

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**
(**ENSCM**)

Préparée au sein de l'école doctorale : Sciences chimiques et physiques -
ED459

Et de l'unité de recherche : Institut de chimie moléculaire et des matériaux
de Montpellier - UMR 5253

Spécialité : **Chimie des Matériaux**

Présentée par **Houria KOLEILAT**

**Synthèse de macromonomères photopolymérisables
de L-lysine biosourcée et leur polymérisation par
irradiation UV pour des applications dans le
domaine des revêtements**

Soutenue le 13-12-2013 devant le jury composé de

Mme Laurence LECAMP, Professeur, INSA Rouen

Rapporteur

Mr Jean-Luc SIX, Professeur, EEIGM-Nancy

Rapporteur

Mr Alain ROUSSEAU, Ingénieur de recherche, INSA Lyon

Examineur

Mr Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Université
Montpellier II

Examineur

Mme Olivia GIANI, Maître de Conférences (HDR)
Université Montpellier II

Directrice de thèse

Mme Christine JOLY-DUHAMEL, Maître de Conférences,
ENSC Montpellier

Co-directrice de thèse

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**
(ENSCM)

Préparée au sein de l'école doctorale : Sciences chimiques et physiques -
ED459

Et de l'unité de recherche : Institut de chimie moléculaire et des matériaux
de Montpellier - UMR 5253

Spécialité : **Chimie des Matériaux**

Présentée par **Houria KOLEILAT**

**Synthèse de macromonomères photopolymérisables
de L-lysine biosourcée et leur polymérisation par
irradiation UV pour des applications dans le
domaine des revêtements**

Soutenue le 13-12-2013 devant le jury composé de

Mme Laurence LECAMP, Professeur, INSA Rouen

Rapporteur

Mr Jean-Luc SIX, Professeur, EEIGM-Nancy

Rapporteur

Mr Alain ROUSSEAU, Ingénieur de recherche, INSA Lyon

Examineur

Mr Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Université
Montpellier II

Examineur

Mme Olivia GIANI, Maître de Conférences (HDR)
Université Montpellier II

Directrice de thèse

Mme Christine JOLY-DUHAMEL, Maître de Conférences,
ENSC Montpellier

Co-directrice de thèse

Synthèse de macromonomères photopolymérisables de L-lysine biosourcée et leur polymérisation par irradiation UV pour des applications dans le domaine des revêtements

Les matières premières biosourcées s'avèrent être une possibilité de substitution du pétrole de plus en plus prisée dans le domaine des matériaux. De plus, l'utilisation de procédés propres limitant l'impact environnemental du développement de matériau est aujourd'hui incontournable. Dans ce contexte, l'acide aminé L-lysine, un nouveau synthon issu des biotechnologies blanches peu étudié dans le domaine de la chimie des matériaux, a été retenu. Ce synthon sera modifié pour la conception de macromonomères polymérisables sous irradiation UV. En effet, la technique de photopolymérisation est un procédé propre en plein essor, et qui permet le développement de revêtements.

La L-lysine étant peu soluble dans les milieux organiques classiques, une étape de transformation est nécessaire pour améliorer sa processabilité. Ainsi, la polycondensation en masse de la L-lysine a conduit à des oligomères de poly(L-lysine). La détermination de la structure obtenue a été réalisée par différentes techniques d'analyses. Ces oligomères sont alors greffés par des fonctions photopolymérisables dans des conditions douces. Le choix s'est porté sur des fonctions accepteurs et donateurs d'électron. Enfin, l'étude de la photopolymérisation des oligomères de L-lysine greffés de fonctions accepteurs et donateurs a été effectuée par la technique UV base aqueuse, une technique innovante et respectueuse de l'environnement, dans différentes conditions pour en optimiser le système.

Mots-clés : biosourcé, acide aminé, polycondensation, poly(L-lysine), photopolymérisation accepteur-donneur, UV base aqueuse

Synthesis of photocurable macromonomers based on biobased L-lysine and their polymerization under UV irradiation for coating applications

Biobased raw materials are an interesting and promising option for the substitution of fossil resources in material design. Moreover, using green processes which limit environmental impact of the material conception can't be avoided nowadays. In this context, the L-lysine amino acid, a building block made by white biotechnologies and poorly described in material field has been evaluated. As photopolymerization is a green process in great expansion and allowing coating design, this building block has been modified into a photocurable macromonomer.

L-lysine is hardly soluble in usual organic solvents, a transformation step is necessary in order to improve its processability. Thus, L-lysine polycondensation has been tackled and led to oligomers of poly(L-lysine) and improved solubility. In addition, the structure determination has been undertaken by different analytic technics. These oligomers can thus be grafted with photocurable functional groups in mild conditions. The chosen photocurable functional groups are donor and acceptor of electron. At last, the photopolymerization of L-lysine based oligomers grafted with donor acceptor functional groups has been done by UV waterborne technic which is innovative and environmentally friendly. The photopolymerization has been carried out in different conditions in order to optimize the process.

Keywords : biobased ressources, amino acid, polycondensation, poly(L-lysine), donor acceptor photopolymerization, UV waterborne

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (IAM) de l'Institut Charles Gerhardt de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Je remercie tout d'abord Monsieur Jean-Jacques Robin, directeur du laboratoire IAM, pour m'avoir accueilli au sein de l'unité de recherche.

Mes remerciements vont également à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Je remercie tout particulièrement Monsieur Jean-Jacques Robin pour avoir présidé ce jury et pour ses remarques constructives. J'exprime ma profonde gratitude à Madame Laurence Lecamp et Monsieur Jean-Luc Six pour avoir accepté d'être rapporteur et à Monsieur Alain Rousseau qui a accepté d'être examinateur et pour leurs remarques avisées et cette discussion scientifique enrichissante.

Je remercie également le ministère de la recherche et de l'enseignement pour leur financement pour cette thèse.

Bien évidemment, mes remerciements vont à mes encadrantes de thèse : Mesdames Christine Joly-Duhamel et Olivia Giani. Je leur suis très reconnaissante pour la confiance qu'elles m'ont accordée, pour leur soutien dans les moments difficiles, et leurs qualités humaines et scientifiques.

Durant cette thèse, j'ai également eu la chance de faire de l'enseignement. Je remercie pour cela ma première équipe en TP de chimie physique, Luc, Guillaume et Nathalie, et spécialement Nathalie Marcotte pour la transmission ; ainsi que dans ma deuxième équipe en TP de chimie macromoléculaire, Christine, Rémi et Ghislain pour m'avoir intégré dans l'équipe pédagogique, et David pour la transmission. Et merci à Xavier pour son aide durant les TP, et sa bonne humeur !

Je voudrais remercier tous les gens qui ont participé à ces travaux de près ou de loin, et je commencerai par la société COLCOM qui a eu la générosité de me fournir des produits de poly(L-lysine) qu'ils synthétisent. J'exprime mes sincères remerciements à l'équipe du laboratoire de mesure physique de l'université Montpellier II qui fournit un travail très conséquent, de très bonne qualité, et toujours souriant et disponible. Je remercie Joël Couve,

qui dirige les analyses DSC et qui m'a aidé dans la caractérisation de mes produits, ainsi qu'à Olinda, qui m'a donné des conseils en MALDI-TOF sur la fin de ma thèse.

Mais aussi à tous les autres permanents, pour vos conseils et remarques après les diverses présentations, ce qui est pour moi un échange scientifique très enrichissant ; et merci surtout Claire pour l'aide autant au labo sur les machines, que pour son soutien personnel, et Bernard et Patrick qui m'ont aidés scientifiquement dans des moments de « blocage » si fréquents dans une thèse. Enfin, je voudrais remercier Gilles que j'ai eu l'occasion de croiser lors de mes voyages en polycondensation pour sa bonne humeur.

Je voudrais remercier très particulièrement mes co-labos, Dien et Laurent, qui m'ont aiguillé au tout début de ma thèse, et au cours de celle-ci également, en se montrant systématiquement disponible et en me faisant profiter de leurs savoir et connaissances. Merci également à Briex, Mylène, et David qui furent mes aînés thésards et qui en tant que tel m'ont fait partager leur témoignage d'expérience, de points de vue tant scientifique qu'humain, merci à vous de m'avoir guidé.

Merci mille fois mille fois à une personne très importante : ma petite maman pendant ces trois ans, merci Geneviève, pour ton aide, ton soutien, ta gentillesse, ta bonne humeur, tout toi, tu es parfaite... merci pour qui tu es, et merci aussi pour ce travail que tu fournis pour les jeunes et les sacrifices que tu fais pour que « ça tourne ». Merci dans le même ton à toutes ces personnes qui font tourner tout ce petit monde, merci donc à Karine, Marie-Noël et Laure Rabesson, qui règlent vos soucis en un clin d'œil et vous accueillent avec un sourire radieux !

Je voudrais remercier tous les jeunes du labo pour la bonne ambiance, la bonne entente et le soutien mutuel dans les moments difficiles. Mais surtout merci pour les bons moments, les apéros, les randos les sorties etc... Merci tout particulièrement à mon co-bureau Stef pour ces deux ans et demi de cohabitation dans ce petit espace restreint, on formait une super équipe. Merci à Delphine Devillers, qui m'a supporté comme chef pendant un petit mois de stage et qui m'a énormément aidé dans mon travail, qui a fait du super boulot et qui n' imagine peut être pas à quel point elle m'a aidé !! Mais surtout merci pour la super collaboration, c'était génial. Et merci à tous les jeunes, merci à Alain Graillot pour ses gâteaux, Vincent Jobard son humour noir; Rémi Boissezon son adresse de renom, Benjamin Caccionni merci merci, Benoit Coutureau à l'apéro !, Yohan, sa zic, trop fan ! Mylène, les câlins la dégaîne, Laurent, le petit le marrant, Amélia, que tal linda ?; Maeva, et son bleu roi, (ma nouvelle co-bureau... merci ma vava pour ton remontage de moral), et Elena, ciao ragazza ! Stephanie, wigets germany ?,

Dien le dieu d'l'eren, Everton , Jeff, Duala la chiquita, Chloé, Cyril, Julien sacré lapin !, Donatien, Laetitia, et Nicolas, courage les mecs ! et merci beaucoup à l'équipe ENSCM où j'ai eu l'occasion d'aller quelque fois pour mes manips de photopolymérisation, merci à eux pour leur accueil et leur aide, et pour les papotages, aussi merci, Mirela, David, et Fadela, Fanny, Fatou et Emilie, Fabien, Jérôme, et Benjamin, Sofia, Etienne, et Elena, Gabriel, Guillaume, et Raphael, Helene, Maxence, Coline, Vincent (Froideveau), Vincent (Bess), et Nicolas (Illy), Mathieu, Alejandro, Seb.

Enfin, je voudrais adresser toute mon affection à ma famille et mes amis qui sont venus me voir soutenir, et quelle joie de voir tant de visages familiers dans une étape si cruciale. Merci à vous tous.

Table des matières

Abréviations	1
Introduction Générale	5
CHAPITRE 1 – Etude Bibliographique	9
1. Introduction.....	11
2. De la biomasse à la matière première biosourcée.....	11
2.1 Matériaux issus de la biomasse.....	11
2.2 Procédés d’obtention de matière première issue de la biomasse.....	14
2.2.1 Bioraffinerie : extraction de la biomasse.....	14
2.2.2 Biotechnologies blanches : obtention de synthons.....	15
2.3 Choix du synthon : la L-lysine.....	16
3. Poly(L-lysine): techniques d’obtention et applications.....	21
3.1 Techniques d’obtention.....	21
3.1.1 Polycondensation de monomères biosourcés.....	23
3.1.2 Polycondensation de la L-lysine.....	27
3.2 Propriétés de la poly(L-lysine) et applications.....	33
4. Photopolymérisation.....	37
4.1 Principe de la polymérisation sous rayonnement ultra-violet.....	38
4.1.1 Système de photoamorçage.....	39
4.1.2 Principe général de la copolymérisation A/D d’électrons.....	43
4.2 Photopolymérisation de matières premières biosourcées.....	47
4.3 Procédés et élaboration du revêtement.....	49
5. Bilan : Stratégie adoptée.....	53
6. Références.....	54
CHAPITRE 2 – Synthèse et caractérisation d’oligomères de L-lysine photopolymérisables	61
1. Polycondensation de la L-lysine.....	63
1.1 Introduction.....	63
1.2 Résultats et discussion.....	66
1.2.1 Analyse structurale par spectroscopie RMN.....	66
1.2.2 Analyse structurale et évaluation de la masse moléculaire par spectrométrie de masse MALDI-TOF.....	82
1.3 Conclusion.....	91
2. Greffage de fonctions photopolymérisables sur la poly(L-lysine).....	92

2.1 Introduction.....	92
2.2 Greffage de fonctions accepteurs.....	94
2.2.1 Choix de l'accepteur.....	94
2.2.2 Greffage de fonctions acide maléamique.....	99
2.3 Greffage de fonctions donneurs.....	113
2.3.1 Choix du donneur	113
2.3.2 Greffage de fonctions éther d'allyle.....	115
2.4 Evaluation du taux de carbone biosourcé	125
3. Caractérisation thermique.....	127
4. Conclusion.....	129
5. Références.....	131

CHAPITRE 3 - Photopolymérisation d'oligomères de L-lysine greffés 133

1. Introduction.....	135
2. Etude cinétique : photopolymérisation A/D de poly(L-lysine) greffées acide maléamique et éther d'allyle.....	137
2.1 Influence de paramètres structuraux.....	137
2.1.1 Homopolymérisation / Copolymérisation.....	137
2.1.2 Structure de la poly(L-lysine).....	146
2.2 Influence de la formulation.....	151
2.2.1 Effet du pH.....	151
2.2.2 Influence de la nature et de la quantité d'un photoamorceur.....	158
2.2.3 Degré de substitution.....	169
2.2.4 Extrait sec.....	171
2.3 Influence de paramètres expérimentaux.....	173
2.3.1 Epaisseur.....	173
2.3.2 Durée de l'étape de flash-off.....	174
2.3.3 Température et puissance de la lampe.....	176
2.3.4 Effet de l'oxygène.....	179
2.4 Conclusion.....	180
3. Propriétés de surface des revêtements.....	181
4. Conclusion.....	184
5. Références.....	185

Conclusion Générale 187

CHAPITRE 4 - Partie Expérimentale 193

1. Méthodes d'analyses et appareils.....	195
2. Matériel.....	200

3. Synthèse.....	201
3.1. Synthèse de la poly(L-lysine) par polycondensation en masse.....	201
3.2. Acétylation de la poly(L-lysine) (PLL-Ac).....	204
3.3. Synthèse de la PLL greffée acide maléamique (PLL- <i>g</i> -AM).....	205
3.4. Synthèse de la PLL greffée éther d'allyle (PLL- <i>g</i> -AE).....	208
3.5. Synthèse de la PLL greffée méthacrylamide (PLL _{PC} - <i>g</i> -Méth).....	210
4. Photopolymérisation.....	212
4.1 Préparation de l'échantillon.....	212
4.2. Photopolymérisation sous banc UV.....	214

