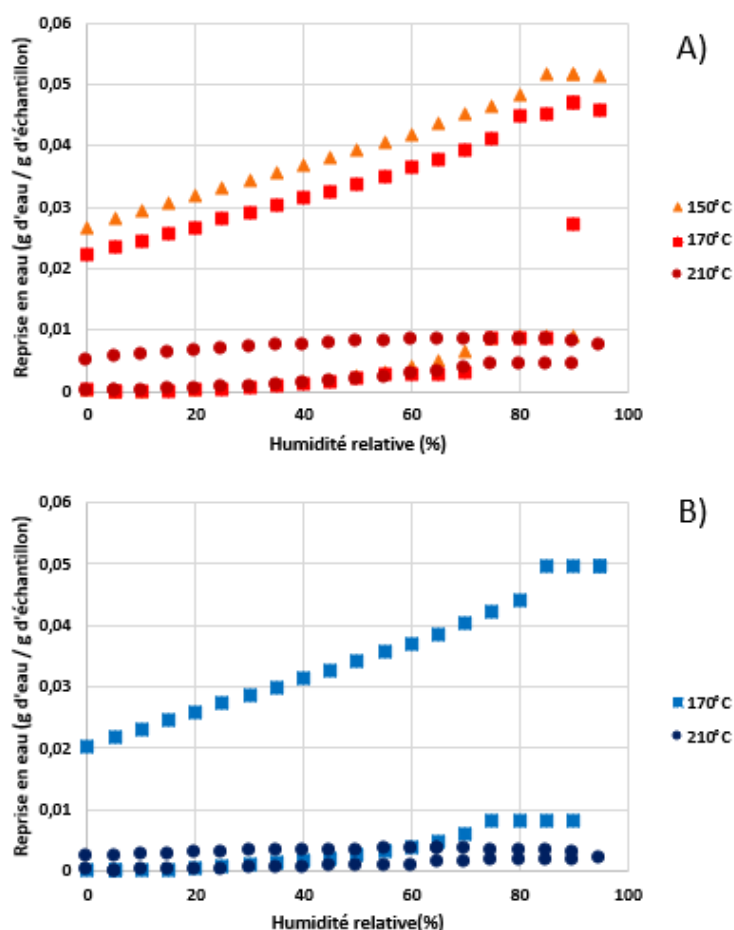


Figure IV 22 : Analyses DVS de thermodurcissables à base de mMAI fait sous air A) et sous N<sub>2</sub> B) et post-curé à différentes températures.

Cette étude met en avant la faible reprise en eau des matériaux à base de méthacrylate d'isosorbide (<6% peu importe les conditions de formation sur toute la gamme d'humidité étudiée) en comparaison à ceux à base d'acrylate d'isosorbide (15% minimum à 100% d'humidité). Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence du groupement méthyl qui

apporte de l'hydrophobie aux matériaux. Ce faible pourcentage de reprise en eau est très encourageant car comparable aux résines méthacrylates commerciales de type PMMA réticulées avec de l'éthylène glycol di méthacrylate.<sup>189</sup>

#### IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence la possibilité de former des matériaux thermodurcissables à partir de (méth)acrylate d'isosorbide. Deux voies de formation ont été envisagées : la réticulation de p(mAI) par ajout d'un agent réticulant ou l'utilisation du brut de la synthèse de monomère contenant déjà des traces de di-substitué servant d'agent réticulant.

La méthode indirecte conduit à la formation de matériaux rigides ayant des températures de transition vitreuse d'environ 115°C et un module de conservation à température ambiante de 4GPa. Ces matériaux ont donc des propriétés supérieures aux résines époxy commerciales telles que la DGEBA-IPD. L'avantage de cette méthode de formation est le contrôle du taux d'agents réticulants ajoutés et donc des propriétés thermiques et thermomécaniques du matériau formé. Il serait par ailleurs intéressant d'envisager le calcul du taux de réticulation de ces échantillons, notamment par étude du module élastique des matériaux à des températures proches de la  $T_g$ .<sup>190</sup>

La seconde voie a consisté à polymériser en masse les bruts réactionnels des mAI et mMAI, contenant une faible fraction de monomères divinyls. Les matériaux à base de mAI ont des propriétés qui varient en fonction du milieu et de la température dans lesquels ils sont formés. Ils possèdent des températures de transition vitreuse (entre 41°C et 117°C) et des modules de conservation à température ambiante élevés (entre 0,9 GPa et 2,6 GPa), comparables aux résines époxy commerciales. Les matériaux préparés à partir du mMAI ont eux aussi des  $T_g$  de même ordre de grandeur (entre 63 et 117°C). Cependant, contrairement aux matériaux à base de mAI, leur reprise en eau est nettement inférieure (6% contre 30%). Ces matériaux sont donc de meilleurs candidats pour d'éventuelles applications.



CHAPITRE V.  
FONCTIONNALISATION  
DE SURFACE  
D'ALUMINIUM ET DE  
VERRE A L'AIDE DE POLY  
(ACRYLATE  
D'ISOSORBIDE)

**CHAPITRE V. FONCTIONNALISATION DE SURFACE D'ALUMINIUM ET DE VERRE A L'AIDE DE POLY (ACRYLATE D'ISOSORBIDE) ..... 101**

<b>I.</b>	<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>103</b>
A.	STRUCTURES CHIMIQUES ET PROPRIETES DES SURFACES D'ALUMINIUM ET DE VERRE .....	103
1.	Caractéristiques.....	103
B.	LES CATECHOLS.....	105
<b>II.</b>	<b>IMMOBILISATION DU POLY (ACRYLATE D'ISOSORBIDE) SUR LES SURFACES .....</b>	<b>106</b>
A.	CARACTERISATION DES SURFACES NATIVES .....	108
B.	PREPARATION DES SURFACES .....	109
C.	ADSORPTION DIRECTE DU P(MAI) SUR UNE SURFACE D'ALUMINIUM .....	110
D.	GREFFAGE DU P(MAI)-DOPAMINE SUR LES SURFACES .....	112
<b>III.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>118</b>

# Chapitre V. Fonctionnalisation de surface de verre et d'aluminium à l'aide de poly (acrylate d'isosorbide)

Dans les précédents chapitres, les propriétés massiques et en solution du poly (acrylate d'isosorbide) ont été étudiées. Suivant leur composition et/ou leur longueur, ces derniers peuvent présenter un caractère hydrophobe ou hydrophile, voire les deux lorsqu'ils présentent une thermosensibilité de type LCST. Leur greffage sur des surfaces pourrait donc conférer à celles-ci les propriétés susmentionnées. L'objet de ce chapitre sera de faire la preuve de concept que ces polymères peuvent effectivement être greffés sur des surfaces et affecter leur mouillabilité.

Le choix des surfaces à fonctionnaliser s'est porté sur le verre et l'aluminium pour deux raisons principales. Premièrement, elles font partie des surfaces les plus employées en industrie (canettes, boîtes de conserves, bouteilles, plats ...). L'industrie de l'aluminium est en constante augmentation depuis les années 80 (60 millions tonnes produites dans le monde en 2019 dont 2 millions de tonnes en Europe).<sup>191</sup> Celle du verre produit quant à elle 35,8 millions de tonnes en Europe en 2017.<sup>192</sup> Deuxièmement, comme nous le verrons dans la partie bibliographique, ces surfaces permettent une post-fonctionnalisation relativement aisée en raison de leur composition chimique présentant des fonctions hydroxyles à leur surface après activation.

Afin de comprendre les mécanismes de greffage concernant les deux types de supports choisis, nous débuterons ce chapitre par une brève description de leurs structures chimiques et leurs propriétés.

## **I. Etude bibliographique**

### **A. Structures chimiques et propriétés des surfaces d'aluminium et de verre**

#### **1. Caractéristiques**

La surface des matériaux à base d'aluminium est naturellement oxydée par un phénomène de passivation. Elle est composée d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) amorphe et d'une épaisseur de quelques nanomètres (2-4nm). (Figure V 1A).<sup>193</sup>

Le verre, quant à lui, est principalement composé de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et présente naturellement à sa surface des fonctions hydroxyles libres. (Figure V 1B).<sup>194</sup>

Ces deux matériaux, de par la présence de fonctions hydroxyles à leur surface, vont avoir tendance à être recouverts d'une fine couche de contamination superficielle composée de résidus gras et de poussières.<sup>195</sup> Cette couche inhomogène va diminuer l'accessibilité de la surface et empêcher le greffage de molécules d'intérêts. Il est donc nécessaire de laver et d'activer les surfaces avant de les modifier.

Comme expliqué précédemment, le film d'oxyde présent à la surface des matériaux va jouer un rôle important lors du greffage. Afin d'accroître l'épaisseur de ce film pour augmenter la réactivité de la surface, il existe différentes méthodes physiques (plasma notamment<sup>196,197</sup>), électrochimique (oxydation anodique<sup>198</sup>) et chimiques (oxydation<sup>199</sup>). Dans cette partie nous ne nous intéresserons qu'aux méthodes d'oxydation chimiques en milieu acide.

Dans ce cadre, la littérature fait principalement état de l'emploi d'acide nitrique, de solutions piranha (mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée) ou d'un mélange méthanol-acide chlorhydrique pour l'oxydation des surfaces métalliques.<sup>200</sup>

Ces traitements vont permettre la formation de sites actifs à la surface des matériaux: sur le verre des silanols et des siloxanes<sup>201</sup> et sur l'aluminium des hydroxyles et des oxydes<sup>202</sup> (Figure V 1C).

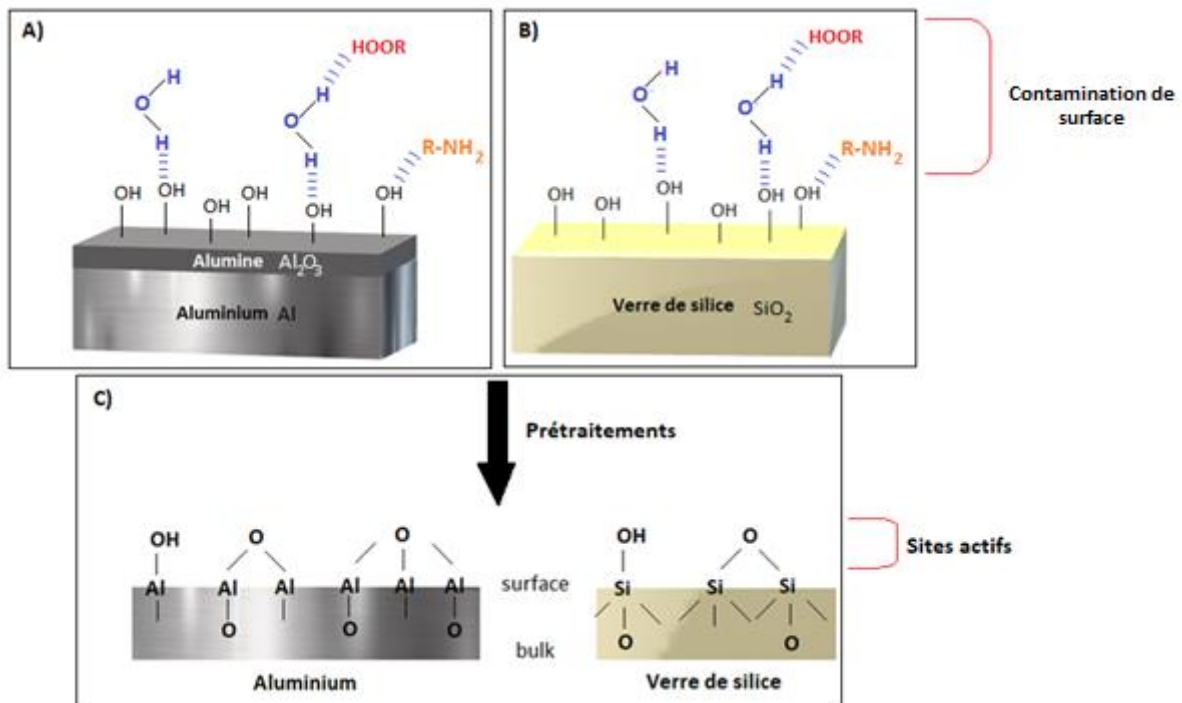


Figure V 1: Structure schématique de la surface d'aluminium et de verre avant (aluminium A) et verre B) et après prétraitement C).

Ces sites actifs vont permettre la modification de la surface, notamment par des polymères dans l'objectif de lui conférer ou améliorer diverses propriétés (anti-rayure, antibuée, antibactérien ...). La qualité du greffage entre le polymère et la surface va jouer un rôle très important sur les propriétés finales de ces matériaux. Afin de renforcer ce greffage, il est possible d'utiliser des ancres chimiques jouant le rôle d'interface surface-polymère. Dans le cadre de cette thèse, ce sont des ancres catéchols, dont les caractéristiques sont rappelées ci-après, qui ont été utilisées.

## B. Les catéchols

Les catéchols sont des motifs que l'on retrouve dans certaines molécules naturelles comme les protéines adhésives sécrétées par les moules (*Mussel Adhesive Protein* MAP).<sup>203,204</sup> Ces MAP sont primordiales pour l'adhésion efficace du mollusque sur les surfaces telles que les rochers ou les coques de bateaux (Figure V 2).

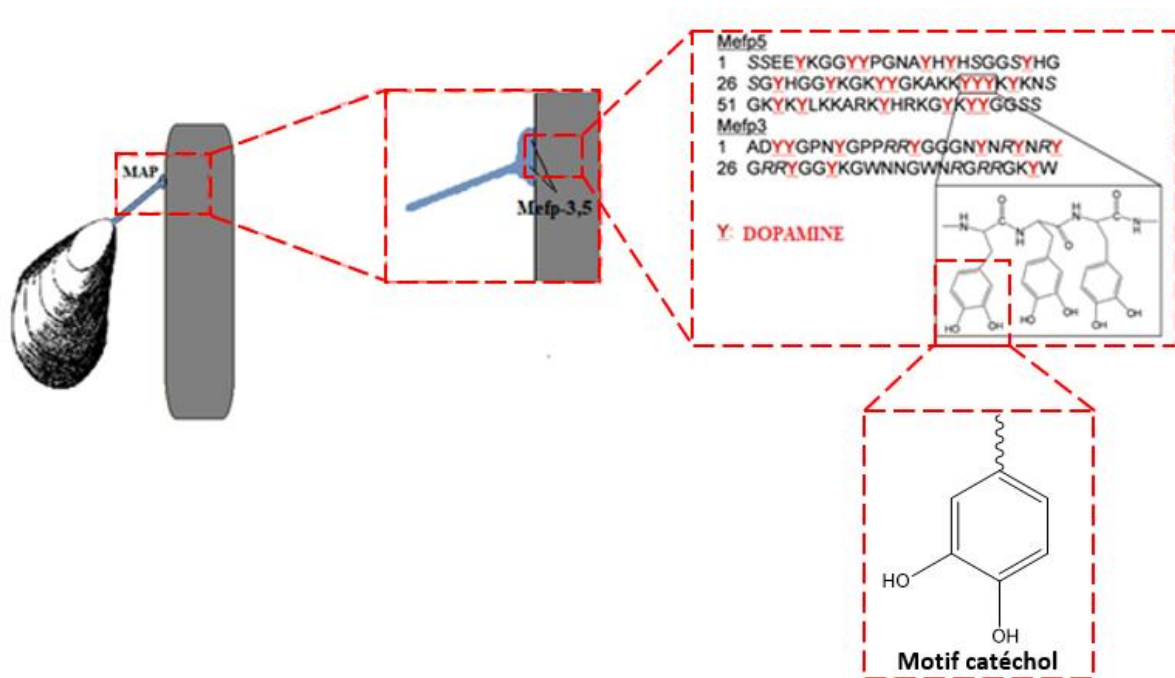


Figure V 2 : Mécanisme d'adhésion des moules grâce aux motifs catéchols.

Ces excellentes propriétés d'adhésion ont d'ailleurs été utilisées à de nombreuses reprises pour fonctionnaliser des surfaces telles que le verre<sup>205</sup>, les surfaces métalliques<sup>206</sup>, les céramiques<sup>207</sup> et même certains polymères.<sup>208</sup>

Afin de greffer les ancres chimiques sur la surface, une simple immersion de la surface dans une solution contenant les catéchols et un solvant protique (souvent l'eau, parfois le méthanol), à température ambiante, suffit.<sup>206</sup>

Les mécanismes de fixation des catéchols vont dépendre des surfaces considérées. Les liaisons formées pourront être de nature non-covalente (liaisons hydrogènes (Figure V 3A)), ou covalente comme dans le cas de liaisons de coordination entre les oxygènes du catéchol et un élément possédant une lacune présence en surface (typiquement un métal comme l'Al) (Figure V 3B).<sup>209</sup>

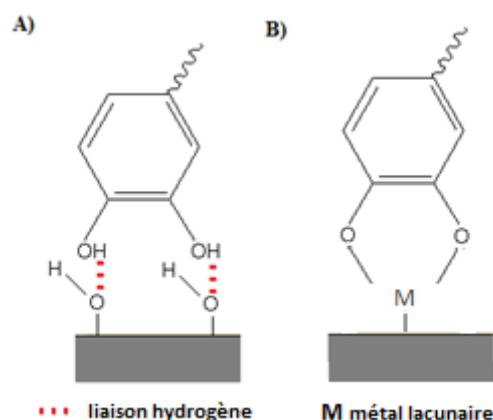


Figure V 3 : Mécanismes d'adhésions possibles des catéchols A) non-covalent, B) covalent.

Les catéchols vont donc interagir avec le verre de façon non-covalente en formant des liaisons hydrogènes avec les oxygènes présents à la surface,<sup>210</sup> tandis les surfaces d'aluminium vont réagir *via* les deux mécanismes conjointement.<sup>211,212</sup>

## II. Immobilisation du poly (acrylate d'isosorbide) sur les surfaces

Dans cette partie, nous étudierons l'immobilisation du poly (acrylate d'isosorbide) sur des surfaces de verre et d'aluminium avec et sans ancres chimiques.

Parmi les dérivés catéchols disponibles, nous avons choisi d'utiliser la dopamine. (Figure V 4). En effet cette molécule, outre ses propriétés d'ancrage excellentes, permet de nombreuses réactions chimiques grâce à sa fonction amine primaire. Cette dernière a notamment été utilisée pour développer un agent de transfert RAFT (DOPA-CTA) intégrant un motif catéchol, qui a été exploité ensuite pour concevoir, à partir du mélange de monomères *exo/endo* (66/33) par polymérisation RAFT, des polymères linéaires de poly (acrylate d'isosorbide) (p(mAI)-DOPA) comportant ce dernier à l'une de leurs extrémités. Ces polymères fonctionnalisés ont été ultérieurement greffés sur des surfaces d'intérêt par la technique « grafting-to » (Figure V 4).<sup>206</sup>

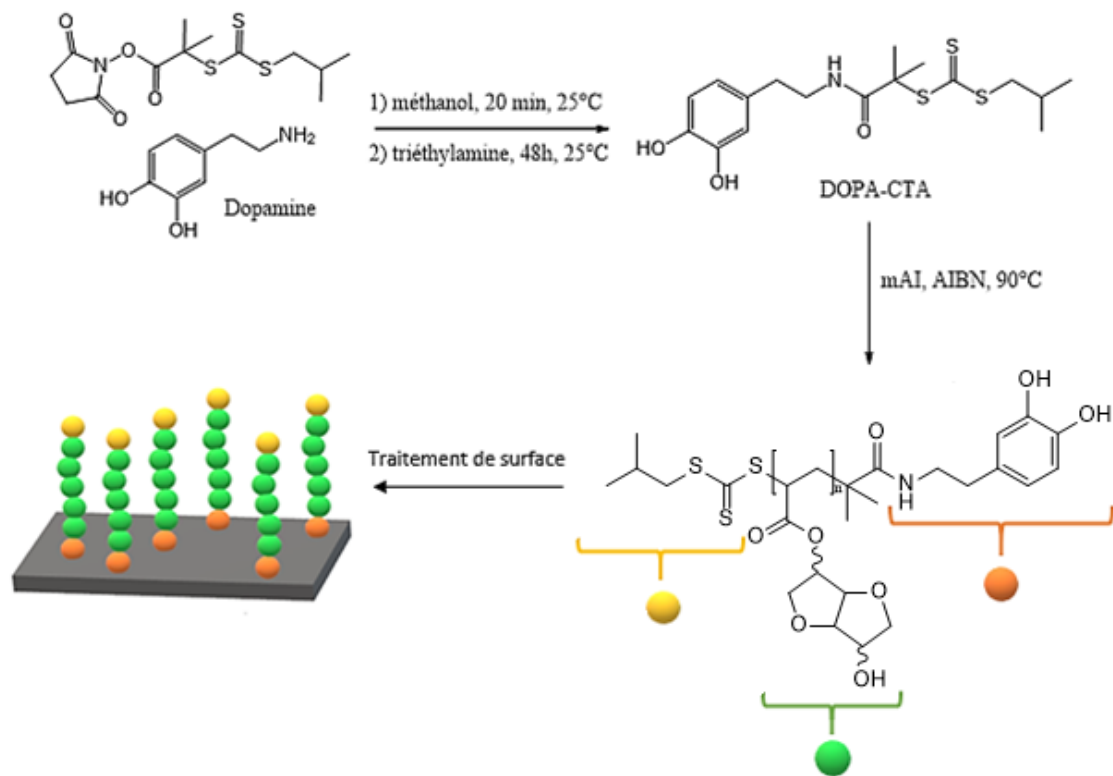


Figure V 4 : Principe de fonctionnalisation de surface par utilisation de p(mAI) possédant une extrémité de chaîne avec un motif catéchol.

### A. Caractérisation des surfaces natives

Afin d'éliminer la couche de pollution décrite précédemment, toutes les surfaces employées dans ce chapitre ont été préalablement rincées à l'eau distillée, à l'acétone puis séchées.

Par la suite, les surfaces que nous appellerons « natives » (c'est-à-dire n'ayant pas subi de traitement oxydatif ou de greffage) ont été caractérisées par FTIR ainsi que par étude d'angle de contact (Figure V 5).

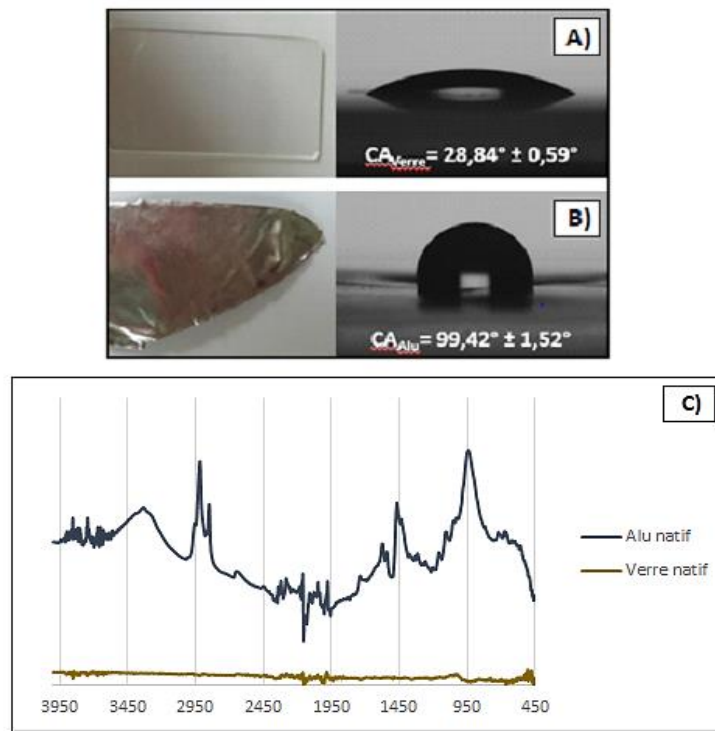


Figure V 5 : Caractérisation des surfaces natives : Mouillabilité des surfaces natives de verre A), d'aluminium B) et Analyse FTIR des surfaces.

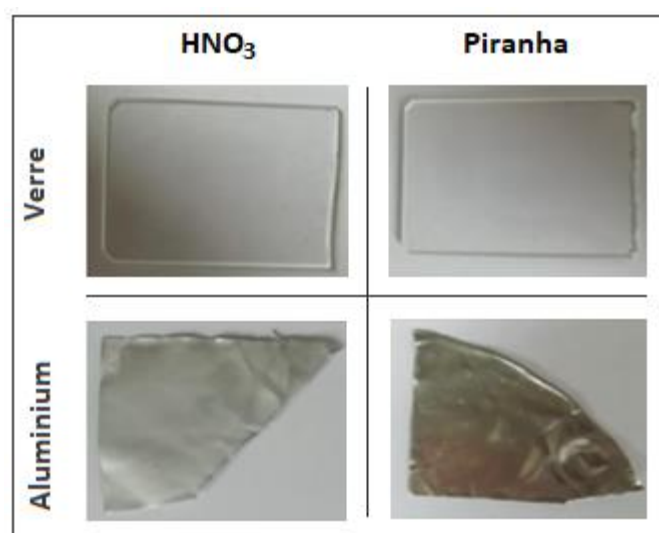
Les valeurs de mouillabilité des surfaces, similaires à celles obtenues dans la littérature<sup>213,214</sup>, seront considérées comme références pour la suite de ce chapitre.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de la surface d'aluminium montre une bande de vibration entre  $3600 \text{ cm}^{-1}$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des fonctions hydroxyles présentes à la surface. Cette technique de caractérisation a montré ses limites sur les surfaces de verre puisque la surface est trop rigide pour obtenir un bon contact avec le diamant de l'appareil entraînant souvent une rupture de la surface avant de pouvoir observer un spectre de façon satisfaisante.



## B. Préparation des surfaces

L'étape d'oxydation de la surface est cruciale pour la bonne adsorption des polymères. Parmi les méthodes présentées précédemment, nous avons choisi les méthodes d'oxydation chimiques employant une solution piranha (1:3 v/v) ou l'acide nitrique 30% (Figure V 6), le mélange méthanol-acide chlorhydrique étant trop agressifs pour les surfaces d'aluminium (dégradation).



*Figure V 6 : Surfaces de verre et d'aluminium après traitement à l'acide nitrique 30% (HNO<sub>3</sub>) et à la solution piranha (1:3 v/v).*

Nous pouvons constater l'apparition d'une couche blanche mate intense sur la surface d'aluminium traitée à la solution piranha et plus légère sur celle lavée à l'acide nitrique ce qui laisse supposer que le traitement à la solution piranha est plus agressif que celui à base d'acide nitrique.

Afin de vérifier la présence de fonctions hydroxyles à la surface des matériaux, les échantillons ont par la suite été analysés par spectroscopie FTIR. Les résultats obtenus ont été compilés dans la figure V 7.

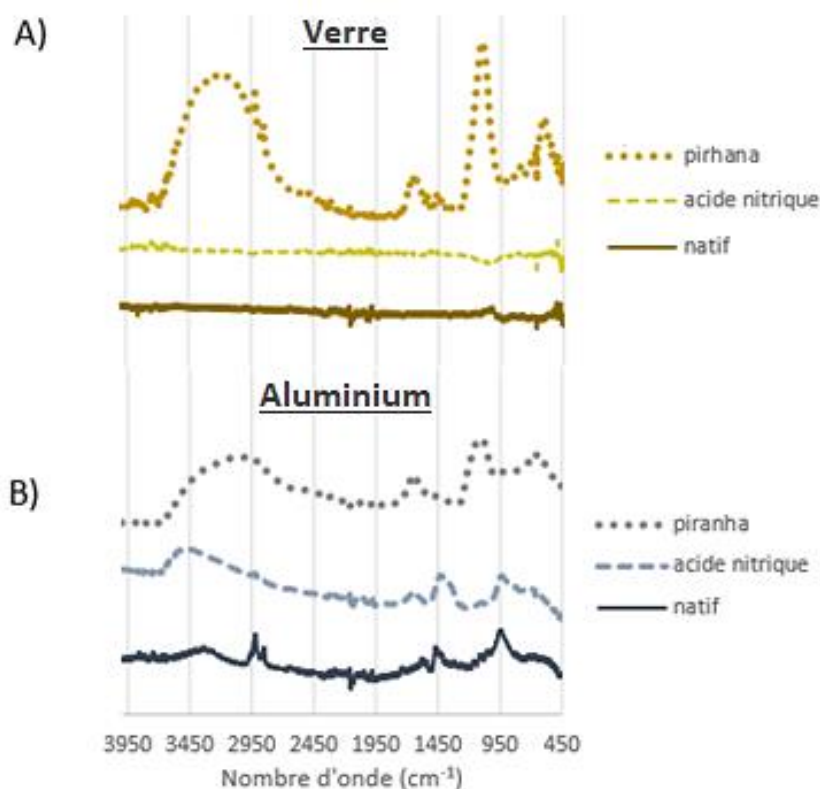


Figure V 7 : Analyse FTIR des surfaces de verre (A) et d'aluminium (B) natives (trait plein), après traitement à l'acide nitrique (pointillés) et à la solution piranha (points).

Sur les analyses FTIR des surfaces d'aluminium traitées, nous observons une large bande de vibration entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  et  $2450\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de la présence de fonctions hydroxyles. Concernant les surfaces de verre, bien que l'analyse FTIR ne soit pas la plus adaptée, la présence d'une forte bande large entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  et  $2450\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de la surface traitée par la solution piranha confirme bien la présence de fonctions hydroxyles sur cette dernière.

### C. Adsorption directe du p(mAI) sur une surface d'aluminium

Dans cette partie, nous avons cherché à savoir si la présence de fonctions alcools sur les chaînes p(mAI) était suffisante pour créer des interactions avec les surfaces oxydées, et ainsi de les immobiliser directement sur ces dernières.

Dans le cadre de cette étude, nous avons testé l'adsorption d'un p(mAI)<sub>99</sub> ( $\bar{M}_n=1,3$ ) préparé par polymérisation RAFT en utilisant le protocole décrit dans le chapitre III.

Pratiquement, cela a consisté à immerger un échantillon d'aluminium, préalablement traité par l'acide nitrique 30%, dans une solution aqueuse de p(mAI) (0,5 mmol/L) pendant une nuit puis à le rincer à l'eau distillée afin d'enlever le polymère non greffé. L'immobilisation du polymère a été suivie par FTIR (Figure V 8)

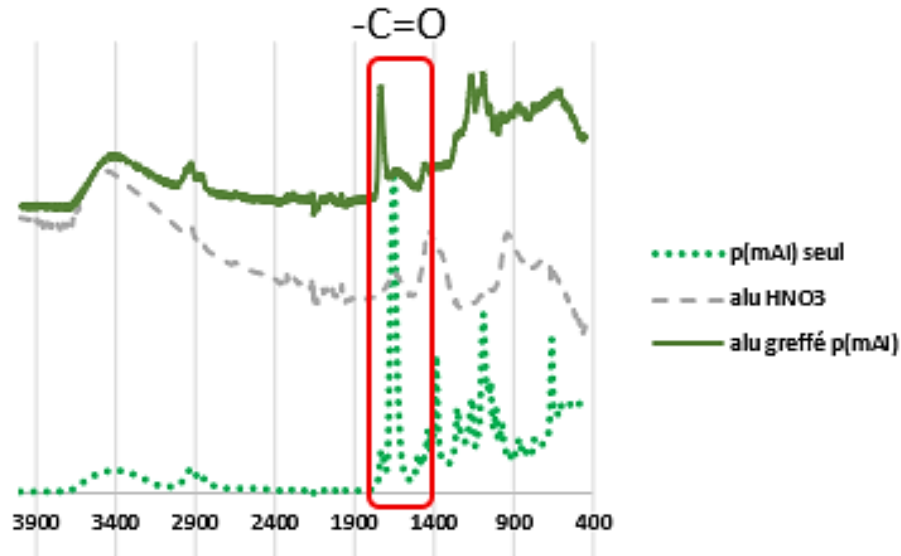


Figure V 8 : Analyses FTIR du p(mAI) seul (points verts), de la surface d'aluminium après traitement à l'acide nitrique (tirets gris) et de la surface après greffage (ligne kaki).

En effet, nous observons sur le spectre FTIR de la surface d'aluminium greffée l'apparition d'une bande à  $1737\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la bande caractéristique de la liaison C=O de l'ester présent sur le p(mAI). Il est intéressant de noter le shift de cette bande caractéristique par rapport au polymère seul, pouvant s'expliquer par la formation de liaisons hydrogènes entre l'oxygène du polymère et les fonctions hydroxyles de la surface.<sup>215</sup> Ceci laisse donc penser que les chaînes macromoléculaires seraient couchées sur la surface.

Des analyses de mouillabilité ont été ensuite effectuées en différents points de la surface pour confirmer le greffage des polymères (Figure V 9).

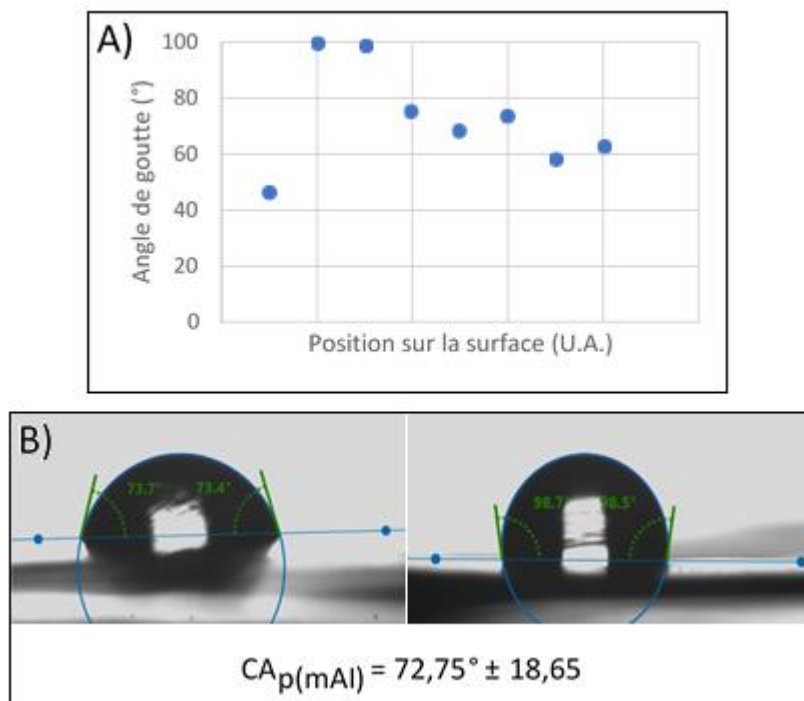


Figure V 9 : Etude de la mouillabilité de l'aluminium greffé p(mAI). (A) Valeurs d'angle de contact en fonction de la position sur la surface ; (B) image d'une goutte d'eau à deux endroits sur la surface.

