



HAL
open science

Elaboration de nouveaux polymères photosensibles furaniques en vue de leur application sur plaques offset

Elsa Tournadre-Lasseguette

► **To cite this version:**

Elsa Tournadre-Lasseguette. Elaboration de nouveaux polymères photosensibles furaniques en vue de leur application sur plaques offset. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2004. Français. NNT : . tel-00007623

HAL Id: tel-00007623

<https://theses.hal.science/tel-00007623>

Submitted on 6 Dec 2004

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

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

REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur Jean-Pierre PETIT, Professeur à l'INPG, pour avoir accepté la présidence de ce jury. Je remercie également Monsieur Claude MOREAU, Directeur de Recherche CNRS de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et Monsieur Aldo PRIOLA, Professeur à l'Institut Polytechnique de Turin, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en tant que rapporteurs.

Ce projet a été co-dirigé par la société Kodak Polychrome Graphics, et encadré industriellement par le Professeur Hans-Joachim TIMPE. Je tiens à le remercier pour sa gentillesse et le sérieux avec lequel il a suivi cette thèse.

Le Professeur Alessandro GANDINI a dirigé ce travail de recherche pendant les deux premières années. Je tiens à le remercier pour l'attention et le soutien qu'il m'a apporté durant ces quelques années. Merci Sandro pour la découverte de la chimie des polymères, des furanes, et des dominos cubains...

Le Professeur Naceur BELGACEM a encadré la dernière année de ce projet. Je tiens aussi à le remercier pour son aide. Merci Naceur pour ton soutien, ta gentillesse, et tes blagues...

Un immense merci à tous ceux qui ont partagé avec moi ces derniers moments furaniques : les anciens Rana, Caty (le Furanic Park), Vanessa, Elisa et Davide pour les bons moments passés au labo ; Géraldine, l'intruse chimiste papetière à l'étage des polymères, pour les bonnes rigolades et les cachotteries (!!); Yann, mon ex-coloc du bureau (et d'appart...) et Hélène, la dernière SandroGirl, pour avoir toujours été là, pour tous les bons moments partagés, les papotages, les soirées et les mariages, et à qui je souhaite des très belles thèses.

Je remercie aussi toutes les personnes de l'école et de l'équipe qui m'ont aidé et permis de passer des belles années au sein de l'EFPG : Pablo (miam les empanñadas!), Cécile (bonne chance pour la suite), Johanne, Olivier, Babacar (les petits nouveaux), le service technique, (toujours là malgré les travaux), Anne-Marie pour tous les voyages, Nathalie pour tes délicieux pots, ...

Je remercie enfin les extérieurs de Papet : Jean (mon cher et tendre), Laura, Olivier, Christophe, Aline, Ben L., RV, Ben C., Vincent, Danielle, la petite Julie pour leur amitié, leur soutien et tous les bons moments partagés autour d'un bon verre de vin ...

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La recherche et le développement des polymères ont été longtemps basés sur les dérivés pétroliers. Cependant, la biomasse présente une alternative importante à la chimie de ces dérivés, par son abondance, la diversité des structures disponibles et son renouvellement. C'est dans le but de promouvoir des polymères issus de la biomasse, tels que la cellulose, la lignine ou les dérivés furaniques que notre laboratoire s'est investi depuis longtemps dans ce domaine de recherche.

Des équipes du laboratoire LGP₂ travaillent depuis de nombreuses années sur la valorisation de ces ressources renouvelables dans le domaine des matériaux polymères à propriétés spéciales, en particulier pour les procédés des Industries Graphiques (encres, plaques, blanchet, ...). C'est dans ce contexte que se situe notre travail intitulé « Nouveaux Photopolymères Furaniques en vue de leur Application sur Plaques Offset ».

Ce projet est consacré à l'étude de nouveaux polymères intervenant dans l'élaboration des couches photoréticulables pour des plaques d'impression offset, basés sur des structures chromophores portant un hétérocycle furanique et réagissant sous radiations UV.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une étude bibliographique générale des différents domaines abordés dans notre projet. Une première partie est dédiée au mécanisme d'impression offset avec une présentation détaillée des différentes structures photosensibles utilisées dans la fabrication des plaques. Une seconde partie présente le furane et ses dérivés. Dans la dernière partie, le phénomène de photochimie est décrit, notamment avec l'étude de l'acide cinnamique.

Ensuite, nous développerons la partie résultat et discussion qui contient tout le travail expérimental et qui se divise en quatre chapitres :

Chapitre Synthèses des Composés Modèles

Des structures photosensibles simples ont été synthétisées et caractérisées afin d'étudier la synthèse et le comportement photochimique du photopolymère final.

Chapitre Photochimie des Composés Modèles

Ces composés modèles ont été irradiés sous une lampe à mercure de pression moyenne. Les résultats montrent qu'ils suivent tous le même comportement photochimique basé sur une dimérisation moléculaire [$\pi 2 + \pi 2$].

Chapitre Synthèse du Photopolymère

Ce photopolymère provient de la copolytransestérisation entre un monomère aliphatique et un monomère furanique.

La première partie de ce chapitre est consacrée à un rappel bibliographique sur la polyesterification. Les deuxième et troisième parties traitent de l'homopolymérisation des deux monomères. La dernière partie présente la synthèse et la caractérisation du copolymère photosensible.

Chapitre Photochimie des Copolymères

Les copolymères synthétisés ont été irradiés dans les mêmes conditions que les composés modèles. Les résultats prouvent qu'ils suivent aussi le même comportement photochimique basé sur une $[\pi 2 + \pi 2]$ dimérisation.

Ils ont ensuite été insolés sous forme de film et ils ont montré une bonne aptitude à réticuler.

Enfin, nous aborderons le dernier chapitre du manuscrit qui constitue une conclusion générale dans laquelle les différentes perspectives et améliorations possibles sont présentées.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	3
INTRODUCTION GENERALE.....	5
TABLE DES MATIERES.....	9

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GENERALE

A. LE PROCEDE OFFSET TRADITIONNEL.....	17
A.1. Introduction.....	17
A.2. Les matières premières en offset.....	19
A.2.1. Blanchet.....	19
A.2.2. Solution de mouillage.....	20
A.2.3. Encres offset.....	20
A.2.3.1. Les pigments.....	20
A.2.3.2. Le véhicule.....	21
A.2.3.3. Les additifs.....	21
A.2.4. Les plaques Offset.....	21
A.2.5. Principes physico-chimiques.....	23
A.3. Les différentes structures photosensibles.....	25
A.3.1. Les plaques positives.....	25
A.3.2. Les plaques négatives.....	26
A.3.2.1. Les résines diazo.....	27
A.3.2.2. Les dérivés acrylates.....	27
A.3.2.3. Les dérivés cinnamiques.....	28
A.3.2.4. Les dérivés furaniques.....	30
B. LE FURANE ET SES DERIVES.....	31
B.1. Le furane.....	31
B.2. Sources des composés furaniques.....	32
B.2.1. Furfural.....	33
B.2.2. Hydroxyméthylfurfural.....	34
C. PHOTOCHEMIE ET PHOTOPHYSIQUE.....	34
C.1. Introduction générale.....	34
C.1.1. Les lois de la photochimie.....	35
C.1.2. Les groupements chromophores.....	35
C.1.2.1. La transition $\pi\pi^*$	36
C.1.2.2. La transition $n\pi^*$	36
C.1.2.3. La transition $n\sigma^*$	36
C.1.3. L'effet du solvant.....	37
C.1.4. Réactions photochimiques.....	37
C.2. L'acide trans-cinnamique.....	38
C.2.1. A l'état solide.....	38
C.2.2. A l'état dilué.....	39
C.2.3. Polymères portant le groupement cinnamique.....	39

D. REFERENCES.....	41
---------------------------	-----------

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DES COMPOSÉS MODÈLES

A. INTRODUCTION	45
B. MATIÈRES PREMIÈRES.....	45
B.1. 5-Hydroxyméthyl-2-furfural (HMF)	45
B.2. Furfural (Fu)	47
B.3. Alcool furfurylique (AF)	49
C. LES ACIDES FURANACRYLIQUES.....	50
C.1. L'acide furanacrylique (AFA)	50
C.2. Le diacide furanacrylique (DAFA)	53
C.2.1. Oxydation de HMF	53
C.2.2. Condensation du FDC	56
D. LES ESTERS FURANACRYLIQUES.....	58
D.1. Les monoesters (EFA, MFA)	58
D.1.1. Synthèse du chlorure de furanacryloyle (CFA)	58
D.1.2. Synthèse de l'ester furanacrylique	59
D.1.2.1. Caractéristiques du EFA	59
D.1.2.2. Caractéristiques du MFA.....	61
D.2. Le diester éthylique furanacrylique (DEFA)	63
D.2.1. Synthèse du dichlorure d'acyle (DCFA).....	64
D.2.2. Synthèse du diester DEFA.....	64
D.3. Le 3-(5-hydroxyméthyl-2-furyl-acrylate d'éthyle) (HMFAE)	66
E. LES DERIVÉS DE LA FURFURYLIDÈNE ACÉTONE.....	69
E.1. Condensation-aldolique	69
E.2. La furfurylidène acétone (FAc)	70
E.3. La difurfurylidène acétone (F ₂ Ac).....	73
E.4. Furfurylidène acétaldéhyde (FAcH)	76
F. LES TRANSESTERS	78
F.1. Ester octylique de l'acide furanacrylique (OFA)	79
F.2. Ester furfurylique de l'acide furanacrylique (FFA).....	82
F.3. Diester furfurylique de l'acide furanacrylique (DFFA)	85
F.4. Transestérification avec le 2,5-bis hydroxyméthylfurane (BHMF)	88
G. REFERENCES.....	89

CHAPITRE 3 : PHOTOCIMIE DES COMPOSÉS MODÈLES

A. PHOTOCIMIE DU FURANE ET DES DERIVÉS FURANIQUE.....	93
A.1. Le furane	93
A.2. Le furfural.....	94
A.3. Photochimie de chromophores complexes contenant un noyau furanique	94

A.3.1. L'acide 2-furanacrylique	94
A.3.2. L'acide 2-5 furandiacrylique	95
A.3.3. Autres dérivés furaniques	96
A.3.4. Photopolymères portant des groupements furaniques	97
B. PROCEDURE.....	97
C. COMPORTEMENT GENERAL DES COMPOSES MODELES.....	97
C.1. Introduction	97
C.2. Les composés mono-vinylènes	98
C.2.1. Les dérivés esters furanacryliques (MFA, EFA, OFA, FFA).....	98
C.2.1.1. Bibliographie	99
C.2.1.2. Expérimentations	100
C.2.2. Le composé HMFAE.....	104
C.2.2.1. Irradiation en film entre deux faces de NaCl.....	105
C.2.2.2. Irradiation en solution concentrée entre faces de NaCl.....	109
C.2.2.3. Irradiation en solution dans les tubes RMN scellés.....	110
C.2.2.4. Irradiation en solution diluée	111
C.2.2.5. Conclusion.....	112
C.2.3. Les dérivés furfurylidènes acétone	112
C.2.3.1. Bibliographie	113
C.2.3.2. Expérimentations	114
C.3. Les composés dioléfines	121
C.3.1. Le diester d'éthyle furanacrylique (DEFA)	122
C.3.2. Le diester furfurylique de l'acide furanacrylique (DFFA)	123
C.3.3. La difurfurylidène acétone (F ₂ Ac).....	125
D. CONCLUSION.....	126
E. REFERENCES.....	127

CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE DES POLYESTERS

A. INTRODUCTION.....	131
B. BIBLIOGRAPHIE.....	131
B.1. Aspects généraux de la polycondensation linéaire	132
B.2. La polyestérification.....	132
B.2.1. La polyestérification directe	133
B.2.2. La polyestérification par échange ou polytransestérification.....	134
B.2.3. Autres types de polyestérification	136
C. LE POLYESTER ALIPHATIQUE.....	137
C.1. La polycaprolactone	137
C.2. Synthèse de (EHH) _n	137
C.2.1. Matières premières	138
C.2.1.1. Le catalyseur.....	138
C.2.1.2. Le monomère	139
C.2.2. Mode opératoire.....	141
C.2.2.1. Catalyseur K ₂ CO ₃	141
C.2.2.2. Catalyseur carbène hétérocyclique (NHC).....	141

C.2.3.	Résultats	142
C.2.3.1.	Analyse FTIR	142
C.2.3.2.	Analyse thermique	143
C.2.3.3.	Analyse RMN ¹ H.....	144
C.3.	Conclusion.....	146
D.	LE POLYESTER FURANIQUE.....	146
D.1.	Bibliographie	146
D.2.	Synthèse de (HMFAE) _n	152
D.2.1.	Matières premières	152
D.2.1.1.	Les catalyseurs.....	152
D.2.1.2.	Le solvant	152
D.2.1.3.	Le monomère	152
D.2.2.	Le mode opératoire	152
D.2.3.	Résultats	153
D.2.3.1.	Analyse IR	154
D.2.3.2.	Analyse RMN ¹ H.....	154
D.2.3.3.	Analyse UV	157
D.2.3.4.	Analyse thermique	157
D.2.4.	Influence des conditions opératoires	158
D.2.4.1.	Influence du catalyseur	159
D.2.4.2.	Influence du solvant	159
D.2.4.3.	Influence de la température	160
D.3.	Conclusion.....	160
E.	SYNTHESE DU COPOLYMERE.....	161
E.1.	Mode opératoire.....	161
E.2.	Résultats	162
E.2.1.	Analyse IR	163
E.2.2.	Analyse RMN ¹ H.....	163
E.2.3.	Analyse GPC	166
E.2.4.	Analyse UV	167
E.2.5.	Analyse thermique	169
E.3.	Conclusion.....	172
F.	CONCLUSION GENERALE.....	173
G.	REFERENCES.....	174

CHAPITRE 5 : PHOTOCHEMIE DES POLYMERES

A.	INTRODUCTION	177
B.	PHOTOCHEMIE DE L'OLIGOMERE FURANIQUE (HMFAE)_n.....	177
B.1.	Irradiations à l'état solide	177
B.2.	Irradiations en solution.....	180
B.3.	Conclusion.....	181
C.	PHOTOCHEMIE DU COPOLYMERE.....	182
C.1.	Irradiations sur pastille KBr	182

C.2.	Irradiations en solution.....	184
C.3.	Irradiations en film.....	186
C.3.1.	La partie soluble (PS).....	186
C.3.2.	La partie réticulée (PR).....	188
C.3.2.1.	Analyse FTIR.....	188
C.3.2.2.	Propriétés surfaciques.....	189
C.3.2.3.	Analyse thermique.....	190
C.3.3.	Influence du temps d'irradiation.....	191
C.3.4.	Influence de l'épaisseur du film.....	191
C.3.5.	Influence du taux de monomère furanique.....	192
C.3.6.	Influence du photosensibilisateur.....	192
D.	CONCLUSION.....	193
E.	REFERENCES.....	194
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		195
 ANNEXE 1 : ABREVIATIONS ET FORMULES DES COMPOSES.....		199
ANNEXE 2 : APPAREILS ET MESURES.....		205
 A. APPAREILS D'ANALYSE.....		207
A.1.	Analyse infrarouge.....	207
A.2.	Analyse RMN ¹ H.....	207
A.3.	Analyse UV.....	207
A.4.	Analyse thermique.....	207
A.5.	Analyse thermogravimétrique.....	207
A.6.	Analyse chromatographique.....	207
A.7.	Analyse élémentaire.....	208
B.	IRRADIATIONS.....	208
B.1.	La lampe.....	208
B.2.	Méthodes d'insolations.....	209
B.3.	Calcul des taux de conversions.....	210
B.3.1.	α (IR).....	210
B.3.2.	α (RMN).....	210
B.4.	Cinétique.....	211
B.4.1.	Cinétique du 1 ^{er} ordre.....	211
B.4.2.	Cinétique du 2 ^{ème} ordre.....	212
C.	ANGLE DE CONTACT.....	212
C.1.	La caméra.....	212
C.2.	Les méthodes de calcul de l'énergie de surface.....	214
C.2.1.	Approche de Zisman.....	214
C.2.2.	Approche de Owens Wendt.....	215
C.2.3.	Approche acide-base, approche de Van Oss.....	216
D.	REFERENCES.....	216

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GENERALE

A. LE PROCÉDE OFFSET TRADITIONNEL

A.1. INTRODUCTION

Le marché de l'impression est actuellement dominé par trois grands procédés qui sont l'offset, l'héliogravure et la flexographie. Ils diffèrent à la fois par leur mode d'impression et par leur secteur de marché.

L'héliogravure est le procédé d'impression le plus courant pour la production de magazines, catalogues ou dépliants publicitaires. Ce type d'impression nécessite des volumes importants pour être rentable. C'est un procédé dit en creux. L'encre est retenue dans les alvéoles du cylindre gravé qui constitue la forme imprimante (*Figure 1*).

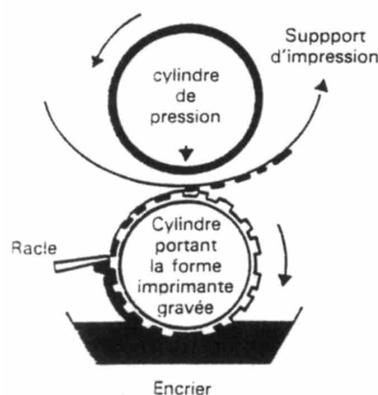


Figure 1 : Schéma de principe d'un groupe imprimant en héliogravure.

La flexographie est un mode d'impression en pleine expansion car elle permet d'imprimer différents types de supports (plastique, papier, carton,...). C'est un procédé dit en relief. Il utilise des plaques d'impression souples et à relief (~ 1 mm d'épaisseur), en caoutchouc ou en photopolymères. Ces plaques sont montées sur des cylindres ou des manchons d'acier intégrés à des presses flexographiques spécialement conçues en fonction de l'application demandée.

L'encre est transférée sur la plaque par le biais d'un cylindre anilox ou d'un cylindre doseur pour être ensuite transposée de la plaque au support d'impression (*Figure 2*).

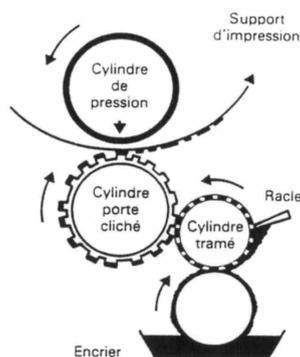


Figure 2 : Schéma de principe d'un groupe imprimant en flexographie.

L'offset reste aujourd'hui encore le procédé le plus répandu : il représente environ 75% du marché réparti sur de nombreux secteurs (catalogues, emballages, journaux, livres...). C'est un procédé dit à plat.

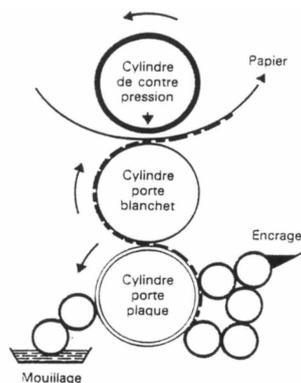


Figure 3 : Schéma de principe d'un groupe imprimant en offset.

La plaque offset positionnée sur le cylindre porte-plaque est d'abord mouillée par des rouleaux toucheurs alimentés par le bac contenant la solution de mouillage, puis elle est encrée par des rouleaux de la batterie d'encrage (Figure 3). L'encre est ensuite transférée sur un rouleau en caoutchouc, appelé blanchet, puis sur le papier. La distinction entre les zones encrées et les zones non encrées vient de phénomènes physico-chimiques.

Il existe deux grands types de machines offset : les machines à feuilles et les rotatives à bobines.

Les machines à feuilles sont préférées pour les petits tirages, les vitesses d'impression peuvent atteindre 2000 feuilles/heure. Elles comportent de un à dix groupes d'impression en ligne, chaque groupe imprimant une face. Dans le cas des 10 groupes, l'impression se fait en quadrichromie, recto verso et avec la possibilité d'un vernissage. Actuellement, des laizes de plus en plus grandes peuvent être imprimées (130 cm*185 cm chez ManRoland).

Les rotatives à bobine sont utilisées pour les gros tirages, elles impriment à des vitesses allant jusqu'à 15 m/s. Elles peuvent imprimer en recto verso simultanément sur des laizes allant jusqu'à 2 m. En fin de machine, on peut trouver une plieuse ou une coupeuse. Les rotatives sont cependant moins souples en terme de variations de format et sont limitées aux supports peu épais.

Actuellement, un nouveau procédé d'impression fait son apparition : le numérique. Il est principalement utilisé dans le domaine de l'impression personnalisée et à la demande pour des tirages moyens (jusqu'à 2000 ex.). Il s'agit soit du Computer to Press (gravure directe sur la presse), soit du Computer to Print basé sur l'électrophotographie (création d'une image latente).

A.2. LES MATIERES PREMIERES EN OFFSET

A.2.1. Blanchet

Le blanchet est un matériau complexe, multicouche, caoutchoutique qui, dans la plupart des cas, possède une épaisseur voisine de 2 mm. Son rôle est d'épouser les formes d'une plaque et du papier, de manière à récupérer le plus fidèlement possibles les informations et à les retransmettre correctement. Il doit notamment assurer un effet barrière vis-à-vis de la solution de mouillage de façon à préserver le papier.

D'une manière générale, un blanchet comporte (Figure 4):

- ✓ une carcasse constituée d'une ou de plusieurs couches compressibles destinée à assurer les performances mécaniques,
- ✓ une couche de surface (ou couche décalcographique, ou encore appelée TOP), chargée d'apporter les performances de transfert.

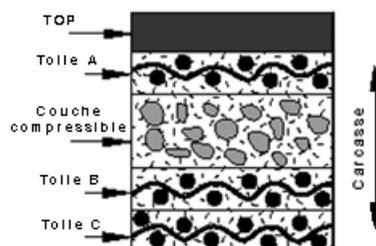


Figure 4 : Structure de blanchet compressible.

Le transfert de l'encre doit être optimal pour obtenir une bonne reproduction. L'imprimeur doit jouer sur la pression, la température et la vitesse de la machine pour améliorer le transfert.

A.2.2. Solution de mouillage [1]

La solution de mouillage correspond à un mélange d'eau (77 à 98 %), d'un additif concentré (2 à 3 %), et éventuellement d'alcool isopropylique ou d'un substitut (2 à 20 %). Son rôle principal est d'empêcher l'étalement de l'encre sur les zones non voulues. Elle assure de même la régulation thermique du groupe d'impression, permet d'évacuer les particules (poussières, papier, encre) susceptibles de se déposer sur la plaque ou le blanchet et de protéger les rouleaux contre une usure prématurée due à l'abrasion.

A.2.3. Encres offset [2]

Les encres offset se distinguent des encres destinées aux autres procédés (flexographie, héliogravure) par leur consistance pâteuse, c'est-à-dire une viscosité élevée ($\eta \sim 20 \text{ mPa.s}$).

Les encres offset sont constituées de trois composants :

- ✓ une matière colorante : pigments,
- ✓ un véhicule ou vernis : mélange d'huiles, de diluants et de polymères,
- ✓ des additifs.

Leur formulation est très complexe car elle dépend de plusieurs paramètres dont le mode de séchage. On peut distinguer trois types de séchage :

- ✓ Séchage Coldset : pénétration d'une partie du véhicule dans le support d'impression,
- ✓ Séchage Quickset et Heatset : oxydo-polymérisation des huiles contenues dans le véhicule avec évaporation des solvants pour l'Heatset,
- ✓ Séchage par Radiation : insolation UV ou IR.

A.2.3.1. Les pigments

Ils apportent la couleur à l'encre. Ce sont des matériaux cristallins d'origine minérale, végétale ou majoritairement synthétique. Ils constituent environ 20% du poids de l'encre.

Leur granulométrie est généralement inférieure au micromètre. Ils sont incorporés dans l'encre soit sous forme de poudre sèche, soit sous forme de flush (prédispersion dans de l'huile).

A.2.3.2. Le véhicule

Il représente environ 80% de la masse de l'encre. C'est de lui que dépendent les caractéristiques rhéologiques de l'encre, l'adhésion de l'encre sur le support et le type de séchage. Le véhicule a pour fonction de transporter les pigments jusqu'au support, puis agit comme liant en fixant les pigments au support. Il est constitué d'un mélange d'huiles modifiées (huile de lin, de soja, ...), de polymères (dérivés du colophane, résines alkydes, ...) et de diluants (solvants pétroliers).

A.2.3.3. Les additifs

Ils constituent moins de 5% en poids de l'encre. Ils assurent et améliorent les propriétés telles que le glissement, la résistance aux frottements (cires, tel le polyéthylène), le séchage (siccatifs, tel des sels métalliques d'acides gras), la résistance à l'oxydation (anti-oxydants, tel des quinones).

A.2.4. Les plaques Offset

Les plaques offset traditionnelles sont constituées de deux couches principales, un support en aluminium et une couche photosensible.

L'aluminium doit être traité (grainage + anodisation) pour faire apparaître une couche d'alumine rugueuse (entre 0,2 et 1 μm) permettant d'augmenter l'adhérence de la couche photosensible et de favoriser la rétention de la solution de mouillage dans les zones non imprimantes.

Ce grainage peut être fait par brossage à sec, par brossage humide ou par électrochimie en utilisant une solution d'acide chlorhydrique ou nitrique. L'anodisation se fait par électrolyse en utilisant de l'acide phosphorique ou oxalique.

Par ailleurs, l'alumine doit être protégée par une fine couche d'acide polyvinylphosphonique ou polyacrylique qui permet un meilleur ancrage de la couche photosensible et empêche la migration de composés dans l'oxyde d'aluminium.

La résine photosensible est constituée d'un polymère photosolubilisable (plaques positives) ou photodurcissable (plaques négatives). Elle est déposée par des rouleaux applicateurs ou par des buses ($\sim 2\text{g}/\text{m}^2$).

Cette dernière couche est protégée par une pellicule de gélatine (*Figure 5*).

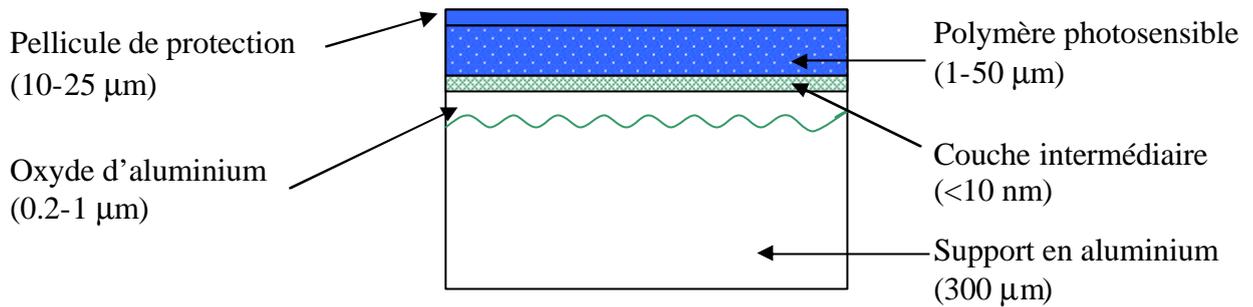


Figure 5 : Coupe d'une plaque offset conventionnelle.

Sur les plaques conventionnelles, la formation de l'image est obtenue par insolation UV à travers un film argentique (*Figure 6*).

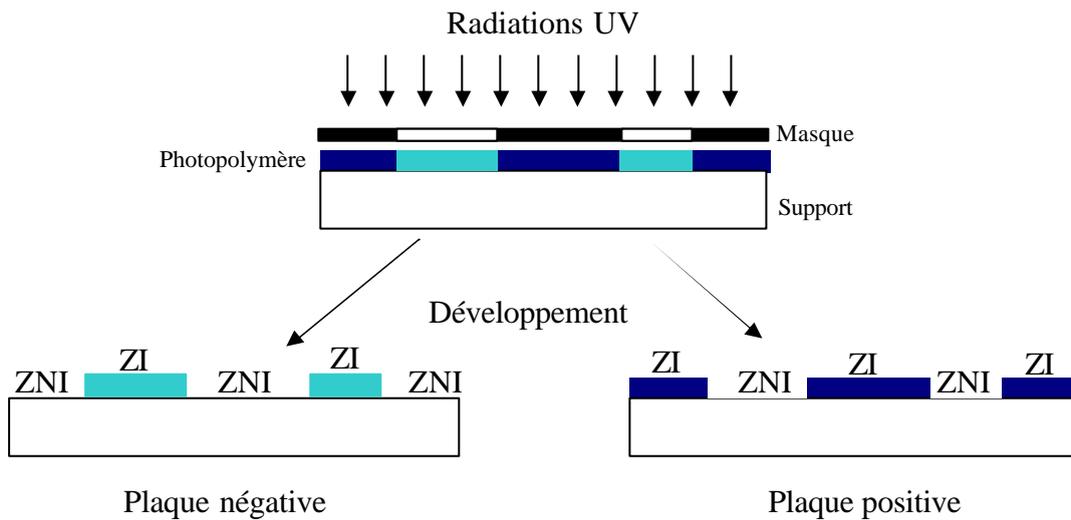


Figure 6 : Principe de formation de l'image sur une plaque offset conventionnelle.

ZI = Zone image et ZNI = Zone non-image.

L'alumine dégagée correspond à la zone non-imprimante ou non-image (ZNI) où viendra se déposer la solution de mouillage. L'oxyde d'aluminium présente une énergie de surface relativement élevée (*Tableau 1*) avec une composante polaire importante, ce qui entraîne une bonne affinité avec la solution de mouillage.

Les zones de photopolymères, elles, correspondent aux zones imprimantes ou images (ZI) où se déposera l'encre.

En effet, leur énergie de surface est plus faible (*Tableau 1*) et la composante dispersive est majoritaire.

Matériaux	g (mN.m ⁻¹)	g^{polaire} (mN.m ⁻¹)	$g^{\text{dispersive}}$ (mN.m ⁻¹)
ZNI (Al ₂ O ₃)	70-85	~ 45	~ 25
ZI	30-40	~ 10	~ 20
Encre	30-40	~ 5	~ 25
Solution de mouillage	54	36	16

Tableau 1 : Énergies de surface et tensions superficielles des matériaux intervenant en Offset.

Sur les plaques thermiques, basées sur une technologie récente, l'insolation est directe et effectuée par un laser piloté par un ordinateur. Ces nouvelles technologies présentent de nombreux avantages en terme de rapidité et de commodité d'utilisation, mais compte tenu du prix élevé du matériel, ce sont les plaques conventionnelles qui restent encore aujourd'hui les plus répandues.

A.2.5. Principes physico-chimiques

Comme nous l'avons vu précédemment, la distinction entre zone image et zone non-image n'est pas due à une différence d'épaisseur mais à une différence d'énergie de surface.

De façon générale, l'énergie de surface d'un solide correspond à la somme de plusieurs composantes :

$$g_s = g_s^d + g_s^p + g_s^i + g_s^c + g_s^m$$

Avec γ_s : énergie de surface du solide,

d : dispersive ; p : polaire ; i : ionique ; c : covalente ; m : métallique.

Dans notre cas, seules les interactions polaires et dispersives interviennent.

Les interactions dispersives, dites de London, sont présentes dans toutes les molécules, elles résultent des moments dipolaires instantanés créés par des fluctuations électroniques autour du noyau.

Les interactions polaires, dites de Keesom, résultent de deux moments dipolaires permanents et n'existe qu'entre des espèces polaires.

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide sur un solide, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions se produisant entre le solide et le liquide, soit on a un étalement spontané, soit il se forme une goutte avec un angle de contact θ (Figure 7).

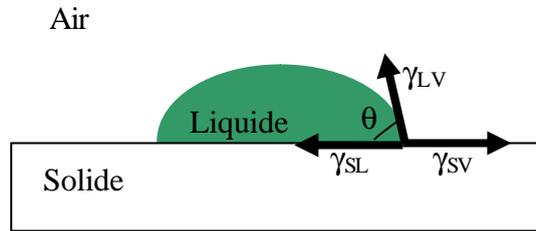


Figure 7 : Equilibre thermodynamique d'un liquide sur un solide.

$\theta > 90^\circ$, le mouillage est mauvais,

$\theta < 90^\circ$, le mouillage est bon,

$\theta = 0^\circ$, l'étalement est parfait.

L'équation de cet équilibre est l'équation de Young :

$$g_{SV} = g_{SL} + g_{LV} \cdot \cos \theta$$

avec g_{SV} : énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide,

g_{SL} : énergie interfaciale liquide-solide,

g_{LV} : tension superficielle du liquide.

Dans le cas des surfaces d'énergie faible, comme pour les polymères, g_{SV} est quasi similaire à g_S , leur différence représentant la pression d'étalement.

À partir de cette équation, on a donc :

$$W_a = g_{SV} + g_{SL} - g_{LV} = g_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) = \text{Travail d'adhésion}$$

$$S = g_{SV} - g_{SL} - g_{LV} = g_{LV} \cdot (\cos \theta - 1) = \text{Coefficient d'étalement}$$

Grâce à l'expression du coefficient S, on peut dire que l'aptitude d'un liquide à mouiller un solide est d'autant plus importante que :

- g_S est grand,
- g_{LV} est faible,
- l'interaction interfaciale solide-liquide, g_{SL} , est faible.

C'est pour cela que la solution de mouillage ($\gamma_{LV}=54 \text{ mN.m}^{-1}$) s'étale principalement sur les zones non-images ($\gamma_S=70\text{-}85 \text{ mN.m}^{-1}$) sous la forme d'un film continu et tend à former des gouttelettes sur les zones images ($\gamma_S=30\text{-}40 \text{ mN.m}^{-1}$).

A.3. LES DIFFERENTES STRUCTURES PHOTOSENSIBLES

Dans le cas de l'offset conventionnel, la formation de l'image est basée sur le changement de solubilité du photopolymère irradié, ainsi les plaques sont répertoriées en deux catégories : les plaques positives et les plaques négatives.

A.3.1. Les plaques positives

Sur ces plaques, la partie insolée constitue la zone non-image. Le photopolymère devient soluble par l'action de l'insolation, il peut ainsi être solubilisé par le solvant de développement. Le polymère est dit "photosoluble".

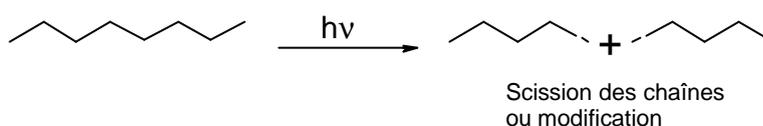


Figure 8 : Phénomènes chimiques intervenant lors de l'insolation d'une plaque positive.

Une surexposition a tendance à affiner le point de trame qui définit la résolution de l'imprimé. Cependant, l'étape de développement est plus délicate car le polymère non insolé est souvent partiellement soluble dans le développeur. Elles sont principalement utilisées en Europe et au Japon [3].

La plupart des systèmes positifs est basée sur la chimie des diazonaphthaquinones (DNQ) (Figure 9) greffées ou dispersées dans une matrice de Novolac, provenant de la condensation entre du phénol et du formaldéhyde [4].

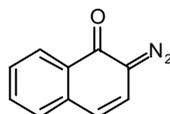


Figure 9 : Structure DNQ.

L'absorption UV cause la dissociation du groupe diazo, libérant de l'azote et un radical (Figure 10). Le radical instable se recombine selon un réarrangement de Wolf en produisant une cétène qui s'hydrolyse en présence d'eau pour donner un acide carboxylique qui est soluble dans la solution de développement alcaline [5].

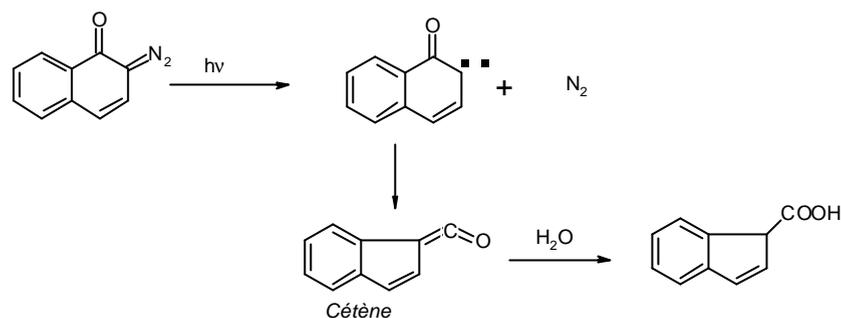


Figure 10 : Photolyse de DNQ.

Le rendement quantique de cette photolyse se situe entre 0,15 et 0,30 [4].

Pour des impressions à long tirage, la plaque est habituellement chauffée afin d'augmenter sa résistance mécanique [5].

A.3.2. Les plaques négatives

Sur ces plaques, les parties insolées représentent la zone image. Le photopolymère réticule sous l'action de l'insolation. Il est dit "photodurcissable".

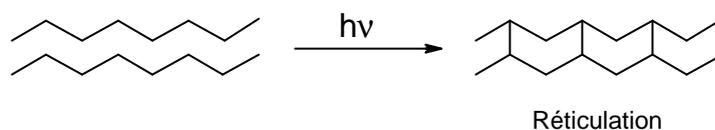


Figure 11 : Phénomènes chimiques intervenant lors de l'insolation d'une plaque négative.

Elles sont moins chères, plus rapides à développer et moins sensibles aux contaminations. Un temps d'exposition trop long peut entraîner un engraissement du point de trame.

Elles sont principalement utilisées aux États-Unis [3].

Les résines pour plaques négatives sont des matériaux synthétiques divisés en trois catégories [5] selon leur mode d'activation :

- ✓ Photoinsolubilisation (résines diazo),
- ✓ Photopolymérisation (dérivés acrylates),
- ✓ Photoréticulation (dérivés cinnamiques).

A.3.2.1. Les résines diazo [5]

Les résines diazo sont utilisées depuis longtemps comme couche photosensible pour plaques offset négatives. Ce sont des polymères contenant environ 20% en masse de composés diazo.

La partie diazo provient de la condensation entre un sel de diazonium et le formaldéhyde.

Le groupe diazonium permet la solubilité de la résine dans l'eau. L'exposition UV entraîne la perte de ce groupe azoté et donc l'insolubilisation du polymère par perte de polarité (*Figure 12*).

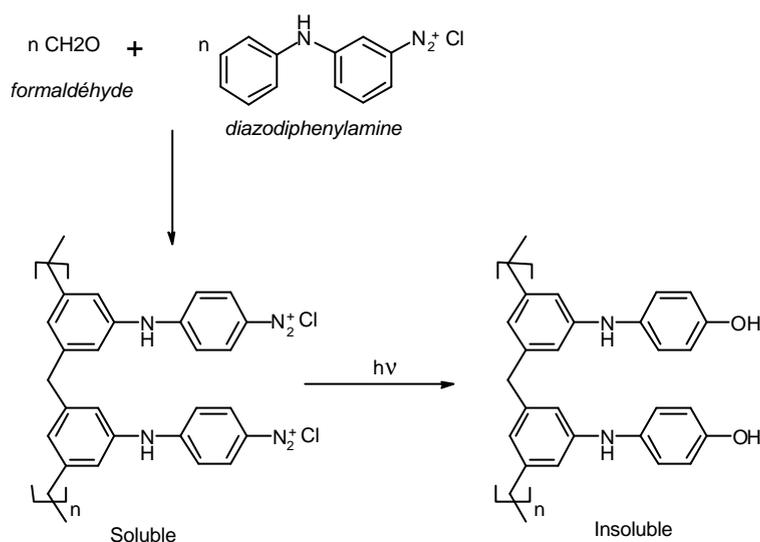


Figure 12 : Photolyse des résines diazo.

Ce type de résine permet d'avoir une bonne résolution car elle présente une très bonne adhésion à l'alumine.

A.3.2.2. Les dérivés acrylates

Leur fonctionnement est basé sur la polymérisation radicalaire. Lors de l'insolation, le photoamorceur convertit l'énergie lumineuse absorbée en énergie chimique sous la forme d'un intermédiaire réactif (radicaux libres) qui induit la réaction en chaîne de polymérisation. Fouassier [6] a étudié en détail les aspects chimiques et cinétiques de cette photopolymérisation et de nombreux photoamorceurs.

Un des systèmes les plus utilisés [3] correspond à un mélange de monomères acryliques et de chlorophenyltriazine comme photoamorceur (*Figure 13*). L'avantage de ce système est qu'il peut être amplifié par l'utilisation de photosensibilisateurs telle que la cétone de Michler.

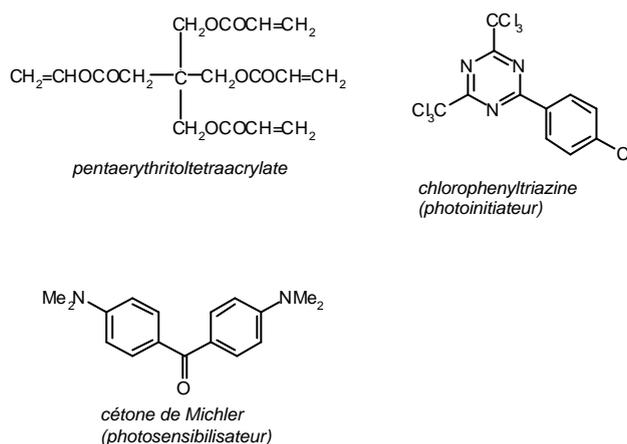


Figure 13 : Système Acrylate.

Les monomères ont des masses moléculaires faibles, ce qui leur permet d'être solubles dans l'eau et donc dans la solution de développement.

Cependant, une barrière protectrice tel l'alcool polyvinylique (PVA) est nécessaire car la réaction peut être stoppée par l'oxygène.

Ces systèmes sont ainsi relativement chers.

A.3.2.3. Les dérivés cinnamiques

Certains matériaux, comme l'acide cinnamique, dimérisent sous les rayonnements UV. Ainsi, Louis Minsk fut le premier à utiliser ses propriétés photochimiques en greffant des unités cinnamoyles sur l'alcool polyvinylique [7]. Lors de l'irradiation, un chromophore à l'état excité d'une chaîne réagit avec un chromophore à l'état de base d'une autre chaîne pour donner une structure de cyclobutane et générer un polymère réticulé (Figure 14).

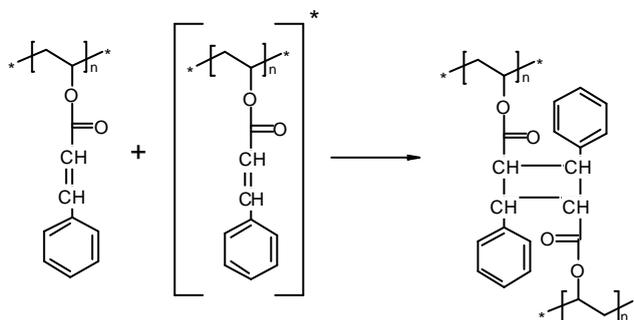


Figure 14 : Photoréticulation du poly(vinyl Cinnamate).

Tsuda [8] a étudié différents aspects de cette photosensibilité. Cependant, afin d'améliorer la performance du photopolymère (taux de réticulation plus important et temps d'irradiation plus

faible), un photosensibilisateur telle que la cétone de Michler est ajoutée. En effet, la longueur d'onde d'absorption du polymère se situe vers 280 nm, ce qui ne correspond pas aux raies d'émission d'une lampe à mercure alors que la cétone de Michler absorbe vers 365 nm. Elle transmet ainsi son énergie d'excitation au groupement cinnamoyle qui peut réagir avec une autre molécule. Ce mécanisme peut être schématisé de la façon suivante (Figure 15), où A représente le chromophore et B le sensibilisateur :

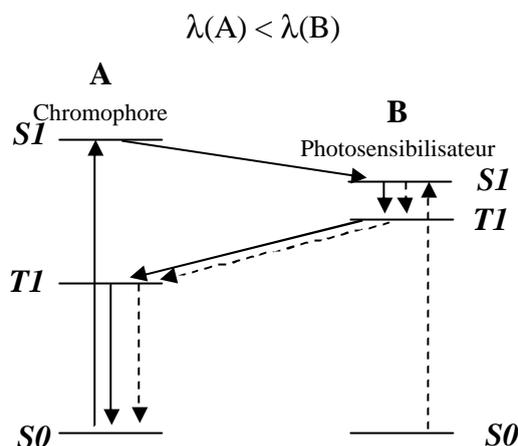


Figure 15 : Mécanisme photochimique avec un photosensibilisateur.

Le photosensibilisateur B absorbe les radiations UV ($S0_B \rightarrow S1_B$), en revenant à l'état stable ($S1_B \rightarrow T1_B$), il transmet son énergie d'excitation au chromophore A ($T1_B \rightarrow T1_A$ / $S0_A \rightarrow S1_A$) qui ainsi est excité et peut réagir avec les autres molécules.

Une autre solution pour améliorer la performance de la photoréticulation est d'utiliser des chromophores absorbant à des longueurs d'ondes supérieures, tel que le poly(vinyl cinnamylidene acétate) qui absorbe vers 360 nm. Il est 200 fois plus réactif, et sa cycloaddition est réversible par une irradiation à 254 nm [7].

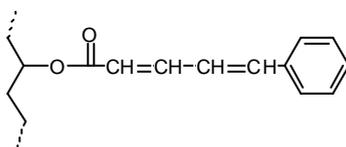


Figure 16 : Poly(vinyl cinnamylidene acétate).

Eastman Kodak [9] a commercialisé un autre type de polyester photosensible où le groupement chromophore se situe dans le squelette même du polymère. Il s'agit du polyester dérivé de l'acide *p*-phenylenediacyrique, qui absorbe vers 365 nm.

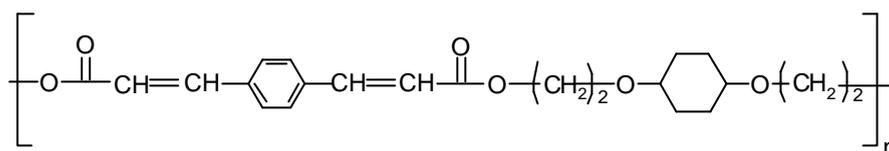


Figure 17 : Polyester dérivé de l'acide p-phenylenediacrylique.

C'est dans ce contexte spécifique que se situe notre travail: utiliser des chromophores placés dans la chaîne macromoléculaire, mais en remplaçant des structures aromatiques conjuguées par des homologues furaniques.

A.3.2.4. Les dérivés furaniques

Précédemment dans notre laboratoire, une étude a déjà été faite sur des photopolymères similaires au poly (vinylcinnamate) [10] mais avec des groupements furaniques comme chromophores (*Figure 18*).

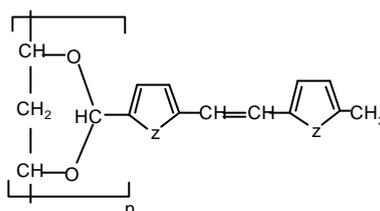


Figure 18 : Photopolymère portant une fonction furanique.

Les groupements chromophores furaniques, subissant un comportement photochimique similaire à l'acide cinnamique, ont été greffés par acétalisation sur de l'alcool polyvinylique avec des taux de greffage compris entre 5 et 20%. Ces photopolymères ont montré une très bonne aptitude à réagir aux radiations UV et donc à être utilisables sur des plaques offset [11].

Notre étude se situe à la suite de ce projet. Afin d'améliorer les propriétés de ce photopolymère, nous avons voulu insérer le chromophore à l'intérieur de la chaîne polymère et non plus comme groupement pendent.

Le chromophore correspondra aussi à un groupement furanique contenant une liaison vinylienne capable de réagir aux rayonnements UV.

B. LE FURANE ET SES DERIVES

L'anneau furanique représente le système hétérocyclique le plus exploité des composés monocycliques à cinq chaînons. Le caractère renouvelable des sources d'obtention, ainsi que ses propriétés physico-chimiques spécifiques, ont suscité de nombreuses études concernant le furane et ses dérivés [12-14].

B.1. LE FURANE

L'hétérocycle furanique et ses homologues sont généralement représentés et indexés de la façon suivante :

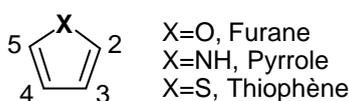


Figure 19 : Hétérocycles pentagonaux.

Tous ces hétérocycles présentent des formes mésomères, qui dans le cas du furane sont au nombre de quatre :



Figure 20 : Formes mésomères du furane.

Les réactions de substitution comme la sulfonation, l'alkylation ou l'halogénéation se produisent de préférence sur les carbones C2 et/ou C5. Cela suggère que la première forme mésomère soit prédominante [13].

Comparé aux autres hétérocycles, le furane présente le plus fort caractère diénique et la plus faible aromaticité.

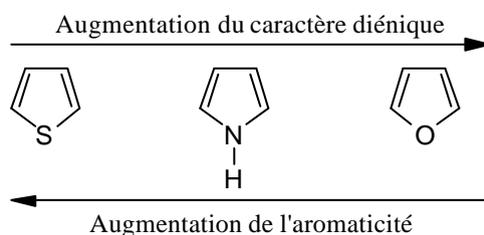


Figure 21 : Caractères diéniques et aromatiques de différents hétérocycles.

Par ailleurs, la réactivité de ces composés dépend des substituants. La présence d'un substituant électroattracteur rend l'anneau furanique plus résistant à la résinification provoquée par les acides.

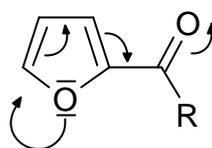


Figure 22 : Effet électroattracteur.

Le furane peut subir une hydrolyse acide (Figure 23), ce qui produit le dialdéhyde succinique, correspondant à une addition nucléophile.

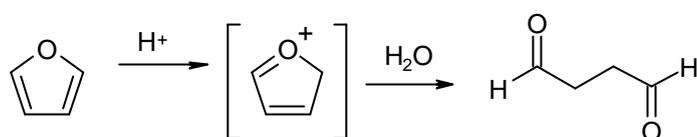


Figure 23 : Hydrolyse du Furane.

Parmi les réactions d'addition de l'hétérocycle furanique, on remarquera le comportement spécifique du furane comme diène dans la réaction de Diels-Alder. De nombreux travaux exploitant cette propriété dans un contexte macromoléculaire ont été effectués dans notre laboratoire [15-19].

B.2. SOURCES DES COMPOSES FURANIKES

Les composés furaniques sont issus de la biomasse, ce qui font d'eux une source importante et renouvelable de produits chimiques, proposant ainsi une alternative à l'exploitation des dérivés pétroliers.

Les résidus végétaux tels que les épis de maïs, la bagasse de canne à sucre, les écorces des graines de tournesol ou d'arachides, entre autres, constituent une grande source d'obtention du 2-furaldéhyde ou furfural (**Fu**), et du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde (**HMF**) correspondants à la première génération des dérivés furaniques (Figure 24).

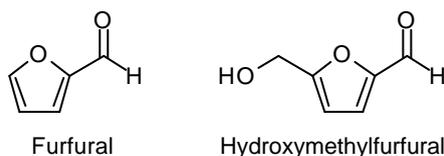


Figure 24 : Première génération des dérivés furaniques.

B.2.2. Hydroxyméthylfurfural

Le **HMF** est synthétisé de façon analogue, mais à partir d'hexoses (*Figure 27*).

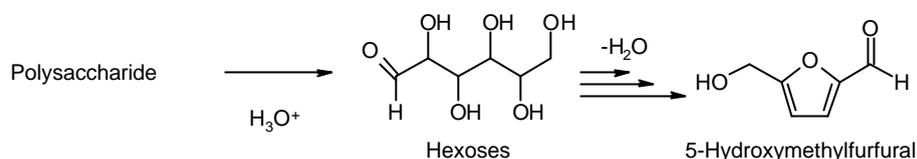


Figure 27 : Obtention du HMF à partir de sous produits agroalimentaires.

Sa production industrielle est moins importante à cause des difficultés de stockage car il a tendance à résinifier pendant son stockage.

De nombreux dérivés furaniques proviennent de l'**HMF** (*Figure 28*). Notre équipe de recherche a aussi étudié la polymérisation (réactions de polycondensations) de ces produits [23, 24], l'hétérocycle étant présent cette fois dans la chaîne du polymère.

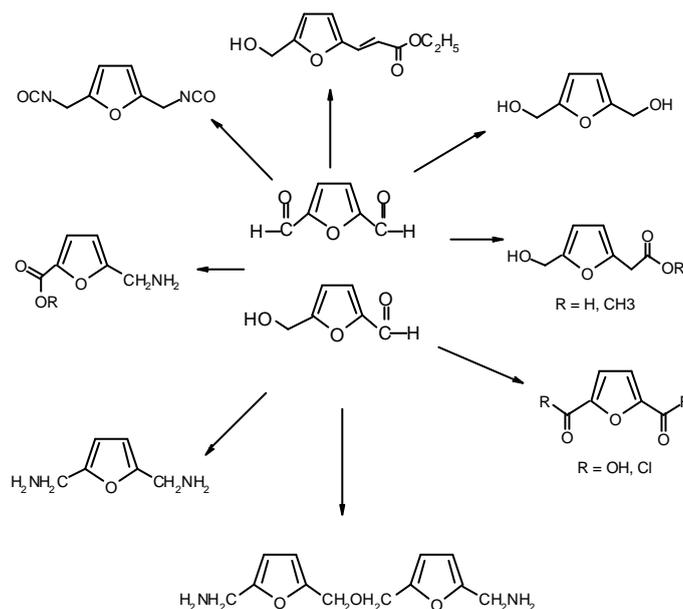


Figure 28 : Monomères furaniques dérivés du HMF.

C. PHOTOCHEMIE ET PHOTOPHYSIQUE

C.1. INTRODUCTION GENERALE

La photophysique consiste en un processus qui, suite à l'absorption d'un photon par un substrat, se termine par l'obtention d'une structure finale identique à la structure initiale.

Contrairement à cela, la photochimie conduit à un changement irréversible de la structure du substrat.

C.1.1. Les lois de la photochimie

- ✓ Seule la matière qui absorbe la radiation électromagnétique peut donner lieu à des événements photochimiques et/ou photophysiques.
- ✓ La somme des rendements quantiques associés au processus primaire est égale à l'unité.

$$\sum_i j_i = 1$$

- ✓ Seul un photon peut être absorbé à l'instant t par un électron (cette «loi» peut être aujourd'hui violée quand on utilise des sources laser de forte puissance).

C.1.2. Les groupements chromophores

Pour que le produit soit sensible aux rayonnements UV, il doit posséder des groupements chromophores.

Ceux-ci sont répertoriés en quatre catégories correspondant aux différentes transitions électroniques possibles. En effet, lors de l'absorption de l'énergie, les électrons des orbitales σ , π et n de l'état fondamental passent à un état excité (σ^* et π^*).

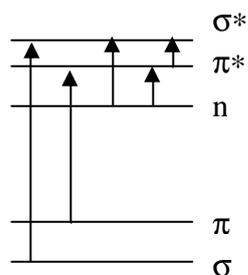


Figure 29 : Transitions électroniques pour le formaldéhyde.

Les transitions électroniques impliquées sont représentées ci-dessus (Figure 29) ainsi que les longueurs d'onde d'absorption (Tableau 2) pour le cas du formaldéhyde :

ss^*	pp^*	ns^*	np^*
< 200 nm	180 nm	200 nm	300 nm

Tableau 2 : Valeurs spécifiques des longueurs d'ondes d'absorption pour le formaldéhyde.

On constate que seules les transitions $\pi\pi^*$, $n\sigma^*$ et $n\pi^*$ interviennent dans le domaine couramment exploitable des rayonnements UV, c'est à dire entre 200 et 400 nm.

C.1.2.1. La transition $\pi\pi^*$

Ces structures (Figure 30) possèdent des électrons formant des liaisons π .

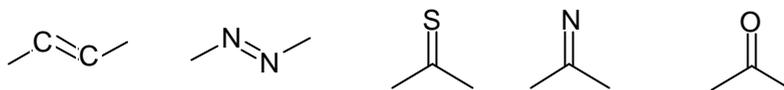


Figure 30 : Exemples de liaisons π .

Ces chromophores peuvent être conjugués et ainsi leur longueur d'onde d'absorption [25] est augmentée (Tableau 3).

Structure			
λ_{\max} (nm)	170	209	210
ϵ_{\max} (l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	16500	25000	12000

Tableau 3 : Valeurs de λ et ϵ pour des chromophores typiques.

C.1.2.2. La transition $n\pi^*$

Ces transitions font intervenir les électrons non-liants (Figure 31).

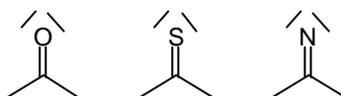


Figure 31 : Exemples de liaisons $n\pi^*$.

Leur excitation est inférieure à celle de $\pi\pi^*$, leur demande en énergie est plus faible.

C.1.2.3. La transition $n\sigma^*$

Ces transitions ont lieu pour les composés n'ayant pas de liaisons π , comme les alcools, les éthers, les peroxides ou les amines [25]. Elles sont à la limite des longueurs d'onde viables pour notre application, ~ 200 nm.

C.1.3. L'effet du solvant

Dans le cas des transitions $\pi\pi^*$ et $\pi\pi^*$, les longueurs d'onde d'absorption dépendent du solvant utilisé. L'augmentation de la polarité du milieu entraîne une diminution de la longueur d'onde d'absorption [26] pour la transition $\pi\pi^*$ et une augmentation pour celle correspondant à la transition $\pi\pi^*$ (Tableau 4).

Solvant	λ_1 (nm*)	λ_2 (pp*)
Hexane	327	230
Éthanol	315	237
Eau	305	246

Tableau 4 : Effet du solvant pour le composé 4-méthyl-3-penten-2-one sur les longueurs d'onde d'absorption.

D'une part, lors de la transition $\pi\pi^*$, la molécule "sensibilisée" devient polarisée, ainsi l'énergie nécessaire à cette excitation sera plus faible dans un solvant polaire.

D'autre part, en présence de solvants polaires, les électrons non-liants ont tendance à former des liaisons hydrogènes avec les atomes d'hydrogène du solvant. Par conséquent, la transition $\pi\pi^*$ est accompagnée par la rupture de cette liaison hydrogène, et demande donc une énergie d'excitation plus élevée.

C.1.4. Réactions photochimiques

Lors de l'absorption d'un photon, il existe plusieurs chemins photochimiques possibles [25] (Figure 32).

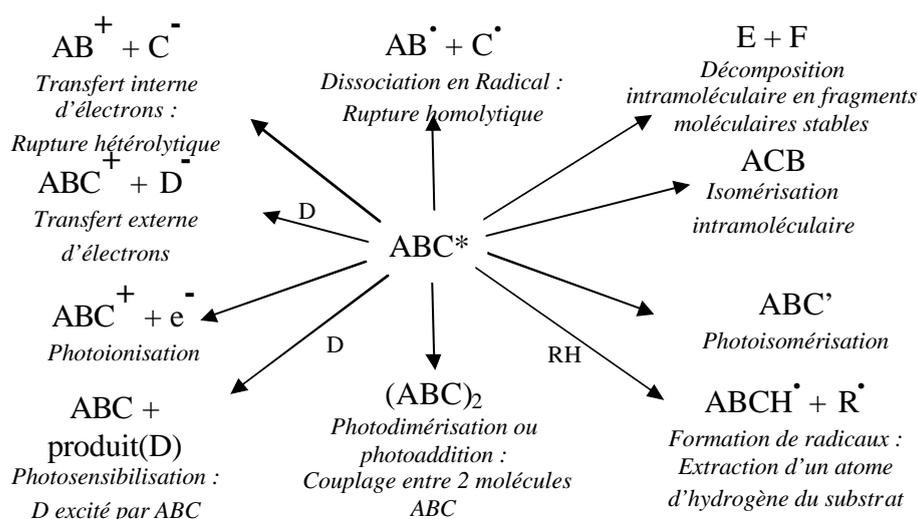


Figure 32 : Chemins photochimiques caractéristiques.

Les réactions photochimiques sont propres aux molécules excitées et il se peut qu'elles empruntent plusieurs chemins réactionnels en même temps.

C.2. L'ACIDE TRANS-CINNAMIQUE

L'acide *trans*-cinnamique et ses dérivés constituent un exemple typique présentant plusieurs chemins photochimiques possibles. Selon les conditions opératoires d'irradiation, un phénomène de photodimérisation et/ou un phénomène de photoisomérisation peuvent avoir lieu. Pour l'acide *cis*-cinnamique, on a uniquement un phénomène d'isomérisation *cis-trans*.

C.2.1. A l'état solide

Schmidt et ses collaborateurs [27-29] ont étudié largement la photochimie de l'acide cinnamique à l'état solide. Ils ont démontré qu'un phénomène de photodimérisation avait lieu et qu'il dépendait de la "topochimie" du réactif.

En effet, la dimérisation de l'acide et de ses dérivés n'a lieu que pour certaines configurations (*Tableau 5*) car il faut que la distance entre les doubles liaisons soit assez faible pour qu'elles puissent réagir entre elles.

Forme	Disposition	d C=C	Produits finaux
α	tête – queue	3,6- 4,1 Å	truxillique
β	tête – tête	3,9 – 4,1 Å	truxinique
γ	aléatoire	4,7 – 5,1 Å	pas de dimère

Tableau 5 : Topochimie et photochimie de l'acide cinnamique.

Cette réaction conduit à l'obtention de deux isomères (*Figure 33*).

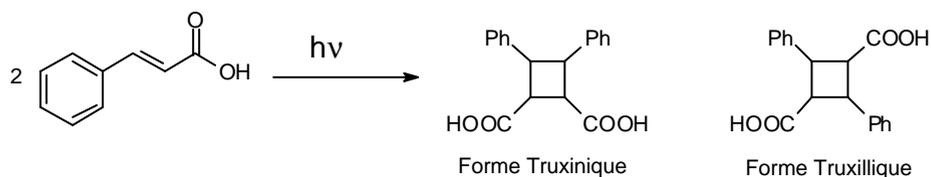


Figure 33 : Photodimérisation de l'acide cinnamique.

Allen et *al.* [30] ont confirmé ce phénomène par spectroscopie FTIR et Raman.

Avec les mêmes considérations, Schmidt [31] a montré que le dérivé bromé (*Figure 34*) est stable à la lumière. En effet, la distance entre les doubles liaisons est suffisamment faible pour la réaction, mais leur manque de parallélisme empêche la cycloaddition.

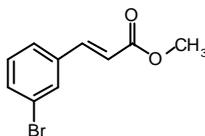


Figure 34 : *m*-bromo ester cinnamate.

C.2.2. A l'état dilué

Lors de l'irradiation en solution, on observe aussi un phénomène de dimérisation avec la formation de deux produits, mais lors de solutions très diluées la photoisomérisation *cis-trans* intervient (*Figure 35*).

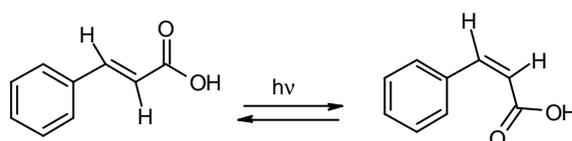


Figure 35 : *Cis-Trans* isomérisation de l'acide cinnamique.

C.2.3. Polymères portant le groupement cinnamique

L'incorporation de groupements cinnamates dans une matrice polymère ne modifie pas cette photochimie [32]. Ainsi, le polyvinyl cinnamate (*Figure 36*) subit une dimérisation lors de son irradiation UV en milieu concentré.

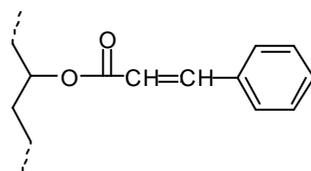


Figure 36 : Poly(vinyl cinnamate).

Tsuda [8] a étudié sa photosensibilité en solution concentrée et a établi les équations suivantes :

$$S = k_1 C^2$$

$$S = k_2 \overline{M}$$

$$S = k_3(1 - e^{-ac}) + k_4$$

où S représente la photosensibilité,

C la concentration en groupement cinnamate,

\overline{M} la masse molaire moyenne en poids du polymère,

c la concentration en photosensibilisateur, et

k_i des constantes.

Les dérivés esters du poly vinylcinnamate suivent aussi le même comportement [33].