Annexes	217
----------------	-----

Annexe 1	
Détermination de la masse moléculaire de la PLL _{PC} -Ac par MALDI-TOF et SEC : étude comparative.....	219
Annexe 2	
Influence du pH sur les poly(L-lysines) de référence PLL α et PLL ε étudiée par spectrométrie MALDI-TOF.....	221
Annexe 3	
Etude sur la performance de l'étape de flash-off par analyse thermogravimétrique	222

Liste des abréviations

A/D	accepteur / donneur
AAm	acrylamide
ADN	acide désoxyribonucléique
APC	activated polycondensation
APTS	acide paratoluènesulfonique
ATG	analyse thermogravimétrique
BAPO	oxyde de bisacylphosphine
bFGF	facteur de croissance basique de fibroblaste (basic fibroblast growth factor)
BMI	bismaléimide
BPA	bisphénol A
BPO	oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine
BTC	chlorure de <i>p</i> -benzoylbenzyltriméthylammonium
CHDA	acide 1,4-cyclohexane dicarboxylique
CONV _{SURF}	conversion en surface
CONV _{TOT}	conversion totale
COV	composés organiques volatils
CQ	camphorquinone
CTC	complexe à transfert de charge
$\bar{D}$	dispersité
DCC	<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DH	donneur d'hydrogène
DHB	acide 2,5-dihydroxybenzoïque
DMAc	<i>N,N'</i> -diméthylacétamide
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMF	<i>N,N'</i> -diméthylformamide
DMPA	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone
DMSO	diméthylsulfoxyde
DSC	analyse enthalpique différentielle
ECM	matrice extracellulaire
EDC	1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyle) carbodiimide
EDIPA	<i>N</i> -éthyl- <i>N,N</i> -diisopropylamine
EMHV	ester d'huiles végétales
Ep _{bar}	épaisseur appliquée au barcoater
Ep _{byko}	épaisseur des films après photopolymérisation
FBA	approche de balance des forces
FO	flash-off
FTIR	infra rouge par transformé de Fourier

GEA	glycidyl éther d'allyle
HA	abstraction d'hydrogène
HABA	acide 2-(4-hydroxyphénylazo)benzoïque
HAPK	α -hydroxyalkylphényl cétone
HCCA	acide α -cyano-4-hydroxycinnamique
HEMA	2-hydroxyéthylméthacrylate
HFIP	hexafluoro-2-propanol
HSQC	RMN à deux dimensions par couplage carbone hydrogène (heteronuclear single quantum coherence)
HTPC	polycondensation à haute température (high temperature polycondensation)
IPDI	isophoronediiisocyanate
IR	infra rouge
ITX	isopropyl thioxanthone
Jmod	J-modulation
LAP	sel d'acylphosphinate de lithium
LbL	couche par couche (layer by layer)
LED	diode électroluminescente
LTPC	polycondensation à basse température (low temperature polycondensation)
MALDI-TOF-MS	spectrométrie de masse par ionisation / désorption laser assisté par matrice avec analyse en temps de vol (matrix-assisted laser desorption / ionisation time of flight mass spectrometry)
MMM	monométhylmaléate
$\overline{Mn}$	masse moléculaire moyenne en nombre
MPET	mécanisme de transfert d'électron photoinduit
MRR	pourcentage de matière provenant de ressources renouvelables
$\overline{Mw}$	masse moléculaire moyenne en poids
NCA	N-carboxyanhydride
NDC	pourcentage de carbone de dérivés naturels ou carbone biosourcé
NIPAAm	N-isopropylacrylamide
NVP	N-vinylpyrrolidone
OPV	vernis de surimpression (overprinting varnishes)
PA	photoamorceur
PDMS	polydiméthylsiloxane
PE	polyéthylène
PEG	poly(éthylène glycol)
PEGDA	diacrylate de poly(éthylène glycol)
PEM	polyélectrolyte multicouche (polyelectrolyte multilayer)
PET	poly(téréphtalate d'éthylène)
PHA	polyhydroxyalcanoate
PIC	complexe polyionique

PLA	poly(acide lactique)
PLL	poly(L-lysine)
PLL- <i>g</i> -A/D	mélange de poly(L-lysine) greffée de groupements accepteur d'électron et de poly(L-lysine) greffée de groupements donneur d'électron
PLL- <i>g</i> -Méth	poly(L-lysine) greffé méthacrylamide
PLL _{PC}	poly(L-lysine) polycondensat
PLL _{PC} - <i>g</i> -AE	poly(L-lysine) polycondensat greffée éther d'allyle
PLL _{PC} - <i>g</i> -AM	poly(L-lysine) polycondensat greffée acide maléamique
PLL _α	poly(L-lysine) alpha
PLL _α - <i>g</i> -AE	poly(L-lysine) alpha greffée éther d'allyle
PLL _α - <i>g</i> -AM	poly(L-lysine) alpha greffée acide maléamique
PLL _ε	poly(L-lysine) epsilon
PLL _ε - <i>g</i> -AE	poly(L-lysine) epsilon greffée éther d'allyle
PLL _ε - <i>g</i> -AM	poly(L-lysine) epsilon greffée acide maléamique
PP	polypropylène
PUR	polyuréthane
PVA	alcool polyvinylique
PVC	poly(chlorure de vinyle)
Q-TOF	quadripôle - temps de vol
QTX	chlorure de triéthylammonium de 3-(3,4-diméthyl-9-oxo-9H-thioxanthen-2-yloxy)-2-hydroxypropyle
RGD	séquence arginine-glycine-asparagine
RMN ¹³ C	résonance magnétique nucléaire du carbone
RMN ¹ H	résonance magnétique nucléaire du proton
ROP	polymérisation par ouverture de cycle
<i>Rp_{max}</i>	vitesse maximale de polymérisation
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
SC	extrait sec
TEA	triéthylamine
TFA	acide trifluoroacétique
<i>Tg</i>	température de transition vitreuse
THAP	2,4,6-trihydroxyacétophénone
USDA	United States department of agriculture
USDOE	United States department of energy
<i>Xn</i>	degré de polymérisation
<i>Xn_{moyen}</i>	degré de polymérisation moyen

Introduction



Les 19^{ème} et 20^{ème} siècles ont été marqués par l'ère du progrès et du développement industriel conduisant à de grandes avancées dans de nombreux domaines, en grande partie due à l'exploitation industrielle du pétrole. Malheureusement, cette ressource fossile n'est pas intarissable. Le premier choc pétrolier, au début des années 1970, a induit un regain d'intérêt pour l'élaboration de matières plastiques dérivées d'agro-ressources. Actuellement, le développement de la biomasse comme matière première illustre parfaitement cette volonté de substitution des matériaux issus de la pétrochimie. La synthèse du bioéthanol ainsi que le développement du biopolyéthylène (activité connexe à celle du bioéthanol) démontrent bien que ce concept a évolué et atteint maintenant le stade du développement industriel. Ce développement passe par l'essor des biotechnologies blanches qui permettent maintenant d'obtenir de nouveaux intermédiaires fonctionnels biosourcés. En effet, les biotechnologies blanches s'avèrent être extrêmement performantes pour la déstructuration de la biomasse brute. Cette transformation conduit à un produit présentant beaucoup moins de problèmes d'homogénéité et de variabilité que les matières premières obtenues par extraction directe de la biomasse. Cependant, ces technologies étant encore très récentes, peu de travaux concernent la valorisation des synthons comme dans le cas de la lysine. Cet acide aminé, qui possède plusieurs fonctions amine, est pourtant d'ores et déjà obtenu par fermentation bactérienne de façon industrielle. Par ailleurs, si les polyols ou les polyacides sont très présents dans la biomasse, les fonctions amines sont rares et extrêmement recherchées.

Cependant, l'utilisation de matières premières biosourcées n'est pas suffisante. Il est également primordial de développer ces nouveaux matériaux en veillant à respecter le concept de développement durable. Ce concept, reflet de la volonté de baser sa croissance de manière durable et respectueuse de l'environnement, « répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs » (rapport Brundtland). [1] Au début des années 90, Paul Anastas [2] a proposé en ce sens douze principes qui sont aujourd'hui considérés comme les bases fondatrices de la chimie verte. Ces douze principes permettent notamment une vision systémique de la conception du produit, à savoir l'utilisation de procédés propres, de réactifs et produits non toxiques pour l'homme ou l'environnement, etc... Parmi les procédés propres utilisés actuellement, la technique de photopolymérisation est très prometteuse. Cette technique en plein essor permet la polymérisation de formulations photosensibles sous irradiation UV en un temps très court (de la seconde à la minute), sans utilisation de solvant et avec peu d'énergie, car elle s'effectue à température ambiante. Cependant, la technique de photopolymérisation présente encore à l'heure actuelle des

inconvenients majeurs. En effet, les formulations utilisées, souvent acrylées, s'avèrent extrêmement irritantes avant photopolymérisation. De plus, l'utilisation de photoamorceurs est nécessaire pour garantir une cinétique efficace, mais favorise le jaunissement et le vieillissement prématuré du matériau. Pour pallier ces problèmes, plusieurs solutions sont envisageables. L'utilisation de macromonomère, plutôt que de monomère, photosensible assurera une faible volatilité et ainsi une plus faible irritabilité. Une nouvelle technique innovante dite UV base aqueuse permettra alors, tout en gardant l'aspect environnemental de la technique UV classique, de polymériser ces oligomères photosensibles de manière optimale. De plus, un choix de fonctions non pas acrylées mais accepteurs / donneurs permettra d'éviter l'emploi de photoamorceur. Enfin, l'irradiation UV ayant une faible pénétration, le choix d'une application dans le domaine des revêtements est préférable.

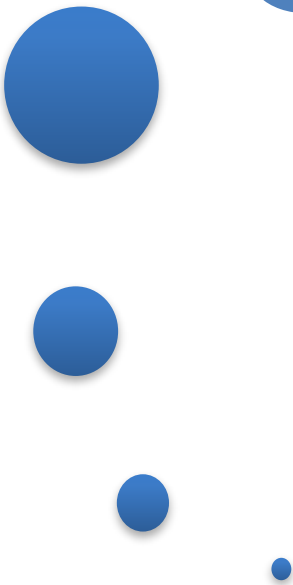
Cette étude est divisée en quatre chapitres, la problématique de substitution du pétrole par les matières premières biosourcées sera tout d'abord exposée dans le premier chapitre. Puis, le choix du synthon L-lysine, un acide aminé obtenu par fermentation microbienne, ainsi que les procédés permettant sa polymérisation, seront développés. La technique de photopolymérisation sera également décrite, de même que les fonctions accepteurs / donneurs.

Le second chapitre sera dédié à la synthèse de macromonomères photopolymérisables à partir de L-lysine. Cette synthèse nécessite, au préalable, l'oligomérisation de la L-lysine par polycondensation en masse. L'oligomérisation est suivie ensuite d'une étape de greffage de fonctions accepteurs et donneurs d'électrons.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la photopolymérisation par irradiation UV des macromonomères photopolymérisables précédemment synthétisés par une technique UV base aqueuse. L'étude de différents paramètres seront développés pour optimiser le système proposé.

Quant au quatrième chapitre, il est consacré à la partie expérimentale.

1. Brundtland, G.H., *Our common future*, **1987**.
2. Anastas, P.T. et Warner, J.C., *Green chemistry: Theory and practice* ed. Oxford University Press, **1998**, New York.



Chapitre 1

Etude Bibliographique

1. Introduction

Le développement de la chimie du végétal s'impose comme solution potentielle à la déplétion pétrolière et propose d'ores et déjà un panel de matières premières biosourcées. Une première partie sera consacrée à la présentation des différentes matières premières biosourcées ainsi que les techniques permettant de les isoler. Un focus sera fait sur la L-lysine, synthon biosourcé utilisé dans ce travail, ainsi que sur sa polymérisation. Compte tenu de l'application visée dans cette étude, (à savoir la mise au point de revêtements photopolymérisables) une seconde partie sera dédiée à la technique de photopolymérisation et à ses nouveaux développements, incluant la photopolymérisation de matières premières biosourcées et les techniques de photopolymérisation, dont la technique UV base aqueuse. Enfin, dans un bilan final, la stratégie adoptée après cette mise au point bibliographique sera décrite.

2. De la biomasse à la matière première biosourcée

2.1 Matériaux issus de la biomasse

La synthèse de polymères biosourcés était développée avant que les produits dérivés du carbone fossile se soient imposés. Dès 1870, la cellulose était déjà employée pour fabriquer le nitrate de cellulose (ou celluloïd), composé de base dans l'élaboration de pellicules de films pour la photographie par exemple. Ce même composé sous la forme d'hydrate de cellulose est la base de la cellophane, matériau utilisé comme film alimentaire et ce depuis 1908. L'huile de lin était usitée dans les peintures à l'huile dès le moyen-âge par les artistes flamands utilisant ses propriétés siccatives pour sa réticulation. Le linoleum, revêtement de sol inventé en 1860, est également fabriqué à base d'huile de lin sur le même principe de réticulation. Les protéines, aussi, ont été utilisées, la littérature fait référence en 1897 de l'invention du procédé de réticulation entre la caséine et le formaldéhyde permettant la fabrication de divers objets moulés. Enfin, l'albumine (protéine issue du blanc d'œuf) a été utilisée très longtemps comme liant dans la formulation de peinture.

La pétrochimie et ses développements ont occulté les travaux de production de polymères biosourcés. La préoccupation actuelle de déplétion pétrolière fait que ces polymères deviennent le centre d'intérêt de nombreuses études tant au niveau académique qu'industriel. En effet, la production mondiale de polymères biosourcés s'élève à 720 milliers de tonnes (2010) ce qui représente seulement 0,3 % de la production de plastiques. [1] Pour comparaison, la production de plastiques pétrosourcés s'élevait à 230 millions de tonnes en 2009. [2] La

substitution des matières premières pétrosourcées par celles issues de la biomasse en chimie peut se faire selon deux stratégies. [1, 3] La première, appelée approche structurale, consiste à utiliser les molécules biosourcées dont les structures sont proches des molécules pétrosourcées usuelles, comme matière première. Une adaptation du procédé devra être effectuée pour opérer la substitution. Par exemple, le bioéthanol possédant une structure proche de l'éthylène, cette molécule a donc été sélectionnée. Le procédé a été adapté et une filière de déshydratation du bioéthanol menant au bioéthylène a été créée ; et le biopolyéthylène est ainsi obtenu. La seconde, appelée approche fonctionnelle, consiste à utiliser des molécules biosourcées dont les propriétés ou fonctions sont semblables à celles de molécules pétrosourcées. Les molécules biosourcées sont ainsi valorisées en créant de nouveaux polymères. Comme le montre la Figure 1.1, les polymères issus de ces deux approches sont produits au niveau mondial et un grand développement de ces produits est attendu.