La mouillabilité moyenne de la surface greffée est de  $73^\circ$ , ce qui est inférieure à celle de la surface native ( $99^\circ$ ) et montre donc la possibilité de moduler les propriétés de la surface *via* d'adsorption directe du p(mAI). Cette diminution de l'angle de goutte peut s'expliquer par la présence de nombreuses fonctions alcools sur les polymères immobilisés sur la surface d'aluminium, augmentant ainsi son hydrophilie. Cependant, il a été constaté une inhomogénéité de la mouillabilité à la surface (écart-type de  $\pm 18,65^\circ$ ) ce qui indique une inhomogénéité du greffage. Cette dernière peut notamment s'expliquer par la difficulté d'accessibilité à la surface des fonctions hydroxyles en position latérale du polymère (cf. chapitre III).

#### D. Greffage du p(mAI)-dopamine sur les surfaces

Afin d'obtenir des chaînes de p(mAI) terminées par un motif catéchol, le mono acrylate d'isosorbide (*endo/exo*) a été polymérisé avec l'agent de transfert DOPA-CTA (Figure V 10).

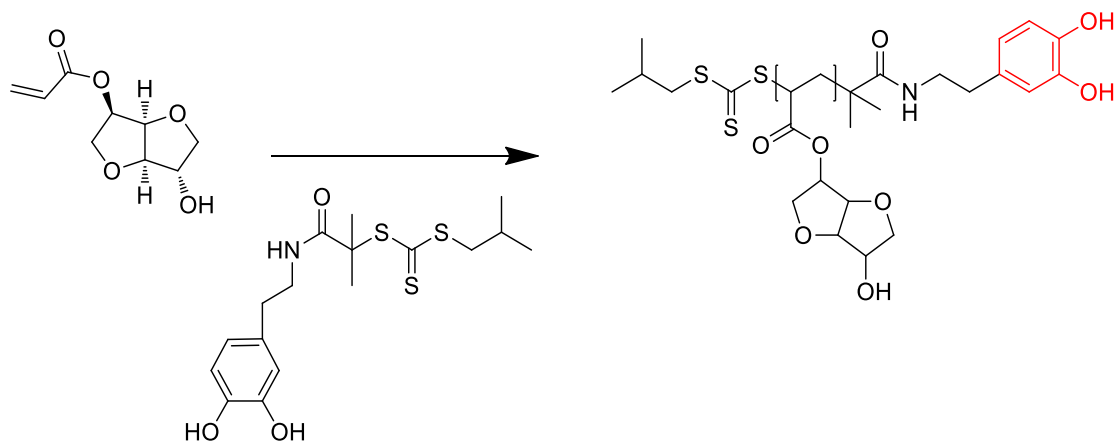
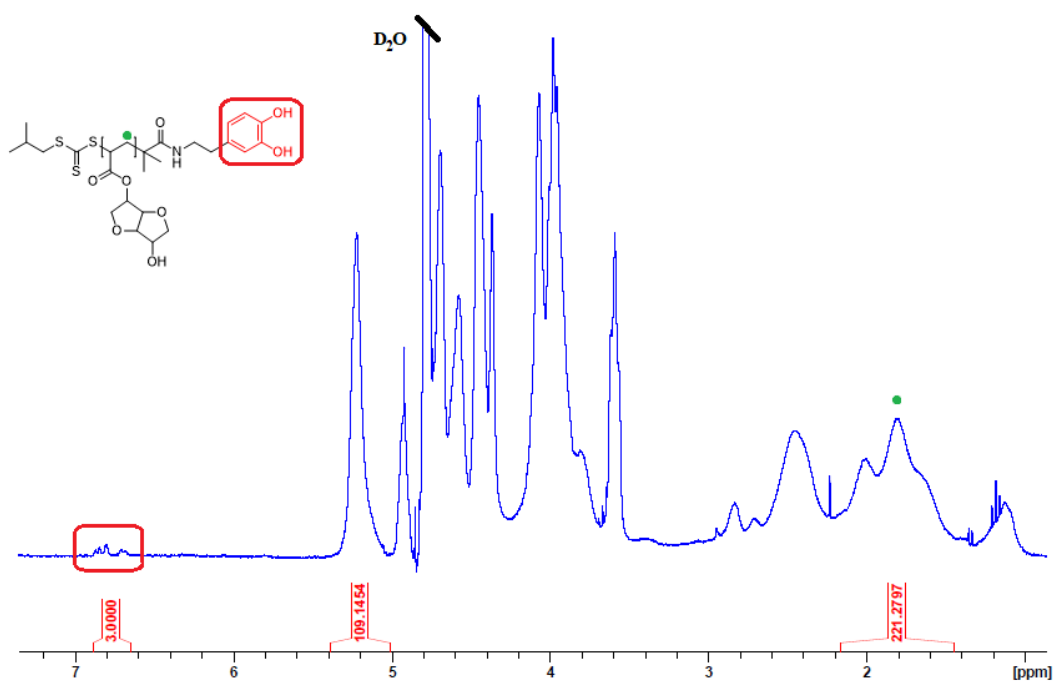


Figure V 10 : Polymérisation de p(mAI)-dopa.

Le polymère p(mAI)-dopamine a été analysé par RMN (Figure V 11) ce qui a permis de déterminer un DPn de 110 en se basant sur les intégrales des protons du motif catéchol localisés à l'une des extrémités des chaînes.



$$DPn = \frac{I_{pol}/n_{pol}}{I_{CTA}/n_{CTA}} = \frac{221/2}{3/3} = 110$$

Figure V 11 : Spectre RMN du proton du p(mAI)-dopamine dans le D2O à 25°C.

Les surfaces prétraitées ont ensuite été immergées dans une solution aqueuse de p(mAI)-dopa (0,5 mmol/L) pendant une nuit, rincées à l'eau afin d'enlever le polymère non greffé puis analysées par spectroscopie FTIR (Figure V 12).

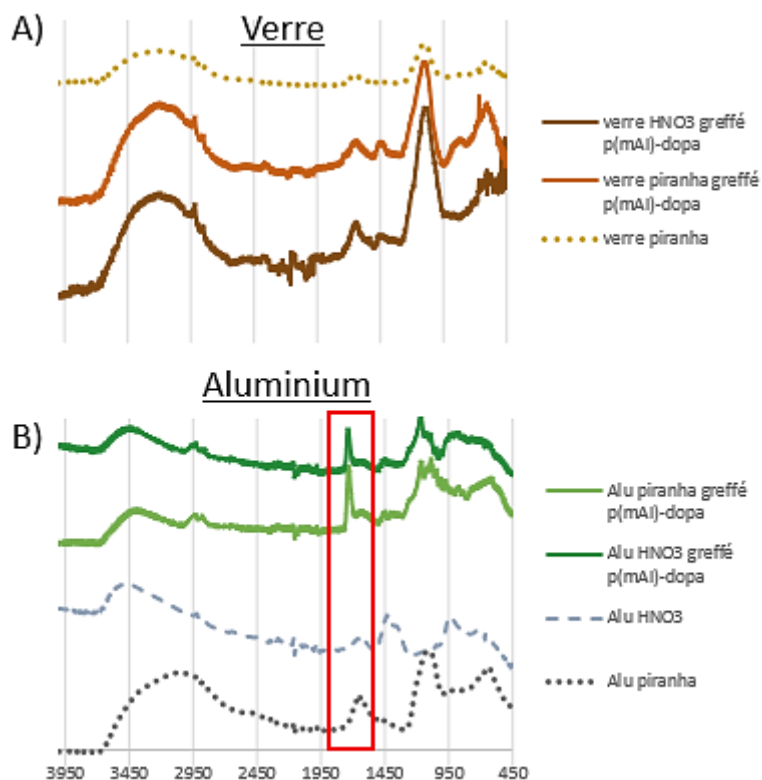


Figure V 12 : Spectres FTIR des surfaces de verre (A) et d'aluminium (B) avant et après greffage.

Ces analyses de surface mettent en évidence la présence de p(mAI) sur les surfaces d'aluminium greffées, peu importe la méthode de lavage employée (bande C=O à  $1738\text{ cm}^{-1}$ ) tandis qu'aucune différence entre les spectres des surfaces de verre avant et après greffage n'est visible, indiquant l'absence de polymères à la surface.

Afin de confirmer ou non l'efficacité du greffage sur les surfaces d'aluminium, la mouillabilité de ces dernières a été évaluée en mesurant leur angle de contact. Les résultats obtenus ont été compilés dans la figure V 13.

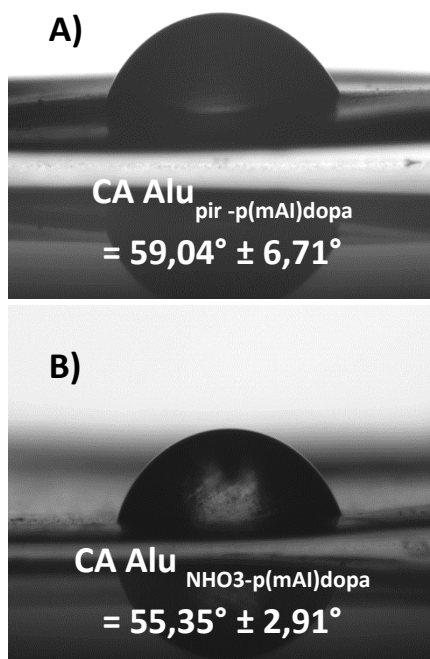


Figure V 13 : Photographie d'angle de goutte sur les surfaces d'aluminium greffée (A) surface prétraitée à la solution piranha puis greffée, B) surface prétraitée à l'acide nitrique puis greffée.

Quel que soit le prétraitement subi (Piranha ou  $\text{HNO}_3$ ), le greffage de p(mAl) diminue l'angle de contact de la surface par rapport à une surface native ( $57^\circ$  en moyenne pour une surface greffée contre  $99^\circ$  pour une surface native). Comme précédemment, cela s'explique par l'augmentation de l'hydrophilie des surfaces apportée par les fonctions alcools présentes sur le polymère. Ces résultats, mettent également en évidence une homogénéité du greffage sur la surface d'aluminium prétraitée à l'acide nitrique (écart-type de  $\pm 2,9^\circ$ ) contrairement à l'adsorption directe du polymère sans motif catéchol (écart-type de  $\pm 18,65^\circ$ ).

Dans une seconde phase, nous avons testé l'opportunité de post-fonctionnaliser le p(mAl) immobilisé à la surface de l'aluminium, et donc de modifier sa mouillabilité. Dans ce contexte, nous avons choisi de faire réagir les fonctions alcools des entités isosorbide du polymère pré-immobilisé avec de l'anhydride trifluoroacétique (Figure V 14) afin d'induire une modification importante de la mouillabilité liée à l'incorporation de motifs trifluorométhyles très hydrophobes.

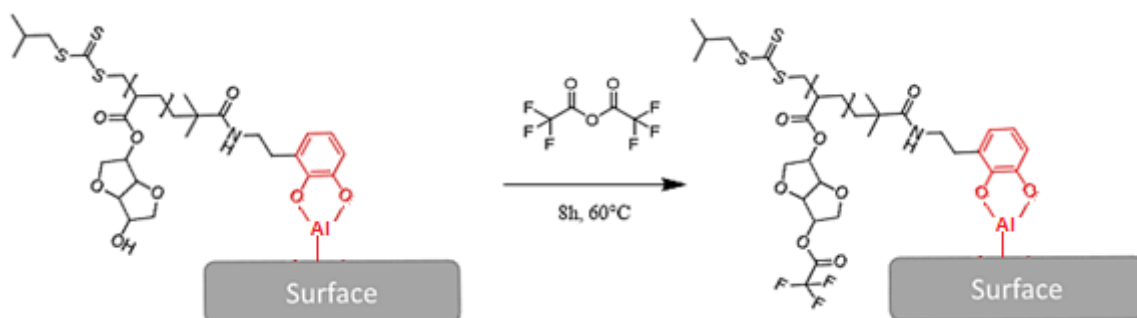


Figure V 14 : Post-fonctionnalisation du p(mAl) par l'anhydride trifluoroacétique.

Les surfaces préalablement greffées par le p(mAl)-dopa ont été immergées dans une solution d'anhydride trifluoroacétique et chauffées, puis successivement rincées avec de l'eau distillée et de l'acétone, avant d'être séchées puis analysées par spectroscopie FTIR. La mouillabilité de la surface ainsi traitée a également été mesurée. Les résultats ont été compilés dans la figure V 15.

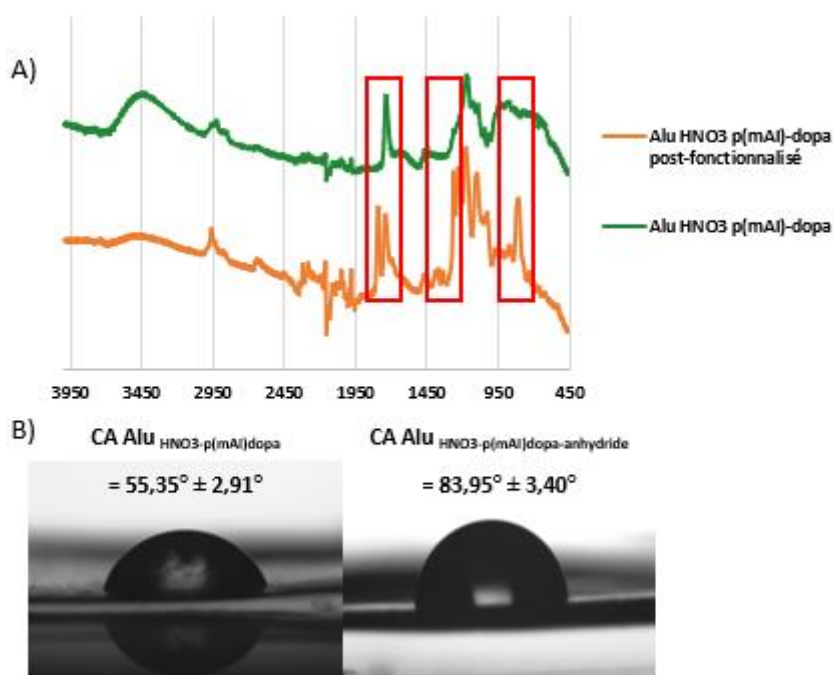


Figure V 15 : Analyse de surface de l'aluminium greffé p(mAl) et post-fonctionnalisé avec l'anhydride trifluoroacétique (A) par spectroscopie FTIR, B) par mesure d'angle de contact.

La transformation chimique des fonctions OH des isosorbides en OCOF<sub>3</sub> se matérialise sur le spectre IR par une diminution significative de la bande vibration des fonctions OH centrée sur 3450 cm<sup>-1</sup> avec en parallèle l'apparition de nouvelles vibrations caractéristiques des groupements OCOF<sub>3</sub> (bande à 1780 cm<sup>-1</sup>) et des CF<sub>3</sub> entre 1400 et 1000 cm<sup>-1</sup>.<sup>216</sup>



Par ailleurs, une augmentation de l'angle de contact d'une valeur d'environ  $30^\circ$  entre la surface greffée p(mAI)-dopa ( $55^\circ$ ) et la surface greffée p(mAI-CF<sub>3</sub>)-dopa ( $84^\circ$ ) est observée, démontrant ainsi la possibilité de moduler la mouillabilité des surfaces via la post-fonctionnalisation de p(mAI) préalablement immobilisés.

### **III. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons obtenu la preuve de concept que des polymères d'isosorbides (p(mAI)) linéaires pouvaient être immobilisés sur des surfaces d'aluminium offrant ainsi l'opportunité d'augmenter leur mouillabilité. L'emploi du motif catéchol comme ancre chimique permet une amélioration de l'homogénéité du greffage. Néanmoins son rôle en tant qu'unité d'ancrage reste à démontrer. Des analyses par AFM et XPS seront également réalisées afin de caractériser la rugosité des surfaces, l'épaisseur des films et leur composition. A contrario, nous n'avons pas mis en évidence le greffage sur des surfaces de verre des polymères.

En outre, nous avons également apporté la preuve de concept que les films à base de p(mAI) pouvaient être post-fonctionnalisés grâce à la présence des fonctions alcools des motifs isosorbide. En particulier, il a été montré que l'intégration de motifs  $CF_3$  se traduisait par une diminution importante de la mouillabilité de surfaces d'aluminium. Outre l'estérification des films par l'anhydride trifluoroacétique, il est aussi possible d'envisager leur post-fonctionnalisation par des molécules d'intérêt de type antifongique ou antibactérien, par exemple.

Enfin, des études seront menées prochainement sur le greffage de p(mAI)-dopa thermo répondants sur des surfaces d'aluminium afin d'en contrôler la mouillabilité sur demande en exploitant le changement de leur caractère hydrophilie/hydrophobe au-dessus de leur température de transition de phase.

# CONCLUSION GENERALE

## Conclusion générale

Cette thèse avait pour principal objectif de développer de nouveaux polymères biosourcés à base d'isosorbide par voie radicalaire et d'étudier leurs propriétés physicochimiques dans l'eau ou thermomécaniques en masse afin d'envisager leur exploitation dans différents domaines d'intérêt de l'entreprise Roquette.

Dans ce cadre, l'optimisation de la synthèse des monoacrylate et monométhacrylate d'isosorbide a été, dans un premier temps, étudiée afin de favoriser la formation des dérivés monovinylés au détriment des monomères disubstitués. A l'issue de cette étude, les monomères ciblés ont été obtenus sous la forme de deux isomères *endo* et *exo* accompagnés d'un faible pourcentage de molécules di-substituées (<4%). Néanmoins, après purification, de faibles rendements en mono(méth)acrylates d'isosorbide ont été obtenus (<20%), l'amélioration de cette étape limitante est encore en cours d'investigation.

Par la suite, leur polymérisabilité par voie radicalaire classique a été étudiée. Les études cinétiques mises en œuvre et l'application de la loi de Mayo ont permis de mettre en exergue l'existence prédominante de réactions de transfert au monomère et au solvant dans le cas, respectivement, de l'acrylate et du méthacrylate d'isosorbide.

Les caractérisations physico-chimiques, et notamment thermiques, des polymères finaux ont témoigné de l'influence de la taille de la chaîne des polymères sur leur température de transition vitreuse, avec une augmentation anticipée de cette dernière avec le  $DP_n$ . Cependant, dans le cas des polymères à base de m(M)AI, cette influence s'est avérée très marquée du fait de la formation de liaisons hydrogènes inter-chaînes entre les fonctions alcools des motifs isosorbide. Ainsi, une large gamme de  $T_g$  (de 20 °C à 174 °C) est accessible grâce à ces polymères.

Par la suite, le comportement en milieu aqueux des polymères à base de mAI a été investigué, ceux à base de mMAI étant insolubles dans l'eau. Lors de cette étude, la différence de solubilité des isomères *endo* et *exo* a été démontrée. En effet, les p(mAI) *exo* se sont montrés insolubles dans l'eau à l'inverse des p(mAI) *endo*. Lorsque ces deux isomères sont copolymérisés, les copolymères obtenus ont une solubilité dans l'eau dépendante de leur taille, leur concentration ainsi que de la température du milieu. Pour les polymères ayant un  $DP_n$  supérieur à 15 (3000 g/mol), un comportement classique a été observé avec une augmentation de leur solubilité avec une diminution de la concentration, de la taille de la chaîne et une

augmentation de la température. A l'inverse, les polymères ayant un DP<sub>n</sub> compris entre 8 et 13 ont montré un comportement typique de polymères à LCST, avec des températures de point de trouble proches de la température du corps humain.

Suite aux études fondamentales précédentes, différents développements ont été envisagés. Le premier a consisté à exploiter l'hydrosolubilité des p(mAI) dans le but de générer des structures polymères amphiphiles susceptibles de s'autoassembler en milieu aqueux. A titre de preuve de concept, un oligomère amphiphile a été préparé par polymérisation RAFT du p(mAI) en présence d'un agent de transfert doté d'un motif alkyle (C12) hydrophobe et son autoassemblage dans l'eau a été étudié par différentes techniques (Test visuel au Rouge du Nil, DLS). Celles-ci ont permis de confirmer la présence de zones hydrophobes dans l'eau et l'obtention d'agrégats. Ainsi, ces systèmes macromoléculaires amphiphiles peuvent présenter un intérêt dans le domaine biomédical pour l'encapsulation de principes actifs.

Le deuxième développement envisagé a concerné les matériaux thermodurcissables qui ont été préparés selon deux voies. La première a consisté à réticuler les p(mAI) préalablement formés par un agent réticulant biosourcé. Quant à la seconde, elle a reposé sur l'exploitation, en tant qu'agents de réticulation, des di(méth)acrylate d'isosorbide obtenus en faible proportion lors de la synthèse des monomères afin d'élaborer en « one pot » et en masse les matériaux réticulés. Ces méthodes ont conduit à la formation de matériaux ayant des propriétés thermiques et thermomécaniques équivalentes à celles des résines époxy commerciales, démontrant ainsi le fort potentiel de ces polymères en tant que substituants des matériaux pétrosourcés utilisés actuellement.

Enfin, la preuve de concept concernant le greffage de polymères p(mAI) sur des surfaces d'aluminium a été apportée. En particulier, l'utilisation de p(mAI) porteurs d'un motif catéchol à l'une des extrémités des chaînes a conduit à une augmentation homogène de la mouillabilité des surfaces d'aluminium. Par ailleurs, la post-fonctionnalisation par estérification des fonctions alcools des polymères immobilisés sur les surfaces d'aluminium, à l'aide de l'anhydride trifluoroacétique, a été conduit à *contrario* à leur hydrophobisation.

De ses travaux découlent plusieurs perspectives. La première concerne l'optimisation de la synthèse de mAI dans le but d'obtenir majoritairement l'isomère *endo* permettant la l'élaboration des polymères hydrosolubles, en diminuant notamment la quantité d'acide sulfurique. Sur un plan fondamental, il serait également intéressant d'étudier les cinétiques de polymérisation radicalaire des deux isomères séparément.

Après avoir fait la preuve de concept sur la possibilité de générer des systèmes autoassemblés à partir d'un oligomère amphiphile à base de p(mAI) porteur d'une chaîne alkyle hydrophobe, l'autoassemblage de copolymères à blocs amphiphiles 100% biosourcés composés d'un bloc mAI *endo* (hydrophile) et d'un bloc mAI *exo* (hydrophobe) sera étudié, ainsi que la possibilité de contrôler l'amphiphilie de ses systèmes en tirant partie du caractère thermosensible des p(mAI).

Concernant les matériaux, une étude sur l'influence du  $DP_n$  des chaînes polymères sur les matériaux à base de p(mAI) réticulés serait à envisager, nous avons vu en effet que la taille des chaînes avait un impact sur leur  $T_g$ , leur même comportement devrait être observé pour les matériaux. Par la suite, cette voie de formation de thermodurcissables pourrait être appliquée aux p(mMAI). Il serait également intéressant d'étudier la formation en une étape de matériaux par UV, permettant ainsi de réduire le brunissement des matériaux lié aux fortes températures appliquées.

Au sujet de l'immobilisation de polymères à la surface d'aluminium, des analyses par XPS, AFM et ATG seront réalisées afin d'en étudier la composition et la topologie. Ce type de surface pourrait par la suite être post-fonctionnalisé avec des molécules d'intérêt, ayant par exemple des propriétés antibactériennes ou antifongiques.

Enfin, les études précédentes seront complétées par l'étude de la biocompatibilité et la biodégradabilité des p(m(M)AI afin de cibler au mieux leurs domaines d'application.

RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

1. Bozell, J. J. & Petersen, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chem.* **12**, 539–554 (2010).
2. Stoss, P. & Hemmer, R. 1,4:3,6-Dianhydrohexitols. in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* (ed. Horton, D.) vol. 49 93–173 (Academic Press, 1991).
3. Hockett, R. C., Fletcher, H. G., Sheffield, E. L. & Goepf, R. M. Hexitol Anhydrides.1 The Structure of Isosorbide, a Crystalline Dianhydrosorbitol2. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 927–930 (1946).
4. Roquette launches ‘world’s largest’ isosorbide production unit. *Additives for Polymers* **2015**, 8–9 (2015).
5. Roquette. Isosorbide biosourcé : Roquette leader mondial - Hausse de capacité. . <http://www.roquette.fr/2010-actualites-alimentation-animale-humaine-sante/isosorbide-biosource-roquette-leader-mondial-hausse-de-capacite/>. (2010).
6. Marcus Rose & Regina Palkovits. Isosorbide as a Renewable Platform chemical for Versatile Applications—Quo Vadis? *ChemSusChem* **5**, 167–176 (2012).
7. Brinegar, W. C. *et al.* Continuous process for the production of anhydrosugar alcohols. (2000).
8. Howard, S. J. & Sanborn, A. J. Microwave assisted synthesis of dehydrated sugar derivatives hydroxymethylfurfural, levulinic acid, anhydrosugar alcohols, and ethers thereof. (2012).
9. Defaye, J. & Pedersen, C. Procède de préparation d’anhydrides d’hexitols, d’hexonolactones, d’hexoses et d’hexosides. (1989).
10. Duclos, A., Fayet, C. & Gelas, J. A Simple Conversion of Polyols into Anhydroalditols. *Synthesis* **1994**, 1087–1090 (1994).
11. Flèche, G. & Huchette, M. Isosorbide. Preparation, Properties and Chemistry. *Starch - Stärke* **38**, 26–30 (1986).
12. Dussenne, C. *et al.* Synthesis of isosorbide: an overview of challenging reactions. *Green Chem.* **19**, 5332–5344 (2017).



13. Liu, F. *et al.* Catalytic etherification of glycerol with short chain alkyl alcohols in the presence of Lewis acids. *Green Chem.* **15**, 901–909 (2013).
14. Li, H. *et al.* Effect of preparation method on the structure and catalytic property of activated carbon supported nickel oxide catalysts. *Carbon* **48**, 4547–4555 (2010).
15. Li, N. & Huber, G. W. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Identification of reaction intermediates. *Journal of Catalysis* **270**, 48–59 (2010).
16. Montassier, C. *et al.* Polyol conversions into furanic derivatives on bimetallic catalysts: Cu/Ru, Cu/Pt and Ru/Cu. *Journal of Molecular Catalysis* **70**, 65–84 (1991).
17. Oltmanns, J. U., Palkovits, S. & Palkovits, R. Kinetic investigation of sorbitol and xylitol dehydration catalyzed by silicotungstic acid in water. *Applied Catalysis A: General* **456**, 168–173 (2013).
18. Gu, M., Yu, D., Zhang, H., Sun, P. & Huang, H. Metal (IV) Phosphates as Solid Catalysts for Selective Dehydration of Sorbitol to Isosorbide. *Catal Lett* **133**, 214 (2009).
19. Khandan, N., Kazemeini, M. & Aghaziarati, M. Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General* **349**, 6–12 (2008).
20. Vilcocq, L., Cabiac, A., Especel, C., Lacombe, S. & Duprez, D. New insights into the mechanism of sorbitol transformation over an original bifunctional catalytic system. *Journal of Catalysis* **320**, 16–25 (2014).
21. Vilcocq, L., Cabiac, A., Especel, C., Lacombe, S. & Duprez, D. Hydrocarbon fuel synthesis from sorbitol over bifunctional catalysts: Association of tungstated titania with platinum, palladium or iridium. *Catalysis Today* **242**, 91–100 (2015).
22. Kurszewska, M. *et al.* The solvent-free thermal dehydration of hexitols on zeolites. *Carbohydrate Research* **337**, 1261–1268 (2002).
23. Moore, K. & Sanborn, A. Process for the production of anhydrosugar alcohols. (2002).

24. Tomczyk, K. M., Guńka, P. A., Parzuchowski, P. G., Zachara, J. & Rokicki, G. Intramolecular etherification of five-membered cyclic carbonates bearing hydroxyalkyl groups. *Green Chem.* **14**, 1749–1758 (2012).
25. Aricò, F., Tundo, P., Maranzana, A. & Tonachini, G. Synthesis of Five-Membered Cyclic Ethers by Reaction of 1,4-Diols with Dimethyl Carbonate. *ChemSusChem* **5**, 1578–1586 (2012).
26. Wingerson, R. C. Cellulose production from lignocellulosic biomass. (2003).
27. Liang, G. *et al.* Selective conversion of concentrated microcrystalline cellulose to isosorbide over Ru/C catalyst. *Green Chem.* **13**, 839–842 (2011).
28. Palkovits, R., Tajvidi, K., Procelewska, J., Rinaldi, R. & Ruppert, A. Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts. *Green Chem.* **12**, 972–978 (2010).
29. Xi, J. *et al.* Catalytic production of isosorbide from cellulose over mesoporous niobium phosphate-based heterogeneous catalysts via a sequential process. *Applied Catalysis A: General* **469**, 108–115 (2014).
30. Tajvidi, K., Pupovac, K., Kükrek, M. & Palkovits, R. Copper-Based Catalysts for Efficient Valorization of Cellulose. *ChemSusChem* **5**, 2139–2142 (2012).
31. Brimacombe, J. S., Foster, A. B., Stacey, M. & Whiffen, D. H. Aspects of stereochemistry—I: Properties and reactions of some diols. *Tetrahedron* **4**, 351–360 (1958).
32. Che, P. *et al.* Hydrogen bond distinction and activation upon catalytic etherification of hydroxyl compounds. *Chem. Commun.* **51**, 1077–1080 (2014).
33. Feng, X., East, A. J., Hammond, W. B., Zhang, Y. & Jaffe, M. Overview of advances in sugar-based polymers. *Polym. Adv. Technol.* **22**, 139–150 (2011).
34. Fenouillot, F., Rousseau, A., Colomines, G., Saint-Loup, R. & Pascault, J.-P. Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review. *Progress in Polymer Science* **35**, 578–622 (2010).
35. Guillarme, S., Behr, J.-B., Bello, C., Vogel, P. & Saluzzo, C. Synthesis and glycosidase inhibitory activity of 1-amino-3,6-anhydro-1-deoxy-D-sorbitol derivatives. *Bioorg. Chem.* **38**, 43–47 (2010).

36. Jacquet, F., Gaset, A., Simonet, J. & Lacoste, G. Utilisation de l'électrochimie dans la transformation des produits issus de la biomasse oxydation anodique indirecte de l'isosorbide. *Electrochimica Acta* **30**, 477–484 (1985).
37. Carr, C. J. History of the synthesis and pharmacology of isosorbide dinitrate. *American Heart Journal* **110**, 197–201 (1985).
38. Seemayer, R., Bar, N. & Schneider, M. P. Enzymatic preparation of isomerically pure 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol monoacetates - precursors for isoglucitol 2- and 5-mononitrates. *Tetrahedron: Asymmetry* **3**, 1123–1126 (1992).
39. Ravikumar, K. S. & Chandrasekaran, S. Highly Chemoselective Reduction of 2,5-Dinitro-1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol with Titanium(III) Tetrahydroborates: Efficient Synthesis of Isomerically Pure 2- and 5-Nitro-1,4:3,6-dianhydro-D-glucitols. *Synthesis* **1994**, 1032–1034 (1994).
40. Jean-Marie Emeury & Eric Wimmer. Process for the synthesis of isosorbide mononitrates.
41. Thatcher, G. R. J. An Introduction to NO-related Therapeutic Agents. *Curr. Top. in Med. Chem.* **5**, 597–601 (2005).
42. Bulus, H., Varol, N., Tas, A. & Coskun, A. Comparison of topical isosorbide mononitrate, topical diltiazem, and their combination in the treatment of chronic anal fissure. *Asian Journal of Surgery* **36**, 165–169 (2013).
43. Songun, I., Boutkan, H., Delemarre, J. B. V. M. & Breslau, P. J. Effect of Isosorbide Dinitrate Ointment on Anal Fissure. *DSU* **20**, 122–126 (2003).
44. J.C Dederen. Diméthyl isosorbide, un nouveau solvant pharmaceutique. *3rd Expo - Congr. Int. Technol Pharm Vol 5*, 335–336 (1983).
45. Durand, M., Molinier, V., Féron, T. & Aubry, J.-M. Isosorbide mono- and di-alkyl ethers, a new class of sustainable coalescents for water-borne paints. *Progress in Organic Coatings* **69**, 344–351 (2010).
46. Durand, M., Mouret, A., Molinier, V., Féron, T. & Aubry, J.-M. Bitumen fluxing properties of a new class of sustainable solvents: The isosorbide di-alkyl ethers. *Fuel* **89**, 2729–2734 (2010).

47. Zhu, Y., Molinier, V., Durand, M., Lavergne, A. & Aubry, J.-M. Amphiphilic Properties of Hydrotropes Derived from Isosorbide: Endo/Exo Isomeric Effects and Temperature Dependence. *Langmuir* **25**, 13419–13425 (2009).
48. Zhu, Y., Durand, M., Molinier, V. & Aubry, J.-M. Isosorbide as a novel polar head derived from renewable resources. Application to the design of short-chain amphiphiles with hydrotropic properties. *Green Chem.* **10**, 532–540 (2008).
49. Durand, M., Zhu, Y., Molinier, V., Féron, T. & Aubry, J.-M. Solubilizing and Hydrotropic Properties of Isosorbide Monoalkyl- and Dimethyl-Ethers. *J Surfact Deterg* **12**, 371–378 (2009).
50. Lavergne, A., Moity, L., Molinier, V. & Aubry, J.-M. Volatile short-chain amphiphiles derived from isosorbide: Hydrotropic properties of esters vs. ethers. *RSC Adv.* **3**, 5997–6007 (2013).
51. Vogler, M., Koert, U., Dorsch, D., Gleitz, J. & Raddatz, P. Synthesis of Dianhydrohexitole-based Benzamidines as Factor Xa Inhibitors Using Cross Couplings, Phenyl Ether and Amidine Formations as Key Steps. *Synlett* **2003**, 1683–1687 (2003).
52. Vogler, M. *et al.* Dianhydrohexitole-Based Benzamidines: An Efficient Synthesis of New Factor Xa Inhibitors. *Synthesis* **2004**, 1211–1228 (2004).
53. Baker, W. F. & Bick, R. L. Treatment of Hereditary and Acquired Thrombophilic Disorders. *Semin Thromb Hemost* **25**, 387–406 (1999).
54. Leadley Jr., R. J. Coagulation Factor Xa Inhibition: Biological Background and Rationale. *Current Topics in Medicinal Chemistry* **1**, 151–159 (2001).
55. Hu, C. *et al.* Synthesis of isosorbide based flame retardants: Application for polybutylene succinate. *Polymer Degradation and Stability* **164**, 9–17 (2019).
56. Wang, X. *et al.* Novel Hybrids of Optically Active Ring-Opened 3-n-Butylphthalide Derivative and Isosorbide as Potential Anti-Ischemic Stroke Agents. *J. Med. Chem.* **56**, 3078–3089 (2013).
57. Moriarty, L. M. *et al.* Discovery of a ‘true’ aspirin prodrug. *J. Med. Chem.* **51**, 7991–7999 (2008).
58. Shin, S. *et al.* Bio-based chiral dopants having an isohexide skeleton for cholesteric liquid crystal materials. *Green Chem.* **14**, 1163–1167 (2012).