Farrall [34] a étudié des polymères similaires où le groupement cinnamate est greffé directement par la fonction phényle. Selon lui, leur photoréactivité est plus importante que celle du polyvinyl cinnamate.

Chae Boknam et *al.* [35] ont étudié le comportement photochimique de polyesters contenant deux groupements cinnamates par unité dans l'ossature (*Figure 37*).

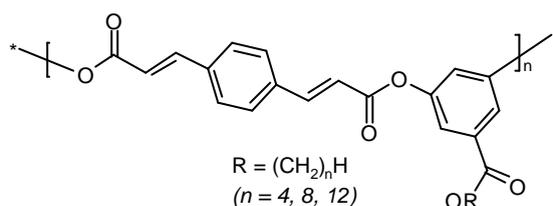


Figure 37 : Structure des polyesters de Boknam.

Ils ont montré que ces composés subissaient principalement une photodimérisation à l'état solide. D'une part, ils ont noté la présence d'un point isobestique, prouvant que la photochimie ne suit qu'un seul chemin réactionnel. D'autre part, la mobilité des groupements acryloyl du composé est très restreinte ce qui empêche une *trans-cis* isomérisation car elle demanderait une énergie d'activation trop importante.

D. REFERENCES

1. R. S. Conti, D. Ramanauskas et T.L. Dwyer, *Lithographic dampening solution*. 1995, (Varn Products Company, Inc., USA). USA. p. 5 pp.
2. V. Lanet, *Nouvelles Formulations d'Encres pour l'Offset sans Mouillage contenant des diluants d'origine végétale*, INPG. 1997: Grenoble.
3. S. Doyle, *Advances in printing plate technology*. 1995: Leatherhead : Pira International.
4. V.V. Krongauz et A.D. Trifunac, *Processes in Photoreactive Polymers*. 1995: International Thomson Publishing Company.
5. B. Thompson, *Printing Materials Science and Technology*. 1998: Leatherhead : Pira International.
6. J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*. 1995: Hanser.
7. A. Reiser, *Photoreactive Polymer Science and Technology of Resists*, ed. John Wiley and Sons. 1989, New-York.
8. M. Tsuda, *Some Aspects of the Photosensitivity of Poly(vinyl cinnamate)*. Journal of Polymer Science: Part A, 1964. **2**: p. 2907-2915.
9. Farbenfabriken Bayer A.G. 1968, 838,547: Britain.
10. S. Waig-Fang, H.J. Timpe et A. Gandini, *Photocrosslinkable polymers bearing pendant conjugated heterocyclic chromophores*. Polymer, 2002. **43**: p. 3505-3510.
11. A. Gandini, S. Waig-Fang, H-J. Timpe et H. Baumann. 2001, US Patent 6,270,938 B1.
12. A.P. Dunlop et F.N. Peters, *The Furans*. 1953, New-York: Reinhold.
13. A. Gandini et N. Belgacem, *Furans in Polymers Chemistry*. Prog. Polym. Sci., 1997. **22**: p. 1203-1379.
14. F.M. Dean, *Recent Advances in Furan Chemistry*, dans *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1982, Academic Press.
15. C. Coutterez, C. Gousse, R. Gheneim, S Waig-Fang et A. Gandini, *New oligomers and polymers bearing furan moieties*. ACS Symposium Series, 2001. **784**(Chemicals and Materials from Renewable Resources): p. 98-109.
16. R. Gheneim, C. Perez-Berumen et A. Gandini, *Diels-Alder Reactions with Novel Polymeric Dienes and Dienophiles: Synthesis of Reversibly Cross-Linked Elastomers*. Macromolecules, 2002. **35**(19): p. 7246-7253.
17. C. Goussé et A. Gandini, *Synthesis of 2-furfurylmaleimide and preliminary study of its Diels-Alder polycondensation*. Polymer Bulletin (Berlin), 1998. **40**(4-5): p. 389-394.
18. C. Goussé et A. Gandini, *Diels-Alder polymerization of difurans with bismaleimides*. Polymer International, 1999. **48**(8): p. 723-731.
19. C. Goussé, A. Gandini et P. Hodge, *Application of the Diels-Alder Reaction to Polymers Bearing Furan Moieties. 2. Diels-Alder and Retro-Diels-Alder Reactions Involving Furan Rings in Some Styrene Copolymers*. Macromolecules, 1998. **31**(2): p. 314-321.
20. L.A. Paquette, *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*, ed. W.A. Benjamin. 1968.
21. J.E. Selley, *Furfuryl alcohol resins with low flame-spread low smoke*. Proceedings of the Annual Conference - Reinforced Plastics/Composites Institute, Society of the Plastics Industry, 1974. **29**: p. 23A, 4 pp.
22. D. H. Blount, *Production of amino-aldehyde-phosphate resins and copolymers, their preparation and use*, U.S. Pat. Appl. Publ. 2002, (USA). Us. p. 9 pp., Cont.-in-part of U.S. 6,423,250.
23. A. Gandini et N. Belgacem, *Recent advances in the elaboration of polymeric materials derived from biomass components*. Polymer International, 1998. **47**(3): p. 267-276.

24. A. Gandini et N. Belgacem, *Recent contributions to the preparation of polymers derived from renewable resources*. Journal of Polymers and the Environment, 2002. **10**(3): p. 105-114.
25. J.G. Calvert et J.N. Pitts, *Photochemistry*. 1966, New-York: John Wiley & Sons.
26. Jaffé et Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. 1962, New-York: John Wiley & Sons.
27. J. Bregman, K. Osaki, G.M.J. Schmidt et F.I. Sonntag, *Topochemistry. Part IV. The crystal chemistry of some cis-cinnamic acids*. Journal Chemical Society, Abstract, 1964: p. 2021-2030.
28. M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt et F.I. Sonntag, *Topochemistry. Part II. The Photochemistry of trans cinnamic acids*. Journal Chemical Society, Abstract, 1964: p. 2000-2013.
29. G.M.J. Schmidt, *Topochemistry. Part III. The crystal chemistry of some trans-cinnamic acids*. Journal Chemical Society, Abstract, 1964: p. 2014-2021.
30. S.D.M. Allen, M.J. Almond, J.L. Bruneel, A. Gilbert, P. Hollins et J. Mascetti, *The photodimerisation of trans-cinnamic acid and its derivatives: a study by vibrational microspectroscopy*. Spectrochimica Acta Part A, 2000. **56**: p. 2423-2430.
31. L. Leiserowitz et G.M.J. Schmidt, Journal Chemical Society, 1969. **A**: p. 2372.
32. N. R. Bertonniere, W. E. Franklin et S. P. Rowland, *Photochemical reactions of the Substituent Groups of Cotton Cinnamate Fabric*. Journal of Applied Polymer Science, 1971. **15**: p. 1743-1751.
33. P.L. Egerton, E.M. Hyde et J. Trigg, *Photocycloaddition in Liquid Ethyl Cinnamate and in Ethyl Cinnamate Glasses*. Journal American Chemical Society, 1981. **103**: p. 3859-3863.
34. J. Farrall, *Preparation of Photosensitive Polymers Containing Pendant Cinnamic Acid, Ethyl Cinnamate or Cinnamaldehyde Groups by Chemical Modification of Polystyrene*. Polymer Bulletin, 1984. **11**: p. 191-194.
35. C. Boknam, L. Seung Woo, K. Seung Bin, L. Byeongdu et R. Moonhor, *Photoreaction and Molecular Reorientation in Films of Novel Photosensitive Polyesters Containing n-Alkyl Side Groups and 1,4 Phenylendiacyloyl Units in the Backbone*. Langmuir, 2003. **19**(15): p. 6039-6049.

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DES COMPOSÉS MODÈLES

A. INTRODUCTION

La première partie de ce travail a été de synthétiser des composés chromophores modèles selon les critères suivants :

- ✓ Contenir des motifs furaniques,
- ✓ Posséder un spectre d'absorption coïncidant avec les raies d'émission d'une lampe à mercure de pression moyenne (cf Annexe 2),
- ✓ Être photodimérisable par rupture d'une liaison π d'une fonction vinylique.

Ces exigences peuvent être remplies par la famille des monomères présentée dans la figure suivante (Figure 1).

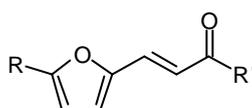


Figure 1 : Structure des composés modèles.

Grâce à ces composés, nous allons d'une part déterminer la réactivité des groupements latéraux (R et OR') afin d'étudier l'insertion du chromophore dans une matrice polyester. D'autre part, ils vont nous permettre d'évaluer le comportement photochimique du photopolymère final.

B. MATIÈRES PREMIÈRES

Pour obtenir la famille des monomères présentée dans la figure 1, nous sommes partis des composés 5-Hydroxyméthyl-2-furfural (**HMF**) et du furfural (**Fu**).

B.1. 5-HYDROXYMETHYL-2-FURFURAL (HMF)

Comme nous l'avons vu précédemment (Chap. 1), le **HMF** est issu de la biomasse, il provient de la déshydratation acide d'hexoses.

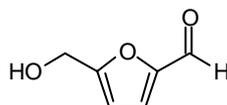


Figure 2 : 5-Hydroxyméthyl furfural.

Il se présente sous la forme d'un solide orange avec un point de fusion à 32°C. Il est très sensible à des traces d'acides ou de bases, ainsi qu'à l'oxydation. Une monographie récente montre la possibilité de synthèse de ce produit avec un rendement acceptable et ayant une stabilité plus élevée [1].

Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant (Tableau 1).

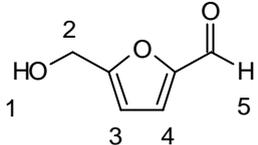
Caractéristiques IR entre faces NaCl		Caractéristiques RMN ^1H dans CD_2Cl_2			Caractéristiques UV dans CH_2Cl_2	
CH (furane)	3122 cm^{-1}			δ (ppm)	i	λ_{max} 279 nm
OH	3378 cm^{-1}	H ₁	singulet	2,78	1	ϵ 26000 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
CH ₂	$2929\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$	H ₂	doublet	4,68	2	
C=O	1673 cm^{-1}	H ₃	singulet	6,51	1	
Respiration furanique	1022 cm^{-1}	H ₄	singulet	7,23	1	
		H ₅	singulet	9,53	1	

Tableau 1 : Caractéristiques du HMF.

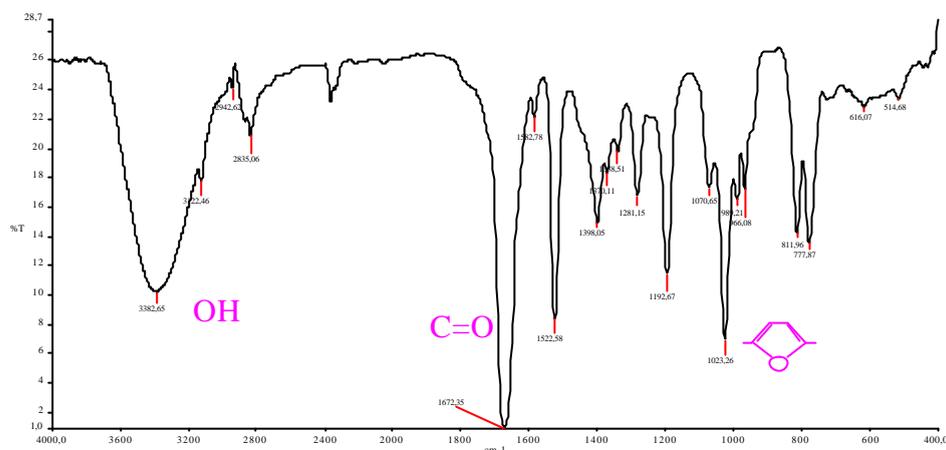


Figure 3 : Spectre FTIR du HMF entre 2 faces NaCl.

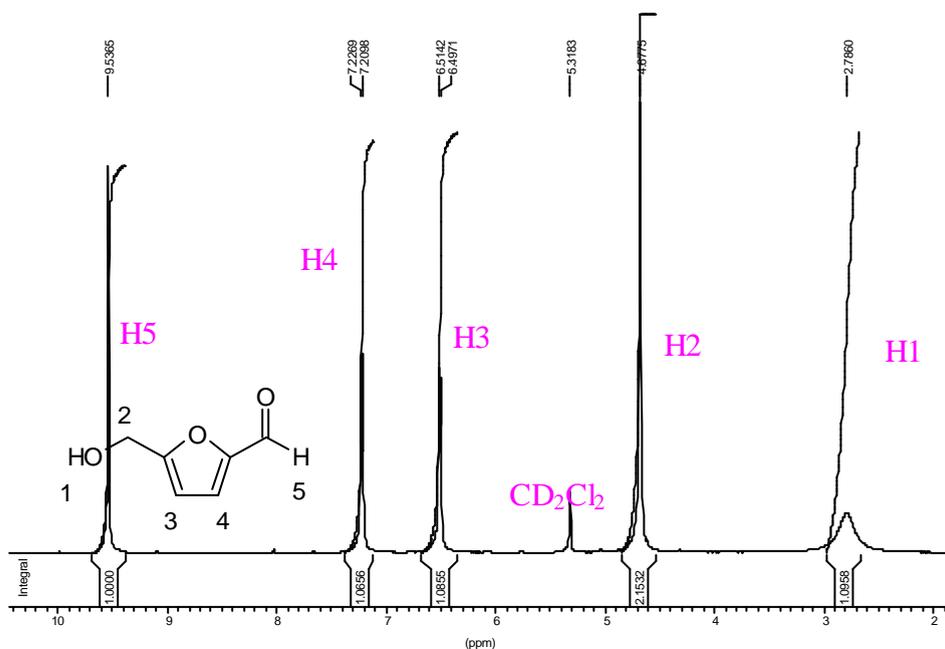
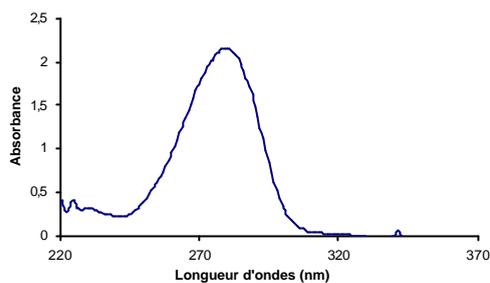


Figure 4 : Spectre RMN ^1H du HMF dans CD_2Cl_2 .


 Figure 5 : Spectre UV du HMF dans CH_2Cl_2 .

B.2. FURFURAL (Fu)

De même, **Fu** provient de la biomasse (Chap. 1), il est issu de la déshydratation acide de pentoses [1].

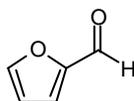


Figure 6 : Furfural (Fu).

A l'état très pur, il se présente sous la forme d'un liquide incolore ($T_{\text{eb}} = 162^\circ\text{C}$), mais il devient vite brun sous l'effet combiné de l'air, de la lumière et de traces d'acides.

Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant (Tableau 2).

Caractéristiques IR entre faces NaCl		Caractéristiques RMN ^1H dans CD_2Cl_2				Caractéristiques UV dans CH_2Cl_2	
CH (furane)	3133 cm^{-1}			δ (ppm)	i	λ_{max}	272 nm
CHO	$2848\text{-}2811\text{ cm}^{-1}$	H_1	singulet	2,78	1	ϵ	$13200\text{ lmoI}^{-1}\text{cm}^{-1}$
C=O	1675 cm^{-1}	H_2	doublet	4,68	1		
Respiration furannique	1020 cm^{-1}	H_3	singulet	6,51	1		
		H_4	singulet	7,23	1		

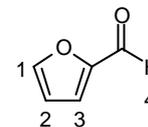


Tableau 2 : Caractéristiques du Fu.

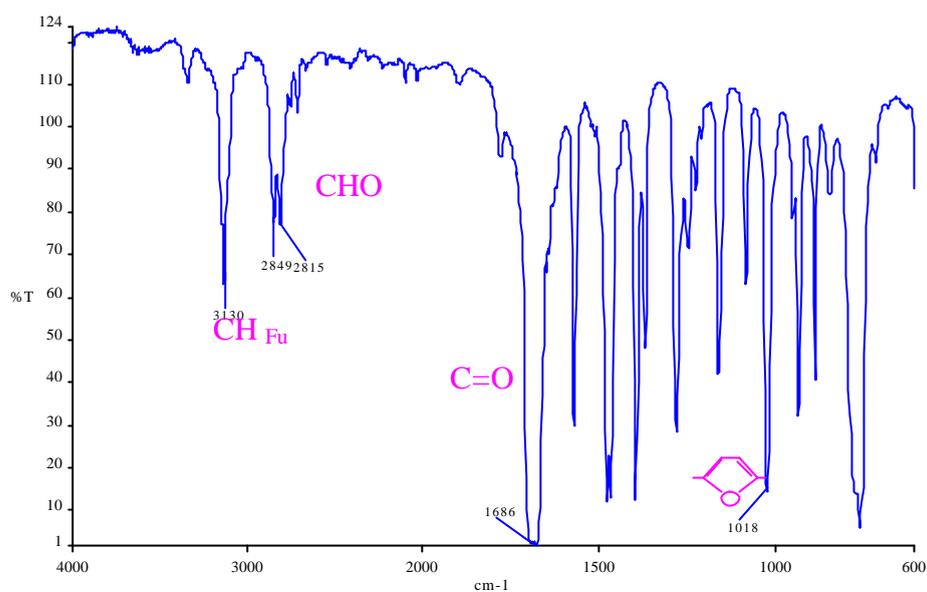


Figure 7 : Spectre FTIR du Furfural entre 2 faces NaCl.

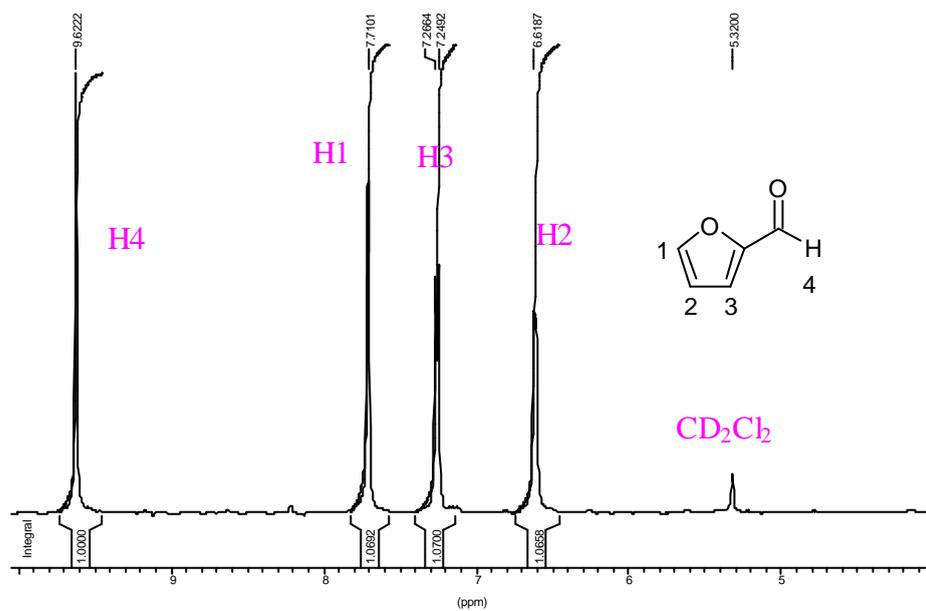


Figure 8 : Spectre RMN ¹H du Fu dans CD₂Cl₂.

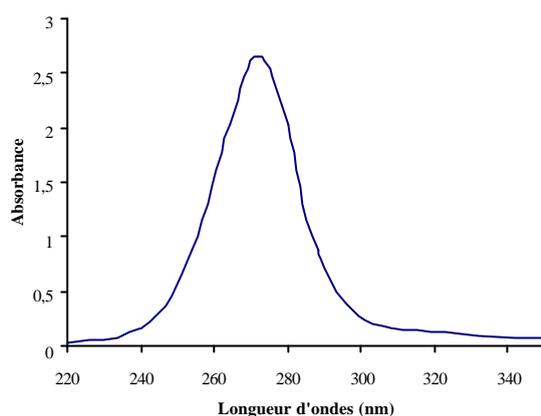


Figure 9 : Spectre UV du Furfural dans CH_2Cl_2 .

Son homologue aromatique, le benzaldéhyde [2], présente une longueur d'onde d'absorption plus faible ($\lambda_{\text{max}}=243 \text{ nm}$) et un coefficient d'extinction molaire légèrement inférieur ($\epsilon=12200 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

B.3. ALCOOL FURFURYLIQUE (AF)

Il provient de la réduction du furfural [3, 4].

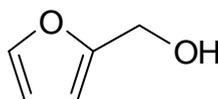


Figure 10 : Structure de l'alcool furfurylique.

Il s'agit d'un liquide incolore dont le point d'ébullition est 170°C . Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant (Tableau 3).

Caractéristiques IR entre faces NaCl		Caractéristiques RMN ^1H dans CD_2Cl_2			
				δ (ppm)	i
CH (furane)	3122 cm^{-1}	H ₁	doublet	7,41	1
OH	3332 cm^{-1}	H ₂	doublet	6,36	1
CH ₂	$2929\text{-}2873 \text{ cm}^{-1}$	H ₃	doublet	6,28	1
Respiration furanique	1009 cm^{-1}	H ₄	singulet	4,54	2
		H ₅	singulet	3	1

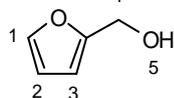


Tableau 3 : Caractéristiques du AF.



Figure 11 : Spectre FTIR du AF (faces NaCl).

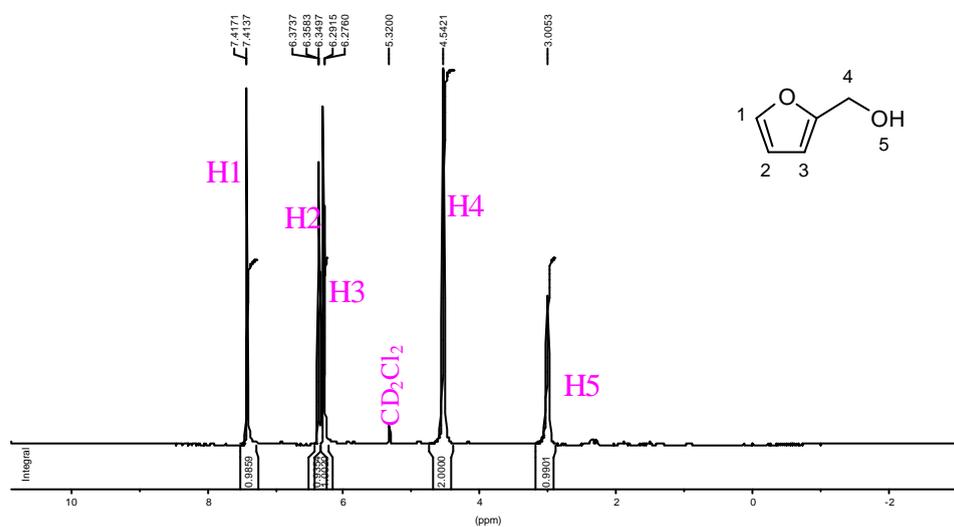


Figure 12 : Spectre RMN ¹H du AF dans CD₂Cl₂.

Cet alcool est préalablement distillé avant utilisation.

C. LES ACIDES FURANACRYLIQUES

C.1. L'ACIDE FURANACRYLIQUE (AFA)

Nous avons utilisé l'acide commercial fourni par Sigma-Aldrich.

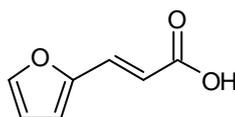


Figure 13 : Acide furanacrylique (AFA).

Il provient de la condensation entre le furfural et l'acide malonique en présence de pyridine [5].

Ses caractéristiques sont référencées dans le tableau suivant (*Tableau 4*).

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans DMSO-d ₆				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂	
COOH	2900 - 2700 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ _{max} 307 nm
C=O	1701 cm ⁻¹	H ₁	doublet	7,80	1		ε 23000 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
C=C	1627 cm ⁻¹	H ₂	doublet	6,61	1		
CH (furane)	3131 cm ⁻¹	H ₃	doublet	6,90	1		
Respiration furanique	1020 cm ⁻¹	H ₄	doublet	7,40	1	16,1	
CH=CH trans	971 cm ⁻¹	H ₅	doublet	6,18	1	16,1	
		H ₆	singulet	12,33	1		

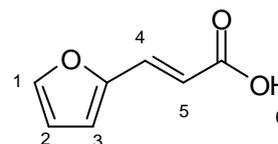


Tableau 4 : Caractéristiques de l'acide furanacrylique.

On constate la présence des bandes d'absorption IR (*Figure 14*) caractéristiques d'un acide acrylique avec les pics typiques du noyau furanique. Par ailleurs, à 971 cm⁻¹ se trouve le pic caractérisant la présence de l'isomère *trans*.

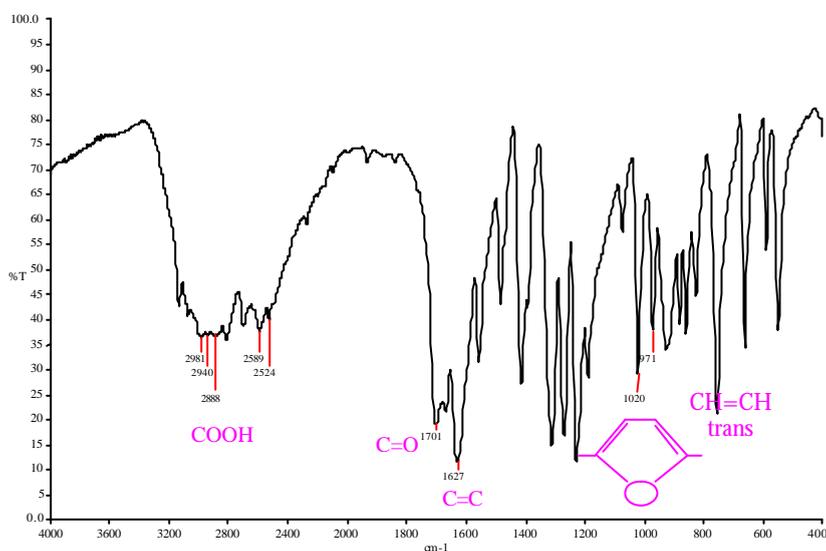


Figure 14 : Spectre FTIR du AFA (pastille KBr).

Le spectre RMN (*Figure 15*) confirme aussi la prédominance de l'isomère *trans* avec la valeur des constantes de couplage des protons H₄ et H₅ (J₄ = J₅ = 16,1 Hz).

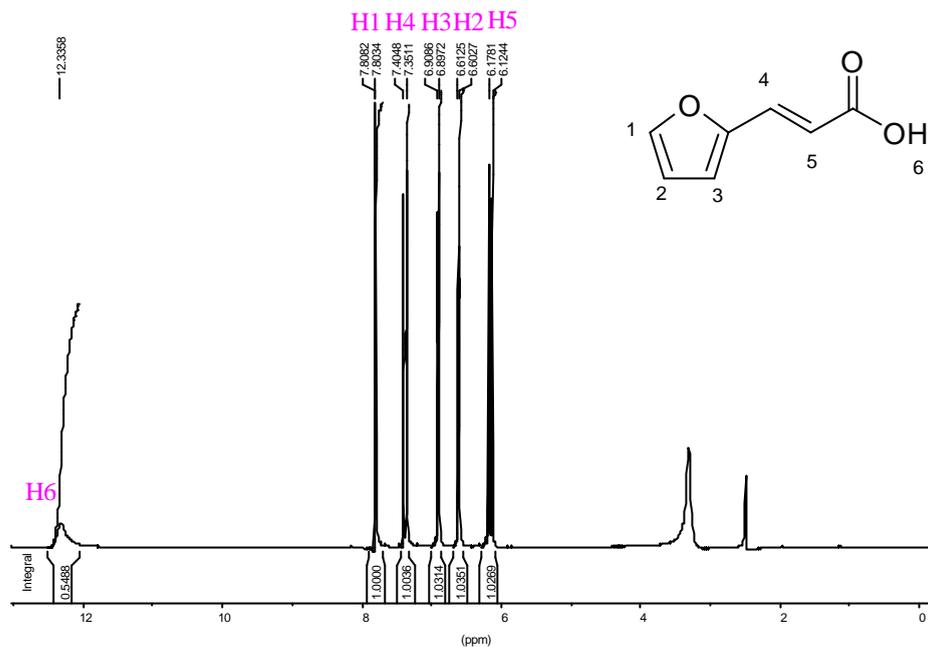


Figure 15 : Spectre RMN ^1H du AFA dans DMSO-d_6 .

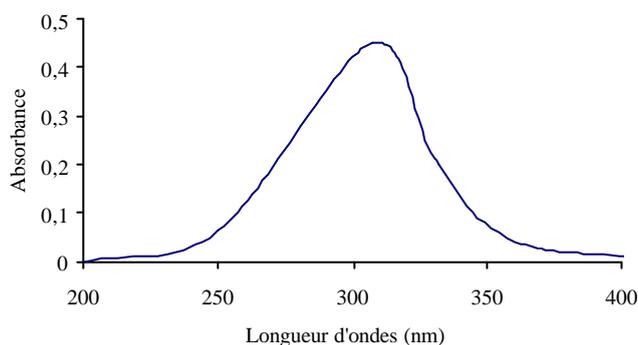


Figure 16 : Spectre UV de l'acide furanacrylique (CH_2Cl_2).

Par rapport au furfural ($\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$), la longueur d'onde d'absorption est plus élevée ($\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ nm}$) à cause de l'effet bathochrome de la conjugaison.

L'acide cinnamique, son homologue aromatique, présente une longueur d'onde d'absorption plus faible ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$) et un coefficient d'extinction molaire légèrement supérieur ($\epsilon = 25000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

C.2. LE DIACIDE FURANACRYLIQUE (DAFA)

Pour synthétiser ce diacide, nous sommes partis de l'hydroxyméthyl furfural (**HMF**). Nous l'avons oxydé pour former le furane 2,5-dicarboxaldéhyde (**FDC**) que nous avons ensuite fait réagir avec de l'acide malonique afin d'obtenir le diacide (*Figure 17*).

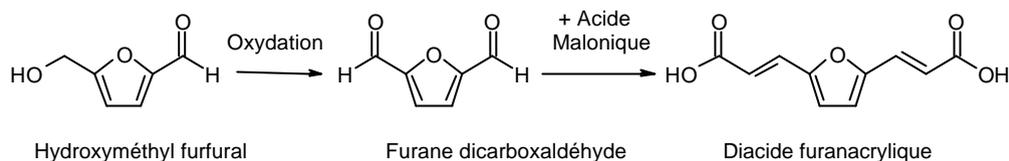


Figure 17 : Schéma réactionnel de la formation de DAFA.

C.2.1. Oxydation de HMF

Le furane 2,5-dicarboxaldéhyde (**FDC**) provient de l'oxydation sélective du 5-Hydroxyméthylfurfural (**HMF**).

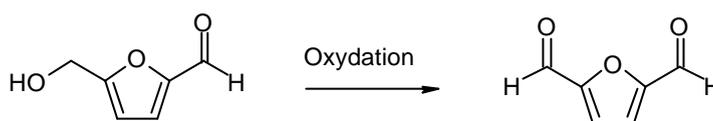


Figure 18 : Synthèse du furane 2,5-dicarboxaldéhyde.

De nombreux oxydants peuvent être utilisés. El Hajj et *al.* [6] ont synthétisé le **FDC** avec du manganate de barium avec un rendement de 90%. Halliday et *al.* [7] ont oxydé le **HMF** avec du vanadium.

Le **FDC** peut aussi être obtenu par d'autres voies réactionnelles, Feringa et *al.* [8] ont étudié la dimétallation du furane, ils ont obtenu un rendement de 80 %.

Nous avons effectué une oxydation [9] sélective du **HMF** en utilisant un oxydant dérivant du radical 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine (**TEMPO**), le 4-Hydroxy-TEMPO-benzoate (**H-TEMPO-B**) et un cooxydant, l'hypochlorite de calcium (*Figure 19*).

Ce cooxydant est utilisé pour convertir in situ **H-TEMPO-B** en un sel oxammonium instable qui est un oxydant très puissant.

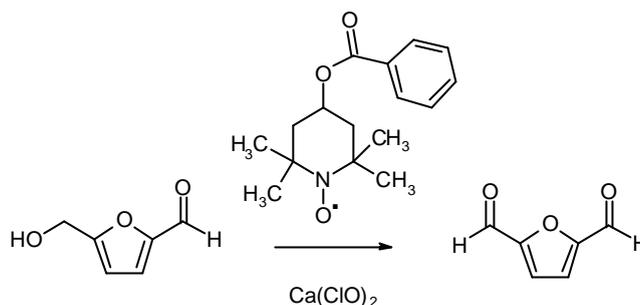


Figure 19 : Oxydation du HMF.

2,52 g de **HMF** (20 eq.) sont dissous avec 0,055g (0,2 eq.) de **H-TEMPO-B** dans 100 ml de CH_2Cl_2 et dans 200 ml d'une solution aqueuse à 5% de NaHCO_3 . Ce mélange est refroidi entre 0 et 5°C sous une grande agitation. On ajoute petit à petit 2,65g d'hypochlorite de calcium (22 eq.). Le mélange est laissé sous une agitation intense entre 10 et 15°C pendant 10 minutes puis filtré.

La phase organique est séparée et lavée avec une solution aqueuse à 5% de KHSO_4 (80 ml). Les deux phases aqueuses sont récupérées et extraites au dichlorométhane (3 x 50 ml). Les phases organiques sont ensuite séchées sur Na_2SO_4 et les solvants sont éliminés par évaporation sous pression réduite.

On obtient un produit blanc avec un rendement de 45%.

Ses caractéristiques sont référencées dans le tableau suivant (Tableau 5).

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ^1H dans CD_2Cl_2			Caractéristiques UV dans CH_2Cl_2	
CH (furane)	3137 cm^{-1}			δ (ppm)	I	λ_{max} 287 nm
C=O	1679 cm^{-1}	H_1	singulet	9,82	1	ϵ 20000 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Respiration furanique	1022 cm^{-1}	H_2	doublet	7,33	1	

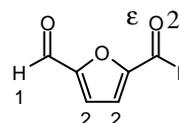
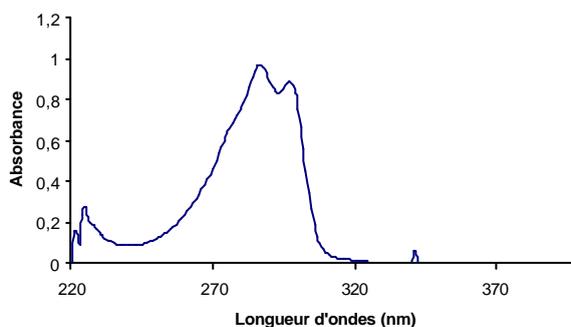


Tableau 5 : Caractéristiques du FDC.

Figure 20 : Spectre UV de FDC dans CH_2Cl_2 .

Son homologue aromatique, le téréphtaldéhyde [2], présente une longueur d'onde d'absorption plus faible ($\lambda_{\max}=260$ nm) et un coefficient d'extinction molaire similaire ($\epsilon=25000$ lmoI¹cm⁻¹).

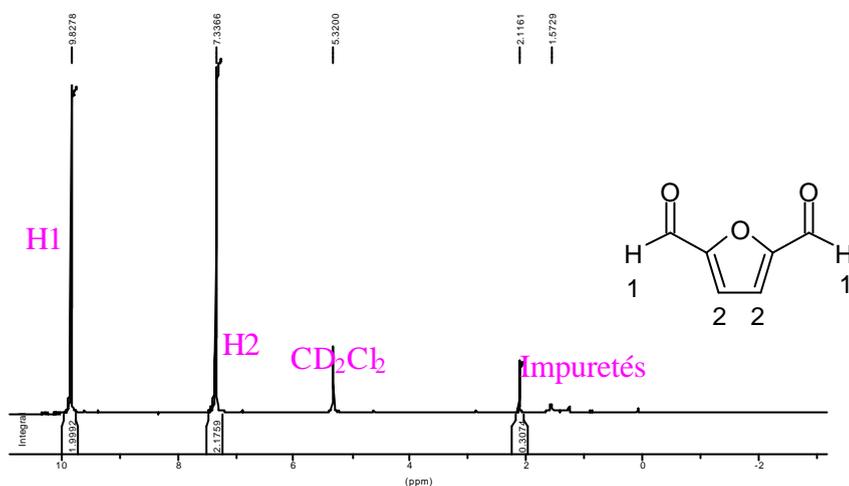


Figure 21 : Spectre RMN ¹H du FDC dans CD₂Cl₂.

On constate que la molécule est bien symétrique, les 2 protons furaniques résonnent au même déplacement chimique ainsi que les 2 protons de la fonction carbonyle.

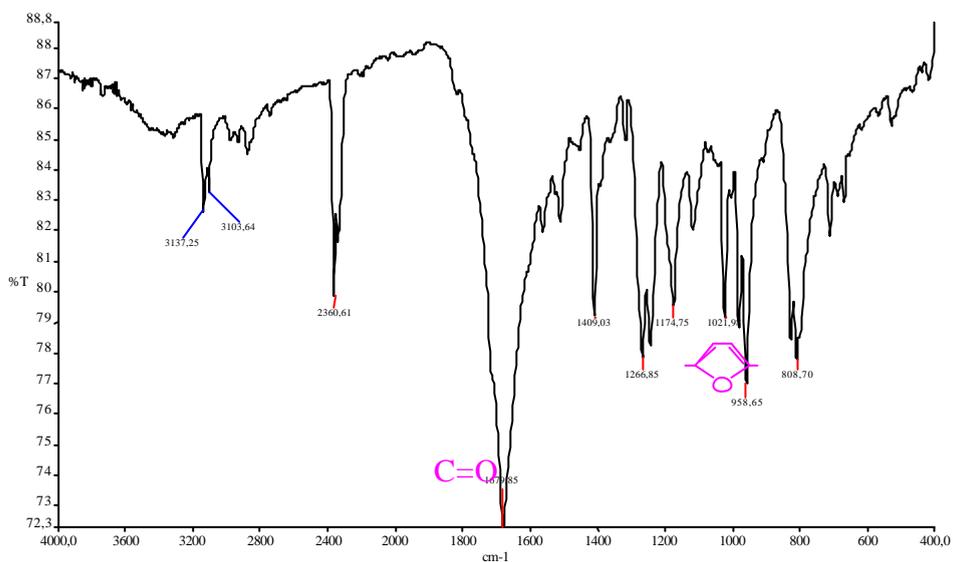


Figure 22 : Spectre FT-IR du FDC sur pastille KBr.

C.2.2. Condensation du FDC

Le dialdéhyde subit ensuite une réaction de condensation avec l'acide malonique [10, 11].

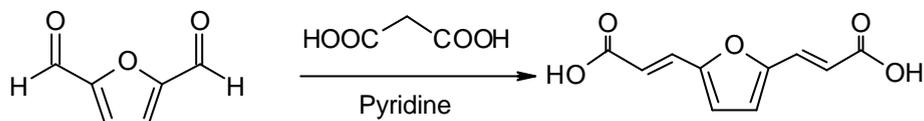


Figure 23 : Formation du DAFA par condensation de FDC.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, sont ajoutés 5 g de **FDC** (1 eq.), 8,39 g d'acide malonique (2 eq.) préalablement séché à 100°C pendant 2 heures, et 3,7 ml de pyridine (1,2 eq.). Après 2 heures à 110°C, la solution est neutralisée par addition d'une solution aqueuse ammoniacquée. Le mélange est ensuite filtré et lavé trois fois à l'eau.

Le filtrat obtenu est acidifié par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (1:1), puis refroidi par un bain de glace. Le diacide est ensuite filtré, lavé plusieurs fois à l'eau et séché.

On obtient une poudre jaune avec un rendement de 40%. Le produit pur peut être obtenu par recristallisation dans l'alcool.

Ses caractéristiques sont données dans le tableau suivant (Tableau 6). Elles correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature [10].

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans DMSO-d ₆			Caractéristiques UV dans CH ₃ OH	
COOH	2900 - 2700 cm ⁻¹					λ ₁ 236 nm
C=O	1665 cm ⁻¹	H ₁₋₈	singulet	12,54	1	ε ₁ 19500 l mol ⁻¹ cm ⁻¹
C=C	1629 cm ⁻¹	H ₂₋₇	doublet	6,39	1 15,4	λ ₂ 347 nm
CH (furan)	3049 cm ⁻¹	H ₃₋₆	doublet	7,39	1 15,9	ε ₂ 30500 l mol ⁻¹ cm ⁻¹
Respiration furanique	1016 cm ⁻¹	H ₄₋₅	doublet	6,99	1	
CH=CH trans	968 cm ⁻¹					

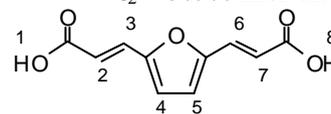


Tableau 6 : Caractéristiques du DAFA.

On constate la présence du pic caractéristique de l'isomère *trans* sur le spectre FTIR (Figure 24).

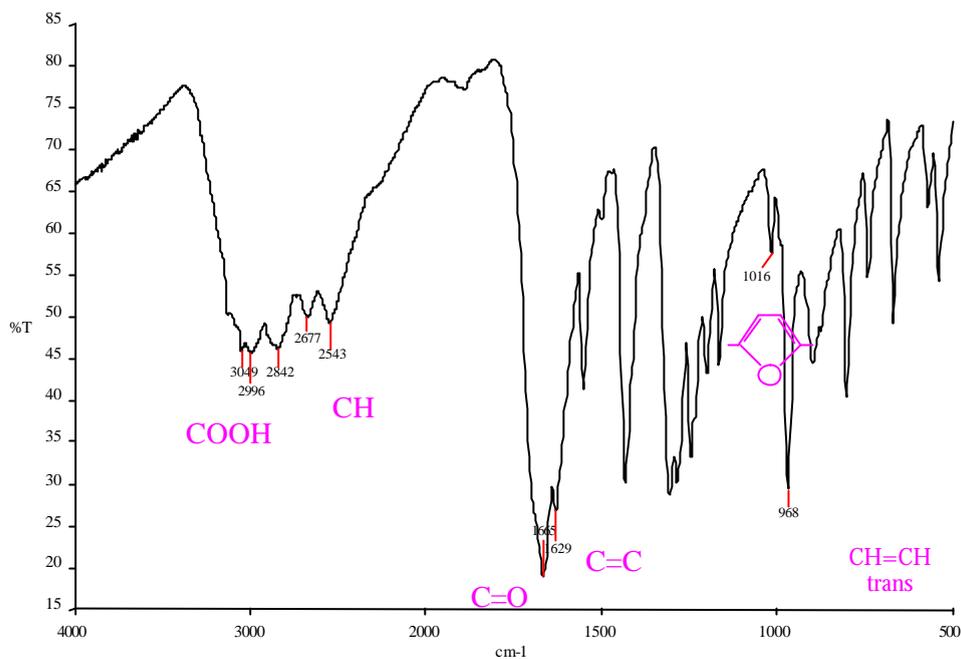


Figure 24 : Spectre FTIR du DAFA.

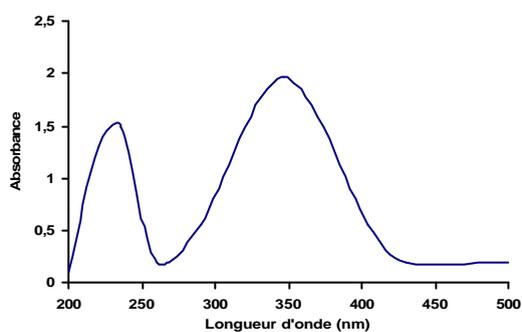


Figure 25 : Spectre UV du DAFA dans le méthanol.

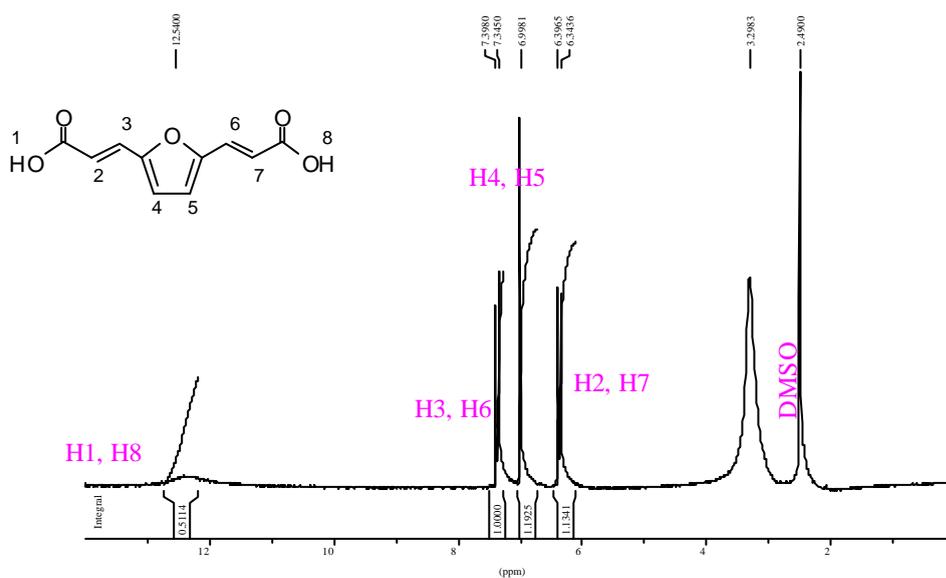


Figure 26 : Spectre RMN ¹H du DAFA dans DMSO-d₆.

Les valeurs des constantes de couplage des protons H_{2-7} et H_{3-6} ($J_{2-7} = 15,4$ Hz, $J_{3-6} = 15,9$ Hz) confirment la présence de l'isomère *trans*. La différence entre ces 2 constantes indique la non planéarité de la molécule.

On constate aussi la symétrie de la molécule.

D. LES ESTERS FURANACRYLIQUES

D.1. LES MONOESTERS (EFA, MFA)

Nous avons synthétisé deux esters simples :

- ✓ Ester éthylique de l'acide furanacrylique,
- ✓ Ester méthylique de l'acide furanacrylique.

Le schéma réactionnel est identique pour les 2 esters (Figure 27).

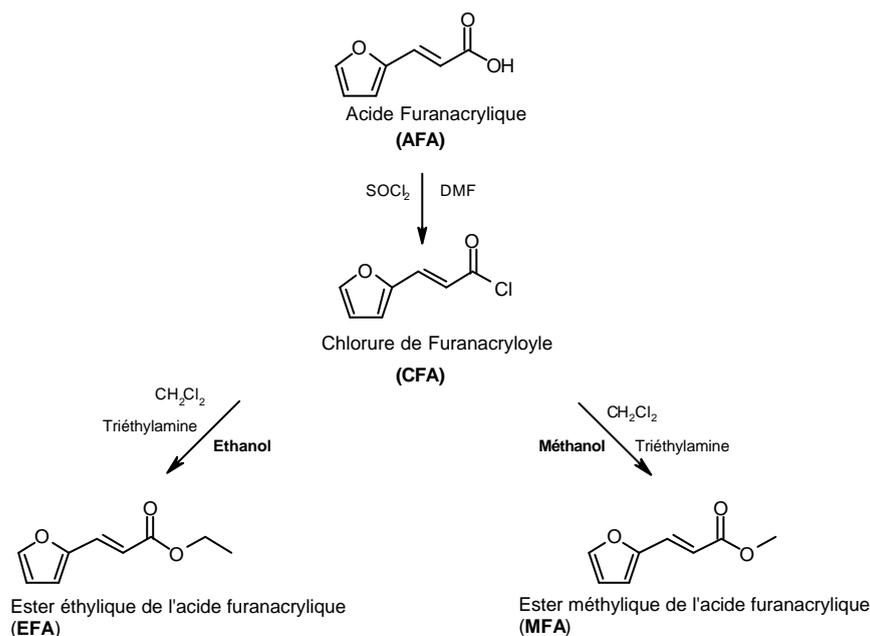


Figure 27 : Synthèse des esters simples.

D.1.1. Synthèse du chlorure de furanacryloyle (CFA)

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit 10 g d'acide furanacrylique (3 eq.) et 16 ml chlorure de thionyle (5 eq.) avec quelques gouttes de diméthylformamide comme catalyseur. Le mélange est maintenu sous reflux et agitation pendant 4 heures.

Après distillation, on obtient 7,85 g de **CFA** sous forme d'aiguilles jaunes correspondant à un rendement de 78,5%.

D.1.2. Synthèse de l'ester furanacrylique

L'ester **EFA** est obtenu par la réaction du **CFA** avec l'éthanol et l'ester **MFA** par sa réaction avec le méthanol (Figure 28).

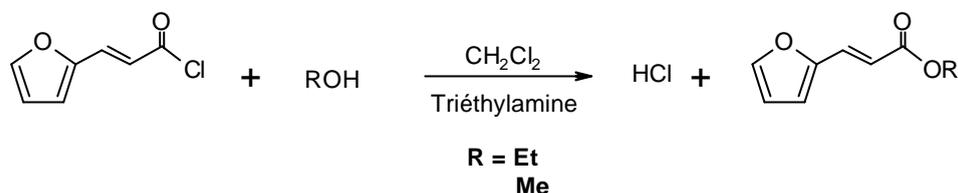


Figure 28 : Formation de l'ester.

Pour cela, on introduit 4,5 g de **CFA** (1 eq.) avec 7,4 g d'éthanol (5 eq.) ou 4,6 g de méthanol (5 eq.) dans un bicol. Cette réaction se fait dans le dichlorométhane en présence de triéthylamine afin de piéger le HCl qui se forme.

La réaction est laissée sous agitation magnétique pendant toute une nuit à température ambiante.

Le mélange est ensuite lavé trois fois à l'eau. La partie organique récupérée est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée et concentrée sous vide.

Pour le **EFA**, on a un rendement de 78%, et pour le **MFA** 70%.

D.1.2.1. Caractéristiques du EFA

Le **EFA** se présente sous la forme d'un liquide rouge.

Ses caractéristiques générales sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 7).

Caractéristiques IR entre deux faces NaCl		Caractéristiques RMN ^1H dans CD_2Cl_2				Caractéristiques UV dans CH_2Cl_2	
			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ_{max}	300 nm
CH (furane)	3129 cm^{-1}	H ₁	7,5	1		ϵ	$23500 \text{ lmo}^{-1}\text{cm}^{-1}$
CH ₃	2982 cm^{-1}	H ₂	6,49	1			
CH ₂	$2938\text{-}2904 \text{ cm}^{-1}$	H ₃	6,64	1			
C=O	1708 cm^{-1}	H ₄	7,44	1	15,5		
C=C	1640 cm^{-1}	H ₅	6,32	1	16		
Respiration furanique	1018 cm^{-1}	H ₆	4,25	2			
CH=CH trans	971 cm^{-1}	H ₇	1,32	3			
Tg	-57°C						

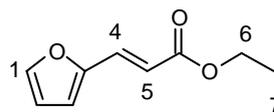


Tableau 7 : Caractéristiques générales du EFA.

Les valeurs des constantes de couplage des protons vinyliques H_4/H_5 montrent que l'on est bien en présence de l'isomère *trans*.

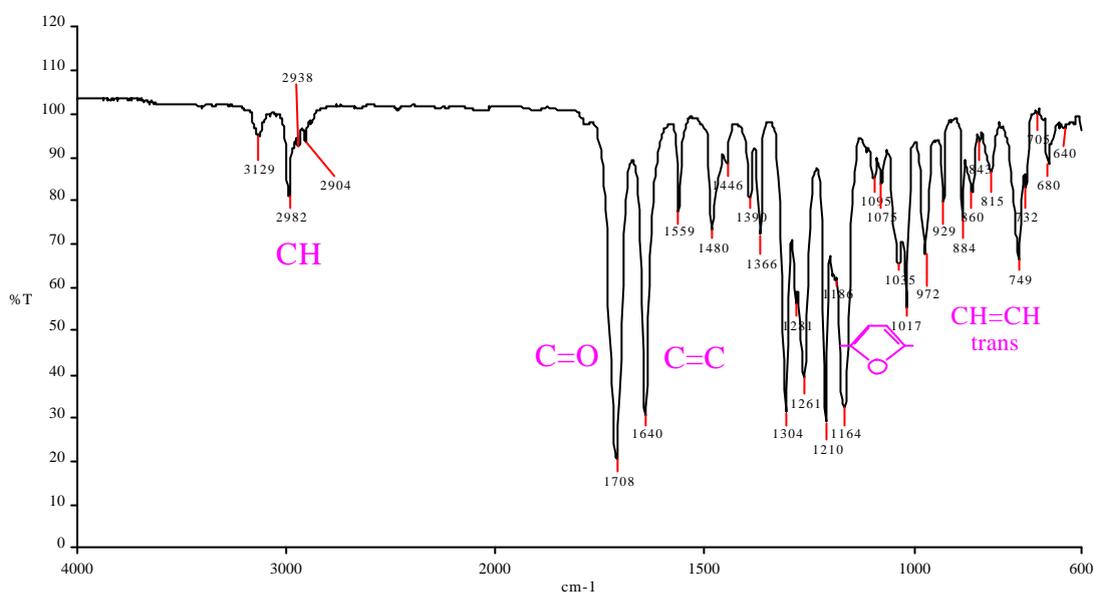


Figure 29 : Spectre IR-TF entre deux faces NaCl du EFA.

Par rapport au spectre FTIR de l'acide, on constate la disparition du pic caractérisant la fonction COOH et l'apparition des pics représentant la fonction éthyle.

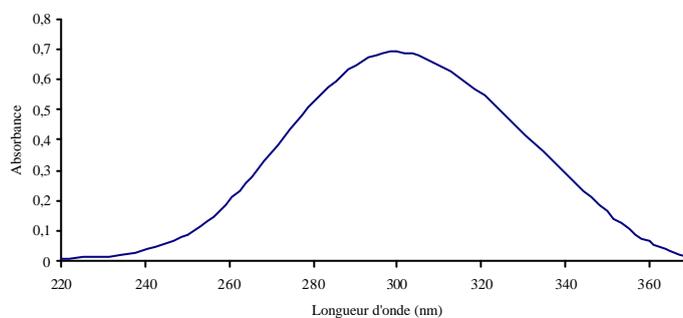


Figure 30 : Spectre d'absorbance UV du EFA dans CH₂Cl₂.

La substitution du groupement acide par un groupement éthyle n'a pas d'influence sur λ_{max} et ϵ .

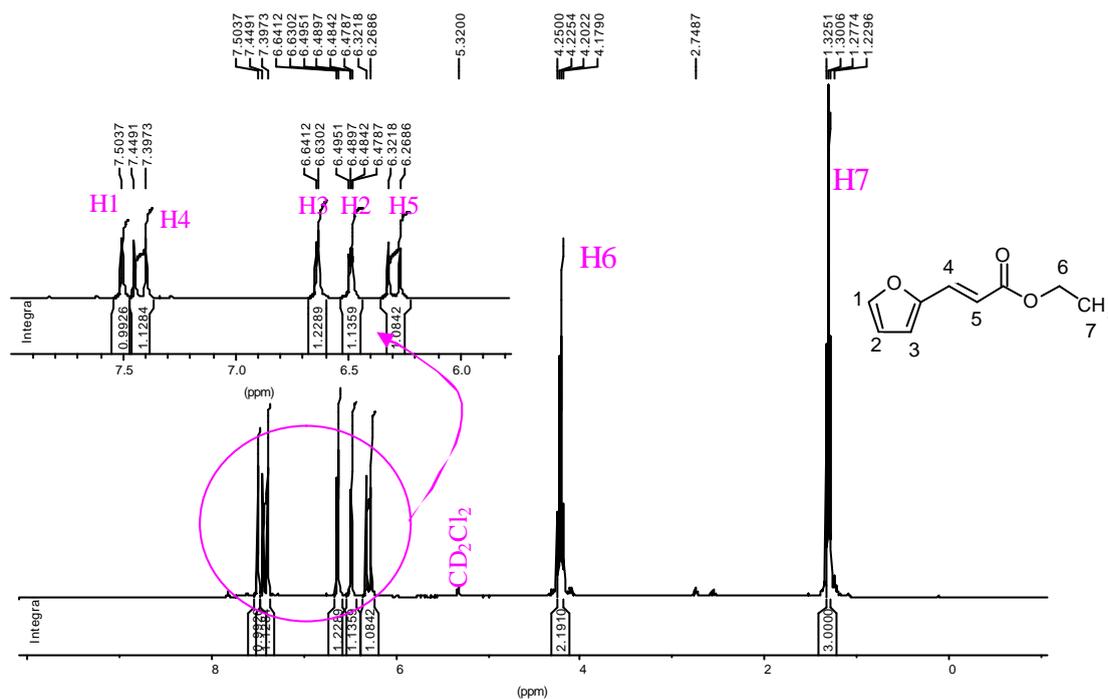
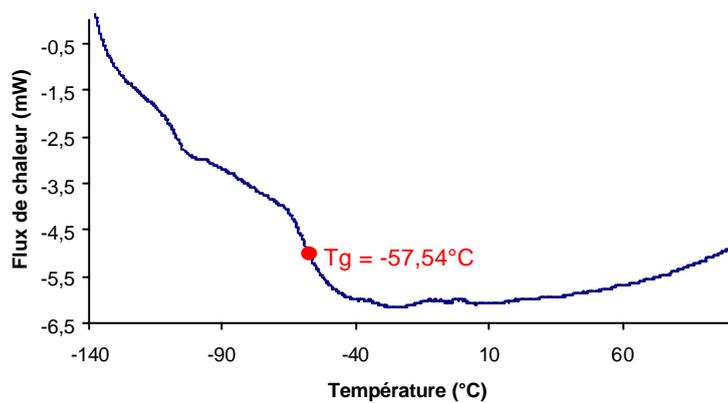

 Figure 31 : Spectre RMN ^1H du EFA dans CD_2Cl_2 .


Figure 32 : Thermogramme DSC du EFA.

Le EFA ne cristallise pas quand on le refroidit. Il forme un solide amorphe vitreux avec une T_g (passage à la phase liquide) d'environ -57°C .

D.1.2.2. Caractéristiques du MFA

Le MFA se présente sous la forme d'un liquide rouge.

Ses caractéristiques générales sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 8).

Caractéristiques IR entre deux faces NaCl		Caractéristiques RMN ^1H dans CD_2Cl_2			Caractéristiques UV dans CH_2Cl_2		
CH_3	2951 cm^{-1}			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ_{max} 302 nm
C=O	1715 cm^{-1}	H_1	singlet	7,5	1		ϵ $21800\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
C=C	1641 cm^{-1}	H_2	doublet	6,49	1		
Respiration furanique	1018 cm^{-1}	H_3	doublet	6,64	1		
CH=CH trans	972 cm^{-1}	H_4	doublet	7,45	1	15,6	
CH (furane)	3128 cm^{-1}	H_5	doublet	6,33	1	15,6	
		H_6	singlet	3,75	3		

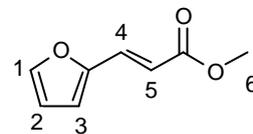


Tableau 8 : Caractéristiques générales du MFA.

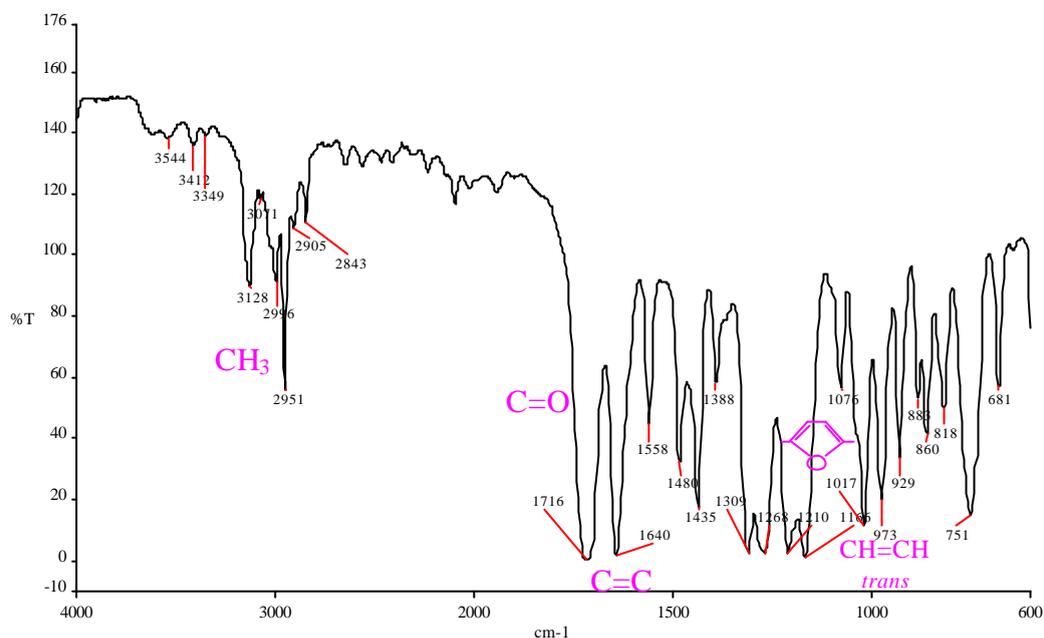
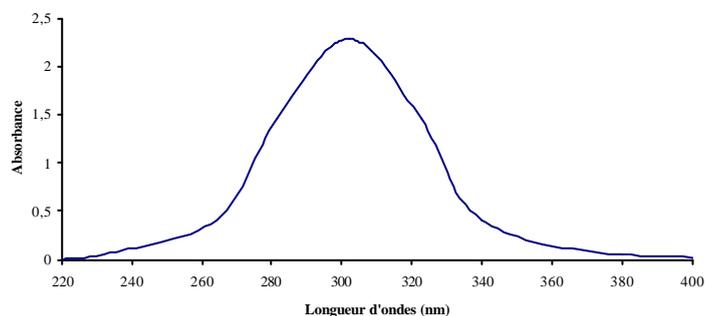
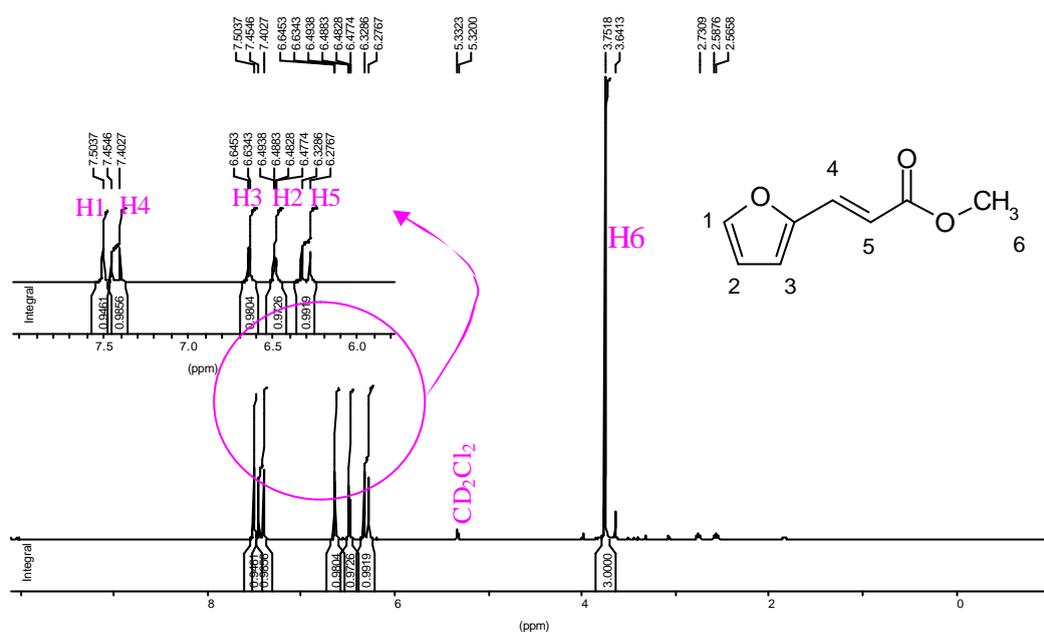


Figure 33 : Spectre IR-TF entre deux faces NaCl du MFA.