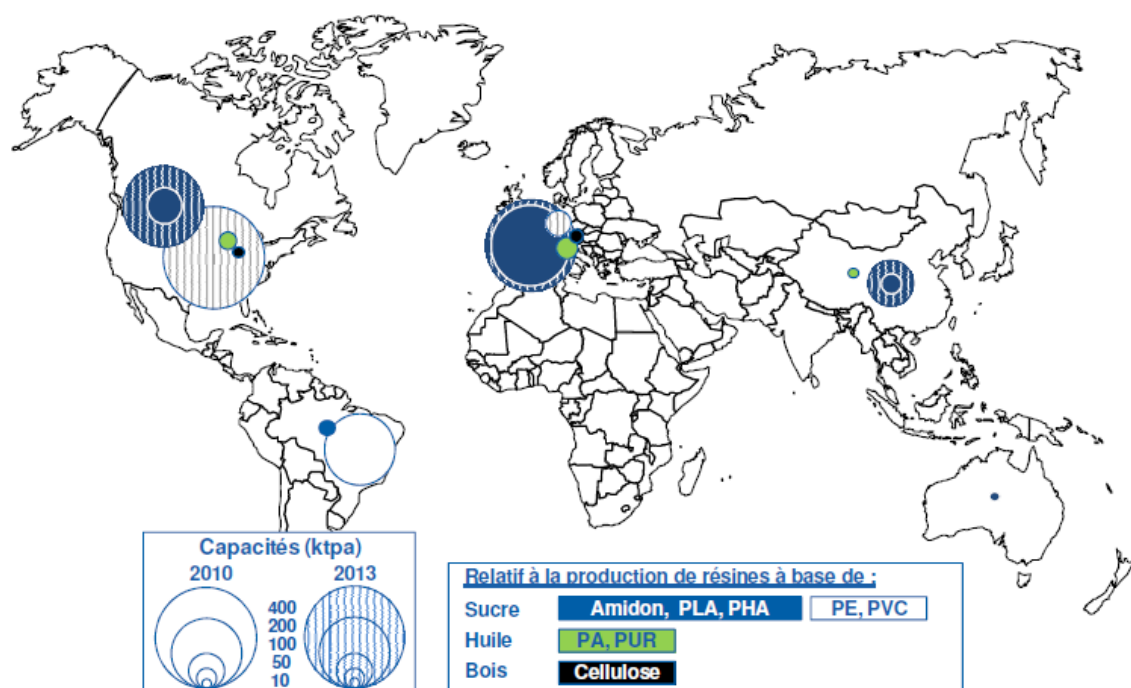


Figure 1.1 : Capacité de production mondiale en 2010 et potentielle en 2013 pour chacune des familles essentielles de bioplastiques. [1]

Actuellement, les polymères biosourcés de grandes productions répondant à l'approche structurale sont le PE (polyéthylène) et le PVC (poly(chlorure de vinyle)). Ceux répondant à l'approche fonctionnelle sont : l'amidon, la cellulose, le PLA (poly(acide lactique)), les PHAs (polyhydroxycarboxylates), le polyamide comme le Rilsan® d'Arkema, le PUR (polyuréthane, comme BiOH®, polyol à base d'huile de soja de Cargill). Les Etats Unis et l'Europe sont très présents sur le marché des bioplastiques, avec une grande capacité de production en ce qui

concerne les polymères amidonnés (Figure 1.1). Le Brésil occupe le devant de la scène internationale grâce à la fabrication du bioéthanol provenant de la canne à sucre, mais également avec la production de polyéthylène et de poly(chlorure de vinyle) biosourcés. Les biopolymères sont en plein essor et les prévisions concernant leur production future sont optimistes comme le montre la Figure 1.1.

Si l'approche fonctionnelle continue à être développée, de nouveaux biopolymères aux structures diverses seront certainement créés étant donné la diversité de structures que renferme la biomasse, tant macromoléculaire que moléculaire. Les structures macromoléculaires, illustrées dans le Tableau 1.1, ont été très explorées pour l'élaboration de matériaux, elles présentent l'avantage d'avoir déjà de hautes masses moléculaires.

Tableau 1.1 : Ensemble des structures macromoléculaires issues de la biomasse.

Les structures macromoléculaires	
Les lipides	huiles, acides gras, glycérol ainsi que leurs dérivés
Les polysaccharides	amidon, cellulose, agar, alginate, carraghénane, pectines gomme, konjac (plantes, algues), xanthane, dextrane, gellane, curdlan, pullulane, elsinane (fermentation bactérienne), chitine (crustacés, champignons), hyaluronane, inuline,...
Les polyphénols	lignine, tannins, acides humiques, subérine (liège)
Les protéines	caséine (lait), zéine (gluten de maïs), albumine (œuf), protéine de soja, gluten de blé, collagène, kératine, gélatine...
Autres	polyisoprène, colophane (rosin), terpène

Les travaux concernant les structures moléculaires (illustrées dans le Tableau 1.2) sont en plein essor puisqu'elles permettent aux chimistes de développer ou d'adapter des processus de polymérisation à ce type de monomère.

Tableau 1.2 : Les structures moléculaires issues de la biomasse.

Les structures moléculaires	
Les sucres	saccharose, fructose, galactose...
Les acides	acides lactique, levullinique, gallique, acrylique, caféique, citrique, benzoïque...
Les acides aminés	lysine, proline, acide aspartique, acide glutamique, cystéine...

L'application des polymères biosourcés vise essentiellement trois grands domaines que sont l'emballage, l'agriculture et le biomédical. Le secteur de l'emballage utilise énormément les polymères biosourcés issus de l'amidon, de la cellulose ainsi que du PLA plus récemment. [4] Les propriétés nécessaires pour cette application sont notamment la perméabilité à la vapeur d'eau (qui empêche la condensation dans les emballages), et les propriétés antistatiques (qui facilitent l'ouverture de l'emballage) ce qui est souvent le cas de ces polymères biosourcés étant donné leur hydrophilie (présence de groupements polaires). Enfin, une dernière propriété indispensable concerne le fait que ces polymères soient compostables. [5, 6] Dans le domaine biomédical, les polysaccharides et les protéines sont très appréciés pour leur biocompatibilité et leur biorésorbabilité. Des travaux ont également été conduits sur la synthèse de copolymères amphiphiles à base de polysaccharides pour des applications en tant que tensioactifs. [7, 8] Les huiles, quant à elles, sont plutôt utilisées dans des applications en tant que revêtements et peintures [9, 10] notamment lorsqu'elles présentent des propriétés de siccativité comme dans le cas de l'huile de lin. Les huiles végétales entrent dans la composition des matériaux comme les résines époxy [11] ou les polyuréthanes, [12] mais peuvent également être utilisés en tant que tensioactifs. [13, 14] Enfin, le polyisoprène est un élastomère biosourcé utilisé depuis longtemps, notamment dans le secteur des pneumatiques. [15]

2.2 Procédés d'obtention de matière première issue de la biomasse

Les matières premières biosourcées s'obtiennent traditionnellement par des procédés de bioraffinerie qui consiste en l'extraction / purification de la biomasse. Ces matières premières peuvent subir une deuxième transformation appelée biotechnologie blanche menant à une deuxième génération de produit.

2.2.1 Bioraffinerie : extraction de la biomasse

La bioraffinerie se base sur le fractionnement de la biomasse et la récupération des différents constituants. [16] La biomasse brute est transformée par des successions d'étapes physiques, chimiques ou biologiques de déconstruction, séparation et de fonctionnalisation. Les techniques utilisées dépendent de la nature de la ressource et du produit à récupérer. Dans le cas des huiles ce sont des étapes de séchage, cuisson, broyage, pressage de graines qui sont utilisées. Pour les lignocelluloses, le craquage par hydrolyse est mis en œuvre, alors que le polyisoprène est, quant à lui, récupéré par saignée de l'hévéa, et par coagulation. [17] La matière obtenue par les procédés de bioraffinerie présente fréquemment des problèmes d'homogénéité et des problèmes de variabilité comme la modification de la composition de la biomasse en fonction de l'origine génétique, des conditions agro-climatiques. [18] Dans le cas des huiles par

exemple, une inhomogénéité du taux d'insaturation, de la stéréochimie et des longueurs de chaînes est souvent observée. Dans le domaine de la chimie, ceci constitue donc une limite à leur développement en comparaison aux produits pétrosourcés.

2.2.2 Biotechnologies blanches : obtention de synthons

Les applications industrielles des biocatalyseurs enzymatiques et microbiens développées depuis la seconde guerre mondiale se situaient préférentiellement dans le domaine de la santé. Mais, depuis une dizaine d'années, est apparu le concept de biotechnologie qui peut être soit rouge lorsque le domaine de la santé est visé, soit blanche lorsque le domaine de la santé est exclu. La fermentation enzymatique ou microbienne de la biomasse (le substrat énergétique) consiste à convertir cette dernière grâce à un enzyme ou un micro-organisme, dans un milieu de culture (substrat de constitution souvent composé d'eau, de divers nutriments comme des vitamines, et autres composants comme des solutions tampons etc...). [19] Cette transformation biologique demande peu d'énergie et ne génère quasiment aucun déchet, ni émission. [20] Si, jusqu'au début des années 1980, seules les enzymes provenant de sources naturelles étaient utilisées, depuis, les microorganismes et enzymes utilisés sont souvent modifiés génétiquement. Ils permettent d'améliorer les taux de bioconversion et leur exploitation à l'échelle de productions industrielles. Les produits obtenus par cette technique sont appelés synthons (building block) lorsqu'il s'agit de molécules de faibles masses moléculaires, dont on peut citer par exemple les sucres (comme le glucose, le fructose...), les acides (comme l'acide succinique, adipique...), les furanes, etc.. Cependant il peut s'agir également de molécules aux masses moléculaires plus élevées comme l'EMHV : ester d'huiles végétales, [17] ou les polysaccharides : pullulane, dextrane. [21]

Mais, les biotechnologies blanches présentent quelques verrous technologiques comme l'amélioration des microorganismes utilisés. L'emploi d'organismes génétiquement modifiés est alors nécessaire, ce qui n'est pas sans causer des problèmes éthiques, et de sécurité. [19] Le prix du produit final n'est pas toujours en rapport avec le prix de la ressource utilisée, souvent peu excessif. Par contre, le prix du produit créé dépendra plus des produits nécessaires à la fermentation, c'est-à-dire de l'enzyme, des nutriments etc... qui sont parfois plus onéreux que la source de carbone. [22] Par ailleurs, le procédé devra s'appliquer à de la biomasse provenant de plusieurs sources de carbone ou alors à de la biomasse brute ayant subi moins de transformations. [22] Enfin, un des plus grands verrous des biotechnologies blanches à surmonter reste le changement d'échelle de production, même si celui-ci a déjà été effectué pour certains composés comme pour la synthèse de bioéthanol. L'augmentation d'échelle est

donc un passage nécessaire pour pouvoir rivaliser avec les industries chimiques liées à la pétrochimie. Cependant, il est essentiel pour ces installations d'avoir un accès et un approvisionnement aux matières premières aisé de manière à économiser l'énergie liée à leur transport. Ainsi, pour le futur, il sera nécessaire de réaliser une intégration de sites agricoles et chimiques sous formes de complexes déjà appelés « clusters industriels » ou encore écosystèmes industriels. C'est notamment le cas du site Decature dans l'Illinois aux Etats-Unis, ou de Pomacle-Bazancourt situé en Champagne Ardenne en France.

Les biotechnologies blanches ont d'ores et déjà une position importante sur le marché. En effet, la production d'acide aminé par ce procédé dépasse actuellement le million de tonnes par an; le volume du marché de l'enzyme a augmenté de 50 % [22] et des produits de grande consommation sont développés industriellement tels que le 1,3-propanediol (Dupont Tale and Lyle) et le PLA (Cargill). [23]

L'étude de matériaux obtenus à partir de synthons issus de biotechnologies blanches en est encore à ses prémices. Cependant les produits obtenus via ces biotechnologies présentent un intérêt certain en comparaison aux produits obtenus par extraction directe. Les biotechnologies blanches mènent à l'obtention d'un produit homogène et présentent de plus une flexibilité en ce qui concerne le substrat énergétique. [20] Nous avons donc choisi de sélectionner un monomère biosourcé dans la bibliothèque de synthons proposés aujourd'hui par les techniques de la biotechnologie blanche.

2.3 Choix du synthon : la L-lysine

Le choix d'une matière première dépend dans un premier temps de son accessibilité et de son coût. En 2004, l'USDOE (United States Department of Energy) a effectué un travail d'évaluation consistant à sélectionner les synthons biosourcés d'intérêt. [24] Les critères de sélection initialement choisis incluaient : le coût de la ressource, le coût estimé du procédé de fabrication, les prix et volumes sur le marché du synthon, la pertinence des opérations de la bioraffinerie actuelle ou future sur ces synthons ou encore la provenance du synthon, en favorisant ceux qui peuvent provenir de différentes sources carbonées (essentiellement lignocellulose et amidon). Outre ces critères bioéconomiques, la sélection fait intervenir des paramètres chimiques comme la présence de plusieurs fonctions chimiques permettant une fonctionnalisation potentielle ou la synthèse de dérivés et le nombre de carbone du synthon qui doit être compris entre 1 et 6.

La liste ainsi établie permet d'estimer quels synthons ont un potentiel intéressant et peuvent être considérés comme matières premières pouvant faire l'objet d'une grosse production d'avenir. Ce rapport est évidemment uniquement indicatif et prévisionnel. La liste fait apparaître pas moins de 30 produits phares (Tableau 1.3) dont l'éthanol ne fait pas partie, alors qu'il s'agit aujourd'hui d'un des plus importants bioproduits synthétisés dont la biotransformation est à prévoir à grande échelle (notamment pour la synthèse de bioéthylène). En effet, l'éthanol n'a pas été sélectionné car il est considéré comme étant une molécule de grosse consommation uniquement dans le domaine des carburants et non dans le domaine des bioplastiques. Cette liste a d'ailleurs été remise à jour en incluant l'éthanol dans une étude récente. [25]

Tableau 1.3 : Liste des trente molécules biosourcées à fort potentiel (rapport USDOE). [24]

Carbone	30 meilleurs candidats potentiels
1	Monoxyde de carbone et hydrogène (syngas)
2	/
3	Glycérol, acide 3-hydroxypropionique, acide lactique, acide malonique, acide propionique, sérine
4	Acétoïne, acide aspartique, acide fumarique, 3-hydroxybutyrolactone, acide malique, acide succinique, thréonine
5	Arabinitol, furfural, acide glutamique, acide itaconique, acide levulinique, proline, xylitol, acide xylonique
6	Acide aconitique, acide citrique, acide 2,5 furandicarboxylique, acide glucarique, lysine, levoglucosane, sorbitol

Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec des acides aminés comme synthons. Les acides aminés sont des molécules d'avenir dans la fabrication de produits industriels. [26] Par exemple, le Stanyl® est un polyamide commercial fabriqué par DSM venant de l'ornithine. Le rapport USDOE identifie comme acides aminés potentiels intéressants la sérine, l'acide aspartique, la thréonine, l'acide glutamique, la proline, et la lysine (Figure 1.2).