59. VAN, E. D. S., Frissen, A. E. & Luitjes, H. Improved synthesis of anhydroglycitol esters of improved colour. (2001).
60. Grass, M., Scholz, N., Kaizik, A., Bueschken, W. & Lueken, H.-G. Mixture of diesters of dianhydrohexitol derivatives with carboxylic acids of the empirical formula  $C_8H_{17}COOH$ , process for preparing these diesters, and use of these mixtures. (2009).
61. Qiu, X., Zhao, G.-D., Tang, L.-Q. & Liu, Z.-P. Design and synthesis of highly potent HIV-1 protease inhibitors with novel isosorbide-derived P2 ligands. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **24**, 2465–2468 (2014).
62. Ghosh, A. K., Chapsal, B. D., Weber, I. T. & Mitsuya, H. Design of HIV Protease Inhibitors Targeting Protein Backbone: An Effective Strategy for Combating Drug Resistance. *Acc. Chem. Res.* **41**, 78–86 (2008).
63. Breffa, C. *et al.* Isosorbide monoesters and their use in household applications. (2012).
64. Noordover, B. a. J. Biobased step-growth polymers : chemistry, functionality and applicability. *Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven* 209 (2008).
65. Polyester Polyisosorbide Succinate. <https://polymer-additives.specialchem.com/storefronts/roquette/polyester-polyisosorbide-succinate>.
66. Park, H.-S., Gong, M.-S. & Knowles, J. C. Synthesis and biocompatibility properties of polyester containing various diacid based on isosorbide. *J Biomater Appl* **27**, 99–109 (2012).
67. Georgousopoulou, I.-N., Vouyiouka, S., Dole, P. & Paspaspyrides, C. D. Thermo-mechanical degradation and stabilization of poly(butylene succinate). *Polymer Degradation and Stability* **128**, 182–192 (2016).
68. Gohil, R. M. Properties and strain hardening character of polyethylene terephthalate containing Isosorbide. *Polymer Engineering & Science* **49**, 544–553 (2009).
69. Huang, J.-M., Chu, P. P. & Chang, F.-C. Conformational changes and molecular motion of poly(ethylene terephthalate) annealed above glass transition temperature. *Polymer* **41**, 1741–1748 (2000).

70. Polyesters PET - PEIT | Roquette. <https://www.roquette.com/industries/performance-materials/polyesters>.
71. *Règlement (UE) n ° 10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE. OJ L vol. 012 (2011).*
72. Durabio™. <http://www.mcpp-global.com/en/asia/products/brand/durabiotm/>.
73. Isosorbide Polycarbonate. <http://polymer-additives.specialchem.com/storefronts/roquette/isosorbide-polycarbonate>.
74. Miyashita, M. & Yamaguchi, M. Effect of water absorption on the structure and properties of isosorbide-based polycarbonate. *Polymer* **202**, 122713 (2020).
75. Noordover, B. a. J., Haveman, D., Duchateau, R., R. A.T.M. Benthem, V. & Koning, C. E. Chemistry, functionality, and coating performance of biobased copolycarbonates from 1,4:3,6-dianhydrohexitols. *Journal of Applied Polymer Science* **121**, 1450–1463 (2011).
76. Delbreilh, L. *et al.* Study of poly(bisphenol A carbonate) relaxation kinetics at the glass transition temperature. *European Polymer Journal* **43**, 249–254 (2007).
77. Kang, H. *et al.* Synthesis and characterization of biobased isosorbide-containing copolyesters as shape memory polymers for biomedical applications. *J. Mater. Chem. B* **2**, 7877–7886 (2014).
78. Vendamme, R. & Eevers, W. Sweet Solution for Sticky Problems: Chemoreological Design of Self-Adhesive Gel Materials Derived From Lipid Biofeedstocks and Adhesion Tailoring via Incorporation of Isosorbide. *Macromolecules* **46**, 3395–3405 (2013).
79. SADLER, J. M. *et al.* Isosorbide as the structural component of bio-based unsaturated polyesters for use as thermosetting resins. *Carbohydrate polymers* **100**, 97–106 (2014).
80. Sadler, J. M., Toulan, F. R., Palmese, G. R. & Scala, J. J. L. Unsaturated polyester resins for thermoset applications using renewable isosorbide as a component for property improvement. *Journal of Applied Polymer Science* **132**, (2015).

81. Park, H., Gong, M.-S. & Knowles, J. C. Catalyst-free synthesis of high elongation degradable polyurethanes containing varying ratios of isosorbide and polycaprolactone: physical properties and biocompatibility. *J Mater Sci Mater Med* **24**, 281–294 (2013).
82. Gregorí Valdés, B. S. *et al.* Synthesis and Characterization of Isosorbide-Based Polyurethanes Exhibiting Low Cytotoxicity Towards HaCaT Human Skin Cells. *Polymers* **10**, 1170 (2018).
83. Ma, Y. *et al.* Incorporating isosorbide as the chain extender improves mechanical properties of linear biodegradable polyurethanes as potential bone regeneration materials. *RSC Adv.* **7**, 13886–13895 (2017).
84. Besset, C., Pascault, J.-P., Fleury, E., Drockenmuller, E. & Bernard, J. Structure–Properties Relationship of Biosourced Stereocontrolled Polytriazoles from Click Chemistry Step Growth Polymerization of Diazide and Dialkyne Dianhydrohexitols. *Biomacromolecules* **11**, 2797–2803 (2010).
85. Lillie, L. M., Tolman, W. B. & Reineke, T. M. Degradable and renewably-sourced poly(ester-thioethers) by photo-initiated thiol–ene polymerization. *Polym. Chem.* **9**, 3272–3278 (2018).
86. Kieber, R. J., Ozkardes, C., Sanchez, N. & Kennemur, J. G. Cationic copolymerization of isosorbide towards value-added poly(vinyl ethers). *Polym. Chem.* **10**, 3514–3524 (2019).
87. Bingtao Wang *et al.* Synthesis and Preparation of Bio-Based ROMP Thermosets from Functionalized Renewable Isosorbide Derivative. *Macromol. Chem. Phys.* **217**, 871–879 (2016).
88. Bingtao Wang, Fu-De Lu, Feng Xu, Yu-Zhan Li, & Michael R. Kessler. Synthesis of renewable isosorbide-based monomer and preparation of the corresponding thermosets. *Chinese Chemical Letters* **27**, 875–878 (2016).
89. Moad, G. & Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization*. (Elsevier, 2006).  
doi:10.1016/B978-0-08-044288-4.X5015-8.
90. George Odian. *Principles of polymerization*. (Wiley, 2004).
91. Fertier, L. *et al.* New biosourced UV curable coatings based on isosorbide. *Progress in Organic Coatings* **99**, 393–399 (2016).

92. Sadler, J. M. *et al.* Isosorbide-methacrylate as a bio-based low viscosity resin for high performance thermosetting applications. *J. Mater. Chem. A* **1**, 12579–12586 (2013).
93. Badía, A., Agirre, A., Barandiaran, M. J. & Leiza, J. R. Removable Biobased Waterborne Pressure-Sensitive Adhesives Containing Mixtures of Isosorbide Methacrylate Monomers. *Biomacromolecules* (2020) doi:10.1021/acs.biomac.0c00474.
94. James J. Gallagher, Marc A. Hillmyer, & Theresa M. Reineke. Acrylic Triblock Copolymers Incorporating Isosorbide for Pressure Sensitive Adhesives. *ACS sustainable Chemistry and Engineering* **4**, 3379–3387 (2016).
95. James J. Gallagher, Marc A. Hillmyer, & Theresa M. Reineke. Isosorbide-based Polymethacrylates. *ACS sustainable Chemistry and Engineering* **3**, 662–667 (2015).
96. Beghdadi, S., Abdelhedi Miladi, I., Ben Romdhane, H., Bernard, J. & Drockenmuller, E. RAFT polymerization of bio-based 1-vinyl-4-dianhydrohexitol-1,2,3-triazole stereoisomers obtained via click chemistry. *Biomacromolecules* **13**, 4138–4145 (2012).
97. Matt, L. *et al.* Enzymatic Synthesis and Polymerization of Isosorbide-Based Monomethacrylates for High-Tg Plastics. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6**, 17382–17390 (2018).
98. Tan, T. T. M. & Rode, B. M. Molecular modelling of polymers, 3. Prediction of glass transition temperatures of poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid) and polyacrylamide derivatives. *Macromolecular Theory and Simulations* **5**, 467–475 (1996).
99. Yu, D., Zhao, J., Wang, W., Qi, J. & Hu, Y. Mono-acrylated isosorbide as a bio-based monomer for the improvement of thermal and mechanical properties of poly(methyl methacrylate). *RSC Adv.* **9**, 35532–35538 (2019).
100. Inayat, A., van Assche, A., Clark, J. H. & Farmer, T. J. Greening the esterification between isosorbide and acetic acid. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **7**, 41–49 (2018).
101. Otera, J. & Nishikido, J. *Esterification: Methods, Reactions, and Applications*. (John Wiley & Sons, 2009).



102. Komoń, T., Niewiadomski, P., Oracz, P. & Jamróz, M. E. Esterification of acrylic acid with 2-ethylhexan-1-ol: Thermodynamic and kinetic study. *Applied Catalysis A: General* **451**, 127–136 (2013).
103. Llauro, M.-F. *et al.* Unexpected end-groups of poly(acrylic acid) prepared by RAFT polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **42**, 5439–5462 (2004).
104. Nikitin, A. N., Hutchinson, R. A., Buback, M. & Hesse, P. Determination of Intramolecular Chain Transfer and Midchain Radical Propagation Rate Coefficients for Butyl Acrylate by Pulsed Laser Polymerization. *Macromolecules* **40**, 8631–8641 (2007).
105. Ahmad, N. M., Heatley, F. & Lovell, P. A. Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Solution Polymerization of n-Butyl Acrylate Studied by NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **31**, 2822–2827 (1998).
106. Tinker, A. J., George, M. H. & Barrie, J. A. Kinetics of the homopolymerization of vinylferrocene in dioxane in the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **13**, 2133–2141 (1975).
107. Tan, S., Li, J. & Zhang, Z. Study of Chain Transfer Reaction to Solvents in the Initiation Stage of Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **44**, 7911–7916 (2011).
108. C. Ladavière, N. Dörr, & J.P. Claverie. Controlled Radical Polymerization of Acrylic Acid in protic media. *Macromolecules* **34**, 5370–5372 (2001).
109. Riazi, H., A. Shamsabadi, A., Grady, M. C., Rappe, A. M. & Soroush, M. Experimental and Theoretical Study of the Self-Initiation Reaction of Methyl Acrylate in Free-Radical Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 532–539 (2018).
110. Øpstad, C. L., Melø, T.-B., Sliwka, H.-R. & Partali, V. Formation of DMSO and DMF radicals with minute amounts of base. *Tetrahedron* **65**, 7616–7619 (2009).
111. Hioe, J. & Zipse, H. Radical stability and its role in synthesis and catalysis. *Org. Biomol. Chem.* **8**, 3609–3617 (2010).
112. Matyjaszewski, K. & Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*. (John Wiley & Sons, 2003).

113. Gupta, S. N. & Nandi, U. S. Role of dimethyl sulfoxide as a solvent for vinyl polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **8**, 1493–1501 (1970).
114. Couvreur, L. *et al.* First Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Acrylic Acid. *Macromolecules* **36**, 8260–8267 (2003).
115. Sadeghi, G. M. M., Morshedian, J. & Barikani, M. The effect of initiator-to-monomer ratio on the properties of the polybutadiene-ol synthesized by free radical solution polymerization of 1,3-butadiene. *Polymer International* **52**, 1083–1087 (2003).
116. Magee, C., Sugihara, Y., Zetterlund, P. B. & Aldabbagh, F. Chain transfer to solvent in the radical polymerization of structurally diverse acrylamide monomers using straight-chain and branched alcohols as solvents. *Polym. Chem.* **5**, 2259–2265 (2014).
117. Beuermann, S. & Buback, M. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Progress in Polymer Science* **27**, 191–254 (2002).
118. Sugihara, Y., O’connor, P., Zetterlund, P. B. & Aldabbagh, F. Chain transfer to solvent in the radical polymerization of N-isopropylacrylamide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **49**, 1856–1864 (2011).
119. Ljubić, I., Sabljčić, A. & Bonifačić, M. Reactions of 2-Propanol Radical with Halogenated Organics in Aqueous Solution: Theoretical Evidence for Proton-Coupled Electron Transfer and Competing Mechanisms. *J. Phys. Chem. B* **120**, 11810–11820 (2016).
120. Gruendling, T., Junkers, T., Guilhaus, M. & Barner-Kowollik, C. Mark–Houwink Parameters for the Universal Calibration of Acrylate, Methacrylate and Vinyl Acetate Polymers Determined by Online Size-Exclusion Chromatography—Mass Spectrometry. *Macromolecular Chemistry and Physics* **211**, 520–528 (2010).
121. Ahmad, N. M. *et al.* Chain Transfer to Polymer and Branching in Controlled Radical Polymerizations of n-Butyl Acrylate. *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 2002–2021 (2009).

122. O’Driscoll, K. & Sanayei, R. A. Chain-length dependence of the glass transition temperature. *Macromolecules* **24**, 4479–4480 (1991).
123. Feldstein, M. M., Roos, A., Chevallier, C., Creton, C. & Dormidontova, E. E. Relation of glass transition temperature to the hydrogen bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers: 3. Analysis of two glass transition temperatures featured for PVP solutions in liquid poly(ethylene glycol). *Polymer* **44**, 1819–1834 (2003).
124. Skrovanek, D. J., Howe, S. E., Painter, P. C. & Coleman, M. M. Hydrogen bonding in polymers: infrared temperature studies of an amorphous polyamide. *Macromolecules* **18**, 1676–1683 (1985).
125. Madruga, E. L. & Fernández-García, M. A kinetic study of free-radical copolymerization of butyl acrylate with methyl methacrylate in solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **197**, 3743–3755 (1996).
126. Kajiwara, A. & Kamachi, M. Electron Spin Resonance Study of Conventional Radical Polymerization of tert-Butyl Methacrylates Using Radical Precursors Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. in *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization* vol. 854 86–100 (American Chemical Society, 2003).
127. Zipse, H. Radical Stability—A Theoretical Perspective. in *Radicals in Synthesis I* (ed. Gansäuer, A.) 163–189 (Springer, 2006). doi:10.1007/128\_028.
128. BRENDLEY, W. H. & BAKULE, R. D. Chemistry and Technology of Acrylic Resins for Coatings. in *Applied Polymer Science* vol. 285 1031–1052 (American Chemical Society, 1985).
129. Isosorbide. *Wikipedia* (2020).
130. Hansen, C. Solubility Parameters. *Paint and Coating Testing Manual: 15th. Edition of the Gardner-Sward Handbook* (2012) doi:10.1520/MNL12218M.
131. Boutris, C., Chatzi, E. G. & Kiparissides, C. Characterization of the LCST behaviour of aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions by thermal and cloud point techniques. *Polymer* **38**, 2567–2570 (1997).

132. Yan, L., Zhu, Q. & Kenkare, P. U. Lower critical solution temperature of linear PNIPA obtained from a Yukawa potential of polymer chains. *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 1971–1976 (2000).
133. Teotia, A. K., Sami, H. & Kumar, A. 1 - Thermo-responsive polymers: structure and design of smart materials. in *Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications* (ed. Zhang, Z.) 3–43 (Woodhead Publishing, 2015). doi:10.1016/B978-0-85709-713-2.00001-8.
134. Horne, R. A., Almeida, J. P., Day, A. F. & Yu, N.-T. Macromolecule hydration and the effect of solutes on the cloud point of aqueous solutions of polyvinyl methyl ether: A possible model for protein denaturation and temperature control in homeothermic animals. *Journal of Colloid and Interface Science* **35**, 77–84 (1971).
135. Houdas, Y. & Ring, E. F. J. *Human Body Temperature: Its Measurement and Regulation*. (Springer US, 1982). doi:10.1007/978-1-4899-0345-7.
136. Lessard, D. G., Ousalem, M. & Zhu, X. X. Effect of the molecular weight on the lower critical solution temperature of poly(N,N-diethylacrylamide) in aqueous solutions. *Canadian Journal of Chemistry* (2011) doi:10.1139/v01-180.
137. Zhang, Y. *et al.* Effects of Hofmeister Anions on the LCST of PNIPAM as a Function of Molecular Weight. *J. Phys. Chem. C* **111**, 8916–8924 (2007).
138. Collins, K. D. & Washabaugh, M. W. The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces. *Quarterly Reviews of Biophysics* **18**, 323–422 (1985).
139. Gao, X. *et al.* pH- and thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid derivative) copolymers and hydrogels with LCST dependent on pH and alkyl side groups. *J. Mater. Chem. B* **1**, 5578–5587 (2013).
140. Winnik, M. A. & Yekta, A. Associative polymers in aqueous solution. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2**, 424–436 (1997).

141. Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J. & Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72**, 1525–1568 (1976).
142. CHATAIN, M. Matières thermodurcissables - Introduction. Ref : TIP100WEB - 'Plastiques et composites' <https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/42146210-matieres-thermodurcissables-monographies/download/am3405/matieres-thermodurcissables.html> (1998).
143. PlasticsEurope Association of plastics manufacturers. *Plastics-the Facts 2018*. [https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics\\_the\\_facts\\_2018\\_A\\_F\\_web.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_A_F_web.pdf).
144. PlasticsEurope Association of plastics manufacturers. *Plastics-the Facts 2019*. [https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf).
145. Blaga, A. Les plastiques thermodurcissables. (1975).
146. Pascault, J.-P., Sautereau, H., Verdu, J. & Williams, R. J. J. *Thermosetting polymers*. (Dekker, 2002).
147. Haward, R. N. *The Physics of Glassy Polymers*. (Springer Science & Business Media, 2012).
148. Mullins, M. J., Liu, D. & Sue, H.-J. Chapter 2 - Mechanical properties of thermosets. in *Thermosets (Second Edition)* (ed. Guo, Q.) 35–68 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-08-101021-1.00002-2.
149. Schué, F. Chemical and physical networks: Volume 1, Formation and control of properties Edited by K te Nijenhuis and WJ Mijs John Wiley and Sons, Chichester, 1998 540 pp, price US\$285.00 ISBN 0-471-973440. *Polymer International* **51**, 262–263 (2002).
150. McKeen, L. W. 2 - Introduction to the Effect of Heat Aging on Plastics. in *The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers* (ed. McKeen, L. W.) 17–42 (William Andrew Publishing, 2014). doi:10.1016/B978-0-323-22108-5.00002-3.

151. Gaisford, S., Kett, V. & Haines, P. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. (Royal Society of Chemistry, 2019).
152. Roxana Figuli, Lukas Schwab, Manfred Wilhelm, Jorge Lacayo-Pineda, & Horst Deckmann. Combined Dielectric (DEA) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) in Compression Mode. *KGK-rubberpoint 22–27* (2016).
153. Forsdyke, K. L. *Thermoset Resins Market Report*. (ISmithers Rapra Publishing, 2002).
154. Biron, M. *Thermosets and Composites: Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis*. (Elsevier, 2013).
155. BIRON, M. Propriétés des thermodurcissables - Tableaux comparatifs. Ref : TIP100WEB - 'Plastiques et composites' <https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources-electroniques.univ-lille.fr/base-documentaire/42603210-bases-de-donnees-polymeres/download/am3406/proprietes-des-thermodurcissables.html> (2001).
156. Overview of materials for Thermoset Polyurethane, Elastomer, Unreinforced. <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=26606798bc9d4538a7c7eadf78ab082b&ckck=1>.
157. Stuck, M. *et al.* Improving glass transition temperature of unsaturated polyester thermosets: Conventional unsaturated polyester resins. *Journal of Applied Polymer Science* **n/a**, 49825.
158. Santhosh Kumar, K. S. & Reghunadhan Nair, C. P. 3 - Polybenzoxazine—new generation phenolics. in *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)* (eds. Dodiuk, H. & Goodman, S. H.) 45–73 (William Andrew Publishing, 2014). doi:10.1016/B978-1-4557-3107-7.00003-8.
159. Baroncini, E. A., Yadav, S. K., Palmese, G. R. & Stanzione, J. F. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. *Journal of Applied Polymer Science* **133**, (2016).
160. Hong, J., Radojčić, D., Ionescu, M., Petrović, Z. S. & Eastwood, E. Advanced materials from corn: isosorbide-based epoxy resins. *Polym. Chem.* **5**, 5360–5368 (2014).

161. Chrysanthos, M., Galy, J. & Pascault, J.-P. Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether. *Polymer* **52**, 3611–3620 (2011).
162. Lorenzini, C., Versace, D. L., Renard, E. & Langlois, V. Renewable epoxy networks by photoinitiated copolymerization of poly(3-hydroxyalkanoate)s and isosorbide derivatives. *Reactive and Functional Polymers* **93**, 95–100 (2015).
163. Olivier Goerz & Helmut Ritter. Polymers with shape memory effect from renewable resources: crosslinking of polyesters based on isosorbide, itaconic acid and succinic acid. *Polym Int* **62**, 709–712 (2013).
164. Ma, S., Li, T., Liu, X. & Zhu, J. Research progress on bio-based thermosetting resins. *Polymer International* **65**, 164–173 (2016).
165. Raquez, J.-M., Deléglise, M., Lacrampe, M.-F. & Krawczak, P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science* **35**, 487–509 (2010).
166. Ma, S., Webster, D. C. & Jabeen, F. Hard and Flexible, Degradable Thermosets from Renewable Bioresources with the Assistance of Water and Ethanol. *Macromolecules* **49**, 3780–3788 (2016).
167. Wilbon, P. A. *et al.* Degradable Thermosets Derived from an Isosorbide/Succinic Anhydride Monomer and Glycerol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5**, 9185–9190 (2017).
168. Murakami, N., Wakabayashi, N., Matsushima, R., Kishida, A. & Igarashi, Y. Effect of high-pressure polymerization on mechanical properties of PMMA denture base resin. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **20**, 98–104 (2013).
169. Wendy Liu, Tianshun Xie, & Renhui Qiu. Biobased Thermosets prepared from rigid isosorbideband flexible soybean oil derivatives. *ACS sustainable Chemistry and Engineering* **5**, 774–783 (2017).
170. *N,N*-Diméthylformamide. *Wikipédia* (2020).
171. Khalil, A. A., Deraz, S. F., Elrahman, S. A. & El-Fawal, G. Enhancement of Mechanical Properties, Microstructure, and Antimicrobial Activities of Zein Films Cross-Linked Using Succinic

- Anhydride, Eugenol, and Citric Acid. *Preparative Biochemistry & Biotechnology* **45**, 551–567 (2015).
172. Yoshimura, T., Matsuo, K. & Fujioka, R. Novel biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cotton cellulose and succinic anhydride: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* **99**, 3251–3256 (2006).
173. Barton, J. M. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions. in *Epoxy Resins and Composites I* 111–154 (Springer, 1985).  
doi:10.1007/3-540-15546-5\_5.
174. Tomuta, A., Fernández-Francos, X., Ferrando, F., Serra, À. & Ramis, X. New Epoxy-Anhydride Thermosets Modified with Multiarm Stars with Hyperbranched Polyester Cores and Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Arms. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **53**, 645–654 (2014).
175. Chozhan, C. K., Chandramohan, A. & Alagar, M. Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on Mechanical, Thermal and Electrical Behavior of Polybenzoxazine-Epoxy Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **54**, 68–80 (2015).
176. Adabbo, H. E., Rojas, A. J. & Williams, R. J. J. Critical parameters for thermoset curing in heated molds. *Polymer Engineering & Science* **19**, 835–840 (1979).
177. Pilkenton, M., Lewman, J. & Chartoff, R. Effect of oxygen on the crosslinking and mechanical properties of a thermoset formed by free-radical photocuring. *Journal of Applied Polymer Science* **119**, 2359–2370 (2011).
178. Pethrick, R. A. *et al.* Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amine thermosets. *Polymer International* **39**, 275–288 (1996).
179. Grosjean, D. Atmospheric chemistry of alcohols. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **8**, 433–442 (1997).
180. Albertin, L., Stenzel, M. H., Barner-Kowollik, C., Foster, L. J. R. & Davis, T. P. Solvent and oxygen effects on the free radical polymerization of 6-O-vinyladipoyl-d-glucopyranose. *Polymer* **46**, 2831–2835 (2005).



181. C. Campana, R. Léger, R. Sonnier, L. Ferry, & P. Lenny. Effect of post curing temperature on mechanical properties of a flax fiber reinforced epoxy composite. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* **107**, 171–179 (2018).
182. Lascano, D., Quiles-Carrillo, L., Torres-Giner, S., Boronat, T. & Montanes, N. Optimization of the Curing and Post-Curing Conditions for the Manufacturing of Partially Bio-Based Epoxy Resins with Improved Toughness. *Polymers* **11**, 1354 (2019).
183. Na, T., Jiang, H., Zhao, L. & Zhao, C. Preparation and characterization of novel naphthyl epoxy resin containing 4-fluorobenzoyl side chains for low-k dielectrics application. *RSC Adv.* **7**, 53970–53976 (2017).
184. Aldrich, P. D., Thurow, S. K., McKennon, M. J. & Lyssy, M. E. Dielectric relaxation due to absorbed water in various thermosets. *Polymer* **28**, 2289–2296 (1987).
185. Ramamoorthy, S. K., Di, Q., Adekunle, K. & Skrifvars, M. Effect of water absorption on mechanical properties of soybean oil thermosets reinforced with natural fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **31**, 1191–1200 (2012).
186. Wu, Y., Joseph, S. & Aluru, N. R. Effect of Cross-Linking on the Diffusion of Water, Ions, and Small Molecules in Hydrogels. *J. Phys. Chem. B* **113**, 3512–3520 (2009).
187. Park, H. B. *et al.* Effect of crosslinked chain length in sulfonated polyimide membranes on water sorption, proton conduction, and methanol permeation properties. *Journal of Membrane Science* **285**, 432–443 (2006).
188. Denisov, E. T. & Denisova, T. G. Oxidation of alcohols involving two types of peroxy radicals. *Pet. Chem.* **46**, 305–313 (2006).
189. Turner, D. T. & Abell, A. K. Water sorption of poly(methyl methacrylate): 2. Effects of crosslinks. *Polymer* **28**, 297–302 (1987).
190. Nielsen, L. E. Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C* **3**, 69–103 (1969).

191. Market overview - European Aluminium. <https://www.european-aluminium.eu/activity-report-2019-2020/market-overview/>.
192. Glass Industries - Glass Alliance Europe. <https://www.glassallianceeurope.eu/en/industries>.
193. Dunlop, H. M. & Benmalek, M. Role and Characterization of Surfaces in the Aluminium Industry. *J. Phys. IV France* **07**, C6-163-C6-174 (1997).
194. Zachariasen, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841–3851 (1932).
195. Ye, Y., Yuan, X., Xiang, X., Cheng, X. & Miao, X. Laser cleaning of particle and grease contaminations on the surface of optics. *Optik* **123**, 1056–1060 (2012).
196. Abenojar, J., Martínez, M. A., Encinas, N. & Velasco, F. Modification of glass surfaces adhesion properties by atmospheric pressure plasma torch. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **44**, 1–8 (2013).
197. Mui, T. S. M., Silva, L. L. G., Prysiashnyi, V. & Kostov, K. G. Surface modification of aluminium alloys by atmospheric pressure plasma treatments for enhancement of their adhesion properties. *Surface and Coatings Technology* **312**, 32–36 (2017).
198. Tajima, S. Anodic Oxidation of Aluminum. in *Advances in Corrosion Science and Technology: Volume 1* (eds. Fontana, M. G. & Staehle, R. W.) 229–362 (Springer US, 1970). doi:10.1007/978-1-4615-8252-6\_4.
199. Cras, J. J., Rowe-Taitt, C. A., Nivens, D. A. & Ligler, F. S. Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. *Biosensors and Bioelectronics* **14**, 683–688 (1999).
200. Sittig, C., Textor, M., Spencer, N. D., Wieland, M. & Vallotton, P. H. Surface characterization. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **10**, 35–46 (1999).
201. Hair, M. L. Hydroxyl groups on silica surface. *Journal of Non-Crystalline Solids* **19**, 299–309 (1975).

202. Tsyganenko, A. A. & Mardilovich, P. P. Structure of alumina surfaces. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 4843–4852 (1996).
203. Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M. & Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **318**, 426–430 (2007).
204. Waite, J. H. & Tanzer, M. L. Polyphenolic Substance of *Mytilus edulis*: Novel Adhesive Containing L-Dopa and Hydroxyproline. *Science* **212**, 1038–1040 (1981).
205. Mian, S. A. *et al.* A Fundamental Understanding of Catechol and Water Adsorption on a Hydrophilic Silica Surface: Exploring the Underwater Adhesion Mechanism of Mussels on an Atomic Scale. *Langmuir* **30**, 6906–6914 (2014).
206. Zobrist, C. *et al.* Functionalization of Titanium Surfaces with Polymer Brushes Prepared from a Biomimetic RAFT Agent. *Macromolecules* **44**, 5883–5892 (2011).
207. Comas, H. *et al.* Surface Functionalization of Alumina Ceramic Foams with Organic Ligands. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 573–576 (2012).
208. Kaneko, D., Matsumoto, K., Kinugawa, S., Tateyama, S. & Kaneko, T. Effects of adhesive characteristics of the catechol group on fiber-reinforced plastics. *Polymer Journal* **43**, 944–947 (2011).
209. Saiz-Poseu, J., Mancebo-Aracil, J., Nador, F., Busqué, F. & Ruiz-Molina, D. The Chemistry behind Catechol-Based Adhesion. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 696–714 (2019).
210. Mian, S. A. *et al.* Density Functional Theory Study of Catechol Adhesion on Silica Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **114**, 20793–20800 (2010).
211. McBride, M. B. & Wesselink, L. G. Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surfaces. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es00171a014> (2002) doi:10.1021/es00171a014.
212. Yeh, I.-C., Lenhart, J. L. & Rinderspacher, B. C. Molecular Dynamics Simulations of Adsorption of Catechol and Related Phenolic Compounds to Alumina Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **119**, 7721–7731 (2015).

213. Chen, C., Zhang, N., Li, W. & Song, Y. Water Contact Angle Dependence with Hydroxyl Functional Groups on Silica Surfaces under CO<sub>2</sub> Sequestration Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 14680–14687 (2015).
214. Eustathopoulos, N., Joud, J. C., Desre, P. & Hicter, J. M. The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys. *J Mater Sci* **9**, 1233–1242 (1974).
215. Tonge, P. J., Fausto, R. & Carey, P. R. FTIR studies of hydrogen bonding between  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters and alcohols. *Journal of Molecular Structure* **379**, 135–142 (1996).
216. Redington, R. L. & Lin, K. C. Infrared spectra of trifluoroacetic acid and trifluoroacetic anhydride. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **27**, 2445–2460 (1971).

# PARTIE EXPERIMENTALE

**PARTIE EXPERIMENTALE..... 145**

<b>I. MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>148</b>
A. MATERIEL.....	148
B. METHODES ET INSTRUMENTATION.....	148
C. RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) .....	148
2. Calorimétrie à balayage différentiel.....	148
3. Analyse thermogravimétrique .....	149
4. Analyse thermomécanique dynamique .....	149
5. Chromatographie d'exclusion stérique .....	149
6. Spectroscopie UV-visible .....	149
7. Spectroscopie FTIR .....	150
8. Diffusion dynamique de lumière.....	150
9. Mesure d'angle de contact.....	150
10. Méthodes séparatrices.....	150
<b>II. MODES OPERATOIRES ET DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>151</b>
A. SYNTHESE DU MONO METHACRYLATE D'ISOSORBIDE (MMAI).....	151
B. SYNTHESE DU MONO ACRYLATE D'ISOSORBIDE (MAI).....	152
C. POLYMERISATION RADICALAIRE CLASSIQUE DE POLY(MAI) ET DE POLY(MMAI).....	152
D. SYNTHESE DES AGENTS DE TRANSFERT CTA-COOH ET DOPA-CTA .....	156
1. Synthèse de l'agent RAFT CTA-COOH.....	156
2. Synthèse de l'agent RAFT DOPA-CTA .....	157
E. SYNTHESE DE POLYMERES PAR RAFT .....	158
F. ELABORATION DE THERMODURCISSABLES .....	158
1. A partir de p(mAI).....	158
2. Sans solvant, à partir des monomères et di-substitués. ....	159
G. TRAITEMENT DE SURFACE .....	159

1. Préparation des surfaces .....	159
2. Traitements oxydatifs.....	160
3. Modification de surface par du p(mAl) .....	160
4. Post-fonctionnalisation du p(mAl) .....	160

# Partie expérimentale

## **I. Matériel et méthodes**

### **A. Matériel**

#### 1. Les réactifs

L'isosorbide utilisé (Polysorb P) a été fourni par Roquette Frères. Avant utilisation, il est séché à 40°C sous vide durant une nuit. Les réactifs commerciaux proviennent essentiellement de chez Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Verbière et Janssen Chimica. L'AIBN a été recristallisé avant utilisation.

#### 2. Les solvants

Les solvants, quant à eux, proviennent majoritairement de chez VWR Chemical, Fischer et Carlo Elba. Avant chaque utilisation, l'acétonitrile est distillé sur CaH<sub>2</sub> afin de le rendre anhydre. Les solvants deutérés proviennent de la société Eurisotop.