 Figure 34 : Spectre d'absorbance UV du MFA dans CH_2Cl_2 .


 Figure 35 : Spectre RMN ^1H du MFA dans CD_2Cl_2 .

On constate des différences par rapport au **EFA** à cause la présence du groupe CH_2 . En effet, CH_2 a un effet inducteur donneur, ce qui entraîne un déplacement du pic d'absorption du groupe carbonyle vers des champs plus faibles dans le **EFA** (1715 cm^{-1} pour le **MFA** et 1708 cm^{-1} pour le **EFA**), ainsi que pour le pic RMN du proton méthyle ($3,75\text{ ppm}$ pour le **MFA** et $1,32\text{ ppm}$ pour le **EFA**). De même, $\lambda_{\text{EFA}}(300\text{ nm})$ est légèrement inférieur à $\lambda_{\text{MFA}}(302\text{ nm})$.

D.2. LE DIESTER ETHYLIQUE FURANACRYLIQUE (DEFA)

Cet ester provient du diacide carboxylique correspondant [11].

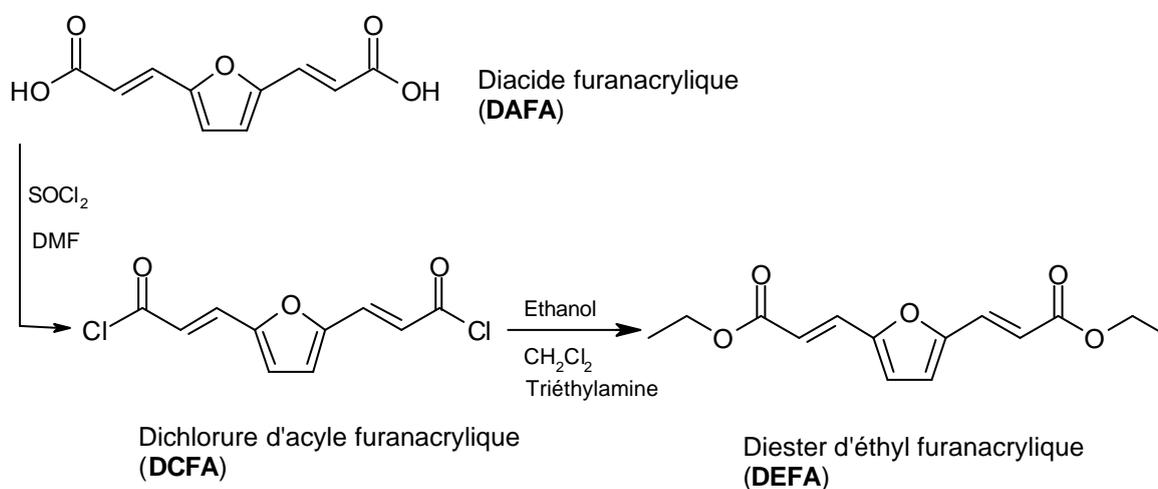


Figure 36 : Synthèse du DEFA.

D.2.1. Synthèse du dichlorure d'acyle (DCFA)

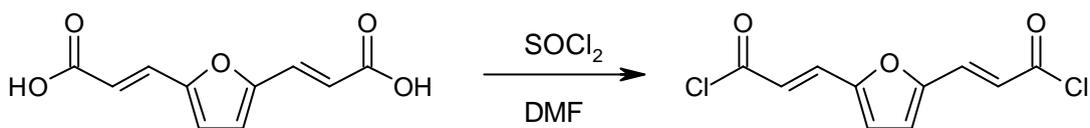


Figure 37 : Formation du DCFA.

Le mode opératoire est identique que pour le **CFA** sauf que pour 3 eq. de diacide on ajoute 8 eq. de SOCl_2 .

Pour cela, on introduit 5 g de **DAFA** avec quelques gouttes de DMF et 20 ml de SOCl_2 .

On obtient une poudre jaune après distillation et évaporation des solvants.

D.2.2. Synthèse du diester DEFA

De même que pour les monoesters, on fait réagir 1 mmol de **DCFA** avec de l'éthanol en excès (10 mol) selon la réaction suivante (Figure 38) :

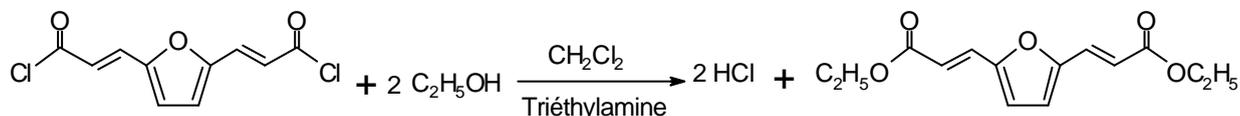


Figure 38 : Formation du diester.

Pour cela, on introduit 1 g de **DCFA** avec 16 g d'éthanol dans un bicol. Cette réaction se fait dans le dichlorométhane avec la triéthylamine afin de piéger le **HCl** qui se forme.

La réaction se fait sous agitation magnétique pendant toute la nuit à température ambiante.

Le mélange est ensuite lavé trois fois avec l'eau. La partie organique récupérée est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée et concentrée sous vide. On obtient une poudre rouge avec un rendement de 63%.

Ses caractéristiques sont les suivantes (Tableau 9).

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂	
CH (furane)	3050 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ ₁ 246 nm
CH ₃	2984 cm ⁻¹	H ₁ , H ₁₀	triplet	1,33	3		ε ₁ 18800 l mol ⁻¹ cm ⁻¹
CH ₂	2938-2901 cm ⁻¹	H ₂ , H ₉	quadruplet	4,26	2		λ ₂ 364 nm
C=O	1704 cm ⁻¹	H ₃ , H ₈	doublet	6,44	1	15,39	ε ₂ 27700 l mol ⁻¹ cm ⁻¹
C=C	1628 cm ⁻¹	H ₄ , H ₇	doublet	7,41	1	15,39	
Respiration furanique	1033 cm ⁻¹	H ₅ , H ₆	singulet	6,68	1		
CH=CH trans	993 cm ⁻¹						

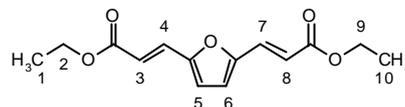
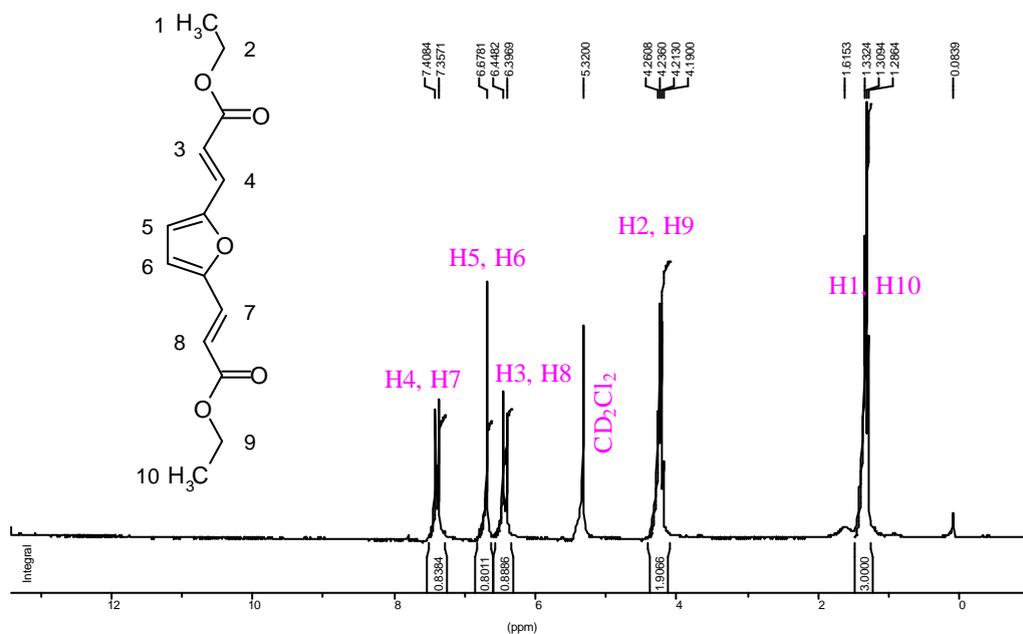


Tableau 9 : Caractéristiques générales du DEFA.

Comme pour l'EFA, les valeurs des constantes de couplage ($J_{3,4,7,8} = 15,39$ Hz) des protons vinyliques sont caractéristiques de la présence de l'isomère *trans*.


 Figure 39 : Spectre RMN ¹H du DEFA dans CD₂Cl₂.

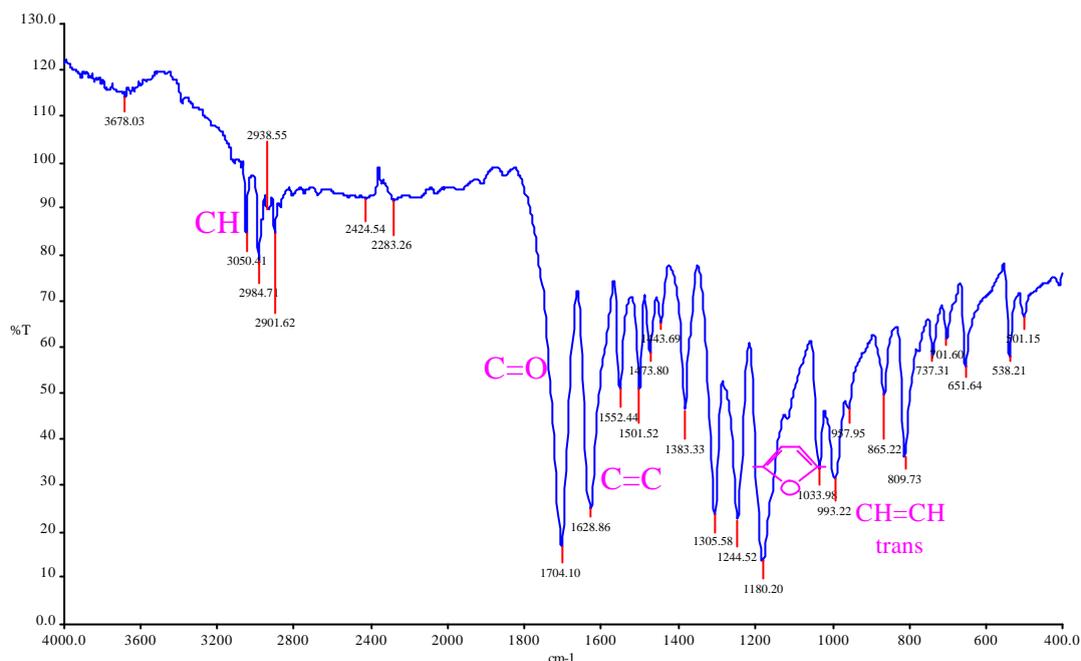
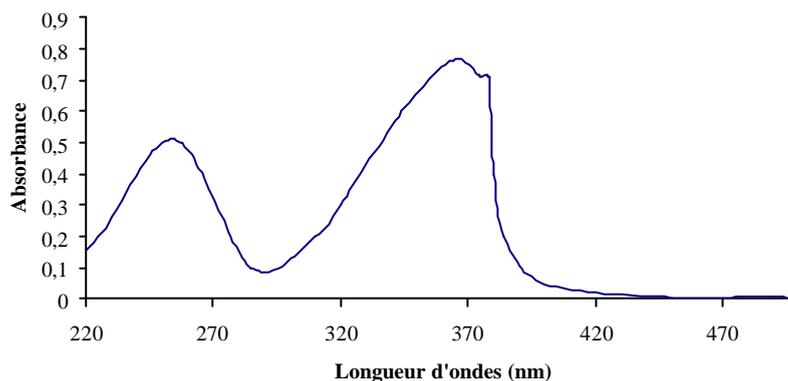


Figure 40 : Spectre IR-TF du DEFA sur pastille KBr.


 Figure 41 : Spectre d'absorbance UV de DEFA dans CH_2Cl_2 .

La conjugaison supplémentaire entraîne une augmentation de la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}}=300$ nm pour **EFA**, $\lambda_{\text{max}}=364$ nm pour **DEFA**).

Par ailleurs, la présence de l'épaule montre que l'on a certainement un mélange *cis-trans*.

D.3. LE 3-(5-HYDROXYMETHYL-2-FURYL-ACRYLATE D'ETHYLE) (HMFAE)

Le **HMFAE** est typiquement préparé en faisant appel à la réaction de Wittig-Horner [12] entre le **HMF** et le triéthylphosphoacétate (**TEP**). L'utilisation du triéthylphosphoacétate présente plusieurs avantages car tout d'abord ce produit est moins cher que ses homologues

phosphoranes utilisés principalement dans la réaction classique de Wittig. De plus, sa fonction ester lui permet d'être soluble dans l'eau ce qui facilite sa séparation avec l'oléfine finale.

Nous suivons le même mode opératoire que Mouloungui et *al.* [13], mais nous utilisons un excès (25%) de **HMF**.

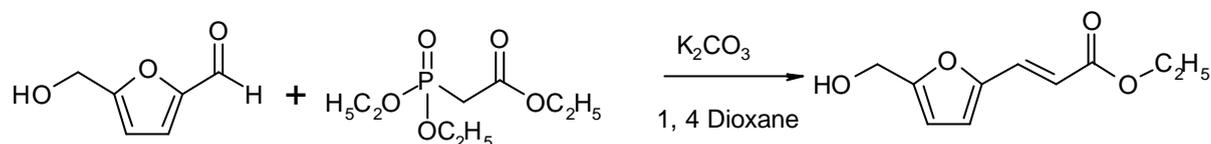


Figure 42 : Synthèse du HMFAE selon la réaction de Wittig-Horner.

Dans un ballon sont introduits 2 g de **HMF** (4 eq.), 2,24 g de **TEP** (3 eq.), 0,5 g d'eau, 3,2 g de K_2CO_3 (6 eq.) comme catalyseur et 40 ml de dioxane comme solvant. Le mélange est chauffé à 70°C pendant 4h sous agitation magnétique.

A la fin de la réaction, le mélange est filtré et le dioxane est évaporé sous pression réduite.

Puis, on effectue une séparation dichlorométhane/eau pour éliminer le **HMF** en excès. La phase organique est récupérée, séchée sur du Na_2SO_4 ; les solvants sont ensuite évaporés sous pression réduite. Le rendement est d'environ 80%.

On obtient un liquide orange visqueux à température ambiante, qui cristallise lentement.

Ses caractéristiques sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 10).

Caractéristiques IR entre deux faces NaCl		Caractéristiques RMN 1H dans CD_2Cl_2			Caractéristiques UV dans CH_2Cl_2			
CH (furane)	3121 cm^{-1}			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ_{max} 308 nm	
OH	3435 cm^{-1}	H ₁	singlet	3,57	1		ϵ 30000 $l\text{mol}^{-1}cm^{-1}$	
CH ₃	2981 cm^{-1}	H ₂	singlet	4,57	2			
CH ₂	2936-2872 cm^{-1}	H ₃	doublet	6,36	1			
C=O	1707 cm^{-1}	H ₄	doublet	6,57	1			
C=C	1636 cm^{-1}	H ₅	doublet	7,38	1	15,42		
Respiration furanique	1020 cm^{-1}	H ₆	doublet	6,27	1	15,76		
CH=CH trans	969 cm^{-1}	H ₇	quadruplet	4,23	2			
		H ₈	triplet	1,31	3			
Analyse Thermique		Analyse élémentaire						
Tg = -53°C		%C	%H	%O				
Tc = - 8°C		Théorie	61,22	6,12				32,65
Tf = 33,5°C		Pratique	59,1	6,2				33,8

Tableau 10 : Caractéristiques du HMFAE.

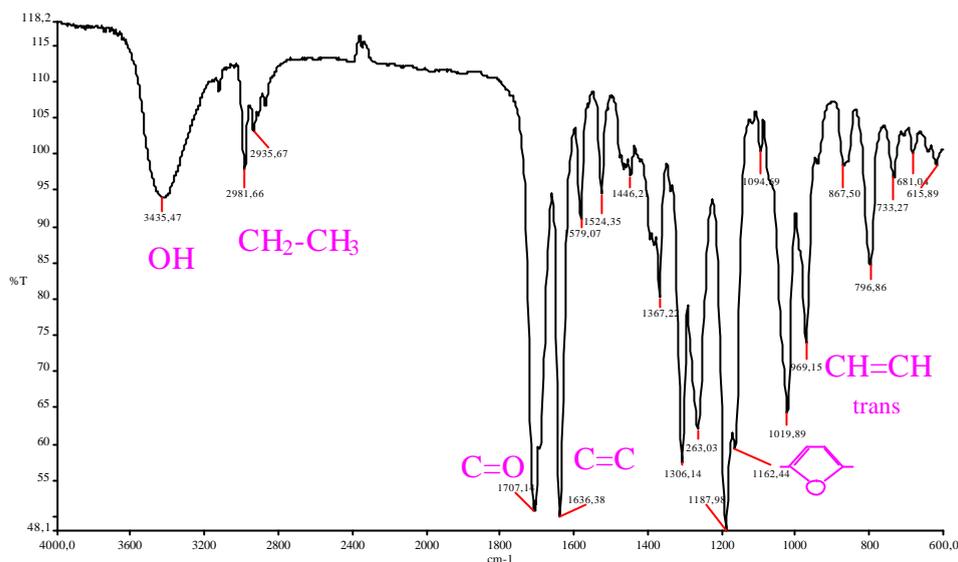
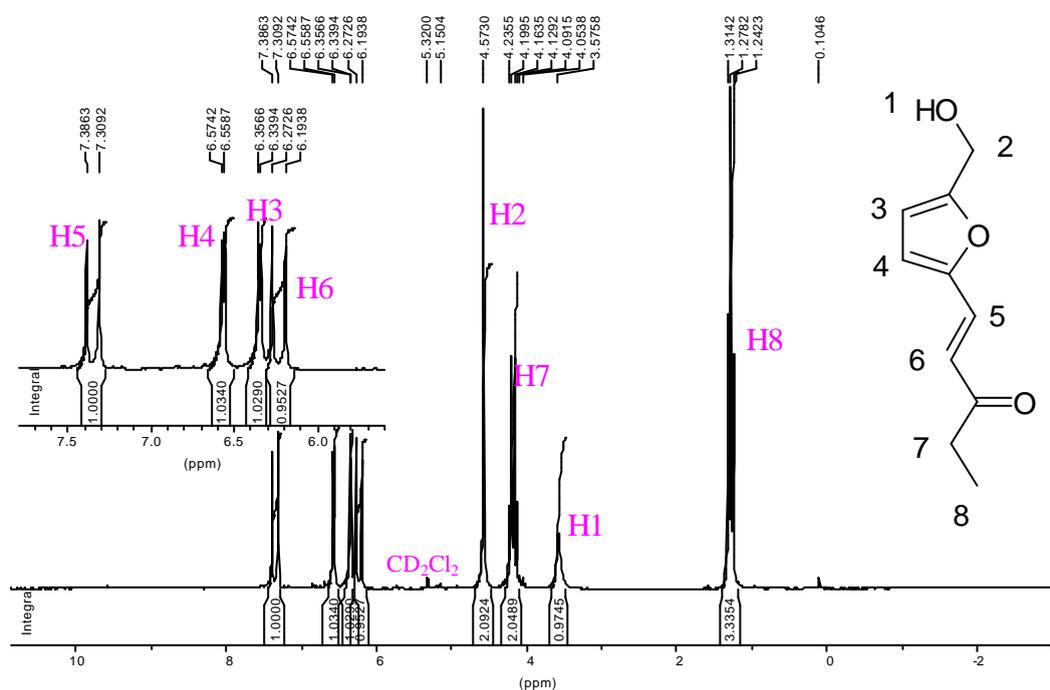


Figure 43 : Spectre FT-IR du HMFAE entre deux faces NaCl.

Nous notons la présence des pics attendus (hydroxy, double liaison, ...) et aussi le pic typique à 969 cm^{-1} caractéristique de la structure *trans*.


 Figure 44 : Spectre ^1H RMN du HMFAE dans CD_2Cl_2 .

Les valeurs des constantes de couplage des protons H_5 et H_6 d'environ 15 Hz confirment aussi la prédominance de l'isomère *trans*.

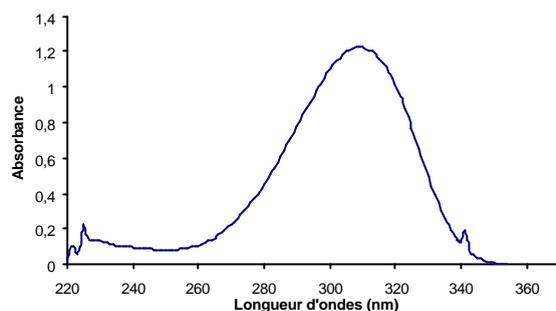
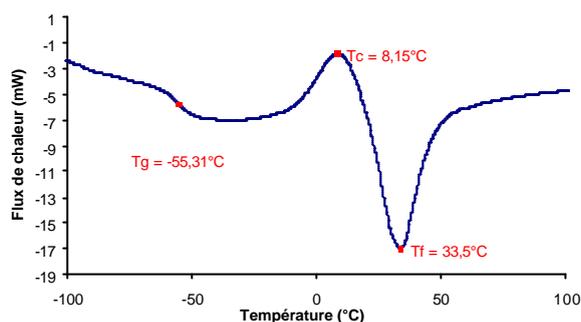
Figure 45 : Spectre UV du HMFAE dans CH_2Cl_2 .

Figure 46 : Thermogramme DSC du HMFAE (après trempe).

La transition vitreuse n'apparaît qu'après trempe (Figure 46), ce qui signifie que nous avons obtenu un produit très cristallin. La valeur de cette T_g est semblable à celle du **EFA** ($T_{g\text{EFA}} = -57^\circ\text{C}$, $T_{g\text{HMFAE}} = -55^\circ\text{C}$), l'ajout de la fonction hydroxyle n'a pas eu d'effet.

On constate aussi la présence d'une température de cristallisation (T_c). En effet, au-dessus de T_g , les chaînes sont assez mobiles, elles peuvent glisser les unes par rapport aux autres et s'ordonner pour former des réseaux réguliers.

E. LES DERIVES DE LA FURFURYLIDENE ACETONE

Ces composés proviennent de la réaction de condensation aldolique du furfural.

E.1. CONDENSATION-ALDOLIQUE

L'aldol-condensation consiste en une réaction entre deux aldéhydes ou un aldéhyde et une cétone possédant un atome d'hydrogène labile en position α . Elle conduit à la formation d'un aldéhyde α, β insaturé.

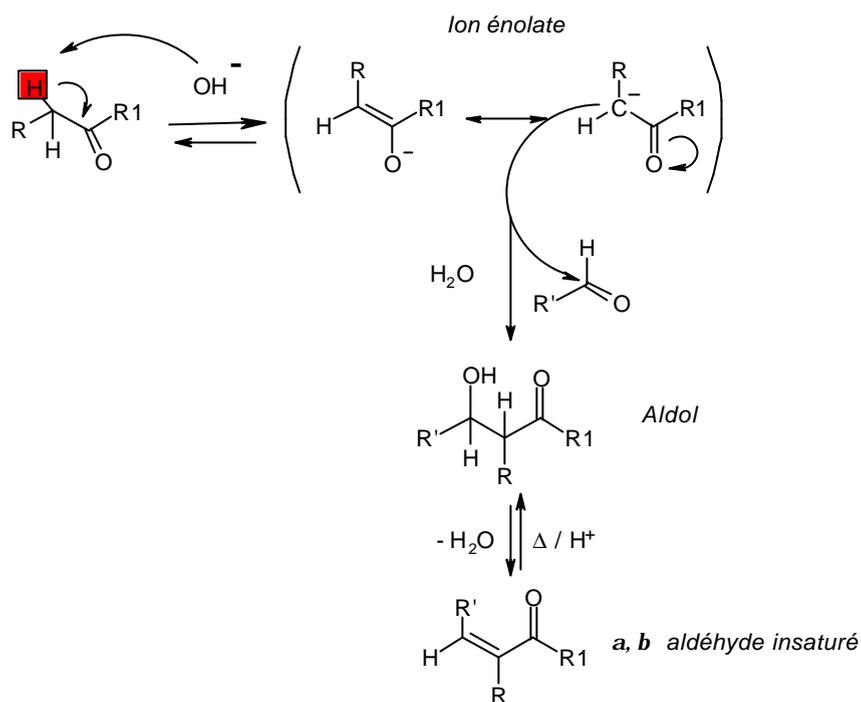


Figure 47 : Mécanisme de l'aldol-condensation.

La réaction est un équilibre [14] dont la position qui dépend des produits utilisés.

La déshydratation finale n'est pas spontanée sauf dans le cas où la double liaison est en conjugaison avec la fonction carbonyle.

L'aldol-condensation peut aussi avoir lieu en présence de catalyse acide, ce qui entraîne nécessairement la déshydratation finale.

E.2. LA FURFURYLIDENE ACÉTONE (FAC)

Le **FAC** est un produit commercial qui provient de la réaction d'aldol-crotonisation entre l'acétone et le furfural [15].

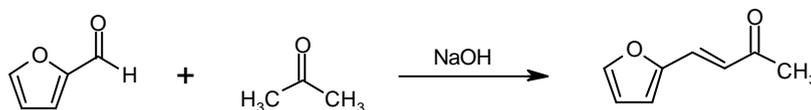
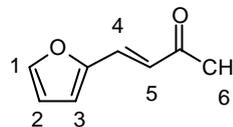


Figure 48 : Formation de la furfurylidène acétone.

Il se présente sous la forme d'un solide jaune.

Ses caractéristiques sont les suivantes (Tableau 11).

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂	
CH (furane)	3130 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ _{max} 314 nm
CH ₃	3107 cm ⁻¹	H ₁	singlet	7,52	1		ε 23600 l mol ⁻¹ cm ⁻¹
C=O	1661 cm ⁻¹	H ₂	doublet	6,52	1		
C=C	1624 cm ⁻¹	H ₃	doublet	6,7	1		
Respiration furanique	1031 cm ⁻¹	H ₄	doublet	7,29	1	15,99	
CH=CH trans	973 cm ⁻¹	H ₅	doublet	6,61	1	15,96	
		H ₆	singlet	2,29	3		



Tf = 47,5 °C

Analyse élémentaire			
	%C	%H	%O
Théorie	70,59	5,88	23,53
Trouvés	70,3	5,69	23,61

Tableau 11 : Caractéristiques du FAc.

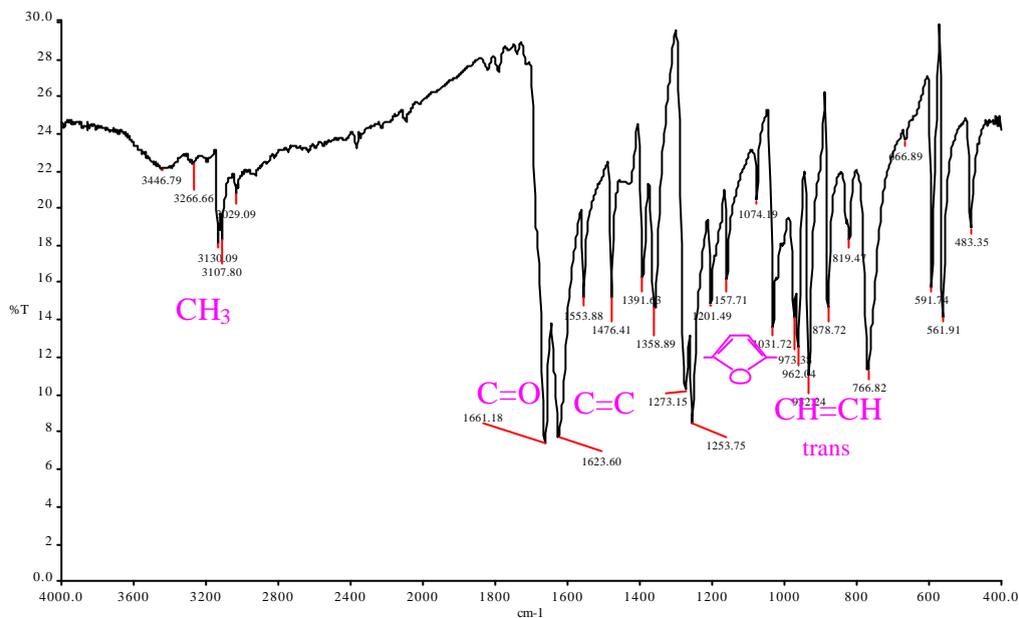
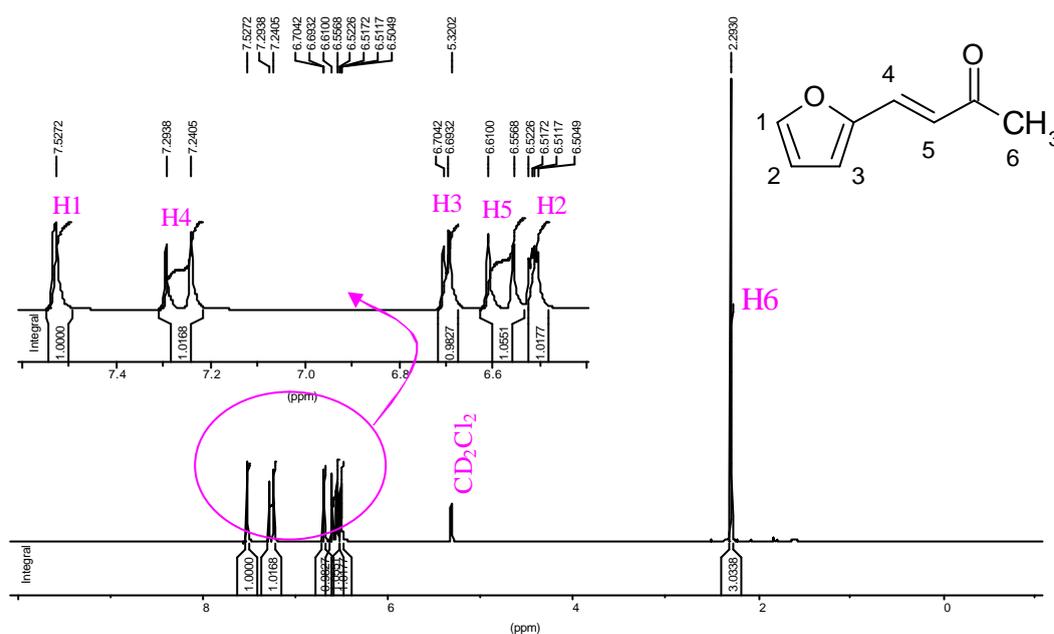
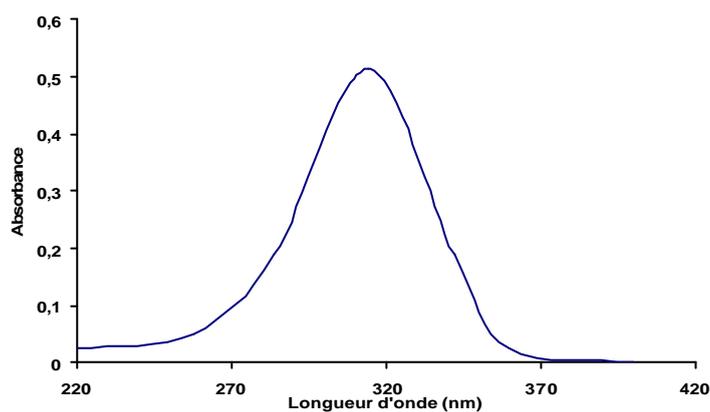


Figure 49 : Spectre IR-TF du FAc sur pastille KBr.


 Figure 50 : Spectre RMN ^1H du FAc dans CD_2Cl_2 .

 Figure 51 : Spectre d'absorbance UV du FAc dans CH_2Cl_2 .

Ce spectre UV ($\lambda_{\text{max}} = 314 \text{ nm}$, $\epsilon = 23500 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) correspond aux données disponibles dans la littérature. Isacescu et Rebedea [15] ont déterminé les valeurs spectrophotométriques de **FAc** dans l'éthanol, ils ont trouvé $\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$, $\epsilon = 25000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

On constate que la fonction carbonyle a des caractéristiques différentes selon qu'il s'agit d'un ester (**EFA**, **MFA**) ou d'une cétone (**FAc**). La fonction $-\text{C}-\text{O}-$, présente dans les structures esters, a un effet attracteur sur la liaison $\text{C}=\text{O}$ qui produit un déplacement hypsochrome en UV : on constate en effet la diminution du λ_{max} de 14 nm pour les esters ($\lambda_{\text{max}}\text{FAc}=314 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}\text{MFA}=300 \text{ nm}$).

Par ailleurs, le pic d'absorption IR de la fonction carbonyle est déplacé vers les hautes fréquences pour les esters (1661 cm^{-1} pour **FAc** et 1715 cm^{-1} pour **MFA**), et de même en RMN pour les protons du groupement méthyle ($2,29\text{ ppm}$ pour **FAc** et $3,75\text{ ppm}$ pour **MFA**).

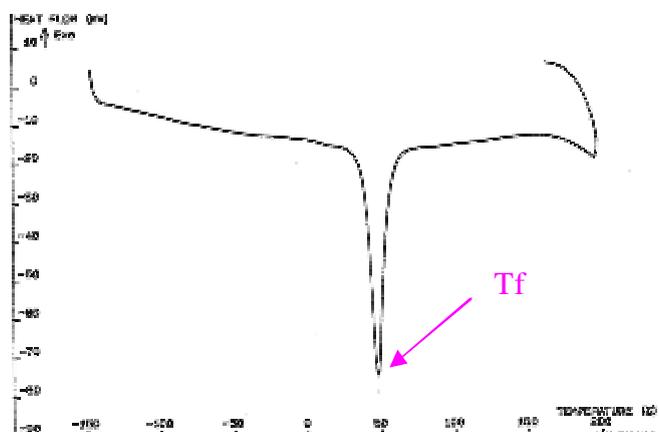


Figure 52 : Thermogramme DSC de FAc.

Le thermogramme montre que l'on a un composé cristallin, il n'y a pas de T_g visible.

E.3. LA DIFURFURYLIDENE ACETONE (**F₂Ac**)

Ce produit est synthétisé aussi à partir du furfural et de l'acétone [16].

Le schéma réactionnel de cette condensation est le suivant (Figure 53):

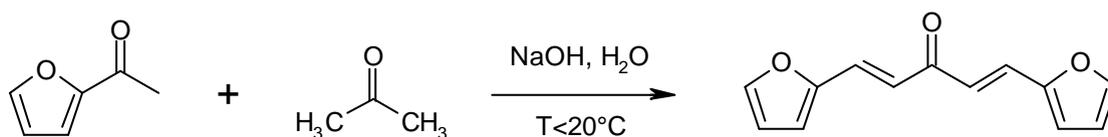


Figure 53 : Schéma réactionnel de la synthèse de **F₂Ac**.

On ajoute goutte à goutte un mélange de 10 g de furfural préalablement purifié par distillation (2 eq.) et de 6 g d'acétone (1 eq.) dans une solution basique (10 g de NaOH ajoutés dans un mélange de 50 ml d'eau et de 50 ml d'éthanol). Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation pendant 2 heures à une température inférieure à 20°C . Puis, on acidifie le mélange avec de l'acide acétique à 5% jusqu'à obtenir un pH égal à 4. On obtient ainsi un précipité jaune que l'on filtre. Ce précipité est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau afin d'obtenir un pH égal à 7. Afin d'obtenir le **F₂Ac** pure, on recristallise à chaud le précipité dans de l'éther de pétrole ayant un point d'ébullition entre 80 et 100°C .

On obtient ainsi une poudre jaune dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant (Tableau 12).

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂	
CH (furane)	3132 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ ₁ 247 nm
C=O	1622 cm ⁻¹	H _{1,10}	singulet	7,55	1		ε ₁ 8870 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
C=C	1622 cm ⁻¹	H _{2,9}	doublet	6,54	1		λ ₂ 365 nm
Respiration furanique	1013 cm ⁻¹	H _{3,8}	doublet	6,73	1		ε ₂ 33100 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
CH=CH trans	985 cm ⁻¹	H _{4,7}	doublet	7,48	1	15,54	
		H _{5,6}	doublet	6,93	1	15,99	

Analyse Thermique		Analyse Élémentaire			
Tg	-25°C	%C	%H	%O	
Tc	18°C	Théorie	72,90	4,67	22,43
Tf	64°C	Trouvés	71,98	4,94	23,31

Tableau 12 : Caractéristiques générales du F₂Ac.

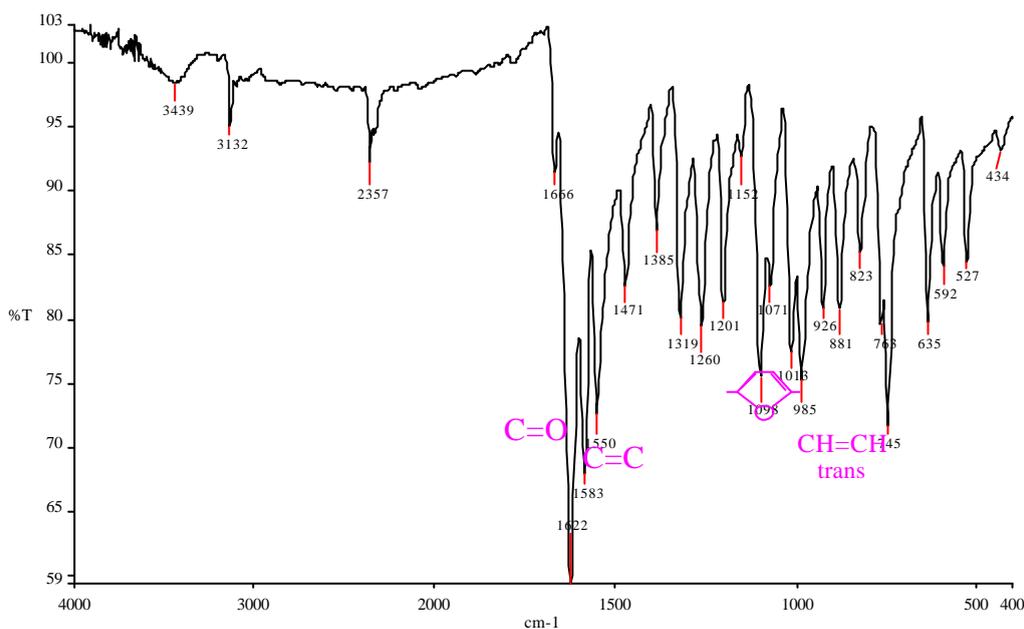
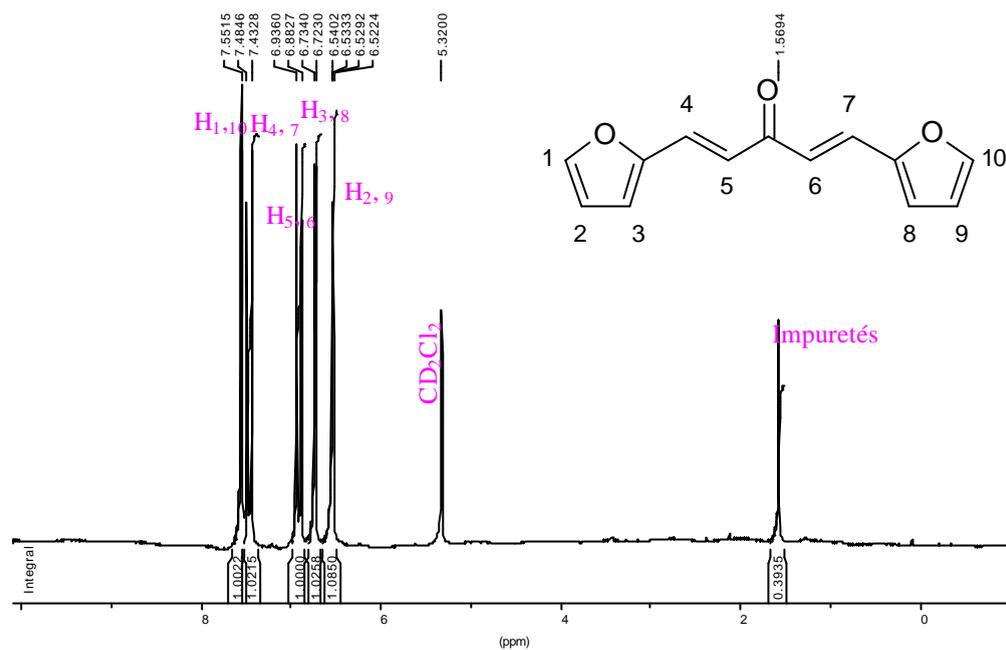
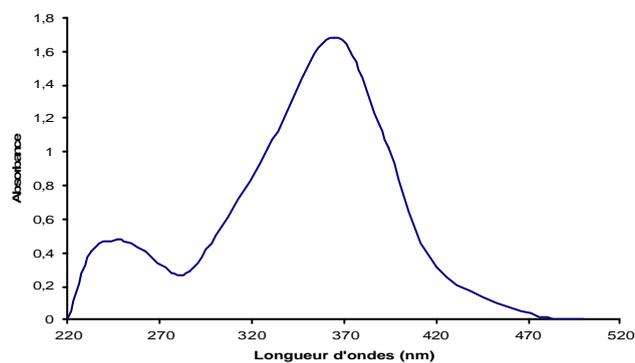


Figure 54 : Spectre IR-TF du F₂Ac sur pastille KBr.


 Figure 55 : Spectre RMN ^1H du F_2Ac dans CD_2Cl_2 .

 Figure 56 : Spectre d'absorbance UV du F_2Ac dans CH_2Cl_2 .

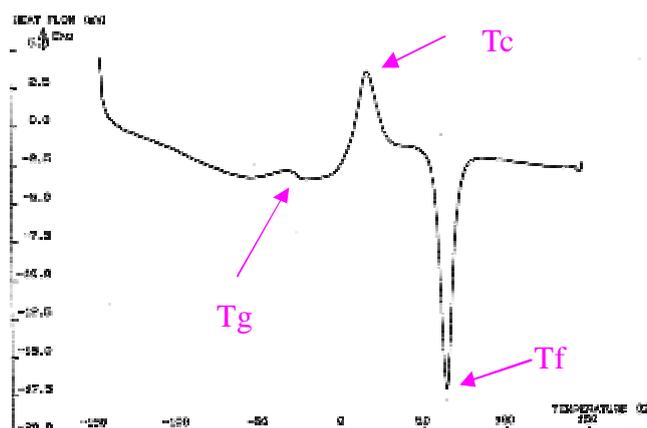
Les valeurs spectrophotométriques de F_2Ac sont semblables à celles lues dans la littérature.

Rodriguez et Gandini [16] ont déterminé, dans le dichloroéthane :

$$\lambda_1 = 246 \text{ nm}, \varepsilon = 8100 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda_2 = 365 \text{ nm}, \varepsilon = 34600 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Les valeurs de F_2Ac diffèrent par contre de celles de FAC . On note une augmentation du λ_{max} (320 nm à 365 nm) et du coefficient d'extinction molaire associé (23500 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 33100 $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui est due à la présence des conjugaisons supplémentaires.

Figure 57 : Thermogramme DSC du F₂Ac.

On constate la présence d'une exotherme après Tg. Il s'agit de la température de cristallisation (Tc), suivie de l'endotherme de fusion.

E.4. FURFURYLIDENE ACÉTALDEHYDE (FACH)

Le **FACH** provient de la réaction de condensation entre le furfural et l'acétaldéhyde. (Figure 58) [17].

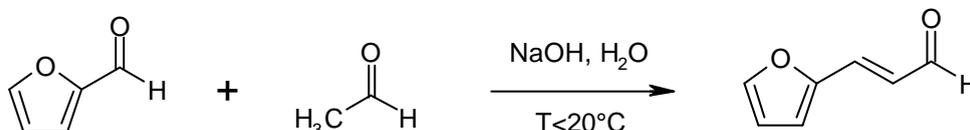


Figure 58 : Synthèse du FACH.

On ajoute goutte à goutte une solution basique composée de 2 g de NaOH et de 50 ml d'eau dans un mélange de 5 g de furfural (2 eq.), purifié préalablement par distillation, et 11,5 g d'acétaldéhyde (5 eq.) à une température inférieure à 20°C.

Cette addition se fait très doucement pour éviter une élévation de température, qui pourrait conduire à l'évaporation de l'acétaldéhyde qui boue à 21°C.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures. Il est ensuite neutralisé avec de l'acide acétique à 10%. La solution est lavée plusieurs fois à l'eau distillée. La partie organique est récupérée et séchée sur Na₂SO₄, les solvants sont ensuite évaporés sous pression réduite.

Le **FACH** est purifié par sublimation sous pression réduite. On obtient un solide sous forme d'aiguilles jaunes avec un rendement de 54%.

Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 13).

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂	
CH (Furane)	3128 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ _{max} 316 nm
CH aldéhyde	2810, 2730 cm ⁻¹	H ₁	singulet	7,59	1		ε 25700 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
C=O	1676 cm ⁻¹	H ₂ -H ₅	doublet	6,59-6,47	3		
C=C	1627 cm ⁻¹	H ₃	doublet	6,81	1		
Respiration furanique	1020 cm ⁻¹	H ₄	doublet	7,28	1	15,42	
CH=CH trans	960 cm ⁻¹	H ₆	singulet	9,62	1		

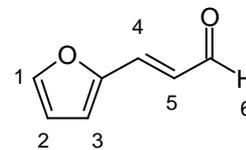


Tableau 13 : Caractéristiques du FAcH.

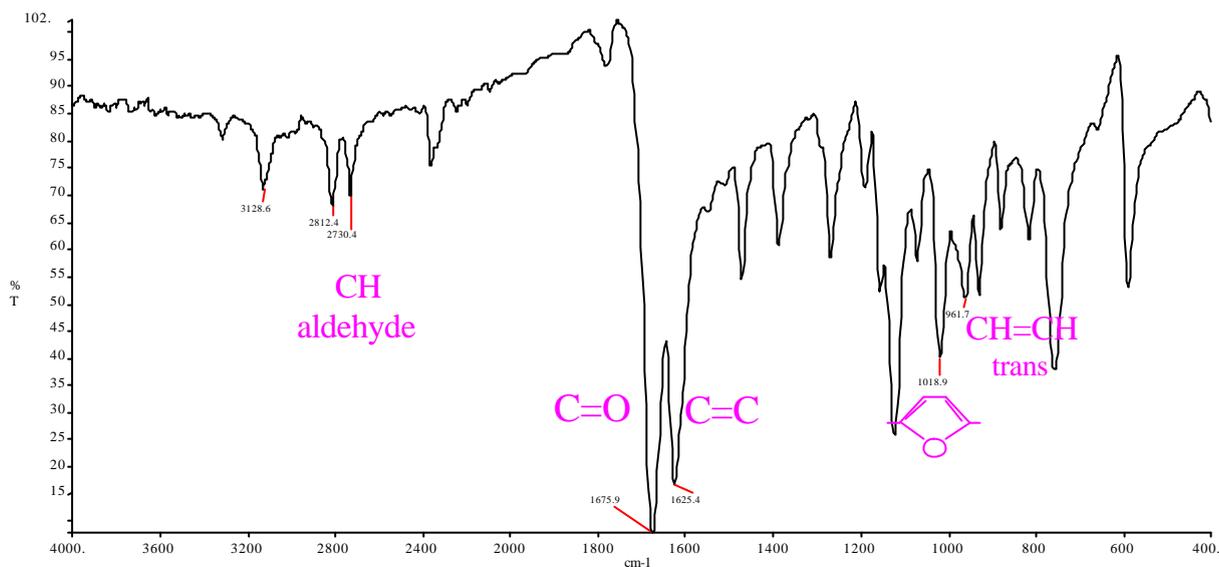
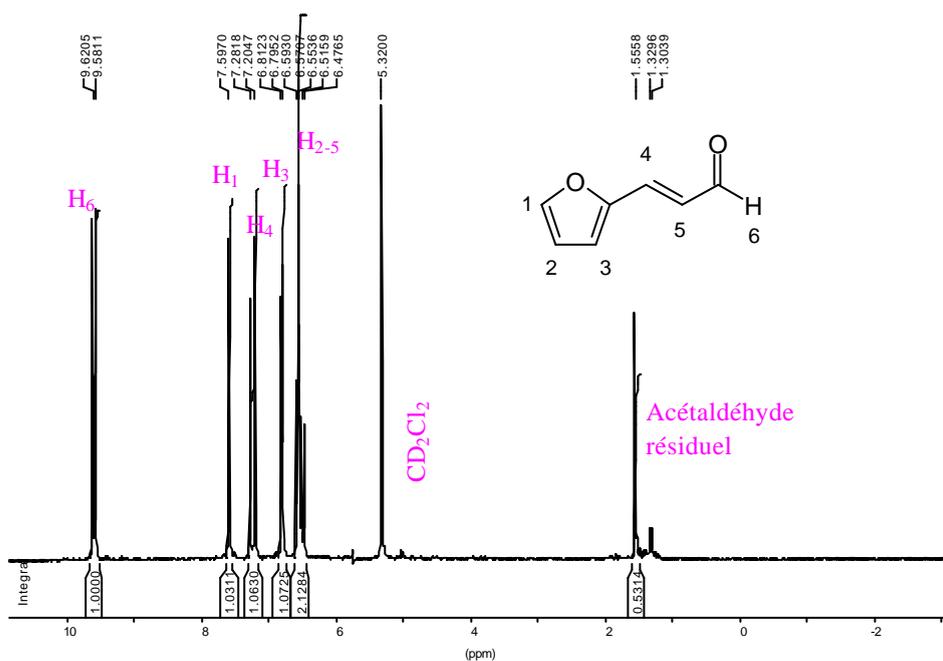


Figure 59 : Spectre FTIR du FAcH (pastille KBr).


 Figure 60 : Spectre RMN ¹H du FAcH dans CD₂Cl₂.

Les protons H₅ et H₂ ont le même déplacement chimique.

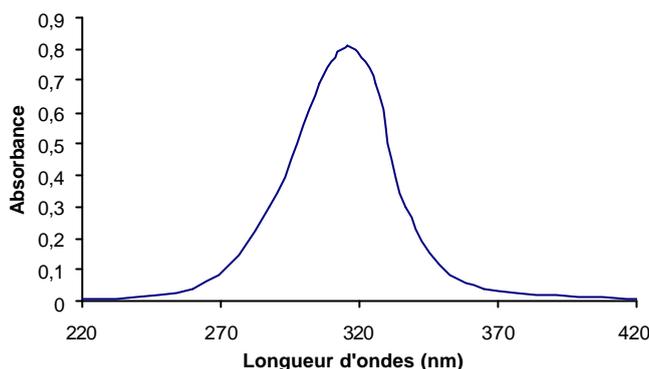


Figure 61 : Spectre UV du FAcH dans CH₂Cl₂.

Les valeurs de λ_{\max} et de ϵ du **FAcH** ($\lambda_{\max\text{FAcH}}=316$ nm, $\epsilon_{\text{FAcH}}=23500$ l.mol⁻¹.cm⁻¹) sont supérieures à celles de furfural ($\lambda_{\max\text{Fu}}=272$ nm, $\epsilon_{\text{Fu}}=13200$ l.mol⁻¹.cm⁻¹). La double liaison entraîne une augmentation de 44 nm pour la longueur d'onde d'absorption. De même, ces valeurs sont supérieures à celle de **FAc** ($\lambda_{\max\text{FAc}}=314$ nm) et **AFA** ($\lambda_{\max\text{AFA}}=307$ nm).

En effet, les dérivés furfurylidènes suivent le même comportement que les polyènes aliphatiques [2]. D'une part, la présence de double liaisons a un effet bathochrome, et d'autre part les acides et les cétones α , β insaturés absorbent à des longueurs d'ondes plus faibles que les aldéhydes correspondants [18]. Ceci est dû au fait que la conjugaison entre un groupement aldéhyde et une double liaison est plus importante que celle entre une fonction acide et une double liaison.

F. LES TRANSESTERS

Comme nous l'avons vu en introduction, le but de notre projet est d'insérer un groupement réactif aux radiations UV à l'intérieur d'une matrice polymère. Nous avons décidé d'utiliser le composé **HMFAE** comme chromophore, et un polyester aliphatique comme matrice.

Pour étudier l'insertion de **HMFAE** dans la matrice polyester, nous avons déterminé la réactivité des fonctions ester et alcool du **HMFAE** (Figure 62) par des réactions de transestérifications entre **EFA**, **DEFA** et différents alcools.

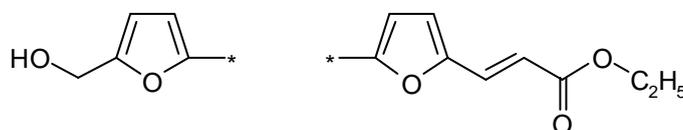


Figure 62 : Fonctions ester et alcool du HMFAE.

Ces composés transesters reproduiront ainsi la même structure que celle de **HMFAE** inséré dans une chaîne polyester, ce qui nous permettra de simuler au mieux le comportement photochimique du polymère final.

Les réactions de transestérification se font avec un excès d'alcool et en présence de K_2CO_3 comme catalyseur [19].

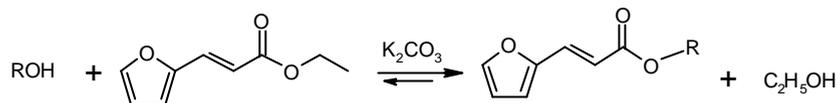


Figure 63 : Transestérification.

Elles se déroulent en 2 étapes :

- 1^{ère} partie à pression atmosphérique : étape d'initiation,
- 2^{ème} partie sous vide : élimination de l'éthanol formé pour déplacer l'équilibre vers la formation du transester.

F.1. ESTER OCTYLIQUE DE L'ACIDE FURANACRYLIQUE (OFA)

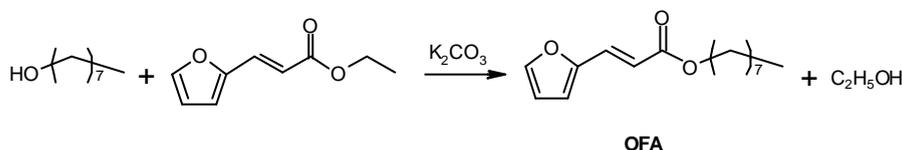


Figure 64 : Schéma réactionnel de la transestérification entre EFA et 1-octanol.

2 g d'**EFA** (1 eq.) sont introduits avec 16 g d'octanol (10 eq.) et 0,5 g de K_2CO_3 dans un ballon sous agitation magnétique.

Le mélange est chauffé à 60°C pendant 2 heures sous pression atmosphérique et pendant 3 heures sous vide pour éliminer l'éthanol formé.

L'évacuation totale de l'excès d'octanol se fait sous vide plus poussé.

Le catalyseur est ensuite éliminé par dissolution dans du dichlorométhane et filtration.

On obtient, après reconcentration sous vide, un liquide orange **OFA**.

Les caractéristiques du **OFA** sont répertoriées dans le tableau suivant (*Tableau 14*).

Caractéristiques IR entre deux faces NaCl		Caractéristiques RMN ^1H dans CD_2Cl_2			Caractéristiques UV dans CH_2Cl_2	
CH_3	2954 cm^{-1}		δ (ppm)	i	J (Hz)	λ_{max} 300 nm
CH_2	$2927\text{-}2856\text{ cm}^{-1}$	H ₁ doublet	7,51	1		ϵ 23500 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
C=O	1711 cm^{-1}	H ₂ doublet	6,49	1		
C=C	1640 cm^{-1}	H ₃ doublet	6,64	1		
Respiration furanique	1017 cm^{-1}	H ₄ doublet	7,44	1	16	
CH=CH trans	972 cm^{-1}	H ₅ doublet	6,32	1	16	
Analyse thermique		H ₆ Triplet	4,17	2		
Tg	-70°C	H ₇ Massif	1,3	10		
Tc	-27°C	H ₈ quadruplet	1,68	2		
Tf	11°C	H ₉ Triplet	0,89	3		

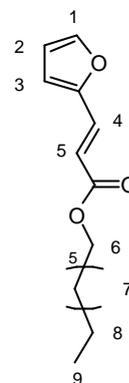


Tableau 14 : Caractéristiques du OFA.

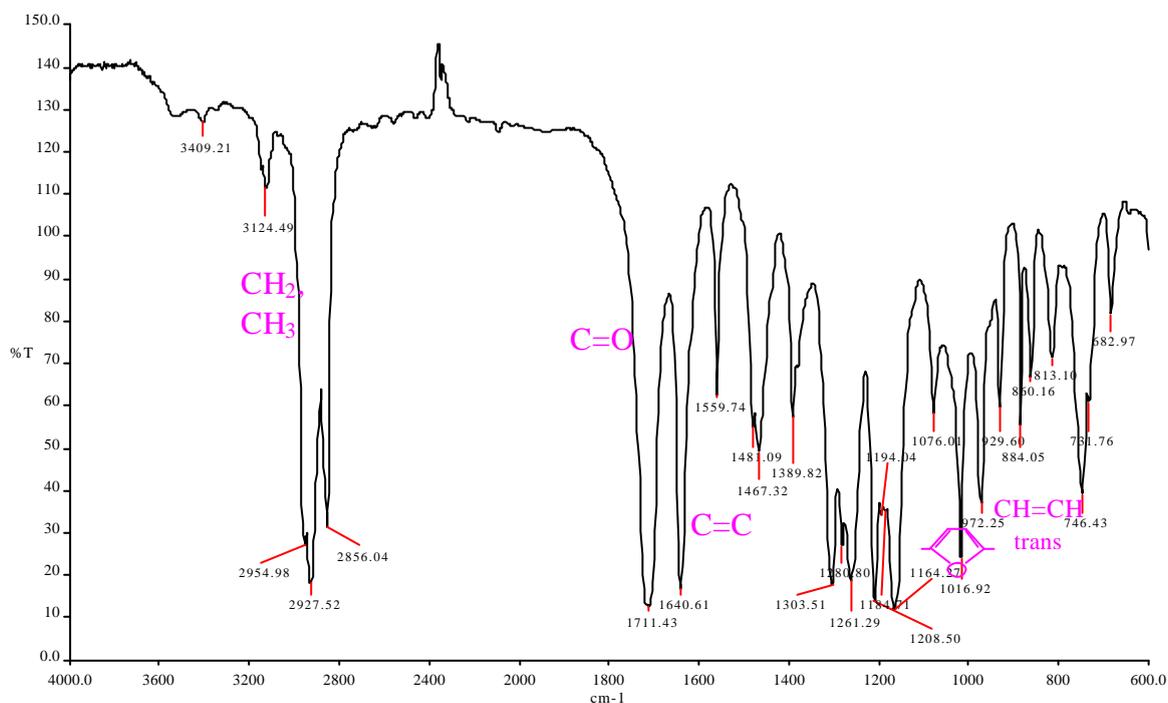
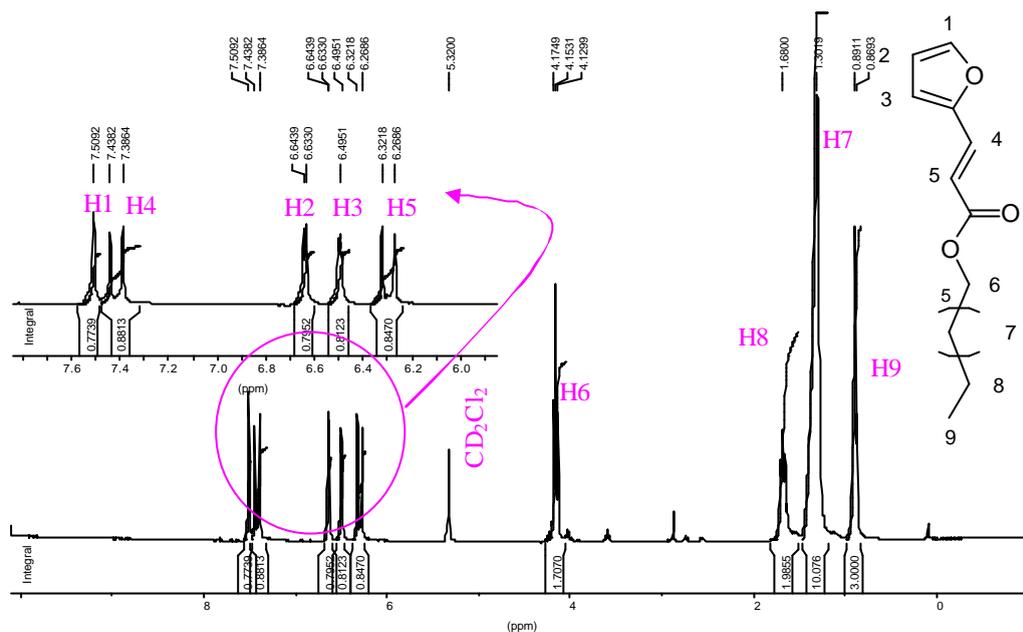
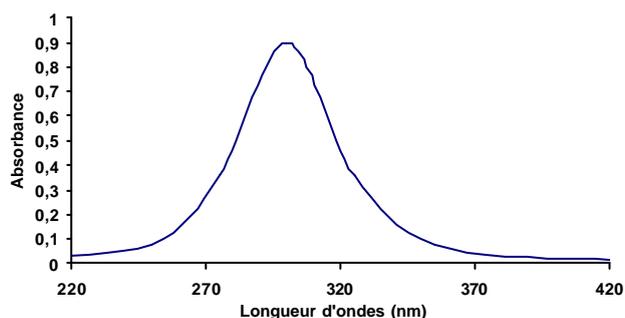


Figure 65 : Spectre IR-TF du OFA entre deux faces NaCl.


 Figure 66 : Spectre RMN ^1H du OFA dans CD_2Cl_2 .

En comparant les différents spectres des produits initiaux et finaux, on constate que la réaction a bien eu lieu. En effet, le spectre IR-TF du **OFA** montre la forte diminution du pic à 2982 cm^{-1} caractérisant la fonction méthyle du **EFA** et la disparition du pic à 3330 cm^{-1} caractérisant le groupement OH de l'octanol. De plus, on constate une augmentation d'intensité des pics correspondants aux liaisons CH_2 . Par ailleurs, le spectre RMN ^1H confirme ces résultats, on remarque :

- (i) la disparition du pic caractérisant le proton hydroxyle OH à 1,56 ppm de l'octanol,
- (ii) la disparition des pics caractérisants les protons éthyle $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ à 4,24 et 1,31 ppm du **EFA**,
- (iii) le déplacement des pics à cause du nouvel environnement électronique : les pics représentant les protons CH_2 sont vers 4,17 ppm, 1,68 ppm et 1,30 ppm et les protons du méthyle sont maintenant à 0.89 ppm.


 Figure 67 : Spectre d'absorbance UV du OFA dans CH_2Cl_2 .

Sur le spectre UV, on ne remarque aucune différence. En effet, l'ajout de la longue chaîne n'a pas d'influence, elle n'apporte aucune conjugaison. On observe donc aucune variation de λ_{\max} et ϵ .

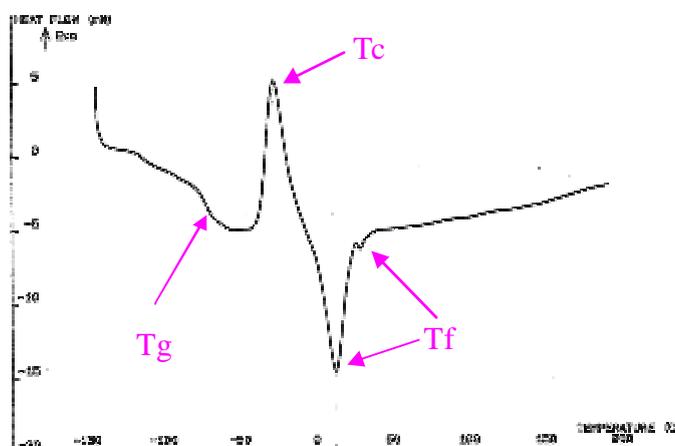


Figure 68 : Thermogramme DSC du OFA.