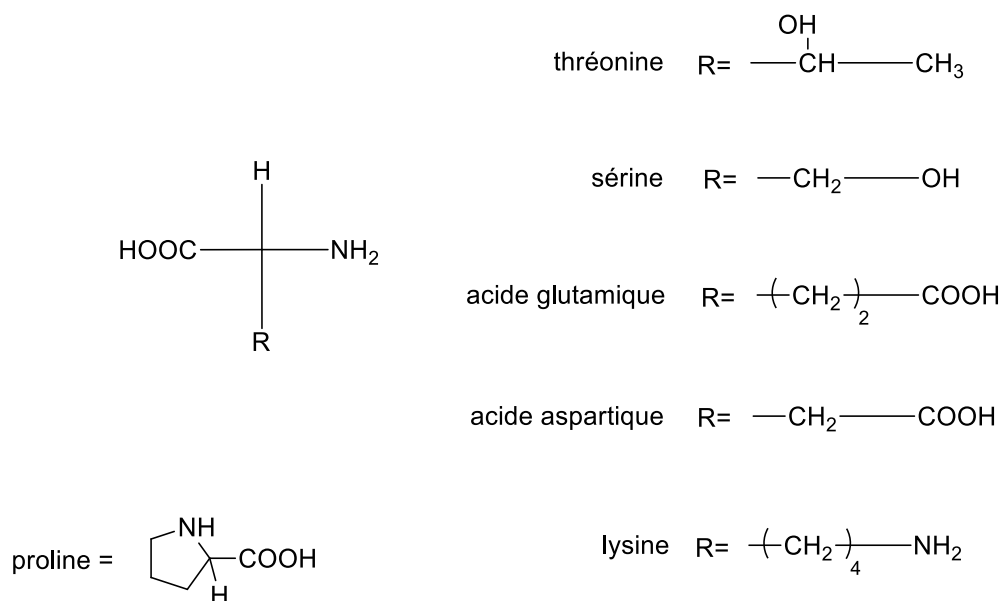


Figure 1.2 : Structure des principaux acides aminés proposés par l'USDOE.

Comme le montre la Figure 1.2, les acides aminés cités présentent tous une chaîne latérale fonctionnelle. La L-lysine possède deux fonctions amines, fonctions très réactives et peu communes dans la bibliothèque des molécules biosourcées. La L-lysine a donc été retenue comme synthon dans cette étude.

La L-lysine, acide 2,6-diaminohexanoïque, est un acide aminé essentiel vendu sous la forme de monochlorohydrate de L-lysine. Cet acide aminé est utilisé en grande partie dans l'alimentation animale ce qui explique l'augmentation de sa production mondiale et dans une bien moindre mesure en pharmacie. En effet, la production mondiale de L-lysine s'élève actuellement à 1,7 millions de tonnes (2011) et enregistre une hausse annuelle de 5 %, la production attendue pour 2018 est de 5,9 millions de tonnes. [27] Economiquement, la production de L-lysine est un procédé peu onéreux, puisque le prix de la L-lysine est autour de 1,5 \$/kg (soit 1,2 €/kg). [28] La L-lysine est obtenue par fermentation enzymatique, [29] procédé mis au point en 1958 par l'entreprise japonaise Kyowa. La recherche pour l'amélioration de ce procédé est toujours d'actualité. [30] Le procédé de fermentation peut faire intervenir plusieurs microorganismes, tous de la famille des *CoryneBacterium*, et tous génétiquement modifiés pour améliorer les rendements de fermentation. [30] À l'heure actuelle, la source de carbone (substrat de fermentation) la plus utilisée est la mélasse, sous-produit de l'industrie de la betterave. Cependant, comme la *CoryneBactérium* a une grande adaptabilité au substrat de fermentation, de nombreuses sources de carbone peuvent être utilisées aussi bien seules qu'en mélange : les sucres (le glucose, la mélasse, l'amidon), ou encore les acides

(l'acide acétique, propionique), ou encore les alcools (l'éthanol, le glycérol), et finalement les huiles (soja, tournesol)... [30] La fermentation de la pulpe de betterave (aussi appelée mélasse) permet également d'obtenir d'autres produits comme : la bétaine (précurseur métabolique de la méthionine, mais aussi additif en alimentation animale, en pharmacie, et cosmétique), la levure de boulangerie (futur substrat de fermentation), d'autres acides aminés comme le L-tryptophane, des acides lactiques, citriques, itaconiques, et propioniques, et des antibiotiques (comme les β -lactames). [20]

Utiliser la L-lysine en tant qu'intermédiaire dans l'élaboration de matériaux est difficile compte tenu de son manque de solubilité. En effet la L-lysine est soluble uniquement dans l'eau et partiellement dans le DMSO. [31] Une étape préliminaire de modification de la L-lysine devra donc être réalisée. Mais, il est très rare d'utiliser les matières premières biosourcées telles quelles. Des étapes préliminaires de modification sont nécessaires pour en faciliter la processabilité ou encore la réactivité. Par exemple, les polysaccharides présentent souvent des problèmes de solubilité dans les solvants organiques classiques qui peuvent être évités par des étapes préalables de dépolymérisation (rayons gamma, micro-ondes, fermentation, ou encore par modification [32] des hydroxyles par l'éthylène glycol, ou acétylation, par exemple). Les huiles, quant à elles, présentent des insaturations aux réactivités souvent faibles nécessitant ainsi de les modifier chimiquement (acrylation, maléination). [18] De plus, la différence chimique majeure entre les molécules issues de carbone fossile et de carbone biologique est le degré d'oxydation, plus élevé pour celles d'origine biologique. Un degré d'oxydation plus élevé est souvent responsable d'une bonne solubilité dans des solvants polaires et d'une mauvaise tenue thermique. Dans le cas des sucres qui présentent de forts taux d'oxydation dus à leur grand nombre d'hydroxyles, Roquette® a mis au point un produit nommé isosorbide à base de sorbitol (Figure 1.3) qui diminue nettement le taux d'oxydation, rendant ainsi potentiellement utilisable ce composé dans une large gamme d'applications y compris industrielles. [33, 34] L'isosorbide présente une polarité et une fonctionnalité diminuées en comparaison au sorbitol, [35] ce qui lui confère une meilleure solubilité dans les solvants organiques classiques : l'isosorbide est ainsi soluble dans l'eau, les alcools et les cétones, alors que le sorbitol est seulement soluble dans l'eau et faiblement soluble dans l'éthanol.

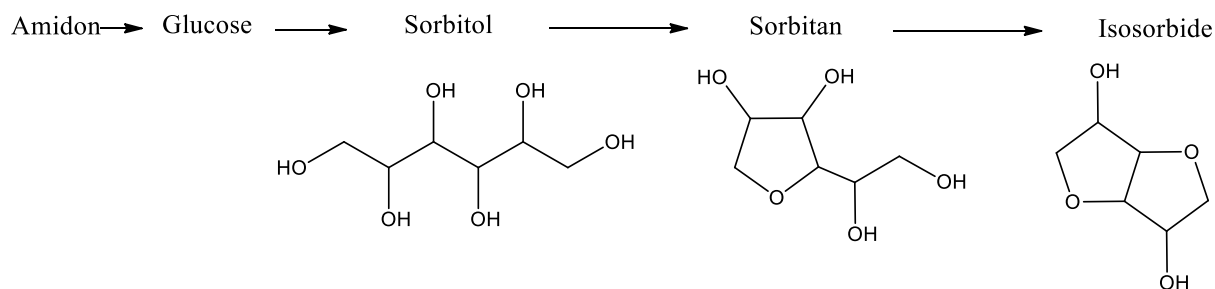


Figure 1.3 : Voie de synthèse de l'isosorbide.

L'application visée dans cette thèse étant la mise au point de revêtements réticulés, il est évident que la L-lysine ne peut pas être utilisée directement en raison de son manque de fonctionnalité et de sa structure de trop faible masse moléculaire. Aussi, l'oligomérisation de la L-lysine apportera des solutions aux problèmes de processabilité (*ie* : la poly(L-lysine) est soluble dans l'eau, le méthanol et le DMSO), de fonctionnalité (*ie* : augmentation du nombre de fonctions amines, et diminution du nombre de fonctions acide), et structurale (*ie* : augmentation de la masse moléculaire, diminution du taux d'oxydation).

3. Poly(L-lysine) : technique d'obtention et applications

3.1 Technique d'obtention

La poly(L-lysine) peut être obtenue selon différentes voies de synthèse menant ainsi à différentes structures (Figure 1.4) et propriétés.

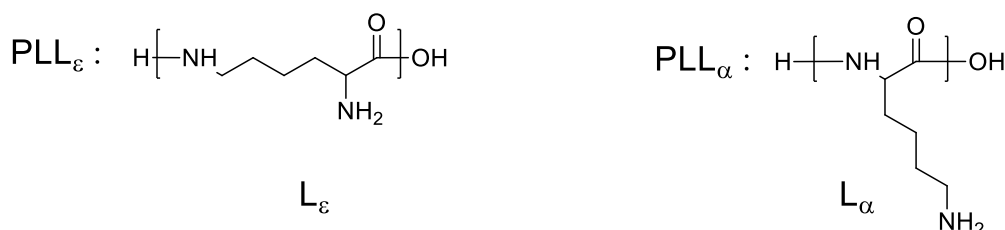


Figure 1.4 : Différentes structures de poly(L-lysine)s.

La poly(L-lysine) epsilon (PLL_{ϵ}) a été découverte accidentellement dans la matrice extracellulaire de la bactérie *Streptomyces Albulus*. Elle est, depuis, produite par une technique de fermentation enzymatique. La technique de fermentation peut conduire à 4-5g/l de poly(L-lysine) epsilon d'environ 25 à 35 résidus lysine en utilisant la souche sauvage du *Streptomyces* et ce, selon une technique de culture en deux étapes. La première étape utilise un milieu de culture à base de glycérol à 20 g/l et d'extrait de levure à 5 g/l et nécessite un jour d'incubation à une température de 30 °C. Dans une seconde étape, le milieu de culture est alors composé de 20 g/l de glucose et 20 g/l d'acide citrique et nécessite alors une durée d'incubation de 8 jours. Les travaux récents effectués pour améliorer le rendement du procédé portent notamment sur la nature du micro-organisme [36] mis en jeu (l'utilisation d'une souche mutante peut mener à un rendement quatre fois supérieur en concentration en PLL_{ϵ} [37]), mais aussi sur les conditions opératoires telles que le pH (car le pH diminue au cours de la fermentation, ce qui est un facteur limitant de la fermentation), le substrat énergétique [38] ou encore l'emploi de fermentation séquentielle. [39] D'un point de vue structural, la PLL_{ϵ} est uniquement constituée de l'unité répétitive L_{ϵ} , comme décrit sur la Figure 1.4. La structure secondaire est de type feuillet- β ; la PLL_{ϵ} possède une T_g autour de 88 °C et une température de fusion de 173 °C. [37]

La poly(L-lysine) alpha (PLL_{α}) s'obtient en deux étapes, la première repose sur un procédé de polymérisation par ouverture de cycle du *N*-carboxyanhydride de L-lysine protégée. La seconde étape consiste à déprotéger le polymère obtenu (Figure 1.5).

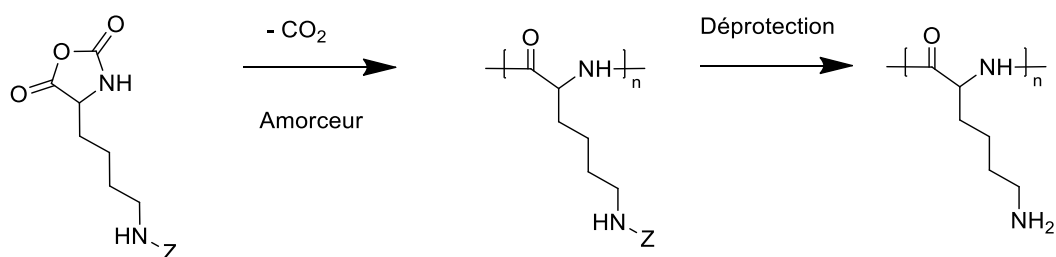


Figure 1.5 : Polymérisation par ouverture de cycle du NCA de L-lysine.

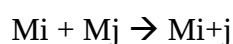
La synthèse des α -aminoacide-*N*-carboxyanhydrides (NCAs) a été décrite pour la première fois par Leuchs [40] en 1906. Depuis, la formation des NCAs a intéressé de nombreux chercheurs comme Curtius, [41] Fuchs, [42] Farthing, [43] Kricheldorf, [44] Daly ou encore Wildee. L'ensemble de ces travaux a montré l'existence de trois voies de synthèse principales des NCAs : la méthode de Leuchs, de Fuchs-Farthing et de Curtius. [45-47] Ces différentes voies impliquent l'utilisation de réactifs toxiques (COCl₂, NH₂-NH₂, PBr₃, PCl₅) délicats à manipuler et générant de nombreux sous-produits qui ne facilitent pas la purification et la stabilité du NCA. Cependant, une nouvelle voie de synthèse a été développée par Collet *et al.* [48, 49] utilisant des conditions douces, sans racémisation du NCA ni formation de produits secondaires, et ne libérant que du HNO₂, NO₃, H₂O et N₂ comme sous-produits. [49] Ces dérivés d'acide aminés extrêmement réactifs sont utilisés dans la synthèse pas à pas de polypeptides mais aussi principalement lors de la préparation de polypeptides par polymérisation par ouverture de cycle (ROP). La polymérisation par ouverture de cycle peut se faire classiquement en présence d'amines, de bases ou encore de nucléophiles comme amorceurs. Les récents travaux sur ces polymérisations portent sur le choix des conditions opératoires lorsque l'amorceur est de type amine [49, 50, 51] ou alors sur la mise au point de nouveaux systèmes d'amorçage comme des systèmes organométalliques. [52] La PLL _{α} obtenue après déprotection, selon le nombre d'unités répétitives, peut adopter une structure de type secondaire feuillet ou hélice.