### **B. Méthodes et Instrumentation**

#### **C. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les analyses RMN ont été effectués sur un spectromètre Bruker Advance III HD de 300MHz ayant comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les attributions des spectres protons et carbones ont été confirmées par spectres 2D COSY (CORrelation SpectroscopY) et HSCQ (Hetero Single Quantum Correlation) qui permettent d'observer respectivement les couplages <sup>3</sup>J<sub>(H-H)</sub> et <sup>1</sup>J<sub>(H-C)</sub>. Toutes les analyses ont été faites à température ambiante. Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en partie par million (ppm). La multiplicité des signaux est désignée par s pour singulet, d pour doublet, t pour triplet, q pour quadruplet, m pour multiplet, dt pour doublet de triplet, ...

#### 2. Calorimétrie à balayage différentiel

Les analyses thermiques ont été réalisées par DSC (Differential Scanning Calorimetry ou calorimétrie à balayage différentiel), sur une TA Q100. Les échantillons ont été soumis au même programme : une première chauffe de -20°C à 250°C à 10°C/min, un refroidissement jusqu'à -20°C et une seconde chauffe identique à la première. Les capsules hermétiques en aluminium proviennent de chez DSC Consumables Inc. La référence employée lors de ces mesures est une capsule hermétique vide. La T<sub>g</sub> des échantillons a été mesurée lors de la seconde chauffe afin de plus avoir de trace d'eau dans l'échantillon.



La limite de cette méthode est la sensibilité lors de la détermination de la  $T_g$ . En effet celle-ci se fait manuellement sur le logiciel TA analysis.

### 3. Analyse thermogravimétrique

Des analyses sur ATG (Analyse ThermoGravimétrique) ont été réalisées sur une TA Q50, sous oxygène et sous azote en chauffant jusqu'à 500°C à 10°/min dans un creuset en platine.

Cette technique a pour limite l'interprétation des résultats, en effet une dégradation ne conduisant pas à une perte de matière ne sera pas visible en ATG tandis qu'une perte de matière telle que l'eau dans l'échantillon pourra ressembler à une dégradation du matériau.

### 4. Analyse thermomécanique dynamique

Les analyses thermomécaniques de type traction ont été réalisées sur DMTA. Les analyses DMTA ont été faites sur la DMA 8000 de chez Perkin Elmer, en faisant une rampe de température de -20°C to 300°C at 5°C/min et une résistance à la traction de 0,01 N.

La détermination de  $T_g$  par DMTA nécessite des échantillons homogènes de taille supérieure à ceux en DSC, ainsi qu'une étude préalable des conditions expérimentales afin d'éviter la casse d'échantillons.

### 5. Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées dans le DMF (+1g/L de LiBr) sur des colonnes Waters Styragel HR4E et HR3 ; avec un détecteur RI. Le four a une température de 50°C et le solvant un débit de 0,7mL/min. Les standards utilisés pour la calibration sont une gamme de poly (méthyl méthacrylate) allant de 2180 à 106000 g/mol.

Cette technique repose sur l'emploi de standards et ne permet donc que d'obtenir des masses molaires moyennes relatives par rapport à ces standards. De ce fait, les standards doivent être de nature chimique proche des échantillons afin que les tailles de chaînes obtenues soient proches de leurs valeurs absolues.

### 6. Spectroscopie UV-visible

Les valeurs de température de point de trouble ont été déterminées par spectroscopie UV-Visible sur une machine Agilent (UV-Vis 8453) couplée à une cellule à effet Pelletier. Les

solutions ont été analysées à diverses concentrations (1, 2 ou 3% massique) sur des gammes de températures allant de 15°C à 60°C dans une cuve en PTFE.

#### 7. Spectroscopie FTIR

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur une machine Perkin Elmer (Spectrum 2) entre 450 et 4000cm<sup>-1</sup> en réflexion totale atténuée (ATR).

#### 8. Diffusion dynamique de lumière

L'appareil utilisé est le DLS DynaPro Nanostar de chez Wyatt équipé d'un faisceau laser rouge (longueur d'onde de 656 nm). L'échantillon a subi 10 runs successifs.

Les mesures de diffusion de la lumière dépendent de l'intensité de la lumière diffusée ce qui signifie que plus un objet sera grand plus il dispersera la lumière et plus il aura une réponse intense. La présence de gros objets, même peu nombreux, donnera un signal plus intense que la présence de nombreux petits objets ce qui n'est pas représentatif de la population dans l'échantillon.

#### 9. Mesure d'angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées sur un appareil de mesure d'angle de contact Kruss, DSA100. Chaque surface a été testée au minimum en 3 points différents.

Les résultats obtenus avec cette technique dépendent de la régularité et de la propreté de la surface. De plus la détermination numérique d'angle de contact est limitée lorsque la surface est fortement hydrophile (petits angles).

#### 10. Méthodes séparatrices

Deux méthodes séparatrices ont été employées afin de caractériser les produits de synthèse : la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie « flash » sur colonnes de silices.

Les CCM ont été réalisées sur plaques de silice ALUGRAM XTra SIL G/UV<sub>254</sub>. Les produits ont été révélés avec deux révélateurs :

- Un mélange méthanol-acide sulfurique (95-5 v/v). La plaque est chauffée à des températures supérieures à 100°C et les produits apparaissent sous forme de taches brunes.

- Un révélateur « universel », mélange *p*-anisaldéhyde / acide sulfurique / acide acétique / éthanol (5-5-5-85 v/v). La plaque est chauffée à des températures supérieures à 100°C et les produits apparaissent sous forme de taches violettes-marronnées.

Les chromatographies « flash » sur colonne de silice ont été effectuées sur une machine Interchim Puriflash 430, sur colonnes de silice 30µm. Les produits ont été détectés avec un détecteur de diffusion de lumière par évaporation (ELSD).

## II. Modes opératoires et données physico-chimiques

### A. Synthèse du mono méthacrylate d'isosorbide (mMAI)

Dans un ballon monocol de 1L, 50 g (1,5 eq ; 0,34 mol) d'isosorbide préalablement séché sont dissout dans 500 mL d'acétonitrile anhydre puis 35,2 g (1 eq ; 0,23 mol) d'anhydride méthacrylique et 10 mg, ( $8,8 \times 10^{-5}$  eq ;  $2 \times 10^{-2}$  mmol) de scandium triflate sont ajoutés. La réaction est laissée 4h sous agitation à température ambiante. Par la suite le mélange réactionnel est dilué avec un excès de dichlorométhane puis lavé par une solution de bicarbonate de sodium saturée et par de l'eau pure. Le dichlorométhane de cette étape peut également être remplacé par de l'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée puis séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée à l'évaporateur rotatif en maintenant la température du bain d'eau à 20 °C. Un liquide incolore est récupéré puis séché sous vide afin d'éliminer toute trace de solvant restant. Ce liquide peut par la suite être purifié par chromatographie flash par un gradient dichlorométhane/acétate d'éthyle. Après purification, deux liquides incolores sont obtenus (*endo* (5,5g ; 11%) ; *exo* (2,7 g 5%). Le rendement spécifique en mMAI de cette réaction est de 16%.

***Endo* : RMN <sup>1</sup>H, 300 MHz, 25°C, CDCl<sub>3</sub> (ppm):** 6.15 (1H, s) ; 5.62 (1H, s) ; 5,2 (1H, m) ; 4.90 (1H, t, 5 Hz) ; 4.42 (1H, d, 4.7 Hz) ; 4.35 (1H, d, 2.6 Hz) ; 3.90 (5H, m) ; 1.96 (3H, s).

**RMN <sup>13</sup>C, 75 MHz, 25°C, CDCl<sub>3</sub> (ppm):** 18.5 ; 70.9 ; 74.5 ; 75.7 ; 76.5 ; 80.8 ; 88.5 ; 126.5 ; 135.7 ; 166.8.

***Exo* : RMN<sup>1</sup>H, 300 MHz, 25°C, CDCl<sub>3</sub> (ppm) :** 6.13 (1H, s) ; 5.61 (1H, s) ; 5.27 (1H, m) ; 4.64 (1H, t, 4.6 Hz) ; 4.51 (1H, d, 4.1 Hz) ; 4.31 (1H, q, 5.9 Hz) ; 4.10 (2H, m) ; 3.90 (1H, dd, 9.2 Hz, 5.5 Hz) ; 3.57 (1H, dd 9.6 Hz, 5.9 Hz) ; 1.93 (3H, s).

**RMN <sup>13</sup>C, 75 MHz, 25°C, CDCl<sub>3</sub> (ppm):** 18.2 ; 72.3 ; 73.5 ; 73.6 ; 78.6 ; 82 ; 85.7 ; 126.6 ; 135.7 ; 166.3.

## B. Synthèse du mono acrylate d'isosorbide (mAI).

Dans un ballon monocol de 1L, 50 g d'isosorbide (1,5 eq ; 0,35 mol), préalablement séché sous vide à 30°C durant une nuit est ajouté dans un ballon avec 16,6 g d'acide acrylique (1 eq ; 0,23 mol) dans 500 ml d'acétonitrile anhydre. Le ballon est par la suite mis à buller sous azote durant 30 min. 30,2 g d'acide sulfurique sont alors ajoutés (1,23 eq ; 0,31 mol) et le tout est mis à chauffer une nuit à 40°C sous agitation. Par la suite, l'étape d'extraction est identique à celle de la synthèse du mMAI. Un liquide jaune est récupéré puis séché sous vide afin d'éliminer toute trace de solvant restant. Ce liquide peut par la suite être purifié par chromatographie flash par un mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle. Après purification, on récupère deux produits liquides (*endo* 5,5 g, 11% ; *exo* 10,3 g, 22%). Le rendement spécifique en mAI de cette réaction est de 33%.

**Exo: RMN 1H, 300 MHz, 25 °C, CDCl3 ( $\delta$ =ppm):**  $\delta$ = 3.59 (1H, dd, 6 Hz, 9.51 Hz) ; 3.91 (1H, dD, 6 Hz, 9.51 Hz) ; 4.07 (2H, m) ; 4.32 (1H, m) ; 4.53 (1H, d, 4.41 Hz) ; 4.66 (1H, t, 4.90 Hz) ; 5.32 (1H, s) ; 5.89 (1H, dD, 1.40 Hz, 10.45 Hz) ; 6.13 (1H, dD, 10.45 Hz, 17.20 Hz) ; 6.45 (1H, dD, 1.40 Hz, 17.20 Hz).

**RMN 13C, 75 MHz, 25 °C, CDCl3 ( $\delta$ =ppm):**  $\delta$ = 72.4; 73.4; 73.6; 78.7; 82.3; 85.9; 128.1; 132.1; 165.2

**Endo: RMN 1H, 300 MHz, 25 °C, CDCl3 ( $\delta$ =ppm):**  $\delta$ = 3.90 (4H, m) ; 4.35 (1H, m) ; 4.43 (1H, d, 5.05Hz) ; 4.90 (1H, m), 5.24 (1H, q, 5.48 Hz) ; 5.89 (1H, dD, 1.40 Hz, 10.40 Hz) ; 6.18 (1H, dD, 10.40 Hz, 17.33 Hz) ; 6.48 (dD, 1.40 Hz, 17.33 Hz).

**RMN 13C, 75 MHz, 25 °C, CDCl3 ( $\delta$ =ppm):**  $\delta$ = 70.4; 74.4; 75.7; 76.2; 80.5; 88.3; 127.8; 131.8; 165.7

## C. Polymérisation radicalaire classique de poly(mAI) et de poly(mMAI)

Toutes les polymérisations ont été faites en suivant le même protocole : les réactifs (monomère et AIBN) ainsi que le solvant anhydre (diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO) ou un mélange isopropanol/dioxane) ont été ajoutés dans un tube de Schlenk et trois cycles congélation/décongélation sous azote ont été réalisés. Puis le mélange est placé à 90°C sous azote et agitation. Toutes les quantités de réactifs et de solvants insérés sont reportées dans les tableaux suivants (S1 ; S2). Des échantillons ont été prélevés durant la polymérisation et ont été analysés par SEC et RMN. Les polymères ont été précipités dans l'éther diéthylique, séché sous vide et analysés par RMN et DSC.

Tableau S 1 : Quantités de réactifs introduits lors de la polymérisation radicalaire classique du mAI.

[mAI]/[AIBN]	Monomère	AIBN	Solvant	[Solvant]/[mAI]
<b>100</b>	500 mg, 2,5 mmol	2,1 mg, $1,28 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,468
<b>200</b>	500 mg, 2,5 mmol	1,1 mg, $6,4 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,468
<b>500</b>	500 mg, 2,5 mmol	$4,2 \times 10^{-1}$ mg, $2,6 \times 10^{-1}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,468
<b>1000</b>	500 mg, 2,5 mmol	$2,1 \times 10^{-1}$ mg, $1,28 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,468
<b>5000</b>	500 mg, 2,5 mmol	$4,2 \times 10^{-2}$ mg, $2,6 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,468
<b>10000</b>	500 mg, 2,5 mmol	$2,1 \times 10^{-2}$ mg, $1,28 \times 10^{-4}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,468
<b>100</b>	500 mg, 2,5 mmol	2,1 mg, $1,28 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (875 mg, 14,6 mmol) Dioxane 1 (875 mg, 9,9 mmol)	9,8
<b>100</b>	500 mg, 2,5 mmol	2,1 mg, $1,28 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (438 mg, 7,30 mmol) Dioxane 3 (1313 mg, 14,9 mmol)	8,88
<b>100</b>	500 mg, 2,5 mmol	2,1 mg, $1,28 \times 10^{-2}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	9,04
<b>100</b>	500 mg, 2,5 mmol	2,1 mg, $1,28 \times 10^{-2}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	10,04
<b>100</b>	1000 mg, 5 mmol	4,2 mg, $2,56 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500mg, 17 mmol)	4,234
<b>100</b>	1000 mg, 5 mmol	4,2 mg, $2,56 \times 10^{-2}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	4,52
<b>100</b>	1000 mg, 5 mmol	4,2 mg, $2,56 \times 10^{-2}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	5,02

<b>100</b>	750 mg, 3,75 mmol	3,2 mg, $1,92 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	5,6453
<b>100</b>	750 mg, 3,75 mmol	3,2 mg, $1,92 \times 10^{-2}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	6,0267
<b>100</b>	750 mg, 3,75 mmol	3,2 mg, $1,92 \times 10^{-2}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	6,693
<b>100</b>	250 mg, 1,25 mmol	1 mg, $6,4 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	16,936
<b>100</b>	250 mg, 1,25 mmol	1 mg, $6,4 \times 10^{-3}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	18,08
<b>100</b>	250 mg, 1,25 mmol	1 mg, $6,4 \times 10^{-3}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	20,08
<b>100</b>	100 mg, 0,5 mmol	0,4 mg, $2,56 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	42,34
<b>100</b>	100 mg, 0,5 mmol	0,4 mg, $2,56 \times 10^{-3}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	45,2
<b>100</b>	100 mg, 0,5 mmol	0,4 mg, $2,56 \times 10^{-3}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	50,2

Tableau S 2: Quantités de réactifs introduits lors de la polymérisation radicalaire classique du mMAI.

[mMAI]/[AIBN]	Monomère	AIBN	Solvant	[Solvant]/[mMAI]
<b>100</b>	530 mg, 2,47 mmol	1,9 mg, $1,2 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,57
<b>200</b>	530 mg, 2,47 mmol	$9,5 \times 10^{-1}$ mg, $5,79 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,57
<b>500</b>	530 mg, 2,47 mmol	$3,8 \times 10^{-1}$ mg, $2,32 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,57
<b>1000</b>	530 mg, 2,47 mmol	$1,9 \times 10^{-1}$ mg, $1,16 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,57
<b>10000</b>	530 mg, 2,47 mmol	$1,9 \times 10^{-2}$ mg, $1,16 \times 10^{-4}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	8,57
<b>100</b>	530 mg, 2,47 mmol	1,9 mg, $1,2 \times 10^{-2}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	9,15
<b>100</b>	530 mg, 2,47 mmol	1,9 mg, $1,2 \times 10^{-2}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	10,16
<b>100</b>	1060 mg, 4,95 mmol	3,8 mg, $2,32 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	4,28
<b>100</b>	1060 mg, 4,95 mmol	3,8 mg, $2,32 \times 10^{-2}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	4,57
<b>100</b>	1060 mg, 4,95 mmol	3,8 mg, $2,32 \times 10^{-2}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	5,07
<b>100</b>	795 mg, 3,72 mmol	2,85 mg, $1,74 \times 10^{-2}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	5,69
<b>100</b>	795 mg, 3,72 mmol	2,85 mg, $1,74 \times 10^{-2}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	6,08
<b>100</b>	795 mg, 3,72 mmol	2,85 mg, $1,74 \times 10^{-2}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	6,75
<b>100</b>	265 mg, 1,24 mmol	0,95 mg, $5,79 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	17,07
<b>100</b>	265 mg, 1,24 mmol	0,95 mg, $5,79 \times 10^{-3}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	18,23

<b>100</b>	265 mg, 1,24 mmol	0,95 mg, $5,79 \times 10^{-3}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	20,24
<b>100</b>	106 mg, $4,95 \times 10^{-1}$ mmol	0,38 mg, $2,32 \times 10^{-3}$ mmol	Isopropanol 1 (250 mg, 4,17 mmol) Dioxane 6 (1500 mg, 17 mmol)	42,77
<b>100</b>	106 mg, $4,95 \times 10^{-1}$ mmol	0,38 mg, $2,32 \times 10^{-3}$ mmol	DMF (1650 mg, $2,26 \times 10^{-2}$ mol)	45,66
<b>100</b>	106 mg, $4,95 \times 10^{-1}$ mmol	0,38 mg, $2,32 \times 10^{-3}$ mmol	DMSO (1958 mg, $2,51 \times 10^{-2}$ mol)	50,71

#### D. Synthèse des agents de transfert CTA-COOH et DOPA-CTA

##### 1. Synthèse de l'agent RAFT CTA-COOH

Dans un ballon bicol de 500mL, une solution de NaOH 50% massique (8,0 ml, 100 mmol) a été ajoutée, à l'aide d'une ampoule de coulée, goutte à goutte à une solution de 2-méthyl-propanethiol (9,6 ml, 88 mmol) et de chlorure de tricaprylméthylamonium (1,6 ml, 9 mmol) dans de l'acétone (56 ml, 760 mmol) sous azote à 5°C. Une fois l'addition terminée, le mélange a été vigoureusement agité pendant 20 minutes. Une solution de sulfure de carbone (5,6 ml, 88 mmol) dans de l'acétone (16 ml, 217 mmol) a été ajoutée goutte à goutte dans le ballon à l'aide d'une ampoule de coulée. Le mélange jaune a été agité pendant 30 minutes, puis du chloroforme (11,2 mL, 134 mmol) a été ajouté. Une solution de NaOH à 50% m (26 mL, 326 mmol) a été ajoutée goutte à goutte en utilisant une ampoule de coulée et le mélange a été agité pendant 16h à température ambiante. Ensuite, de l'eau (130 ml) et de l'acide chlorhydrique concentré (66 mL) ont été ajoutés jusqu'à un pH=1. L'acétone a été évaporée par entraînement à l'azote. Le brut jaune-orange a été filtré à l'aide sous verre fritté et lavé à l'eau pure. Enfin, le solide a été recristallisé cinq fois dans un mélange acétone/hexane (1:20) et séché sous vide. 12,5g de poudre jaune sont obtenus (rendement = 56%). (Annexe X)

**RMN 1H, 300 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub> ( $\delta$ =ppm):**  $\delta$ = 3,28 (2H, d, 8,1 Hz) ; 1,91 (1H, m) ; 1,62 (6H, s) ; 0,96 (6H, d, 6,1 Hz).



## 2. Synthèse de l'agent RAFT DOPA-CTA

La première étape consiste en la synthèse de CTA-NHS (Figure S1) Pour cela, une solution de N-hydroxysuccimide (NHS, 1,37 g, 11,9 mmol) dans du dichlorométhane anhydre (50 mL) est ajoutée lentement dans une solution de CTA-COOH (2g, 7,9 mmol) et de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2,5 g, 11,9 mmol) dans du dichlorométhane (80 mL) sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) à -5°C. Le mélange est agité pendant 18h puis après filtration, le solvant est éliminé sous pression réduite. Le produit est alors recristallisé dans un mélange acétone/hexane (1 :20). Nous obtenons une poudre jaune de 2,3 g (83%).

**RMN <sup>1</sup>H, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C (ppm) :** 1,01 (d, 6H, rouge) ; 1,87 (s, 6H, bleu foncé) ; 1,99 (m, 1H, orange) ; 2,81 (s, 4H, gris) ; 3,23 (d, 2H, vert foncé).

**RMN <sup>13</sup>C, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C (ppm) :** 22,1 (rouge) ; 25,5 (bleu foncé) ; 25,6 (gris) ; 27,8 (orange) ; 45,5 (vert foncé) ; 54,3 (bleu clair) ; 168,7 (violet) ; 218,9 (vert clair).

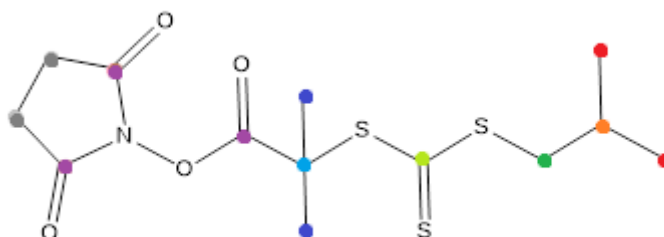


Figure S 1 : Structure chimique du CTA-NHS.

Par la suite le CTA-NHS (5,0 g, 14,3 mmol) est dissout dans du méthanol (150mL) avec du chlorhydrate de dopamine (3,0 g, 15,8 mmol). Le mélange est laissé sous agitation sous azote durant 20 min à température ambiante. Puis de la triéthylamine (2,4 mL, 17,2 mmol) est ajoutée progressivement à la solution. Le mélange est alors agité dans le noir durant 48h. Le solvant est évaporé afin d'obtenir une huile orange qui est ensuite dissoute dans l'éther diéthylique (50mL) puis lavée avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> (5 x 20 mL). Par la suite la solution est séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration, la solution est évaporée. Pour finir le produit est finalement précipité dans l'hexane sous agitation vigoureuse pour récupérer 3,9 g de solide jaune orangé (70%). (Annexe XI)

**RMN <sup>1</sup>H, 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C (ppm) :** 0,94 (d, 6H) ; 1,59 (s, 6H) ; 1,89 (m, 1H) ; 2,60 (t, 2H) ; 3,11 (d, 2H) ; 3,37 (q, 2H) ; 6,49 (dd, 1H) ; 6,54 (t, 1H) ; 6,63 (d, 1H), 6,72 (d, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C, 75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C (ppm) :** 22,1 ; 25,8 ; 27,8 ; 34 ; 5 ; 41,8 ; 45,5 ; 57,1 ; 115,3 ; 115,5 ; 120,7 ; 130,7 ; 143,0 ; 144,2 ; 173,4 ; 220,0.

### E. Synthèse de polymères par RAFT.

Toutes les polymérisations ont été faites en suivant le même protocole : les réactifs (monomère et AIBN, agent de transfert (CTA-COOH, CTA-C<sub>12</sub> ou DOPA-CTA) et le diméthylformamide anhydre ont été ajoutés dans un Schlenk et trois cycles vide/azote ont été réalisés. Puis le mélange est mis à chauffer à 90°C sous azote et agitation. Les quantités ont été reportées dans le tableau S3.

Tableau S 3 : Quantités de matière et durée de réaction lors des polymérisation RAFT du mAI et du mMAl.

[Monomère]/[agent RAFT]	Monomère	Agent RAFT	AIBN	Temps de réaction
<b>10</b>	1 eq ; 2,5 mmol	0,1 eq ; 0,25 mmol	0,01 eq ; 4,1 mg ; 2,5x10 <sup>-2</sup> mmol	12h
<b>20</b>	1 eq ; 2,5 mmol	0,05 eq ; 0,125 mmol	0,01 eq ; 4,1 mg ; 2,5x10 <sup>-2</sup> mmol	12h
<b>40</b>	1 eq ; 2,5 mmol	0,025 eq ; 6,25x10 <sup>-2</sup> mmol	0,01 eq ; 4,1 mg ; 2,5x10 <sup>-2</sup> mmol	18h
<b>50</b>	1 eq ; 2,5 mmol	0,02 eq ; 5x10 <sup>-2</sup> mmol	0,01 eq ; 4,1 mg ; 2,5x10 <sup>-2</sup> mmol	18h
<b>100</b>	1 eq ; 2,5 mmol	0,01 eq ; 2,5x10 <sup>-2</sup> mmol	0,01 eq ; 4,1 mg ; 2,5x10 <sup>-2</sup> mmol	24h
<b>200</b>	1 eq ; 2,5 mmol	0,005 eq ; 1,25x10 <sup>-2</sup> mmol	0,01 eq ; 4,1 mg ; 2,5x10 <sup>-2</sup> mmol	24h
<b>500</b>	1 eq ; 2,5 mmol	0,001 eq ; 5x10 <sup>-3</sup> mmol	0,01 eq ; 4,1 mg ; 2,5x10 <sup>-2</sup> mmol	24h

### F. Elaboration de thermodurcissables

#### 1. A partir de p(mAI)

Dans un moule en aluminium, 1g de polymère est ajouté à 2g de N,N-diméthylformamide (DMF) préalablement distillé. De l'anhydride succinique (quantité tableau S 4) est ajouté au mélange et le tout est placé dans une étuve, à 120°C durant 16h. Une étape de post-cure est par

la suite réalisée durant 2h à 190°C. La pièce est finalement démoulée, puis découpée afin d'être analysée par DSC, et DMTA.

Tableau S 4 : Quantité de réactifs pour l'élaboration de thermodurcissables à base de p(mAI).

X	DMF	p(mAI) <sub>130</sub>	Anhydride succinique
<b>10% mol</b>	2 g	1 g	26,4 mg
<b>5% mol</b>	2 g	1 g	13,2 mg

## 2. Sans solvant, à partir des monomères et disubstitués.

Le protocole est identique pour les thermodurcissables à base d'acrylate et de méthacrylates d'isosorbide. Dans un moule en aluminium, 10g de monomère brut (mAI ou mMAI) et 10 mg d'AIBN sont mélangés. Les moules contenant les mélanges sont alors placés dans l'étuve à 90°C durant 16h puis post-curés en fonctions des températures choisies (Tableau S 5). Dans le cas des matériaux fait sous azote, le mélange est placé dans un dessiccateur et subit 3 cycles vide/azote avant la cure et n'est sorti du dessiccateur qu'une fois la post-cure effectuée. Les matériaux sont ensuite démoulés, découpés puis analysés par DSC et DMTA.

Tableau S 5 : Protocoles de cures et post-cures.

Température de cure	Température de post-cure
<b>90°C</b>	/
<b>90°C</b>	120°C
<b>90°C</b>	150 °C
<b>90°C</b>	170°C
<b>90°C</b>	190°C
<b>90°C</b>	210°C
<b>90°C</b>	250°C

## G. Traitement de surface

### 1. Préparation des surfaces

Toutes les surfaces de verre et d'aluminium sont tout d'abord rincées à l'eau distillée, puis à l'acétone et séchées à l'air comprimé avant utilisation.

## 2. Traitements oxydatifs

Les surfaces sont plongées dans une solution piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (3/1)) ou d'acide nitrique (30%) durant 30 min puis rincées à l'eau distillée puis à l'acétone puis séchées sous flux de  $\text{N}_2$ .

## 3. Modification de surface par du p(mAI)

Une solution aqueuse de polymère à 0,5 mmol/L est préparée et les surfaces sont immergées durant 18h puis rincée à l'eau distillée puis séchées à 70°C durant 1h.

## 4. Post-fonctionnalisation du p(mAI)

Les surfaces préalablement fonctionnalisées avec du p(mAI) sont immergées dans de l'acide trifluoroacétique durant 8h à 60°C puis rincée à l'eau distillée et à l'acétone et séchées à l'étuve. Toutes les surfaces ont ensuite été caractérisées par FTIR, leurs bandes caractéristiques ont été regroupées l'Annexe XII.

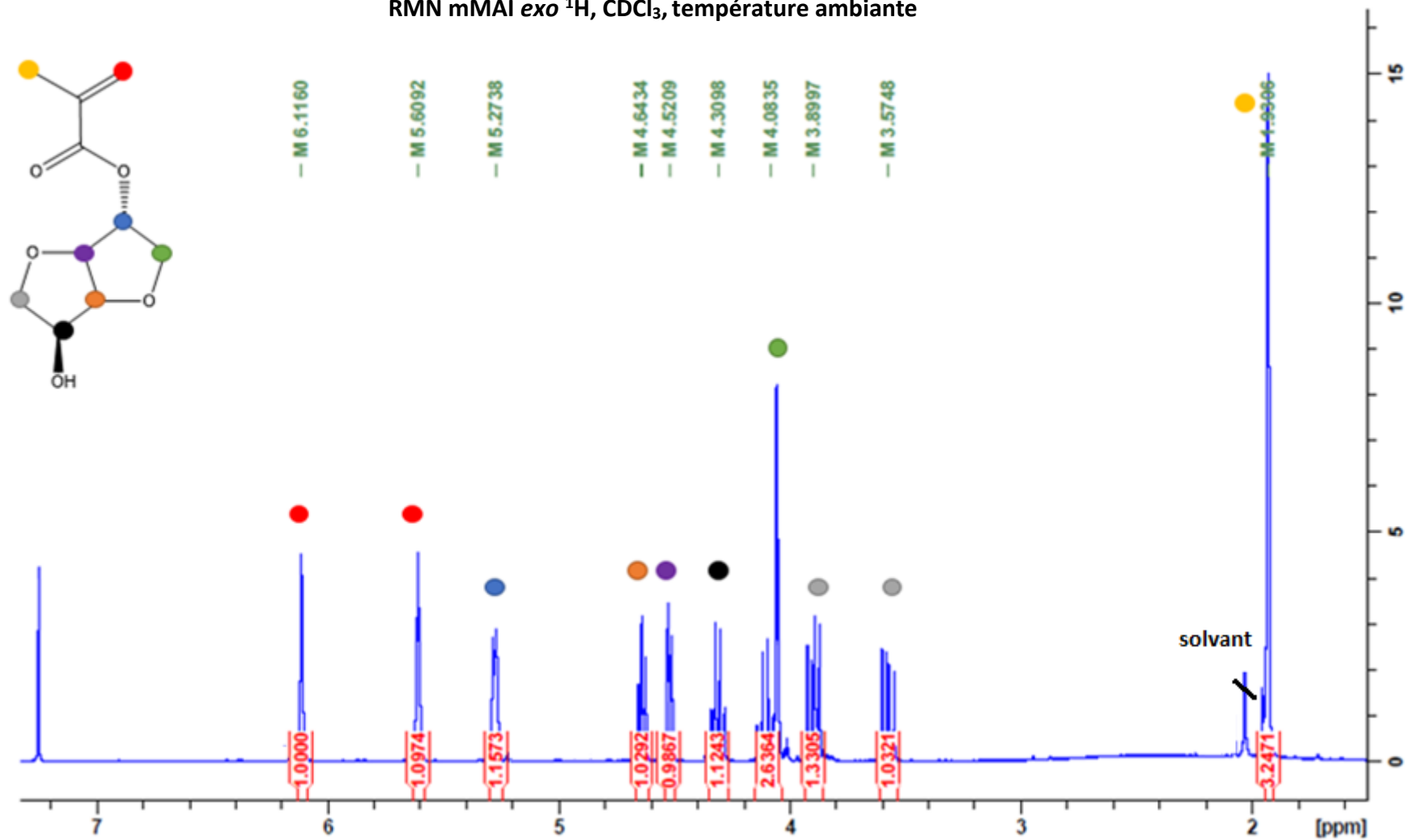
# ANNEXES

**ANNEXES :**

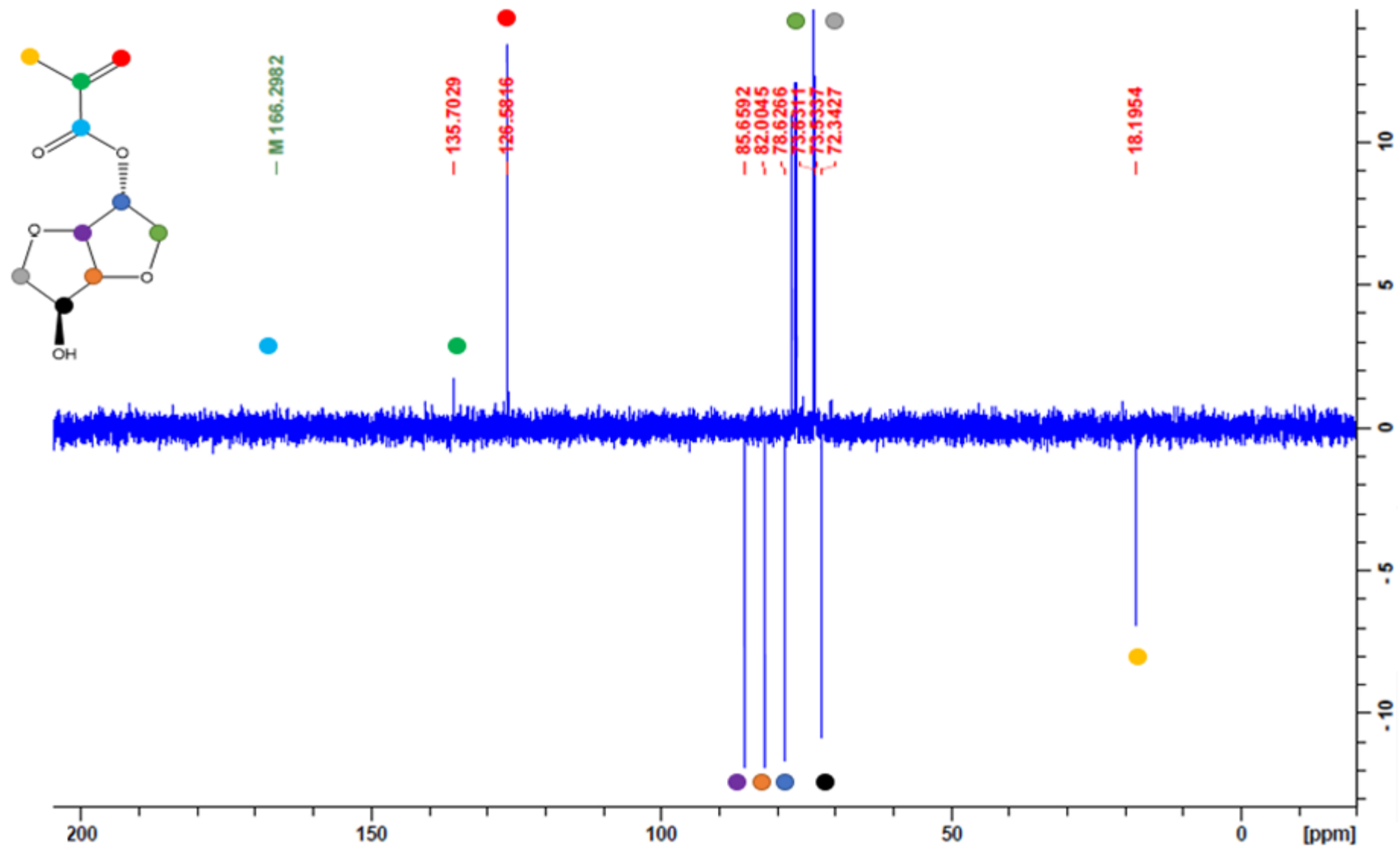
<b>ANNEXE I. Caractérisation par RMN du méthyl acrylate d'isosorbide .....</b>	<b>III</b>
<b>ANNEXE II. Caractérisation par RMN de l'acrylate d'isosorbide .....</b>	<b>X</b>
<b>ANNEXE III. Polymérisation radicalaire classique du mAI. ....</b>	<b>XIX</b>
<b>ANNEXE IV. Polymérisation radicalaire classique du MMAI .....</b>	<b>XXVIII</b>
<b>ANNEXE V. Solubilité du poly (acrylate d'isosorbide). ....</b>	<b>XXXI</b>
<b>ANNEXE VI. Thermogramme DSC du p(mAI)<sub>130</sub> réticulé avec 10 mol% d'anhydride succinique .</b>	<b>XXXIII</b>
<b>ANNEXE VII. Thermogrammes DSC des matériaux thermodurcissables à base de mAI formés A) sous air, B) sous N<sub>2</sub>.....</b>	<b>XXXIV</b>
<b>ANNEXE VIII. Composition chimique des matériaux thermodurcissables à base de mAI brut.....</b>	<b>XXXV</b>
<b>ANNEXE IX. Thermogrammes DSC des matériaux thermodurcissables à base de MMAI formés A) sous air, B) sous N<sub>2</sub> ..</b>	<b>XXXVII</b>
<b>ANNEXE VII. Thermogrammes DSC des matériaux thermodurcissables à base de mAI formés A) sous air, B) sous N<sub>2</sub>.....</b>	<b>XXXIV</b>
<b>ANNEXE X. Caractérisation par RMN du CTA-COOH. ....</b>	<b>XXXVIII</b>
<b>ANNEXE XI. Caractérisation par RMN du CTA-Dopa .....</b>	<b>XXXIX</b>
<b>ANNEXE XII. Bandes de vibration caractéristiques des surfaces analysées par FTIR.....</b>	<b>XL</b>