Pour ce composé, on constate encore le phénomène de recristallisation, avec une chaleur latente similaire à celle de la fusion. Par rapport au **EFA**, la température de transition vitreuse est plus faible ($T_{gEFA} = -57^{\circ}\text{C}$, $T_{gOFA} = -70^{\circ}\text{C}$) à cause de l'allongement de la chaîne aliphatique.

Une deuxième température de fusion est visible, ce qui suggère que l'on est en présence des 2 isomères (*cis* et *trans*).

F.2. ESTER FURFURYLIQUE DE L'ACIDE FURANACRYLIQUE (FFA)

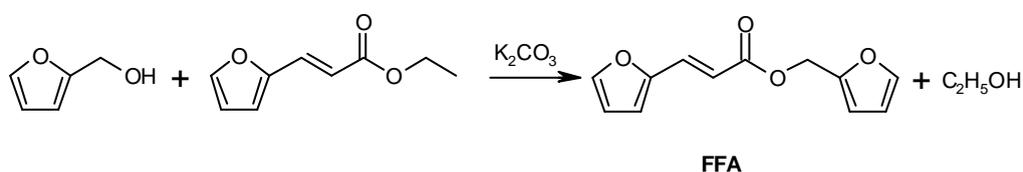


Figure 69 : Schéma réactionnel de la transestérification entre AF et EFA.

2 g d'**EFA** (1 eq.) et 11,8 g d'**AF** (10 eq.) sont introduits avec 0,5 g de K_2CO_3 dans un ballon sous agitation magnétique. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 2 heures sous pression atmosphérique et ensuite sous vide pendant 3 heures pour éliminer ainsi l'éthanol formé.

A la fin, le mélange est soumis à un vide plus important pour éliminer l'**AF** en excès.

Le produit final est ensuite dissout dans le dichlorométhane et filtré pour éliminer le catalyseur. Puis, il est lavé trois fois avec de l'eau distillée; la phase organique est récupérée, séchée sur du Na₂SO₄ puis filtrée et reconcentrée sous vide pour éliminer le solvant.

On obtient ainsi une pâte marron de **FFA**, qui cristallise au cours du temps, avec un rendement de 65%.

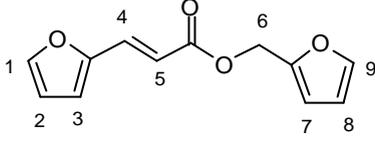
Caractéristiques IR entre deux faces NaCl		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂	
CH ₂	2954 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ ₁ 230 nm
C=O	1709 cm ⁻¹	H ₁	doublet	7,51	1		ε ₁ 5300 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
C=C	1638 cm ⁻¹	H ₂	doublet	6,49	1		λ ₂ 306 nm
Respiration furanique	1017 cm ⁻¹	H ₃	doublet	6,66	1		ε ₂ 19000 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
CH=CH trans	972 cm ⁻¹	H ₄	doublet	7,47	1	15,6	
Analyse thermique		H ₅	doublet	6,33	1	16	
		H ₆	singulet	5,16	2		
		H ₇	doublet	6,45	1		
		H ₈	doublet	6,4	1		
		H ₉	doublet	7,45	1		
T _g = -58°C							
T _c = -2°C							
T _f = 46°C							

Tableau 15 : Caractéristiques du FFA.

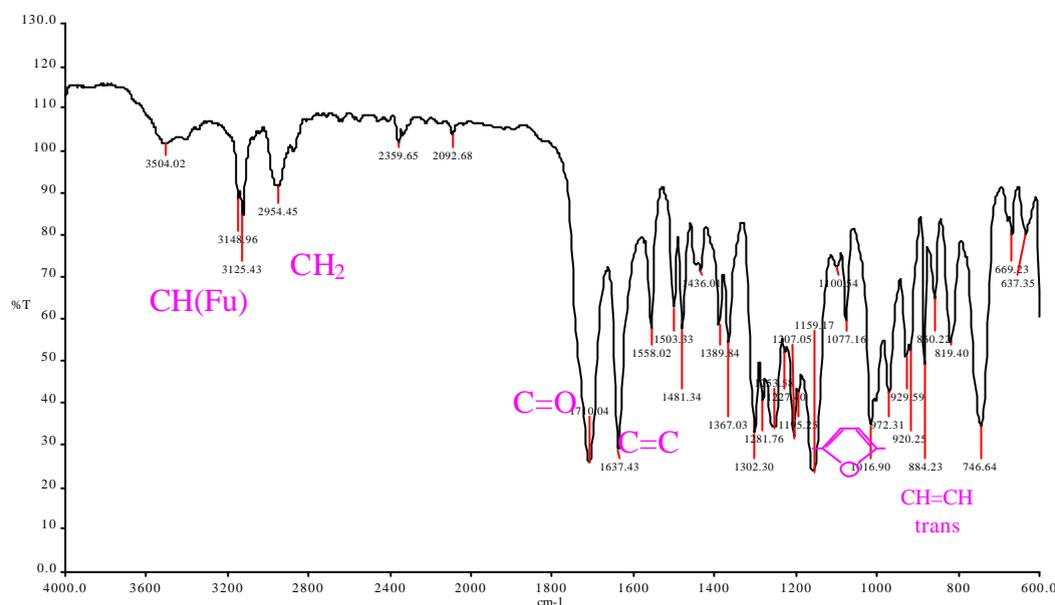
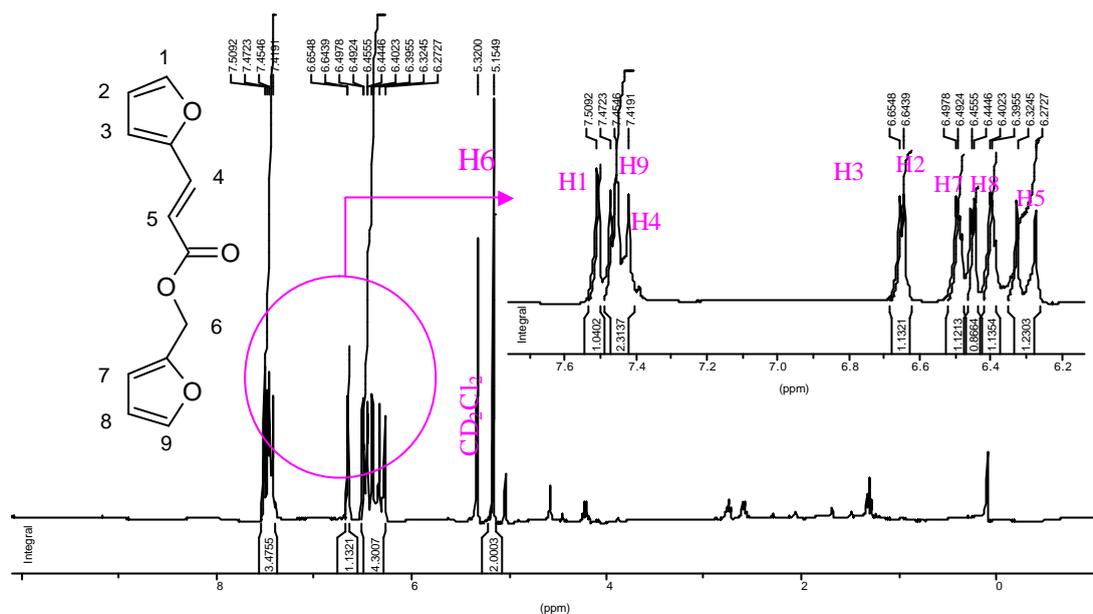


Figure 70 : Spectre IR-TF du FFA entre deux faces NaCl.

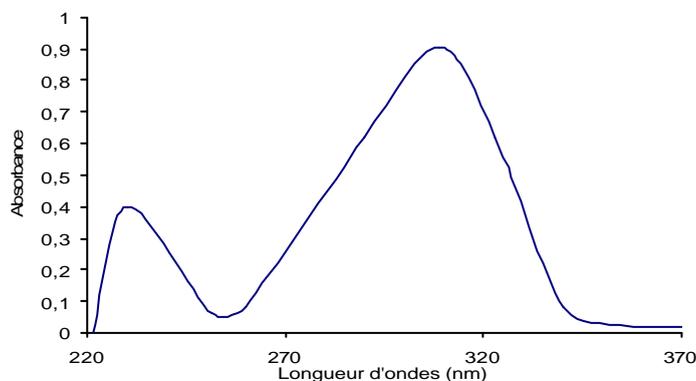

 Figure 71 : Spectre RMN ^1H du FFA dans CD_2Cl_2 .

En comparant les différents spectres des composés initiaux et finaux, on constate que la transestérification a bien eu lieu.

En effet, le spectre de RMN ^1H montre :

- (i) La disparition du pic à 3 ppm caractérisant le OH du **AF**,
- (ii) La disparition du pic à 1,32 ppm caractérisant le CH_3 du **EFA**,
- (iii) Le déplacement du pic caractéristique de CH_2 : le nouveau pic apparaît à 5,15 ppm à cause du nouvel environnement électronique.

Sur le spectre IR-TF, on constate les mêmes phénomènes : disparition des pics caractéristiques de OH et CH_3 , déplacement des autres pics à cause de la nouvelle structure ester.


 Figure 72 : Spectre d'absorbance UV du FFA dans CH_2Cl_2 .

D'autre part, par rapport au spectre UV du **EFA** on remarque l'apparition d'un second pic à 230 nm, correspondant à la transition $\pi\pi^*$ du deuxième noyau non conjugué.

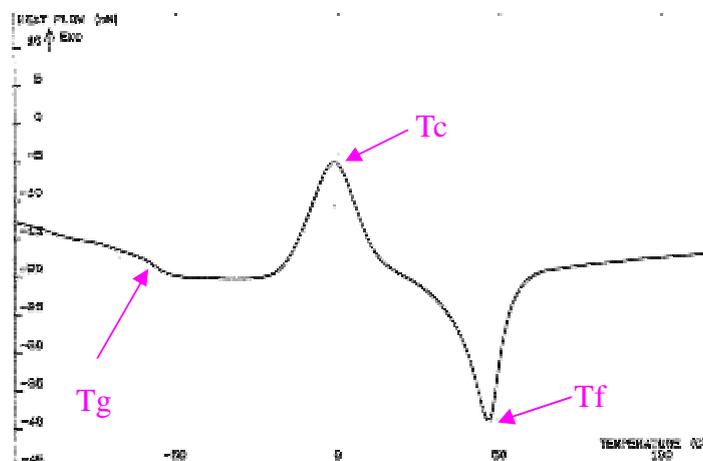


Figure 73 : Thermogramme DSC du FFA.

Ce thermogramme montre que le **FFA** est aussi un composé semi-cristallin. La présence du second noyau furanique entraîne la cristallisation du produit mais cela n'a pas d'influence sur la T_g ($T_{gEFA} = -57^\circ\text{C}$, $T_{gFFA} = -58^\circ\text{C}$).

F.3. DIESTER FURFURYLIQUE DE L'ACIDE FURANACRYLIQUE (DFFA)

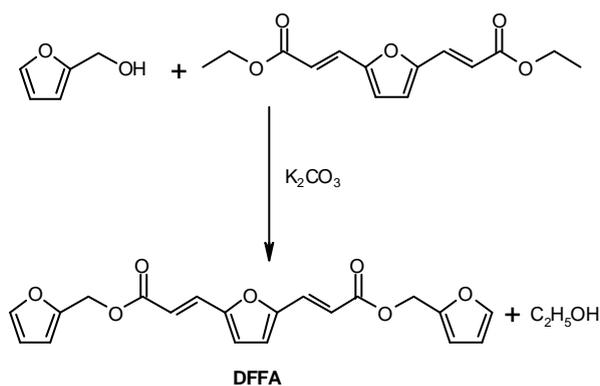


Figure 74 : Schéma réactionnel de la transestérification entre DEFA et AF.

2 g de **DEFA** (1 eq.) et 14,8 g d'**AF** (20 eq.) sont introduits avec 0,5 g de K_2CO_3 dans un ballon sous agitation magnétique. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 2 heures sous pression atmosphérique et ensuite sous vide pendant 3 heures pour éliminer ainsi l'éthanol formé.

A la fin, le mélange est soumis à un vide plus important pour éliminer l'AF en excès.

Le produit final est ensuite dissout dans le dichlorométhane et filtré pour éliminer le catalyseur. Puis, il est lavé trois fois avec de l'eau distillée; la phase organique est récupérée, séchée sur du Na₂SO₄ puis filtrée et reconcentrée sous vide pour éliminer le solvant.

On obtient ainsi une poudre ocre de **DFFA**.

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂	
CH ₂	2937 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ ₁ 248 nm
C=O	1707 cm ⁻¹	H ₁ , H ₁₄	doublet	7,45	1		ε ₁ 15000 l mol ⁻¹ cm ⁻¹
C=C	1635 cm ⁻¹	H ₂ , H ₁₃	doublet	6,44	1		λ ₂ 360 nm
Respiration furanique	1012 cm ⁻¹	H ₃ , H ₁₂	doublet	6,45	1		ε ₂ 30800 l mol ⁻¹ cm ⁻¹
CH=CH trans	986 cm ⁻¹	H ₄ , H ₁₁	singulet	5,16	2		
		H ₅ , H ₁₀	doublet	6,46	1	16	
		H ₆ , H ₉	doublet	7,43	1	16	
		H ₇ , H ₈	doublet	6,69	1		

Tf = 110°C

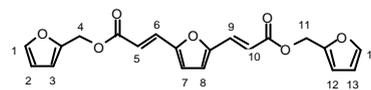


Tableau 16 : Caractéristiques du DFA.

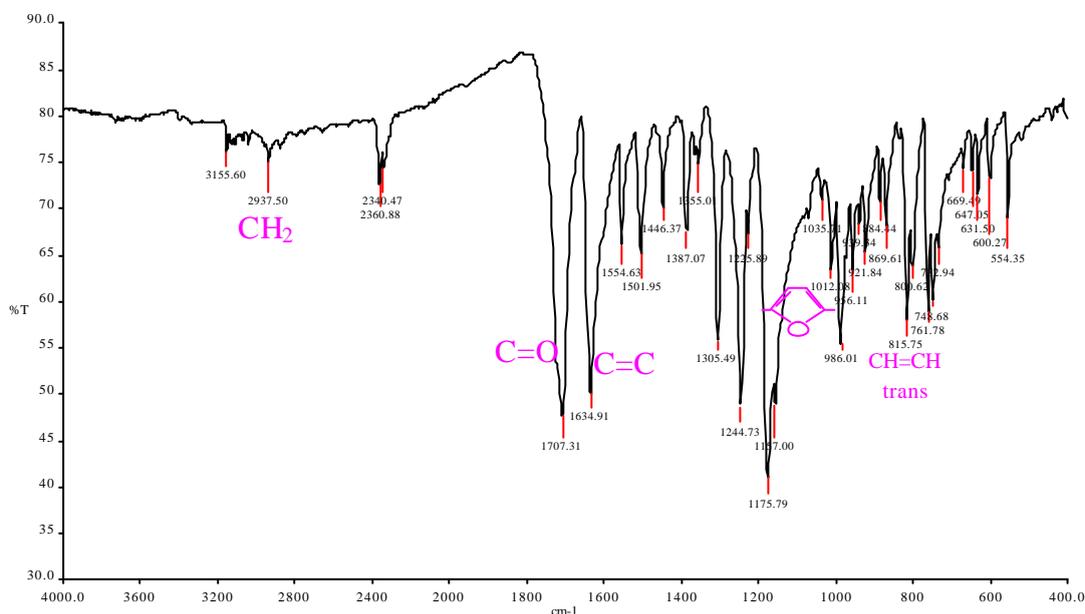
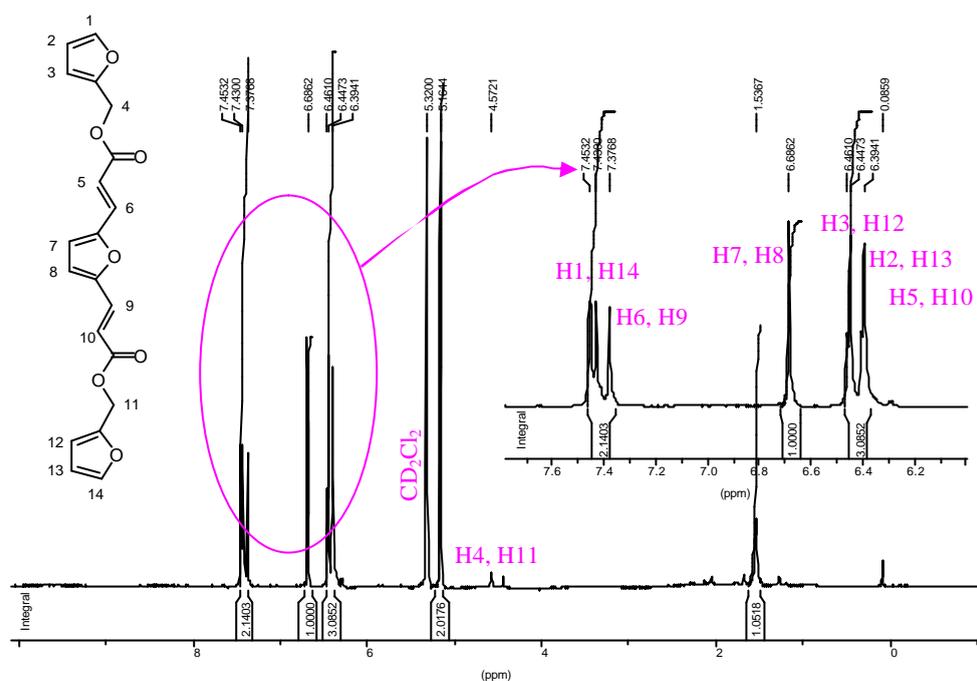
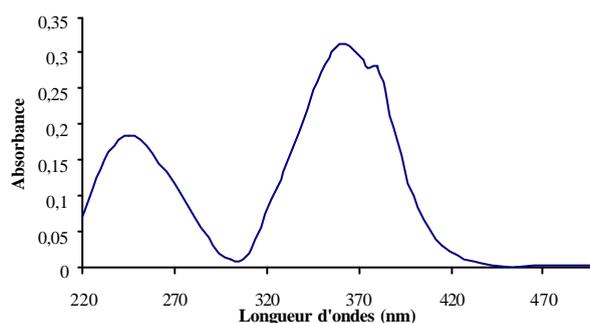


Figure 75 : Spectre IR-TF du DFA sur pastille KBr.


 Figure 76 : Spectre RMN ^1H du DFFA dans CD_2Cl_2 .

 Figure 77 : Spectre d'absorbance UV du DFFA dans CH_2Cl_2 .

Comme pour les deux autres transestérifications, la comparaison des spectres entre les composés initiaux et finaux montre que la réaction a bien eu lieu, le groupement éthyle du **DEFA** a réagi avec le groupement hydroxyle du **AF**.

En effet, le spectre IR-TF du **DFFA** montre la disparition des pics représentant la fonction éthyle du **DEFA** et la fonction hydroxyle du **AF**. De plus, on constate le déplacement des autres pics dû au nouvel environnement électronique.

De même, le spectre RMN ^1H confirme ces résultats par :

- (i) La disparition du pic correspondant au proton **OH** du **AF** à 3 ppm,
- (ii) La disparition du pic caractérisant les protons **CH₃** du **DEFA** à 1,33 ppm,

- (iii) Le déplacement des pics : le pic correspondant au proton CH_2 apparaît maintenant à 5,16 ppm, et les pics concernant le noyau furanique se sont aussi déplacés de quelques ppm.

Sur le spectre UV, on constate la présence d'un pic à 245 nm correspondant à la transition $\pi\pi^*$ des nouveaux noyaux furaniques non conjugués.

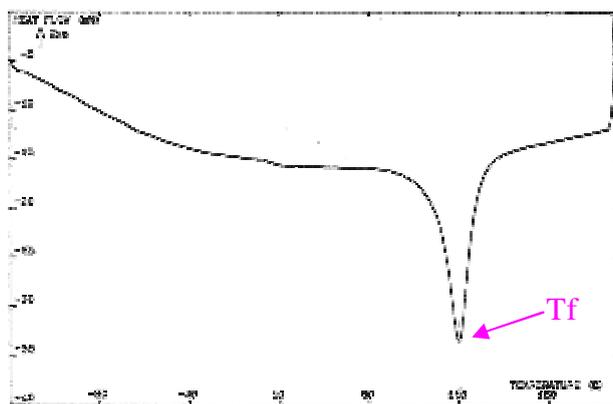


Figure 78: Thermogramme DSC du DFFA.

La symétrie du composé facilite fortement la cristallisation, c'est pour cela que seul le phénomène de fusion est visible sur la figure.

F.4. TRANSESTERIFICATION AVEC LE 2,5-BIS HYDROXYMETHYLFURANE (BHMF)

Nous avons réalisé le même type de transestérification avec le **BHMF**.

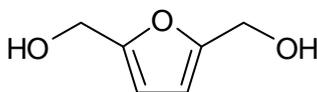


Figure 80 : 2,5-Bishydroxyméthylfuran.

Mais la réaction n'a pas eu lieu. Il se peut que des oligomères (Figure 81) se soient formés et que leur formation soit prédominante sur la transestérification.

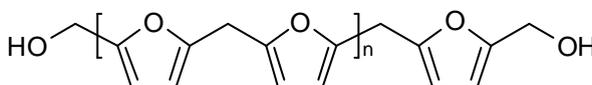


Figure 81 : BHMF oligomères.

G. RÉFÉRENCES

1. C. Moreau, M.N. Belgacem et A. Gandini, *Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers*. Topics in Catalysis, 2004. **27**(1-4): p. 11-30.
2. Jaffé et Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. 1962, New-York: John Wiley & Sons.
3. J. Singh, I. Kaur, J. Kaur, A. Bhalla et G.L. Kad, *Speedy Regioselective 1,2-Reduction of Conjugated a,b Unsaturated Aldehydes and Ketones Using NaBH₄/I₂*. Synthetic Communications, 2003. **33**(2): p. 191-197.
4. S.K. Mohapatra, S.U. Sonavane, R.V. Jayaram et P. Selvam, *Regio- and Chemoselective Catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro and Carbonyl as Well as Reductive Cleavage of Azo Compounds over Novel Mesoporous NiMCM-41 Molecular Sieves*. Organic Letters, 2002. **4**(24): p. 4297-4300.
5. S. Rajagopalan et P.V.A. Raman, *Furylacrylic Acid*, dans *Organic Syntheses Coll*, E.C. Horning, Editor. 1962, Wiley: New-York. p. 425-427.
6. T. El Hajj, A. Masroua, J.C. Martin et G. Descotes, *Synthèse de l'hydroxyméthyl-5 furanne carboxaldéhyde-2 et de ses dérivés par traitement acide de sucres sur résines échangeuses d'ions*. Bulletin de la Société Chimique de France, 1987. **5**: p. 855-860.
7. A.G. Halliday, Y.R. Jr Robert et V.V. Grushin, *One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose*. Organic Letters, 2003. **5**(11): p. 2003-2005.
8. B.L. Feringa, R.Hulst, R. Ruud et B. Lambert, *Dimetalation of Furans and Thiophenes. One-Pot Procedures for Furane-2,5- and Thiophene-2,5-dicarboxaldehyde*. Synthesis Communications, 1988: p. 316-317.
9. L. Cottier, G. Descotes, J. Lewkowski, R. Skowronski et E. Viollet, *Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural and Derivatives to Furanaldehydes with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine Oxide Radical-Co-Oxidant Pairs*. Journal Heterocyclic Chemistry, 1995. **32**: p. 927-930.
10. A. Viallet et A. Gandini, *Synthesis and photodimerization of 2,5-furandiacyrylic acid*. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1990. **54**: p. 129-130.
11. A. Mitiakoudis, *Synthèse et Caractérisation de Nouveaux Polyamides Furanniques. Etudes des Matériaux Correspondants*, INPG. 1986: Grenoble.
12. J. March, *The Wittig Reaction*, dans *Advanced Organic Chemistry*. 1985, Wiley: New-York. p. 845.
13. Z. Mouloungui, M. Delmas et A. Gaset, *Synthesis of a,b unsaturated esters using a solid-liquid phase transfer in a slightly hydrated aprotic medium*. Synthetic Communications, 1984. **14**(8): p. 701-705.
14. J. March, *The Aldol-Condensation*, dans *Advanced Organic Chemistry*. 1985, Wiley: New-York. p. 829.
15. D. Isacescu, *Studies on Furfural (Part I-III, XXVIII-XXX)*. Revue Roumaine de Chimie, 1978. **23**(5).
16. V.J. Rodriguez et A. Gandini, *Caracterización de la estructura y oxidación del polímero de la difurfurilideno-acetona*. Revista Cenic, 1975. **6**(1): p. 155-161.
17. M.C. Salon, *Nouveaux Polymères Furanniques*. 1985, INPG: Grenoble.
18. J.G. Calvert et J.N. Pitts, *Photochemistry*. 1966, New-York: John Wiley & Sons.
19. Y. Le Bigot, P. Audoye, M. Delmas et A. Gaset, *Process for Preparing Esters of Furan by a Transesterification Reaction*. 1985.

CHAPITRE 3 : PHOTOCHEMIE DES COMPOSES MODELES

A. PHOTOCHEMIE DU FURANE ET DES DERIVES FURANIQUES

A.1. LE FURANE

La photolyse du furane a été étudiée en détail, notamment par Srinivasan et Hiroaka [1, 2].

Son excitation consiste en une transition $\pi\pi^*$ à 217 nm en absence de toute autre conjugaison.

La présence d'un groupement C=C ou C=O attaché à l'anneau augmente l'absorption vers 270 nm (*Tableau 1*).

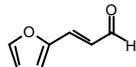
Structure (Solvant)			
	(Méthanol)	(Éthanol)	(Dichlorométhane)
λ_{\max} (nm)	217	272	312

Tableau 1 : Longueurs d'absorption maximales du furane et de ses dérivés.

Lors de l'irradiation en phase vapeur photosensibilisée par le mercure (*Figure 1*), on obtient une fragmentation du noyau furanique [1, 2].

Lorsque la pression en mercure augmente, on observe la formation de produits d'addition.

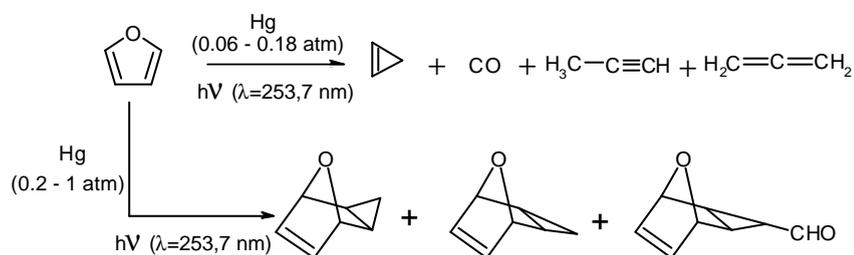


Figure 1 : Photolyse du furane.

Lors de l'irradiation directe du furane à $\lambda = 253.7$ nm, le cyclopropène est obtenu en trace.

L'irradiation flash du furane a un comportement différent. En effet, apparaissent C_4H^+ , $C_4H_2^+$, $C_4H_3^+$, $C_4H_4^+$ et le cyclopropène-3-carbaldéhyde.

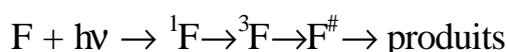
L'irradiation en solution à température ambiante du furane entraîne la formation du cyclopropène-3-carboxaldéhyde et du 2,3-butandienal [3].

A.2. LE FURFURAL

L'irradiation du furfural [4] conduit à des produits similaires à ceux de la photolyse du furane. Gandini et *al.* [5] ont étudié la photochimie et la photophysique de ce composé en phase vapeur.

L'irradiation du furfural conduit à une décomposition en différents produits : (selon un ordre croissant de quantité) acétylène, CO₂, cyclopropène, furane, allène, propyne et CO.

Lors de l'irradiation directe à 253.7 nm, ils constatent que c'est la transition $\pi\pi^*$ qui intervient. Ils proposent le mécanisme suivant :



Avec $F^\#$: intermédiaire réactionnel représentant la molécule à l'état de base avec un fort excès d'énergie vibrationnelle qui se décompose,

1F : état singulet $\pi\pi^*$,

3F : état triplet $\pi\pi^*$.

Lors de l'irradiation entre 300 et 380 nm, ils observent une phosphorescence du composé suite à l'excitation de la transition $\pi\pi^*$ et des rendements quantiques de décomposition beaucoup plus faibles.

Ils constatent que la photosensibilisation par le mercure du furfural présente un comportement très semblable à l'irradiation directe à 253.7 nm.

Dans tous les cas, ils observent aussi une photopolymérisation [4] avec la formation d'une résine orange, dont le rendement augmente quand F est irradié à l'état liquide.

A.3. PHOTOCHEMIE DE CHROMOPHORES COMPLEXES CONTENANT UN NOYAU FURANIQUE

A.3.1. L'acide 2-furanacrylique

Son irradiation à l'état solide à des longueurs d'ondes supérieures à 290 nm (*Figure 2*) conduit à des produits similaires à ceux de la photolyse de l'acide cinnamique [6].

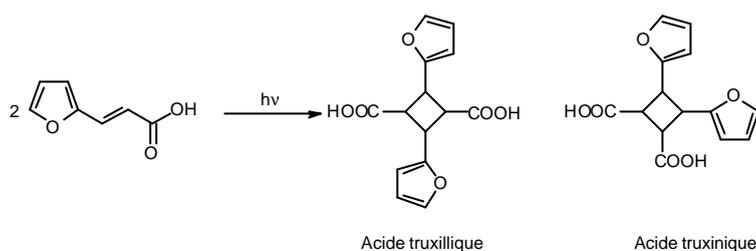


Figure 2 : Photodimérisation de l'acide 2-furanacrylique.

Si cette réaction est très poussée, l'anneau furanique se dégrade conduisant à une photopolymérisation [7].

Karminsky-Zamola et Jakopêié [8] se sont intéressés plus particulièrement à l'irradiation en solution de l'acide *trans* 2-furanacrylique. Comme pour l'acide cinnamique, cette excitation produit une photoisomérisation. Cette isomérisation n'est pas influencée par les substitutions méthyle suivantes :

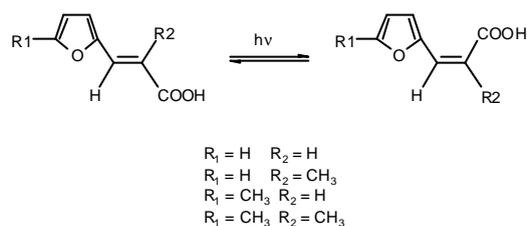


Figure 3 : Isomérisation en solution de différents acides 2-furanacryliques.

Par contre, avec certains substituants ($R_1 = H$; $R_2 = \text{phényle}$) et en présence d'oxygène, une lactonisation peut avoir lieu [9].

A.3.2. L'acide 2-5 furandiacrylique

Gandini et Viallet [10] se sont intéressés à la photodimérisation de l'acide 2-5 furandiacrylique. Ils ont irradié une suspension de cet acide à des longueurs d'ondes supérieures à 300 nm. Ils ont observé une cycloaddition entre une molécule excitée à l'état triplet et une molécule à l'état de base.

De plus, ils ont montré que cette réaction est thermiquement réversible par chauffage à 220°C.

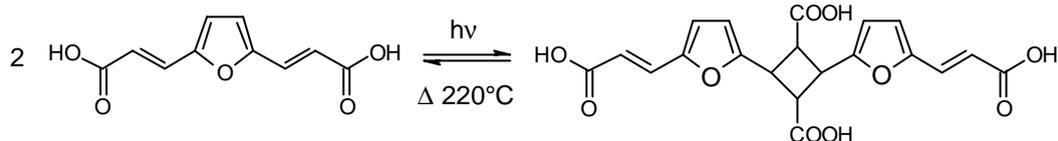


Figure 4 : Dimérisation réversible de l'acide 2-5 furandiacyrique.

A.3.3. Autres dérivés furaniques

Müller et Nuyken [11] ont étudié la photoréaction de différents esters *trans* furanacryliques (Figure 5) dans une solution méthanolique en les irradiant à une longueur d'onde supérieure à 280 nm.

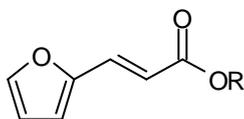


Figure 5 : Esters furanacryliques.

En suivant la photochimie par chromatographie gazeuse, ils ont observé que l'irradiation de ces composés conduit uniquement à une photoisomérisation *cis-trans*, suivant une cinétique du 1^{er} ordre.

Baret et *al.* [12] ont étudié le comportement photochimique de nombreux dérivés furaniques et thiophéniques (Figure 6).

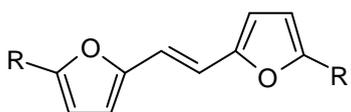


Figure 6 : Dérivés furaniques.

En solution diluée ($c \sim 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), l'isomérisation est majoritaire. Par contre à l'état solide et en solution concentrée ($c \sim 2-4 \text{ mol.l}^{-1}$), ils constatent une photodimérisation. La cyclodimérisation a lieu en effet lors d'un arrangement intermoléculaire régulier, ce qui est le cas à l'état solide.

A.3.4. Photopolymères portant des groupements furaniques

Tsuda [13] a étudié la photochimie du poly(vinyl furylacrylate) (*Figure 7*). Il trouve que celui-ci suit le même comportement que le polyvinyl cinnamate, mais avec une meilleure photoréactivité.

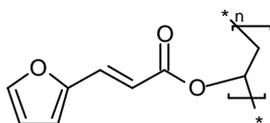


Figure 7 : Poly(vinyl furylacrylate).

Plus récemment, Waig Fang [14] a étudié de nouveaux photopolymères comportant des groupements furaniques pendants (*Figure 8*) utilisables sur des plaques offset [15].

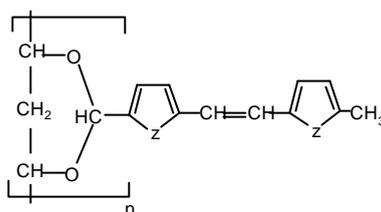


Figure 8 : Photopolymère portant une fonction furanique.

Son comportement photochimique est identique à celui du polyvinylcinnamate. Une réaction de photocycloaddition a lieu, entraînant ainsi la réticulation du polymère.

B. PROCEDURE

Le mode opératoire est défini dans l'annexe 2 Appareils et Mesures.

C. COMPORTEMENT GENERAL DES COMPOSES MODELES

C.1. INTRODUCTION

Pour la majorité des composés modèles étudiés, les irradiations en milieu concentré entraînent une photocycloaddition. Un couplage a lieu entre une molécule à l'état excité et une molécule à l'état de base [16].

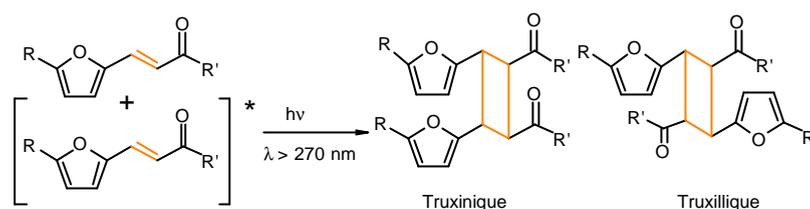


Figure 9 : Photodimérisation des composés modèles.

Grâce aux différentes caractérisations (FTIR, RMN, UV), on constate une rupture de la double liaison qui entraîne la formation d'un motif cyclobutane et la perte de la conjugaison.

Sur les analyses FTIR, divers changements apparaissent. On constate une diminution des bandes à 1636 cm^{-1} et à 969 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons vinyliques *trans*. On note aussi le déplacement des autres pics dû au nouvel environnement électronique, notamment la liaison carbonyle qui se déplace vers des fréquences plus élevées (1710 cm^{-1} à 1740 cm^{-1}) caractéristiques d'une perte de conjugaison [17]. Par ailleurs, on observe l'apparition d'un massif vers 1200 cm^{-1} correspondant au groupement cyclobutane. Quant au noyau furanique, il n'est pas affecté par les irradiations, les pics caractéristiques de l'anneau sont toujours présents.

En RMN du proton, les spectres montrent aussi la disparition des pics caractérisant la double liaison et l'apparition de nouveaux pics correspondant au groupement cyclobutane.

De même, avec les analyses UV, on observe l'apparition d'un nouveau pic à 231 nm correspondant à la transition $\pi\pi^*$ des noyaux furaniques non conjugués, et la diminution progressive de l'intensité relative du pic caractérisant la conjugaison.

Par contre, à l'état dilué, on observe essentiellement un phénomène d'isomérisation *cis-trans*, avec l'apparition d'un pic à 820 cm^{-1} .

C.2. LES COMPOSES MONO-VINYLENES

C.2.1. Les dérivés esters furanacryliques (MFA, EFA, OFA, FFA)

MFA, EFA et OFA présentent le même spectre d'absorption (Figure 10) avec un maximum vers 300 nm .

Le **FFA** absorbe à 306 nm et a un pic d'absorption supplémentaire à 230 nm.

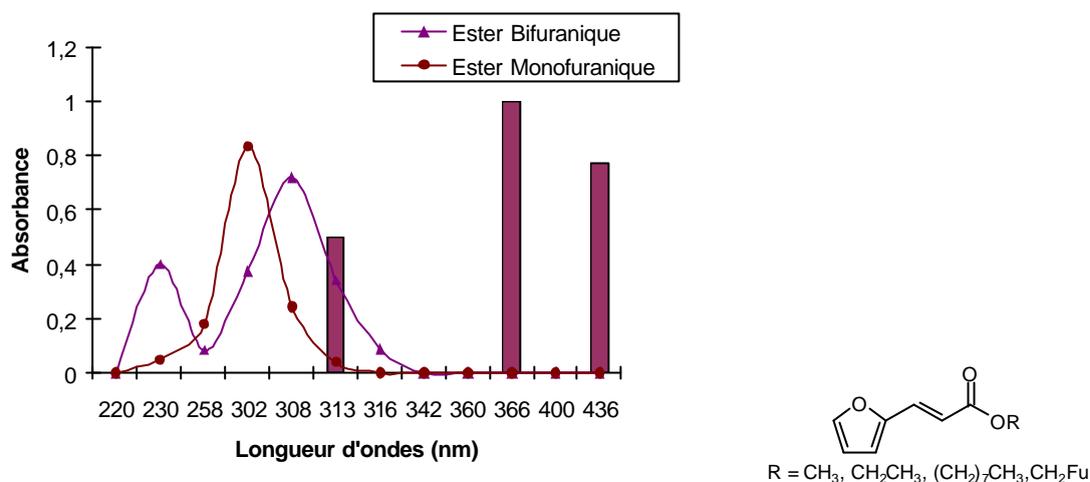


Figure 10 : Spectres d'absorption des esters furanacryliques et les raies d'émission de la lampe à Hg.

C.2.1.1. Bibliographie

D'Auria et *al.* [18] ont étudié la photochimie des composés furanacryliques dans l'acétonitrile en présence de benzophénone. Dans ce système, **MFA** subit une photocycloaddition et donne deux photodimères, le truxillique (21%) et le truxinique (67%). Son homologue aromatique, le méthyle cinnamate, subit uniquement une isomérisation *cis-trans* dans les mêmes conditions.

Peu d'études ont porté sur le **EFA**, contrairement à son homologue aromatique, l'éthyle cinnamate (*Figure 11*).

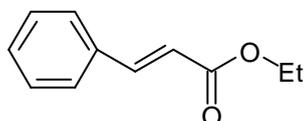


Figure 11 : Structure de l'éthyle cinnamate.

Selon D'Auria et *al.* [18], sa réactivité est complexe. L'irradiation à l'état liquide donne un mélange de 2 dimères truxillique (55%) et truxinique (25%), le reste correspondant à des oligomères et autres dimères. En solution de méthanol seul le phénomène d'isomérisation a lieu et en présence de BF₃, un mélange de onze dimères est obtenu.

Egerton *et al.* [19] ont étudié sa photocycloaddition à l'état liquide à température ambiante et à l'état solide à des températures très basses (-80°C et -196°C). A l'état liquide, ils montrent que l'irradiation entraîne la formation de «cyclodimères» avec des rendements importants (90%). La dimérisation semble régiosélective, ils constatent une majorité de dimères tête-tête et l'absence de cyclodimères *cis-cis*. A l'état solide, ils obtiennent les mêmes produits, mais avec des rendements plus faibles. Ils attribuent ce phénomène à la mobilité réduite des chromophores.

C.2.1.2. Expérimentations

1. Irradiations entre deux faces NaCl

Nous avons irradié les produits entre 2 faces NaCl. Après irradiations, nous obtenons un produit gélatineux et incolore.

Le spectre FTIR (Figure 12) du composé **EFA** irradié montre que la réaction de cycloaddition a bien eu lieu.

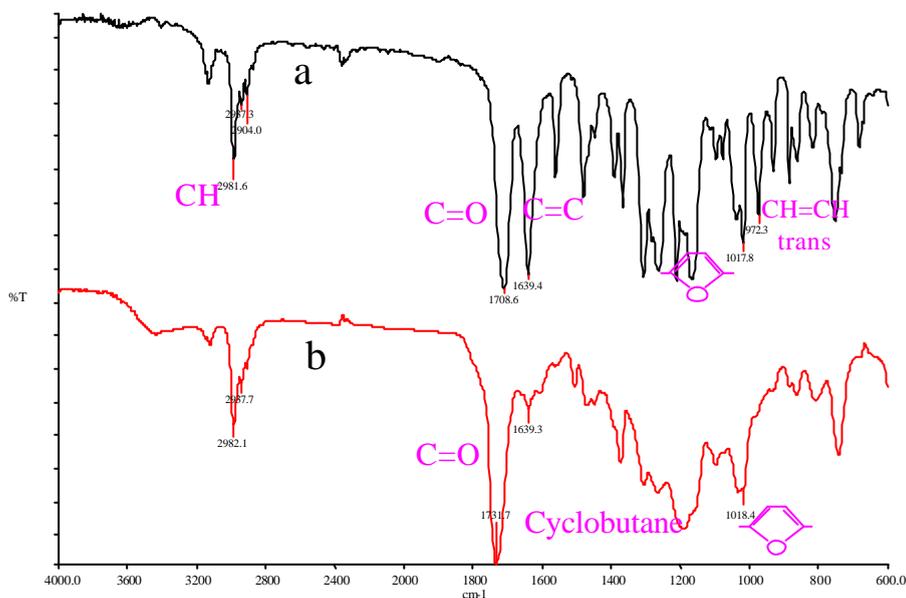


Figure 12 : Comparaison des spectres IR-TF avant et après 6 h d'insolation UV pour le composé EFA.
(a) : EFA non irradié ; (b) : EFA irradié 6h.

Les spectres obtenus pour les autres composés monofuraniques (**MFA** et **OFA**) et pour le composé bifurannique **FFA** sont identiques. Ils subissent les mêmes modifications, qui sont énumérées dans la partie C.1.

Ces irradiations ont été effectuées en parallèle en présence de l'inhibiteur radicalaire. Nous avons obtenu les mêmes résultats, ce qui prouve que la dimérisation est moléculaire et non radicalaire.

À partir des spectres IR, nous avons pu déterminer les taux de conversion.

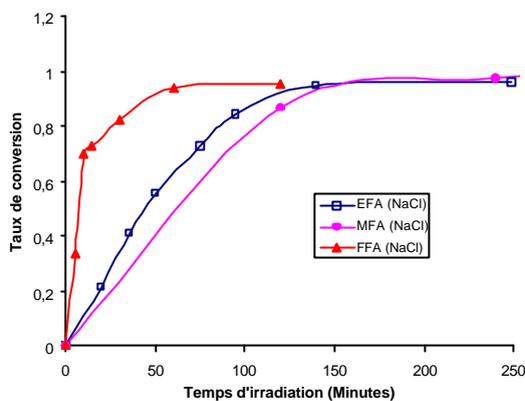


Figure 13 : Taux de conversion des irradiations de FFA, EFA et MFA entre faces de NaCl.

Les taux de conversion sont similaires pour les 2 produits monofuraniques. Par contre, le composé bifuranique atteint plus rapidement un taux de conversion important. En effet, comme son spectre d'absorbance coïncide mieux avec les raies d'émission de la lampe à Hg que celui des esters monofuraniques, il est plus sensible aux rayonnements UV. De plus, la présence du deuxième noyau furanique entraîne une planéité de la molécule, ce qui accroît les couplages entre deux chromophores.

Grâce à ces taux de conversion, nous avons déterminé les cinétiques des cycloadditions (Figure 14). Ces photodimérisations suivent une cinétique du 1^{er} ordre.

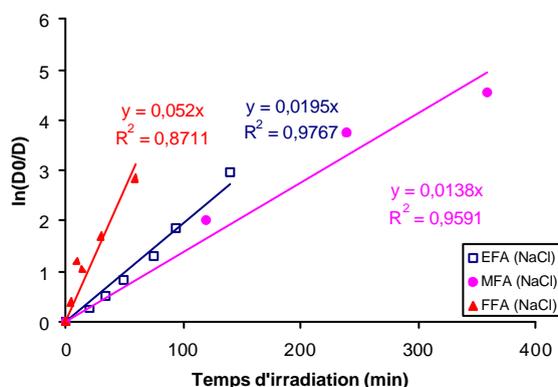


Figure 14 : Cinétique de l'irradiation des esters furaniques entre faces de NaCl.

Sur les spectres UV, nous constatons aussi que la cycloaddition a bien eu lieu (*Figure 15*).

- (i) Un nouveau pic à 231 nm apparaît, dû à la transition $\pi\pi^*$ des noyaux furaniques non conjugués présents dans le dimère.
- (ii) L'intensité relative du second pic vers 300 nm diminue à cause de la disparition de la conjugaison par l'ouverture de la double liaison.

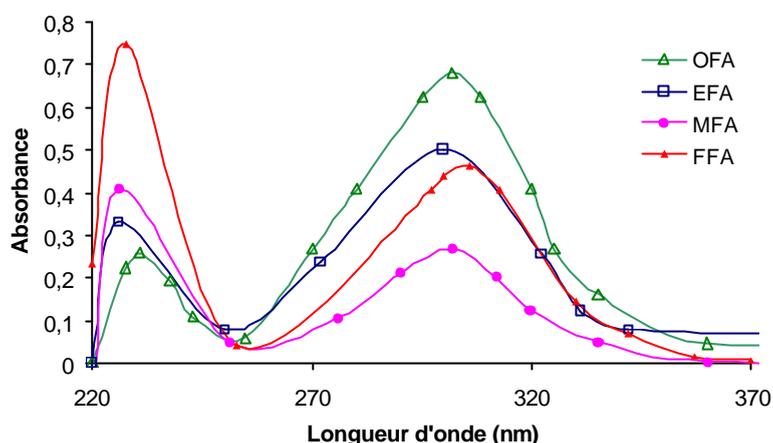


Figure 15 : Spectre UV des esters irradiés (2h).

On a pu calculer les coefficients d'extinction molaire apparents, i.e. basés sur la concentration initiale en ester non irradié (*Tableau 2*).

Esters	$\epsilon^*(\lambda_1)$ l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	$\epsilon^*(\lambda_2)$ l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
OFA	2320	4130
EFA	2600	3700
MFA	3300	1100
FFA	5600	3600

Tableau 2 : Valeurs des ϵ^* des esters furanacryliques irradiés (2h).

On constate que **OFA** présente $\epsilon^*(\lambda_2)$ le plus élevé, c'est celui qui a subi le moins de variation. Cela prouve que la présence de la longue chaîne ralentit la dimérisation, on a une gêne stérique qui empêche l'approche des molécules et donc le couplage.

2. Irradiation en solution

Nous avons suivi aussi l'irradiation du **MFA** et du **EFA** en solution, $c=2$ mol.l⁻¹, dans des tubes RMN scellés.

Nous observons un phénomène de isomérisation *cis-trans* et aucune dimérisation, comme le montre les spectres (Figure 16 et Figure 17). Seuls les protons furaniques et vinyliques sont déplacés par cette isomérisation.

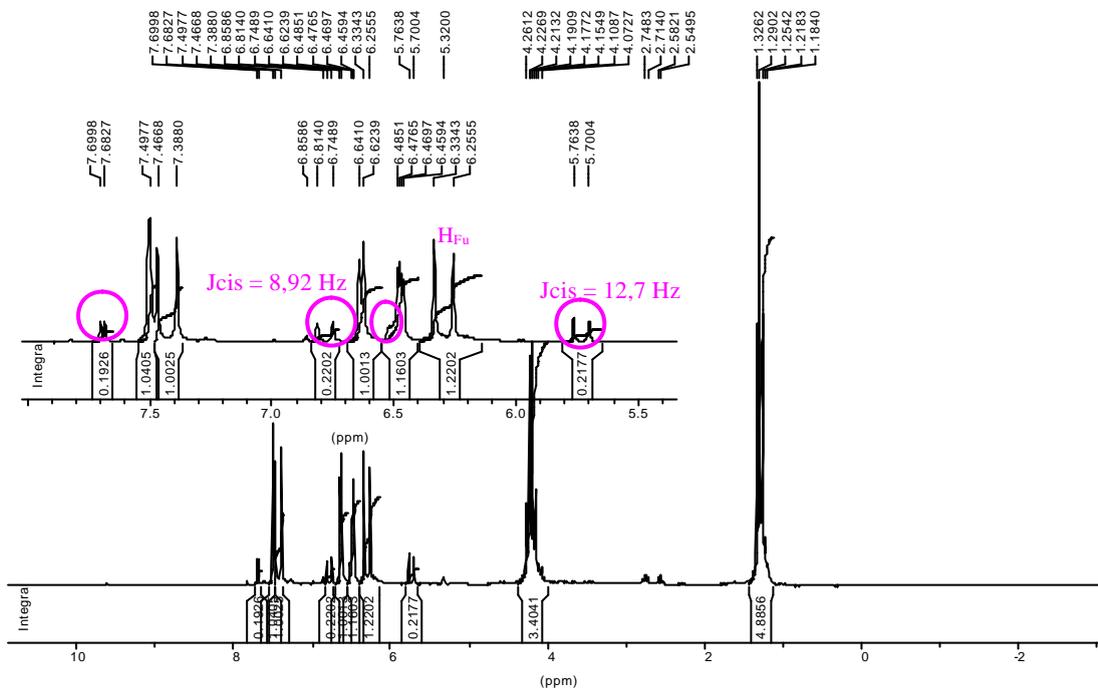


Figure 16 : Spectre RMN ^1H du EFA après irradiation (6h) dans CD_2Cl_2 .

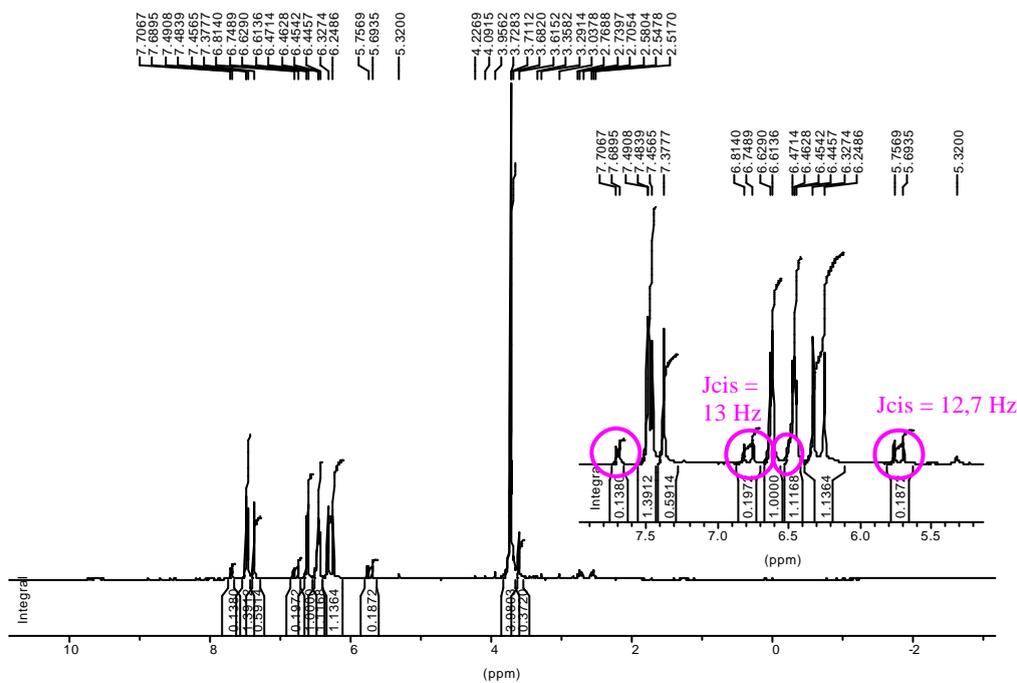


Figure 17 : Spectre RMN ^1H du MFA après irradiation (6h) dans CD_2Cl_2 .

Les modifications sont identiques pour les deux composés.

On observe l'apparition de petits pics entre 7,5 et 6,5 ppm, mais aucun entre 3 et 4 ppm, zone caractéristique des protons du cyclobutane.

Les valeurs des constantes de couplage nous permettent d'attribuer les nouveaux pics aux protons *cis*, car nous obtenons des valeurs de J égales à 13 Hz, typiques de cet isomère.

Grâce à ces spectres, on peut déterminer le taux d'isomérisation en fonction du temps

d'irradiation, avec $a_{ISO} = \frac{iH_{cis}}{iH_{cis} + iH_{Fu}}$

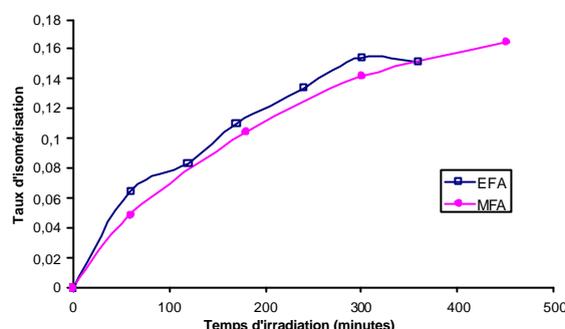


Figure 18 : Taux d'isomérisation du EFA et du MFA irradiés en solution.

Ces deux esters ont clairement tendance à s'isomériser à la même vitesse avec des taux d'isomérisation assez faibles.

3. Conclusion

A l'état non dilué, les esters furaniques ont tendance à cyclodimériser selon une cinétique d'ordre 1. Par contre, en solution ils subissent une isomérisation *cis-trans*.

C.2.2. Le composé HMFAE

Nous avons fait une étude plus approfondie du comportement photochimique de ce composé car il correspond au groupement chromophore que nous voulons insérer dans la matrice polyester finale.

Le **HMFAE** absorbe à 308 nm (*Figure 19*).

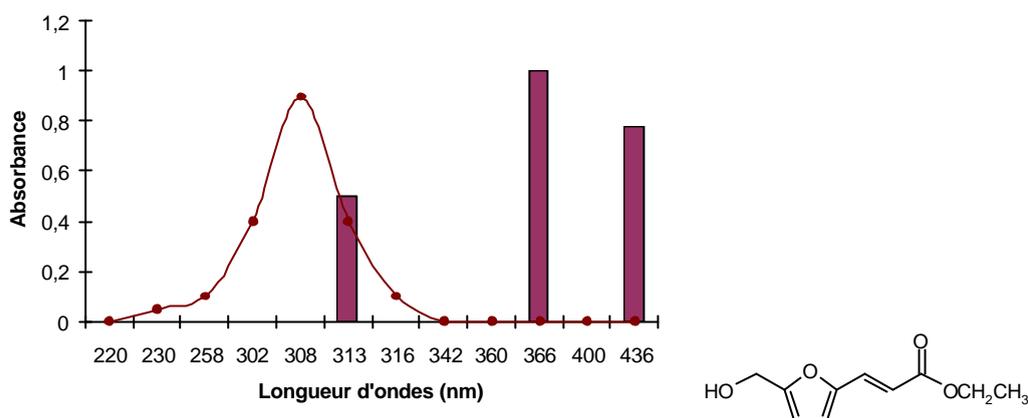


Figure 19 : Spectre d'absorbance du HMFAE et les raies d'émission de la lampe à Hg.

C.2.2.1. Irradiation en film entre deux faces de NaCl

Le **HMFAE** subit aussi une cyclodimérisation, un couplage a lieu entre deux liaisons vinyliques conduisant à la rupture de la double liaison et la formation d'un composé cyclobutane.

Les spectres FTIR suivants (*Figure 20*) montrent que **HMFAE** subit les mêmes modifications que les autres composés (cf Partie C.1).

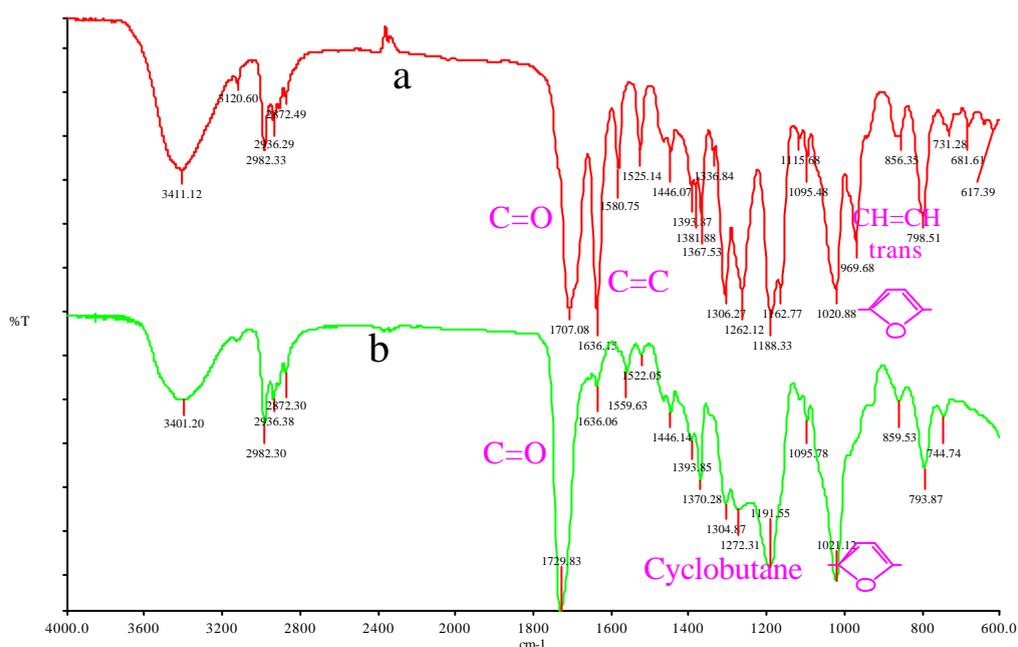


Figure 20 : Spectre FTIR de HMFAE avant et après irradiation (1h) entre faces NaCl.

(a) : HMAFE non irradié ; (b) : HMAFE irradié 1h.

En suivant cette irradiation en fonction du temps (Figure 21), on constate la formation d'un point isobestique (PI). Ceci signifie que la réaction photochimique ne suit qu'un seul chemin réactionnel.

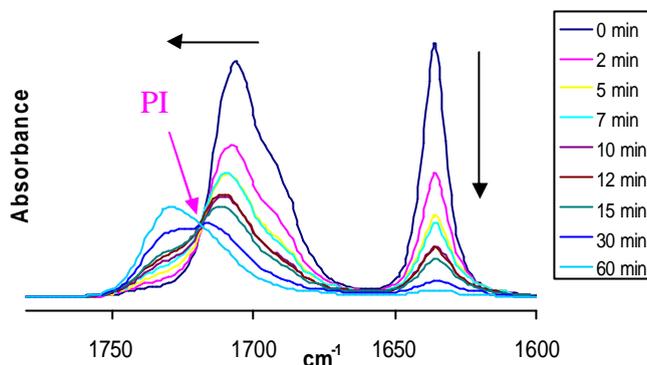


Figure 21 : Évolution de l'absorbance FTIR de HMFAE insolé avec le temps d'irradiation.

Egerton [20] et Boknam [21] ont déterminé aussi la présence d'un point isobestique lors de l'irradiation de leurs photopolymères comportant des groupements chromophores benzéniques semblables au HMFAE.

L'existence de ce point isobestique a été validée par le diagramme de Mauser [22, 23]. En traçant $\Delta(A(t))_n$ en fonction de $A(t)_{1636\text{cm}^{-1}}$ (Figure 22), on obtient des droites, ce qui signifie qu'il n'y a qu'une seule réaction photochimique qui entraîne la consommation du chromophore.

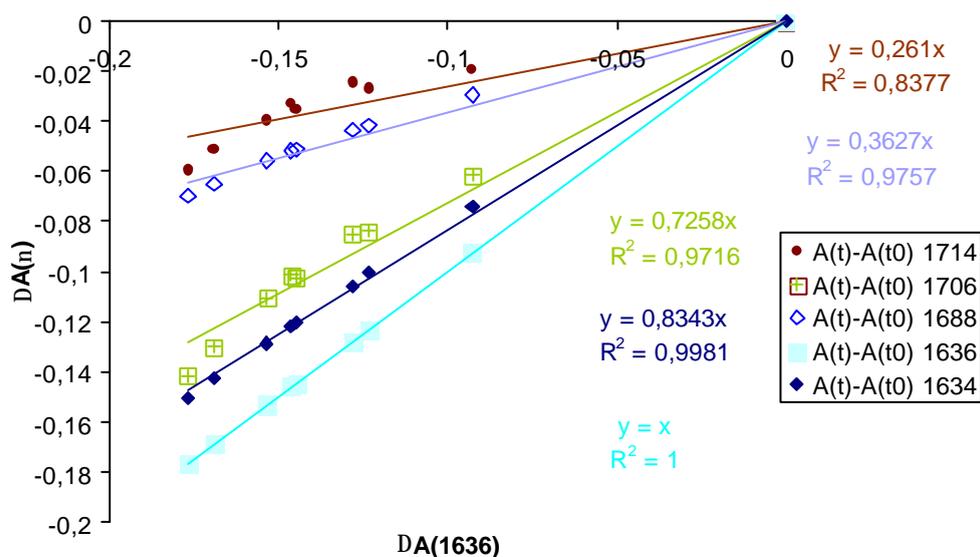


Figure 22 : Diagramme de Mauser pour l'irradiation du HMFAE.

$A(t)_n$ étant l'absorbance mesurée au temps t à la fréquence n .

Grâce à cette analyse IR, nous avons pu déterminer le taux de conversion de cette photocyclodimérisation.

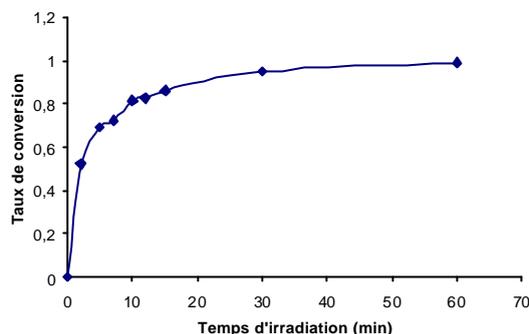


Figure 23 : Taux de conversion du HMFAE irradié entre 2 faces de NaCl.

Ce taux de conversion est plus important que ceux calculés pour **EFA** et **MFA** (cf C.2.1). En effet, la présence du groupement HOCH₂- qui rend la molécule plus plane entraîne une meilleure photoréactivité.

A partir de ce taux de conversion, nous avons déterminé la cinétique de cette cycloaddition (Figure 24). La réaction suit une cinétique du 1^{er} ordre, comme pour le **EFA** et le **MFA**.