Dans cette étude, la technique de fermentation enzymatique n'a pas été choisie car elle implique des temps longs pouvant aller jusqu'à 72 h de réaction. Quant à la polymérisation par ouverture de cycle du *N*-carboxyanhydride (NCA), cette technique a été écartée car c'est une technique onéreuse, [53] qui nécessite l'utilisation de produits délicats à manipuler comme le NCA qui est très instable à température ambiante, et de solvants comme le dioxane ou le THF. Par ailleurs, la synthèse de NCA demande l'utilisation de triphosgène, composé toxique bien que couramment utilisé en industrie. Compte tenu de la nature de la L-lysine porteuse de fonctions acide et amine, la voie d'oligomérisation de la L-lysine retenue est la polycondensation. En effet, la polycondensation est une technique peu onéreuse, largement

industrialisée, qui ne demande pas l'utilisation de solvant lorsqu'elle est effectuée en masse ni de produit toxique irritant comme le phosgène. La toxicité vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement est donc minimisée. La technique de polycondensation a donc été sélectionnée comme étant la voie de polymérisation préférentielle dans ce travail.

3.1.1 Polycondensation de monomères biosourcés

Les macromolécules préparées par polycondensation sont obtenues par réaction entre fonctions chimiques simples portées par des entités différentes. Le mécanisme général de la synthèse s'écrit :



M_i et M_j pouvant être soit des monomères soit des chaînes en cours de croissance. La polycondensation est une polymérisation qui peut se diviser en deux types de techniques : la polycondensation à basse température (LTPC) et à haute température (HTPC). La polycondensation à basse température utilise des techniques de polycondensation en solution et nécessite l'emploi d'agent activateur de la fonction acide carboxylique. La HTPC nécessite des techniques comme la polycondensation en masse où les températures employées montent jusqu'à la température de fusion du monomère. La polycondensation étant bien connue et décrite dans la littérature, [54, 55] nous avons donc fait le choix d'illustrer cette technique au travers de quelques exemples de polycondensation de monomères biosourcés. En effet, cette technique de polymérisation est particulièrement adaptée aux matières premières biosourcées car leurs structures sont riches en fonctions chimiques simples.

Les diacides sont parmi les monomères les plus recherchés car ils permettent aussi bien la synthèse de polyamides que de polyesters, quelques structures de diacides biosourcés sont données sur la Figure 1.6.

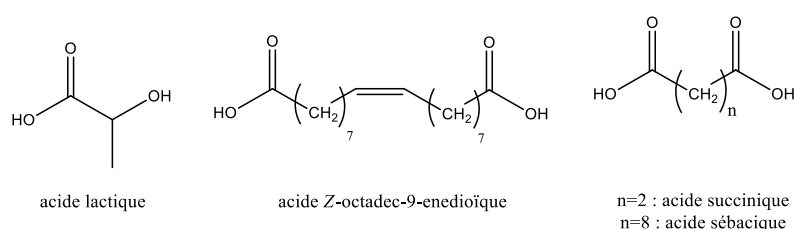


Figure 1.6 : Structures de diacides carboxyliques biosourcés.

Parmi les diacides biosourcés, l'acide lactique est un diacide permettant l'obtention du poly(acide lactique) extrêmement utilisé et largement décrit dans la littérature. Aussi, nous ne développerons pas les travaux concernant les différentes voies de polymérisation, de la ROP à

la polycondensation de ce monomère, qui ont fait l'objet d'une revue. [56] Les diacides peuvent être notamment obtenus par dimérisation d'acide gras et polycondensés avec des diamines pétrosourcées pour l'obtention de polyamides. Hablot *et al.* [57] ont synthétisé un polyamide à base de diamines aliphatiques linéaires pétrosourcées et d'un dimère d'acide gras dérivé de l'huile de colza par polycondensation en masse à 180 °C à l'aide d'un montage Dean-Stark pendant 3 h. Malgré la présence de diamine pétrosourcée le polyamide final présente 85 % de carbone biosourcé. Les masses moléculaires obtenues comprises entre 7000 et 13000 g/mol prouvent qu'une oligomérisation a été effectuée, les températures de transition vitreuse sont donc très basses et comprises entre -17 et -5 °C. Pardal *et al.* [58] ont également travaillé sur un dimère d'acide gras provenant d'huile végétale de tournesol, l'acide Z-octadec-9-enedioïque (Figure 1.6), avec des diamines aliphatiques, des diamines aliphatiques cycliques et une diamine aromatique. La procédure consiste dans un premier temps à mélanger le diacide gras et la diamine dans l'éthanol pour en former le sel. Après séchage, le sel est polycondensé à 160 °C pendant 30 minutes et l'eau éliminée du milieu réactionnel. La température est ensuite augmentée jusqu'à 220-250 °C pendant 2 h. Cette polymérisation s'est avérée extrêmement efficace, les polyamides obtenus ayant des masses moléculaires allant de 16000 à 40000 g/mol. De plus, une relation structure-propriété a pu être déterminée. Les matériaux obtenus avec des diamines aliphatiques présentent une température de transition vitreuse d'environ 20 °C. Cette température est inférieure à celles obtenues avec les amines aliphatiques cycliques et l'amine aromatique. En effet, les amines cycloaliphatiques et aromatiques rigidifient le système, le meilleur résultat est obtenu avec les diamines à deux cycles aliphatiques dont les valeurs de T_g avoisinent 115 °C.

Les furanes sont également des synthons biosourcés intéressants dans la conception de thermoplastiques car leurs cycles apportent de la rigidité au matériau (Figure 1.7).

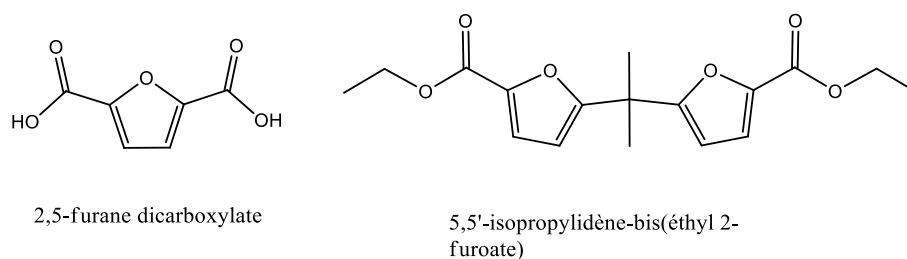


Figure 1.7 : Monomères furaniques biosourcés utilisés en polycondensation.

Zhu *et al.* [59] ont polycondensé le 2,5-furane dicarboxylate (Figure 1.7) avec du 1,4-butanediol en présence de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. La polycondensation s'effectue en plusieurs étapes pour permettre

l'obtention de polycondensats de hautes masses moléculaires. L'auteur propose ici dans son procédé d'élever la température au cours de l'oligomérisation. Ainsi, le milieu réactionnel est porté tout d'abord à 150 °C pendant 2 h, puis à 175 °C pendant 12 h de manière à synthétiser un prépolymère. Enfin, l'étape de polycondensation permettant la forte élévation de la masse moléculaire s'effectue à 200 °C pendant 8 h. Cette méthode s'est révélée efficace puisque des polymères de 16000 à 65000 g/mol ont pu être obtenus. Abid *et al.* [60] ont également travaillé sur des dérivés furaniques, ils ont notamment synthétisé un nouveau monomère furanique appelé 5,5'-isopropylidène-bis(éthyl 2-furoate) représenté sur la Figure 1.7. Ce nouveau monomère présente une structure proche du BPA qui en fait un candidat idéal à la synthèse de thermoplastiques. D'un point de vue procédé, la synthèse du polymère s'effectue ici encore en deux étapes. Une première étape de transestérification à 180-200 °C en présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ conduit à la formation d'un prépolymère, puis une deuxième étape de polycondensation à 240 °C sous vide permet une élévation de la masse moléculaire à une valeur de 21000-27000 g/mol. Ce dérivé furanique est également à la base de la synthèse d'un thermoplastique polyesteramide par polycondensation en masse. [61]

Les diols et les diamines constituent les seconds monomères d'intérêt dans la synthèse de thermoplastiques par polycondensation. Les structures les plus utilisées sont représentées en Figure 1.8.

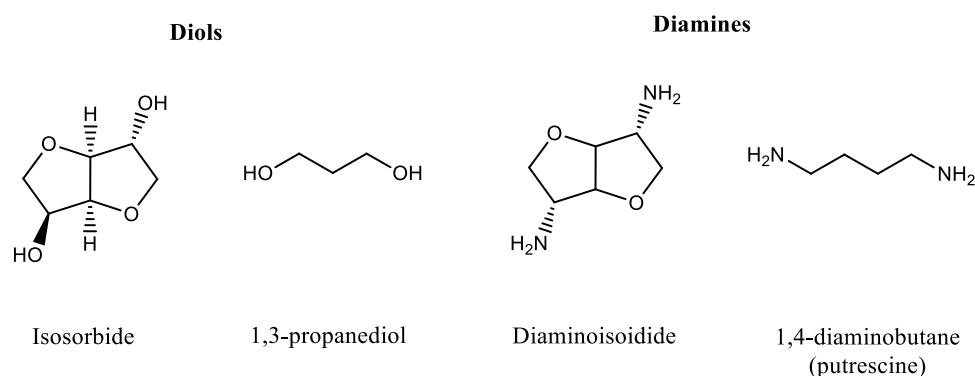


Figure 1.8 : Diols et diamines biosourcés utilisés en polycondensation.

Noordover *et al.* [62] ont étudié la polycondensation de l'isosorbide avec l'acide succinique en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de titane. Cette polycondensation permet d'obtenir des polycondensats de masses moléculaires faibles entre 2000 et 2500 g/mol. L'isosorbide s'avère être un synthon peu réactif et sa polycondensation nécessite des systèmes catalytiques particuliers lorsque la synthèse de polymères de masse moléculaire élevée est recherchée. Bersot *et al.* [63] ont notamment travaillé sur l'efficacité de catalyseurs à base d'oxydes

d'antimoine combinés à d'autres métaux (lithium, magnésium...) lors de la polycondensation entre l'acide téréphtalique et le mélange d'isosorbide et d'éthylène glycol. Cette polycondensation s'effectue en deux étapes. La première permet d'obtenir par estérification directe un prépolymère puis ce dernier dans une seconde étape de transestérification voit sa masse moléculaire augmenter. Les systèmes catalytiques utilisés ont permis d'améliorer l'efficacité de l'étape de transestérification compensant ainsi la faible réactivité de l'isosorbide et diminuant les phénomènes de thermo-oxydation responsables d'une coloration du polymère. Selon le catalyseur, les masses moléculaires atteignent 8000 à 10000 g/mol. Yoon *et al.* [64] ont polycondensé l'isosorbide avec l'acide 1,4-cyclohexane dicarboxylique (CHDA) en utilisant un système catalytique à base d'anhydride acétique en présence d'oxyde de germanium et d'oxyde d'étain comme le montre la Figure 1.9.

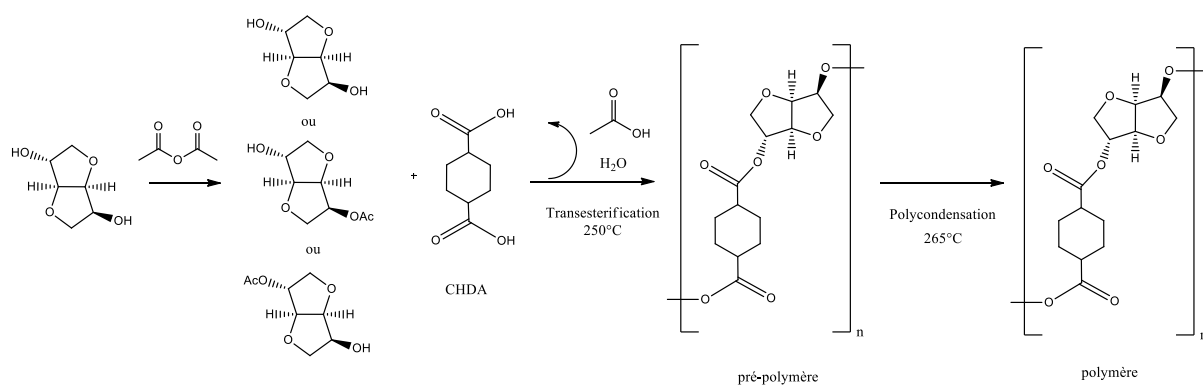


Figure 1.9 : Polycondensation de l'isosorbide et du CHDA.

Cette catalyse est extrêmement efficace, elle permet d'obtenir des polymères de masses moléculaires comprises entre 10000 et 20000 g/mol. Le rôle de l'anhydride acétique est de réagir dans un premier temps avec une des fonctions alcool de l'isosorbide comme le montre la Figure 1.9. Le prépolymère est obtenu par transestérification entre l'isosorbide acétylé et le CHDA avec libération d'acide acétique. Mais, les vapeurs d'acide acétique dégagées sont en quantité négligeable et ne présentent donc pas un risque de corrosion pour l'intérieur du réacteur. Les polycondensats de masses moléculaires élevées (entre 10000 et 20000 g/mol) sont obtenus par polycondensation du prépolymère.

L'isosorbide est un diol biosourcé très étudié, cependant, une molécule phare des biotechnologies blanches vouée à une forte production industrielle pourrait le dépasser. Il s'agit du 1,3-propanediol (Cargill). Ranucci *et al.* [65] ont proposé la synthèse d'un polyester de 1,3-propanediol et d'acide succinique. Ici encore, une pré-étape d'oligomérisation est effectuée permettant l'obtention d'un prépolymère, qui est ensuite polycondensé à l'aide de phosgène

dans le chloroforme en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP), et de *N*-éthyl-*N,N*-diisopropylamine (EDIPA). Cette deuxième étape permet d'élever la masse moléculaire de 2900 g/mol à 30000 g/mol.