# ANNEXE I. Caractérisation par RMN du méthyl acrylate d'isosorbide.

RMN mMAI *exo*  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , température ambiante

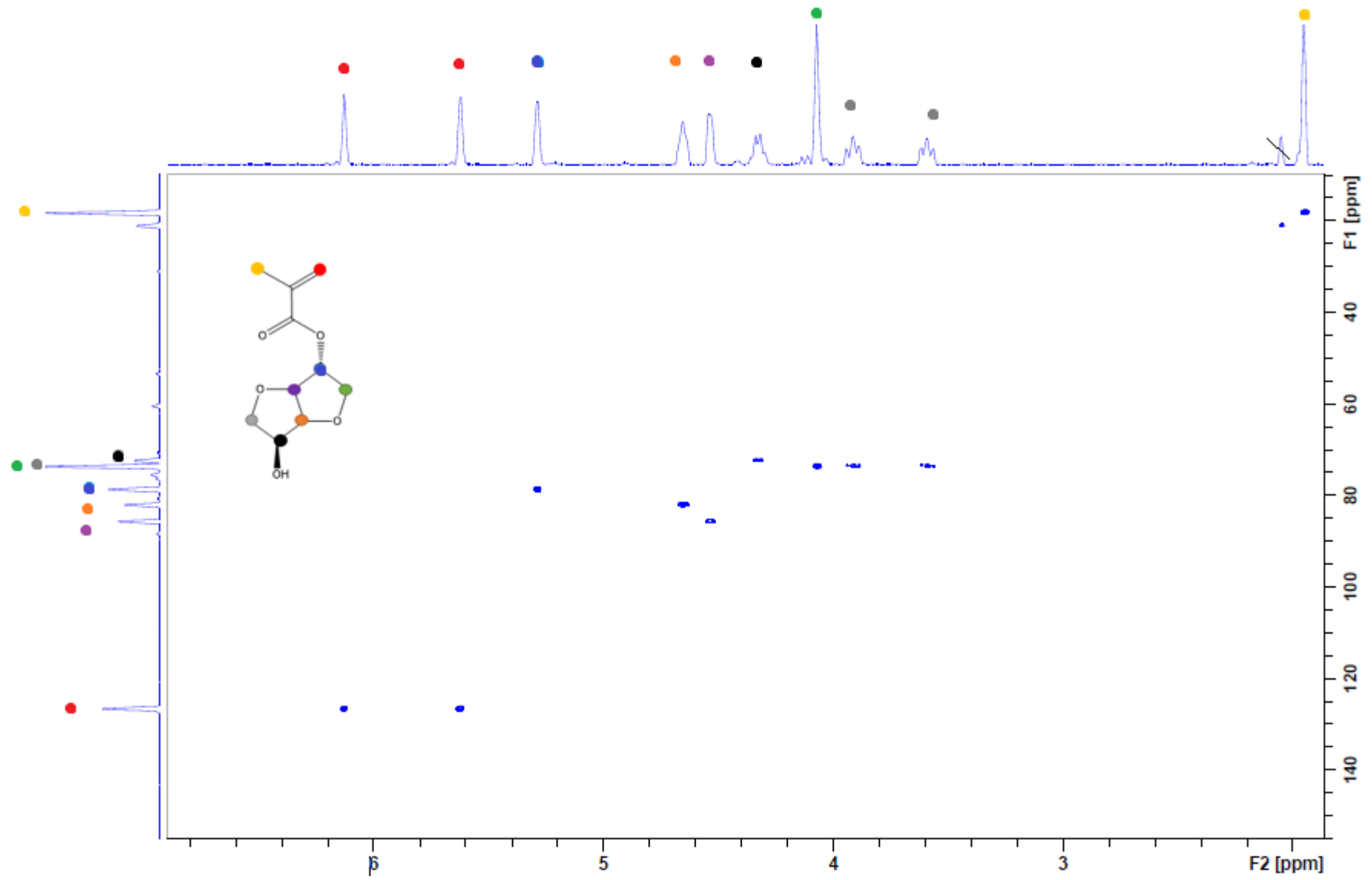


RMN mMAI *exo*, <sup>13</sup>C Jmod, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante

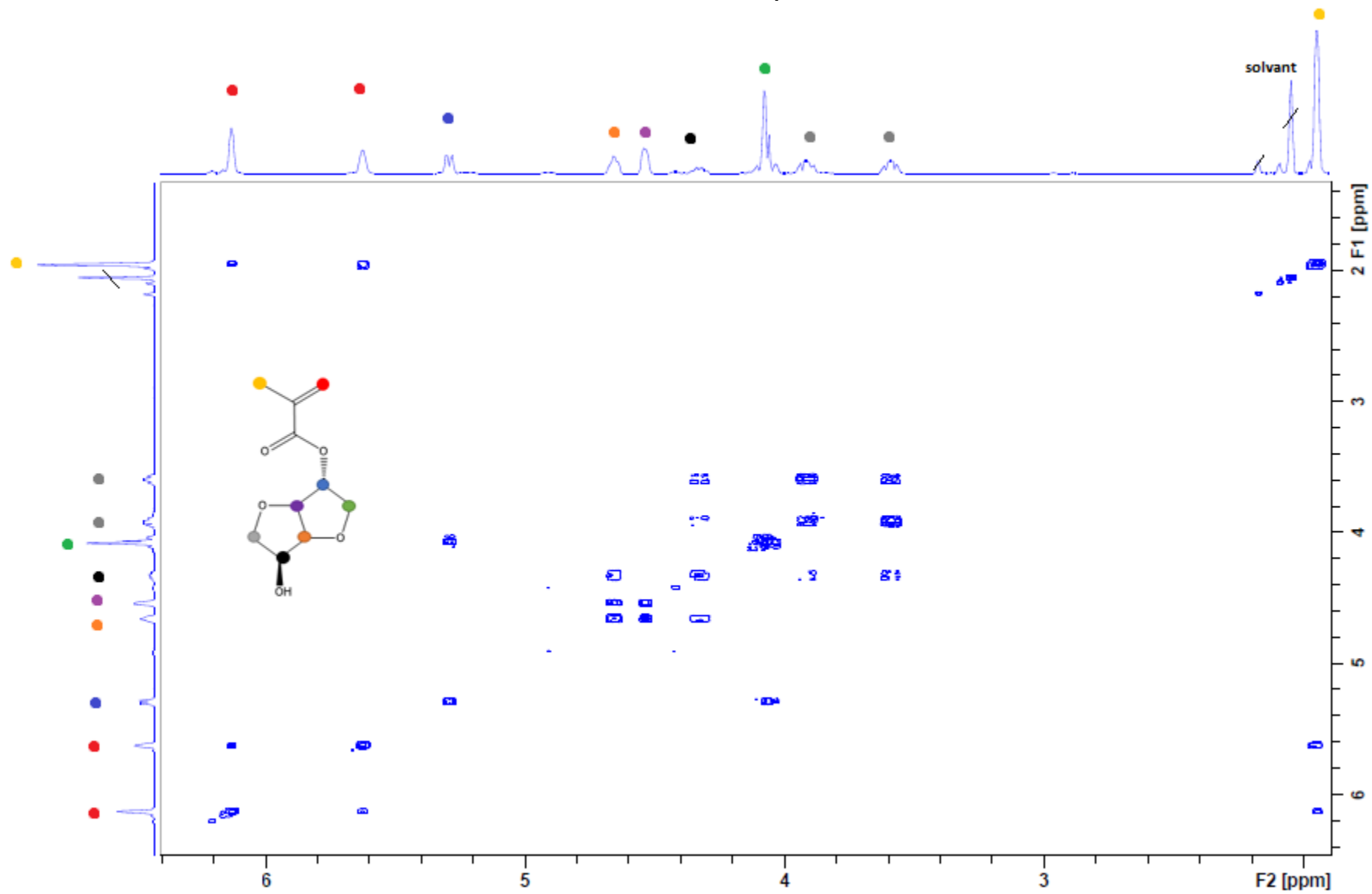




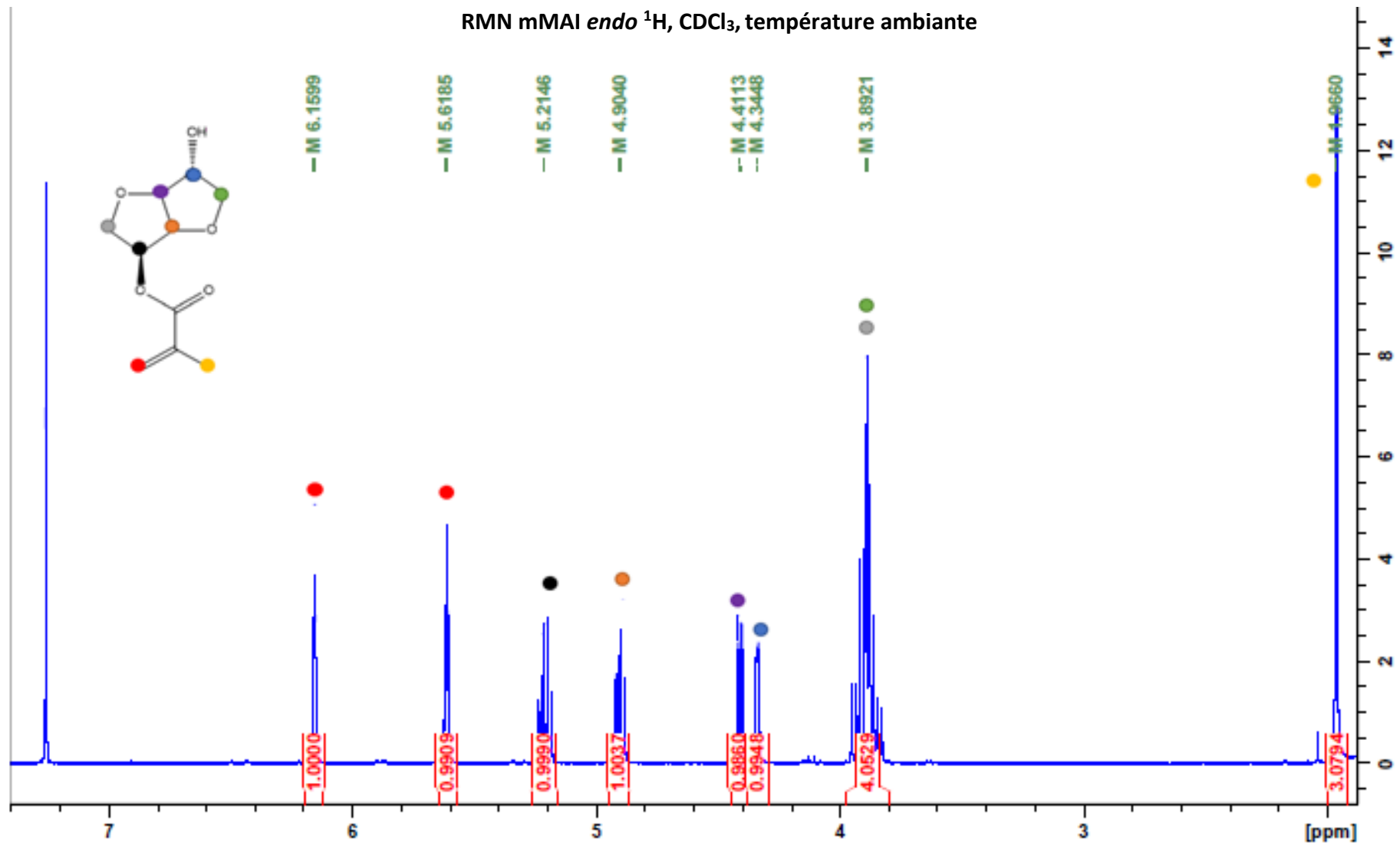
RMN mMAI *exo*, HSQC, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante



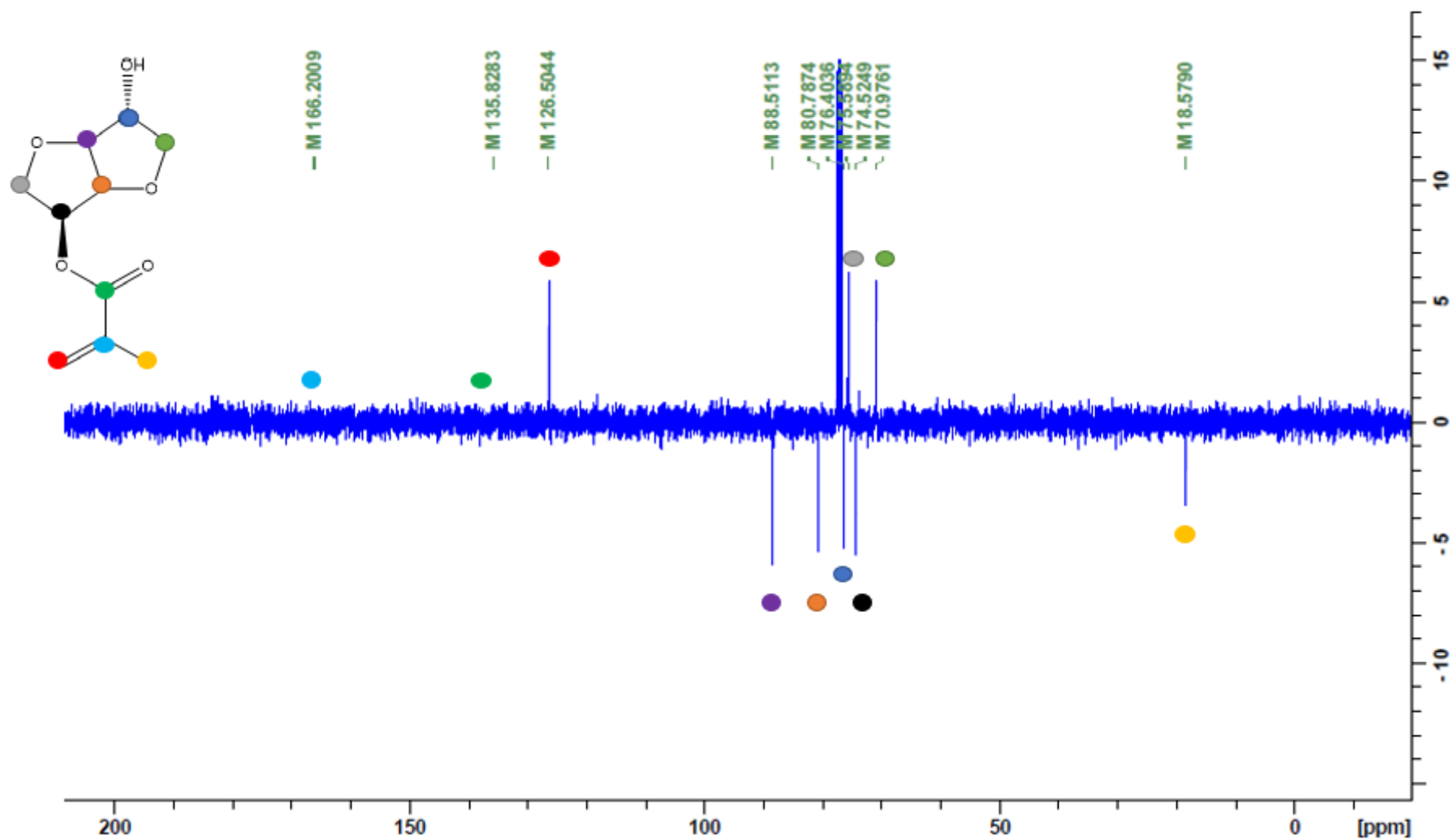
RMN mMAI *exo*, COSY, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante



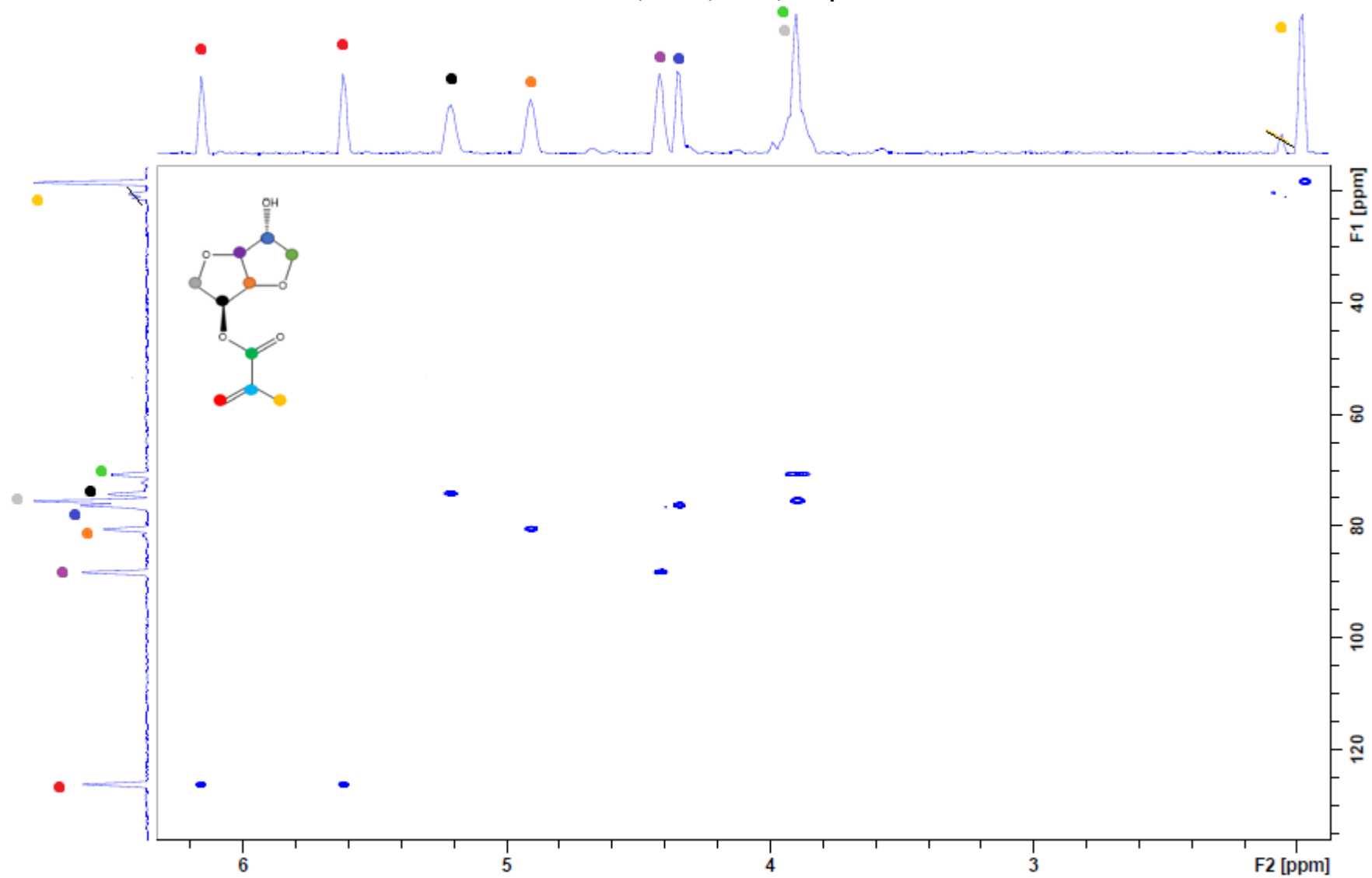
RMN mMAI *endo* <sup>1</sup>H, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante



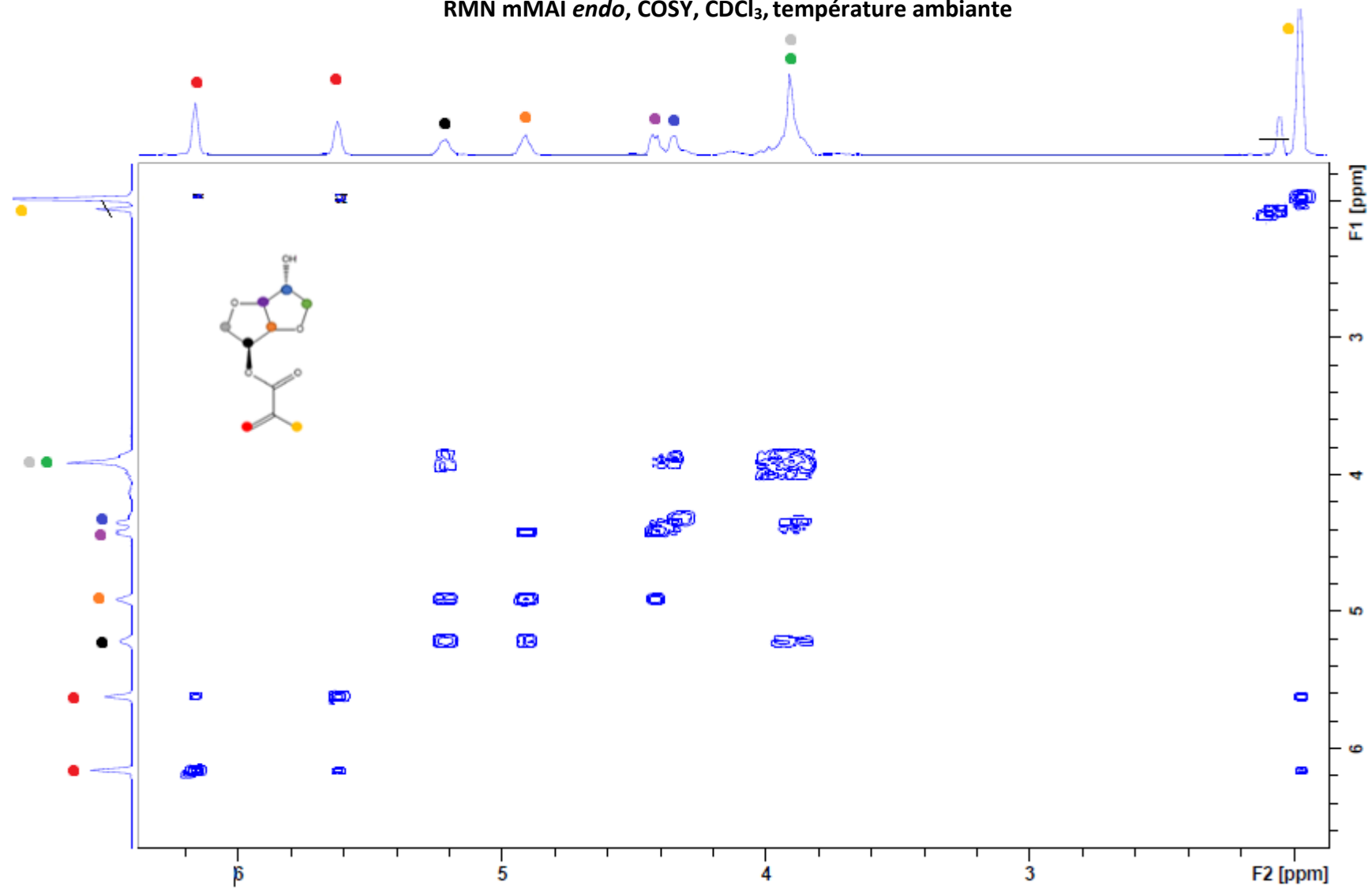
RMN mMAI *endo*  $^{13}\text{C}$  Jmod,  $\text{CDCl}_3$ , température ambiante



RMN mMAI *endo*, HSQC, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante

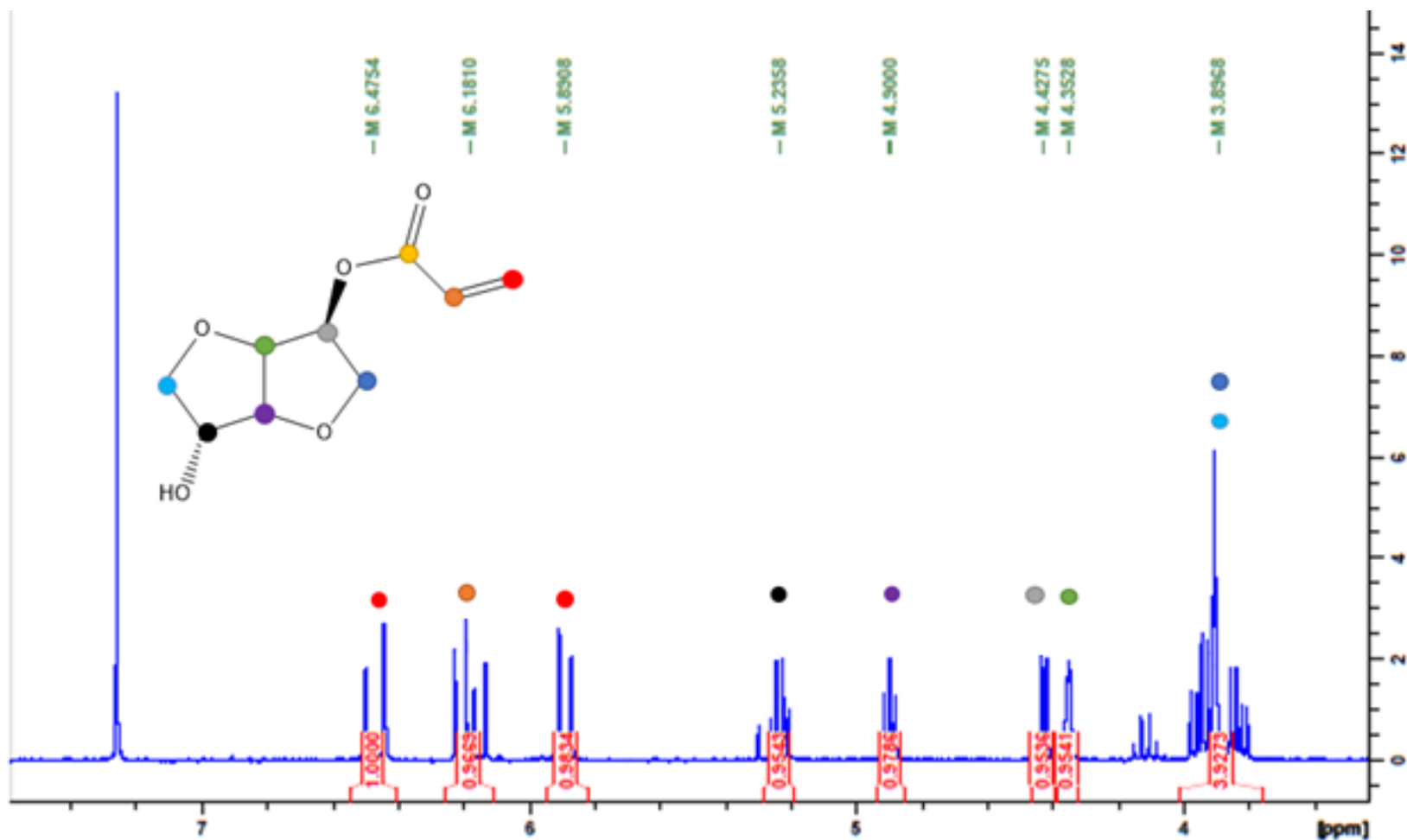


RMN mMAI *endo*, COSY, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante

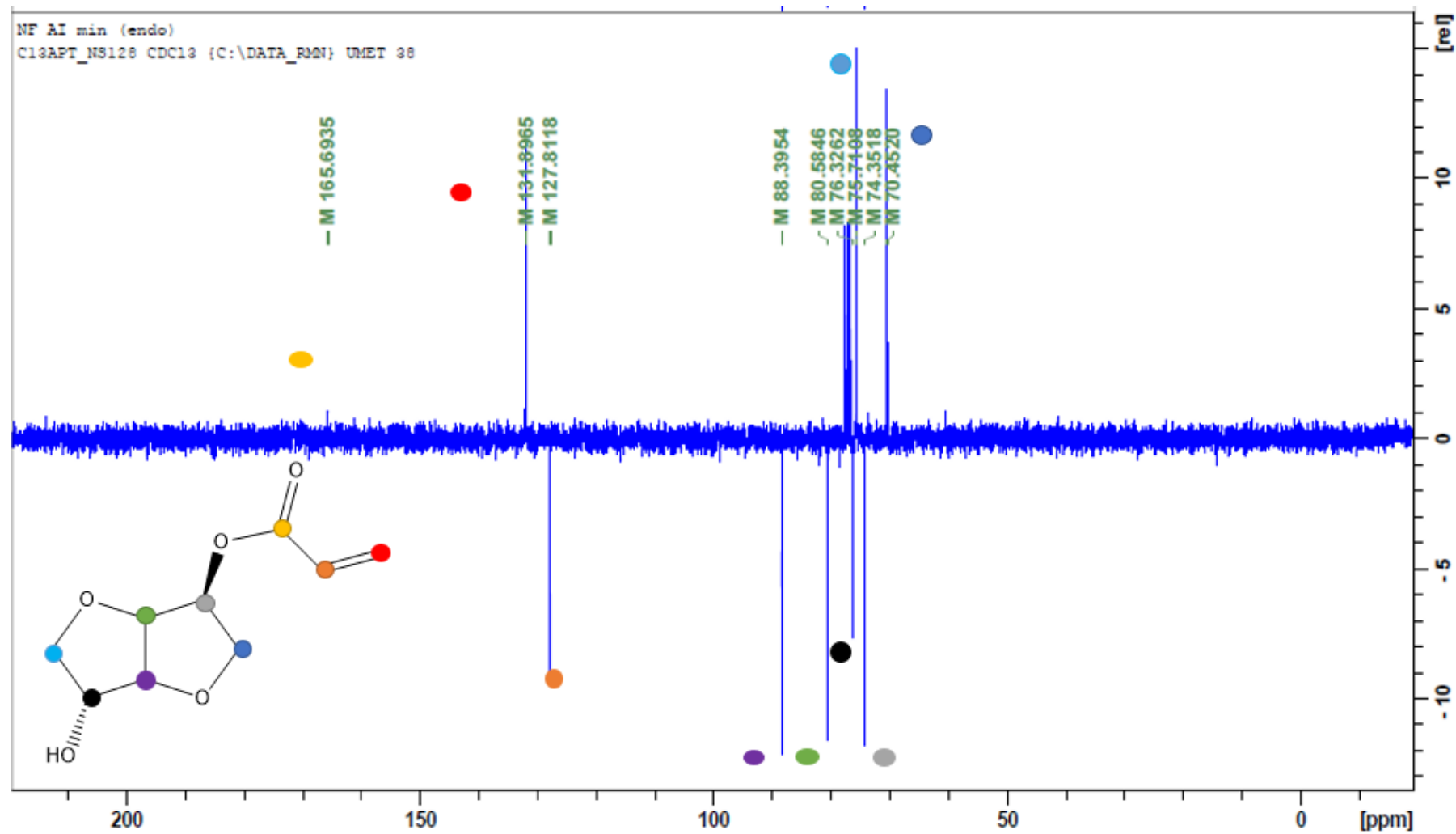


## ANNEXE II. Caractérisation par RMN de l'acrylate d'isosorbide.

RMN mA *endo*  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , température ambiante