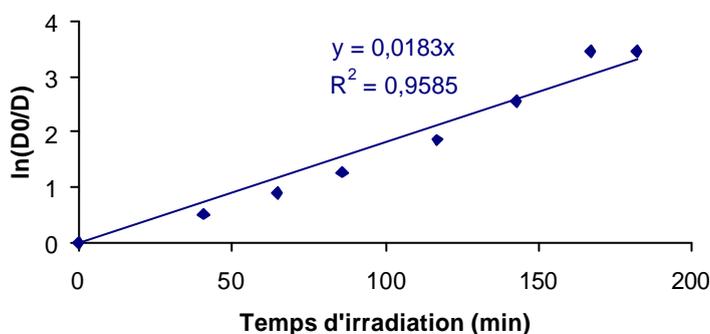


Figure 24 : Cinétique de l'irradiation du HMFAE entre faces de NaCl.

Par l'analyse RMN (Figure 25), on constate que le phénomène de dimérisation est accompagné d'une isomérisation *cis-trans*.

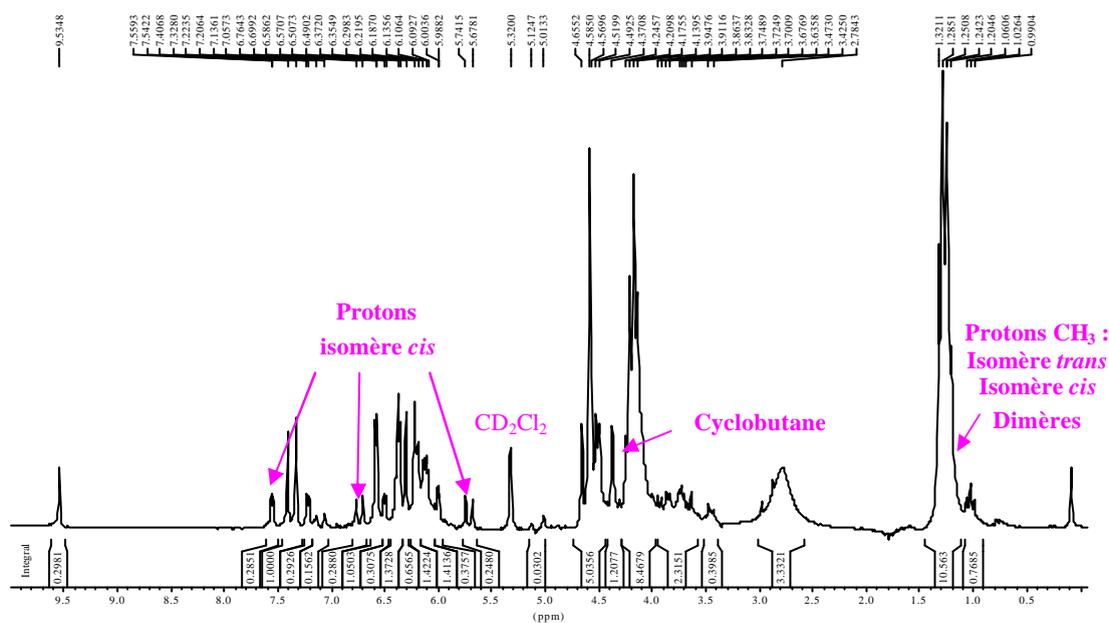


Figure 25 : Spectre RMN ^1H du HMFAE irradié entre faces de NaCl pendant 2h.

On constate l'apparition de nouveaux pics, caractérisant la présence du cyclobutane (entre 4 et 4,5 ppm) et des pics caractérisant la présence de l'isomère *cis* (pics à 6,76 ppm et à 5,74 ppm avec des constantes de couplage égales à 12,7 Hz).

L'analyse UV est identique à celle observée pour les autres esters furanacryliques. On observe l'apparition d'un nouveau pic à 231 nm due à la présence des noyaux furaniques non conjugués ($\epsilon^*_{231}=5300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), et la diminution de l'intensité relative du second pic à 308 nm due à la perte de la conjugaison ($\epsilon^*_{308}=9200 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Figure 26).

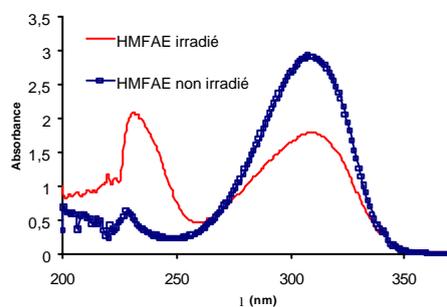


Figure 26 : Spectre UV du HMFAE avant et après irradiation dans CH_2Cl_2 .

C.2.2.2. Irradiation en solution concentrée entre faces de NaCl

Nous avons irradié des solutions de **HMFAE**, dilué dans du toluène avec une concentration de 4 mol.l^{-1} , entre deux faces de NaCl.

Le composé subit aussi une photodimérisation.

En effet, sur les spectres FTIR (*Figure 27*) on observe les mêmes variations que ceux décrits dans la partie C.1.

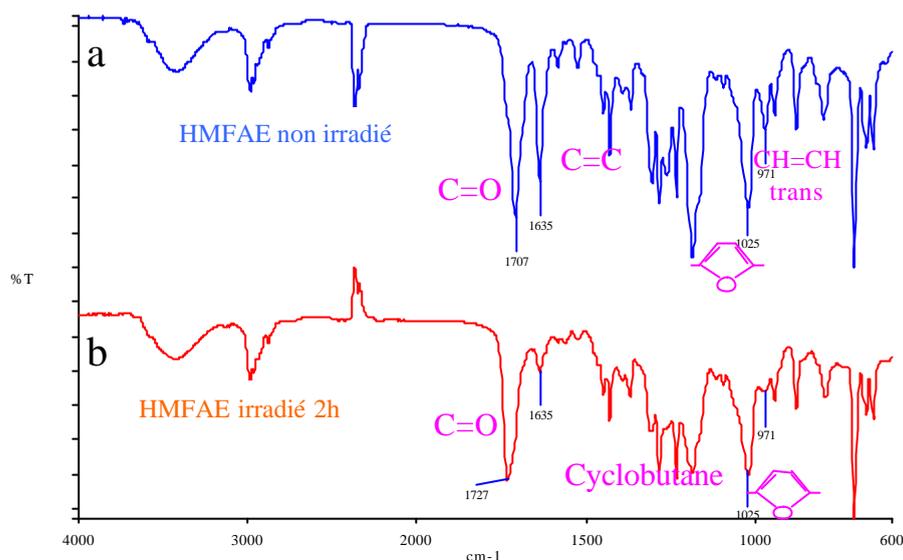


Figure 27 : Spectre FTIR d'une solution d'HMFAE avant et après irradiation (2h) entre faces de NaCl.
(a) : HMAFE non irradié ; (b) : HMAFE irradié 2h.

Par ailleurs, en suivant l'irradiation en fonction du temps (*Figure 28*), on constate le même comportement que pour le **HMFAE** irradié en masse, avec la présence d'un point isobestique.

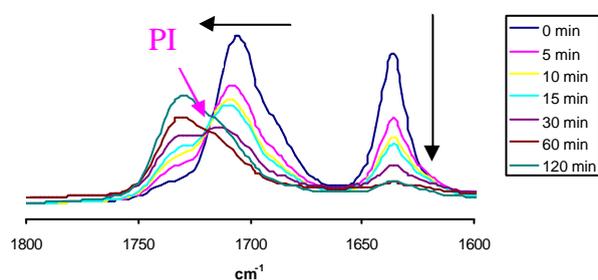


Figure 28 : Évolution de l'absorbance FTIR de HMFAE irradié en solution concentrée selon le temps d'irradiation.

Grâce à cette analyse FTIR, nous avons pu déterminer le taux de conversion (*Figure 29*) de la photocyclodimérisation.

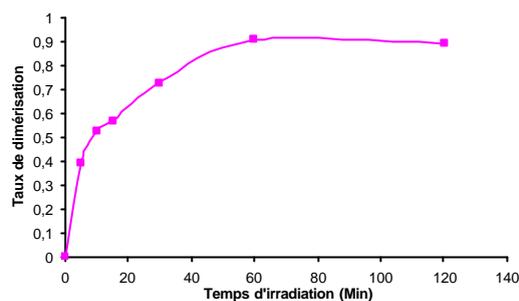


Figure 29 : Taux de conversion du HMFAE irradié en solution concentrée entre 2 faces de NaCl.

A partir de ce taux de conversion, nous avons trouvé que cette cycloaddition suit aussi une cinétique du 1^{er} ordre.

C.2.2.3. Irradiation en solution dans les tubes RMN scellés

Nous avons aussi suivi l'irradiation en solution du HMFAE, $c=1,6 \text{ mol.l}^{-1}$, par RMN en effectuant les irradiations dans des tubes RMN scellés.

Nous observons un phénomène de *cis-trans* isomérisation et un faible taux de dimérisation, comme le montre le spectre suivant (Figure 30).

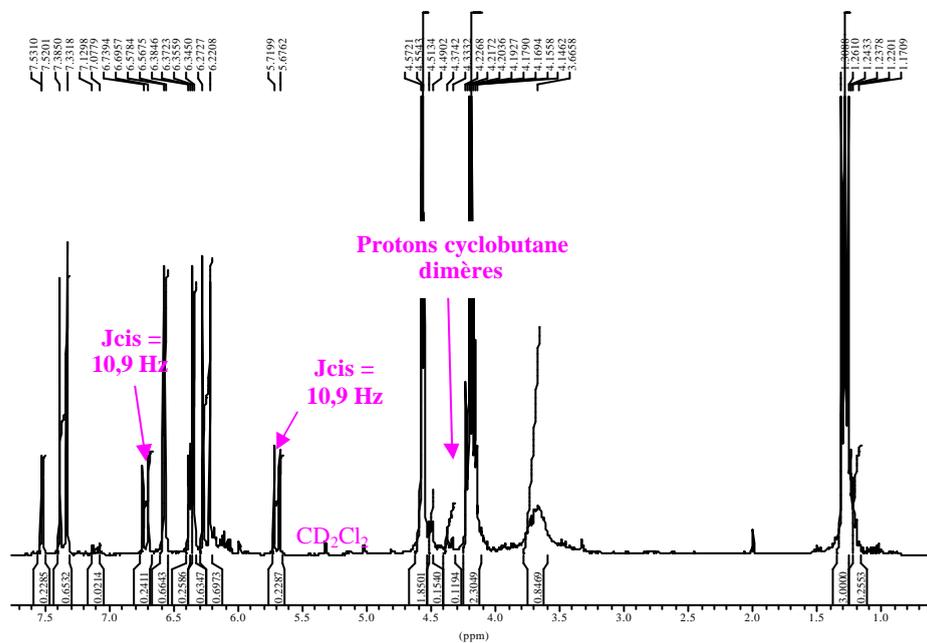


Figure 30 : Spectre RMN ^1H du HMFAE irradié (5h) dans un tube RMN scellé (CD_2Cl_2).

D'une part, les valeurs de constantes de couplage nous permettent d'attribuer les nouveaux pics aux protons *cis*, car nous obtenons des valeurs de J égales à 11 Hz.

D'autre part, on constate l'apparition de petits pics vers 4 ppm, caractéristiques des protons du cyclobutane formé.

L'analyse RMN a permis de déterminer le taux d'isomérisation et de dimérisation, comme définis dans l'annexe 2 Appareil et Mesures.

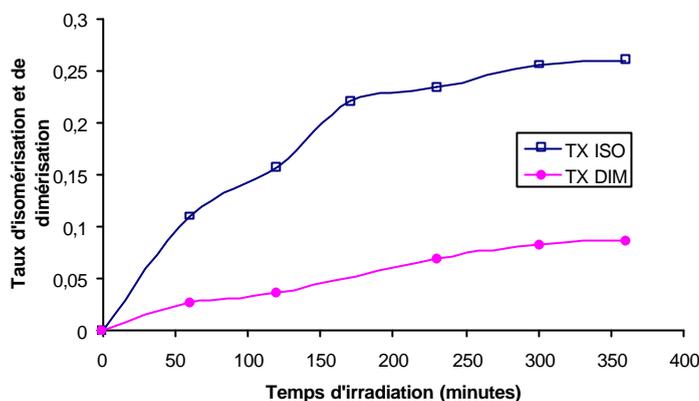


Figure 31 : Photochimie de l'irradiation du HMFAE en solution en tube RMN scellé.

Le taux d'isomérisation *cis-trans* est supérieur à celui de dimérisation.

Contrairement aux esters furaniques **EFA** et **MFA**, **HMFAE** subit en plus une photodimérisation en solution, mais elle est faible.

C.2.2.4. Irradiation en solution diluée

Nous avons irradié entre deux faces de NaCl des solutions diluées de **HMFAE** dans du toluène avec une concentration de $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$. On a constaté que l'on a principalement un phénomène d'isomérisation.

L'analyse FTIR montre une décroissance minimale des pics caractérisants la double liaison et un faible déplacement des autres pics. Par contre, on constate l'apparition d'un nouveau pic à 820 cm^{-1} correspondant à l'isomère *cis* (Figure 32).

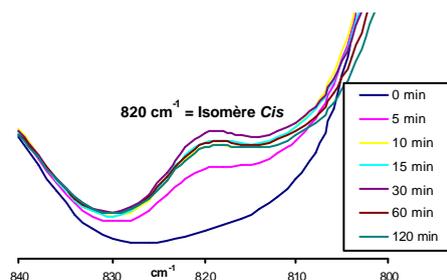


Figure 32 : Apparition du pic *cis* lors de l'irradiation d'une solution diluée de HMFAE au cours du temps.

Avec les analyses UV, on n'observe aucun changement entre le spectre UV de **HMFAE** non irradié et **HMFAE** irradié. La longueur d'onde maximale de l'isomère *trans* est identique à celle de l'isomère *cis* [24]. Cette analyse confirme bien la conclusion tirée plus haut, et consistant à dire que seul un phénomène d'isomérisation est présent.

C.2.2.5. Conclusion

Le **HMFAE** subit donc le même comportement photochimique que les esters furaniques précédents :

- (i) photodimérisation en milieu concentré, avec une cinétique d'ordre 1,
- (ii) photodimérisation et isomérisation *cis-trans* en milieu dilué.

Contrairement au **EFA** et au **MFA**, la photodimérisation de **HMFAE** se réalise plus facilement grâce à sa structure plane. Elle est plus rapide et elle a lieu aussi en solution mais de façon très légère.

Ce taux de dimérisation dépend de la concentration du milieu (*Figure 33*). On constate que le phénomène de couplage a lieu plus facilement dans le milieu concentré, ce qui est normal étant donné que la probabilité de rencontre entre un chromophore excité et un chromophore à l'état de base est plus importante.

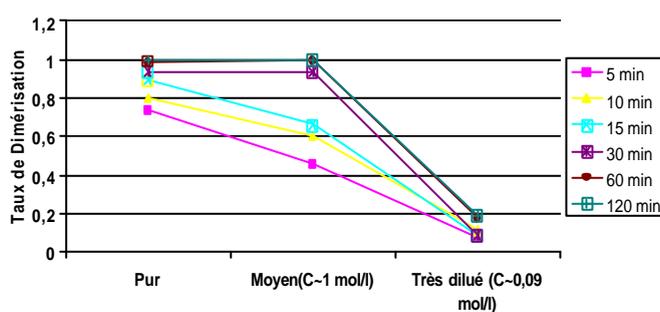


Figure 33 : Taux de dimérisation en fonction de la concentration en **HMFAE** au cours du temps d'insolation (film sur NaCl).

C.2.3. Les dérivés furfurylidènes acétone

Le **FAc** et le **FACH** absorbent à une longueur d'onde de 314 nm et 316 nm respectivement (*Figure 34*).

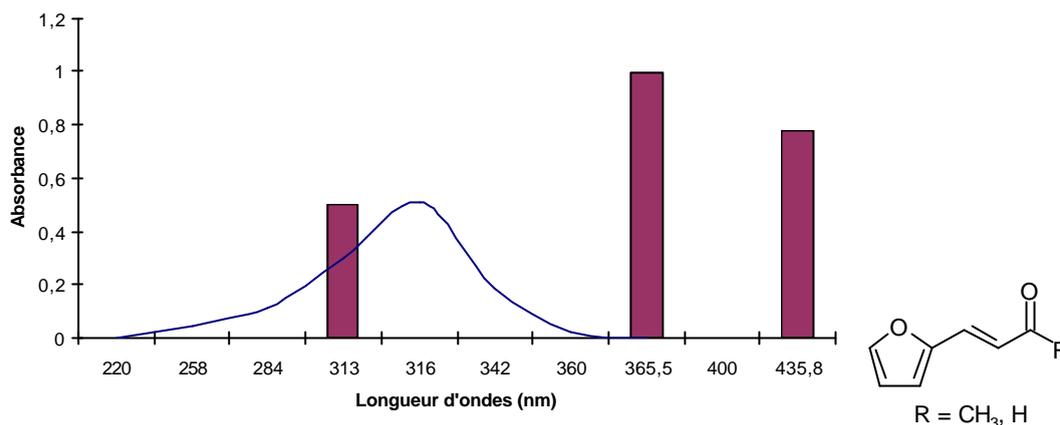


Figure 34 : Spectre d'absorption des dérivés furfurylidènes acétone et les raies d'émission de la lampe à Hg.

C.2.3.1. Bibliographie

D'Auria et *al.* [18] ont étudié leur comportement photochimique dans l'acétonitrile en présence de benzophénone comme photosensibilisateur. L'irradiation du **FAcH** fournit seulement un dimère avec un rendement de 42%, et celle de **FAc** conduit à un mélange 50-50 de deux dimères. Selon eux, sans benzophénone, uniquement un phénomène d'isomérisation interviendrait.

Martynenko et *al.* [25] ont réalisé des irradiations de film d'oligomères portant la structure furfurylidène (Figure 35).

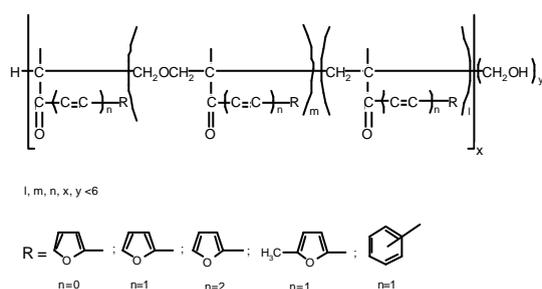


Figure 35 : Oligomères portant une structure furfurylidène.

Ils ont conclu par des analyses UV et FTIR que l'irradiation UV de ces oligomères entraîne une réticulation intermoléculaire due à la rupture de la double liaison et à la formation de cyclobutane. Leurs résultats suggèrent que ce mécanisme de photocycloaddition suit une cinétique d'ordre 2.

C.2.3.2. Expérimentations

1. Irradiations à l'état solide

Nous avons irradié ces composés sous forme solide en dispersion dans une pastille de KBr.

Les spectres FTIR (*Figure 36*) indiquent que la dimérisation a bien eu lieu. On constate toujours les mêmes changements (cf partie C.1).

Au bout d'une heure d'irradiation, on peut même remarquer le dédoublement de la bande d'absorption de la fonction carbonyle (1719 cm^{-1} et 1676 cm^{-1}) reflétant la présence à la fois du composé conjugué et celui non conjugué.

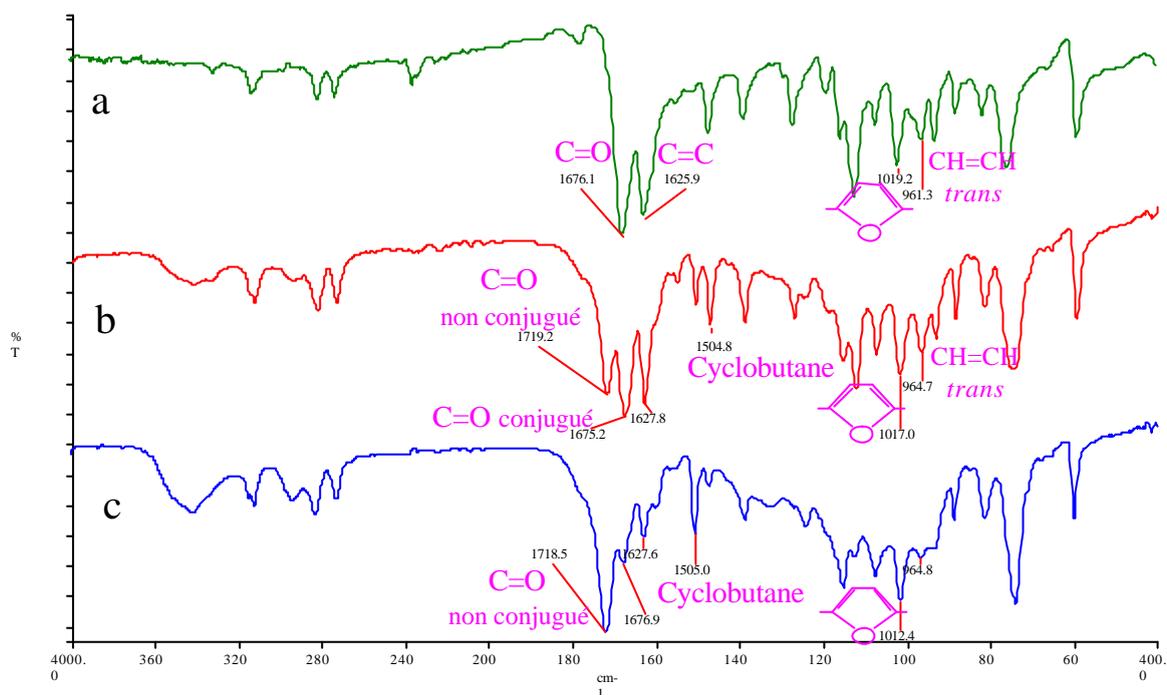


Figure 36: Spectre FTIR du FAcH au cours de l'irradiation sur pastille de KBr.

(a) : FAcH non irradié ; (b) : FAcH irradié 1h ; (c) : FAcH irradié 2h.

En suivant l'irradiation au cours du temps, nous observons aussi la présence d'un point isobestique (*Figure 37*).

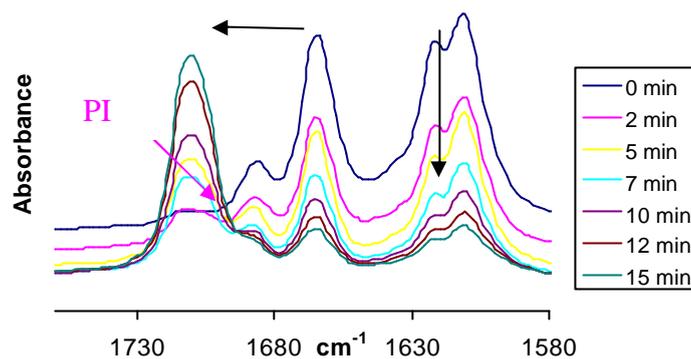


Figure 37 : Évolution des absorbances FTIR du FAc irradié sur pastille de KBr selon le temps d'irradiation.

Ainsi, nous avons pu déterminer le taux de conversion, comme l'illustre la figure suivante (Figure 38).

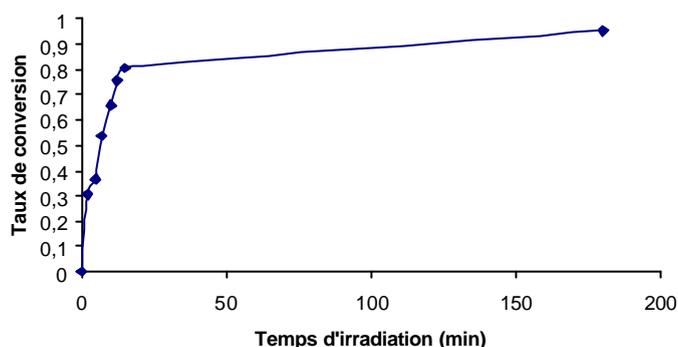


Figure 38 : Taux de conversion de la photodimérisation de FAc sur pastille de KBr.

Le taux de conversion des dérivés furfurylidènes acétone est plus faible que celui des esters furanacryliques car cette irradiation est faite à l'état solide dans une pastille KBr où la mobilité est moins importante.

La réaction suit elle aussi une cinétique du 1^{er} ordre comme les autres photodimérisations.

2. Irradiations en solution dans un moule entre deux faces de NaCl

Nous avons irradié entre deux faces de NaCl des solutions de **FAc** et de **FAcH** dilués dans du dichloroéthane avec une concentration de 1,5 mol.l⁻¹.

Nous observons toujours les mêmes modifications (cf C.1).

Par ailleurs, nous constatons encore la présence d'un point isobestique (*Figure 39*).

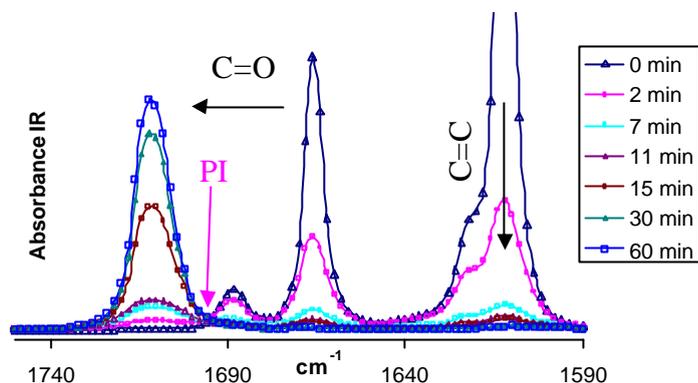


Figure 39 : Évolution des absorbances FTIR du FAc irradié en solution selon le temps d'irradiation.

On remarque que les modifications sont beaucoup plus rapides (*Figure 40*) que pour les autres composés. En effet, le spectre d'absorbance de ces dérivés furfurylidènes coïncident mieux avec une raie d'émission de la lampe de Hg.

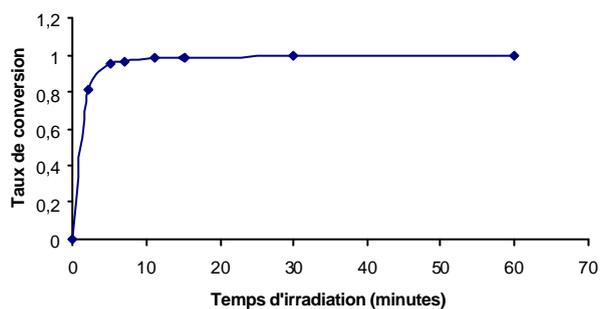


Figure 40 : Taux de conversion de la photodimérisation du FAc en solution concentrée.

Cette photodimérisation suit elle aussi une cinétique de 1^{er} ordre (*Figure 41*).

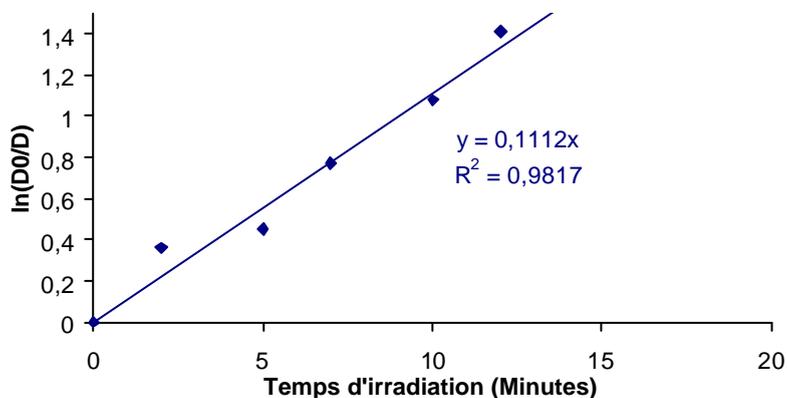


Figure 41 : Cinétique de la photodimérisation du FAc en solution concentrée.

L'analyse UV montre aussi que l'on a une photodimérisation. On constate la diminution de l'intensité relative du pic à 316 nm et l'apparition du pic à 231 nm mais de manière très faible (*Figure 42*).

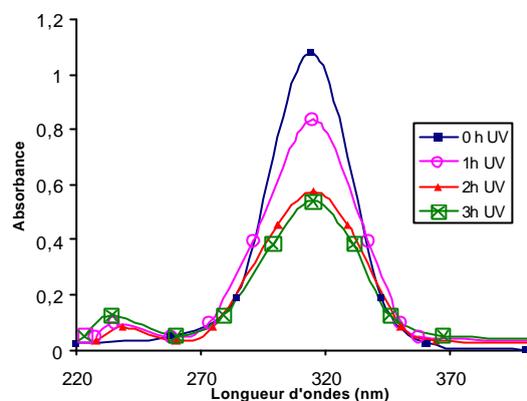


Figure 42 : Évolution de l'absorbance UV du FAc irradié au cours du temps d'insolation.

On a pu calculer les coefficients d'extinction molaire apparents, i.e. basés sur la concentration initiale en ester non irradié (*Tableau 3*).

Temps d'irradiation (heures)		0	1	2	3
FAc	$\epsilon^*(\lambda_1)$ l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	0	1900	1990	2300
	$\epsilon^*(\lambda_2)$ l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	23500	19800	14400	11080
FAcH	$\epsilon^*(\lambda_1)$ l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	0	2150	2300	
	$\epsilon^*(\lambda_2)$ l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	25700	23700	19600	16400

Tableau 3 : Évolution de ϵ^* du FAc et du FAcH au cours de l'irradiation.

On constate que les coefficients $\epsilon^*(\lambda_1)$ augmentent et $\epsilon^*(\lambda_2)$ diminuent au cours du temps pour les deux composés. En effet, cela correspond respectivement à l'apparition de nouveaux noyaux furaniques non conjugués (λ_1) et à la rupture de la conjugaison (λ_2).

3. Irradiations en solution dans des tubes RMN scellés

Nous avons aussi suivi l'irradiation en solution concentrée, $c=2$ mol.l⁻¹, par RMN en insolant des tubes scellés.

Sur la figure suivante (*Figure 43*), on constate la présence de nouveaux pics.

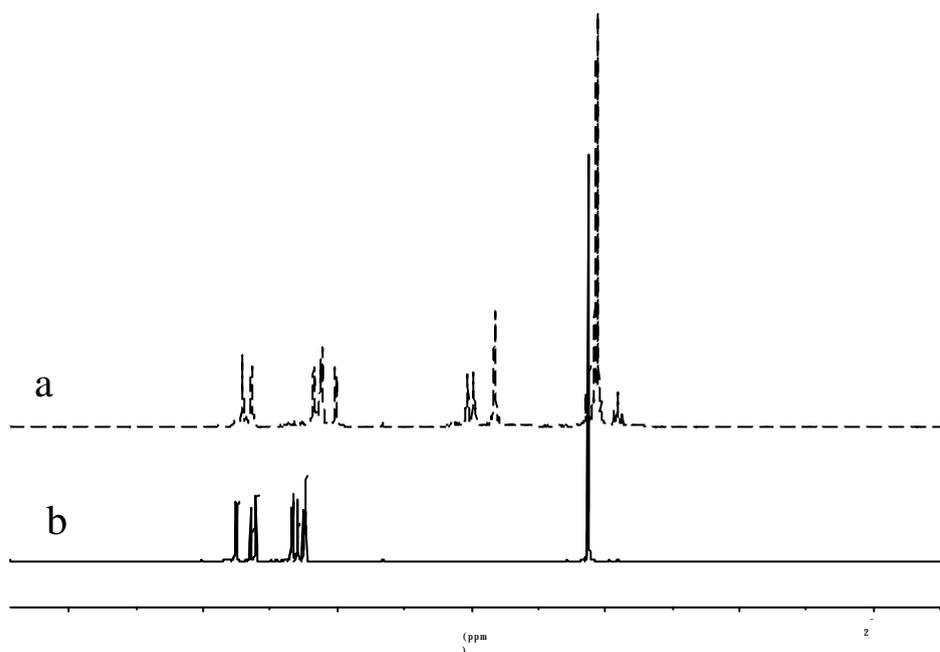


Figure 43 : Spectre RMN du ^1H du FAc avant et après irradiation dans CD_2Cl_2 .
 (a) : FAc irradié 12h ; (b) : FAc non irradié.

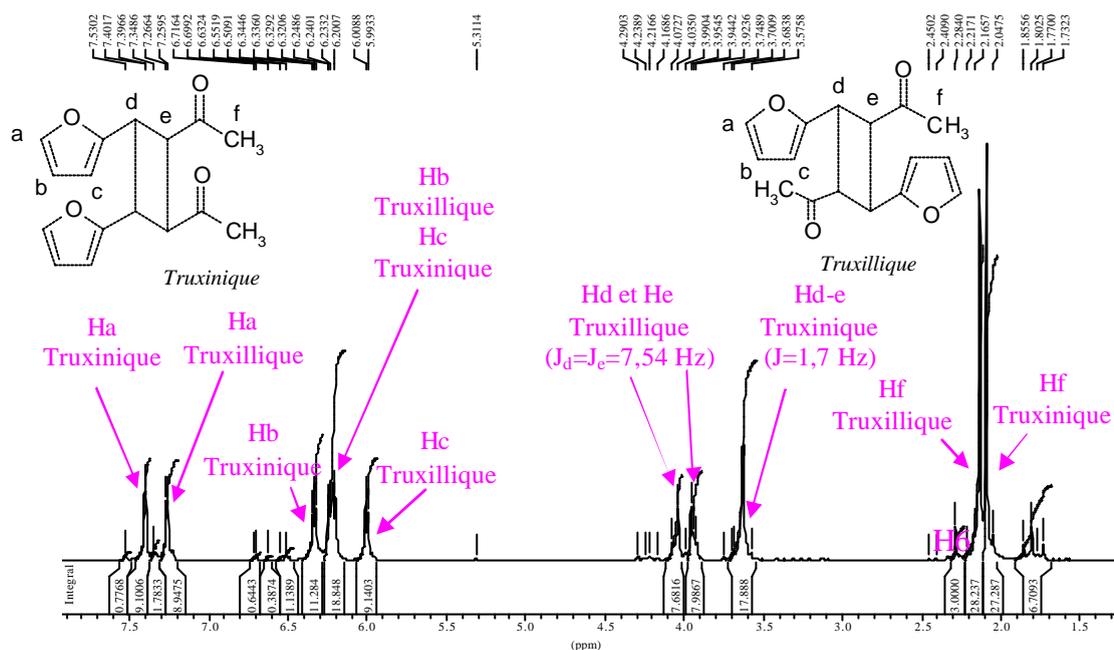
Les caractéristiques des dimères obtenus sont :

	Truxinique			Truxillique				
	δ (ppm)	i	J (Hz)	δ (ppm)	i	J (Hz)		
	Ha	7,53	9	1,3	Ha	7,27	9	1,7
	Hb	6,34	11	1,7	Hb	6,24	11	1,7
	Hc	6,24	9	3,8	Hc	6	9	3,8
	Hd-e	3,64	18	1,7	Hd	4,08	8	7,54
					He	3,96	9	7,54
	Hf	2,10	28		Hf	2,14	28	

Tableau 4 : Attributions RMN des dimères obtenus lors de la photodimérisation de FAc.

Les attributions des pics truxilliques et truxiniques ont été faites par les calculs des valeurs de couplage [18]. En effet, pour le système truxillique la valeur de couplage J du cyclobutane est égale à 7 Hz, et la valeur pour le système truxinique est de 10 Hz. On constate que la photodimérisation donne un mélange 50-50 des deux dimères.

Grâce aux valeurs des intégrales des nouveaux pics, on peut déterminer le taux de dimérisation.


 Figure 44 : Spectre RMN du ^1H du FAC après 12 h d'irradiation dans CD_2Cl_2 .

On a :

$$a = \text{Taux de dimérisation} = \frac{\text{nbre de molécules ayant dimérisé}}{\text{nbre de molécules initiales}} = \frac{D}{I}$$

$$\text{avec } D = 2 * \frac{(H_f^{\text{truxillique}} + H_f^{\text{truxinique}})}{6} \quad \text{et} \quad I = D + \frac{H_6}{3}$$

$$\text{d'où } a = \frac{(H_f^{\text{truxillique}} + H_f^{\text{truxinique}})}{(H_f^{\text{truxillique}} + H_f^{\text{truxinique}}) + H_6}$$

Ainsi, en suivant la photodimérisation au cours du temps, on trouve l'évolution suivante (Figure 45).

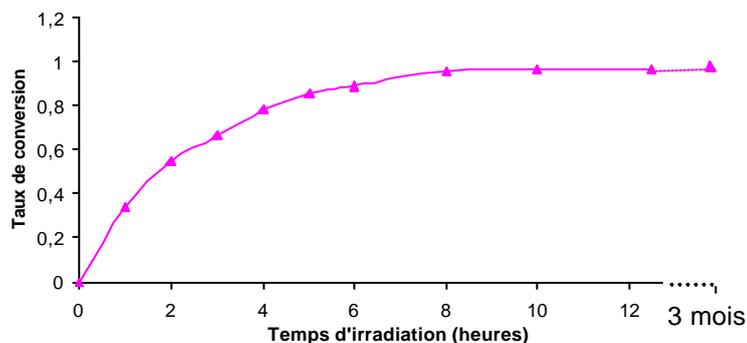


Figure 45 : Taux de conversion de la photodimérisation du FAC en solution concentrée.

On constate que la photodimérisation est moins rapide qu'entre deux faces NaCl. En effet, lors des insulations sur faces NaCl, l'irradiation se fait sur un film très fin (~ 0,05 mm).

A partir de ce taux de dimérisation, on a déterminé que la réaction suivait aussi une cinétique d'ordre 1 (Figure 46).

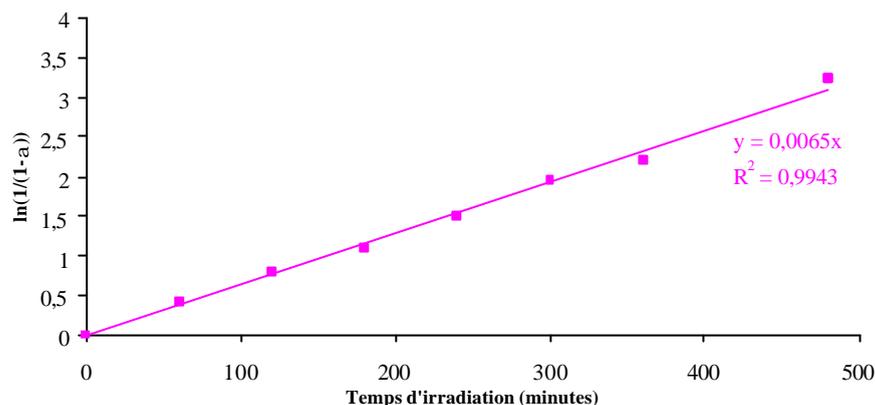


Figure 46 : Cinétique de la photodimérisation du FAc en solution concentrée.

Le FAc est beaucoup plus réactif que ses homologues esters car son spectre d'absorbance coïncide presque parfaitement avec une raie d'émission de la lampe à mercure.

4. Conclusion

Le comportement photochimique des dérivés furfurylidènes est similaire à celui des autres dérivés furaniques :

- (i) photodimérisation en milieu concentré, avec une cinétique du 1^{er} ordre,
- (ii) isomérisation *cis-trans* en solution diluée.

Par contre, ils sont beaucoup plus réactifs. Cette cyclodimérisation est favorisée par le fait que d'une part, leur longueur d'onde d'absorption est supérieure et qu'elle coïncide avec une raie d'émission de la lampe à mercure. D'autre part, ces composés présentent une meilleure cristallisation que leurs homologues esters (EFA et MFA), ce qui leur permet d'avoir une disposition intermoléculaire plus régulière et donc d'être plus favorable à une réaction de couplage.

C.3. LES COMPOSES DIOLEFINES

Le comportement photochimique des dioléfines à l'état cristallin est basé aussi sur des principes de topochemie énoncés par Schmidt et Cohen [26], comme pour l'acide cinnamique. Selon la disposition des molécules les unes par rapport aux autres (distance et parallélisme des doubles liaisons), l'insolation de dioléfines peut donner des polymères de hauts poids moléculaires avec un rendement important (cristaux type α), ou des oligomères avec un rendement faible (cristaux type β) [27, 28].

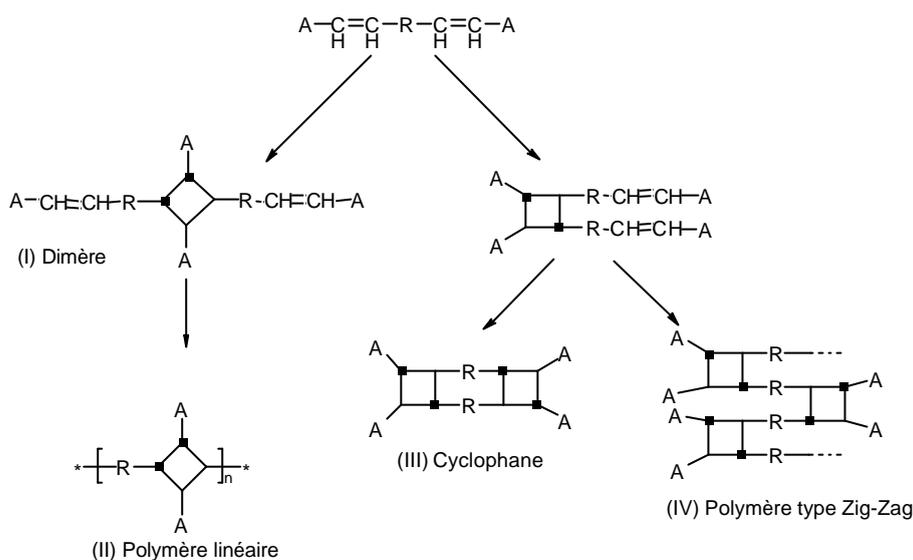


Figure 47 : Structures des produits résultant de l'irradiation de dioléfines symétriques.

La photopolymérisation des dioléfines conjugués consiste en une formation successive de motifs cyclobutane entre un dioléfine excité et un dioléfine à l'état de base.

L'acide *p*-phénylène diacrylique (Figure 48), comme ses esters, polymérisent à l'état cristallin [29, 30].

Le diméthyl ester de l'acide *p*-phénylène diacrylique représente l'ester le plus photoréactif. Sous une irradiation à 360 nm, il fournit uniquement des oligomères, qui sous une irradiation à 310 nm donnent un polymère linéaire. En effet, comme la conjugaison est détruite par la formation du cyclobutane, les oligomères absorbent à des longueurs d'ondes inférieures.

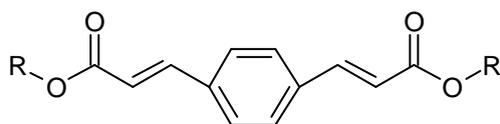


Figure 48 : Esters de l'acide *p*-phénylène diacrylique.

C.3.1. Le diester d'éthyle furanacrylique (DEFA)

Le **DEFA** absorbe à 246 nm et à 364 nm.

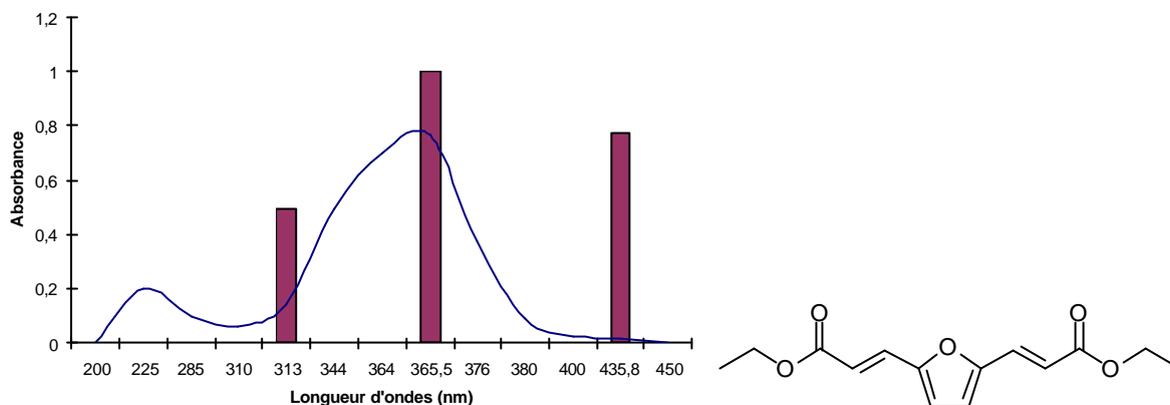


Figure 49 : Spectre d'absorbance du DEFA et raies d'émission de la lampe à mercure.

Nous avons irradié ce produit sous forme solide en dispersion dans une pastille de KBr. Sur le spectre FTIR suivant (Figure 50), on observe les mêmes changements subits par les composés monvinyliènes (cf partie C.1).

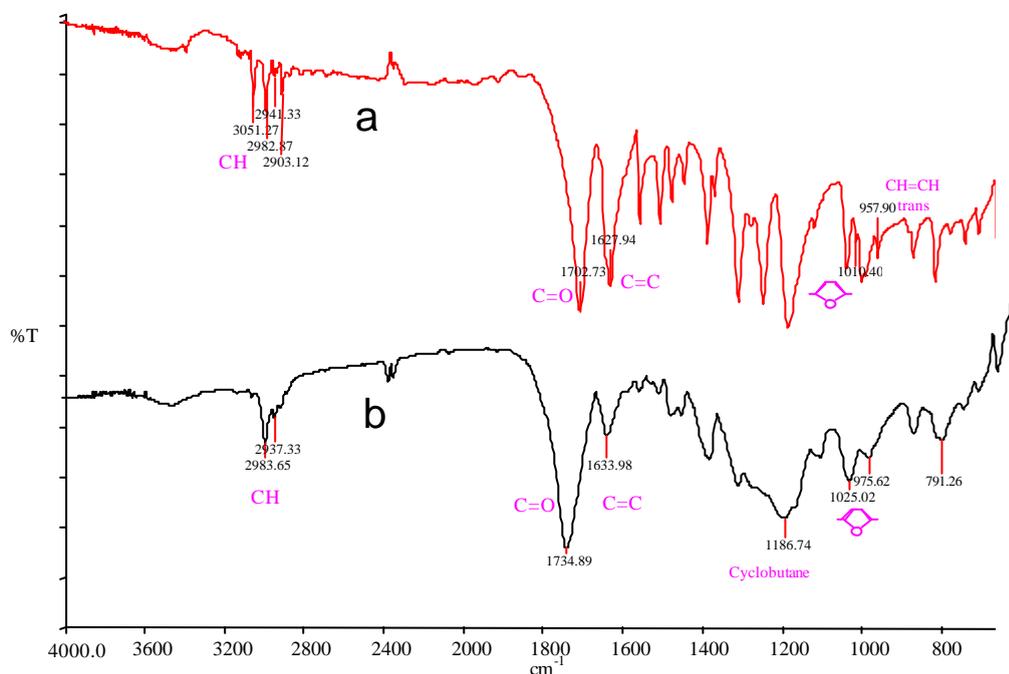


Figure 50: Spectre FTIR du DEFA irradié (6h) sur pastille de KBr.

(a) : DEFA non irradié ; (b) : DEFA irradié 6h.

Au bout de 6h d'irradiation, on trouve un taux de dimérisation égal à 82%.

C.3.2. Le diester furfurylique de l'acide furanacrylique (DFFA)

Le **DFFA** absorbe à 245 nm et 357 nm.

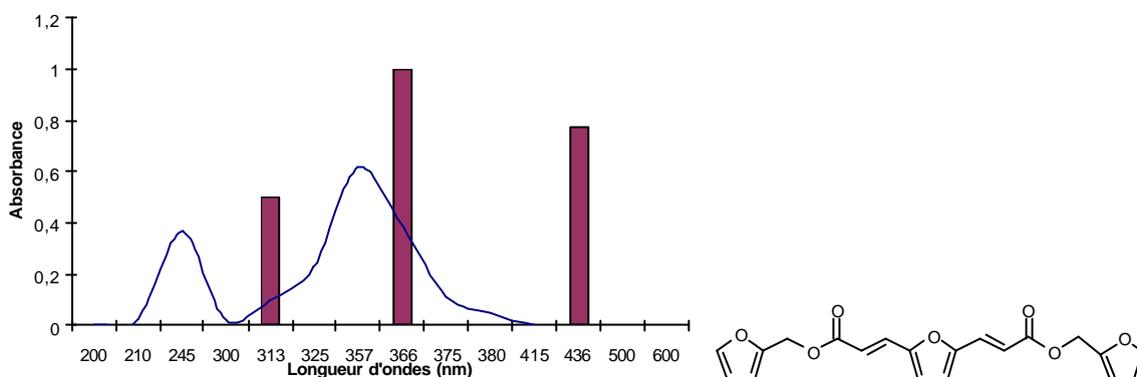


Figure 51 : Spectre d'absorption du DFFA et raies d'émission de la lampe à mercure.

Nous avons effectué une irradiation du **DFFA** sous forme solide en dispersion dans une pastille de KBr.

On constate les mêmes changements sur le spectre FTIR (Figure 52) que pour **DEFA**.

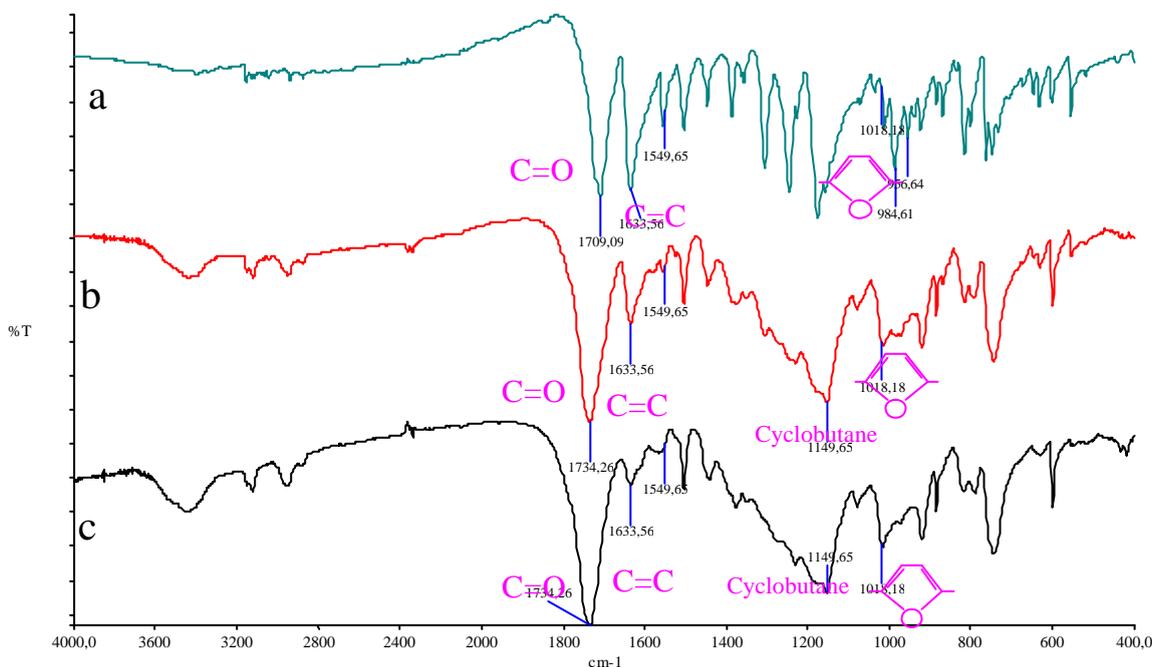


Figure 52: Spectre FTIR du DFFA irradié au cours du temps d'irradiation sur pastille de KBr.

(a) : DFFA non irradié ; (b) : DFFA irradié 1h30 ; (c) : DFFA irradié 5h30.

On constate toujours les mêmes modifications (cf Partie C.1).

L'analyse FTIR nous a permis de déterminer le taux de dimérisation du **DFFA** en fonction du temps (Figure 53).

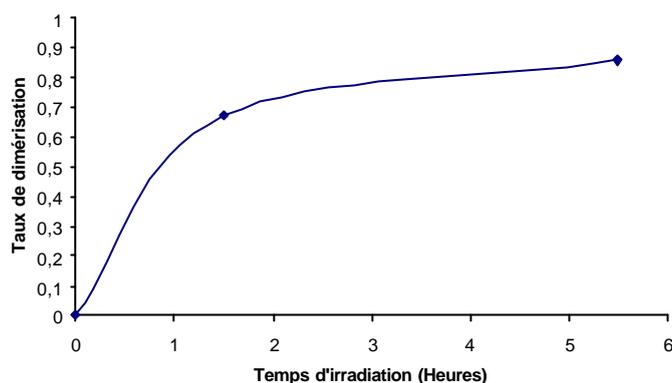


Figure 53 : Taux de dimérisation du DFFA en fonction du temps d'irradiation (pastille KBr).

Au bout de 5h30, on a un taux de dimérisation égal à 85%. Il est identique à celui de **DEFA**.

C.3.3. La difurfurylidène acétone (F_2Ac)

Le F_2Ac absorbe à 247 nm et 360 nm.

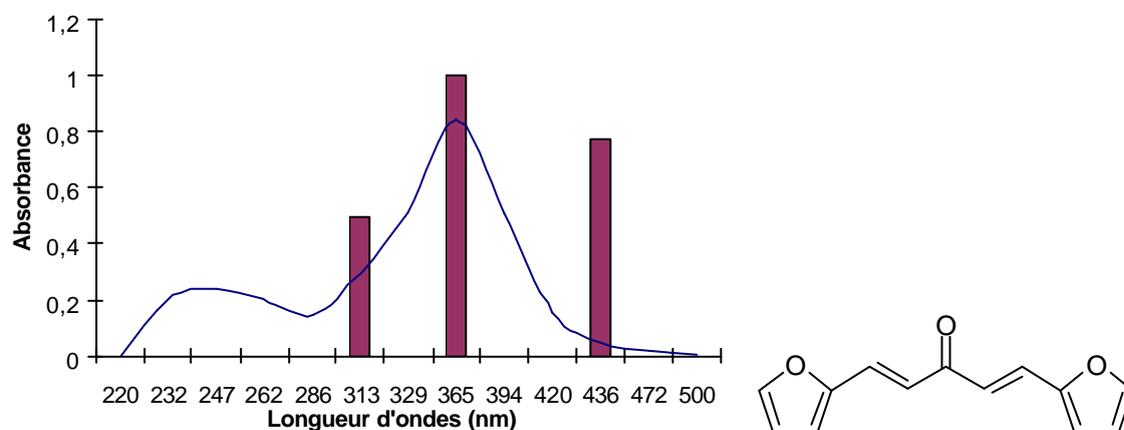


Figure 54 : Spectre d'absorption du F_2Ac et raies d'émission de la lampe à mercure.

Nous avons effectué l'insolation du F_2Ac sous forme solide en dispersion dans une pastille de KBr.

Après insolation, nous obtenons un produit blanc, le F_2Ac étant jaune initialement.

Le F_2Ac subit les mêmes modifications que les autres composés dioléfines.

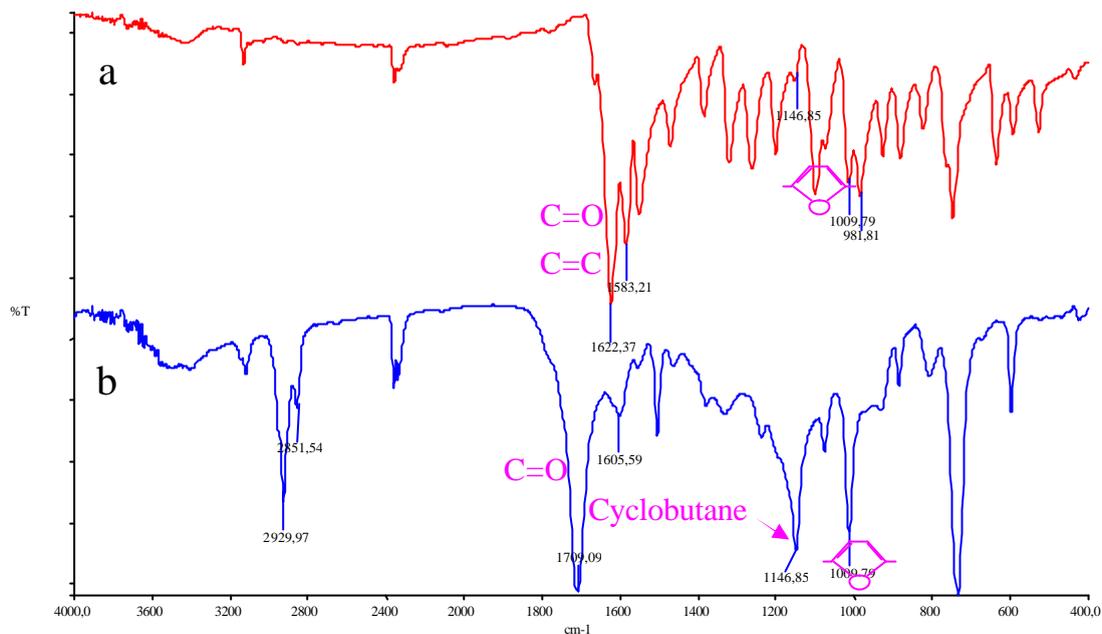


Figure 55: Spectre FTIR du F_2Ac avant et après 2h d'irradiation sur pastille de KBr.

(a) : F_2Ac non irradié ; (b) : F_2Ac irradié 2h.

Sur le spectre FTIR précédent (Figure 55), on constate la cycloaddition a bien eu lieu (cf Partie C.1).

De plus, on peut noter que le pic correspondant à la liaison carbonyle apparaît à 1709 cm^{-1} , il semble donc que les deux doubles liaisons aient réagi. En effet, si une seule avait subi un couplage, la fonction carbonyle aurait une fréquence similaire à celle présente dans le composé simple F_2Ac , à 1660 cm^{-1} .

Cette irradiation UV conduit donc soit à un oligomère ou soit à un cyclophane dérivé de F_2Ac (Figure 56).

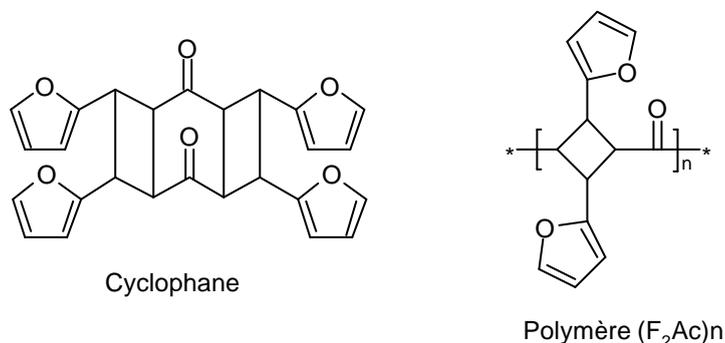


Figure 56 : Produits de l'irradiation de F_2Ac .

D. CONCLUSION

Cette étude photochimique nous a permis de vérifier que ces composés modèles suivent un comportement photochimique classique, similaire à celui de l'acide cinnamique. Ils subissent une dimérisation $[\pi 2+\pi 2]$ en milieu concentré et une isomérisation *cis-trans* en milieu dilué.

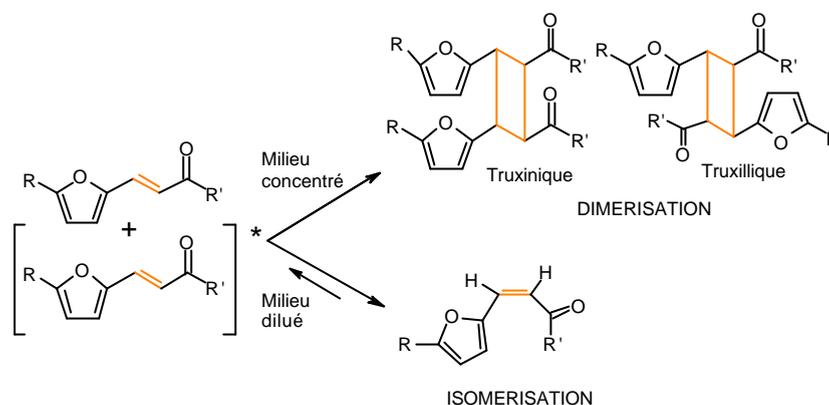


Figure 57 : Comportement photochimique des composés modèles.

La réaction de dimérisation suit une cinétique du 1^{er} ordre pour tous les dérivés furaniques monovinylènes ou bivinylènes.

Les dérivés furfurylidène acétone sont quant à eux plus réactifs à cause de la coïncidence de leur longueur d'onde d'absorption maximale avec les raies d'émission de la lampe à mercure et de leur meilleure cristallisation.

Quant au **HMFAE**, il représente l'ester le plus photosensible. Sa photodimérisation se réalise plus facilement grâce à sa structure plane. Elle est plus rapide et elle a lieu aussi dans des milieux dilués.

En conclusion, tous ces composés furaniques semblent être aptes à servir de chromophores pour la formation de photopolymères pour les plaques offset.

Nous avons choisi le **HMFAE** comme chromophore à insérer dans la matrice finale. En effet, il présente une bonne réactivité vis-à-vis des radiations UV et son insertion peut se faire aisément par transestérification.

E. REFERENCES

1. H. Hiraoka et R. Srinivasan, *Vapor-Phase Photochemistry of Furfural*. The Journal of Chemical Physics, 1968. **48**(5): p. 2185-2189.
2. R. Srinivasan, *Photosensitized Decarbonylation of Furans*. Journal American Society, 1967. **89**: p. 1758.
3. W. A. Rendall, M. Torres et O. P. Strausz, *Generation and Trapping of Cyclopropene-3-carboxaldehyde and 2,3-Butanediene in Liquid Furan Photolysis*. Journal Org. Chem., 1985. **50**(17): p. 3034-3038.
4. N. Galego et A. Gandini, *Photopolymerization of 2-furaldehyde*. Journal of Polymer Science: Chemical Edition, 1977. **15**: p. 1027-1028.
5. A. Gandini, J.M. Parsons et R.A. Back, *The Photochemistry of 2-furaldehyde vapour. II. Photodecomposition : direct photolysis at 253.7 nm and 313 nm and Hg(³P₁)-sensitized decomposition*. Canadian Journal of Chemistry, 1976. **54**(19): p. 3095-3101.
6. M. Lahav et G.M.J. Schmidt, *Topochemistry. Part XVIII. The solid state photochemistry of some heterocyclic analogues of trans-cinnamic acid*. Journal Chemical Society, 1967. **B**: p. 239-243.
7. U. Ghosh et T. N. Misra, *Spectroscopic studies of photochemical reactions in organic solids: photopolymerization and photodimerization of trans **b**-2 furyl acrylic acid*. Journal Polym. Sci. Polym. Chem, 1988. **26**: p. 1681-1686.
8. G. Karminsky-Zamola et K. Jakopëié, *Photochemical Isomerizations of Furylacrylic Acids*. Croatica Chemica Acta, 1974. **46**(1): p. 71-78.
9. G. Karminsky-Zamola, L. Fiser-Jakic et K. Jakopëié, *Photochemistry of Furans. Photochemical transformations of Some Substituted 2-phenyl-3-furylacrylic Acids*. Tetrahedron, 1982. **38**(9): p. 1329-1335.
10. A. Viallet et A. Gandini, *Synthesis and photodimerization of 2,5-furandiacrylic acid*. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1990. **54**: p. 129-130.
11. H. Müller et O. Nuyken, *Studies on New Non-Shrinking, Thermally Stable Araldite-type Photopolymers with Pendent Arylacryloyl-groups. Part I :Photoreaction of Some Aryl Acrylic-acid Methyl Esters in Solution*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1991. **190**: p. 33-52.
12. V. Baret, A. Gandini et E. Rousset, *Photodimerization of heteroarylene-vinylenes*. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1997. **103**: p. 169-175.
13. M. Tsuda, *Poly(vinyl 2-Furylacrylate), a new photosensitive polymer*. Journal of Polymer Science Part A, 1969. **7**: p. 259-264.
14. S. Waig-Fang, *Conception et Elaboration de Polymères Furaniques et Thiophéniques en vue de leur application sur Plaques Offset*. 2000, INPG: Grenoble.
15. S. Waig-Fang, H.J. Timpe et A. Gandini, *Photocrosslinkable polymers bearing pendant conjugated heterocyclic chromophores*. Polymer, 2002. **43**: p. 3505-3510.
16. A. Reiser, *Photoreactive Polymer Science and Technology of Resists*, ed. John Wiley and Sons. 1989, New-York. 24.
17. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Compounds*, ed. Chapman and Hall. 1975, London.
18. M. D'Auria, G. Piancatelli et A. Vantaggi, *Photochemical Dimerization of Methyl-2-Furyl and 2-Thionylacrylate and Related Compounds in Solution*. J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1990. **1**: p. 2999-3002.
19. P.L. Egerton, E.M. Hyde et J. Trigg, *Photocycloaddition in Liquid Ethyl Cinnamate and in Ethyl Cinnamate Glasses*. Journal American Chemical Society, 1981. **103**: p. 3859-3863.
20. P.L. Egerton, J. Trigg, E.M. Hyde et A. Reiser, *Photocycloaddition at Excimer Sites in a Solid Polyester of p-Phenylenediacrylic Acid*. Macromolecules, 1981. **14**: p. 100-104.