Les diamines biosourcées sont rares, il existe cependant à ce jour la 1,4-diaminobutane (putrescine) qui peut s'obtenir à partir de la biomasse. Mais le développement des biotechnologies blanches s'oriente vers la recherche de nouvelles plateformes pour produire des diamines par fermentation enzymatique comme le 1,5-diaminopentane. [66] Jasinska *et al.* [67] ont proposé la synthèse de polyamides totalement biosourcés par polycondensation entre l'acide sébacique et les 1,4-diaminobutane et diaminoisoidide (Figure 1.8). Dans cet article, l'auteur propose deux types de polycondensation : la polycondensation en masse et la polycondensation interfaciale. Dans un premier temps, la polycondensation en masse est effectuée en deux étapes. La première, effectuée à 190 °C, permet d'obtenir des oligomères de polyamides, puis la seconde étape consiste à élever la masse moléculaire. La deuxième étape de polymérisation à l'état solide est effectuée en présence de mélange de sels de KNO₃, NaNO₂, NaNO₃ à une température de 200 °C, soit 10 °C en dessous de la température de fusion du prépolymère, pendant 27 h de réaction. Le polymère ainsi obtenu possède une masse moléculaire de 18000 g/mol et une dispersité $\bar{D}$ de 3. Le polyamide a également été obtenu par polycondensation interfaciale, cette polycondensation s'effectue en milieu aqueux dans lequel le diaminoisoidide est mis à réagir avec du chlorure de sébacyle dissous dans le chloroforme; mais cette technique ne permet pas d'atteindre de meilleurs résultats que la polycondensation classique.

3.1.2 Polycondensation de la L-lysine

La polycondensation du monomère L-lysine se fait par réaction de condensation entre les fonctions acide carboxylique et amine avec élimination d'eau comme sous-produit. D'un point de vue procédé, la polycondensation peut être effectuée en solution ou en masse.

Comme mentionné précédemment, la polycondensation en solution nécessite une activation de l'acide carboxylique, elle est aussi appelée APC (activated polycondensation). [68] Katsarava a beaucoup étudié cette technique de polycondensation, notamment pour la synthèse de polyester amide, en copolymérisant de nombreux acides aminés dont la L-lysine avec divers comonomères. [69, 70] L'agent activant qu'il utilise est l'acide paratoluènesulfonique en présence de triéthylamine. Les solvants employés sont le toluène ou encore le DMF. La polycondensation de la L-lysine étant difficile dans ces solvants, la L-lysine

doit être préalablement modifiée en présence d'alcool benzylique de manière à obtenir l'ester benzylique de L-lysine (Figure 1.10). Ce dernier présente une solubilité accrue dans les solvants organiques. [71]

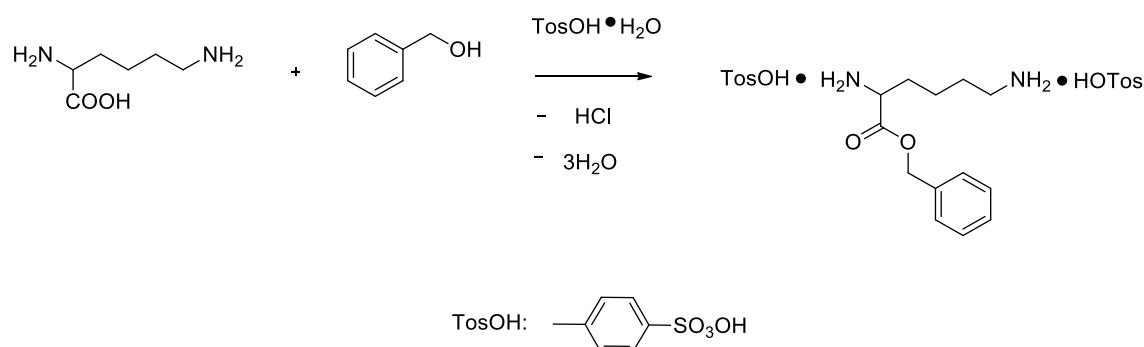


Figure 1.10 : Réaction entre la L-lysine et l'alcool benzylique en présence d'acide paratoluènesulfonique.

Ainsi, l'ester benzylique de L-lysine est un monomère idéal pour la polycondensation activée. Différentes polycondensations ont ainsi été réalisées entre cet ester et des dérivés d'acide sébacique ou adipique en présence de TEA dans le DMAc à 80 °C pendant 16 h.

Ho *et al.* [72] ont quant à eux mis en place la synthèse de la poly(L-lysine) par polycondensation en solution en utilisant deux agents d'activation distincts à base de carbodiimides. Cette technique permet d'obtenir la PLL sans avoir à passer par des étapes de protection / déprotection diminuant ainsi le nombre d'étapes de synthèse. De plus, elle permet d'obtenir sélectivement de la PLL alpha ou epsilon. Le premier agent d'activation utilisé est le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyle) carbodiimide dit EDC, qui s'utilise dans l'eau, comme le montre la Figure 1.11.

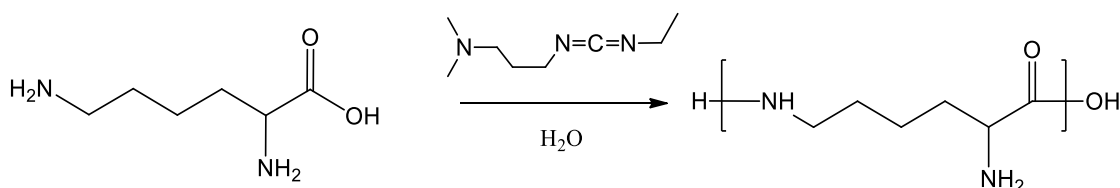


Figure 1.11 : Polycondensation en solution de la L-lysine en présence d'EDC.

Cette technique de polycondensation en solution n'a permis malheureusement l'obtention de polycondensat qu'avec un très faible rendement (4 %). La caractérisation RMN ^1H du polymère obtenu montre que la polycondensation conduit exclusivement à de la PLL $_{\epsilon}$, ceci étant dû au mécanisme d'activation entre l'EDC et la L-lysine. La mesure des masses moléculaires par électrophorèse (SDS-PAGE) donne des valeurs comprises entre 4000 à 20000 g/mol, alors que

l'acétylation de la PLL obtenue donne des valeurs de masses moléculaires par SEC de l'ordre de 10400 g/mol.

Le deuxième agent d'activation proposé dans ce travail est le *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide dit DCC. Dans le cas de cet agent de couplage, la problématique est de trouver un solvant commun à la lysine et à la DCC, et deux solutions ont été proposées par l'auteur. Dans un premier temps, la réaction a été effectuée dans une solution de trifluoroacétate de sodium dans le DMF, mais aucune polymérisation n'a pu être observée. Dans un second temps, la polymérisation, toujours assistée par l'agent de couplage DCC, a été effectuée dans le chloroforme, en présence d'éther couronne. En effet, l'éther couronne se complexe avec les amines de la L-lysine, comme l'illustre la Figure 1.12, permettant sa solubilisation en milieu organique.

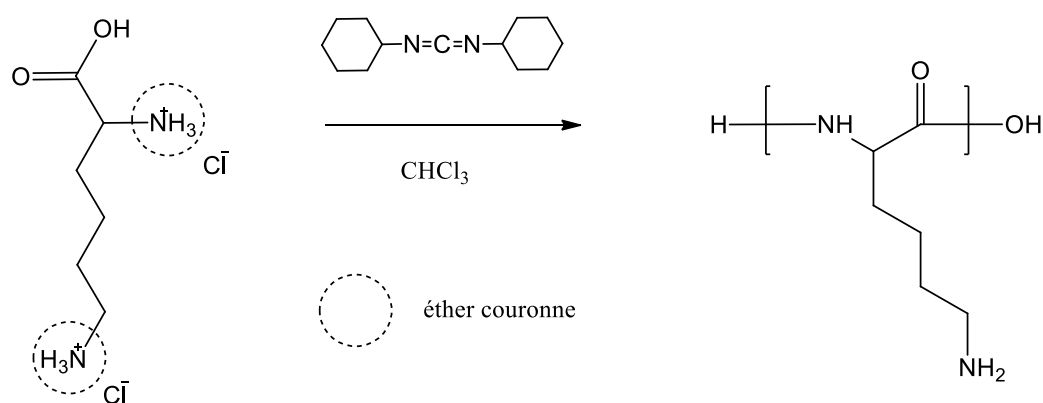


Figure 1.12 : Polycondensation de la L-lysine en présence de DCC et éther couronne.

Dans ces conditions, un rendement de 5 % est observé. La RMN ^1H montre que la PLL $_{\alpha}$ est obtenue exclusivement. En effet, lorsque la DCC active l'acide carboxylique de la L-lysine, un échange de proton est possible entre la DCC et l'amine alpha (alors la plus proche), rendant l'amine alpha réactive et permettant ainsi la polycondensation. La masse moléculaire déterminée par électrophorèse (SDS-PAGE) est de 4000-20000 g/mol. La détermination de la masse moléculaire par SEC après acétylation conduit à une masse moléculaire de 8900 g/mol.

Si les travaux sur la polycondensation en masse de la L-lysine ne sont pas nombreux, il en existe toutefois qui datent d'avant les années 80. [73-75] Le premier article paru sur la polymérisation thermique de la L-lysine remonte à 1959. Selon Kaoru Harada, [73] la D,L-lysine se cyclise préalablement à 150-170 °C de manière à obtenir le lactame correspondant qui est ensuite polymérisé à 180-230 °C. Le rendement de cette réaction de polymérisation dépend de la température puisqu'il est de 4 % à 180 °C et atteint 10 % à 210 °C après 2 h de réaction. Ces

rendements étant faibles, Harada a montré que la polycondensation de la lysine en présence d'autres acides aminés permettait d'améliorer les rendements. Ainsi, la polycondensation d'un mélange lysine / glycine de composition 38 / 62 après une heure de réaction à 190 °C est effectuée avec un rendement de 65 %. Le mélange lysine/ acide aspartique de composition 75 / 25 est polycondensé à 190 °C avec un rendement de 60 %. Les polycondensats sont sous forme de gels et sont insolubles en milieu acide et en milieu basique démontrant qu'un haut degré de branchement et une structure tridimensionnelle sont sans doute obtenus.

Kokufuta *et al.* [75] (au sein de l'équipe de Harada) ont étudié la polycondensation de la L-lysine durant 3 h à 200 °C sous flux d'azote mais également celle d'un mélange lysine-alanine 50 / 50 à 190 °C durant 8,5 h. Ces travaux confortent le mécanisme de polycondensation en deux étapes, une première permet la formation du lactame à partir de L-lysine, puis, la propagation s'effectue par transamination entre le lactame de L-lysine et une molécule de L-lysine (Figure 1.13).

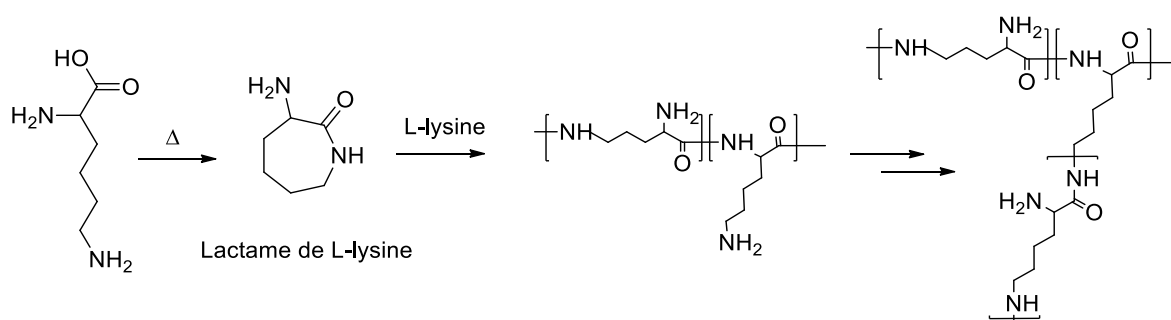


Figure 1.13 : Différentes étapes de polycondensation en masse de la L-lysine.

Plus récemment, Scholl *et al.* [76, 77] ont étudié la polycondensation de la L-lysine en vue de l'obtention de dendrimères comme le montre la Figure 1.14.

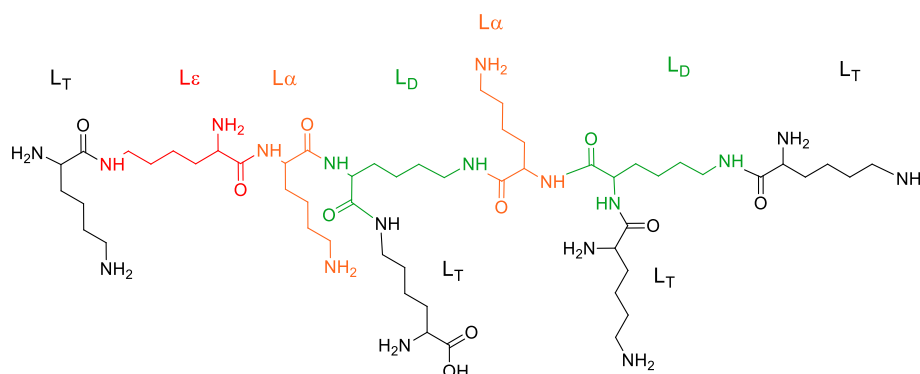


Figure 1.14 : Structure du dendrimer obtenu par polycondensation en masse de la L-lysine.

En utilisant non plus des catalyseurs classiques comme les acides protoniques (H_2SO_4 , acide paratoluènesulfonique) mais des catalyseurs dérivant de métaux de transition, Scholl a pu travailler à plus basse température, à savoir $150\text{ }^\circ\text{C}$. Les composés organométalliques les plus connus pour ces réactions sont $\text{Ti}(\text{OR})_4$ et $\text{Zr}(\text{OR})_4$, en raison de leur bonne tenue aux fortes températures même s'ils sont assez sensibles à l'hydrolyse. Pour compenser leur destruction due à la libération de molécules d'eau lors de la condensation, ils sont souvent mis en large excès. Une autre possibilité consiste à introduire le catalyseur après un certain temps de polycondensation une fois qu'une grande quantité d'eau a été éliminée. [78]

L'étude entreprise par Scholl *et al.* [76] s'est centrée sur l'influence de plusieurs oxydes métalliques différents que sont le $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, le $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, le $\text{Sb}(\text{OEt})_3$, et le PyBoA lors de la polycondensation de la L-lysine. Le catalyseur le plus efficace s'est révélé être le $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ comme le montre la Figure 1.15.