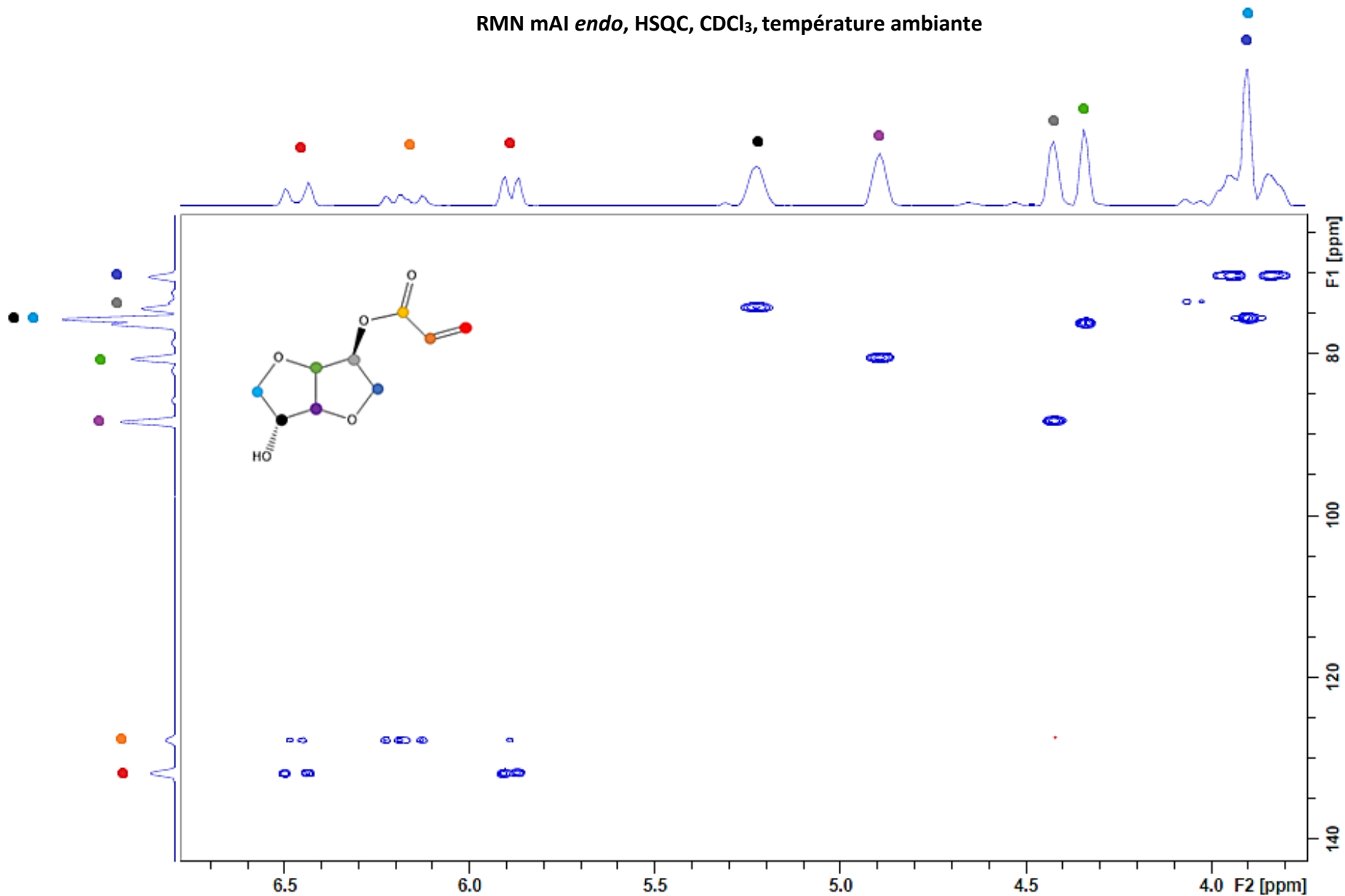


RMN mAI *endo*,  $^{13}\text{C}$  Jmod,  $\text{CDCl}_3$ , température ambiante

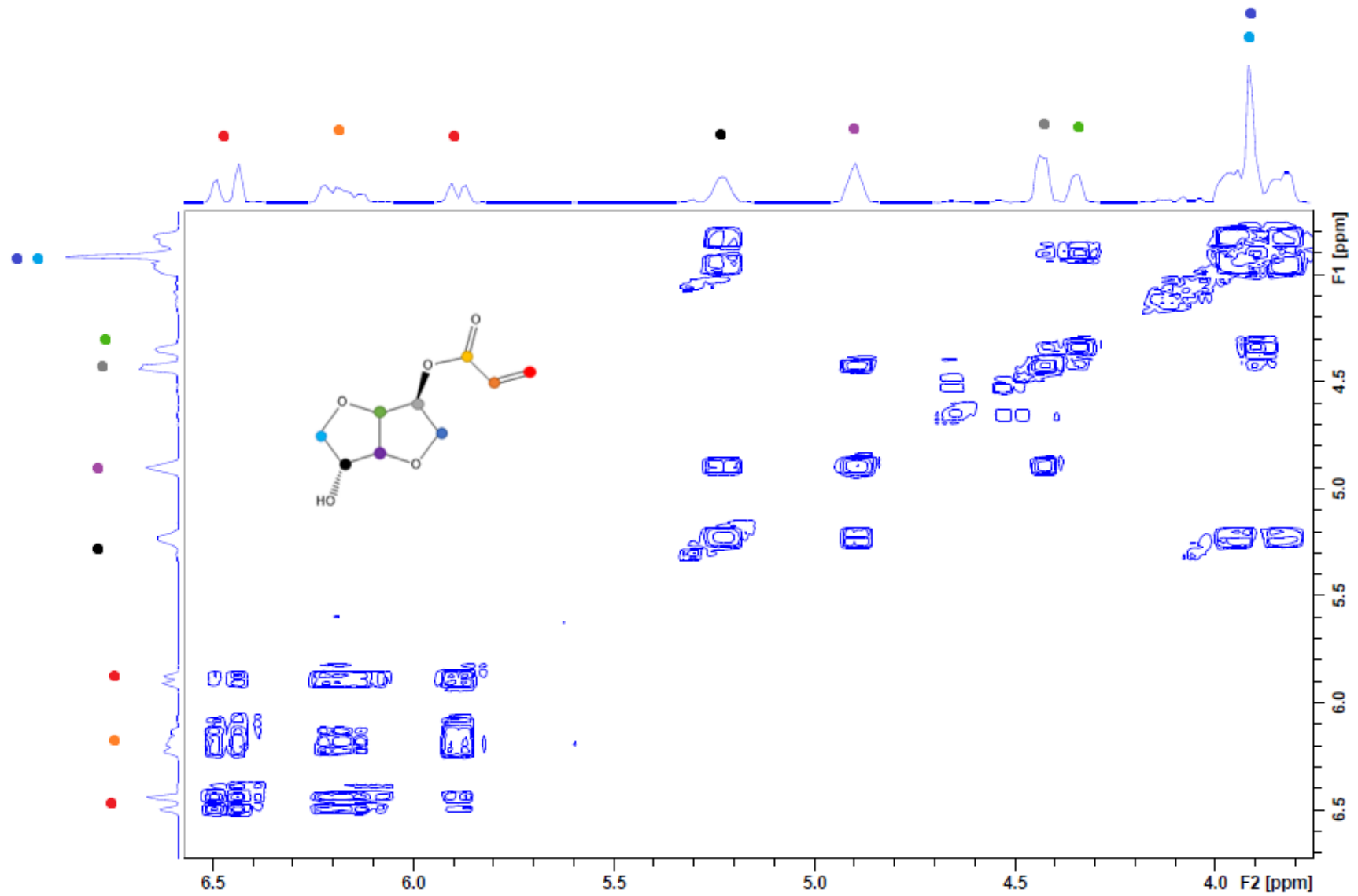




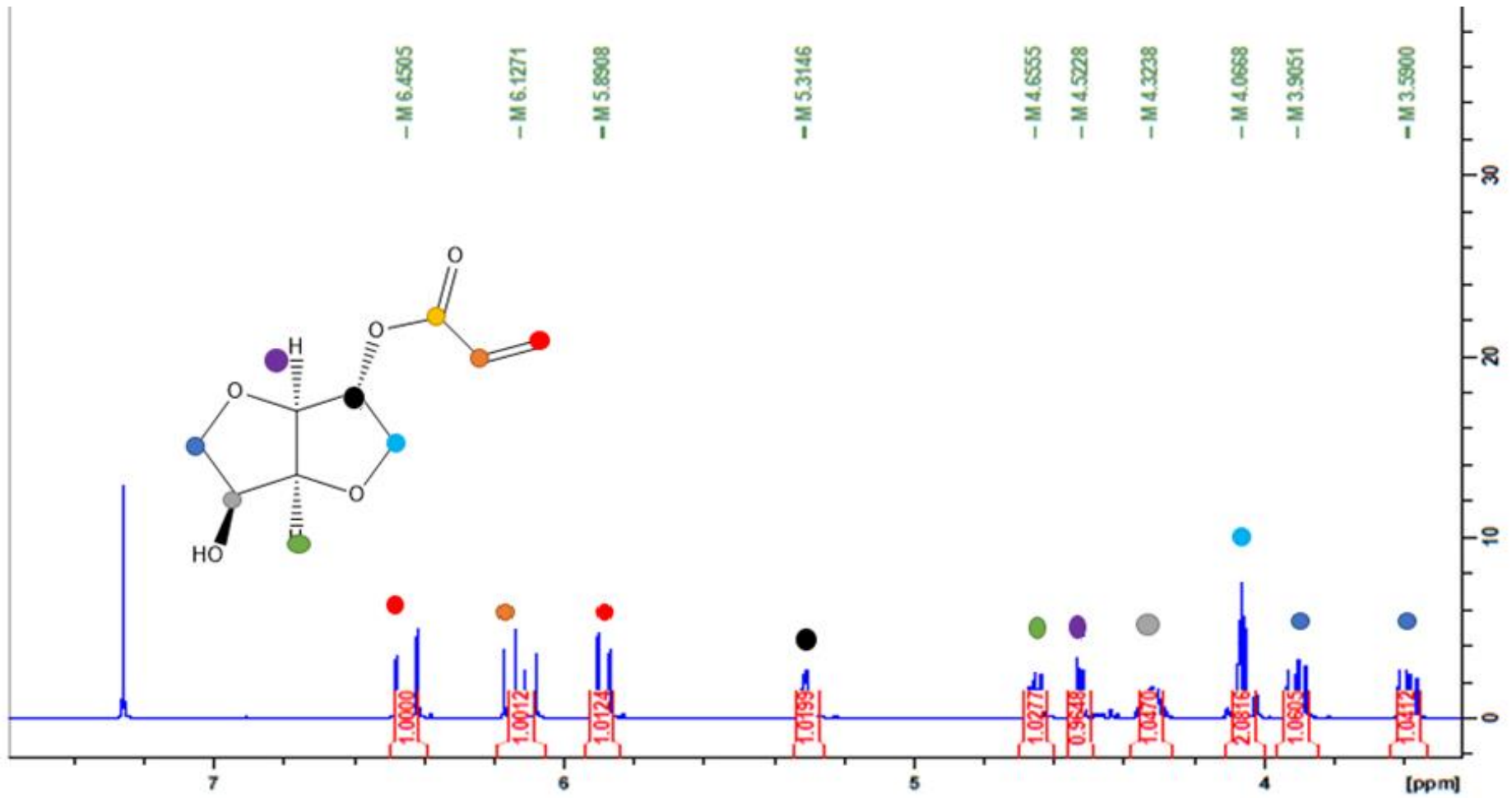
RMN mAl *endo*, HSQC, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante



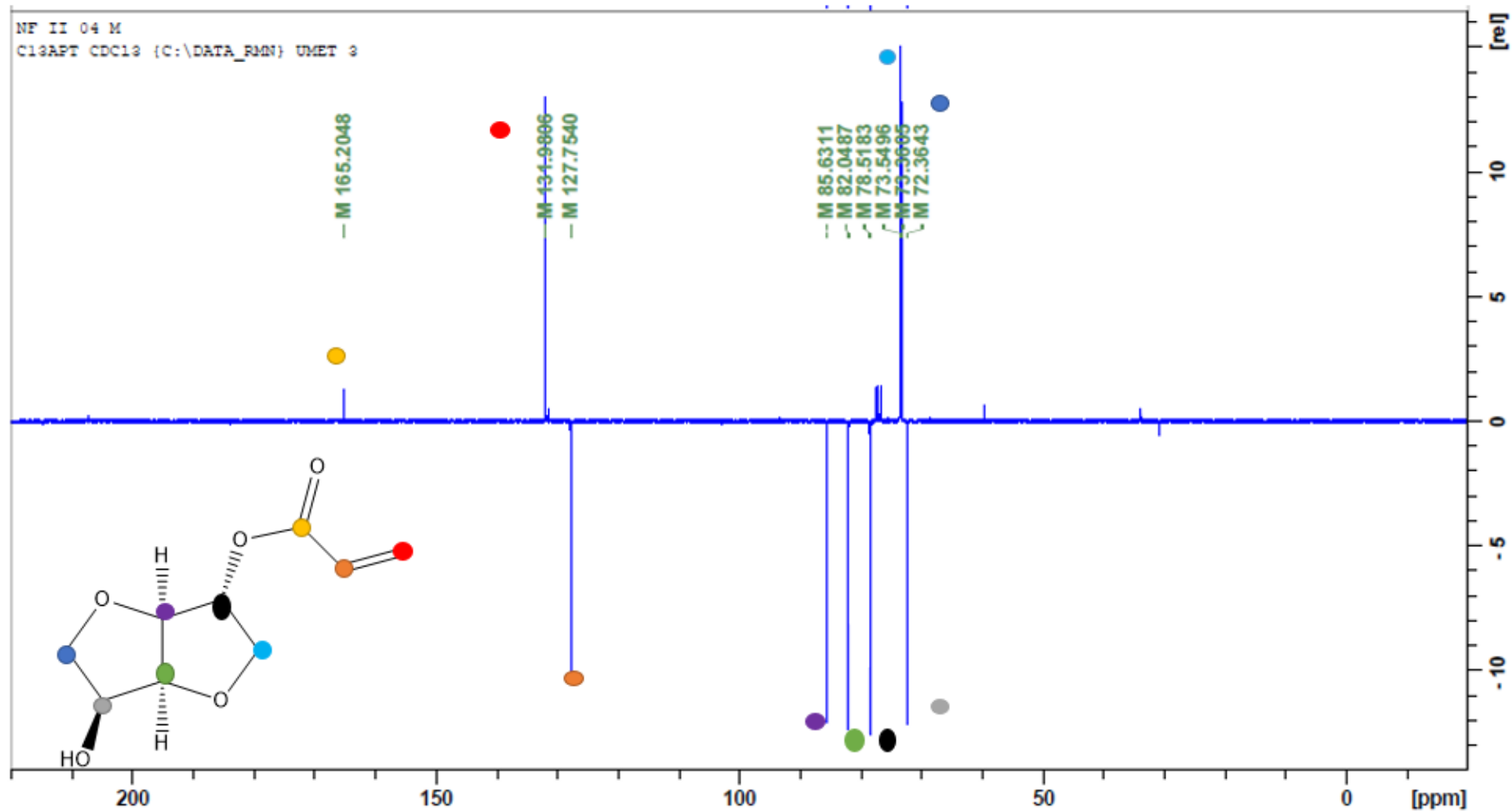
RMN mAl *endo*, COSY, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante



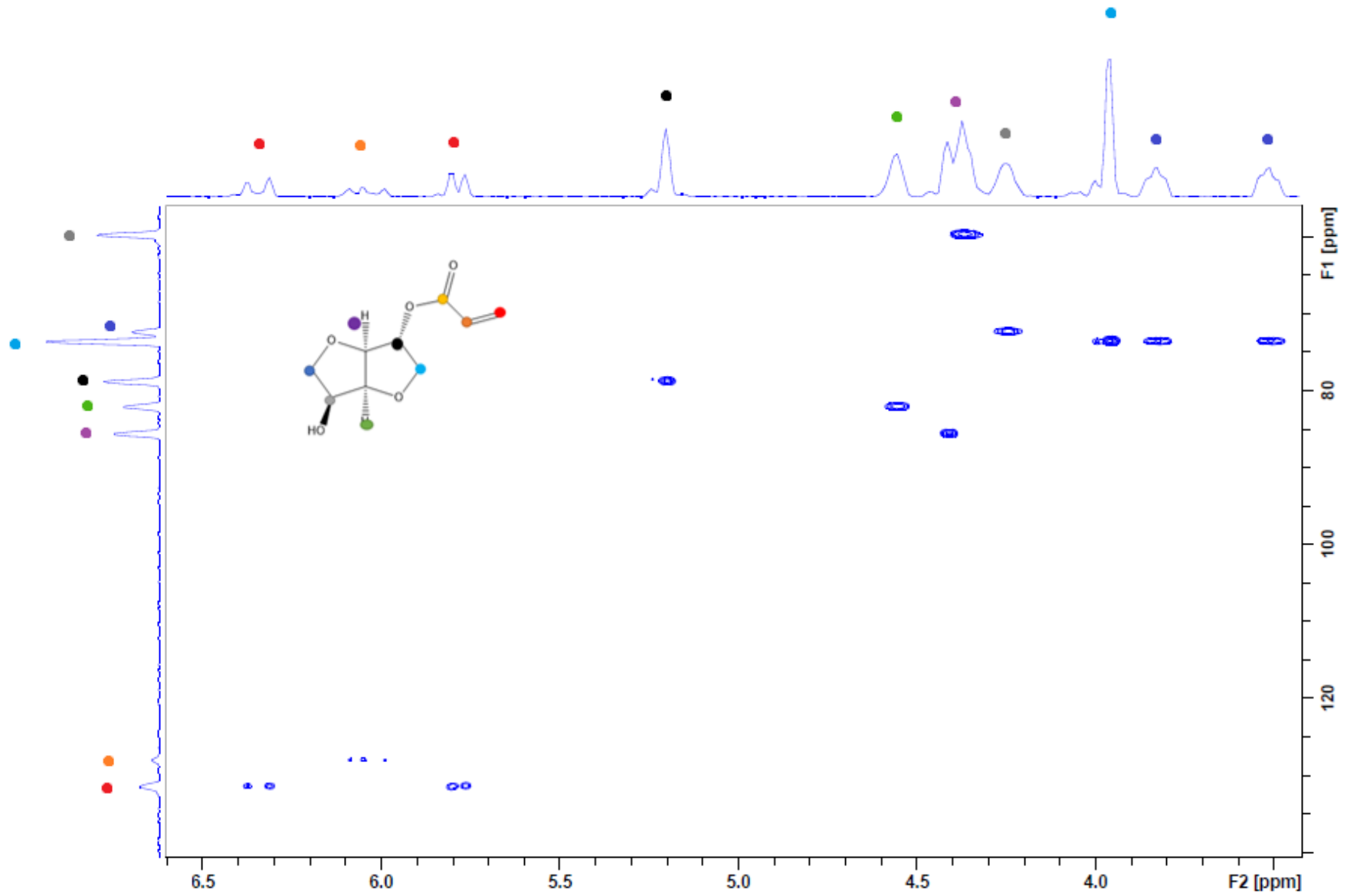
RMN mAl *exo*,  $^1\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , température ambiante



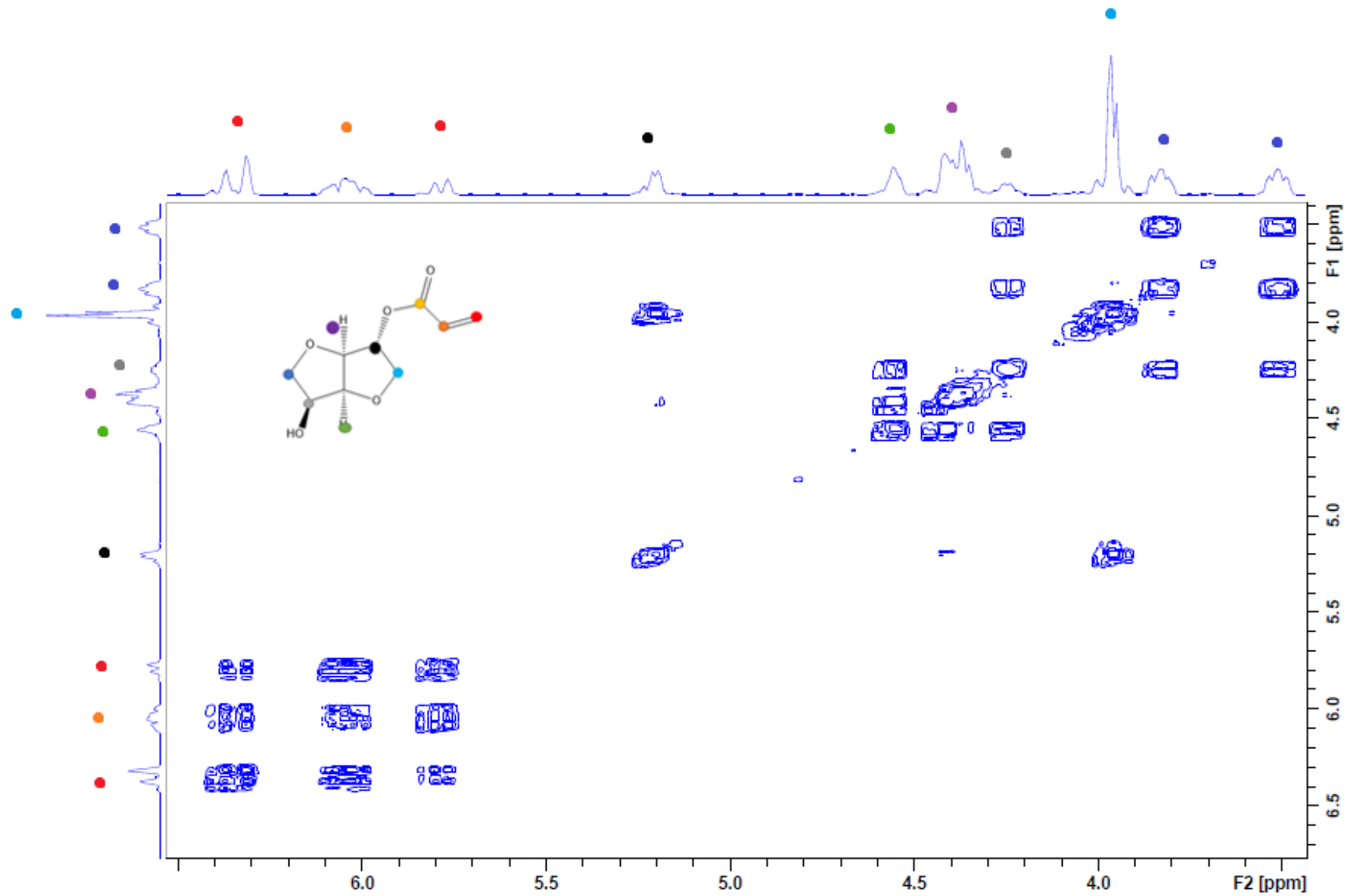
RMN mAl *exo*, <sup>13</sup>C Jmod, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante



RMN mAl *exo*, HSQC, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante



RMN mAl *exo*, COSY, CDCl<sub>3</sub>, température ambiante

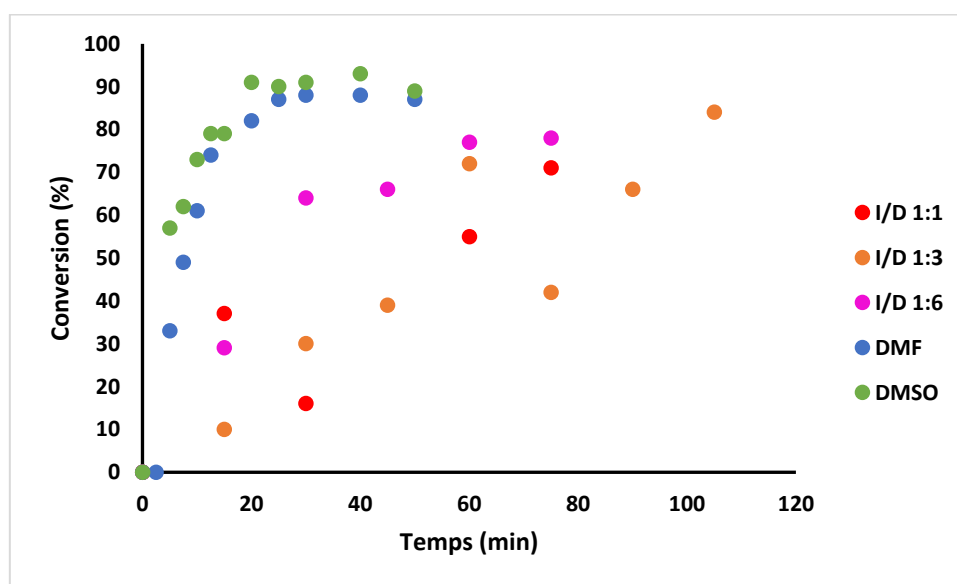


# ANNEXE III. Polymérisation radicalaire classique du mAI.

Influence du solvant sur la polymérisation de mAI ( $[mAI]/[AIBN]=100$ ,  $90^{\circ}C$ ).

Solvant	Temps (min)	Conv. (%)	$M_n_{SEC}$ (g/mol)	$\bar{D}$
I/D 1:6	1	4	7300	1,5
	2	6	7300	1,6
	5	16	7400	1,7
	10	23	7400	1,5
	15	41	7400	1,6
	30	64	7400	1,5
	45	66	7400	1,5
	60	77	7400	1,6
	75	78	7000	1,6
	90	86	7100	1,8
	105	88	7300	1,6
I/D 1:3	1	1	7600	1,2
	2	3	7400	1,4
	5	4	8000	1,5
	10	7	8200	1,7
	15	10	8400	1,6
	30	30	7000	1,8
	45	39	7800	1,6
	60	72	7700	1,6
	75	42	8400	1,6
	90	66	8100	1,6
	105	84	7700	1,6
I/D 1:1	1	2	13900	1,3
	2	3	13700	1,5
	5	6	12900	1,6
	10	10	13900	1,6
	15	16	14000	1,7
	30	37	15200	1,8
	45	44	15700	1,6
	60	55	12300	1,5
	75	71	12300	1,6
	90	85	13000	1,7
	105	93	13200	1,7

DMSO	1	9	74600	1,2
	2	21	76600	1,4
	3	30	77900	1,4
	4	43	75500	1,3
	5	57	77700	1,4
	8	62	78000	1,4
	10	73	78600	1,4
	15	79	76000	1,4
	20	91	76800	1,5
	30	91	75100	1,5
DMF	1	0	0	
	3	7	29900	1,3
	4	21	31500	1,4
	5	33	30800	1,6
	8	49	31700	1,7
	10	61	29100	1,4
	15	74	26700	1,6
	20	82	29300	1,5
	25	87	29500	1,6
	30	88	29600	1,7





**Influence du rapport [mAI]/[AIBN] sur la polymérisation du mAI dans un mélange isopropanol/dioxane.**

[mAI]/[AIBN]	Temps (min)	Conv. (%)	M <sub>n SEC</sub> (g/mol)	Đ
100	1	4	7300	1,5
	2	6	7300	1,6
	5	16	7400	1,7
	10	23	7400	1,5
	15	41	7400	1,6
	30	64	7400	1,5
	45	66	7400	1,5
	60	77	7400	1,6
	75	78	7000	1,6
	90	86	7100	1,8
	105	88	7300	1,6
200	1	4	8400	1,4
	2	9	8300	1,5
	5	12	8600	1,7
	10	26	8600	1,6
	15	47	8600	1,6
	30	60	8500	1,6
	45	76	8500	1,7
	60	80	8300	1,7
	75	87	8800	1,8
	90	92	8900	1,7
	105	94	9000	1,7
500	5	6	12000	1,5
	15	17	12000	1,6
	30	22	12500	1,6
	45	30	11800	1,6
	60	36	11500	1,7
	90	37	12300	1,6
	120	42	11900	1,7
	150	53	12200	1,7
1000	15	4	11500	1,5
	30	15	11400	1,6
	60	20	11400	1,5
	90	35	11600	1,5
	180	41	11900	1,6
	210	44	12000	1,6
10000	90	6	12200	1,7
	120	10	12300	1,6
	180	11	12200	1,6
	240	19	12200	1,6
	300	33	12100	1,7
	360	49	12700	1,7

## Caractérisation des poly acrylates d'isosorbide (mélange endo/exo) par DSC

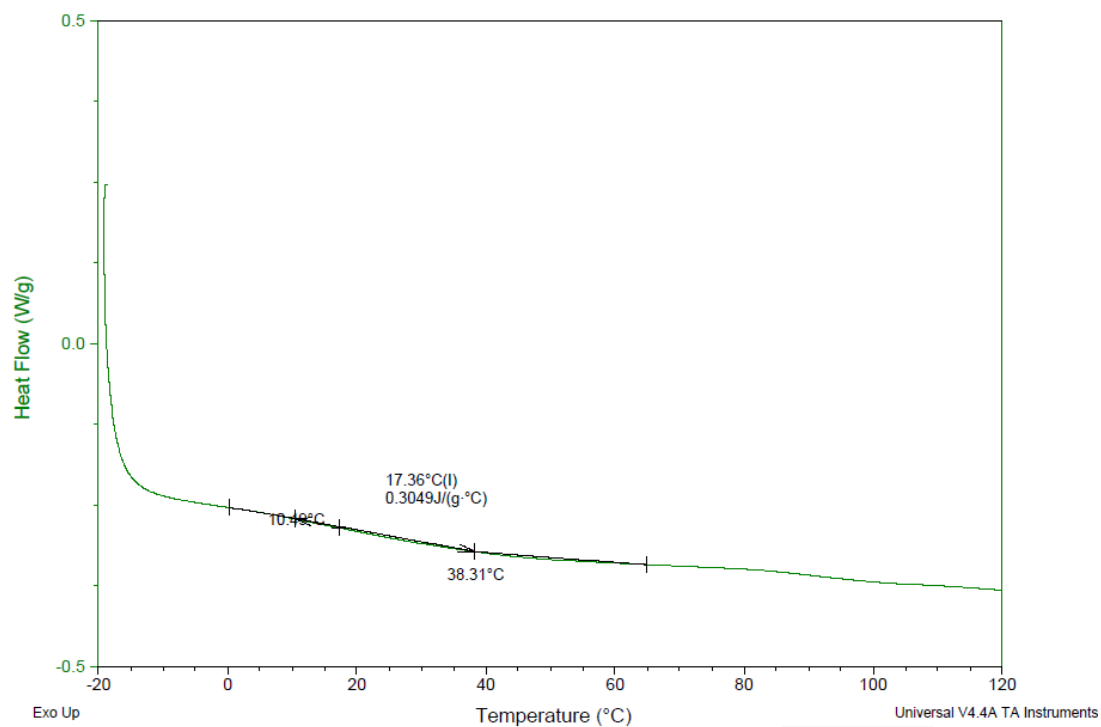


Figure S 2 : Thermogramme DSC du p(mAI) 2000g/mol.