21. C. Boknam, L. Seung Woo, K. Seung Bin, L. Byeongdu et R. Moonhor, *Photoreaction and Molecular Reorientation in Films of Novel Photosensitive Polyesters Containing n-Alkyl Side Groups and 1,4-Phenylenediacryloyl Units in the Backbone*. Langmuir, 2003. **19**(15): p. 6039-6049.
22. H. Mauser, *Experimentelle Methoden der Physik und Chemie, Band I: Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag, Editor. 1974: Dusseldorf.
23. T. Kunz, C. Hahn, A. Baidl, O. Nuyken, T. Lippert, F. Gassmann et a. Wokaun, *Damped Oscillations in UV-Vis Spectra of Pentazadiene Monomers and Polymers after Laser Photolysis*. J. Phys. Chem. A, 1999. **103**: p. 4855-4860.
24. J.W. Van Reijendam, G.J. Heeres et M.J. Janseen, *Polyenyl-substituted Furans and Thiophenes. A study of the electronic Spectra - I*. Tetrahedron, 1969. **26**: p. 1291-1301.
25. A.P. Martynenko et V.A. Vinoslavskii, *The Light-induced Structure Formation Processes in the Products of the Condensation of Formaldehyde and Aryl Ketones*. Russian Journal of Physical Chemistry, 1980. **54**(4): p. 865-869.
26. M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt et F.I. Sonntag, *Topochemistry. Part II. The Photochemistry of trans cinnamic acids*. Journal Chemical Society, Abstract, 1964: p. 2000-2013.
27. M. Hasegawa, *Photodimerization and Photopolymerization of Diolefin Crystals*. Advances In Physical Organic Chemistry, 1995. **30**: p. 117-171.
28. M. Hasegawa, *Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology*, BSc Norman S. Allen, PhD, DSc, Editor. 1989, Elsevier.
29. M. Ghosh, T.K. Mandal, S. Chakrabarti et T.N. Misra, *Spectroscopic Study of Solid-State Photoreaction in Organic Crystals: Photopolymerisation of the Dimethyl Ester of p-Phenylenediacrylic Acid*. Journal of Raman Spectroscopy, 1998. **29**: p. 807-811.
30. M. Onciu, C. I. Chiriac et E. Rusu, *Photochemical Behavior of p-Phenylenediacrylic Acid, its Derivatives and Polymers Containing p-Phenylenediacryloyl Units*. Roumanian Chemical Quarterly Reviews, 1999. **7** (1): p. 13-23.

CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE DES POLYESTERS

A. INTRODUCTION

Le but de notre projet est de synthétiser un photopolymère contenant une partie chromophore qui réagit aux radiations UV et une partie aliphatique qui apporte les propriétés filmogènes.

Il nous a semblé intéressant d'utiliser le composé furanique **HMFAE** comme chromophore. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, ce composé présente de bonnes propriétés photochimiques. De plus, grâce à ses groupements terminaux de nature différente (ester et hydroxyle), **HMFAE** pourra s'insérer facilement dans une matrice polyester par transestérification.

Concernant la partie aliphatique, nous avons choisi le composé **EHH**, l'éthyle-6-hydroxyhexanoate, à cause de sa chaîne aliphatique et de ses mêmes groupements terminaux (ester et hydroxyle).

Nous avons donc réalisé une copolymérisation par transestérification entre le composé furanique **HMFAE** et le composé aliphatique **EHH**.

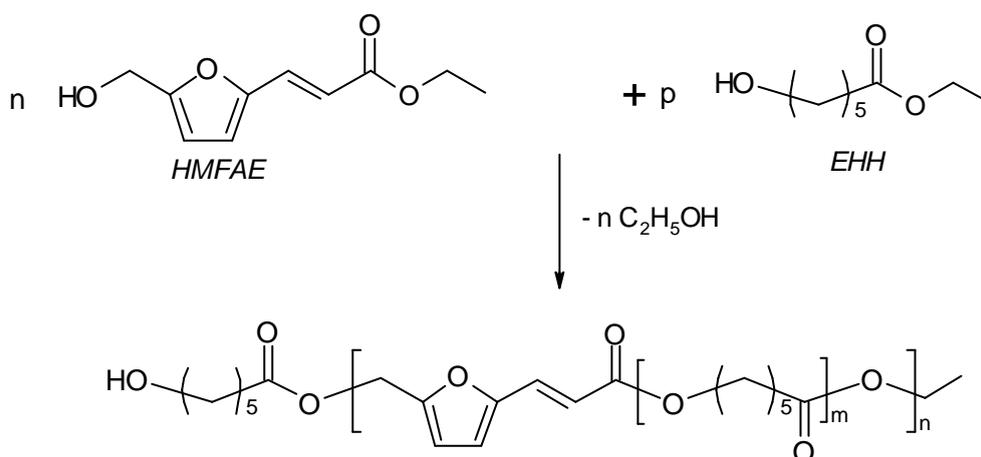


Figure 1 : Copolymérisation entre **HMFAE** et **EHH**.

Nous allons en premier lieu faire un rappel bibliographique sur la polyestérification. Puis, nous nous intéresserons à la polycondensation de chacun des monomères séparés, et nous finirons par l'étude de leur copolymérisation.

B. BIBLIOGRAPHIE

Les polyesters linéaires correspondent à des polymères contenant la fonction ester dans le squelette de la macromolécule (Figure 2).

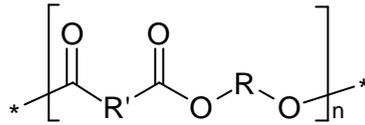


Figure 2 : Structure polyester.

Ils proviennent d'une réaction de polycondensation linéaire.

B.1. ASPECTS GÉNÉRAUX DE LA POLYCONDENSATION LINÉAIRE

Il s'agit d'une polymérisation à pas successifs entre deux monomères bifonctionnels.

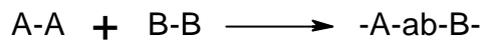


Figure 3 : Polycondensation linéaire.

Lors d'une polycondensation linéaire, le \overline{DPn} dépend du degré d'avancement de la réaction.

Pour un mélange stoechiométrique, on a la relation $\overline{DPn} = \frac{1}{1-p}$ avec p le degré d'avancement,

et pour un mélange non stoechiométrique, on a $\overline{DPn} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$ avec $r = \frac{N_{A-A}^0}{N_{B-B}^0} < 1$ coefficient

de déséquilibre stoechiométrique.

Ainsi, pour atteindre des \overline{DPn} importants, il est nécessaire d'avoir un degré d'avancement élevé, ce qui implique de travailler en stoechiométrie et en absence d'impuretés réactives monofonctionnelles.

Un autre aspect important de la polycondensation linéaire est que le polymère formé dans des conditions correctes a un indice de polymolécularité I_p proche de 2. En effet,

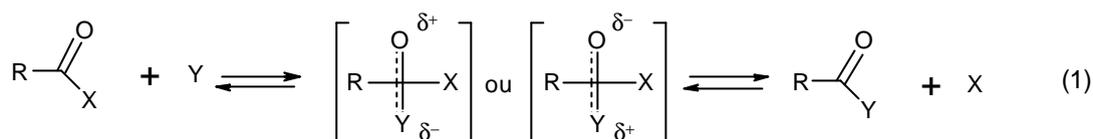
$$I_p = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$$

$$\overline{Mw} = \frac{1+p}{1-p} * m \Rightarrow I_p = 1+p \rightarrow 2 \text{ (cas idéal)}$$

$$\overline{Mn} = \frac{1}{1-p} * m$$

B.2. LA POLYESTERIFICATION

L'estérification est basée sur une réaction de substitution du carbone, appartenant au groupement carbonyle, par une attaque nucléophile de Y [1] (Figure 4).



X = -OH, -OR', -OCOR'', -Cl

Y = R'OH, R'O⁻, R'CO₂⁻

Figure 4 : Réaction d'estérification.

La structure chimique de X et Y influe sur les constantes d'équilibre et sur le taux de formation de l'ester.

En effet, la structure de X intervient sur les effets de résonance associés avec la fonction carbonyle. Une augmentation de la résonance (Figure 5) entraîne une augmentation de la stabilité du composé carbonyle avec X. Ainsi, le composé initial sera plus stable et moins réactif à l'attaque de Y. On aura donc un taux de conversion plus faible.

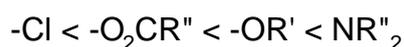


Figure 5 : Effet de résonance.

D'autre part, la réactivité est basée sur la force nucléophile de Y. Par exemple, avec X=Cl et Y=ROH, la réaction (1) est quasi-totale car le produit de formation (HCl) est facile à éliminer.

Les polyesters peuvent être préparés de différentes façons selon la structure de X et Y. Les réactions de polyestérifications sont ainsi divisées en plusieurs types.

B.2.1. La polyestérification directe

La majorité des polyesters sont synthétisés par cette voie (Figure 6). Il s'agit d'une réaction entre un diacide et un diol (2) ou de la condensation d'un acide hydroxyle (monomère de type AB) (3).

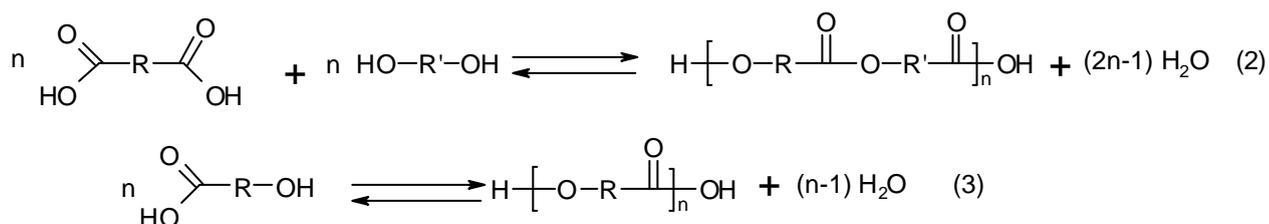


Figure 6 : Polyestérification directe.

Ces réactions ont lieu à haute température (180° - 230°C) avec ou sans catalyseur [2]. En présence de catalyseur, une faible quantité est utilisée, typiquement entre 0,1 et 0,5 % en poids. Les principaux catalyseurs utilisés sont des acides forts de Bronsted (H₂SO₄, TsOH), des oxydes ou des sels de métaux lourds et des composés organométalliques dérivant du titane, de l'étain ou du plomb.

Le degré de polymérisation de ces réactions dépend pour beaucoup de l'efficacité à éliminer l'eau. Pour des faibles de degré de polymérisation, une simple distillation suffit, par contre pour des masses plus élevées, il faut utiliser une distillation sous pression réduite en fin de réaction ou procéder à un entraînement azéotropique de l'eau par un liquide tel que le chlorobenzène ou le xylène.

La réaction (2) est préférée pour les diols aliphatiques primaires ou secondaires, car les diols aromatiques ou tertiaires ne sont pas très réactifs à cause de leur manque de nucléophilie et des réactions secondaires compétitives peuvent alors ont lieu.

B.2.2. La polyestérification par échange ou polytransestérification

Cette polymérisation est basée sur un échange entre un groupement ester et un groupement alcool (*Figure 7*).

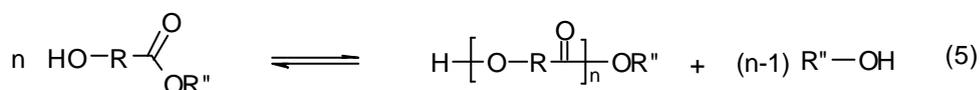
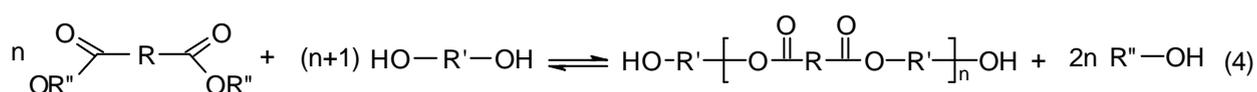


Figure 7 : Polytransestérification.

En absence de catalyseurs, cette polymérisation est très lente, même à haute température.

Les catalyseurs les plus efficaces sont les acétates de zinc, de manganèse, de calcium, de plomb, de cobalt et des oxydes tels que Sb₂O₃ et GeO₂ et Ti(OBu)₄.

Comme pour la polyestérification directe, le $\overline{\text{DP}}_n$ dépend de l'équilibre et donc de l'efficacité de l'élimination de R'OH.

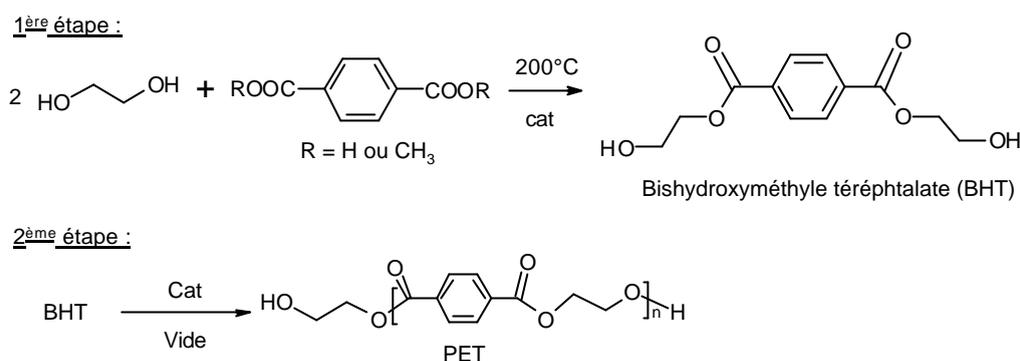


Figure 9 : Synthèse du PET.

B.2.3. Autres types de polyestérification

Certains polyesters peuvent provenir d'autres réactions de polycondensation, notamment :

- (i) entre un diol et un dichlorure d'acyle (*Figure 10*). Cette dernière condensation correspond à une réaction sans équilibre, elle peut avoir lieu sans catalyseur et à basse température et en présence d'un capteur de HCl (triéthylamine, pyridine). Elle est utilisée dans les systèmes où l'un des réactifs est sensible à la température.

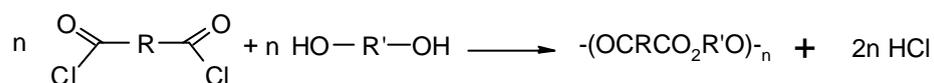


Figure 10 : Condensation entre un diol et un dichlorure d'acyle.

- (ii) entre un diester et un diacide carboxylique (acidolyse) (*Figure 11*). Son utilisation est limitée, l'élimination de l'acide formé étant souvent difficile.

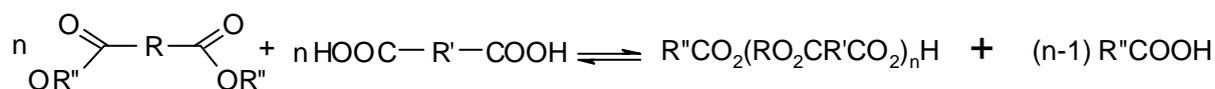


Figure 11 : Acidolyse.

- (iii) entre deux esters (estérololyse) (*Figure 12*). Elle n'est pas utilisée industriellement.

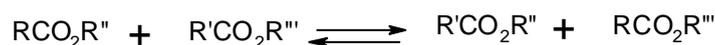


Figure 12 : Estérololyse.

C. LE POLYESTER ALIPHATIQUE

L'homopolymérisation (Figure 13) du composé aliphatique **EHH**, l'éthyle-6-hydroxyhexanoate, conduit à la formation de la polycaprolactone.

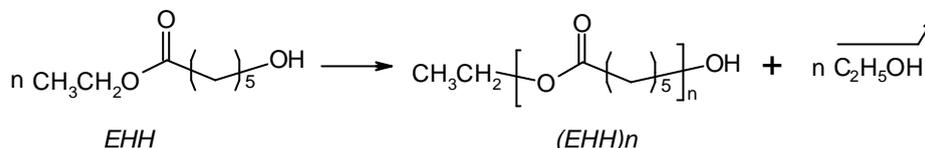


Figure 13 : Homopolymérisation de **EHH**.

Cette synthèse correspond à la réaction (5) de polytransestérification.

C.1. LA POLYCAPROLACTONE

La polycaprolactone provient plus classiquement de la polyaddition anionique par ouverture du cycle de la caprolactone correspondante.

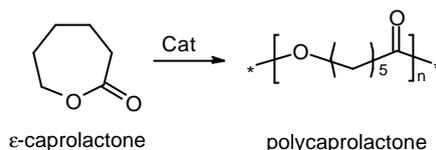


Figure 14 : Formation de la polycaprolactone.

Il s'agit d'un polyester linéaire semicristallin, biodégradable, biocompatible et soluble dans de nombreux solvants organiques.

Beaucoup d'études sont faites sur l'insertion de la polycaprolactone dans des matrices polymères afin d'augmenter leurs propriétés mécaniques [3, 4].

C.2. SYNTHÈSE DE **(EHH)n**

Comme nous l'avons vu **(EHH)n** provient de la polymérisation de **EHH**.

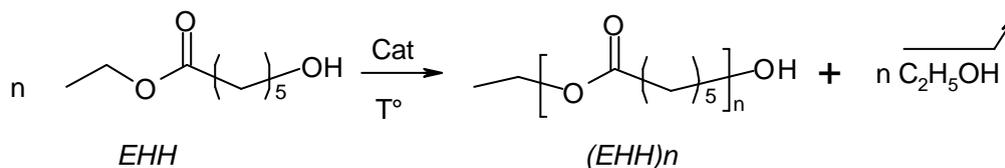


Figure 15 : Homopolymérisation de **EHH**.

C.2.1. Matières premières

C.2.1.1. Le catalyseur

Nous avons utilisé deux types de catalyseurs : le carbonate de potassium K_2CO_3 et un carbène hétérocyclique (*Figure 16*). Ce dernier constitue un nouveau type de catalyseurs utilisé lors des transestérifications.

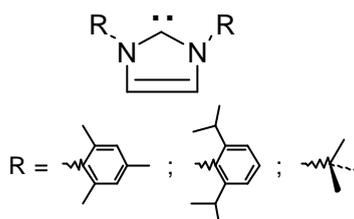


Figure 16 : Structure chimique du catalyseur carbène (NHC).

Ces catalyseurs se sont montrés très efficaces pour des réactions de polyestérifications avec des alcools primaires, mais ne sont pas adaptés aux alcools tertiaires [5, 6].

Cependant, l'isolation de ces produits est difficile car ils sont très sensibles à l'humidité de l'air et ils ont tendance à dimériser. Pour éviter cela, il est possible de générer ces catalyseurs *in situ* à partir de leurs précurseurs [7] (*Figure 17*).

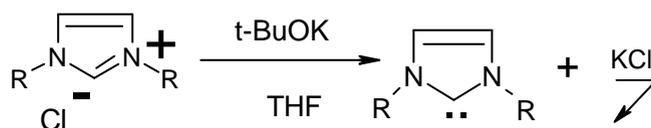


Figure 17 : Génération de NHC.

Nous avons utilisé le 1,3-Bis(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène (*Figure 18*) comme catalyseur.

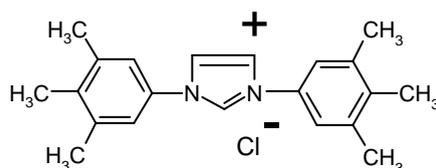


Figure 18 : Structure chimique du 1,3-Bis(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène (TMPIY).

Sa génération se fait *in situ* dans le ballon où doit avoir lieu la polymérisation [5].

C.2.1.2. Le monomère

Nous utilisons le produit commercial l'éthyle-6-hydroxyhexanoate fourni par Sigma-Aldrich. Il s'agit d'un liquide incolore.

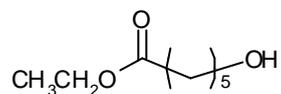


Figure 19 : Structure chimique EHH.

Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant (*Tableau 1*).

Caractéristiques IR entre faces NaCl		Caractéristiques RMN ¹ H dans chloroforme-d			
				δ (ppm)	i
OH	3402 cm ⁻¹	H ₁	triplet	1,2	3
CH ₂ , CH ₃	2866-2979 cm ⁻¹	H ₂	quadruplet	4,09	2
C=O	1735 cm ⁻¹	H ₃	triplet	2,26	2
Solubilité		H ₄₋₆	multiplet	1,58	4
Hexane	2 phases	H ₅	multiplet	1,35	2
Acétone	Soluble	H ₇	multiplet	3,59	2
Dichlorométhane	Soluble	H ₈	singulet	2,88	1
Éther	Soluble				
Alcool	Soluble				
Tétrahydrofurane	Soluble				
Eau	Insoluble				

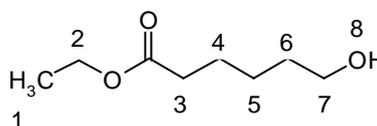


Tableau 1 : Caractéristiques EHH.

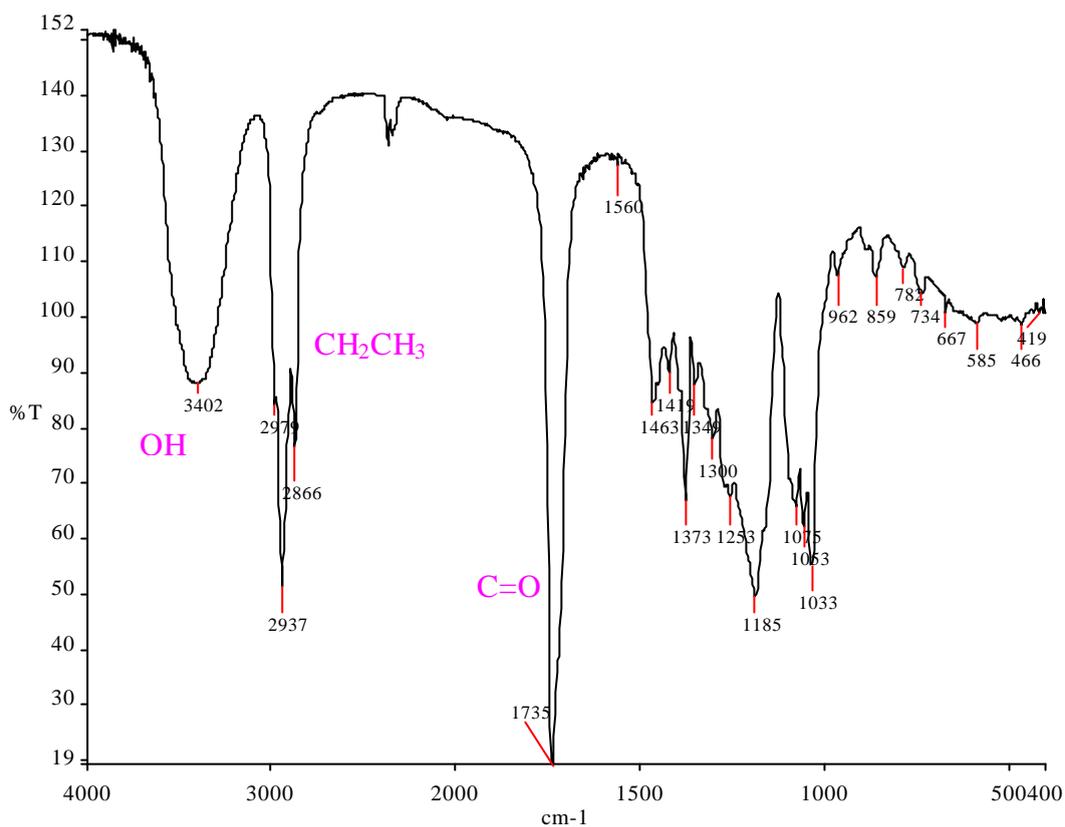


Figure 20 : Spectre FTIR de EHH (faces de NaCl).

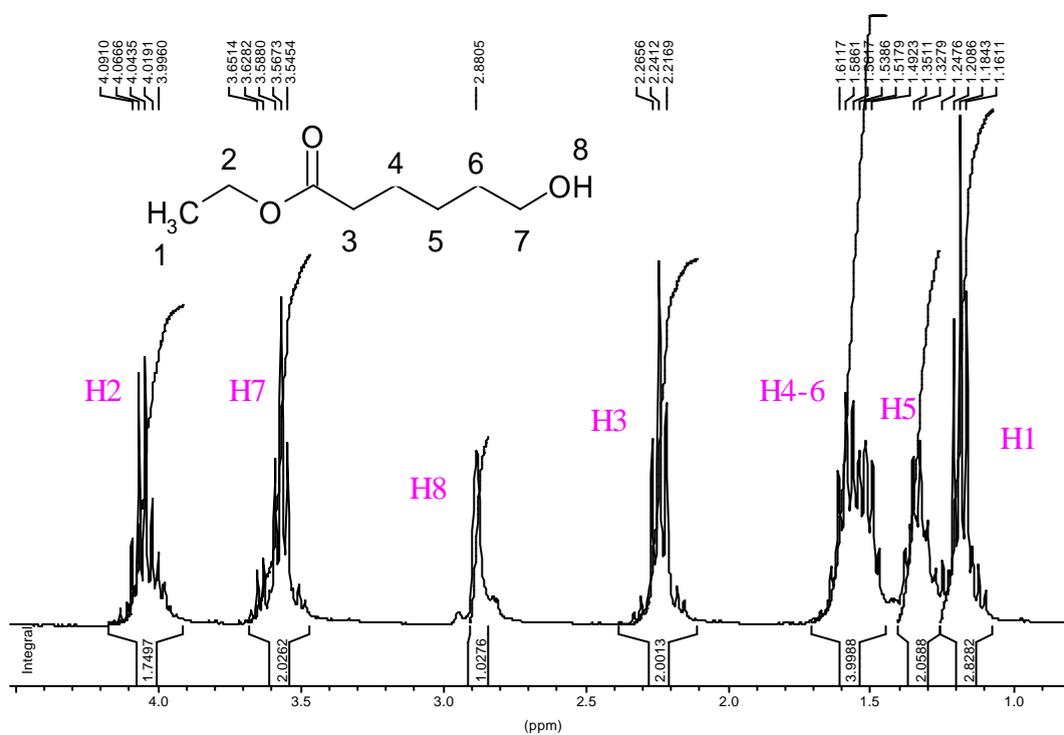


Figure 21 : Spectre RMN ¹H de EHH dans le chloroforme-d.

C.2.2. Mode opératoire

Le mode opératoire diffère selon le catalyseur utilisé.

C.2.2.1. Catalyseur K_2CO_3

3,4 g (10 eq.) de **EHH** sont introduits avec 0,4 g (1,5 eq.) de K_2CO_3 dans un ballon relié à une pompe à vide primaire. Le mélange, sous agitation, est chauffé graduellement jusqu'à 90°C.

Au cours du temps, la solution devient de plus en plus visqueuse et blanche.

Au bout de 30 h, la réaction est arrêtée. Le mélange est dissous dans du THF puis reprécipité dans du méthanol froid.

Le précipité blanc obtenu est alors séché sous vide dans un four Büchi à 50°C pendant plusieurs heures jusqu'à obtention d'un poids constant.

C.2.2.2. Catalyseur carbène hétérocyclique (NHC)

Comme nous l'avons vu ci-dessus, sa génération se fait *in situ* dans le ballon où a lieu la polymérisation.

0,02 g (1 eq.) du sel correspondant à **TMPIY** sont mélangés avec 0,0056 g de tBuOK (0,8 eq.) dans un ballon sec. On ajoute du THF, séché au préalable sur du sodium pour éviter toute présence d'eau. La solution est laissée sous agitation sous vide poussé à température ambiante. L'excès de 20% de sel est utilisé afin d'assurer une consommation totale du tBuOK.

Au bout d'une heure, on ajoute le monomère aliphatique **EHH**. Le mélange est maintenu sous vide à une température de 60°C.

Au cours du temps, la solution devient de plus en plus visqueuse et jaune.

Au bout de 15h, la réaction est arrêtée. Le mélange est dissous dans du THF puis reprécipité dans du méthanol froid.

Le précipité blanc obtenu est alors séché sous vide dans un four Büchi à 50°C pendant plusieurs heures jusqu'à obtention d'un poids constant.

C.2.3. Résultats

Les 2 polymères obtenus se présentent sous la même forme d'un solide blanc. Les caractéristiques obtenues sont identiques et elles sont référencées dans le tableau suivant (Tableau 2).

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂			
CH ₂	2948 - 2865 cm ⁻¹	δ (ppm) i			
C=O	1726 cm ⁻¹	H ₁	triplet	1,25	3
Analyse Thermique		H ₂ -H ₇	triplet	4,06	66
T _g = -51°C		H ₃	triplet	2,32	66
T _f = 71,5°C		H ₄ -H ₆	massif	1,69	140
Solubilité		H ₅ -H ₈	massif	1,43	69
Hexane	2 phases	H ₇	triplet	3,58	2
Acétone	Soluble				
Dichlorométhane	Soluble				
Éther	Insoluble				
Alcool	Insoluble				
Tétrahydrofurane	Soluble				

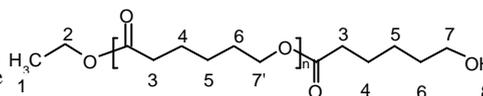


Tableau 2 : Caractéristiques des polymères (EHH)_n.

C.2.3.1. Analyse FTIR

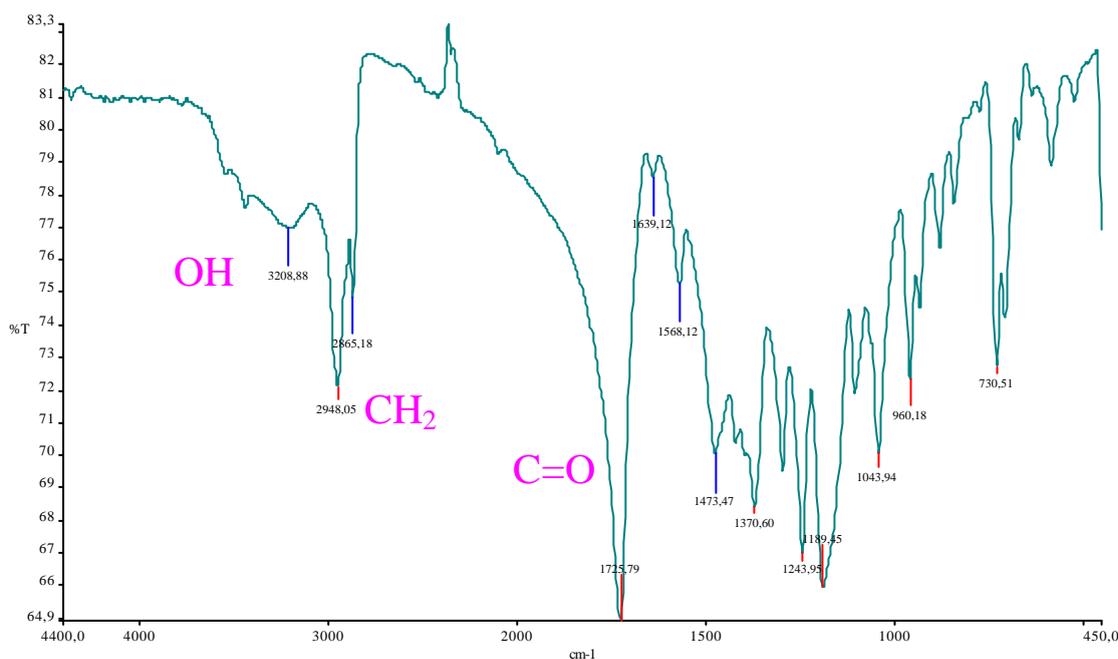


Figure 22 : Spectre FTIR de (EHH)_n au bout de 24h de réaction (pastille KBr).

Sur le spectre FTIR (*Figure 22*), on peut remarquer le déplacement du pic caractéristique de la fonction carbonyle vers des fréquences plus faibles ($n_{C=O(EHH)} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ et $n_{C=O(EHH)_n} = 1726 \text{ cm}^{-1}$).

On constate aussi la forte diminution de l'intensité relative du pic correspondant à la fonction hydroxyle vers 3400 cm^{-1} et la disparition du pic caractérisant la fonction $-CH_3$ du monomère à 2979 cm^{-1} .

Ceci prouve que la transestérification a bien eu lieu.

C.2.3.2. Analyse thermique

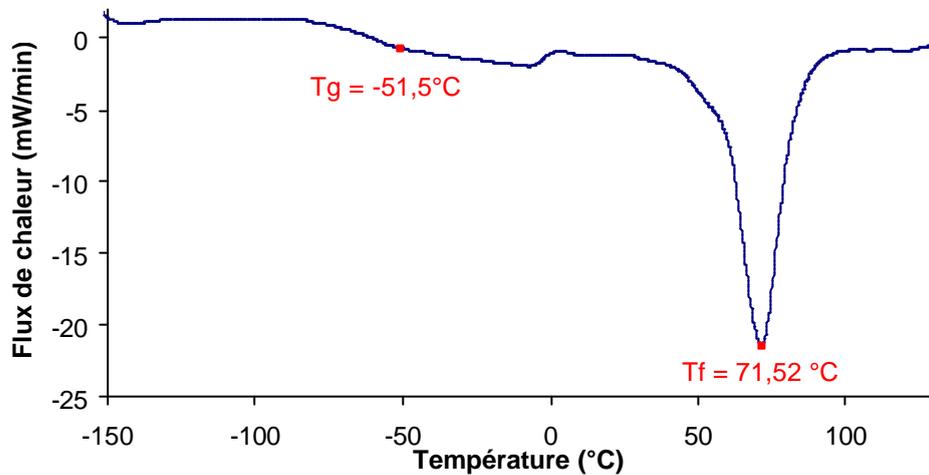
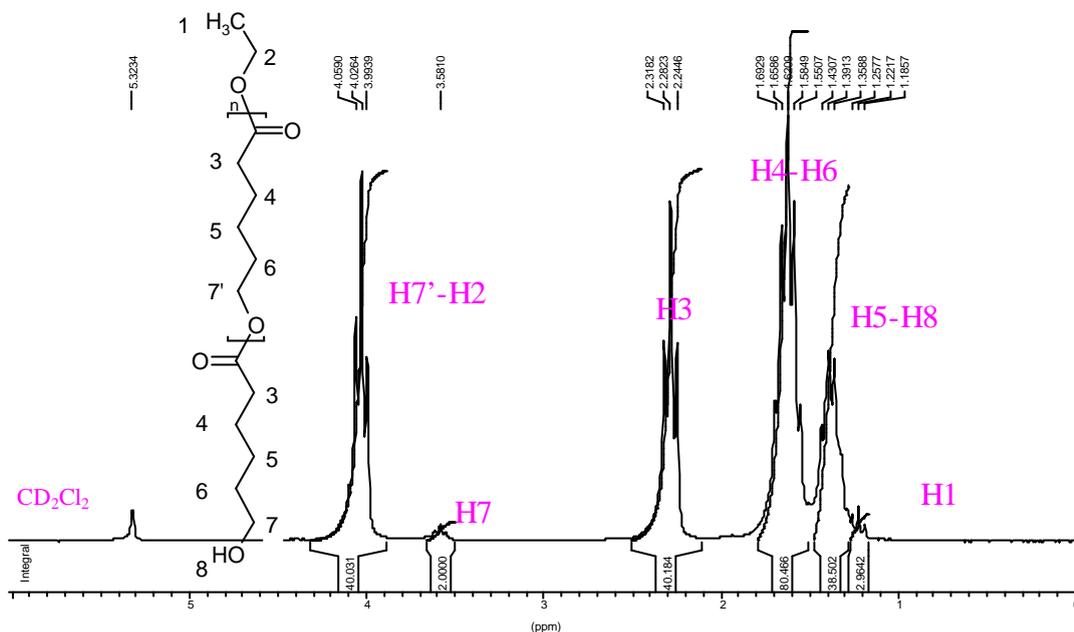


Figure 23 : Thermogramme de (EHH)_n.

L'analyse du thermogramme montre que le polymère (EHH)_n obtenu est semi-cristallin. Il présente à la fois une transition vitreuse ($T_g = -51,5^\circ\text{C}$) et un pic de fusion ($T_f = 71,5^\circ\text{C}$). La température de transition vitreuse est assez faible à cause des groupements CH_2 qui ont un caractère flexibilisant.

Par ailleurs, avec ce thermogramme, nous pouvons obtenir la valeur de l'enthalpie de fusion de (EHH)_n en calculant l'aire du pic de fusion. En rapportant cette valeur à l'enthalpie de fusion du polymère aliphatique 100% cristallin ($\Delta H_f = 139 \text{ J.g}^{-1}$, [8]), nous obtenons un taux de cristallinité de notre polymère (EHH)_n de 82%.

Nous obtenons donc un polymère hautement cristallin.

C.2.3.3. Analyse RMN ^1H

 Figure 24 : Spectre RMN ^1H de (EHH) $_n$ au bout de 24h de réaction dans CD_2Cl_2 .

La calibration des intégrations se fait par rapport au proton H_7 .

À partir des analyses RMN, nous avons pu déterminer le $\overline{\text{DPn}}$ des polymères grâce à la relation suivante :

$$\overline{\text{DPn}} = \frac{(i\text{H}_3 - 2)}{2} + 1 \quad \text{avec } i\text{H}_3 = \text{valeur de l'intégration du proton 3.}$$

Au cours du temps, on constate ainsi une augmentation de $\overline{\text{DPn}}$, comme le montre le tableau suivant (Tableau 3) :

Temps de réaction (h)	$i\text{H}_3$	$\overline{\text{DPn}}$
0	2	1
6	18	9
18	36	18
24	40	20
32	62	31

 Tableau 3 : Variation de $\overline{\text{DPn}}$ au cours du temps pour la polymérisation avec K_2CO_3 .

En traçant \overline{DP}_n en fonction du temps, on obtient une droite (Figure 25), correspondant au comportement classique d'une polycondensation linéaire.

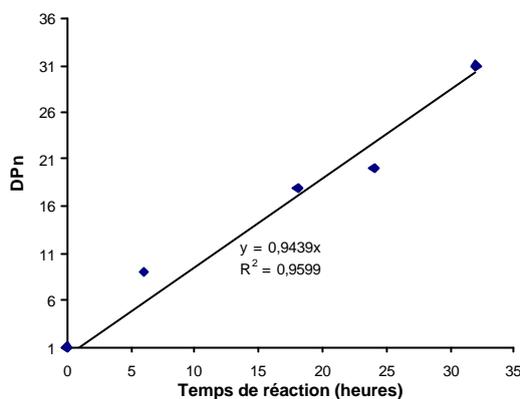


Figure 25 : Variation de \overline{DP}_n au cours du temps pour la polymérisation avec K_2CO_3 .

De plus, cette fonction linéaire de \overline{DP}_n en fonction du temps prouve que l'on a une cinétique d'ordre 2 pour cette polymérisation, comme le montre la figure suivante (Figure 26), avec p le degré d'avancement de la polycondensation.

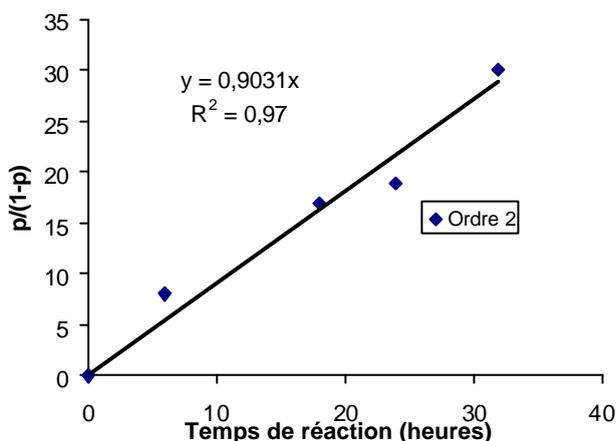


Figure 26 : Cinétique d'ordre 2 de la polymérisation en masse de EHH.

Les valeurs calculées en RMN coïncident avec celles déterminées en GPC.

Avec la GPC pour une réaction de 30 h, on a mesuré :

$$M_n \sim 2900 \text{ g.mol}^{-1},$$

$$M_w \sim 7300 \text{ g.mol}^{-1},$$

$$I_p \sim 2,5,$$

$$\overline{DP}_n \sim 25$$

La valeur de I_p montre que la polycondensation est linéaire, il n'y a pas de réactions secondaires de ramifications. Le polyester obtenu présente donc la structure régulière attendue.

Pour la polymérisation effectuée avec le catalyseur de type carbène **TMPIY**, la cinétique est plus rapide. Au bout de 15h, on obtient déjà un \overline{DPn} de 20.

C.3. CONCLUSION

Avec les deux catalyseurs, on obtient un oligomère aliphatique hautement cristallin.

On constate cependant que le catalyseur de type carbène NHC est plus efficace que K_2CO_3 . Les \overline{DPn} obtenus avec le catalyseur **TMPIY** sont plus élevés que ceux obtenus avec K_2CO_3 . Mais nous avons préféré continuer avec K_2CO_3 car son utilisation est plus facile, il n'est pas autant réactif à l'humidité de l'air, et son prix est moins élevé.

D. LE POLYESTER FURANIQUE

Comme nous avons pu le vérifier dans les chapitres précédents, les fonctions hydroxyle et ester du composé **HMFAE** sont réactives vis-à-vis de réactions de transestérification.

Il nous a donc semblé intéressant de synthétiser le polymère furanique provenant de l'homopolymérisation de **HMFAE**.

Avant d'exposer la synthèse du polymère furanique, nous nous sommes intéressés aux différents travaux effectués dans ce domaine.

D.1. BIBLIOGRAPHIE

Concernant les polyesters furaniques, peu d'études ont été effectuées.

Moore *et al.* [9] ont été les premiers à s'intéresser à ce type de polymères. Ils ont, notamment, étudié un grand nombre de polyesters dérivant des composés furaniques suivants (*Figure 27*) :

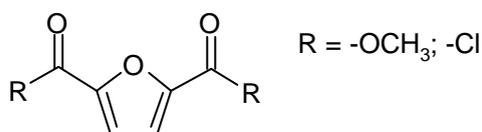


Figure 27 : Structure des monomères furaniques étudiés par Moore.

La polymérisation à l'état fondu du diester furanique avec un diol aliphatique (Figure 28) en présence de catalyseur donne un polymère blanc dont la viscosité intrinsèque diminue si la température de réaction augmente. Ceci est dû à la sensibilité du noyau furanique vis-à-vis de températures trop élevées.

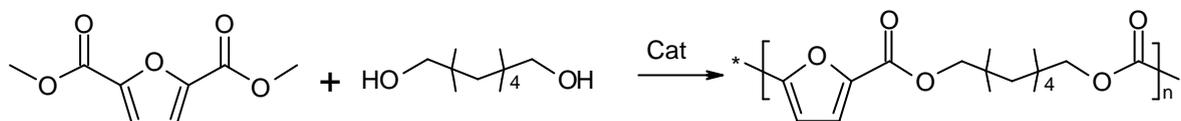


Figure 28 : Polycondensation du diester furanique avec un diol aliphatique.

Lors de la polymérisation avec un diol tétrahydrofuranique (Figure 29), ils obtiennent un polymère noir partiellement insoluble à cause de l'instabilité du tétrahydrofurane.

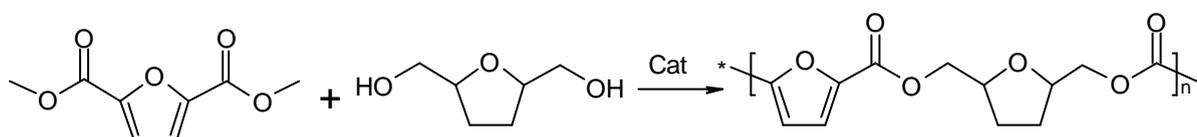


Figure 29 : Polycondensation du diester furanique avec un diol hétérocyclique.

Ils se sont aussi intéressés à la polycondensation en solution du dichlorure furanique avec le bisphénol [10] (Figure 30).

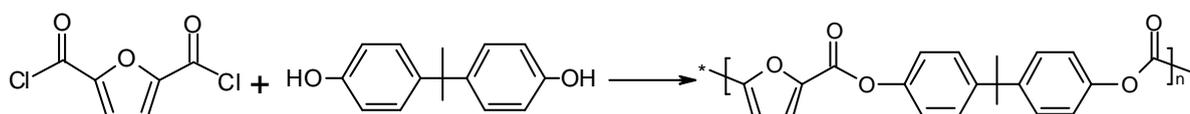


Figure 30 : Polycondensation du dichlorure furanique avec le bisphénol.

La polymérisation à 155°C en solution catalysée par le chlorure d'aluminium conduit à un polymère coloré de faible viscosité intrinsèque. Par contre, la même polycondensation non catalysée et à température ambiante donne un polymère blanc ayant une viscosité intrinsèque plus élevée.

Sa polymérisation interfaciale dans du benzène conduit au même type de polymère, mais avec un rendement cinq fois plus faible.

Concernant l'hydroxyester furanique (Figure 31), sa polycondensation à haute température (~240°C) et en présence de catalyseur (acétate de calcium et oxyde d'antimoine) conduit à un polymère brun avec un rendement faible (38%) [11].

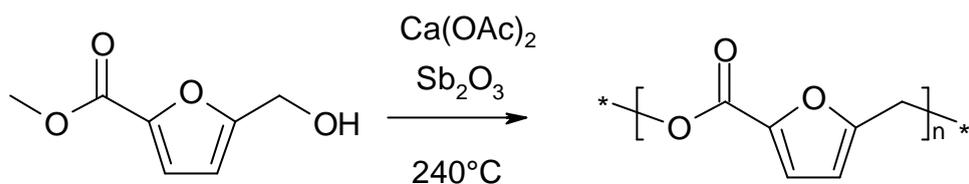


Figure 31 : Polycondensation de l'hydroxyester furanique.

L'analyse IR et RMN ont indiqué qu'une partie du monomère furanique s'est dégradée. En effet, à haute température, l'anneau furanique s'oxyde.

Ces différents polymères se dégradent tous à partir de 250°C, présentent de faibles transitions vitreuses et aucun pic de fusion.

Storbekc *et al.* [12], et plus récemment Okada [13], se sont aussi intéressés la polycondensation du dichlorure furanique. Ils ont réalisé une polymérisation avec des sucres du type dianhydrohexitols (Figure 32).

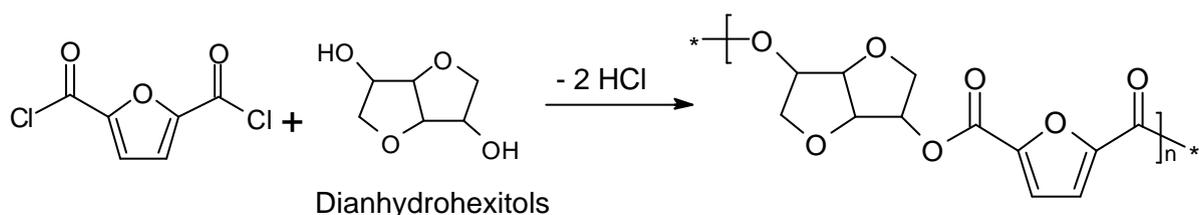


Figure 32 : Polycondensation avec des dianhydrohexitols.

Ils ont ainsi obtenu des matériaux biodégradables présentant de bonnes propriétés thermiques. Ils sont stables jusqu'à 300°C et ils ont une température de transition vitreuse élevée, ~ 190°C.

Hirai *et al.* [14] ont étudié aussi la polycondensation de dérivés furaniques. Ils se sont particulièrement intéressés à la synthèse de polyesters cycliques (Figure 33) et ont obtenu des \overline{DPn}_{\max} de 6.

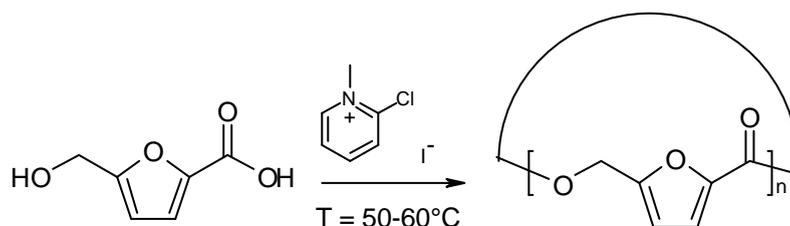


Figure 33 : Formation de polyesters furaniques cycliques.

Plus récemment, Khrouf *et al.* [15-17] ont étudié des nouveaux systèmes de synthèse de polyesters furaniques basés sur des réactions de transestérification (Figure 34).

Ils ont obtenu des structures linéaires avec des poids moléculaires importants (~ 10000) sans dégradation du noyau furanique.

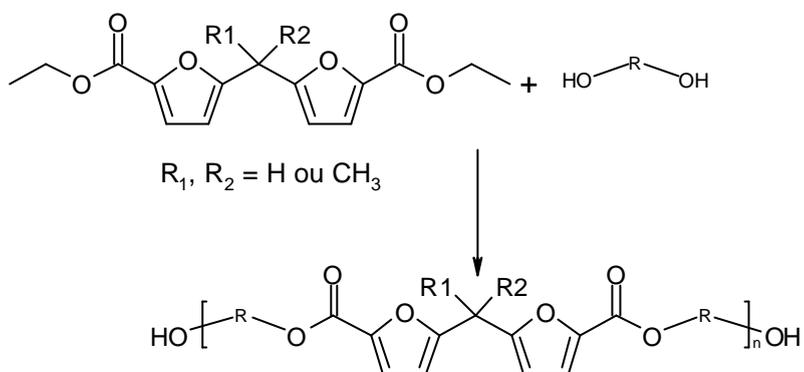
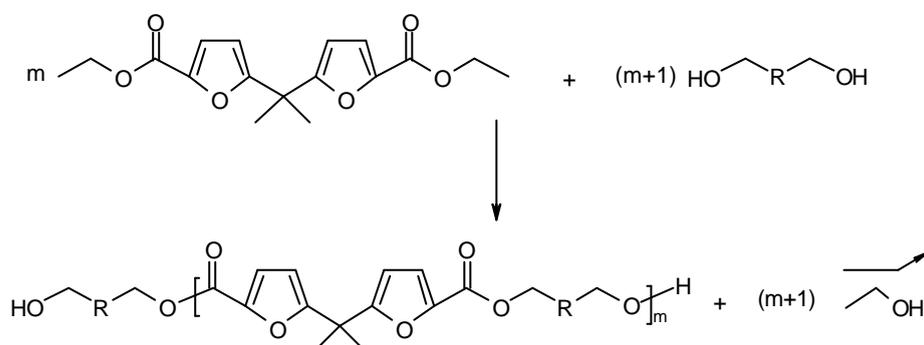


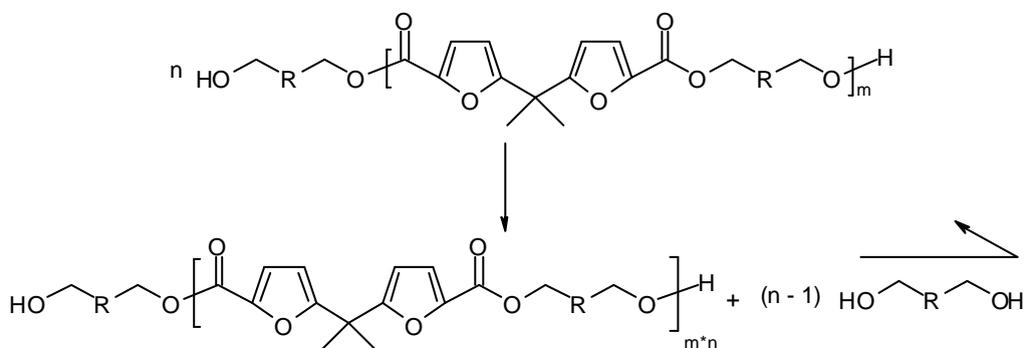
Figure 34 : Polytransestérification des dérivés furaniques étudiés par Khrouf.

Cette synthèse est similaire à celle utilisée pour le PET. Elle se déroule en deux phases :

- Phase de transestérification avec extraction de l'éthanol :



- Phase de polycondensation :



Les auteurs ont étudié les conditions optimales afin d'obtenir des polymères avec une structure régulière et des \overline{DPn} importants. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la première phase a lieu à 200°C avec le diol aliphatique en excès et en utilisant des catalyseurs tels que $Zn(AcO)_2$, $Pb(AcO)_2$ ou $Ti(OBu)_4$. La seconde phase doit se réaliser entre 200 et 240°C en utilisant les catalyseurs tels que SnC_2O_4 , Sb_2O_3 et $Ti(OBu)_4$ et sous vide poussé afin d'évacuer au mieux le diol.

Par ailleurs en étudiant les cinétiques de réactions de transestérifications modèles [17] (Figure 35), il est apparu que si le composé furanique est utilisé en excès en présence de $Ti(OBu)_4$, la réaction donne des taux de transesters assez faibles.

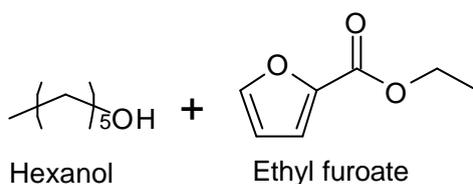


Figure 35 : Transestérifications modèles.

En effet, le catalyseur interagit avec le composé furanique. Un complexe induit par le caractère diénique du noyau furanique se forme (Figure 36).

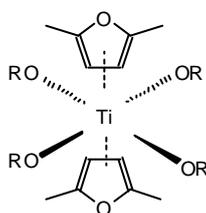


Figure 36 : Complexe entre le composé furanique et $Ti(OBu)_4$.

D'autre part, ils ont démontré que le composé furanique est beaucoup moins réactif que son homologue aliphatique.

Chaabouni *et al.* [18] se sont aussi intéressés à la cristallinité et la stabilité thermiques de ces composés. Ils présentent une transition vitreuse dont la valeur dépend de la nature de R_1 , R_2 et R (Figure 34). La présence d'un groupement phényle sur la jonction furanique entraîne une augmentation de T_g de 35°C à cause du caractère rigidifiant du noyau aromatique, tandis que l'allongement de la chaîne aliphatique R cause une diminution de la T_g .

Par ailleurs, ces polyesters ne semblent pas présenter de structure cristalline. Un pic de fusion à 140°C n'apparaît que lorsque le film de polyester est préparé à partir d'une solution diluée qui s'évapore lentement.

Seul le polyester monofuranique (*Figure 37*) manifeste cette aptitude à cristalliser.

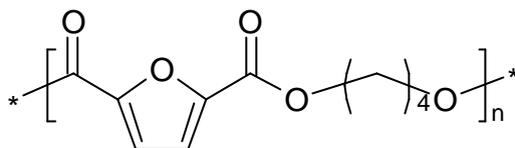


Figure 37 : Polyester monofuranique présentant une cristallinité.

D'autre part, ces polyesters présentent tous une bonne stabilité thermique.

Roudet [19], quant à elle, a étudié la synthèse du polyester furanique provenant de **HMFAE**.

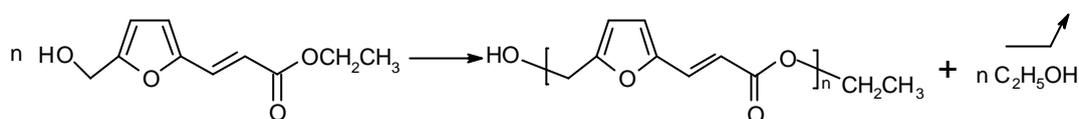


Figure 38 : Polymérisation de HMFAE.

Elle a réalisé la polycondensation de **HMFAE** à faible température en masse et en solution sous vide avec divers catalyseurs (K_2CO_3 , $Ti(OBu)_4$, KOH). Elle obtient un mélange de composés, un polymère blanc soluble dont $\overline{DP_n}$ est de quelques unités et un polymère brun insoluble dans les solvants classiques dont le $\overline{DP_n}$ est de l'ordre de la dizaine.

La température joue un rôle important. Au-delà de $120^\circ C$, un solide noir insoluble se forme, dû à des réactions secondaires ayant lieu sur le noyau furanique et sur les doubles liaisons.

Lors de la polymérisation en masse, il est apparu que K_2CO_3 était le catalyseur le plus efficace. En effet, d'une part, $Ti(OBu)_4$ interagit avec le composé furanique pour former un complexe. D'autre part, avec KOH , la viscosité augmente rapidement et le mélange prend en masse rapidement.

L'analyse thermique de ces polyesters a montré qu'ils présentaient une bonne stabilité thermique, leur température de dégradation étant de $240^\circ C$. Par ailleurs, ces polyesters manifestent une bonne cristallinité, leur transition vitreuse n'apparaît qu'après une trempe dans de l'azote liquide. Ils présentent ainsi une T_g à $45^\circ C$, une température de cristallisation à $130^\circ C$ et une température de fusion à $180^\circ C$.

D.2. SYNTHÈSE DE (HMFAE)*n*

Pour la synthèse de ce polymère (Figure 39), nous nous sommes inspirés des travaux effectués par Roudet [19].

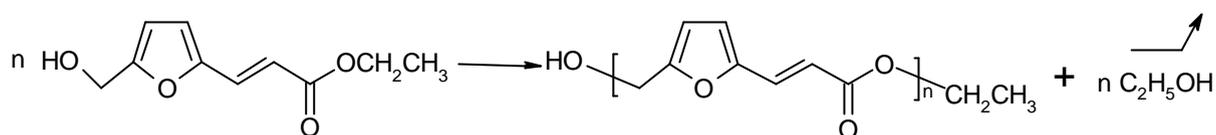


Figure 39 : Synthèse du polymère furanique (HMFAE)*n*.

Nous avons effectué une polymérisation en masse et en solution en présence ou non de catalyseur.

D.2.1. Matières premières

D.2.1.1. Les catalyseurs

On utilise le carbonate de potassium K_2CO_3 anhydre et l'orthotitanate de tétrabutyle $Ti(OBu)_4$.

D.2.1.2. Le solvant

La polymérisation en solution est réalisée avec le solvant tétraéthylèneglycol diméthyl éther (TEGDE). Ses caractéristiques sont :

- Température d'ébullition : 270-275°C,
- Pureté : 98%,
- $M = 222.28 \text{ g mol}^{-1}$.

D.2.1.3. Le monomère

On utilise le monomère HMFAE présenté dans le chapitre 2.

D.2.2. Le mode opératoire

Le catalyseur, le solvant (dans le cas d'une polymérisation en solution) et le monomère sont introduits dans un ballon surmonté d'un réfrigérant relié à une pompe à vide (10^{-2} mm Hg).

Après l'addition des réactifs, le système est mis sous agitation magnétique et sous vide. Puis grâce à un bain thermostaté, on chauffe le mélange. Le vide est maintenu pendant toute la durée

de la réaction, ainsi l'éthanol formé lors de la réaction de polytransestérification est continuellement éliminé.

À la fin de la réaction, lorsque la solution a pris en masse, le mélange est extrait au dichlorométhane sur soxhlet. La partie soluble est ensuite concentrée sous vide et précipitée dans de l'hexane. La partie solide de couleur crème (S) est séchée sous vide jusqu'à obtention d'un poids constant.

La partie insoluble (I) est un composé noir qui se solubilise uniquement dans le pentafluorophénol à 50°C et l'hexafluoropropanol.

Toutes ces synthèses ont été réalisées en présence d'un inhibiteur radicalaire TEMPO (cf Annexe 2 Appareil et Mesures) et à l'abri de la lumière.

D.2.3. Résultats

Nous obtenons deux composés, la partie S crème et la partie I noire. Comme nous le verrons dans les résultats suivants, ces deux parties sont semblables, elles correspondent toutes deux au polymère **(HMFAE)n**.

Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous (*Tableau 4*) :

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂	
CH (furane)	3118 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ _{max} 308 nm
OH	3429 cm ⁻¹	H ₁	singulet	1,97	1		ε 30000 l mol ⁻¹ cm ⁻¹
C=O	1711 cm ⁻¹	H ₂	singulet	4,60	2		
C=C	1637 cm ⁻¹	H _{Fu-CH=CH-}	plusieurs doublets	7,46	12	15,76 15,76	
Respiration furanique	1017 cm ⁻¹	H _α	singulet	5,16	4		
CH=CH trans	969 cm ⁻¹	H ₇	quadruplet	4,25	2		
		H ₈	triplet	1,33	3		
Solubilité		Analyse Thermique					
Hexane	Insoluble	T _g = -53°C					
Acétone	Soluble	T _f = 69°C					
Analyse Thermogravimétrie		T _{d1} = 250°C, δ = 20%					
Dichlorométhane	Soluble	T _{d2} = 325°C, δ = 30%					
Éther	Soluble						
Méthanol	Insoluble						
THF	Soluble						

Tableau 4 : Caractéristiques principales de (HMFAE)n, partie S.

D.2.3.1. Analyse IR

L'analyse IR des deux parties (*Figure 40*) prouve que la réaction de polytransestéification a bien eu lieu.

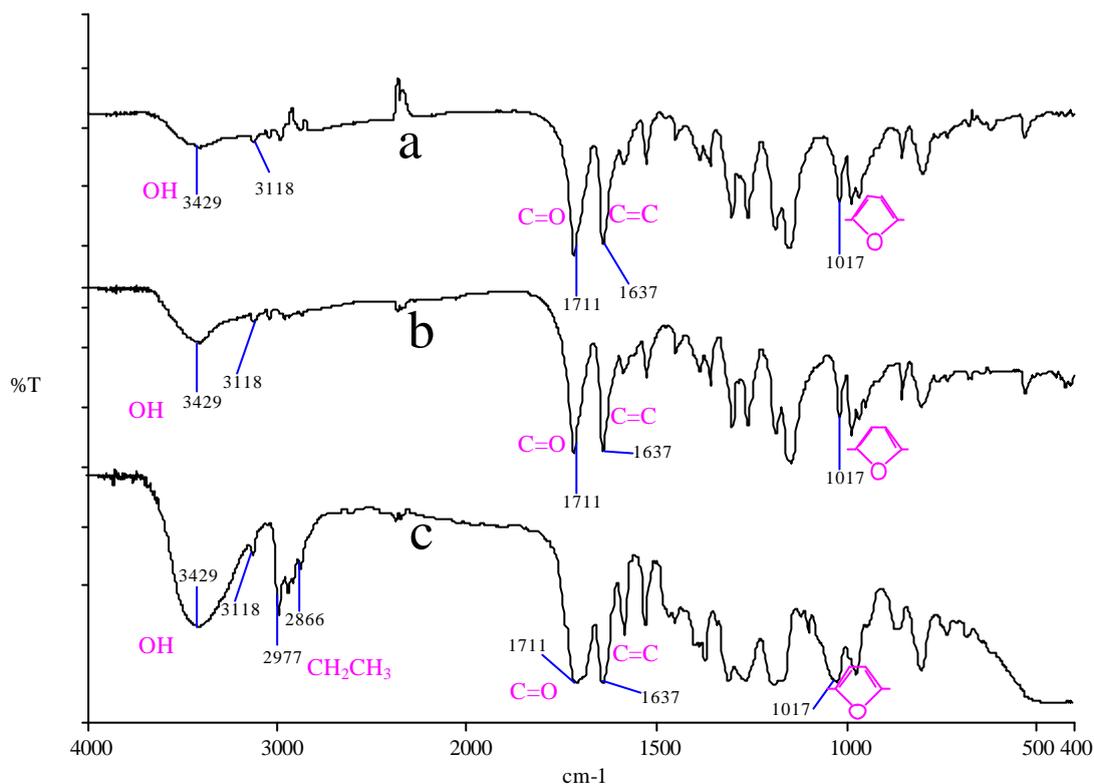


Figure 40 : Comparaison des spectres FTIR du polymère (HMFAE)_n et HMFAE.
(a) *Partie S (KBr)*; (b) *Partie I (KBr)* ; (c) *HMFAE (NaCl)*

On constate la diminution de l'intensité relative du pic correspondant à la fonction hydroxyle vers 3400 cm^{-1} et la disparition des pics caractérisants la fonction méthyle vers 2970 cm^{-1} .