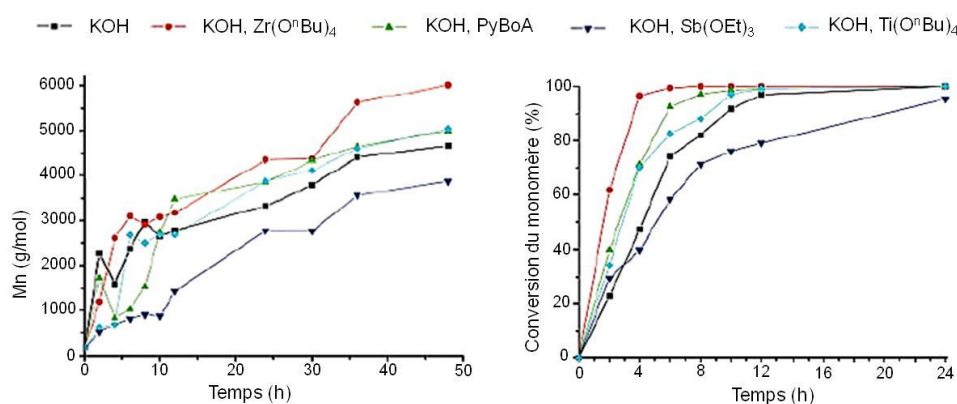


Figure 1.15 : Evolution de la masse moléculaire de la PLL hyperbranchée et de la conversion en monomère en fonction du temps de polycondensation pour différents catalyseurs. [76]

L'évaluation du degré de branchement a été estimée par RMN ^1H et la détermination des masses moléculaires des dendrimères obtenus par chromatographie d'exclusion stérique triple détections avec comme éluant un mélange anhydride acétique / acétate de sodium. Ces études montrent ainsi qu'une PLL peut atteindre un degré de branchement d'environ 0,35-0,45 et une $\overline{Mn}$ de 4700 g/mol après 48 h de réaction. Enfin, Scholl décrit l'obtention de systèmes insolubles lorsqu'il dépasse une température de 150 °C ou un temps de réaction de plus de 48 h. Il observe également la formation d'ammoniaque qu'il assimile à une réaction de dégradation par déamination et il émet la possibilité que la coloration jaune de ses produits soit liée à des réactions de dégradations thermiques.

Grâce à une étude RMN ^1H très détaillée sur les macromolécules obtenues lors de la polycondensation, il a pu mettre en évidence la présence de différents types d'unités répétitives L_ϵ , L_α , et L_D ainsi que d'extrémités de chaîne L_T comme le montre la Figure 1.14. Ainsi, dans une autre étude, [77] Scholl s'est employé à contrôler l'architecture du dendrimère obtenu en ajoutant des additifs (Figure 1.16) à son milieu réactionnel, l'objectif étant d'obtenir majoritairement la formation d'unités répétitives de type L_α .

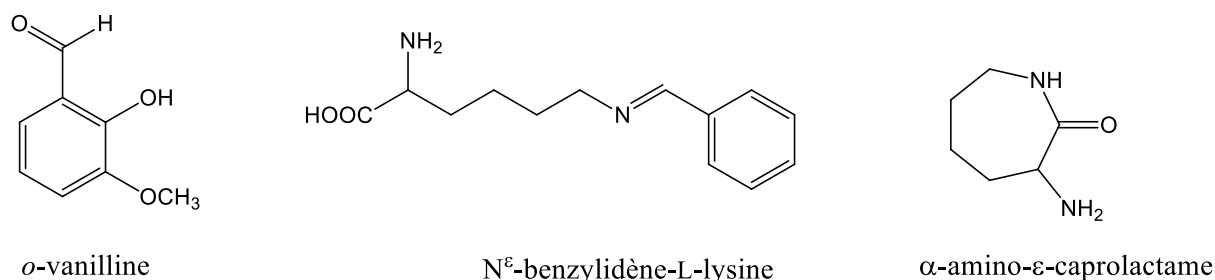


Figure 1.16 : Additifs employé par Scholl pour influencer la formation de L_α .

Par exemple, en ajoutant de l'*o*-vanilline présentant une fonction aldéhyde, Scholl a cherché à protéger une des fonctions amine de la L-lysine par formation d'imine. Même s'il souligne qu'il existe une très légère tendance de la proportion d'unités L_α à augmenter et d'unités L_ϵ à diminuer lorsque la quantité d'*o*-vanilline est augmentée, cet ajout n'a pas montré de changements majeurs sur la structure de la PLL hyperbranchée obtenue. Une autre stratégie consiste à copolymériser la L-lysine avec d'autres monomères pour diminuer la probabilité de branchement. Ainsi, l' α -amino- ϵ -caprolactame et la *N* $^\epsilon$ -benzylidène-L-lysine ont été testés à cet effet. Il s'avère que l' α -amino- ϵ -caprolactame ne copolymérise pas efficacement avec la L-lysine. Par contre, la *N* $^\epsilon$ -benzylidène-L-lysine a copolymérisé efficacement et une diminution conséquente de l'unité L_ϵ a été observée.

3.2 Propriétés de la poly(L-lysine) et ses applications

Les applications de la PLL sont directement liées à ses propriétés physiques et chimiques. La poly(L-lysine) est un polyelectrolyte car elle possède des fonctions amine sur toutes les unités répétitives, c'est donc un polycation. Le pKa est de 10,5, [79] et dans le cas de la PLL_ε, le point isoélectrique a été déterminé à une valeur de pH = 9, [80] ce qui implique que les amines sont toutes sous forme ammonium à pH 7, ce qui lui confère des propriétés antibactériennes dans les conditions physiologiques. La PLL_ε est d'ailleurs surtout utilisée aujourd'hui comme agent antibactérien autant dans le domaine de l'alimentation que de la nutrition animale, notamment au Japon. La PLL_ε est totalement hydrosoluble, biodégradable, biocompatible, non bioaccumulable et comestible. La PLL_α est totalement hydrosoluble, elle est considérée comme biocompatible, mais aucune étude n'a prouvé sa non-toxicité. Les applications de la poly(L-lysine) sont diverses et font appel à ses différentes propriétés (Tableau 1.4). [37, 80]

Tableau 1.4 : Différents domaines d'application de la PLL. [37, 80]

Domaines d'application	Propriété d'intérêt	Application
Biomédical	Biocompatible	Hydrogels
	Antimicrobien	(Vectorisation,
	Hydrosoluble	Ingénierie tissulaire)
	Biospécifique	
Industrie alimentaire (PLL _ε uniquement)	Comestible	Conservateur
	Antimicrobien	
	Agent de surface	Emulsifiant
Bioélectronique	Polycationique	Biopuces

La Figure 1.17 schématise les différents types de matériaux obtenus à partir de L-lysine durant ces quinze dernières années. La PLL peut être utilisée au-delà de son pKa, de manière à rendre les fonctions amine réactives. Dans ce cas, la PLL pourra subir des réactions chimiques. L'utilisation de la PLL peut également se faire sous sa forme protonée, dans ce cas il s'agit d'un polyelectrolyte, soit utilisé tel quel comme conservateur alimentaire par exemple, soit utilisé pour la formation de structures auto-organisées. Deux secteurs ont été préférentiellement étudiés, le domaine des hydrogels et celui des architectures auto-organisées.

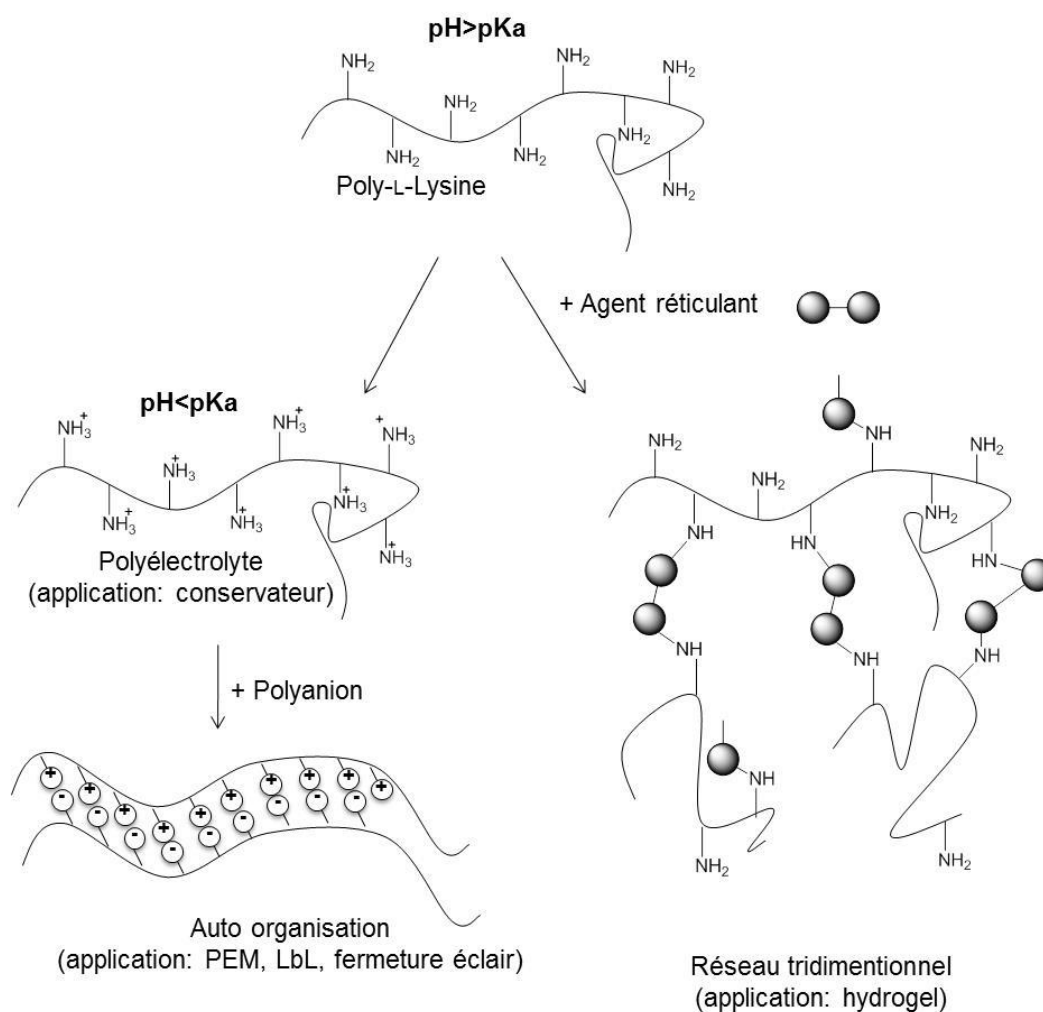


Figure 1.17 : Différents types de matériaux obtenus à partir de la poly(L-lysine).

Un hydrogel est un polymère réticulé, de structure tridimensionnelle, emprisonnant de l'eau à un taux de gonflement donné [81, 82] et très utilisé dans le domaine biomédical en ingénierie tissulaire ou en vectorisation des principes actifs. [83] Les gels chimiques obtenus à partir de la poly(L-lysine) sont synthétisés par réaction des fonctions amine de la PLL avec un agent de réticulation possédant une fonction réactive vis-à-vis de celle-ci dans des conditions douces, comme par exemple les fonctions aldéhyde, les accepteurs de Michael (insaturations), et les fonctions succinimide (Figure 1.18).

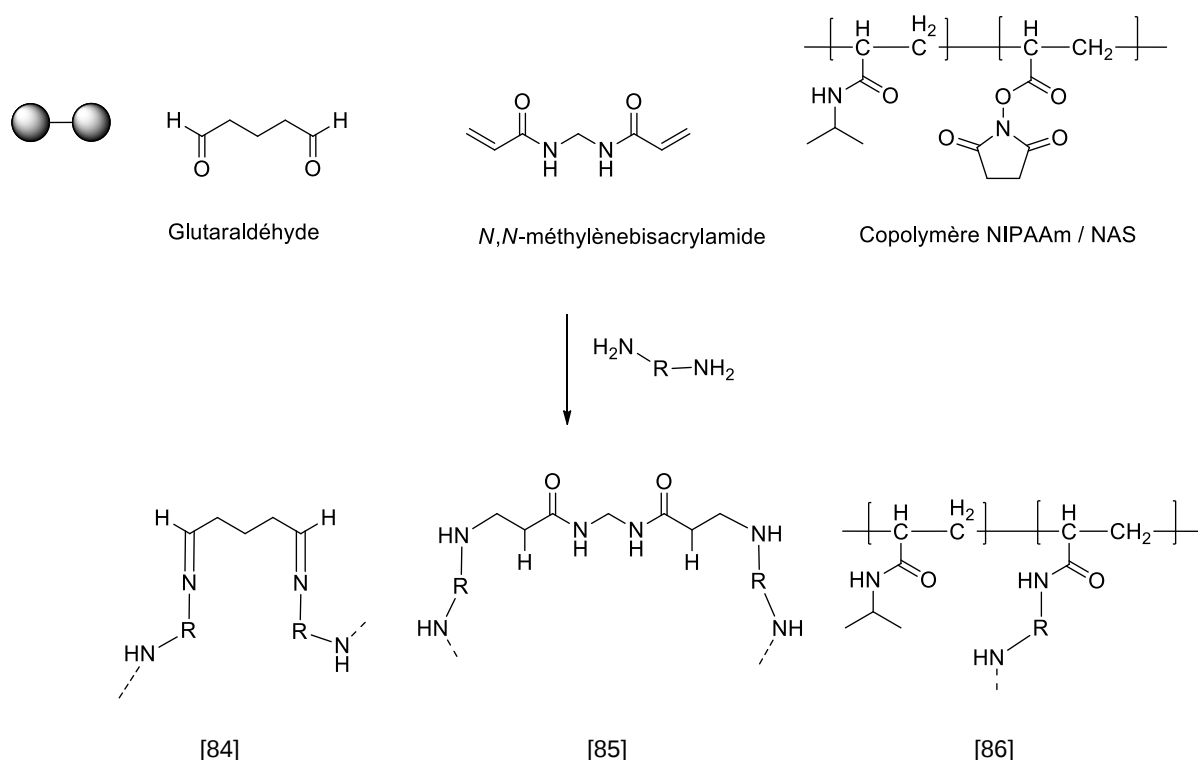


Figure 1.18 : Les différents types d'agent réticulant et leur réaction avec des oligomères polyaminés.