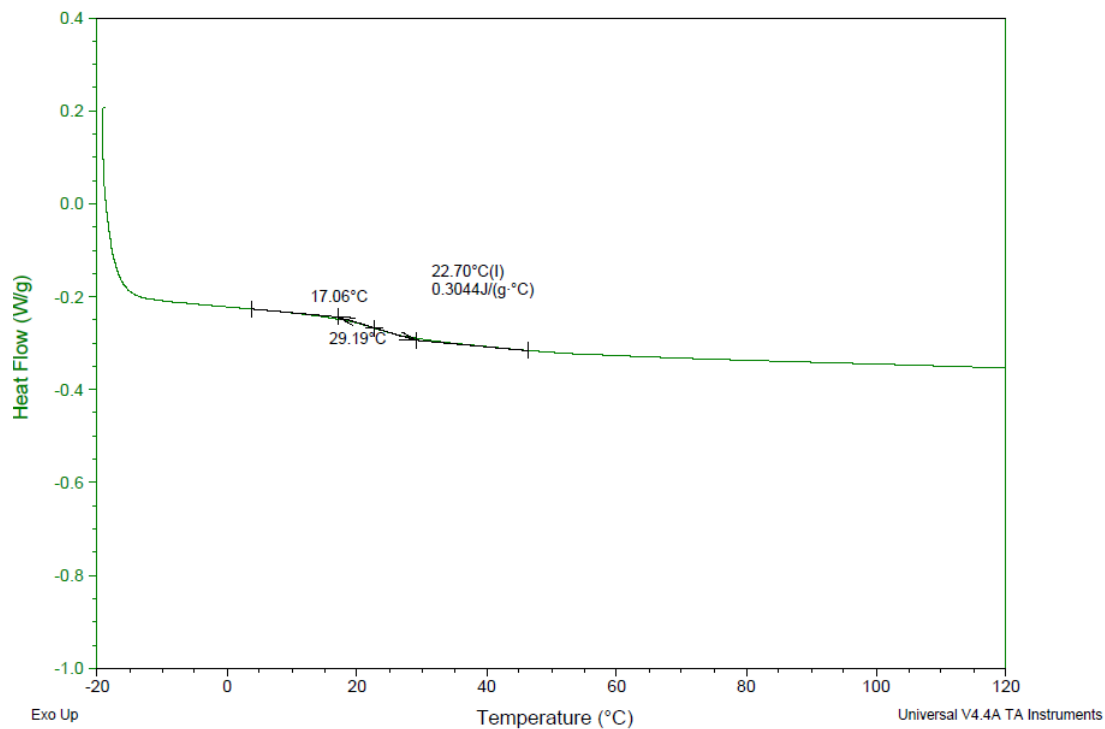


Figure S 3 : Thermogramme DSC du p(mAI) 3200 g/mol

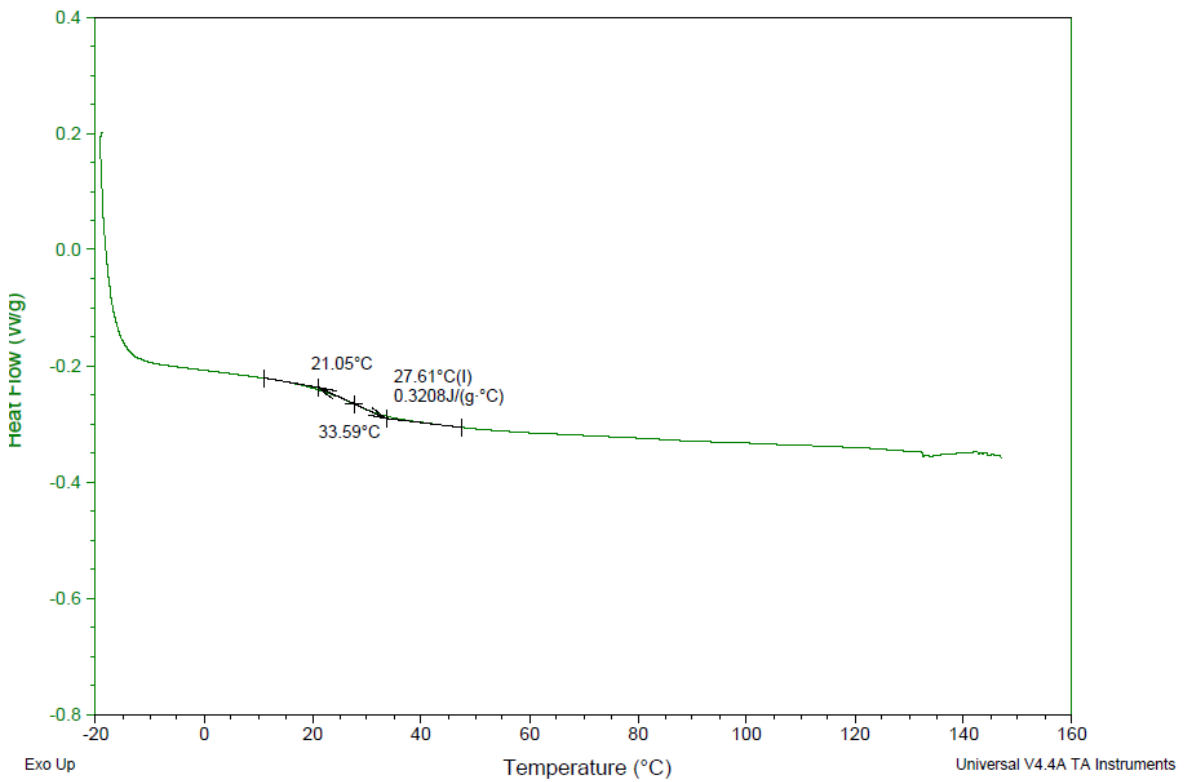


Figure S 4 : Thermogramme DSC du p(mAI) 4200 g/mol

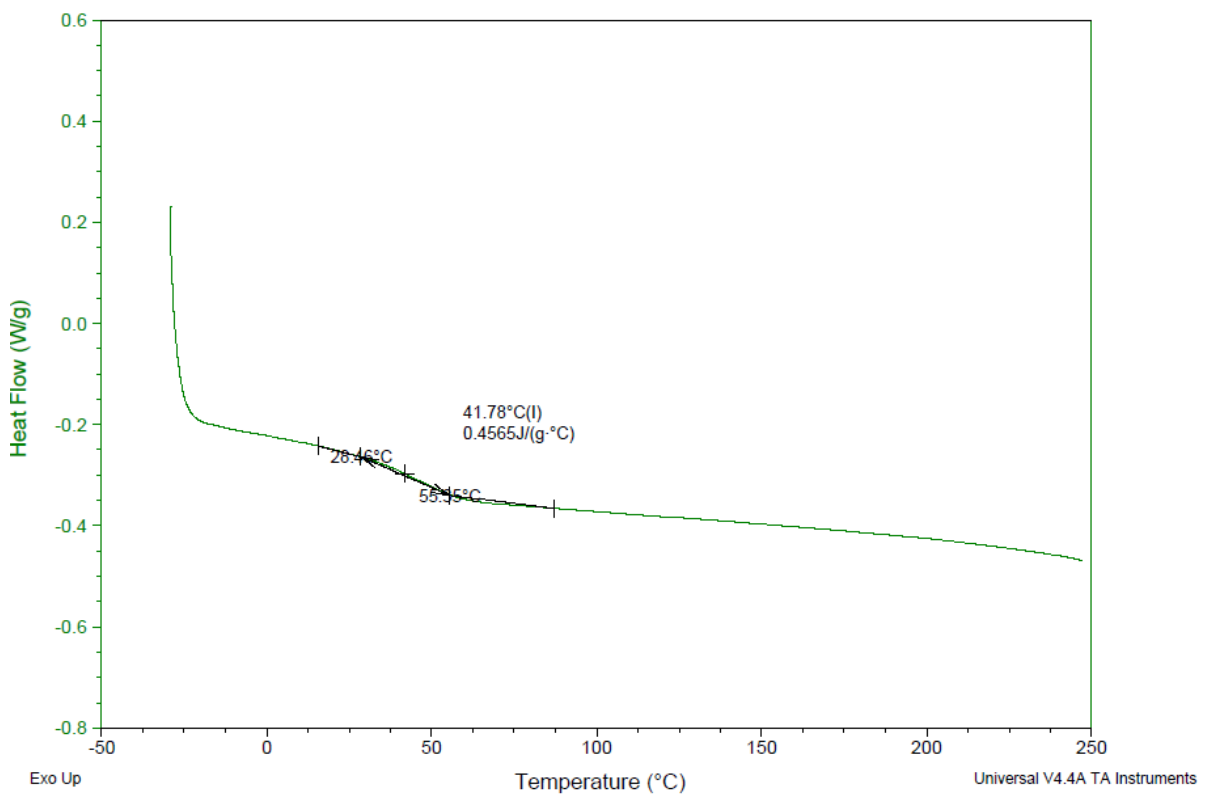


Figure S 5 : Thermogramme DSC du p(mAI) 7200 g/mol.

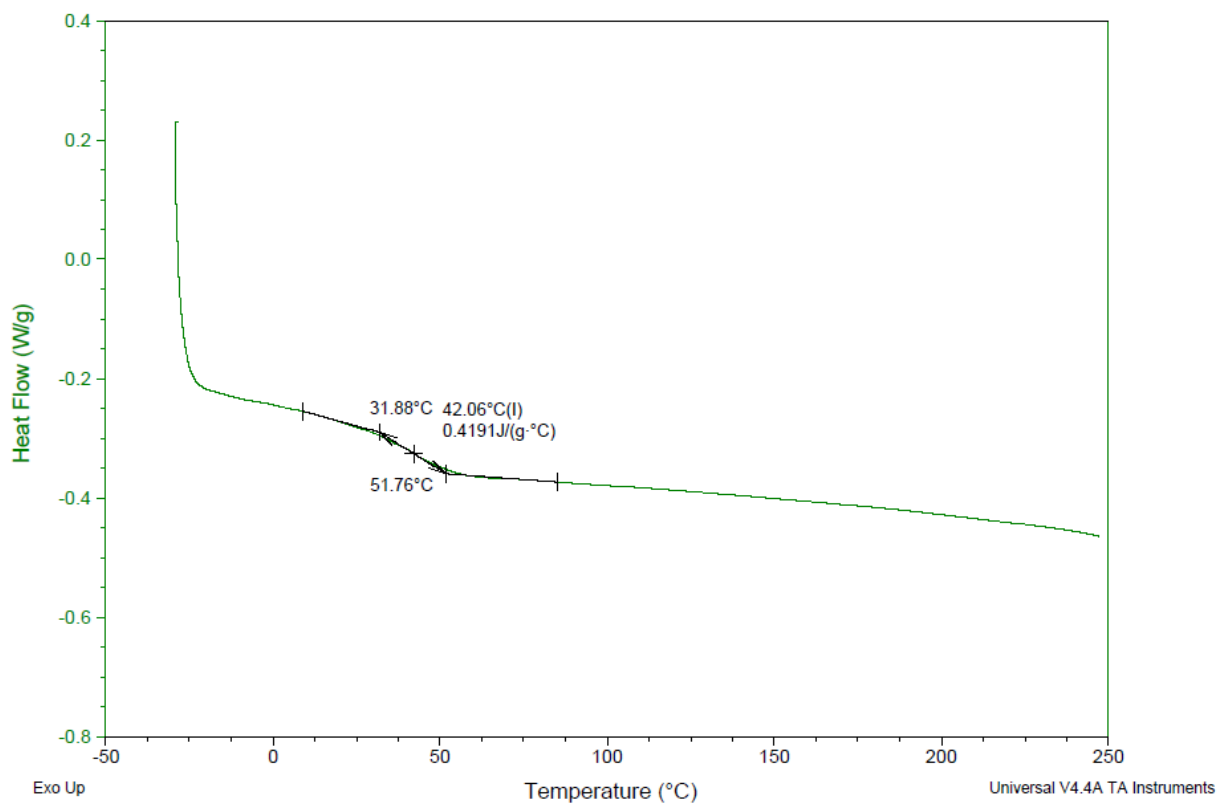


Figure S 6 : Thermogramme DSC du p(mAI) 7700 g/mol

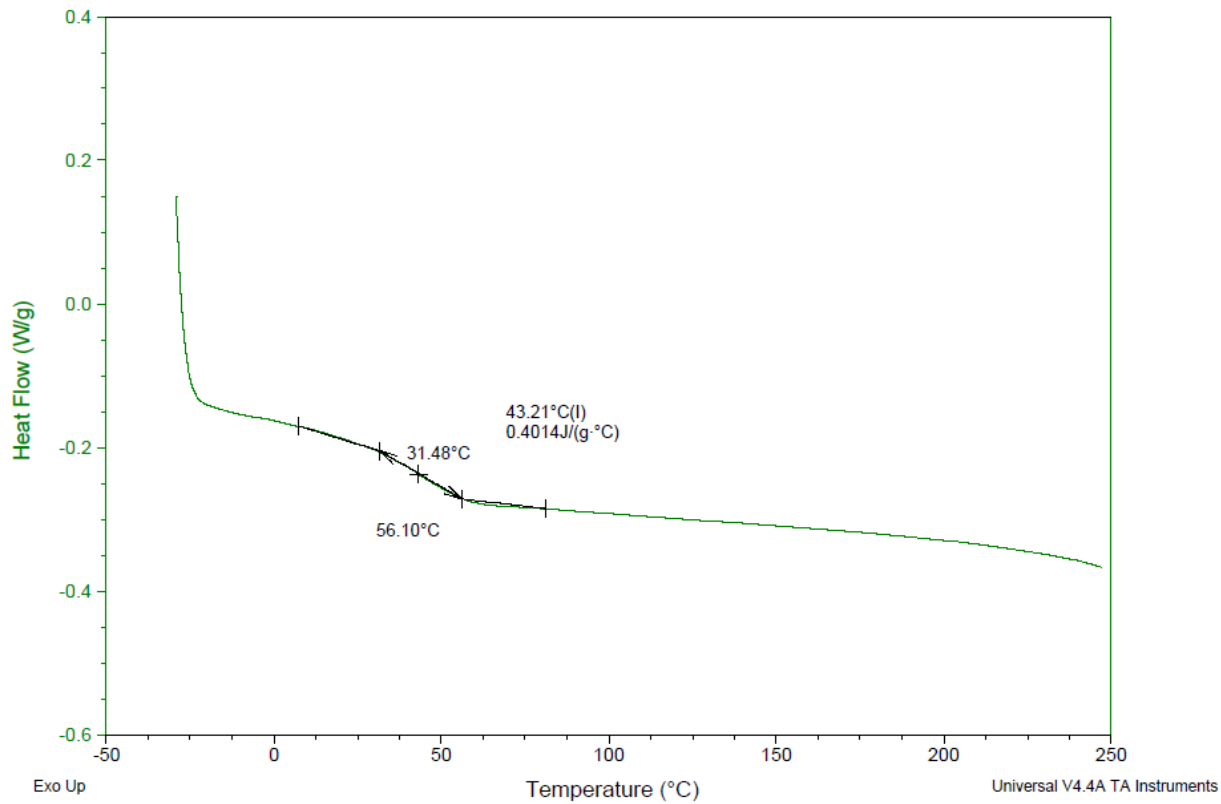


Figure S 7 : Thermogramme DSC du p(mAI) 9000 g/mol

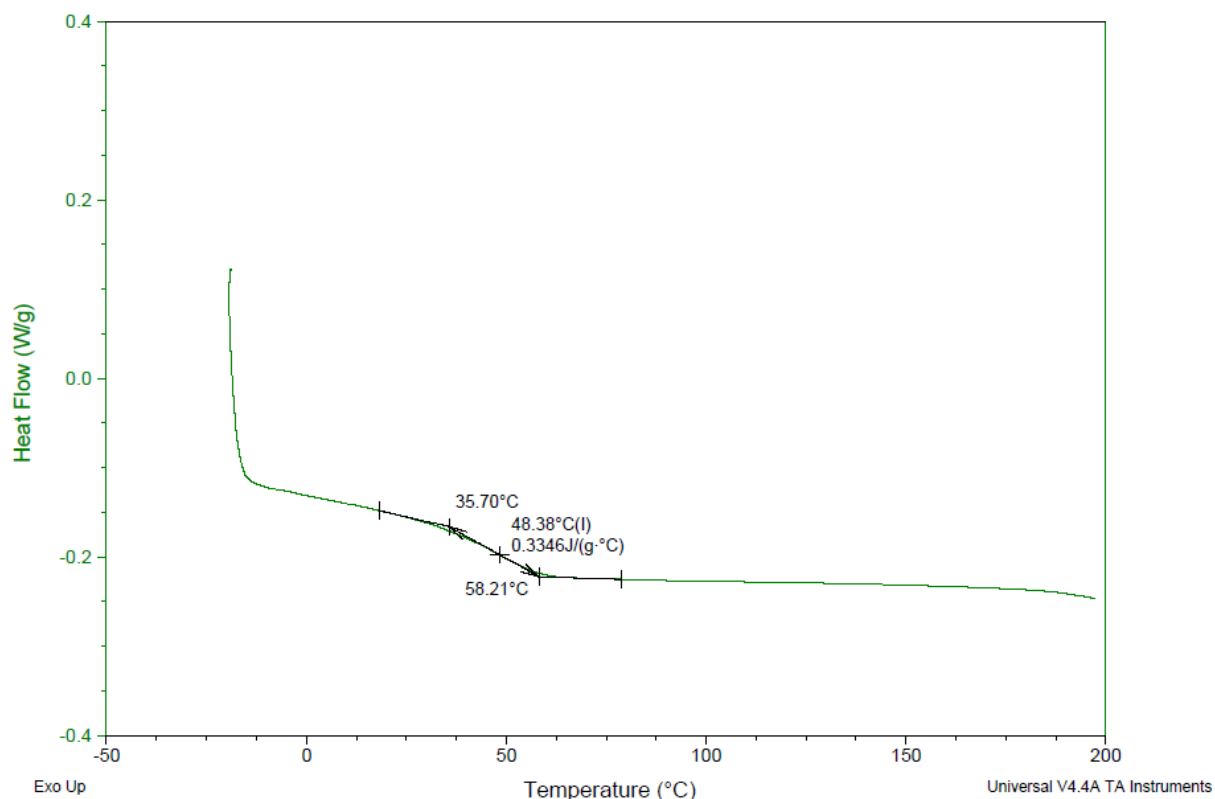


Figure S 8 : Thermogramme DSC du p(mAI) 12100 g/mol

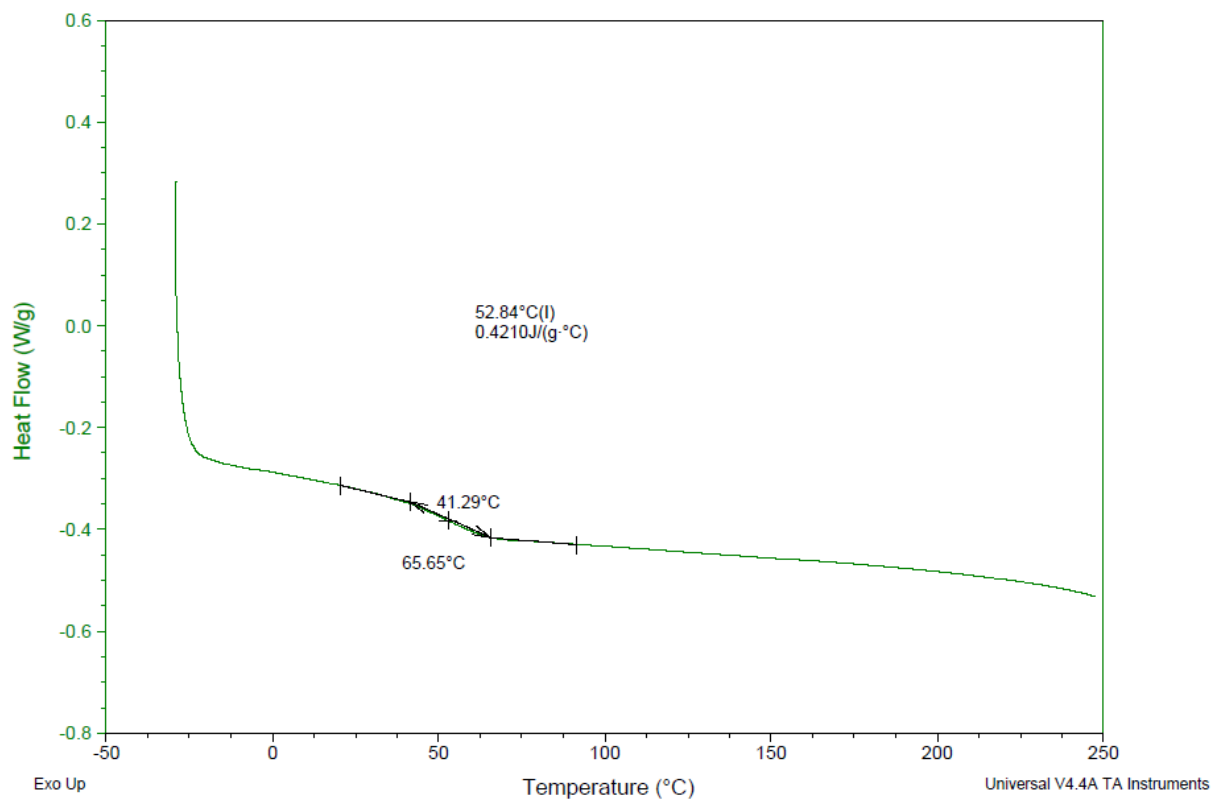


Figure S 9 : Thermogramme DSC du p(mAI) 12700 g/mol

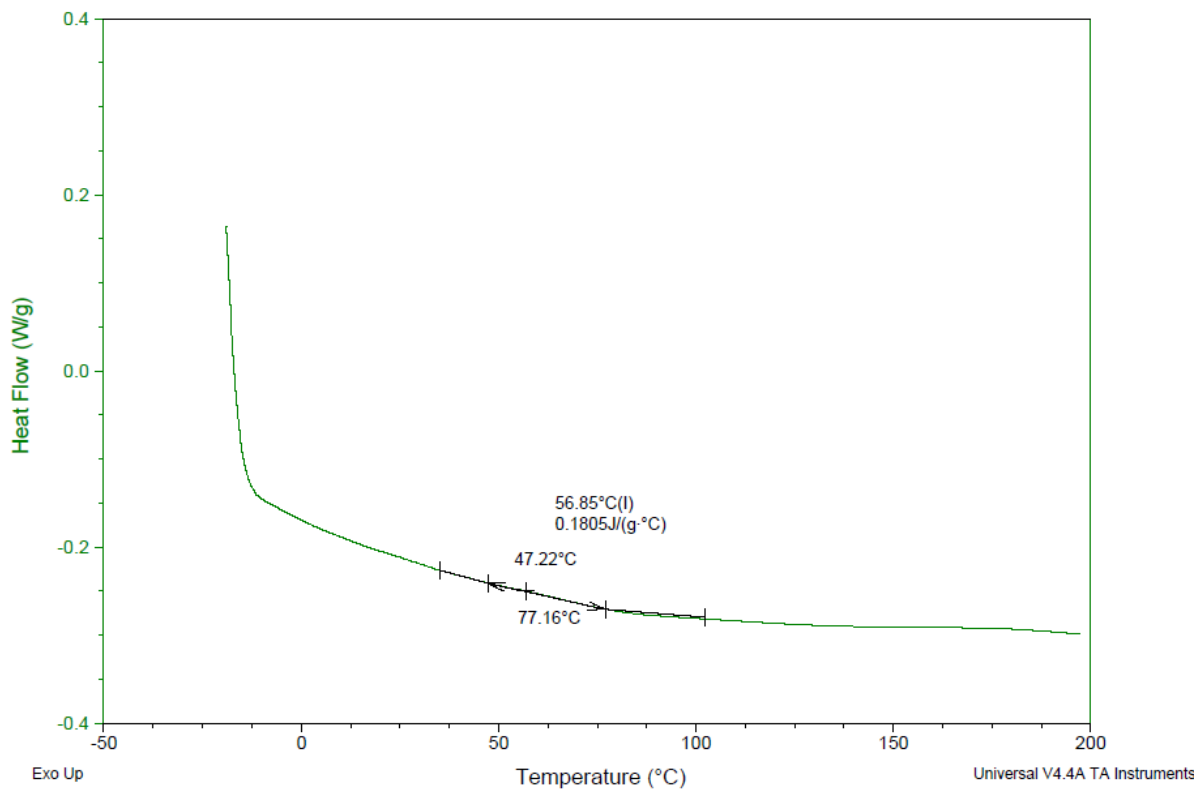


Figure S 10 : Thermogramme DSC du p(mAI) 13200 g/mol

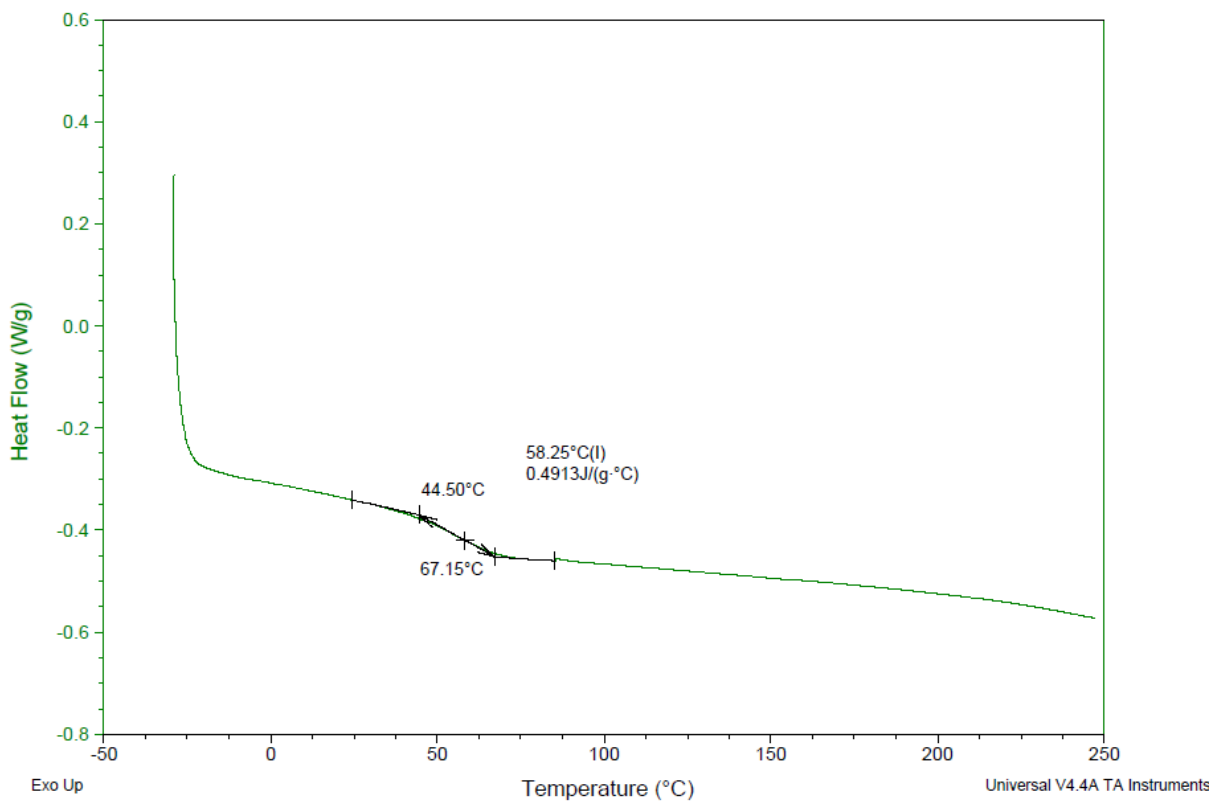


Figure S 11 : Thermogramme DSC du p(mAI) 25900 g/mol

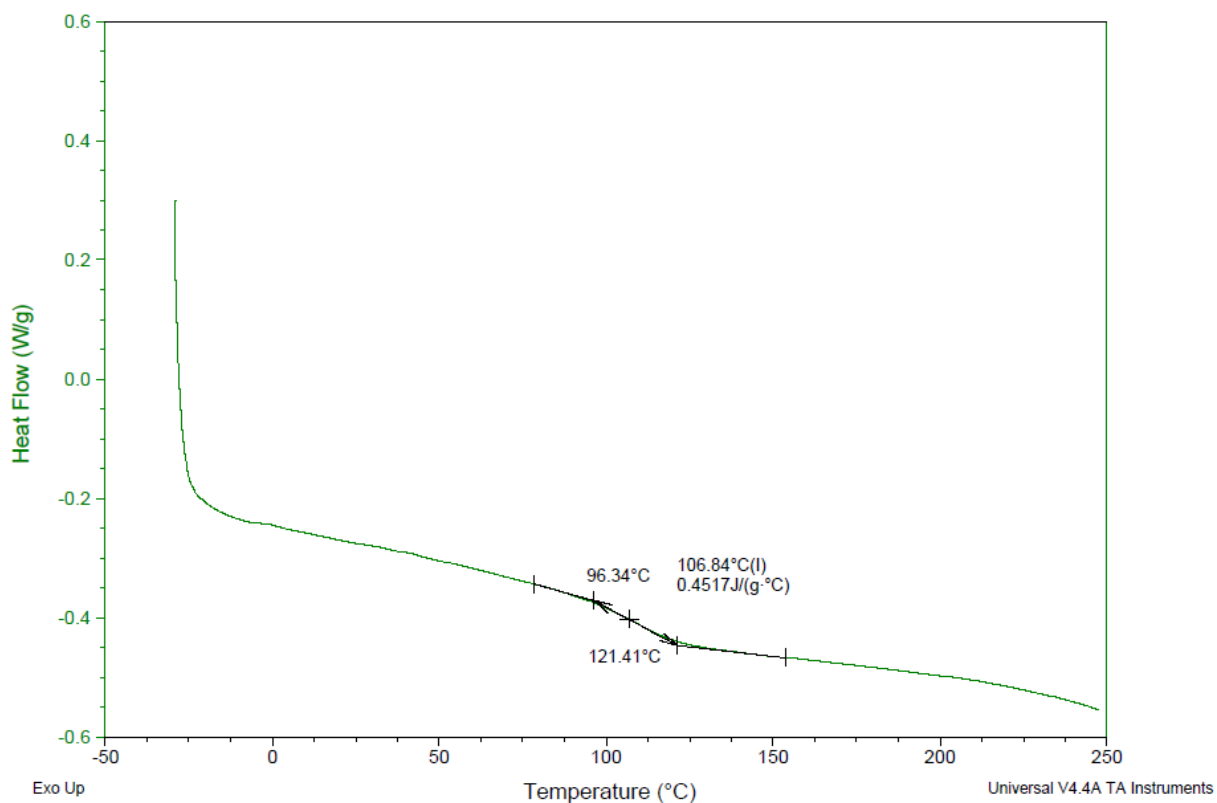


Figure S 12 : Thermogramme DSC du p(mAI) 75100 g/mol

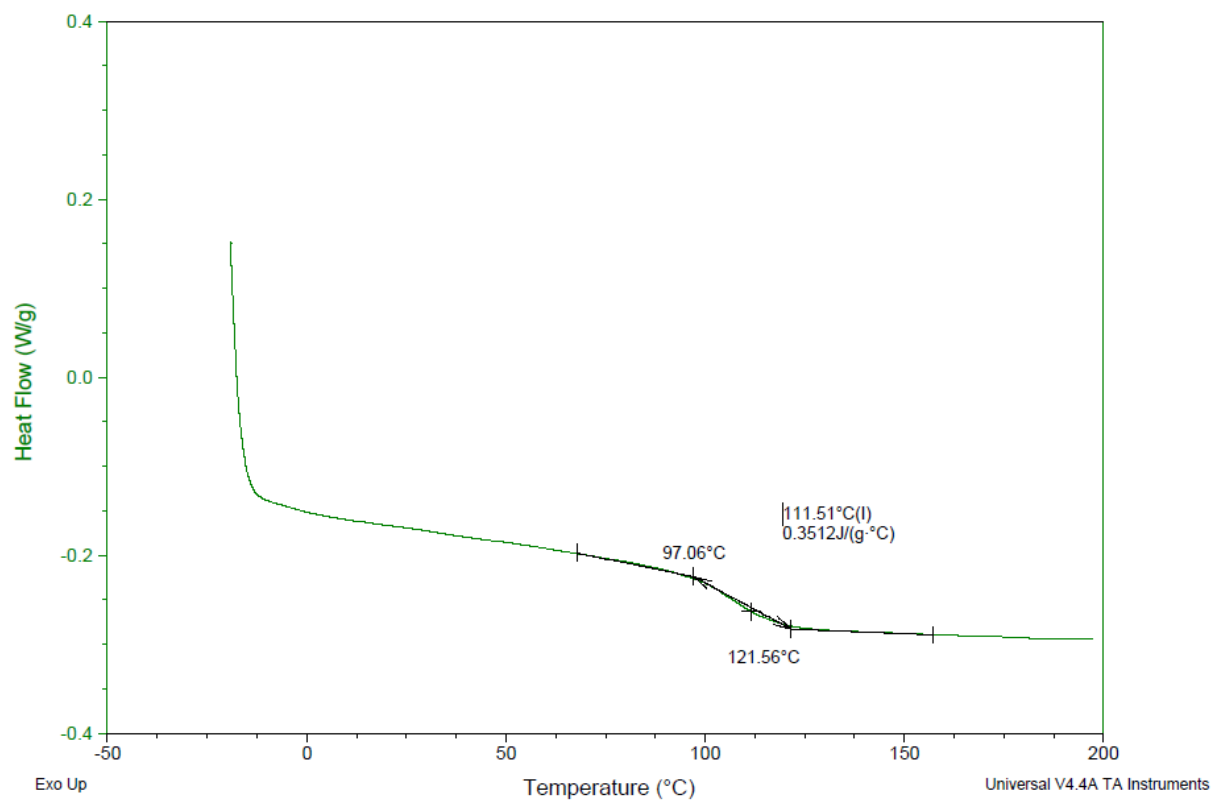


Figure S 13 : Thermogramme DSC du p(mAI) 78600 g/mol

# ANNEXE IV. Polymérisation radicalaire classique du mMAI.

**Influence du solvant sur la polymérisation du mMAI ([mMAI]/[AIBN]=200, 90°C).**

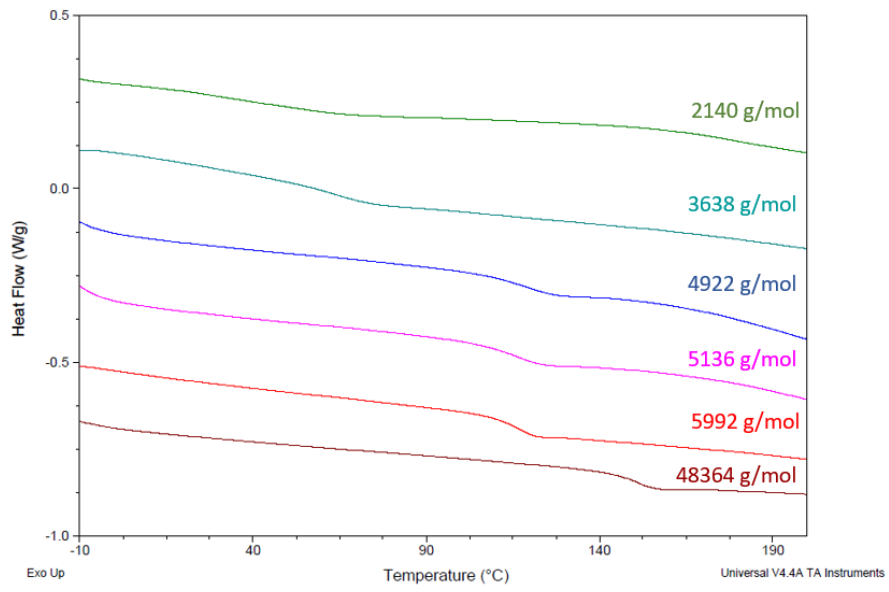
Solvant	Temps (min)	Conversion (%)	M <sub>n SEC</sub> (g/mol)	Đ
Isopropanol Dioxane 1 : 6	0	0	0	
	1	0	0	
	2	1	0	
	5	8	38900	1,6
	15	15	50900	1,5
	30	32	70000	1,4
	60	56	69400	1,3
	120	63	67600	1,4
	180	74	55200	1.6
DMF	0	0	0	
	1	0	0	
	2	0	0	
	5	4	44200	1,7
	15	28	55100	1,4
	30	37	57200	1,4
	60	39	71000	1,3
	120	74	69900	1,3
	180	89	44200	1,7
DMSO	0	0	0	
	1	0	0	
	2	9	116400	1,15
	5	15	119900	1,14
	15	49	100700	1,25
	30	54	99000	1,23
	60	65	86600	1,33
	120	77	81000	1,4
	180	80	80200	1



Influence du rapport  $[M]/[A]$  sur la polymérisation du mMAI dans le mélange I/D 1:6 à 90°C.