On remarque aussi que les pics correspondants au noyau furanique et à la double liaison sont toujours présents, ce qui montre que le noyau furanique n'a pas subi de détériorations avec la température et que le monomère n'a pas réagi par sa double liaison C=C.

On constate que les spectres FTIR de I et S sont pratiquement identiques.

D.2.3.2. Analyse RMN ^1H

Par l'analyse RMN (*Figure 41*), on constate aussi que la réaction de polytransestéification a bien eu lieu.

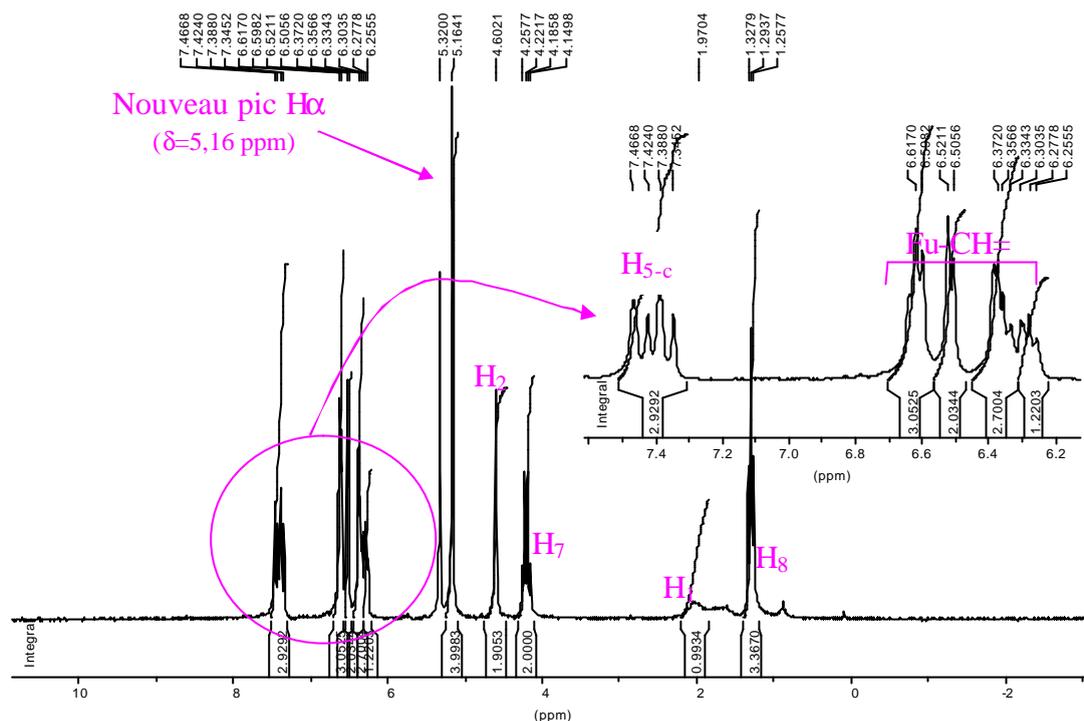
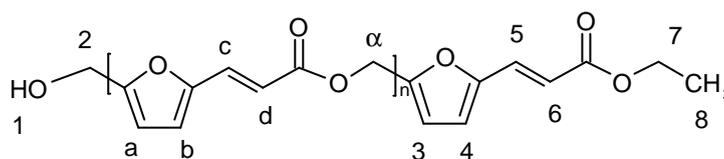
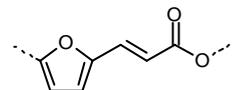


Figure 41 : Spectre RMN ^1H du polymère (HMFAE) $_n$ (partie S) dans CD_2Cl_2 au bout de 4h de réaction.



On constate l'apparition d'un nouveau pic à 5,16 ppm correspondant à la nouvelle liaison $\text{H}\alpha$, confirmant la formation du polyester attendu.

On peut remarquer aussi que le polymère présente une structure régulière, on n'a pas eu de réactions secondaires détruisant le groupement chromophore



De plus, (HMFAE) $_n$ se trouve principalement sous la forme de l'isomère *trans*. Les valeurs de couplage J des protons des doubles liaisons (c, d 5 et 6) sont toujours égales à 15,76 Hz, valeurs caractéristiques des isomères *trans*.

Les masses moléculaires obtenues n'étant pas très élevées, il nous a été possible de déterminer le $\overline{\text{DP}}_n$ du polymère grâce à l'équation suivante :

$$\overline{\text{DP}}_n = 1 + \frac{iH\alpha}{2} \text{ avec } iH\alpha = \text{valeur de l'intégration du proton H}\alpha.$$

Pour la partie I, nous avons effectué son spectre RMN en solution d'hexafluoropropanol.

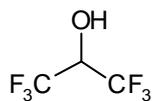


Figure 42 : Hexafluoropropanol ou Hexafluoroisopropanol (HFP).

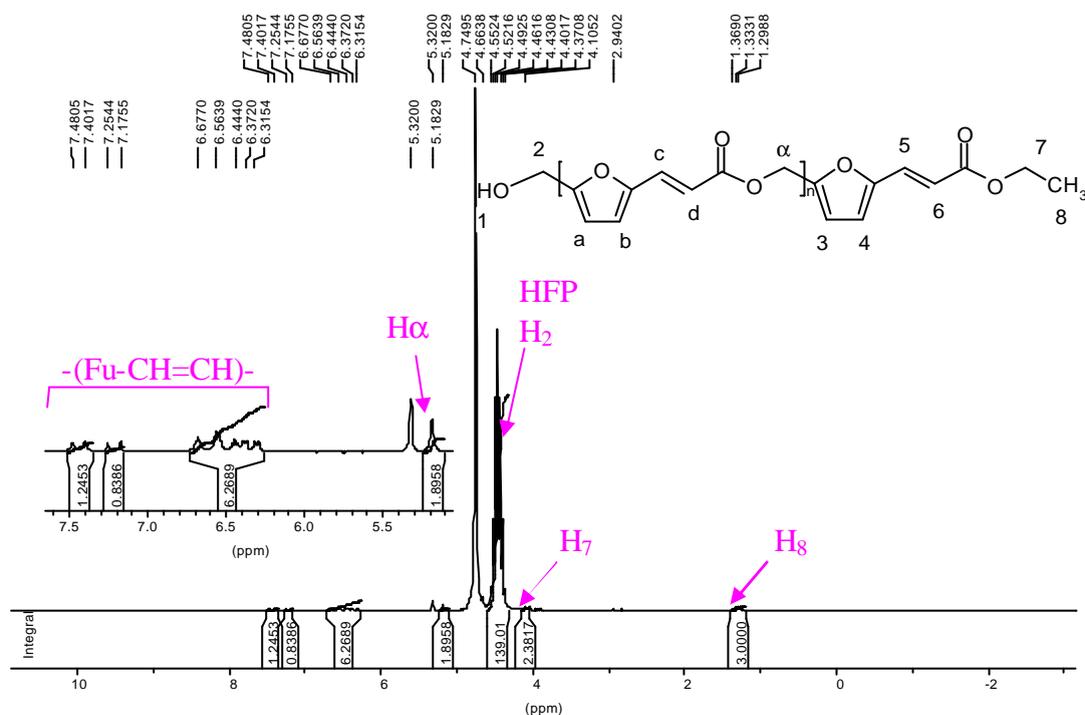


Figure 43 : Spectre RMN ^1H du polymère $(\text{HMFAE})_n$ (partie I) avec HFP dans CD_2Cl_2 au bout de 4h de réaction.

Ce spectre obtenu est pratiquement identique à celui obtenu pour la partie S, seules les valeurs des intégrations varient.

On remarque de même que la partie I n'a pas subi de réactions secondaires destructives, la structure du polymère est régulière.

Par contre, le $\overline{\text{DP}}_n$ de la partie I est plus faible que celui de la partie S. Or on aurait dû s'attendre à l'inverse, vue l'insolubilité du composé. Il se peut que la dissolution dans HFP entraîne une cassure du polymère en oligomères.

D.2.3.3. Analyse UV

Le spectre UV du polymère (partie I et S) (Figure 44) est similaire à celui du monomère **HMFAE**.

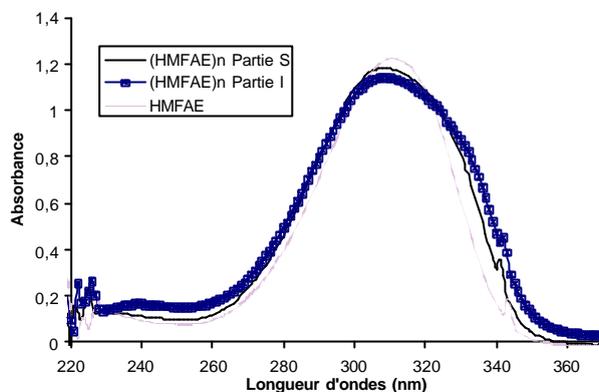
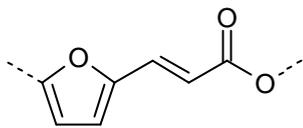


Figure 44 : Absorbance UV des polymères et du monomère.

Leur longueur d'onde d'absorption maximale $\lambda_{\max} = 308$ nm ainsi que les coefficients d'extinction molaire $\epsilon_{(\text{HMFAE})_n} = 27000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ sont identiques.

Ceci confirme une fois de plus que le groupe chromophore  n'a pas été détruit par des réactions secondaires.

L'homologue aromatique de ce polymère, le polycinnamate (Figure 45), absorbe à 276 nm et possède un coefficient d'extinction molaire de $11400 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

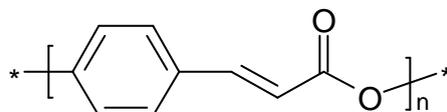


Figure 45 : Polycinnamate.

D.2.3.4. Analyse thermique

Le thermogramme (Figure 46) montre que le polymère obtenu est semi-cristallin. En effet, il présente à la fois une transition vitreuse ($T_g = -53^\circ\text{C}$) et un pic de fusion ($T_f = 69^\circ\text{C}$) mais cette transition vitreuse est très faible par rapport au pic de fusion.

Cette transition vitreuse est identique à celle du monomère **HMFAE** initial ($T_{g\text{HMFAE}} = -55^\circ\text{C}$).

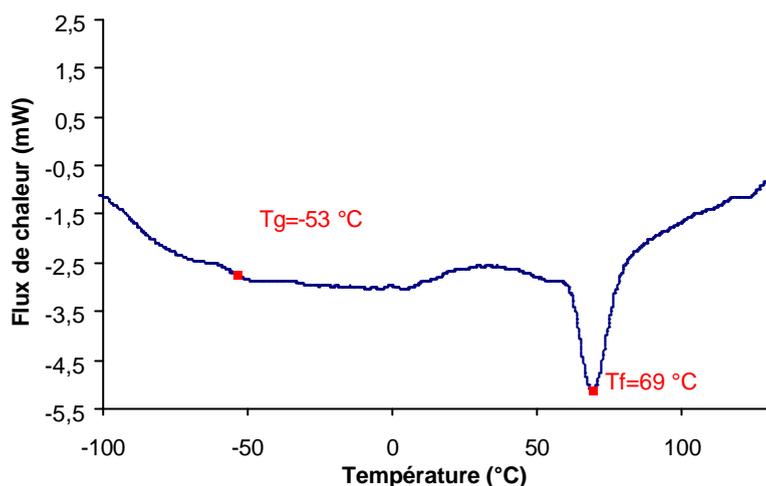


Figure 46 : Thermogramme de (HMFAE)n.

Sur le tracé de TGA (Figure 47), on constate la présence de deux températures de dégradation.

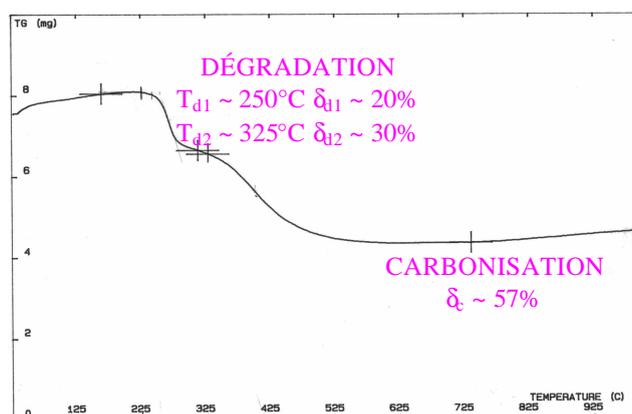


Figure 47 : Thermogramme TGA de (HMFAE)n.

La première perte en masse ($\delta=20\%$) à $T_d \sim 250\text{ °C}$ correspond à un phénomène de «pilling», un premier motif du polymère part. La seconde phase ($\delta=30\%$), plus lente à $T_d \sim 325\text{ °C}$, représente le départ d'un autre motif.

Par ailleurs, on constate que la masse du polymère dégradé ne diminue pas jusqu'à 0. En effet, on a un phénomène de carbonisation du polymère provoquée par la présence des noyaux furaniques et il reste 57,5% de matière graphitique.

D.2.4. Influence des conditions opératoires

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres (température, catalyseur, solvant, ...) sur la structure du polymère final.

D.2.4.1. Influence du catalyseur

Catalyseur	Quantité pour 2 g de HMFAE	Température	Prise en masse	$\overline{DP_n}$
Aucun	0 g	95°C	48 h (pas de prise en masse)	1
K ₂ CO ₃	1 g	95°C	4 h	4
K ₂ CO ₃	2 g	95°C	2 h	3
Ti(OBu) ₄	1 g	95°C	5 h	1
Ti(OBu) ₄	1 g	110°C	13 h	1,2

Tableau 5 : Influence du catalyseur.

Ce tableau nous montre que, d'une part, la concentration en catalyseur intervient sur la prise en masse. En effet, plus il y a de catalyseur, plus le milieu prend en masse rapidement. Mais ceci entraîne un plus faible $\overline{DP_n}$ à cause des problèmes de diffusion dans le milieu.

De plus, il apparaît que sans catalyseur, la réaction de polytransestérification n'a pas lieu.

D'autre part, on constate l'inefficacité du catalyseur Ti(OBu)₄. Lors des polymérisations en masse et en solution en présence de Ti(OBu)₄, le rendement et le DP sont plus faibles, même à plus haute température. Cette activité modeste peut être expliquée par la formation d'un complexe entre le composé furanique et le catalyseur [17] et par la température d'activation de Ti(OBu)₄ qui est de 130°C. Or, les polytransestérifications sont effectuées à des températures plus basses pour éviter une dégradation des doubles liaisons et du noyau furanique.

D.2.4.2. Influence du solvant

Pour pouvoir augmenter les temps de réaction, nous nous sommes intéressés à la polymérisation en solution afin de limiter la prise en masse. Le catalyseur utilisé est K₂CO₃.

Solvant	Température	Prise en masse	$\overline{DP_n}$
0 ml	95°C	4 h	4
2 ml	95°C	8 h	3

Tableau 6 : Influence du solvant.

On constate qu'en solution le mélange prend en masse plus tard mais les \overline{DPn} obtenus sont semblables à ceux obtenus lors de la polymérisation en masse. Il semble qu'à partir de $\overline{DPn} = 4$, la transestérification ait atteint un maximum, elle ne progresse plus.

D.2.4.3. Influence de la température

Température	Prise en masse	\overline{DPn}
95°C	4 h	4
120°C	2 h	4

Tableau 7 : Influence de la température.

On constate qu'en élevant la température la prise en masse est plus rapide et que le \overline{DPn} est identique. La température influe donc sur la cinétique de la réaction.

D.3. CONCLUSION

Nous avons donc pu obtenir un oligomère furanique ($\overline{DPn} \text{ max} = 4$) à partir de **HMFAE**. Ce composé présente une structure régulière et il est hautement cristallin.

Les conditions opératoires optimales trouvées sont :

- K_2CO_3 comme catalyseur
- En masse
- $\frac{[Cat]}{[HMFAE]} = 0,5 \text{ (g/g)}$
- $T^\circ \text{ de réaction} = 120^\circ C$

Ainsi pour la copolymérisation, nous allons utiliser K_2CO_3 comme catalyseur et travailler à une température de 120°C.

Il est important de souligner que ces faibles DP ne constituent pas un obstacle à la réalisation des copolymères souhaités car le but est de préparer des structures copolyesters dans lesquelles les unités chromophores furaniques soient dispersées *individuellement* le long des chaînes, pour pouvoir jouer le rôle d'élément photoréticulateur.

À la fin de la réaction, le mélange est dissous dans du THF puis précipité dans du méthanol froid. Cette opération est répétée plusieurs fois afin d'éliminer au mieux **HMFAE** non réagi. Le précipité est ensuite séché dans un four Büchi à 50°C sous vide jusqu'à obtention d'un poids constant.

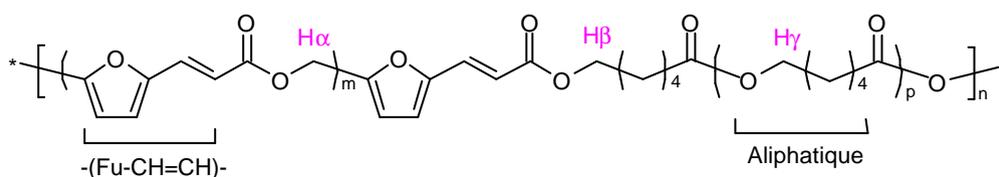
Toutes ces polymérisations ont été effectuées à l'abri de la lumière.

E.2. RESULTATS

On obtient un solide marron clair ayant une consistance telle que la paraffine. Ses caractéristiques principales sont résumées dans le tableau suivant :

Caractéristiques IR sur pastille KBr		Caractéristiques RMN ¹ H dans CD ₂ Cl ₂				Caractéristiques UV dans CH ₂ Cl ₂			
OH	3429 cm ⁻¹			δ (ppm)	i	J (Hz)	λ _{max}	308 nm	
CH ₂	2950-2873 cm ⁻¹	H _α	singulet	5,16	0,25		ε	%Fu*30000 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	
C=O	1711 cm ⁻¹	H _β	singulet	5,05	2				
C=C	1637 cm ⁻¹	H _γ	singulet	4,15	27				
Respiration furanique	1017 cm ⁻¹	H _{Fu-CH=CH-}	plusieurs doublets	7,41	5	15,76 15,76			
CH=CH trans	969 cm ⁻¹	H _{Aliphatique}	plusieurs massifs	2,32	112				
Solubilité		Analyse Thermique				Analyse élémentaire			
Hexane	2 phases	T _g = -52°C				%C	%H	%O	
Acétone	Soluble	T _c = -34°C				Théorie	63,7	8,28	28,65
Dichlorométhane	Soluble	T _f = 44°C				Trouvé	61,47	8,02	27,93
Éther	Insoluble	Analyse Thermogravimétrique							
Alcool	Insoluble	Taux de cristallinité = 49%							
THF	Soluble	T _d = 225°C, δ = 85%							

Tableau 8 : Caractéristiques principales du copolymère CP (essai 120°C, 10%HMFAE_{initial}, 60heures).



E.2.1. Analyse IR

En comparant le spectre FTIR type du produit obtenu avec ceux des monomères (Figure 49), on constate que la réaction d'estérification a bien eu lieu.

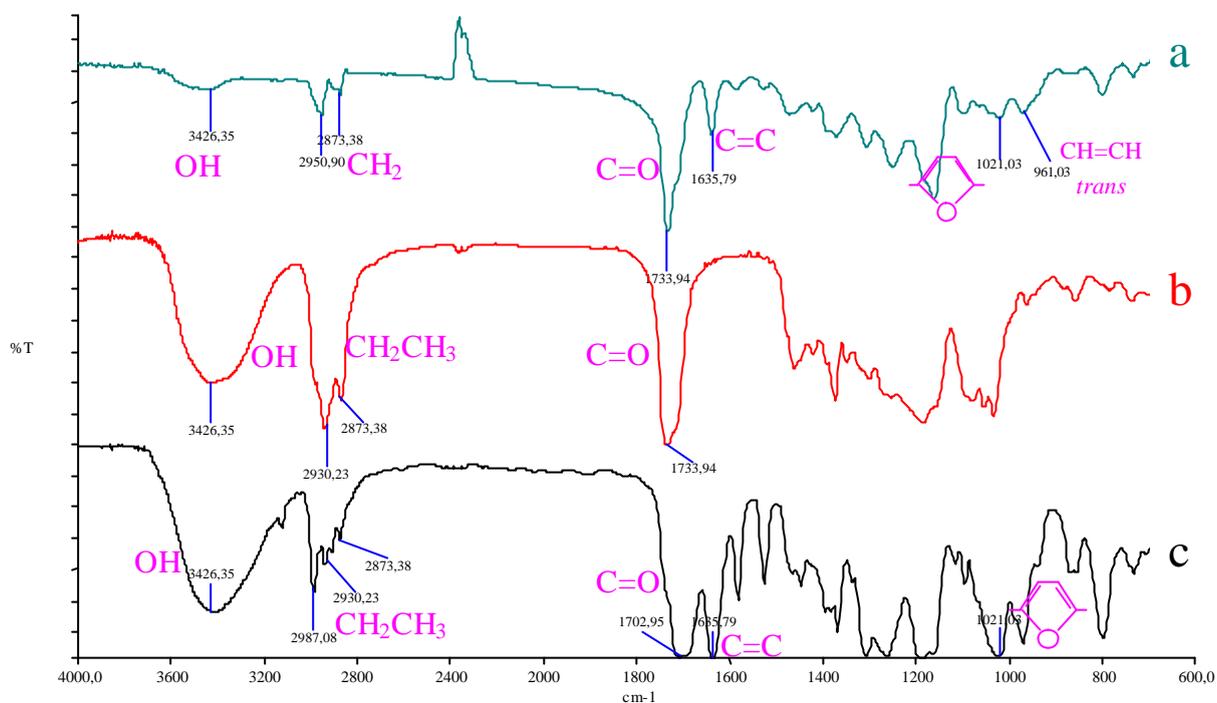


Figure 49 : Comparaison des spectres FTIR du copolymère et des monomères.

(a) : Copolymère pastille KBr ; (b) : EHH faces NaCl ; (c) : HMFAE faces NaCl

On remarque que les pics correspondant à la fonction hydroxyle (3426 cm^{-1}) et à la fonction méthyle (2981 cm^{-1}) ont disparu.

On peut noter aussi la présence des pics caractérisant le noyau furanique (1021 cm^{-1}) et la double liaison (961 cm^{-1} et 1633 cm^{-1}) sur le spectre du copolymère, ce qui justifie l'insertion de l'isomère *trans* chromophore.

Cet aspect est essentiel car comme nous l'avons vu précédemment, seuls les composés *trans* subissent la photocycloaddition.

E.2.2. Analyse RMN ^1H

Sur le spectre RMN type (Figure 50), on peut observer la présence de nouveaux pics. Ils caractérisent les nouvelles liaisons apparues lors de la polytransestérification entre **HMFAE** et **HMFAE** (H_α), **EHH** et **HMFAE** (H_β), **EHH** et **EHH** (H_γ).

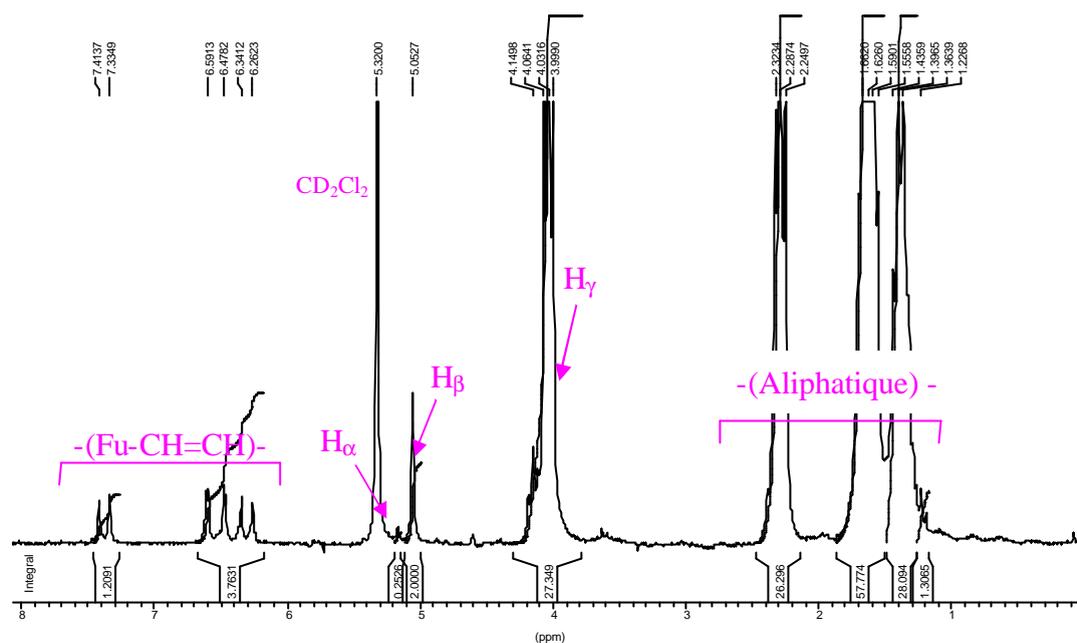
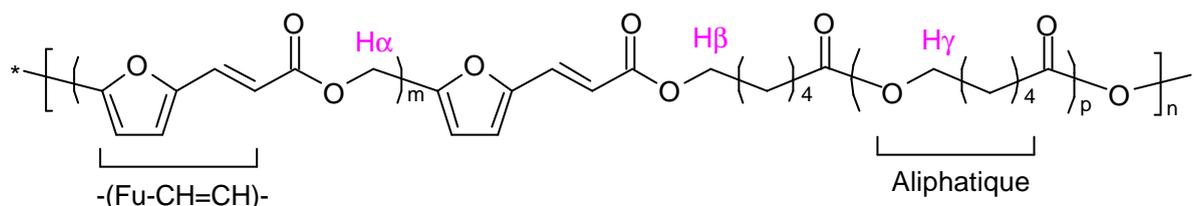


Figure 50 : Spectre RMN ^1H du copolymère suivant dans CD_2Cl_2 au bout de 60h de réaction.



En comparant les intégrales de H_β et H_γ , on constate que la valeur de iH_β est inférieure à celle de iH_γ (environ 20 fois). Ainsi, le monomère furanique apparaît être moins réactif que son homologue aliphatique, comme l'ont démontré Khrouf *et al.* [17] dans un autre contexte.

Par ailleurs, avec ce spectre RMN, on peut établir la structure exacte du motif du copolymère.

D'une part, les valeurs m et p peuvent être déterminées grâce aux relations suivantes, où iH_α et iH_γ sont respectivement les valeurs des intégrations des protons α et γ :

$$m = \frac{iH_\alpha}{2}$$

$$p = \frac{iH_\gamma}{2}$$

D'autre part, nous pouvons calculer le pourcentage du monomère furanique inséré dans le copolymère avec la relation suivante :

$$\% Fu = \frac{H_b + H_a}{H_a + H_b + H_g} = \text{Taux d'insertion} * \text{HMFAE}_{\text{initial}}$$

avec iH_α , iH_β et iH_γ les valeurs des intégrations des protons respectivement α , β et γ ,

$HMFAE_{initial}$ la quantité initiale de **HMFAE** en % (mol/mol).

On obtient ainsi selon les différents essais, avec $iH_\beta = 2$:

n° essai	Conditions Opératoires	Temps de réaction	m	p	%Fu
1	95°C, 7% $HMFAE_{initial}$	20h	0	25	3,9%
2	95°C, 20% $HMFAE_{initial}$	20h	0,3	5	9,8%
3	95°C, 50% $HMFAE_{initial}$	30h	0,8	4	33%
4	120°C, 10% $HMFAE_{initial}$	20h	0	17	5,4%
5	120°C, 10% $HMFAE_{initial}$	60h	0,1	13	7,6%
6	95°C, 10% $HMFAE_{initial}$	60h	0	20	4,6%

Tableau 9 : Structure du copolymère obtenu selon les différents essais.

Lors de la copolymérisation, l'homopolymère (**HMFAE**) n ne se forme pratiquement pas, la valeur de iH_α étant très faible ou nulle. En effet, d'une part, la quantité de **HMFAE** initiale est peu importante, ce qui entraîne une probabilité de rencontre faible, et d'autre part, comme nous l'avons vu **EHH** est plus réactif que **HMFAE**. Le monomère furanique aura donc plus tendance à réagir avec le composé aliphatique qu'avec lui-même. Par exemple, pour les essais n°2-3 où la quantité de **HMFAE** initiale est plus importante, la valeur iH_α est plus élevée.

Entre les essais n°5 et n°6, on peut remarquer l'influence de la température sur le taux d'insertion de **HMFAE**. En effet, plus la température est élevée, plus le taux de **HMFAE** présent dans le polymère est important.

Entre les essais n°4 et n°5, on note que plus le temps de réaction est long, plus le taux de **HMFAE** inséré est important.

Nous avons donc étudié ce taux d'insertion de **HMFAE** en fonction du temps de réaction (*Figure 51*). On constate qu'au bout d'un certain temps, on atteint un palier.

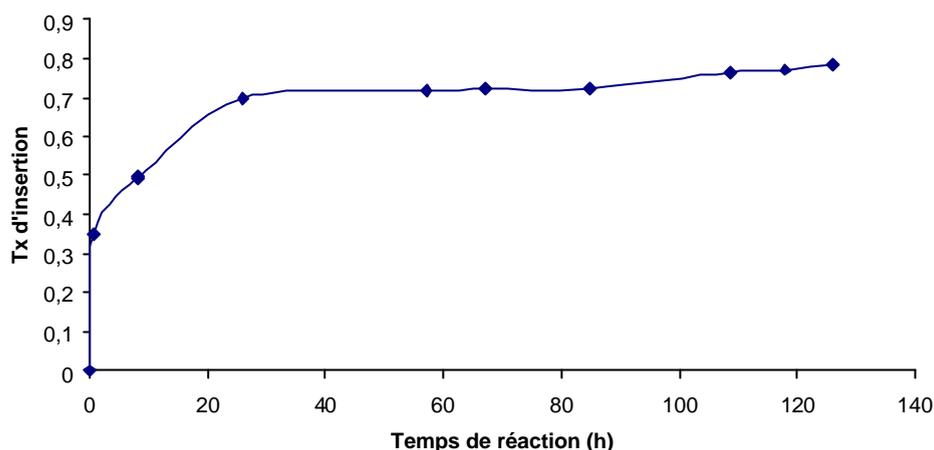


Figure 51 : Taux d'insertion de HMFAE (essai à 120°C et 10%HMFAE_{initial}) au cours du temps.

Pour cet essai, au bout de 30 h, on constate une stagnation du taux d'insertion. Ensuite, ce taux augmente très légèrement au cours du temps, $\alpha(30h) = 72\%$ et $\alpha(60h) = 76\%$.

Ainsi, pour cet essai à 120°C et 10% HMFAE_{initial}, après 60 heures de réaction, on obtient un polymère avec 7,6% de HMFAE présent et ayant la structure suivante (Figure 52) :

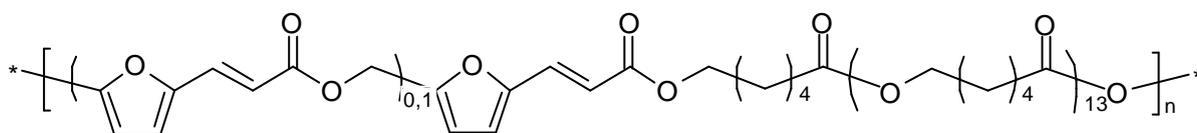


Figure 52 : Structure du polymère obtenu lors de l'essai à 120°C et 10%HMFAE_{initial}.

Cependant, à cause de la structure complexe du polyester, les pics terminaux du composé ne sont pas visibles sur le spectre, on ne peut donc pas déterminer le \overline{DP}_n du copolymère par RMN.

E.2.3. Analyse GPC

Nous avons suivi l'évolution de la masse moyenne en poids \overline{M}_w du copolymère en fonction du temps de réaction (Figure 53).

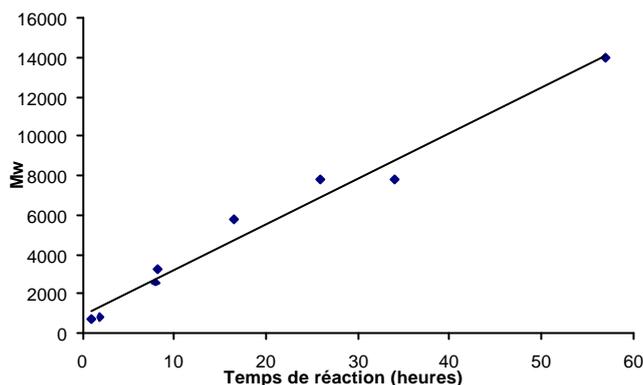


Figure 53 : Evolution de \overline{M}_w en fonction du temps.

On constate que \overline{M}_w augmente linéairement en fonction du temps de réaction, ce qui montre que la croissance macromoléculaire suit le comportement d'une polycondensation linéaire, comme pour le polymère (EHH)**n**. Il n'y a donc pas de réactions secondaires parasites, la structure du copolymère obtenue est régulière.

Par ailleurs, on peut remarquer que même après 30 heures de réaction, temps à partir duquel le taux de **HMFAE** inséré stagne, nous avons toujours une croissance moléculaire. Il s'agit de la croissance des séquences aliphatiques du copolymère.

E.2.4. Analyse UV

Les spectres UV des différents copolymères obtenus sont tous semblables (Figure 54). La seule différence réside dans la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ qui dépend du pourcentage de **HMFAE** présent dans le copolymère. En effet, c'est le composé furanique qui est le seul responsable de l'absorption du polymère dans cette région du spectre UV.

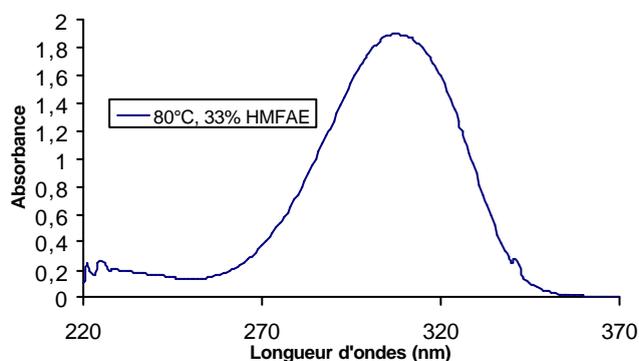
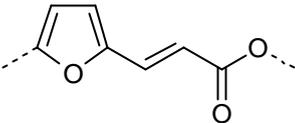


Figure 54 : Spectre UV du copolymère (essai à 80°C avec 33% $\text{HMFAE}_{\text{initial}}$).

On obtient un maximum d'absorption à 308 nm comme pour le monomère furanique seul et pour son oligomère. Ceci confirme d'une part que le composé **HMFAE** a présent dans le polymère et d'autre part que le groupement chromophore  n'a pas été détruit par des réactions secondaires.

Par ailleurs, grâce à ces spectres UV-Vis, nous pouvons aussi déterminer le taux d'insertion du monomère furanique dans le copolymère.

Par la loi de Beer-Lambert, nous avons la relation suivante :

$$D = \epsilon \cdot l \cdot c$$

avec ϵ le coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l la longueur de la cuve (cm),

c la concentration du composé en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Pour un mélange à i composants, $D = \epsilon_{\text{mél}} \cdot l \cdot c_{\text{mél}} = \sum_i \epsilon_i \cdot l \cdot c_i = l \cdot c \cdot \sum_i \epsilon_i \cdot x_i$

avec ϵ_i le coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du composé i ,

l la longueur de la cuve (cm),

c la concentration du mélange ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$),

c_i la concentration du composé i ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) dans le mélange,

x_i la fraction molaire du composé i dans le mélange.

Comme le monomère aliphatique **EHH** n'absorbe pas dans les longueurs d'ondes étudiées, nous avons l'équation suivante : $D = \epsilon_{\text{CP}} \cdot l \cdot c_{\text{CP}} = \epsilon_{\text{HMFAE}} \cdot l \cdot x_{\text{HMFAE}} \cdot c_{\text{CP}}$

avec ϵ_{CP} le coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du copolymère,

l la longueur de la cuve (cm),

c_{CP} la concentration du mélange donc du copolymère ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$),

x_{HMFAE} la fraction molaire de **HMFAE** dans le mélange,

ϵ_{HMFAE} le coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du monomère furanique.

Ainsi, nous obtenons : $\epsilon_{\text{CP}} = \epsilon_{\text{HMFAE}} \cdot x_{\text{HMFAE}}$

ϵ_{CP} correspondant à la valeur déterminée par les mesures sur le spectrophotomètre UV, ϵ_{HMFAE} étant connu ($\epsilon_{\text{HMFAE}} = 30000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), il nous est facile de déterminer le pourcentage de **HMFAE** inséré dans le copolymère (Tableau 10).

n° essai	Conditions Opératoires	Temps de réaction	%Fu (UV)	%Fu (RMN)
1	95°C, 7% HMFAE _{initial}	20h	7,8%	3,9%
2	95°C, 20% HMFAE _{initial}	20h	12,3%	9,8%
5	120°C, 10% HMFAE _{initial}	60h	9%	7,6%
6	95°C, 10% HMFAE _{initial}	60h	12,1%	4,6%

Tableau 10 : Valeurs du pourcentage de HMFAE inséré dans le polymère final selon les essais.

Cependant, les valeurs trouvées sont supérieures à celles trouvées par RMN. Ceci est attribué au fait que les mesures effectuées en UV sont plus imprécises dû aux erreurs possibles sur la pesée et la dissolution.

E.2.5. Analyse thermique

Selon le taux de HMFAE inséré dans le polymère, le comportement thermique est différent, mais dans tous les cas, on constate que le composé obtenu est hautement cristallin.

Lors du premier passage, on observe uniquement un pic de fusion sur les thermogrammes DSC. Par contre, après une trempe à l'état fondu dans de l'azote liquide, une température de transition vitreuse (T_g) et de recristallisation (T_c) apparaissent (Figure 55).

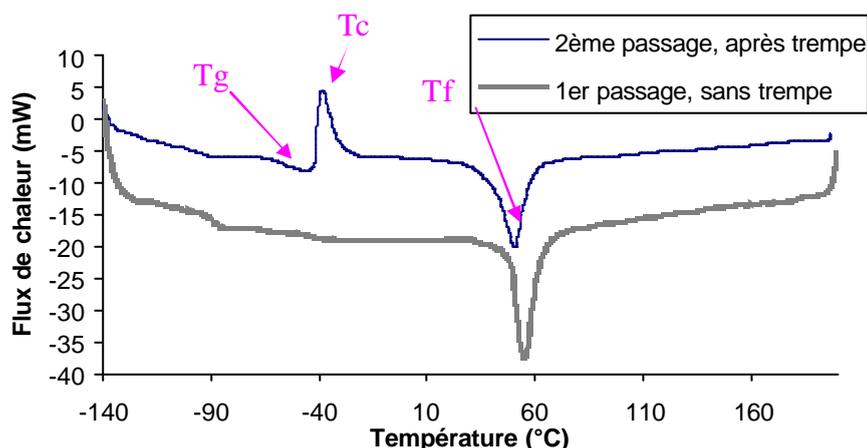


Figure 55 : Thermogramme DSC du copolymère (essai 120°C, 10%HMFAE_{initial}, 60h).

En effet, la trempe permet de figer le composé à l'état amorphe et ainsi de faire apparaître la transition vitreuse (T_g). De plus, au-dessus de T_g, les chaînes sont assez mobiles, elles peuvent glisser les unes par rapport aux autres et s'ordonner pour former des réseaux réguliers (T_c).

Selon les différents essais, on a obtenu les résultats suivants (Tableau 11) :

%Fu calculé par RMN	Tg (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)
0	-51,5	Aucune	71,5
2,4	-62,23	Aucune	51,09
3,9	-61,68	-43,9	55,32
4,6	-58,15	-40,49	48,88
6	-56	-38,42	50,66
7,6	-52,25	-34,42	44,31
100	-53	Aucune	69

Tableau 11 : Valeurs Tg, Tc et Tf selon les copolymères obtenus.

0% de **HMFAE** inséré correspond au polymère aliphatique (**EHH**)*n*.

100% de **HMFAE** inséré correspond à l'oligomère furanique (**HMFAE**)*n*.

On constate que la présence de **HMFAE** entraîne une augmentation de Tg et Tc et que la transition vitreuse est de plus en plus marquée.

Le composé furanique gêne ainsi la mobilité des chaînes, on a une diminution de la flexibilité à cause de la rigidité du noyau furanique.

La température de cristallisation Tc n'existe pas pour les homopolymères. Elle n'apparaît que pour les copolymères ayant un taux de **HMFAE** suffisant pour interférer dans la cristallisation.

Par ailleurs, en traçant Tg en fonction de la concentration en **HMFAE** présent dans le polymère, on s'aperçoit que l'on obtient une variation linéaire (Figure 56). Ceci prouve que le composé obtenu est un copolymère statistique.

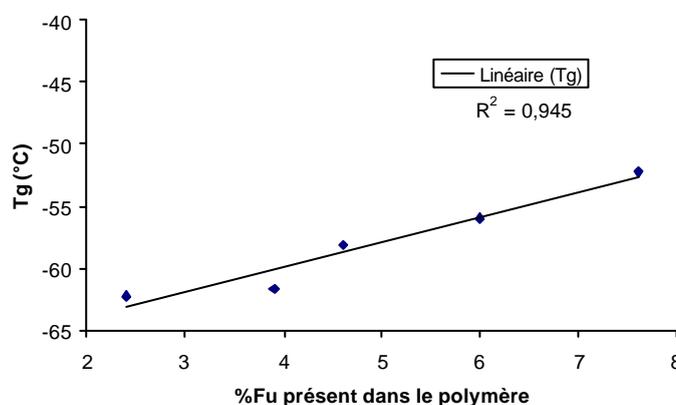


Figure 56 : Variation linéaire de Tg en fonction du pourcentage de HMFAE dans le polymère.

Nous avons pu aussi déterminer le taux de cristallinité des polymères.

En effet, avec le thermogramme, nous obtenons la valeur de l'enthalpie de fusion ΔH_f qui correspond à l'aire du pic. Cette mesure est effectuée lors du premier passage, sans trempe, pour avoir le maximum de microphases cristallines dans le copolymère.

En rapportant cette valeur à l'enthalpie de fusion du polymère aliphatique 100% cristallin ($\Delta H_f=139 \text{ J.g}^{-1}$, [8]), nous obtenons le taux de cristallinité de notre copolymère (*Tableau 12*).

%Fu	ΔH_f (J/g)	Taux de cristallinité (%)
0	-78,565	82,18
2,4	-45,26	71,86
4,6	-60,989	63,80
6	-58,465	61,16
7,6	-47,114	49,28

Tableau 12 : Taux de cristallinité des polymères obtenus.

Remarque : On prend en compte une perte de 30% due à l'appareil de DSC.

Le polymère obtenu présente une très bonne cristallinité (*Figure 57*).

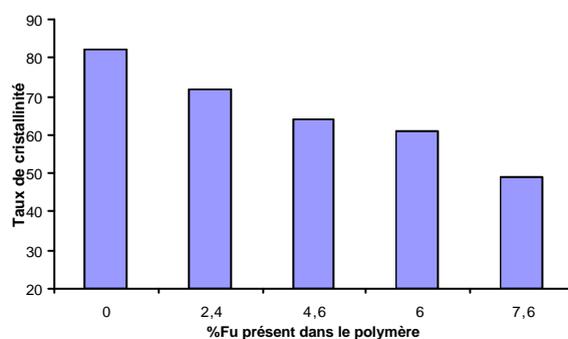


Figure 57 : Taux de cristallinité du polymère en fonction de la quantité de HMFAE dans le polymère.

On constate que la présence de **HMFAE** gêne la cristallisation, le taux de cristallinité diminue avec l'ajout de composé furanique. Ceci est tout à fait normal, car la présence d'unités furaniques constitue une interruption des séquences régulières d'unités aliphatiques et donc un obstacle à la formation d'agrégats cristallins.

Le thermogramme TGA du copolymère confirme la tenue en température des copolymères furaniques. Comme le montre la figure suivante (*Figure 58*). Le polymère se dégrade à partir de 225°C avec une perte de masse de 85%.

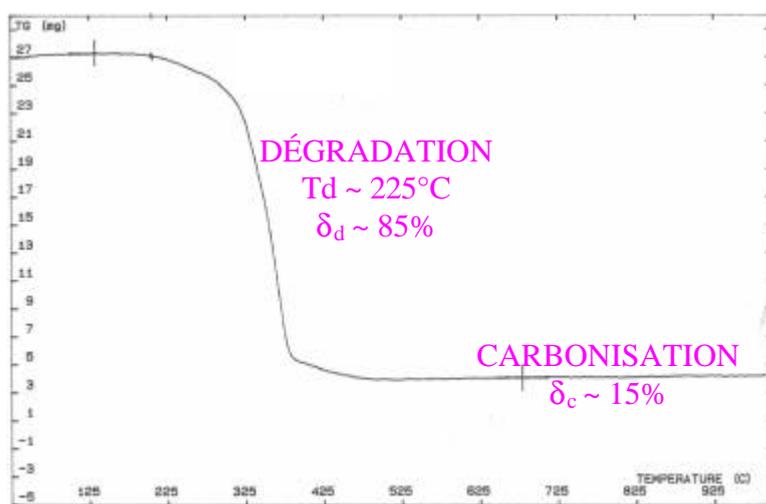


Figure 58 : Thermogramme TGA du copolymère.

Ce thermogramme est similaire à celui d'un polyester 100% aliphatique, tel que la polycaprolactone. Cette dernière se dégrade à partir de 250°C par une scission des groupes esters [20].

On constate comme pour l'oligomère furanique **(HMFAE)_n** un phénomène de carbonisation, le composé ne se dégrade pas entièrement, mais ici le résidu est bien inférieur à celui observé pour **(HMFAE)_n**, car il ne reste que 15% de matière graphitique. Ceci est en accord avec le faible pourcentage d'unités furaniques dans le copolymère.

E.3. CONCLUSION

Nous avons réussi à synthétiser le copolymère voulu par une réaction de copolytransestérification en masse avec K_2CO_3 comme catalyseur à 120°C, entre le composé aliphatique **EHH** et le composé furanique **HMFAE**.

Nous avons démontré qu'il est possible d'insérer jusqu'à 80% du monomère furanique dans la matrice polyester.

Ce copolymère statistique obtenu est hautement cristallin et se dégrade à des températures élevées (~225°C).

F. CONCLUSION GENERALE

Nous avons pu synthétiser le photopolymère contenant à la fois une partie aliphatique (**EHH**) à 90% et une partie furanique (**HMFAE**) à 10% ayant la structure suivante :

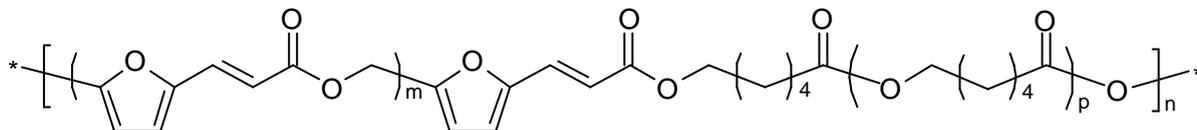


Figure 59 : Structure du copolymère photosensible.

Il s'agit d'un polymère hautement cristallin, thermiquement stable et présentant le même spectre d'absorption que **HMFAE**.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier son comportement photochimique.

G. REFERENCES

1. F. Pilati, *Polyester*, dans *Comprehensive Polymer Science*. 1988, Pergamon Press: Oxford. p. 275-315.
2. J. Otera, *Esterification*. 2003, New-York: Wiley VCH.
3. F.C. Bragança et D.S. Rosa, *Thermal, Mechanical and Morphological Analysis of Poly(ϵ -caprolactone), Cellulose Acetate and Their Blends*. *Polymers For Advanced Technologies*, 2003. **14**: p. 669-675.
4. M. Nagata, M. Kanechika, W. Sakai et N. Tsutsumi, *Biodegradable Network Elastomeric Polyesters from Multifunctional Aromatic Carboxylic Acids and Poly(ϵ -caprolactone) Diols*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2002. **40**: p. 4523-4529.
5. G.W. Nyce, J.A. Lamboy, E.F. Connor, R.M. Waymouth et J.L. Hedrick, *Expanding the Catalytic Activity of Nucleophilic N-Heterocyclic Carbenes for Transesterification Reactions*. *Organic Letters*, 2002. **4**(21): p. 3587-3590.
6. G.A. Grasa, T. Güveli, R. Singh et S.P. Nolan, *Efficient Transesterification /Acylation Reactions Mediated by N-Heterocyclic Carbene Catalysts*. *Journal of Organic Chemistry*, 2003. **68**(7): p. 2812-2819.
7. G.W. Nyce, T. Glauser, E.F. Connor, A. Möck, R.M. Waymouth et J.L. Hedrick, *In Situ Generation of Carbenes: A General and Versatile Platform for Organocatalytic Living Polymerization*. *Journal of American Chemical Society*, 2003. **125**: p. 3046-3056.
8. M.R. Williamson, E. F. Adams et A.G.A. Coombes, *Cell Attachment and Proliferation on Novel Polycaprolactone Fibres Having Application in Soft Tissue Engineering*. *European Cells and Materials*, 2002. **4**(2): p. 62-63.
9. J.A. Moore et J.E. Kelly, *Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei*. *Macromolecules*, 1978. **11**(3): p. 568-573.
10. J.A. Moore et J.E. Kelly, *Polymerization of furandicarbonyl chloride with bisphenol A poly(2,5-furandiylcarbonyloxy-1,4-phenylenedimethylmethylene-1,4-phenyleneoxycarbonyl)*. *Polymer*, 1979. **20**: p. 627-628.
11. J.A. Moore et J.E. Kelly, *Polyhydroxymethylfuroate [Poly(2,5-Furandiylcarbonyloxymethylene)]*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1983. **22**: p. 863-864.
12. R. Storbeck et M. Ballauf, *Synthesis and Properties of Polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and 1,4:3,6-dianhydrohexitols*. *Polymer*, 1993. **34**(23): p. 5003-5005.
13. M. Okada, K. Tachikawa et K. Aoi, *Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. II. Synthesis and Biodegradability of Polyesters Containing Furan Rings*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1997. **35**: p. 2729-2737.
14. H. Hirai, K. Naito, T. Hamasaki, M. Goto et H. Koinuma, *Syntheses of macrocyclic oligoesters from 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid*. *Makromolekulare Chemie*, 1984. **185**: p. 2347-2359.
15. A. Khrouf, S. Boufi, R. El Gharbi, N.M. Belgacem et A. Gandini, *Polyesters bearing furan moieties. Part I*. *Polymer Bulletin*, 1996. **37**: p. 589-596.
16. A. Khrouf, S. Boufi, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polyesters bearing furan moieties. Part II*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998. **199**(12): p. 2755-2765.
17. A. Khrouf, S. Boufi, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polyesters bearing furan moieties. Part III*. *Polymer International*, 1999. **48**: p. 649-659.
18. A. Chaabouni, S. Gharbi, M. Abid, S. Boufi, R. El Gharbi et A. Gandini, *Polyesters Furaniques : Transition Vitreuse et Stabilité Thermique*. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 1999. **IV**(6): p. 547-558.
19. J. Roudet, *Polymérisation de monomères issus de la biomasse végétale : polymérisation cationique et polyestérification*, INPG. 1987: Grenoble.
20. O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degee et P. Dubois, *Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(ϵ -caprolactone)*. *Biomacromolecules*, 2001. **2**(1): p. 288-294.

CHAPITRE 5 : PHOTOCHEMIE DES POLYMERES

A. INTRODUCTION

Nous nous sommes intéressés au comportement photochimique de l'oligomère 100% furanique, **(HMFAE)_n** et du copolymère **(HMFAE-EHH)_n**.

Nous avons effectué les irradiations comme pour les composés modèles, à l'état cristallin pur et dans des solutions diluées.

Le mode opératoire est défini dans l'annexe 2 Appareils et Mesures.

B. PHOTOCHEMIE DE L'OLIGOMERE FURANIQUE (HMFAE)_n

Comme nous l'avons décrit précédemment, nous avons synthétisé un oligomère furanique cristallin ayant la structure suivante et absorbant à 308 nm :

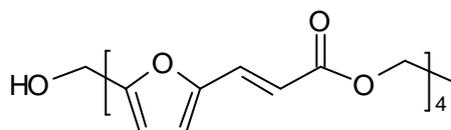


Figure 1 : Oligomère furanique HMFAE₄.

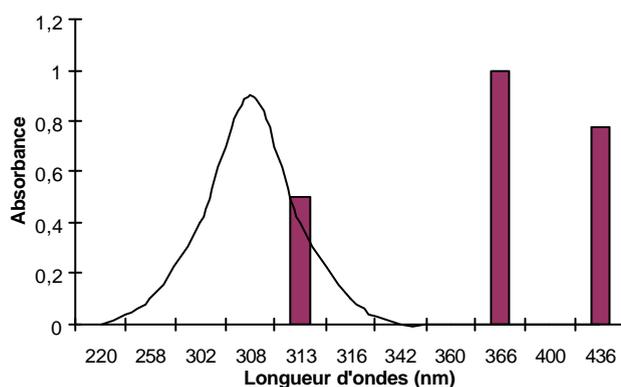


Figure 2 : Spectre d'absorbance UV de HMFAE₄ et les raies d'émission de la lampe à Hg.

B.1. Irradiations à l'état solide

Nous avons irradié cet oligomère sous forme solide en dispersion dans une pastille KBr.

Sur le spectre FTIR suivant (Figure 3), on constate que le phénomène de cycloaddition a eu lieu.

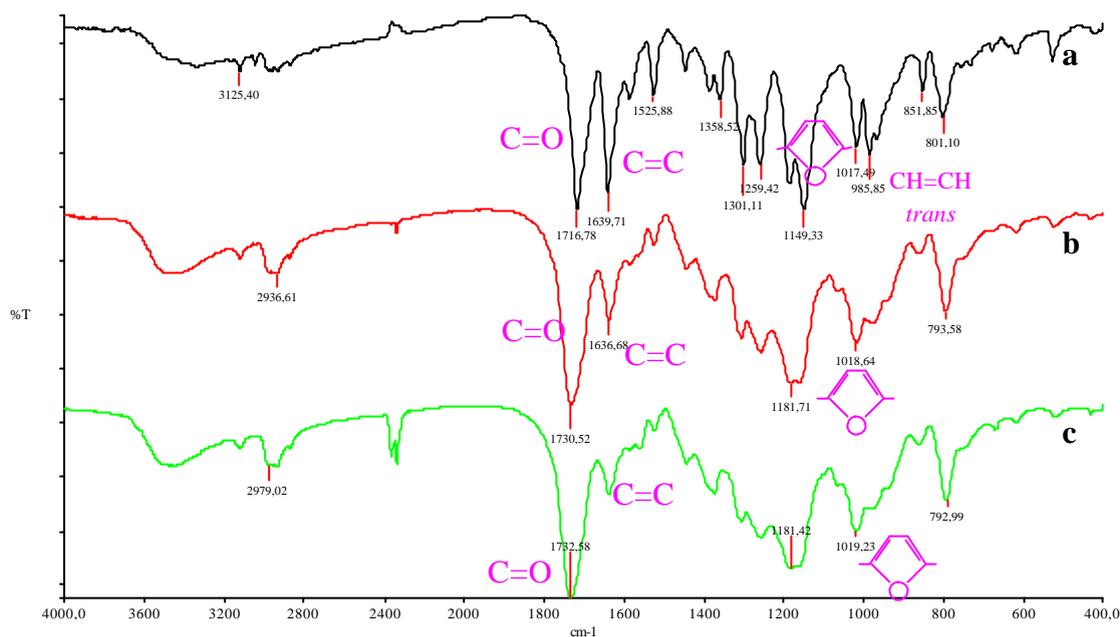


Figure 3 : Spectre FTIR de HMFAE₄ au cours de son irradiation en pastille KBr.

(a) : HMFAE₄ non irradié ; (b) : HMFAE₄ irradié 1 heure ; (c) : HMFAE₄ irradié 2 heures

En effet, on peut noter les modifications suivantes :

- (i) le pic correspondant à la double liaison vinylique à 1640 cm^{-1} a nettement diminué ainsi que le pic à 985 cm^{-1} caractérisant la double liaison *trans*,
- (ii) on note un déplacement important des autres pics, ceci vient du fait de la disparition de la conjugaison. La liaison carbonyle se déplace vers des fréquences plus élevées (1733 cm^{-1}), correspondant à des liaisons carbonyles non conjuguées,
- (iii) un massif apparaît vers 1200 cm^{-1} caractérisant la présence de motifs cyclobutane,
- (iv) le noyau furanique n'a pas été touché lors de cette irradiation, car tous ses pics caractéristiques sont toujours présents avec la même intensité.

Au bout de 2 heures d'irradiation, on trouve un taux de dimérisation de 84%.

En suivant cette irradiation en fonction du temps, on a pu déterminer le taux de conversion (Figure 4) et la cinétique (Figure 5) de cette photocycloaddition.

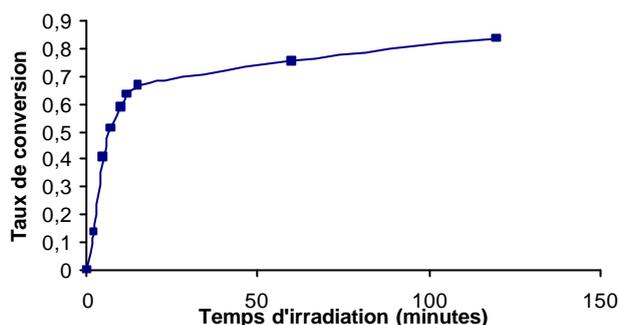


Figure 4 : Taux de conversion de la photochimie de HMFAE₄ à l'état solide.

Cette photodimérisation suit une cinétique d'ordre 2 au début de l'irradiation contrairement aux composés modèles, on observe ensuite une rupture de pente qui est certainement due à une stagnation de la cycloaddition.

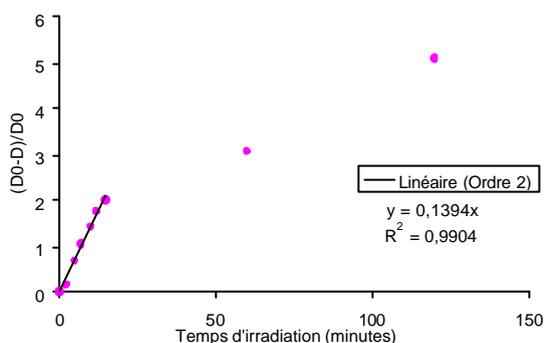


Figure 5 : Cinétique de la photocycloaddition de HMFAE₄.

Sur le spectre UV du composé irradié (Figure 6), on constate aussi que la cycloaddition a eu lieu.

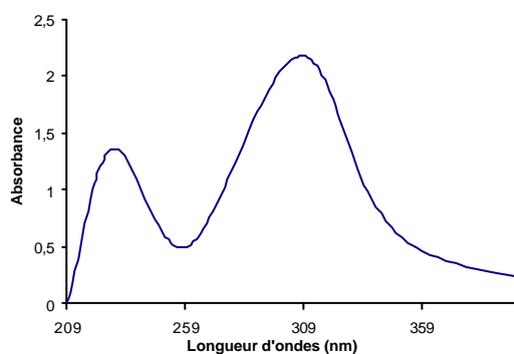


Figure 6 : Spectre UV de HMFAE₄ irradié durant 2h.

D'une part, un nouveau pic à 228 nm, correspondant aux transitions $\pi\pi^*$ des noyaux furaniques non conjugués, apparaît. D'autre part, l'intensité relative du pic à 309 nm correspondant à la double liaison diminue. En effet, l'irradiation UV provoque un couplage qui cause la destruction de la conjugaison et l'apparition de noyaux furaniques non conjugués.

B.2. Irradiations en solution

Nous avons effectué les irradiations dans une solution de dichloroéthane à une concentration de 25 g/l.

Sur le spectre RMN obtenu (Figure 7), on constate la présence de nouveaux petits pics qui sont identiques à ceux détectés lors de l'irradiation en solution du monomère furanique **HMFAE**.

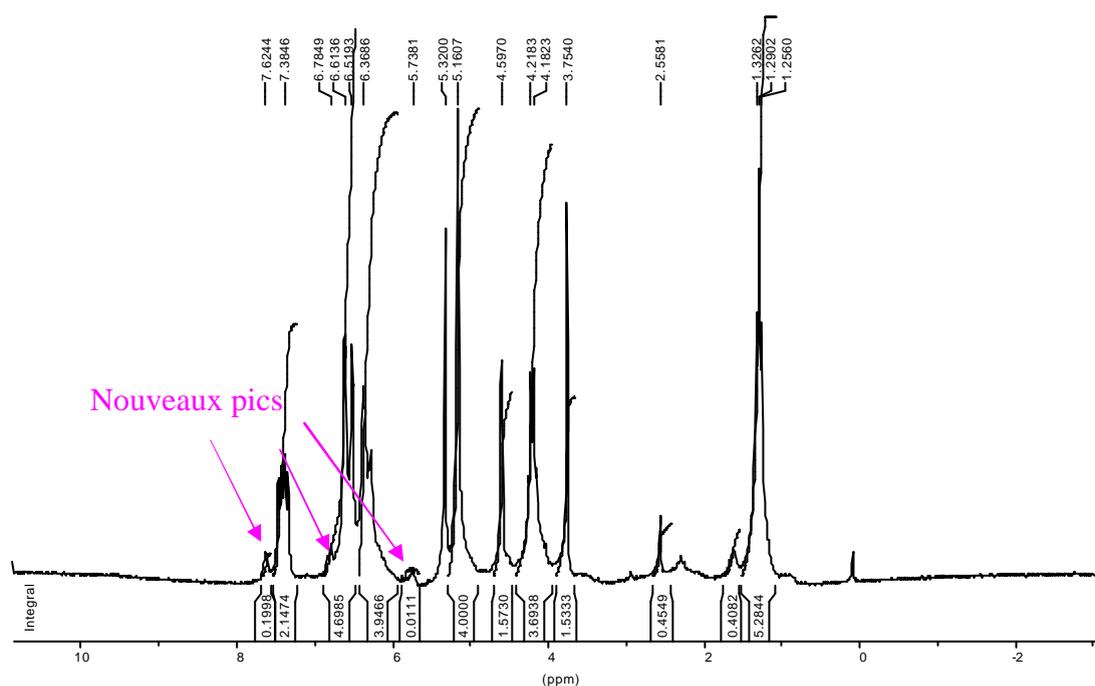


Figure 7 : Spectre RMN ^1H de **HMFAE**₄ irradié en solution, dans CD_2Cl_2 .

Les valeurs des intégrations sont beaucoup plus faibles pour **HMFAE**₄. En effet, l'oligomère **HMFAE**₄ est irradié dans une solution beaucoup plus diluée que ne l'était **HMFAE**. La

probabilité de rencontre étant plus faible dans un milieu dilué, la vitesse de dimérisation est moins importante.

L'analyse UV confirme le résultat que la dimérisation est plus faible en solution.

Sur le spectre UV suivant (*Figure 8*), l'intensité du pic à 228 nm est très faible, en comparaison à **HMFAE₄** irradié sur KBr (*Figure 6*).