$[M]/[A]$	Temps (min)	Conv. (%)	$M_{nSEC}$ (g/mol)	$\bar{D}$
100	0	0	0	
	1	0	0	
	2	1	21600	1,8
	5	2	35800	1,6
	15	18	40400	2,6
	30	28	58900	28,0
	60	51	29600	35,8
	120	71	25500	34,0
200	0	0	0	
	1	0	0	
	2	1	0	
	5	8	38900	1,6
	15	15	50900	1,5
	30	32	70000	1,4
	60	56	69400	1,3
	120	63	67600	1,4
	180	74	55200	1,6
500	0	0	0	
	1	13	60300	1,1
	2	22	116400	1,2
	5	25	119900	1,1
	15	28	100700	1,3
	60	46	86600	1,3
	120	49	72200	2,3
	180	63	61000	4,8
	240	78	45200	15,0
10000	0	0	0	
	1	0	0	
	2	0	0	
	5	0	0	
	10	13	45300	1,2
	15	27	64800	1,3
	30	33	94600	1,8
	60	35	99700	4,1
	120	38	76100	20,2
	180	47	51200	21,9
	420	81	39500	26,0

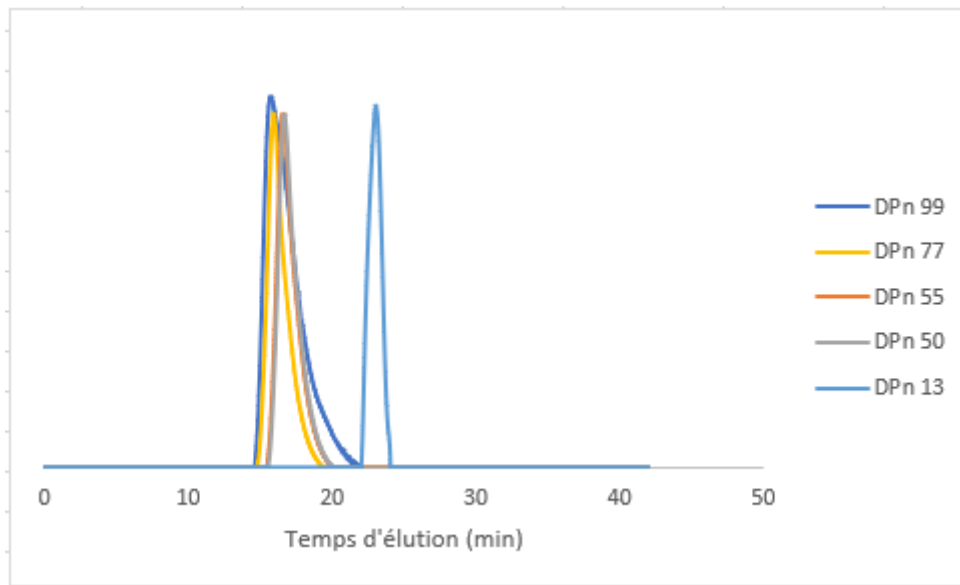
### Thermogramme DSC des p(mMAI) en fonction de la taille de la chaîne.



## ANNEXE V. Solubilité du poly (acrylate d'isosorbide).

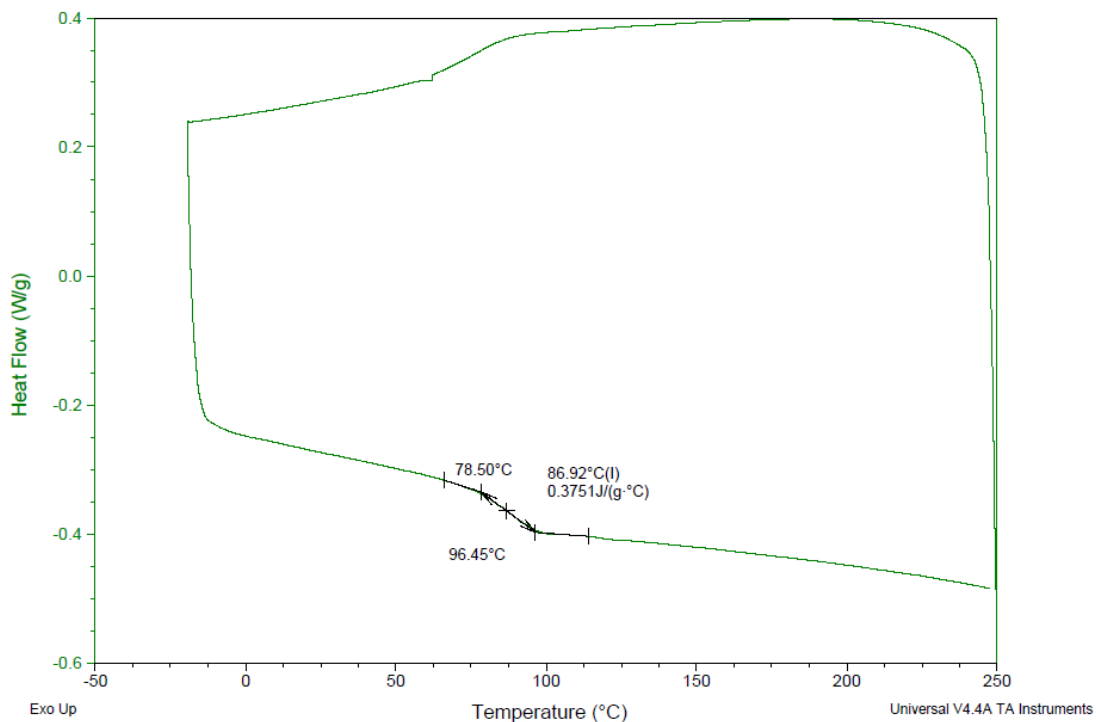
Mn (g/mol)	Température (°C)	Concentration maximale (g/L)	Mn (g/mol)	Température (°C)	Concentration maximale (g/L)
<b>2600</b>	20	20	<b>10000</b>	20	15,5
	25	15		25	15,5
	30	5		30	20
	35	5		35	20
	40	5		40	25,5
	45	5		45	25,5
	50	5		50	25,5
	55	5		55	25,5
	60	5		60	30,5
	65	5		65	35,5
	70	5		70	45,5
	75	5		75	55
80	5	80	60		
<b>11000</b>	20	10	<b>15400</b>	20	5
	25	10		25	5
	30	15		30	10
	35	15		35	10
	40	20		40	15
	45	25		45	20
	50	25		50	24,5
	55	25		55	30
	60	30		60	34,5
	65	35		65	34,5
	70	45		70	44,5
	75	50		75	49,5
80	59,5	80	55		
<b>19800</b>	20	3			
	25	3			
	30	5,5			
	35	5,5			
	40	5,5			
	45	10			
	50	10			
	55	10			
	60	10			
	65	15			
	70	20			
	75	20			
80	25				

### Caractérisations par SEC des p(mAl)

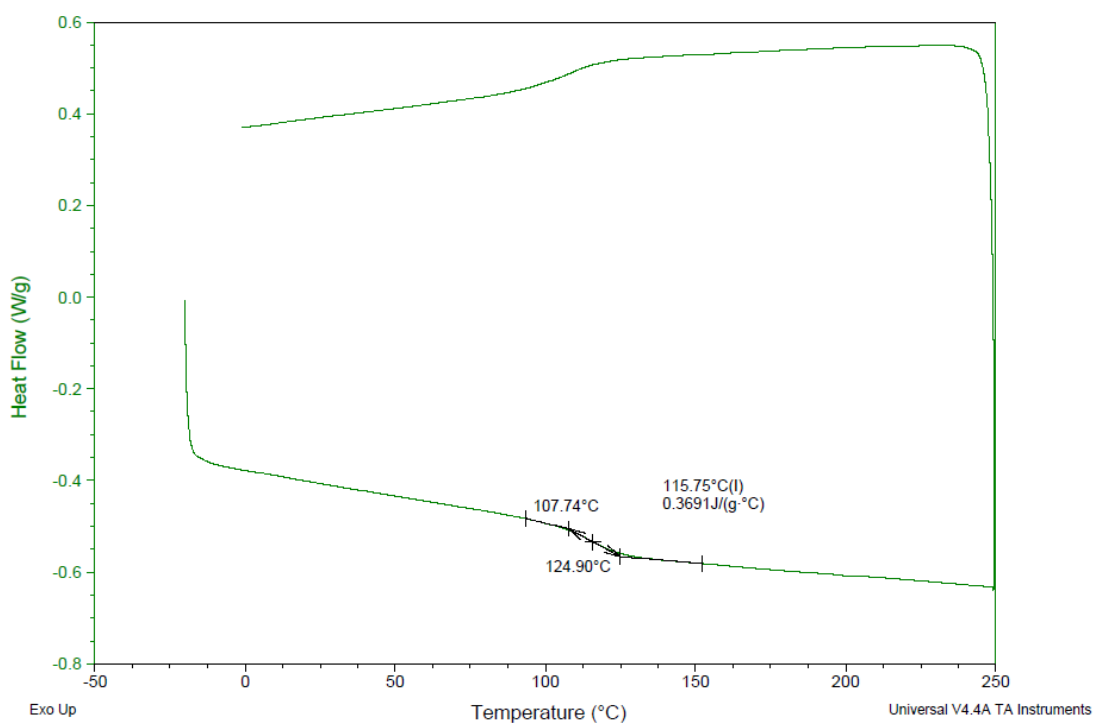


# ANNEXE VI. Thermogramme DSC du p(mAI)<sub>130</sub> réticulé avec 10 mol% d'anhydride succinique.

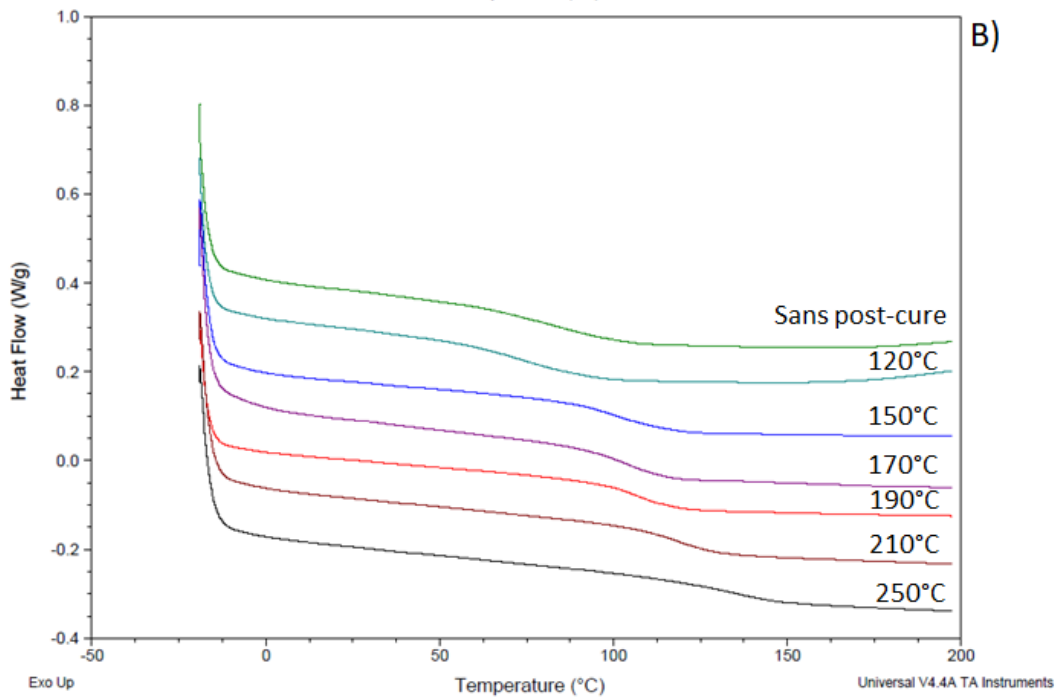
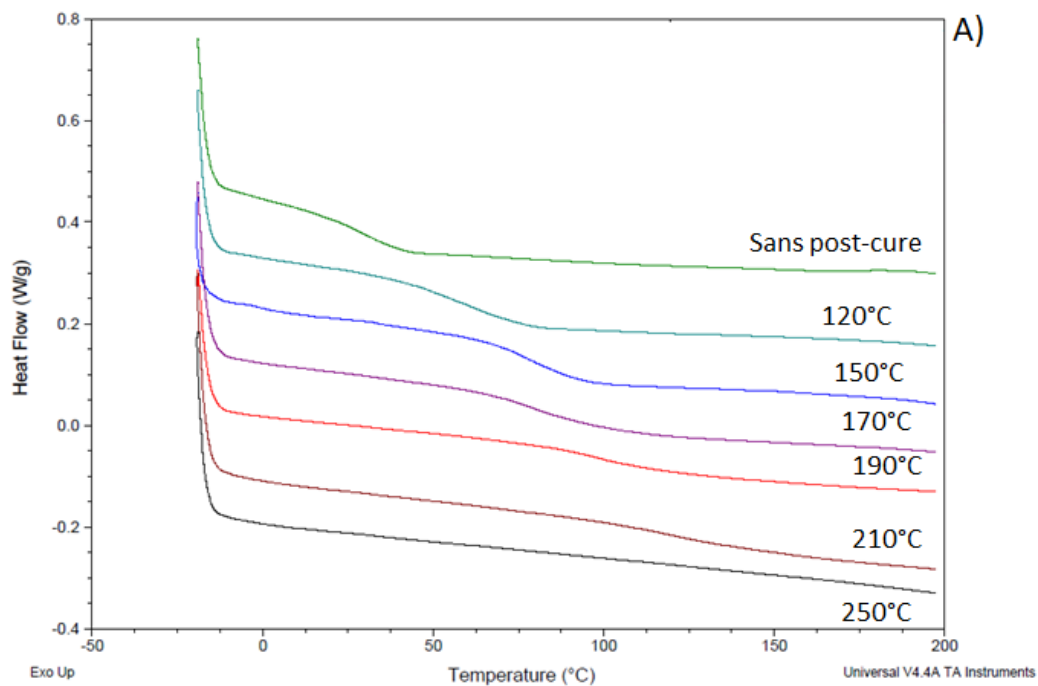
**Thermogramme DSC après la cure.**



**Thermogramme DSC après la cure puis la post-cure.**

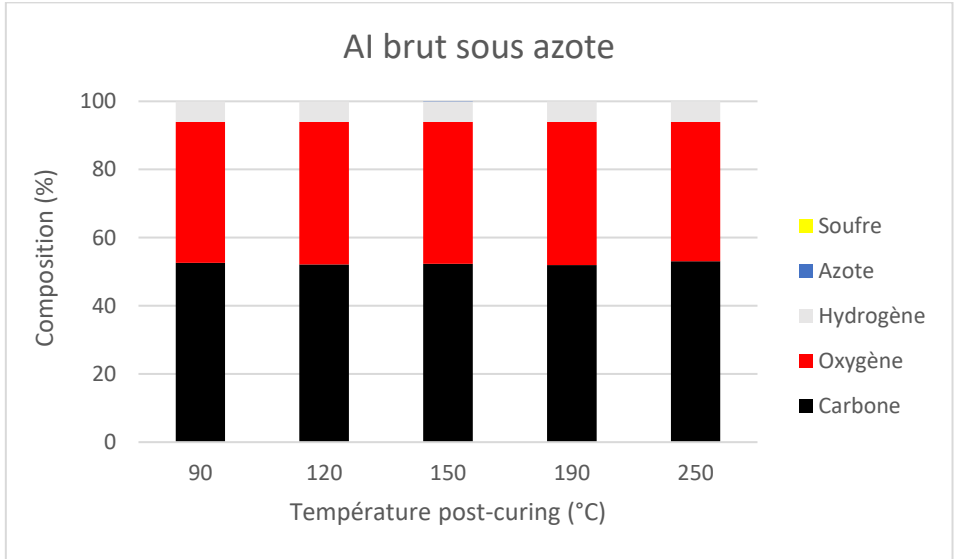
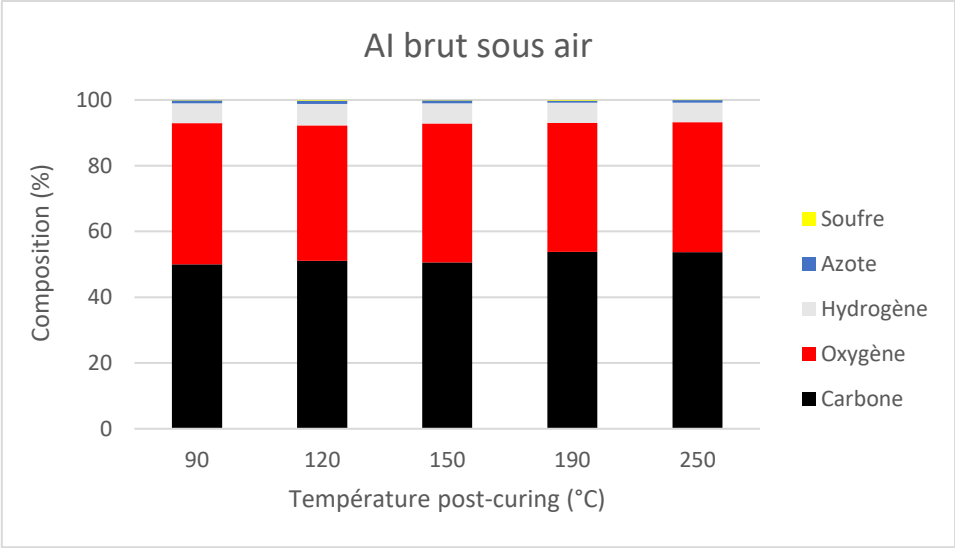


## Annexe VII. Thermogrammes DSC des matériaux thermodurcissables à base de mAI formés A) sous air, B) sous N<sub>2</sub>.



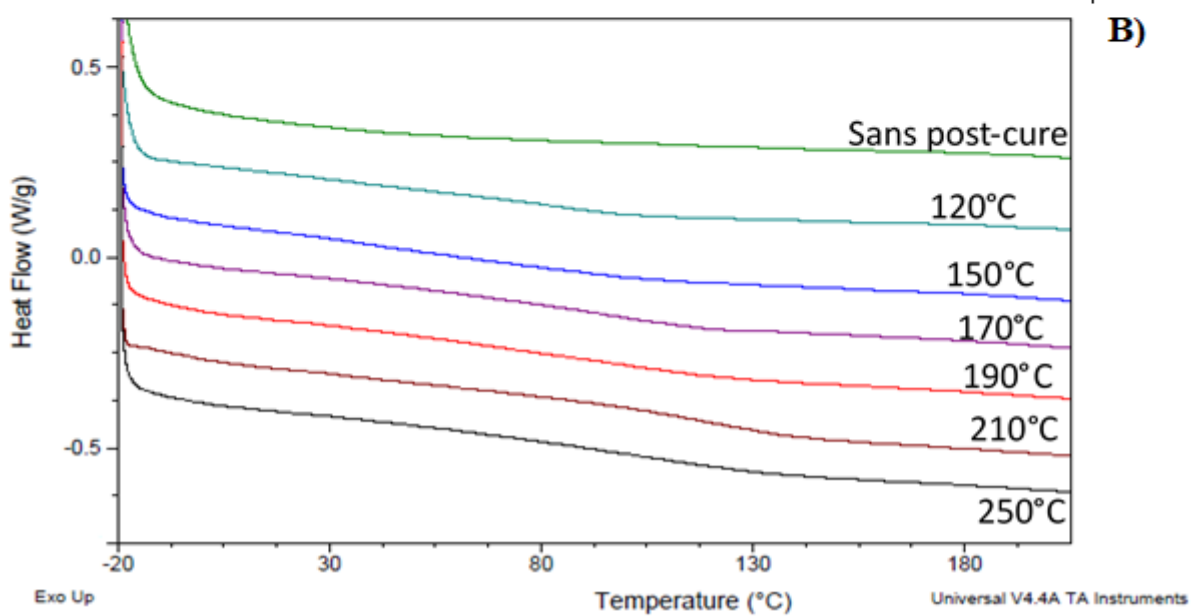
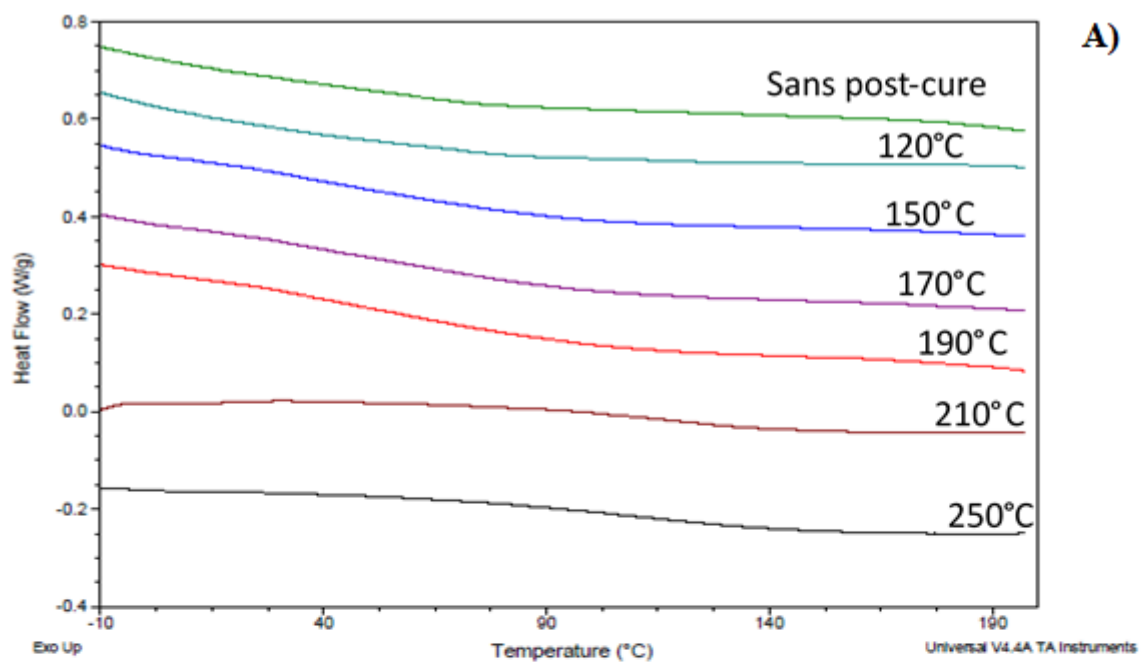
## Annexe VIII. Composition chimique des matériaux thermodurcissables à base de mAI brut.

Atmosphère	T° cure (°C)	T° post-cure (°C)	% N	% C	% H	% S	% O
<b>Air</b>	90	/	0,9	49,8	6,1	0,1	42,8
		120	1,0	49,9	6,4	0,2	40,2
		150	0,8	50,3	6,1	0,2	41,9
		190	0,6	51,7	5,9	0,2	37,6
		250	0,8	53,0	5,0	0,0	31,2
<b>N<sub>2</sub></b>		/	0,0	52,5	6,0	0,0	41,3
		120	0,0	52,6	6,1	0,0	42,3
		150	0,0	52,9	6,1	0,0	42,2
		190	0,0	52,1	6,1	0,0	42,2
		250	0,0	52,6	6,0	0,0	40,4

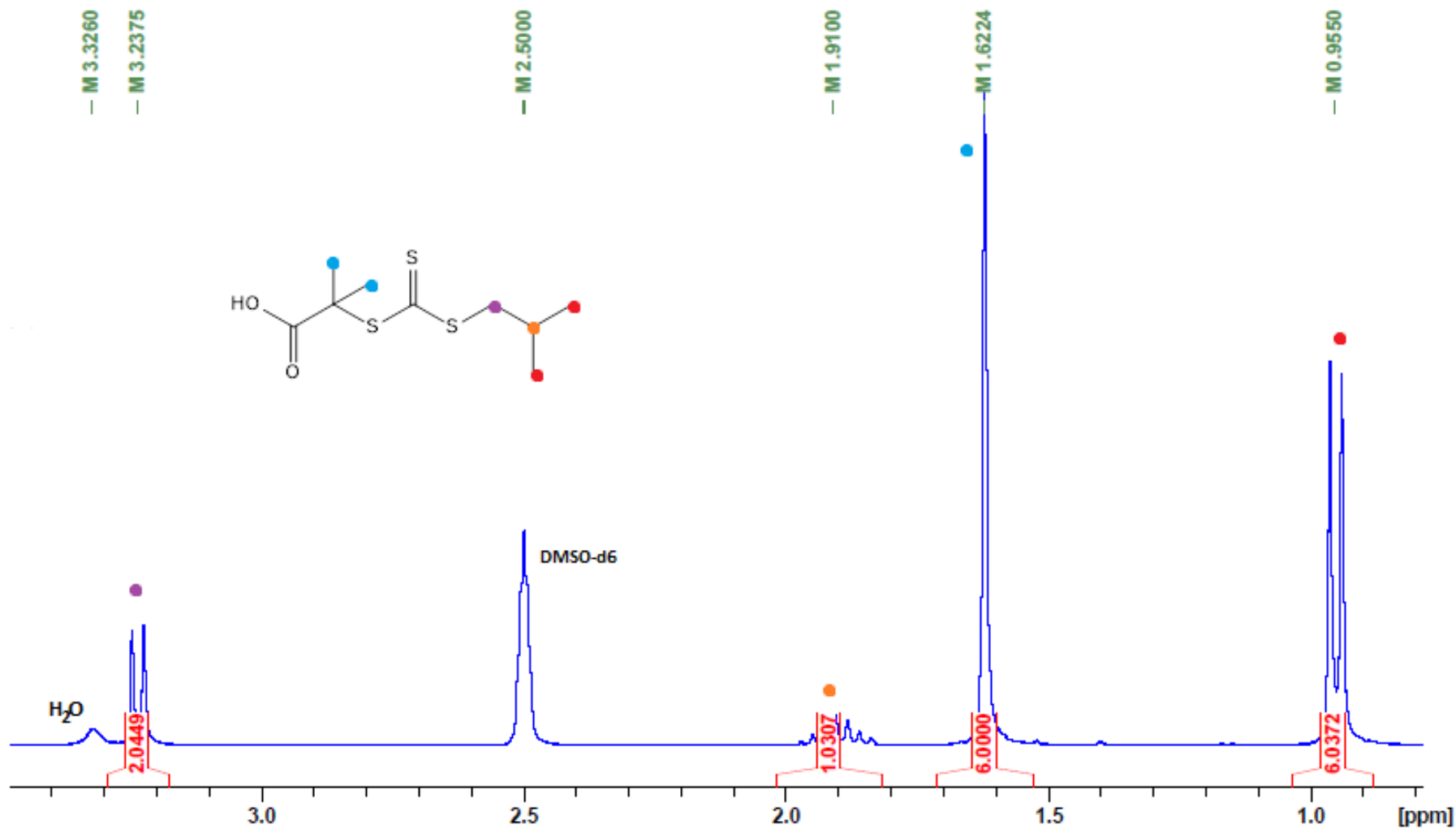




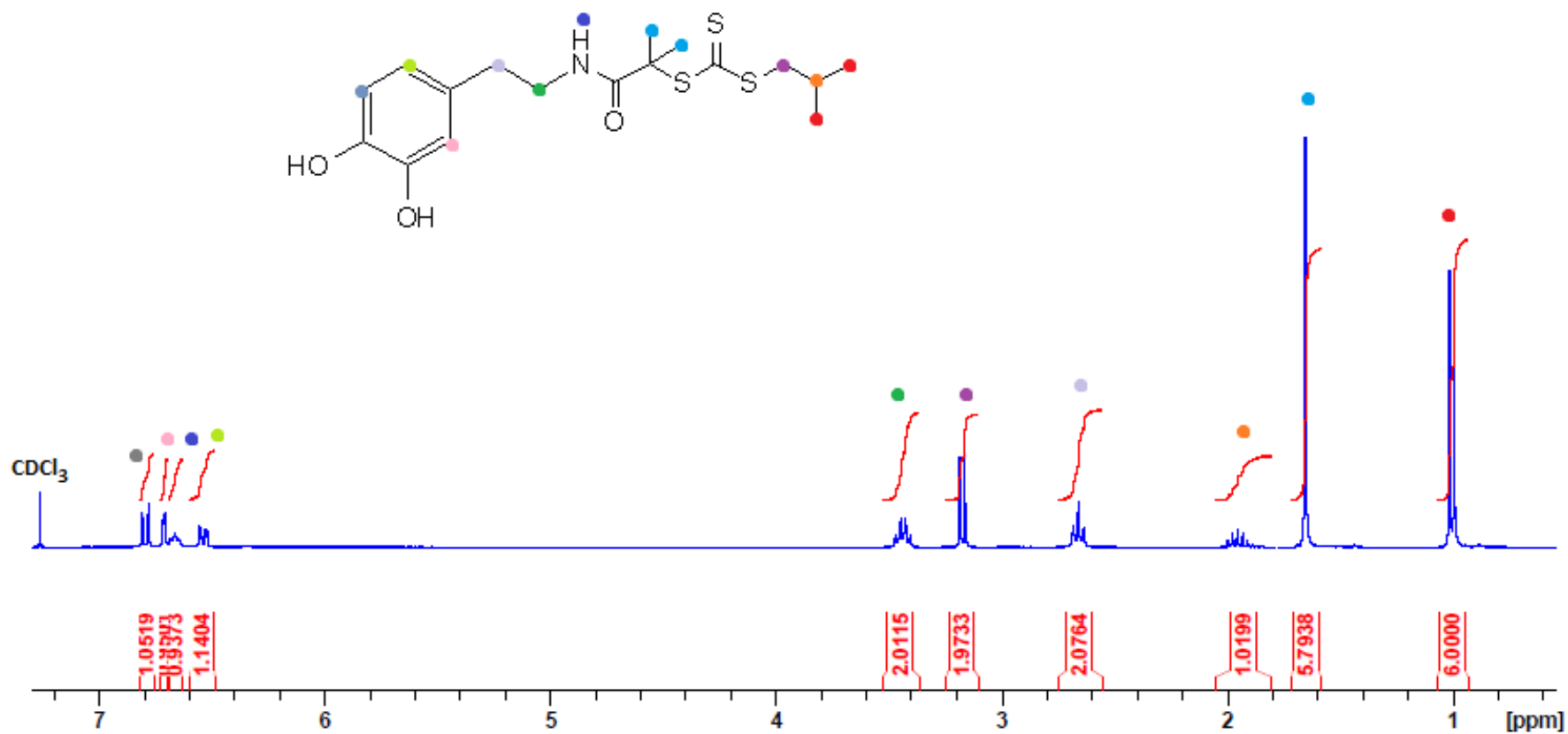
Annexe IX. Thermogrammes DSC des matériaux thermodurcissables à base de mMAI formés A) sous air, B) sous N<sub>2</sub>.



# Annexe X. Caractérisation RMN $^1\text{H}$ du CTA-COOH (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C).



# Annexe XI. Caractérisation RMN $^1\text{H}$ du DOPA-CTA (DMSO- $d_6$ , 25°C).



## Annexe XII. Bandes de vibration caractéristiques des surfaces analysées par FTIR.

Echantillon	Bandes de vibration caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )	Groupement	Commentaire
Aluminium "natif"	3600-3000	Élongation -O-H	Libre
	3000-2710	Élongation -O-H	Lié
	1570-1210	Déformation -O-H	
	1210-750	Déformation Al-O	
Aluminium piranha	3660-2450	Élongation -O-H	Libre
	1760-1450	Déformation -O-H	
	1300-970	Déformation Al-O	
	770-450	Déformation Al-O	
Aluminium HNO <sub>3</sub>	3680-2450	Élongation -O-H	Libre
	1770-1530	Déformation -O-H	
	1530-1220	Déformation Al-O	
	1000-450	Déformation Al-O	
Verre "natif"	Inadapté		
Verre piranha	3700-2450	Élongation -O-H	Libre
	1760-1300	Déformation -O-H	
	1300-950	Déformation Si-O	
	760-450	Déformation Si-O	
Verre HNO <sub>3</sub>	Inadapté		
P(mAl) seul	3670-3140	Élongation -O-H	Libre
	3000-2720	Élongation -O-H	Lié
	1790-1540	Élongation C=O	
	1540-1310	Déformation -O-H	
	1310-900	Élongation C-O	
	720-620	Déformation C-H	
Aluminium HNO <sub>3</sub> -p(mAl)	3670-3000	Élongation -O-H	Libre
	3000-2770	Élongation -O-H	Lié
	1790-1670	Élongation C=O	
	1670-1500	Déformation -O-H	
	1310-450	Élongation C-O déformation C-H, Al-O	
Aluminium HNO <sub>3</sub> -p(mAl)-DOPA	3680-3000	Élongation -O-H	Libre
	3000-2800	Élongation -O-H	Lié
	1770-1670	Élongation C=O	
	1670-1500	Déformation -O-H	
	1310-1030	Élongation C-O	
	1030-450	Déformation C-H, Al-O	
Aluminium piranha-p(mAl)-DOPA	3680-3000	Élongation -O-H	Libre
	3000-2800	Élongation -O-H	Lié
	1770-7670	Élongation C=O	

	1670-1500	Déformation -O-H	
	1310-800	Élongation C-O	
	800-450	Déformation C-H, Al-O	
<b>Aluminium HNO<sub>3</sub>- p(mAl)-DOPA post- fonctionnalisé</b>	3690-3000	Élongation -O-H	Libre
	3000-2780	Élongation -O-H	Lié
	1820-1770	Élongation C=O	C=OCF <sub>3</sub>
	1770-1660	Élongation C=O	
	1660-1500	Déformation -O-H	
	1300-990	Élongation C-F, C-F	
	990-720	Déformation C-H, Al-O	



## Résumé

L'isosorbide est une molécule biosourcée possédant une grande rigidité et deux fonctions alcools de réactivité différentes. Ces propriétés ont été mises à profit lors de la synthèse de nouveaux polymères biosourcés à base de (méth)acrylate. L'étude de leur polymérisabilité par voie radicalaire classique, notamment par des études cinétiques ainsi que par l'application de la loi de Mayo, ont permis de mettre en évidence la prédominance de réactions de transferts aux monomères et au solvant, respectivement dans le cas de l'acrylate et du méthacrylate d'isosorbide. Les caractéristiques physico-chimiques des polymères obtenus montrent une forte influence de la taille du polymère sur ses propriétés thermiques. De plus la composition ainsi que la taille de la chaîne polymère ont montré une influence sur leur solubilité en milieu aqueux. Dans un second temps, les polymères obtenus ont été valorisés dans différentes applications allant de la formation de polymères amphiphiles auto-assemblables en milieu aqueux au traitement de surfaces d'aluminium en passant par la formation de matériaux thermodurcissables.

**Mots clés** : Amphiphile, Biosourcé, (Méth)acrylate d'isosorbide, Polymérisation radicalaire, Traitement de surface, Thermodurcissables.

## Abstract

Isosorbide is a biobased molecule with high rigidity and two alcohol functions of different reactivity. These properties have been used to synthesize new biobased (meth)acrylate polymers. The study of their polymerizability by classical radical route, by kinetic studies and by the application of Mayo's law, allowed to highlight the predominance of transfer reactions to monomers and to the solvent, respectively in the case of acrylate and isosorbide methacrylate. The physicochemical characteristics of the polymers obtained show a strong influence of the polymer size on its thermal properties. Moreover, the composition as well as the size of the polymer chain showed an influence on their solubility in aqueous medium. In a second step, the obtained polymers were valorized in different applications ranging from the formation of self-assembling amphiphilic polymers in aqueous medium to the treatment of aluminum surfaces through the formation of thermosetting materials.

**Key words**: Amphiphilic, Biobased, Isosorbide (meth)acrylate, Radical polymerization, Surface treatment, Thermosets.