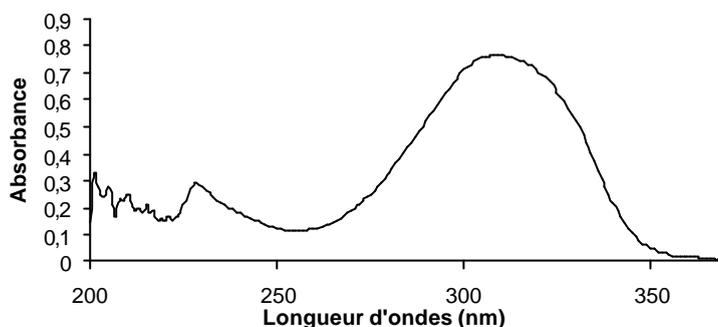


Figure 8 : Spectre d'absorbance UV de HMFAE₄ irradié en solution pendant 4h.

B.3. Conclusion

L'oligomère **HMFAE₄** subit, comme son monomère, une réaction de photocouplage (*Figure 9*) :

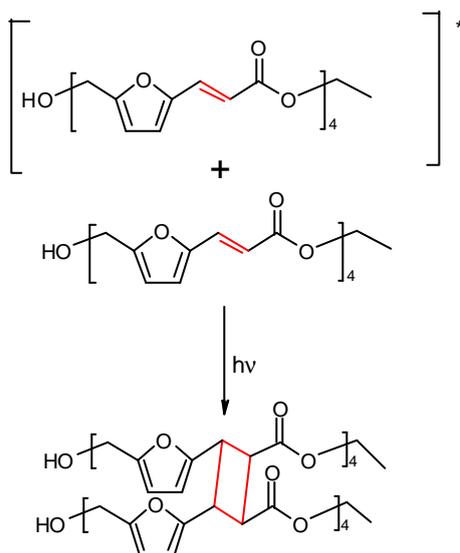


Figure 9 : Photodimérisation HMFAE₄.

On constate que la cycloaddition a lieu majoritairement à l'état solide et en solution dans un milieu peu dilué.

C. PHOTOCHEMIE DU COPOLYMERE

Comme nous l'avons vu précédemment, le copolymère **CP** (Figure 10) absorbe à 308 nm comme le monomère furanique **HMFAE** et son oligomère **HMFAE₄**.

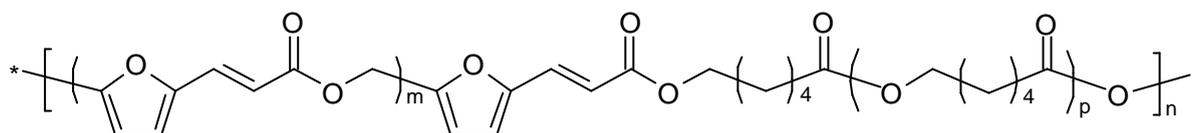


Figure 10 : Structure du copolymère.

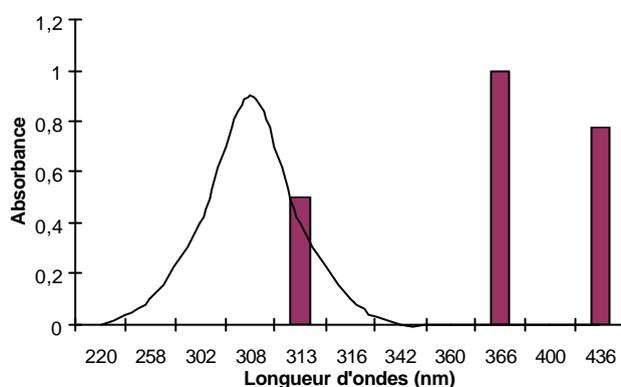


Figure 11 : Spectre d'absorbance UV de CP et les raies d'émission de la lampe à Hg.

Les irradiations de **CP** ont été effectuées à l'état solide dispersé dans une pastille KBr, en solution diluée dans du toluène et sur des films fins.

Les analyses UV et RMN des produits irradiés ont été impossibles à cause de l'insolubilité des produits obtenus.

C.1. Irradiations sur pastille KBr

Nous avons irradié différents copolymères, préparés comme décrit au Chapitre 4, sous forme solide en dispersion dans une pastille KBr.

Le spectre FTIR suivant (Figure 12) indique que la cycloaddition a eu lieu. On constate les mêmes changements que pour les composés modèles :

- (i) le pic correspondant à la double liaison vinylique à 1640 cm^{-1} a légèrement diminué ainsi que le pic à 960 cm^{-1} caractérisant la double liaison *trans*,

- (ii) un massif apparaît vers 1200 cm^{-1} caractérisant la présence de cyclobutane,
- (iii) le noyau furanique n'a pas été touché lors de cette irradiation, les pics caractéristiques de l'anneau sont toujours présents.

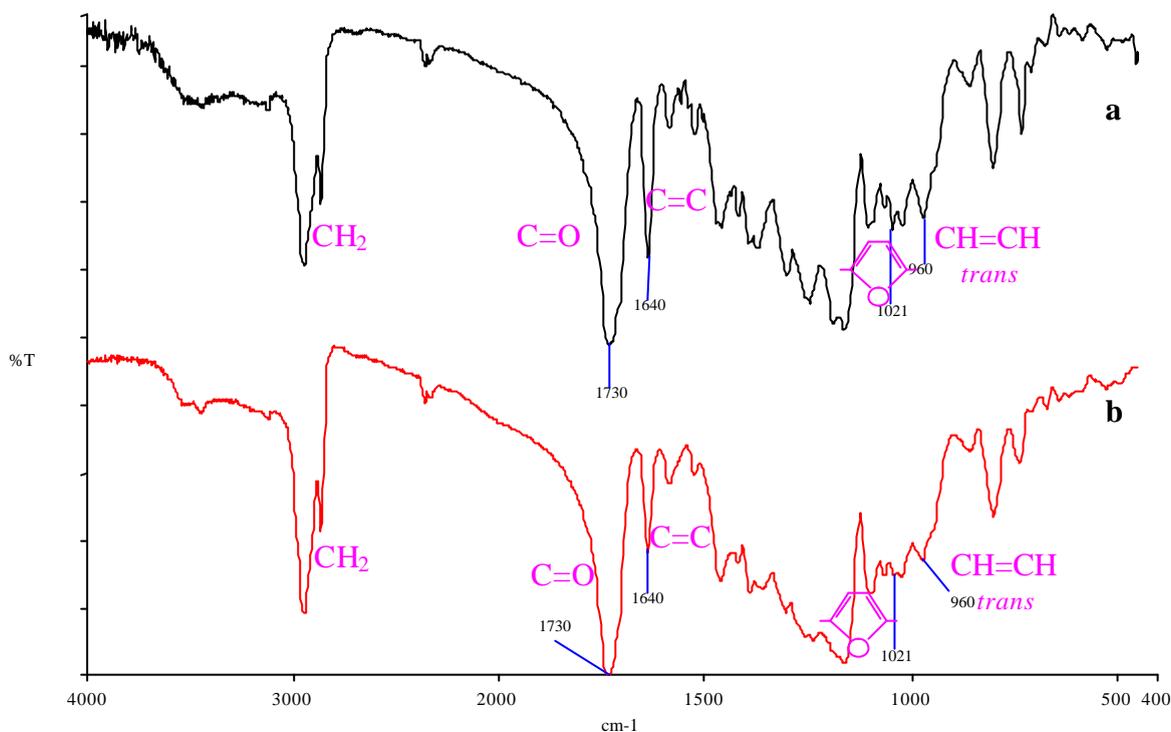


Figure 12 : Spectres FTIR du CP (essai à 120°C , 10% $\text{HMFAE}_{\text{initial}}$, 60h) irradié sur pastille KBr.

(a) : CP non irradié ; (b) : CP irradié 2h.

En suivant cette irradiation au cours du temps (Figure 13), nous observons que les modifications subies par le copolymère sont peu importantes. La diminution de l'intensité du pic d'absorbance de la double liaison est faible.

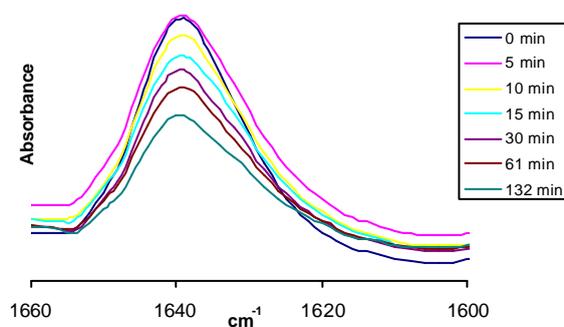


Figure 13 : Évolution de l'absorbance FTIR du copolymère (essai à 120°C , 10% $\text{HMFAE}_{\text{initial}}$, 60h) irradié sur pastille KBr selon le temps d'irradiation.

On trouve un taux de conversion de 45% au bout de 2 heures (*Figure 14*).

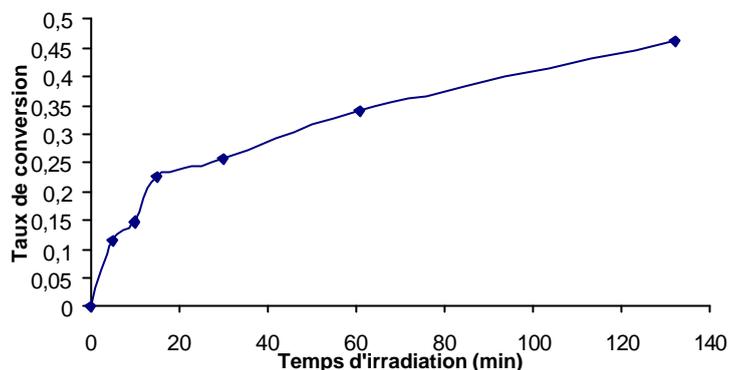


Figure 14 : Taux de conversion de CP (essai à 120°C, 10%_{HMFAEinitial}, 60h) irradié sur pastille KBr.

Ce faible taux de conversion est dû à la faible concentration de groupements chromophores dans le copolymère, comparée avec celle de l'oligomère **HMFAE₄** qui contient une fonction photoréactive dans chaque unité monomère.

On observe que cette irradiation suit elle aussi une cinétique d'ordre 2, comme le prouve le graphe suivant (*Figure 15*).

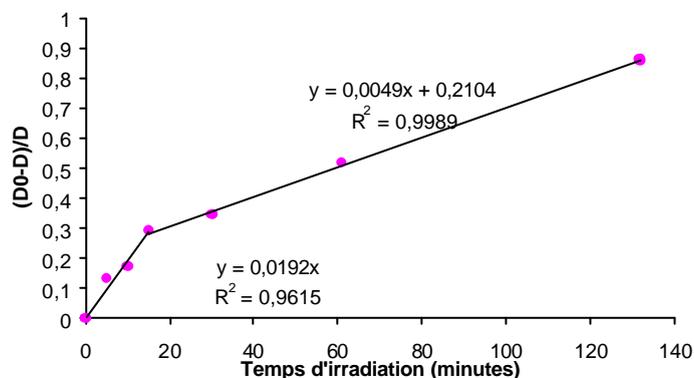


Figure 15 : Cinétique d'ordre 2 de l'irradiation à l'état solide de CP (essai à 120°C, 10%_{HMFAEinitial}, 60h).

C.2. Irradiations en solution

Nous avons irradié entre deux faces NaCl des solutions de **CP** (essai à 120°C, 10%_{HMFAEinitial}, 60h) dilué dans du toluène avec une concentration massique de 100 g/l.

En suivant cette irradiation au cours du temps (*Figure 16*), nous constatons la diminution de l'intensité relative du pic correspondant à la double liaison.

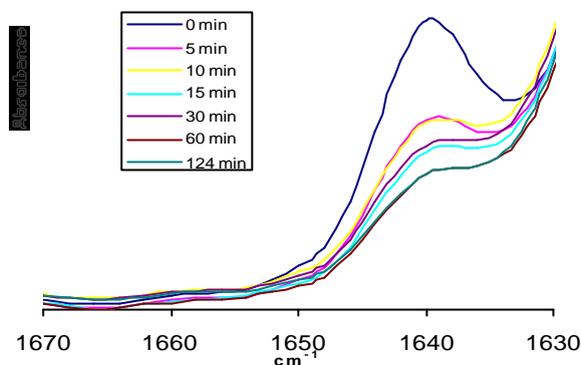


Figure 16 : Évolution de l'absorbance FTIR du copolymère irradié en solution selon le temps d'irradiation.

Comme précédemment, le taux de conversion obtenu est assez faible (*Figure 17*). Au bout de 2 heures, on obtient un taux égal à 57%.

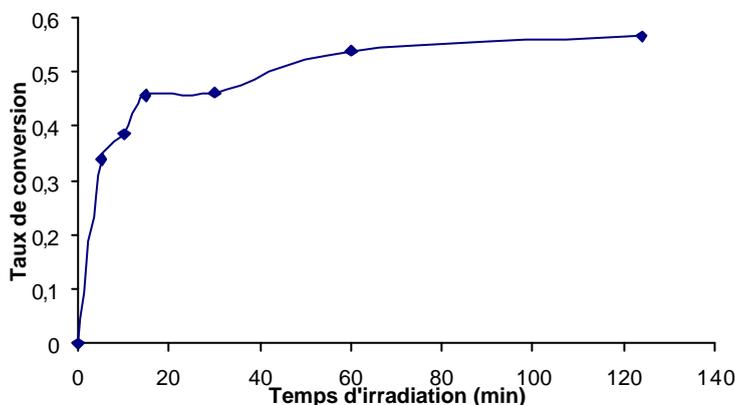


Figure 17 : Taux de conversion de l'irradiation de CP en solution.

La cycloaddition débute rapidement et puis elle stagne. La formation des réticulés empêche la migration des polymères non réticulés et le couplage a dû mal à se faire.

Par ailleurs, on constate, comme pour **HMFAE** irradié dans des solutions très diluées, que **CP** subit un phénomène d'isomérisation. Sur le spectre FTIR suivant (*Figure 18*), on remarque l'apparition d'un nouveau pic à 820 cm^{-1} correspondant à l'isomère *cis*.

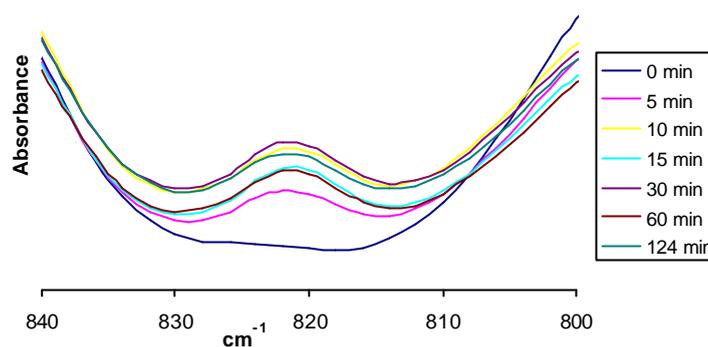


Figure 18 : Apparition du pic *cis* lors de l'irradiation en solution de CP.

C.3. Irradiations en film

Nous avons réalisé des irradiations en film afin de se rapprocher au mieux du comportement photochimique que subissent les couches de photopolymères des plaques offset.

Pour cela, 80 mg de **CP** sont dissous dans 4 ml de dichlorométhane. Ce mélange est ensuite déposé sur un moule en téflon. L'ensemble est laissé une nuit dans une étuve à 50°C afin d'éliminer le solvant.

Nous obtenons ainsi un film uniforme de copolymère de 50 µm d'épaisseur.

Après irradiation, une extraction au soxhlet avec du dichlorométhane est effectuée durant 12 heures. On récupère ainsi séparément la partie réticulée et la partie soluble du polymère irradié.

C.3.1. La partie soluble (PS)

La partie soluble de **CP** irradié correspond à un mélange de copolymère initial et d'oligomères ramifiés encore solubles dans les solvants.

Le spectre FTIR suivant (*Figure 19*) est similaire à celui de **CP**. La plus grande différence vient de la diminution de l'intensité relative du pic correspondant à la double liaison.

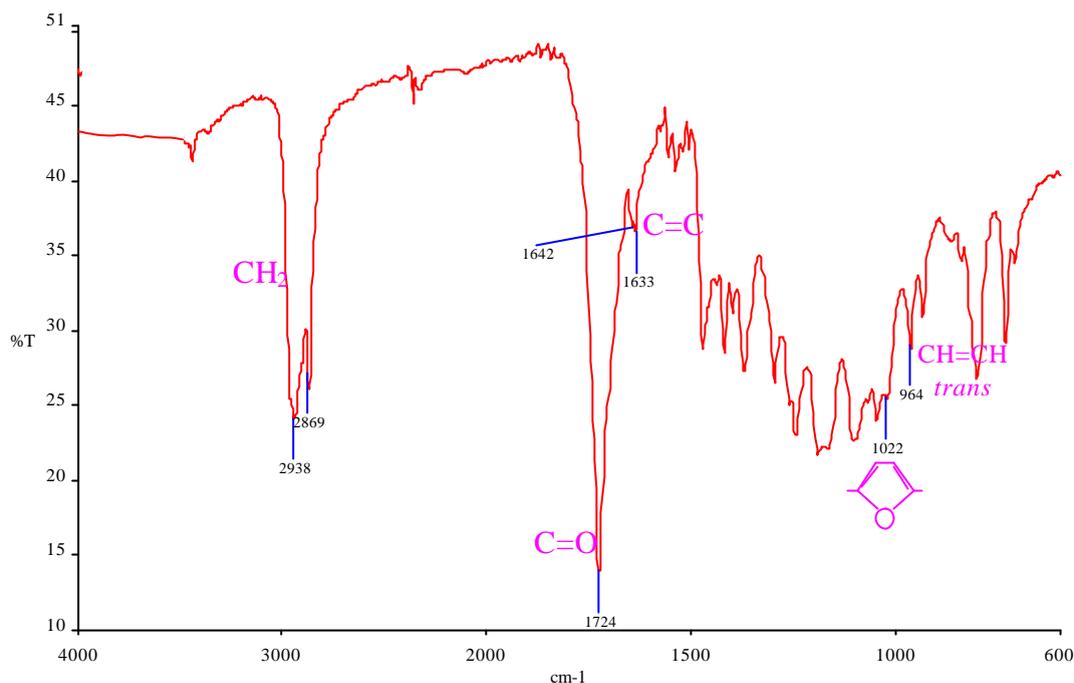


Figure 19 : Spectre FTIR de la partie soluble de CP (essai à 120°C, 10% $_{\text{HMFAEinitial}}$, 60h) irradié en film.

De même, le spectre RMN ^1H de PS (Figure 20) est semblable à celui de CP initial.

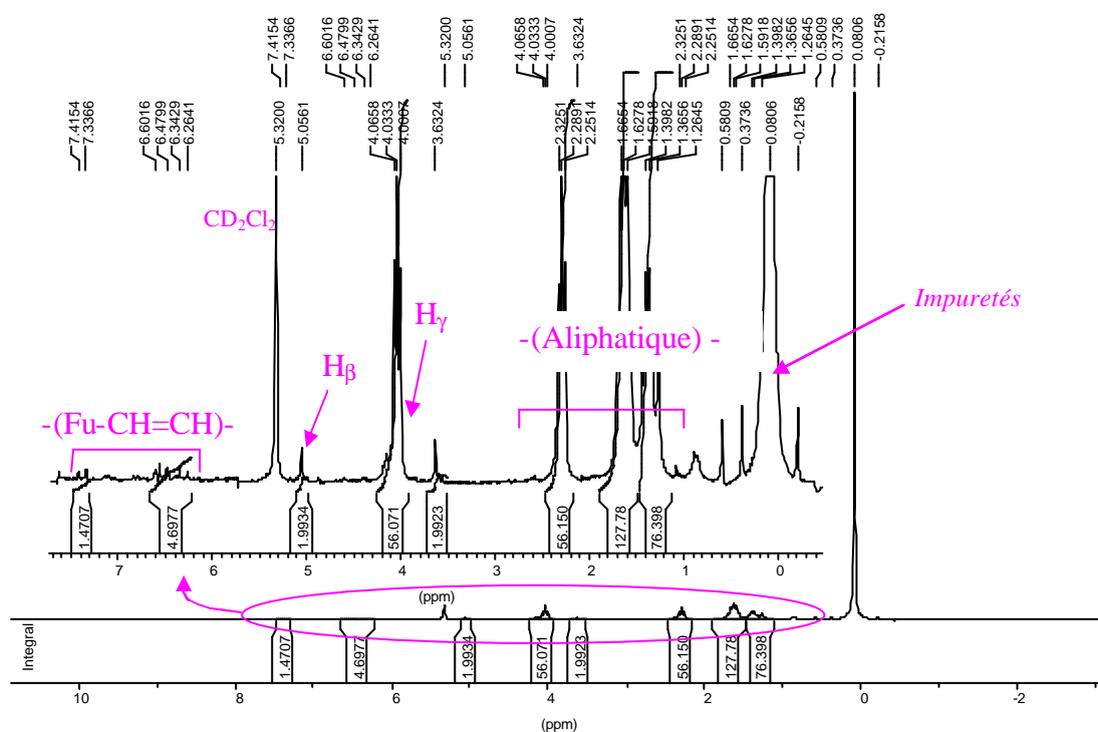


Figure 20 : Spectre RMN ^1H dans CD_2Cl_2 de la partie soluble de CP (essai à 120°C, 10% $_{\text{HMFAEinitial}}$, 60h) irradié en film.

Sur le spectre UV (*Figure 21*), on constate l'apparition d'un second pic à 230 nm, caractéristique de la présence de noyaux furaniques non conjugués.

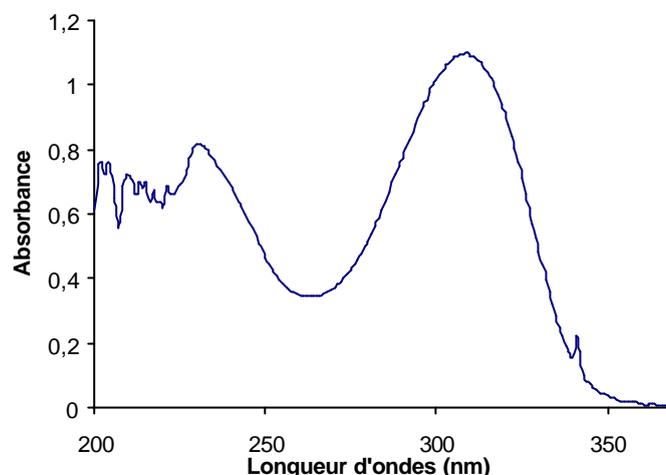


Figure 21 : Spectre UV de la partie soluble de CP (essai à 120°C, 10% $\text{HMFAE}_{\text{initial}}$, 60h) irradié en film.

Tous ces éléments indiquent clairement que la partie soluble contient des macromolécules ramifiées qui n'ont pas atteint une structure réticulée : la réaction de photocouplage intermoléculaire a bien eu lieu, mais dans des proportions modestes.

C.3.2. La partie réticulée (PR)

La partie réticulée n'a pas été analysée par RMN et UV à cause de son insolubilité dans les solvants.

La proportion de **PR** récupérée (voir plus loin) et ses propriétés dépendent de plusieurs paramètres : le temps d'irradiation, le taux de **HMFAE** présent dans le copolymère, l'épaisseur du film et l'utilisation d'un photosensibilisateur.

C.3.2.1. Analyse FTIR

L'analyse FTIR (*Figure 22*) montre que l'insolubilisation du polymère est bien due aux réactions de photocouplage intermoléculaires induites par les chromophores furaniques dans les chaînes du copolymère, menant à la formation d'un réseau. Les intensités des pics à 1640 cm^{-1} et à 960 cm^{-1} caractéristiques de la double liaison *trans* sont très faibles.

De plus, le pic correspondant au noyau furanique apparaît à 1027 cm^{-1} au lieu de 1020 cm^{-1} .

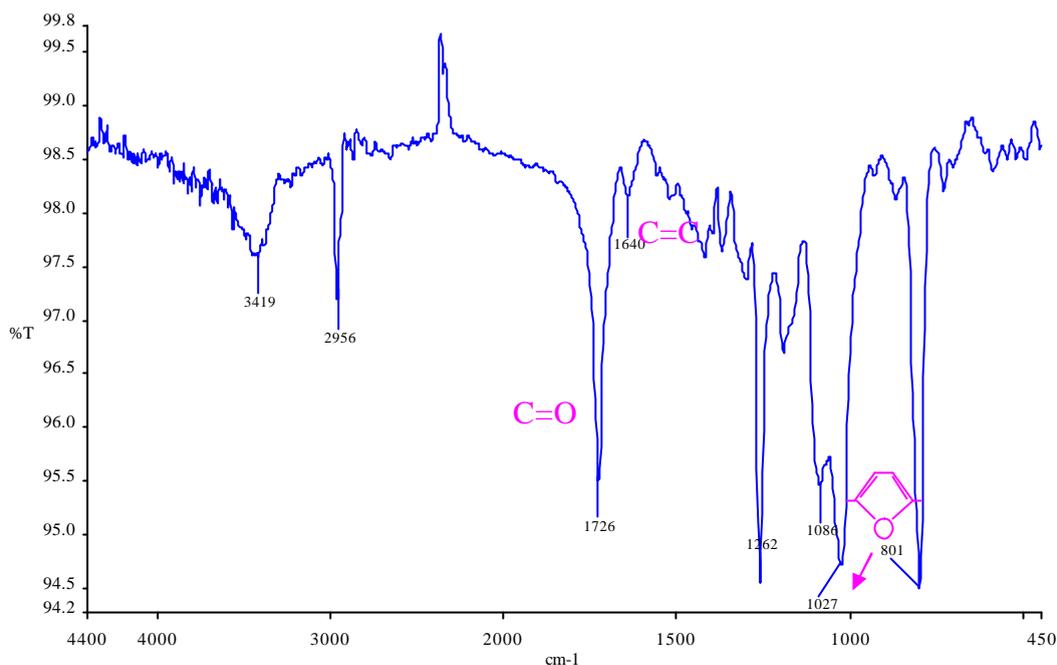


Figure 22 : Spectre FTIR de la partie réticulée de CP (essai à 120°C, 10% $_{HMFAEinitial}$, 60h) irradié en film.

C.3.2.2. Propriétés surfaciques

Grâce à la détermination des angles de contact, nous avons pu déterminer l'énergie de surface du copolymère irradié.

Les mesures sont effectuées sur la totalité du film irradié non lavé afin de n'avoir aucune irrégularité sur la surface.

Les angles de contact mesurés sont résumés dans le tableau suivant :

Liquide	Angle (°C)
Eau	72,6
Hexadécane	11,6
Formamide	57

Tableau 1 : Angles de contact de CP (essai à 120°C, 10% $_{HMFAEinitial}$, 60h) irradié selon différents liquides.

Pour déterminer l'énergie de surface du copolymère irradié (Tableau 2), nous nous sommes servis des différentes approches définies dans l'annexe 2 Appareils et Mesures.

Méthodes de calcul	Owens-Wendt			Zisman	γ^{LW}	Van Oss		γ^{Tot}
	γ^p	γ^d	γ^{Tot}	γ_c		γ^+	γ^-	
γ_s	10,7	25,7	36,4	26,4	26,9	1,23	11,93	34,6

Tableau 2 : Différentes valeurs d'énergie de surface de CP (essai à 120°C, 10% $_{HMFAEinitial}$, 60h) irradié.

Bien que l'approche Zisman n'est pas utilisable car elle suppose que le matériau ne présente que des interactions dispersives, elle donne un γ_c proche de γ^d et de γ^{LW} .

L'approche d'Owens-Wendt qui suppose que l'énergie totale du solide est divisée en une partie polaire et une partie dispersive est plus représentative dans notre cas, où l'on s'intéresse principalement aux interactions dispersives et polaires du matériau.

Nous trouvons ainsi : $g_s = g^p + g^d = 36,4 \text{ mN.m}^{-1} = 10,7 + 25,7$

Cette valeur est en accord avec celles des photopolymères classiques utilisés en Offset [1].

On constate que la composante dispersive est majoritaire. Ainsi le polymère réticulé aura une mauvaise affinité avec la solution de mouillage qui est majoritairement polaire. Ceci est essentiel pour avoir une bonne qualité d'impression.

D'après Van Oss, la polarité de la surface étudiée est majoritairement basique.

De plus, on peut remarquer que la polycaprolactone pure a le même comportement, la composante dispersive est majoritaire [2, 3].

C.3.2.3. Analyse thermique

Sur les thermogrammes de DSC (Figure 23), on constate aussi des changements entre la partie réticulée et le CP initial.

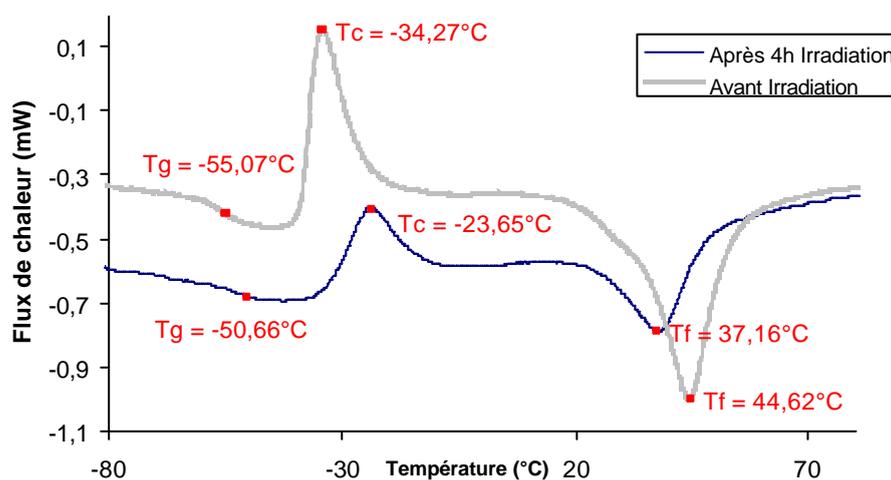


Figure 23 : Thermogrammes DSC de CP et de la partie réticulée de CP irradié en film après trempage, (essai à 120°C, 10% $_{HMFAEinitial}$, 60h).

La transition vitreuse est beaucoup moins marquée, même lors du passage après trempage. Par ailleurs, on observe une augmentation de la Tg et de Tc, et une diminution de Tf. Les

radiations UV induisent une cyclisation entre les polymères, ce qui entraîne une perte de souplesse. Le polymère se rigidifie. Aussi, les pontages entre les chaînes diminuent leur régularité et leur mobilité, ce qui affecte leur aptitude à s'organiser en microphases cristallines. Finalement, la diminution de la température de fusion est associée à une plus grande proportion de phases amorphes, qui constituent des «impuretés» pour les cristaux.

C.3.3. Influence du temps d'irradiation

Le graphe suivant (Figure 24) montre que le taux de réticulation augmente avec le temps d'irradiation.

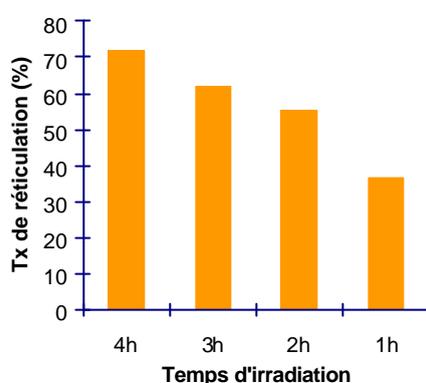


Figure 24 : Influence du temps d'irradiation.

Il faut au moins 2 heures pour obtenir un taux de réticulation supérieur à 50%. Il faut noter que l'épaisseur du film irradié est de 50 μm , ce qui est nettement supérieur aux épaisseurs utilisées industriellement (maximum 10 μm).

C.3.4. Influence de l'épaisseur du film

Sur le graphe suivant (Figure 25), on constate que le composé, dont l'épaisseur est plus faible, a un taux de réticulation plus important.

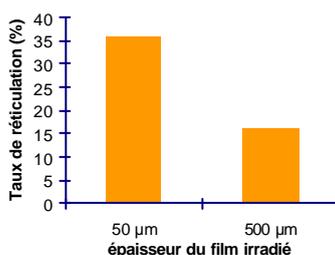


Figure 25 : Influence de l'épaisseur du film.

Ceci s'explique par le fait que les radiations sont absorbées totalement sur une épaisseur modeste et donc, si le composé est trop épais, elles ne traversent pas entièrement le film. Il est important de noter que lors des applications industrielles, les épaisseurs des films sont de l'ordre de quelques microns.

C.3.5. Influence du taux de monomère furanique

Sur le graphe suivant (Figure 26), on constate que plus le pourcentage de monomères furaniques présents dans le copolymère est important, plus le taux de réticulation est élevé.

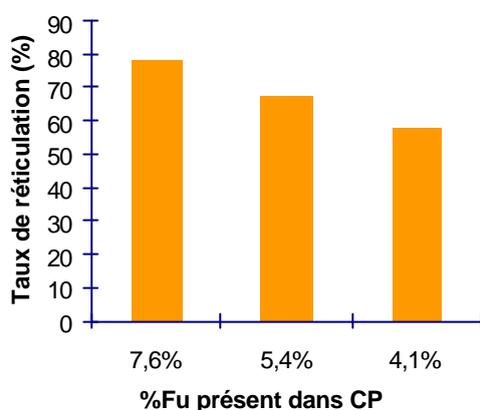


Figure 26 : Influence du pourcentage de HMFAE dans CP.

En effet, plus il y a de groupements chromophores dans le copolymère, plus le coefficient d'extinction molaire ϵ est élevé et la probabilité de couplage est importante.

C.3.6. Influence du photosensibilisateur

Pour avoir un taux de réticulation élevé, il faut irradier le copolymère au minimum 2 heures.

Or, en industrie le temps d'irradiation ne dépasse pas la dizaine de minutes.

Pour pouvoir diminuer ce temps d'irradiation, nous avons utilisé le photosensibilisateur suivant (4% g/g):

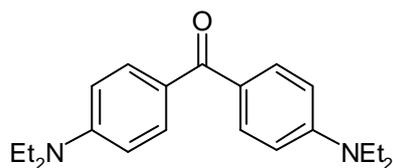


Figure 29 : Cétone de Michler.

La présence d'un photosensibilisateur devrait permettre d'augmenter le taux de réticulation.

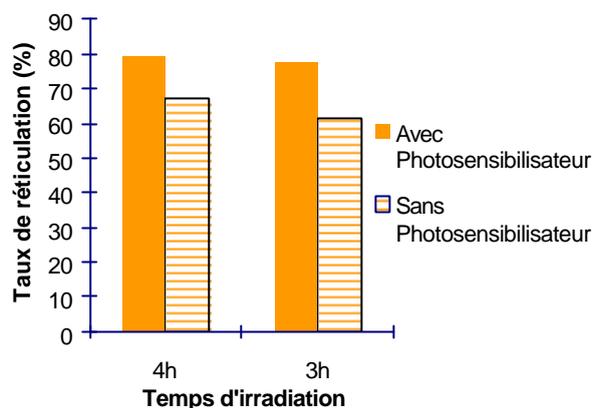


Figure 18 : Influence de la présence de photosensibilisateur.

On remarque effectivement qu'avec un photosensibilisateur, au bout de 3 heures d'irradiation on obtient un taux de réticulation plus important que celui obtenu au bout de 4 heures et sans photosensibilisateur. Cependant, l'amélioration est modeste.

Il se peut que notre copolymère ne soit pas pur à 100%, il peut rester quelques traces de monomères furaniques. Le photosensibilisateur a pu réagir avec ces impuretés.

D. CONCLUSION

Le photopolymère obtenu montre une bonne aptitude à réticuler. En effet, il présente un comportement photochimique semblable à celui des composés modèles. Il suit un mécanisme classique de photodimérisation :

- à l'état cristallin, les radiations UV entraînent une photocycloaddition,
- en solution diluée, il subit en plus une isomérisation *cis-trans*.

Cette photocycloaddition provoque la formation d'un réseau qui cause l'insolubilité du copolymère.

Ce polymère a donc un comportement semblable à celui des photopolymères cinnamiques utilisés sur plaques Offset.

Cependant, sa sensibilité est encore à augmenter. Le temps d'irradiation est encore trop élevé pour être utilisé industriellement. Mais il faut noter que l'épaisseur du film polymère irradié est importante et que les lampes UV utilisées industriellement ont des puissances d'irradiation supérieures.

E. REFERENCES

1. J. MacPhee. *An Engineer's Analysis of Lithographic Printing Process*. dans *TAGA Proceedings*. 1979.
2. G. Biresaw et C.J. Carriere, *Correlation between Mechanical Adhesion and Interfacial Properties of Starch/Biodegradable Polyesters Blends*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001. **39**(9): p. 920-930.
3. H.Y. Erbil, B. Yasar, S. Suezer et B.M. Baysal, *Surface Characterization of the Hydroxy-Terminated Poly(-caprolactone)/Poly(dimethylsiloxane) Triblock Copolymers by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis and Contact Angle Measurements*. *Langmuir*, 1997. **13**(20): p. 5484-5493.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Notre travail a porté sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux photopolymères en vue de leur application sur plaques offset.

Dans la première partie, nous avons synthétisé et caractérisé un grand nombre de composés modèles contenant un motif furanique et une liaison π vinyène dans leur structure. Ces composés proviennent soit du furfural, soit du 5-hydroxyméthyl-furfural. Le produit **HMFAE**, le 3-(5-Hydroxyméthyl-2-furyl-acrylate d'éthyle), nous a paru particulièrement intéressant à cause de ses deux groupements terminaux différents.

Dans la seconde partie, ces composés ont été irradiés sous une lampe à mercure de pression moyenne sous différentes formes. Les analyses UV, FTIR et RMN ont montré qu'ils subissent les mêmes modifications chimiques. En milieu concentré, ces composés subissent une dimérisation moléculaire [$\pi 2 + \pi 2$] qui provoque un couplage entre deux chromophores, et en milieu dilué, les radiations UV entraînent une isomérisation *cis-trans*.

La réaction de dimérisation suit une cinétique du 1^{er} ordre pour tous les dérivés furaniques monovinylènes ou bivinylènes.

Les dérivés furfurylidènes acétones sont quant à eux les plus réactifs à cause de leur meilleure cristallisation et de la coïncidence de leur longueur d'onde maximale d'absorption avec les raies d'émission de la lampe à mercure. Quant à **HMFAE**, il représente l'ester le plus réactif. Sa photodimérisation est favorisée par sa structure plane. Elle est rapide et a lieu dans des milieux dilués.

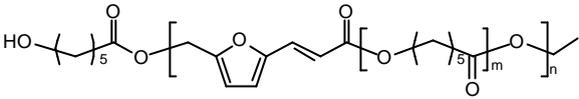
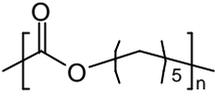
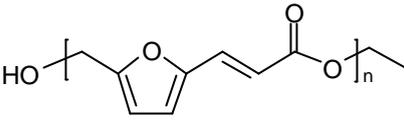
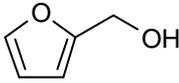
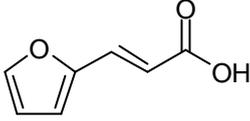
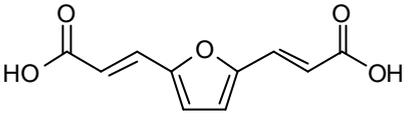
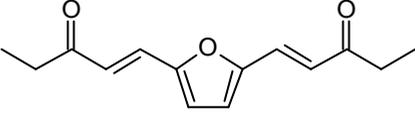
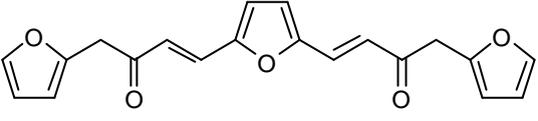
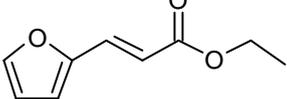
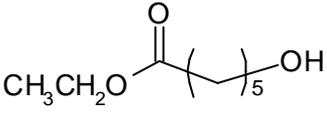
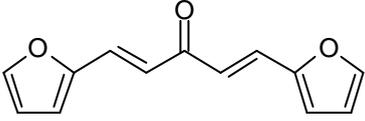
Dans la troisième partie, le composé **HMFAE** a été inséré dans une matrice polyester par réaction de polytransestérification avec un comonomère aliphatique **EHH**, l'éthyle-6-hydroxyhexanoate. Nous avons réussi à synthétiser un copolymère à 90% aliphatique et 10% furanique hautement cristallin, thermiquement stable et présentant le même spectre d'absorption que **HMFAE**.

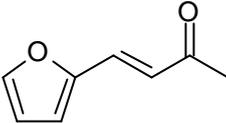
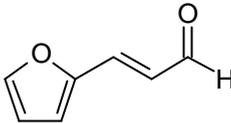
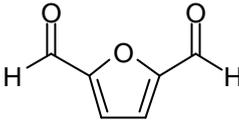
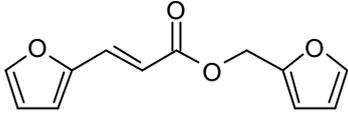
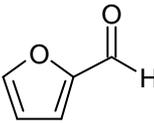
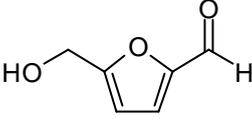
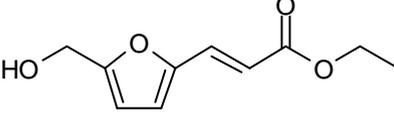
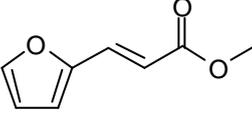
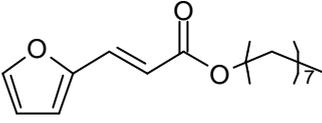
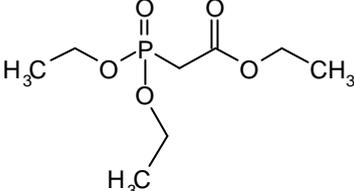
Dans la dernière partie, ce copolymère a été irradié dans les mêmes conditions que les composés modèles. Les analyses UV, FTIR et RMN ont prouvé qu'il subissait aussi un couplage intermoléculaire [$\pi 2 + \pi 2$].

Il a ensuite été insolé sous forme de film et il a montré une bonne aptitude à réticuler. Le taux de réticulation dépend à la fois de l'épaisseur du film et du pourcentage de **HMF_{AE}** présent dans le copolymère.

Cependant, sa sensibilité reste encore à améliorer, pour avoir un temps d'irradiation plus court et un taux de réticulation plus important. Ces améliorations peuvent être obtenues par l'ajout d'un photosensibilisateur, et/ou par l'insertion d'un deuxième groupement chromophore, par la diminution de l'épaisseur du film..

ANNEXE 1 : ABREVIATIONS ET FORMULES DES COMPOSES

ABREVIATION ET NOM DU COMPOSE	FORMULE
CP : Copolymère entre EHH et HMFAE	
(EHH)_n : Polyester basé sur EHH	
(HMFAE)_n : Polyester basé sur HMFAE	
AF : Alcool furfurylique	
AFA : Acide furanacrylique	
DAFA : Diacide furanacrylique	
DEFA : Diester d'éthyle furanacrylique	
DFFA : Diester furylique de l'acide furanacrylique	
EFA : Ester éthylique de l'acide furanacrylique	
EHH : Ethyl-6-hydroxyhexanoate	
F₂Ac : Difurfurylidène acétone	

ABREVIATION ET NOM DU COMPOSE	FORMULE
FAc : Furfurylidène acétone	
FAcH : Furfurylidène acetaldéhyde	
FDC : Furane dicarboxaldéhyde	
FFA : Ester furylique de l'acide furanacrylique	
Fu : Furfural	
HMF : 5-Hydroxyméthyl-2-furfural	
HMFAE : 3-(5-Hydroxyméthyl-2-furyl-acrylate d'éthyle)	
MFA : Ester méthylique de l'acide furanacrylique	
OFA : Ester octylique de l'acide furanacrylique	
TEP : Triéthylphosphoacétate	

SYMBOLES	NOM
λ	Longueur d'ondes (nm)
ε	Coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
γ	Énergie de surface (mN.m^{-1})
J	Constante de couplage (Hz)

ANNEXE 2 : APPAREILS ET MESURES

A. APPAREILS D'ANALYSE

A.1. Analyse infrarouge

On utilise l'appareil Perkin Elmer Paragon 1000 à transformée de Fourier.

Les analyses sont effectuées avec pastille KBr pour les échantillons solides ou entre deux faces NaCl pour les échantillons liquides.

A.2. Analyse RMN¹H

On utilise l'appareil Brücker AC300 à 300 MHz et l'AC200 à 200 MHz.

Les solvants principalement utilisés sont CD₂Cl₂, DMSO-*d*₆, chloroforme-*d*.

A.3. Analyse UV

On utilise le spectrophotomètre ThermoSpectronic UNICAMUV 500.

Les solvants principalement utilisés sont CH₂Cl₂ et le méthanol, tous deux de qualité spectrophotométrique.

A.4. Analyse thermique

On utilise l'appareil Setaram DSC92.

Les mesures sont effectuées entre -140°C et 150°C avec une montée en température de 10°C/min.

A.5. Analyse thermogravimétrique

Les mesures sont effectuées avec un appareil Setaram 92-12 avec un courant d'azote avec un cycle de chauffage entre 25 et 1000°C avec une montée en température de 5°C/min.

A.6. Analyse chromatographique

Les mesures de GPC sont effectuées dans des colonnes Waters (Styragel HR3 et 10⁴ Å) avec du THF comme solvant.

A.7. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont effectuées par le Centre d'analyse du CNRS à Vernaison.

B. IRRADIATIONS

B.1. La lampe

On utilise une lampe à mercure à pression moyenne de 500W (Hélios-Italquarz) (*Figure 1*) refroidie par un réfrigérant. Un flux d'air comprimé est relié à la lampe pour éviter la formation d'ozone.

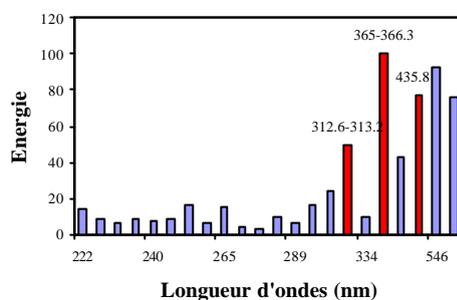


Figure 1 : Spectre d'émission d'une lampe à Hg à pression moyenne [1].

L'échantillon est disposé sous un cristalliseur en pyrex pour que seules les radiations avec des longueurs d'ondes supérieures à 270 nm passent afin d'éviter la rupture du noyau furanique. Un papier noir est placé sous l'échantillon à irradier afin d'éviter les réflexions (*Figure 2*).

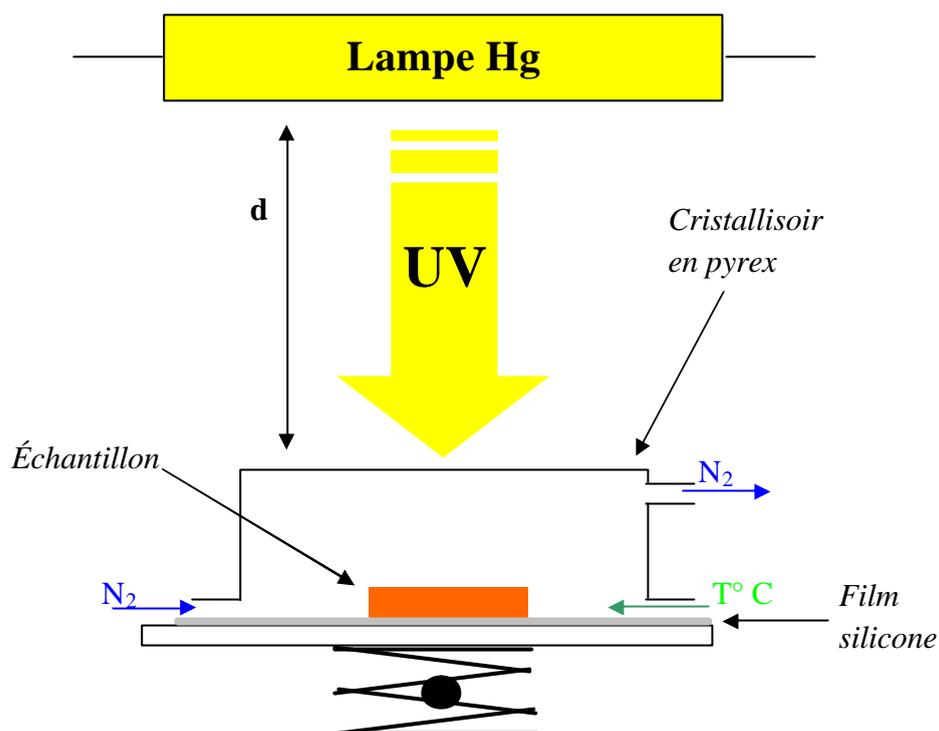


Figure 2 : Appareillage pour insulations UV.

Pour des temps d'insulations longs, on utilise un balayage d'azote à l'intérieur du cristallisoir pour empêcher les oxydations.

La distance d est importante, elle ne doit pas varier car l'énergie d'insolation est inversement proportionnelle à cette distance.

B.2. Méthodes d'insulations

Les irradiations sont effectuées à l'état cristallin pur (dans un moule entre faces NaCl pour les liquides et sur pastille KBr pour les solides), à l'état dilué dans des solutions de dichloroéthane ou toluène. Ces insulations ont suivies par FTIR, UV et RMN.

Pour certaines irradiations, nous avons utilisé un inhibiteur radicalaire : 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy (TEMPO).

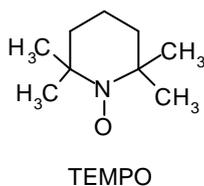


Figure 3 : Structure de l'inhibiteur radicalaire.

B.3. Calcul des taux de conversions

B.3.1. a(IR)

À partir des spectres FTIR, on peut déterminer le taux de conversion α (IR).

Par la loi de Beer-Lambert, nous avons la relation suivante :

$$D = \epsilon \cdot l \cdot c$$

avec ϵ le coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l la longueur de la cuve (cm),

c la concentration en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

En supposant que la loi de Beer-Lambert est valable dans la plage de concentrations utilisées, le taux de conversion α est défini par la relation :

$$a = \frac{\text{quantité de produits ayant réagi}}{\text{quantité de produits initiale}} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

avec c la concentration au temps t en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

c_0 la concentration au temps t_0 en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

On a donc :

$$a(IR) = \frac{D_0 - D}{D_0}$$

avec D = absorbance du produit irradié au temps t ,

D_0 = absorbance du produit initial avant irradiation.

B.3.2. a(RMN)

Pour certains composés, nous avons effectué des irradiations à travers des tubes RMN scellés. Pour cela, le produit à irradier est placé dans le tube en Pyrex qui est dégazé sous un vide puissant. Après avoir ajouté le dichlorométhane deutérié, le tube est refroidi, dégazé et ensuite scellé.

En suivant l'irradiation en fonction du temps, on peut déterminer aussi un taux de conversion de dimérisation $\alpha_{DIM}(RMN)$ et d'isomérisation $\alpha_{ISO}(RMN)$ définis par la relation suivante :

$$a_{DIM}(RMN) = \frac{\text{quantité de produits ayant dimérisé}}{\text{quantité de produits initiale}} = \frac{2 * \text{Nbre de dimères}}{\text{Nbre de composé initial}} = \frac{2 * \frac{iH_{cyclo}}{4}}{2 * \frac{iH_{cyclo}}{4} + iH_{Fu}}$$

$$a_{ISO}(RMN) = \frac{\text{Nbre de isomères}}{\text{Nbre de composé initial}} = \frac{iH_{ISO}}{iH_{ISO} + iH_{Fu}}$$

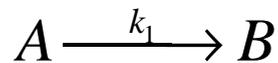
avec iH_{cyclo} : valeur de l'intégration du pic correspondant au cyclobutane,

iH_{iso} : valeur de l'intégration du pic correspondant à l'isomère *cis*,

iH_{Fu} : valeur de l'intégration du pic correspondant au furane.

B.4. Cinétique

B.4.1. Cinétique du 1^{er} ordre



On a $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$

d'où la relation $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t$

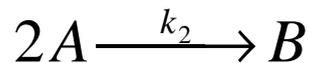
Or, on a la loi de Beer - Lambert qui nous donne $D = k'e[A]$

On obtient donc $\ln \frac{D_0}{D} = k_1 t$

avec D = absorbance du produit irradié au temps t ,

D_0 = absorbance du produit initial avant irradiation.

B.4.2. Cinétique du 2^{ème} ordre



On a $-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$

d'où la relation $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t$

Or, on a la loi de Beer – Lambert qui nous donne $D = k'e[A]$

On obtient donc $\frac{D_0 - D}{D} = k_2'' t$

avec D = absorbance du produit irradié au temps t ,

D_0 = absorbance du produit initial avant irradiation.

C. ANGLE DE CONTACT

C.1. La caméra

On utilise un appareillage qui a été développé au sein de l'EFPG [2].

L'appareil utilisé dispose de deux caméras permettant de travailler avec des vitesses d'acquisition d'images différentes :

- (i) une caméra CCD classique COHU pour les mesures en statique,
- (ii) une caméra PULNIX TM 6701 AN pour les mesures en dynamique, permettant l'acquisition de 200 images/s.

L'ensemble est fixé sur un chariot mobile permettant de régler la mise au point. Cet appareil est aussi constitué de :

- (i) un porte-échantillon à déplacement horizontal,
- (ii) un porte-seringue à déplacement vertical,
- (iii) une source de lumière diffuse (néon 18 watts) et des diffuseurs,
- (iv) une carte d'acquisition vidéo VPM dont la programmation permet d'enregistrer et de traiter les images.

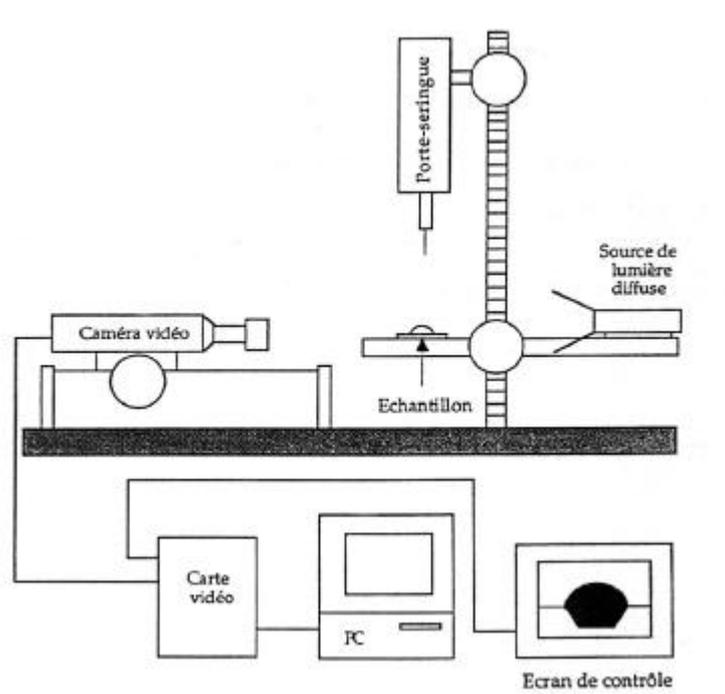


Figure 4 : Dispositif expérimental de mesure des angles de contact.

Les mesures d'angles de contact sont ici effectuées dans le but d'obtenir les énergies de surface des solides utilisés. Pour cela, on utilise des liquides de référence de tensions superficielles connues. Les caractéristiques des liquides utilisés sont données dans le tableau 1 :

Liquides	γ	γ^d	γ^p	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Eau	72,8	21,8	51	21,8	25,5	25,5
Formamide	58,2	39,5	18,7	38,5	2,3	39,6
Hexadécane	27,5	27,5	0	27,5	0	0

Tableau 1 : Composantes de la tension de surface des liquides de référence (mN.m^{-1}).

Pour effectuer la mesure, l'échantillon solide est collé sur le porte-échantillon de façon à ce que la surface soit la plus plane possible. Une goutte d'un liquide de référence est déposée sur la surface grâce à une micro-seringue. L'image de la goutte, assimilée à une calotte sphérique, est acquise par la caméra choisie et traitée par un programme spécifique déterminant la valeur de l'angle de contact en appliquant l'équation :

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D}$$

Où, θ : Angle de contact,
 h : Hauteur de la goutte,
 D : Longueur de la base de la goutte.

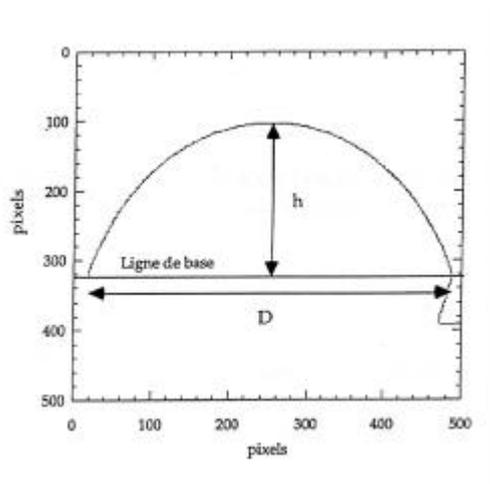


Figure 5 : Exemple de contour de goutte traité par le dispositif expérimental de mesure d'angle de contact.

C.2. Les méthodes de calcul de l'énergie de surface

Les valeurs des angles de contact des liquides de référence sur les matériaux testés permettent d'obtenir les valeurs des énergies de surface de ces matériaux par l'application de différentes méthodes de calcul.

C.2.1. Approche de Zisman

Cette approche fait intervenir la notion de tension superficielle critique d'un solide γ_c définie comme la tension superficielle en dessous de laquelle tous les liquides s'étalent complètement sur le solide.

On accède à cette valeur en mesurant les angles de contact d'une série de liquides homologues sur le solide et en traçant le cosinus de l'angle obtenu avec chacun des liquides en fonction de la tension superficielle du liquide. La valeur γ_c est alors donnée par l'abscisse du point d'intersection de la droite obtenue avec la droite d'équation $\cos\theta=1$.

Cette méthode permet d'obtenir une bonne approximation de l'énergie de surface du solide dans le cas d'interactions seulement dispersives entre le solide et la série de liquides, mais,

dans le cas d'interactions polaires, les points obtenus ne forment plus forcément une droite et la valeur γ_c n'est plus une valeur intrinsèque au solide puisqu'elle dépend de la série de liquides utilisés.

C.2.2. Approche de Owens Wendt

Fowkes a établi que la composante dispersive du travail d'adhésion peut être exprimée par la moyenne géométrique des composantes dispersives des énergies de surface du solide et du liquide :

$$W_{SL}^d = 2\sqrt{\mathbf{g}_L^d \mathbf{g}_S^d}$$

Owens et Wendt ont généralisé cette approche aux interactions non dispersives ou polaires (Owens, 1969) :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\mathbf{g}_L^d \mathbf{g}_S^d} + 2\sqrt{\mathbf{g}_L^p \mathbf{g}_S^p}$$

L'application de l'équation de Young-Dupré à un système solide/liquide permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\mathbf{g}_L^d \mathbf{g}_S^d} + 2\sqrt{\mathbf{g}_L^p \mathbf{g}_S^p}$$

Avec, γ_L : Tension superficielle du liquide,

γ_S : Energie de surface du solide,

$\mathbf{g}_L^l, \mathbf{g}_L^p$: Composante dispersive et composante polaire de la tension superficielle du liquide,

$\mathbf{g}_S^l, \mathbf{g}_S^p$: Composante dispersive et composante polaire de l'énergie de surface du solide.

En divisant par $2\sqrt{\mathbf{g}_L^d}$, on obtient l'équation :

$$\gamma_L(1+\cos\theta)/2\sqrt{\mathbf{g}_L^d} = \sqrt{\mathbf{g}_S^d} + \sqrt{\mathbf{g}_L^p \mathbf{g}_S^p} / \sqrt{\mathbf{g}_L^d}$$

$\gamma_L, \mathbf{g}_L^l, \mathbf{g}_L^p$ étant connues, en traçant la droite $\gamma_L(1+\cos\theta)/2\sqrt{\mathbf{g}_L^d}$ en fonction de $\sqrt{\mathbf{g}_L^p / \mathbf{g}_L^d}$ pour les liquides de référence, on peut déduire $\sqrt{\mathbf{g}_S^d}$ et $\sqrt{\mathbf{g}_S^p}$ comme étant respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue.

C.2.3. Approche acide-base, approche de Van Oss

Cette approche définit l'énergie de surface d'un matériau de la façon suivante :

$$g = g^{LW} + 2 \sqrt{g^+ g^-}$$

Avec, g^{LW} : Terme représentatif des interactions de Lifshitz et Van der Waals,

g^+ : Terme représentatif de l'aptitude à accepter des électrons (composante acide),

g^- : Terme représentatif de l'aptitude à donner des électrons (composante basique).

Dans le cas général d'interactions entre un liquide bipolaire et un solide bipolaire, le travail d'adhésion s'écrit alors :

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2\sqrt{g_s^{LW} + g_L^{LW}} + 2\sqrt{g_L^+ g_s^-} + 2\sqrt{g_L^- g_s^+}$$

Cette méthode de calcul est la plus complexe et se résout matriciellement.

D. REFERENCES

1. J.G. Calvert et J.N. Pitts, *Photochemistry*. 1966, New-York: John Wiley & Sons.
2. Patrice Aurenty, Veronique Lanet, Ana Tessadro et Alessandro Gandini, *An apparatus for the characterization of the static and dynamic wettability of complex interfaces*. Review of Scientific Instruments, 1997. **68**(4): p. 1801-1808.

ELABORATION DE NOUVEAUX POLYMERES PHOTOLENSIBLES FURANIKUES EN VUE DE LEUR APPLICATION SUR PLAQUES OFFSET

RESUME

L'utilisation des composés furaniques comme matières premières est largement justifiée par la disponibilité et l'aspect renouvelable de ces sources (biomasse végétale). Dans ce projet, nous nous sommes intéressés au caractère photosensible des composés furaniques pour l'élaboration de nouveaux polymères photo-réliculables en vue de leur application sur plaques d'impression Offset. Des structures photosensibles simples ont été synthétisées et caractérisées afin d'étudier la synthèse et le comportement photochimique du photopolymère final. Lors de l'irradiation dans un milieu concentré, ces composés subissent une $[\pi2+\pi2]$ cycloaddition entre un chromophore à l'état excité et un chromophore à l'état stable formant des motifs cyclobutanes. Les composés les plus prometteurs ont été utilisés comme monomères pour la préparation des photopolymères, basés sur une structure polyester, contenant le groupement chromophore dans la chaîne principale. Après une étude structurale et thermique, ces polymères photosensibles ont été étudié photochimiquement et ont montré une bonne aptitude à induire la réticulation des matériaux initiaux.

Plaques Offset, Polymère, Furane, Photochimie, Dimérisation, Cycloaddition.

ELABORATION OF NEW PHOTOLENSITIVE FURANIC POLYMERS FOR THEIR APPLICATION ON LITHOGRAPHIC PLATES

SUMMARY

The use of the furan compounds as raw materials is largely justified by the availability and the renewable character of vegetable biomass, the source from which they are obtained. In this project, the photosensitive character of the conjugated furan compounds was exploited for the elaboration of new photo-crosslinkable polymers for their application on lithographic Offset plates. Model photosensitive compounds were first synthesized and characterized in order to simulate the synthesis and the photochemical behaviour of the corresponding photo-polymer. During the irradiation in a concentrated media, these compounds underwent a $[\pi2+\pi2]$ cycloaddition between an excited and a ground state chromophore leading to the formation of cyclobutane moieties. The most interesting compounds were selected and used as monomers for the preparation of the photo-reactive polyester containing the chromophore group in the main chain. After a structural and thermal characterization, these photosensitive polymers were studied photochemically and showed a good aptitude to induce the crosslinking of the starting materials.

Offset Plates, Polymers, Furan, Photochemistry, Dimerisation, Cycloaddition.