Kokufuta *et al.* ont étudié la formation d'hydrogels de poly(L-lysine) avec le glutaraldéhyde comme agent réticulant. [84] Ils ont étudié l'effet de ce réactif sur les différentes structures de poly(L-lysine) existantes : la PLL_ε obtenue par voie enzymatique, la PLL_α obtenue par ROP, et la PLL obtenue par polycondensation en masse. Les trois PLL présentent trois différentes structures primaires qui adoptent des conformations différentes (hélice, feuillet et aléatoire). Kokufuta a pu comprendre le phénomène d'effondrement de gel, de gonflement ou encore de contraction du gel au travers de l'étude de l'influence du pH, de la température ou encore d'additifs sur ces structures. Ces travaux s'appuient sur le modèle de « la transition de volume » des gels, appelé approche de balance des forces (FBA) en estimant les interactions d'attraction ou de répulsion venant d'une combinaison de quatre forces : ioniques, hydrophobiques, de Van der Waals, et de liaisons hydrogène. Oliveira *et al.* ont formé un hydrogel en utilisant la réaction de Michael entre la PLL_α et le *N,N*-méthylène bisacrylamide. [85] Leur objectif était de comparer cet hydrogel à un hydrogel de polyallyle amine en évaluant les influences morphologiques et mécaniques de deux hydrogels de structures secondaires différentes mais dont les groupements fonctionnels de la chaîne sont identiques. Percot *et al.* ont étudié la réticulation d'un copolymère *N*-isopropylacrylamide / *N*-acryloxysuccinimide avec de la poly(L-lysine) alpha dont les fonctions amine sous forme cationiques permettent un ancrage de vésicules lipidiques, induisant leur immobilisation dans l'hydrogel. [86] Dans ces travaux, la

PLL ne fait plus office d'hydrogel mais d'agent de réticulation, et en tant que tel, elle apporte de l'hydrophilie à l'hydrogel et donc une amélioration des propriétés de gonflement. Les auteurs ont ainsi montré qu'en acétylant par la suite les fonctions amine de la PLL au sein du gel, les propriétés de gonflement du gel étaient nettement réduites diminuant ainsi la capacité d'immobilisation des vésicules. Enfin, Hynes *et al.* [79] ont synthétisé des gels chimiques avec du PEG modifié en bout de chaîne par des fonctions carbamate capable de réagir sur les fonctions amine de la PLL à température ambiante. La poly(L-lysine) est utilisée ici pour ses propriétés biospécifiques car sa présence permet l'adhésion cellulaire de cellules neuronales.

La PLL trouve également des applications dans le secteur des polymères stimulables. Pour rappel, les polymères stimulables sont définis comme des polymères qui présentent des changements physiques ou chimiques en réponse à de petites variations d'un stimulus externe provoqué par modification des conditions environnementales. Ils sont aussi appelés matériaux intelligents et font l'objet d'applications dans la libération contrôlée de principe actifs, et en tant que biopuces. [87] Les architectures PEM (polyelectrolyte multilayer), appartiennent à cette catégorie de matériaux puisqu'ils répondent au stimulus « pH ». Les matériaux étudiés sont des films fins composés de multi-couches de deux polyélectrolytes dont la conformation va changer selon le pH de l'environnement où ils se trouvent. [88] L'architecture LbL (Layer by Layer) a été appliquée à la PLL par Shi *et al.*, [89] alternant les couches de PLL avec de l'ADN. Le LbL ainsi obtenu a une forme circulaire ou embobinée (en comparaison avec les structures linéaires classiques des LbL), le matériau formé répond à la force ionique de la solution d'ADN. Les applications visées de tels systèmes concernent la thérapie génique. Enfin, Dzwolak et Marszalek [90] ont mis en évidence la capacité d'auto-assemblage de la poly(L-lysine) avec l'acide polyglutamique sous forme d'agrégat de type « fermeture éclair » (illustré en Figure 1.17). Cet auto-assemblage répondant à différentes conditions de pH, il est donc complètement réversible ce qui ouvre la voie à des applications potentielles dans le secteur biomédical.

4. Photopolymérisation

L'utilisation d'une matière première biosourcée plutôt que pétrosourcée va dans le sens d'une volonté de diminution de l'impact environnemental des formulations des matériaux. Cependant, il est important d'avoir une vision globale sur l'élaboration du matériau, en considérant non seulement la matière première mais aussi le procédé de fabrication utilisé, la durée et la fin de vie du produit etc... Ainsi, les procédés doivent produire le moins de déchets possibles, et leurs besoins énergétiques doivent être minimisés, le chauffage par micro-ondes ou par rayonnement étant très appréciés. Les substances utilisées (solvant, catalyseur, matière première...) doivent être peu ou non toxiques pour l'homme et sans conséquence sur l'environnement. Par exemple, l'utilisation de l'eau comme solvant, de fluides supercritiques, ou le remplacement par des liquides ioniques doit être privilégié.

Dans ce contexte, le procédé utilisé pour l'élaboration du matériau à base de poly(L-lysine) doit être considéré comme un procédé propre, aussi notre choix s'est porté vers la photopolymérisation qui sera décrite de manière générale dans une première partie. Ainsi, nous verrons en quoi le système de photoamorçage peut poser problème dans cette technique et les différents moyens d'y pallier. De manière à proscrire l'utilisation de photoamorceur, la photopolymérisation de couples accepteurs / donneurs sera privilégiée et expliquée dans son choix. Dans une deuxième partie, la photopolymérisation appliquée aux matières premières biosourcées sera développée, ainsi que les différents procédés d'élaboration du revêtement, et plus précisément la technique UV base aqueuse choisie dans cette étude.

La photopolymérisation, appliquée en industrie dès les années 70, présente aujourd'hui un intérêt croissant. En effet, ces dernières années, le marché des revêtements photopolymérisables a bénéficié d'une croissance annuelle de 6 à 10 % par an avec une production mondiale en résines photopolymérisables estimée à 300 000 Mt en 2007. [91] La technique de polymérisation par rayonnement ultra-violet est surtout utilisée dans le domaine des revêtements. La Figure 1.19 illustre les principaux domaines d'applications des formulations UV au niveau mondial.

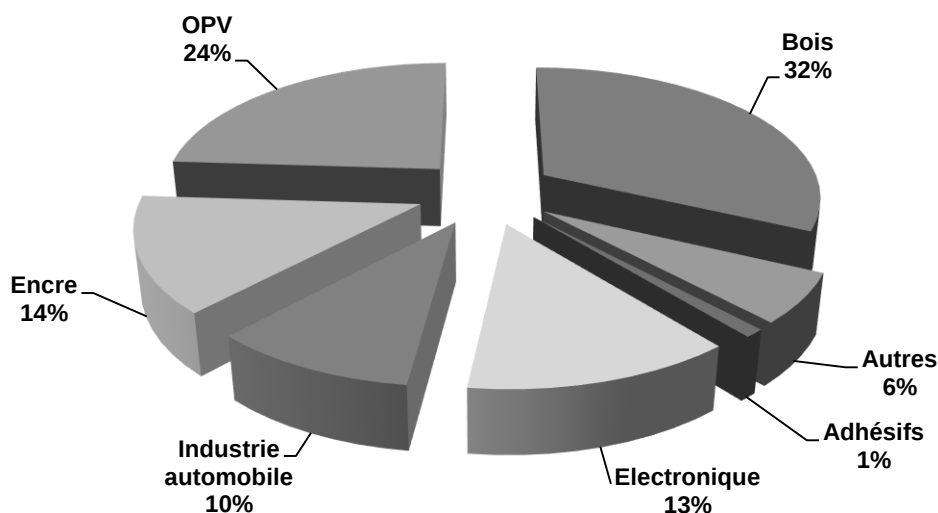


Figure 1.19 : Domaines d'applications des formulations UV au niveau mondial (2009). [91]

Comme le montre la Figure 1.19, les formulations UV sont utilisées pour une grande majorité dans les applications pour le bois et les OPV (Overprinting Varnishes). Les OPV sont des vernis appliqués après une première impression souvent dans le but d'améliorer les propriétés optiques telles que la brillance et la résistance thermique et mécanique (éraflure, décoloration...). Les encres trouvent leurs applications dans les arts graphiques. Ce sont des formulations non irritantes et faibles en produits migrants, où le contact alimentaire direct et indirect est assez fréquent car ces encres sont très utilisées dans le secteur de l'emballage. Enfin, le marché de l'électronique représente une niche spécialisée avec par exemple les écrans plats et les panneaux solaires.

4.1 Principe de la polymérisation sous rayonnement ultra-violet

Une réaction de photopolymérisation est une réaction de polymérisation en chaîne dont l'étape d'amorçage est induite par une radiation lumineuse. [92, 93] Les deux types de rayonnement les plus fréquemment utilisés en industrie sont l'électron-beam (EB) ou irradiation par faisceau d'électrons, et l'ultra-violet (UV). Un troisième type d'irradiation est l'irradiation gamma qui n'est pas encore très développé mais plus pénétrant et énergisant que l'EB. L'EB est un rayonnement de puissance très élevée, elle ne requiert d'ailleurs pas de photoamorceur et sa longueur de pénétration est très importante. C'est également une technologie qui nécessite un gros investissement de départ, par conséquent, le rayonnement choisi pour la suite de ces travaux sera l'ultra-violet.

L'irradiation UV représente 90 % du marché de la photopolymérisation en Europe. [91] Les sources lumineuses sont majoritairement des lampes à pression moyenne de mercure ou de

xénon qui émettent entre 200 et 500 nm. Plus récemment, le développement de nouvelles lampes monochromatiques LED (Diode électroluminescente) bénéficie d'un large succès. En effet, l'UV LED ne contient pas de mercure, ne génère pas d'ozone, et utilise moins d'énergie que les lampes traditionnelles. De plus, il s'agit d'un procédé qui ne libère pas de chaleur en comparaison des lampes UV classiques. Cependant, l'UV LED est monochromatique, elle requiert donc une formulation adaptée dont le photoamorceur absorbe à la longueur d'onde d'émission de la LED.

La technique de photopolymérisation présente de nombreux avantages : elle présente un temps de polymérisation très court (de la fraction de seconde à la minute), une faible consommation d'énergie, une utilisation possible du procédé à température ambiante, un espace réduit des lignes de production en comparaison des fours classiques, et pas ou peu de composés organiques volatils (COV). La viscosité de la formulation est le plus souvent modulée à l'aide d'un diluant réactif. Evidemment, certains points peuvent représenter des limites pour cette technique. Par exemple, un gradient de polymérisation au sein du revêtement est observé, il est lié à un effet d'écran de la résine et au fait que les UV ont une pénétration limitée, ce qui restreint l'application à de faibles épaisseurs de l'ordre de la centaine de micromètre. De plus, l'utilisation de ce procédé se restreint le plus souvent à des supports plats, au risque de ne pas convertir les zones dites « d'ombre » (dans ce dernier cas, une technique spéciale appelée Dual Cure est nécessaire, où les techniques UV et thermiques sont combinées pour pouvoir appliquer un revêtement sur des pièces aux contours complexes). Enfin, dans le cas de la polymérisation radicalaire, une inhibition par l'oxygène des radicaux libres a lieu et une contraction du film peut être observée.

Une formulation photopolymérisable est simplement constituée du monomère ou/et oligomère et d'un photoamorceur. L'utilisation de solvant n'est pas nécessaire, il va sans dire que de nombreux additifs peuvent être utilisés, en fonction de l'application concernée. Il existe aujourd'hui de nombreuses possibilités de structures de monomères / oligomères aux propriétés très variées, comme le montre le grand nombre de domaines d'applications de ces formulations (Figure 1.19). Cependant, un des éléments clés d'une photopolymérisation réside dans le choix du système de photoamorçage.

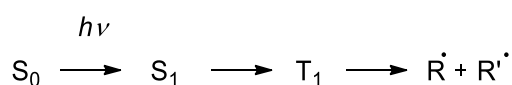
4.1.1 Système de photoamorçage

Le photoamorceur est essentiel à la réaction de polymérisation, il ne représente pourtant qu'une infime partie de la formulation finale, à hauteur de 1 à 5 % en masse. Le rayonnement

UV est absorbé par le photoamorceur qui subit une modification chimique générant des sites actifs capables d'amorcer une polymérisation. Les deux voies de polymérisation les plus communes en photopolymérisation répondent aux mécanismes de polymérisation radicalaire où le site actif est un radical libre et de polymérisation cationique où le site actif est un cation. Les photoamorceurs cationiques sont généralement des sels d'onium. [94] Il existe également un troisième type de photopolymérisation répondant à un mécanisme de polyaddition / polycondensation, il nécessite l'utilisation d'un acide ou d'une base photolatente comme photoamorceur ; il s'agit d'un domaine encore peu développé. [95]

Notre choix s'étant orienté sur la polymérisation radicalaire, nous avons choisi de décrire le système de photoamorçage de ce type de polymérisation. Les photoamorceurs radicalaires sont des molécules capables d'absorber une irradiation UV et clivent par rupture homolytique générant ainsi des radicaux libres. La photolyse est optimale quand le spectre d'émission de la lampe UV et le spectre d'absorption du photoamorceur se recouvrent. Il existe trois mécanismes [96] de photolyse :

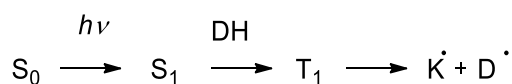
- La photoscission de liaison C-C, C-S, C-N ou C-P :



Le rayonnement UV d'énergie $h\nu$ permet le passage du photoamorceur de l'état singulet S_0 à l'état d'excitation supérieur S_1 , puis de ce dernier à l'état triplet T_1 . Il pourra ensuite se relaxer en créant la rupture homolytique qui mène aux deux radicaux libres $R^\bullet$ et $R'^\bullet$.

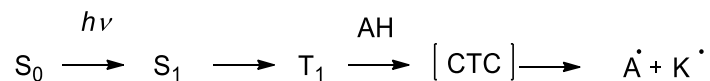
- L'abstraction d'hydrogène

L'abstraction d'hydrogène entre un amorceur A et un co-amorceur coA (le coA est un donneur d'hydrogène noté DH et est le plus souvent une amine tertiaire ou un alcool) :



- Le transfert d'électron

Enfin, le mécanisme de transfert d'électron (PET) entre un amorceur et un co-amorceur génère un complexe à transfert de charge (CTC), suivi d'un transfert de proton.



Le système de photoamorçage présente une problématique de recherche. En effet, les formulations étant polymérisées directement sur le support, les produits de la photolyse n'ayant pas réagi restent emprisonnés dans la matrice formée et peuvent migrer au sein du revêtement jusqu'à sa surface. Ce phénomène peut s'avérer catastrophique pour le vieillissement du matériau. En 2005, des cas de contamination de lait pour enfant par l'ITX (isopropyle thioxanthone) alors utilisé comme photoamorceur dans des formulations d'encres d'impression pour des briques de lait ont été détectés (Nestlé, Italie). Il paraît alors essentiel de développer des systèmes de photoamorçage ne présentant aucune toxicité pour l'homme ou l'environnement et ne présentant aucune capacité de migration au sein du revêtement. Les travaux portant sur la toxicité du photoamorceur sont très présents dans le domaine biomédical où les conditions d'innocuité du photoamorceur sont les plus drastiques. En effet, les hydrogels obtenus par photopolymérisation utilisés dans le domaine biomédical nécessitent systématiquement une étude de leur cytocompatibilité et de leur viabilité cellulaire. [79, 97, 98] Bryant *et al.* [99] ont travaillé sur la cytocompatibilité de plusieurs photoamorceurs à différentes concentrations sur des cellules fibroblastes *in vitro*, et ont notamment démontré que les photoamorceurs I2959[®] et la camphorquinone (CQ) étaient les plus prometteurs parmi une liste de plusieurs photoamorceurs (I651[®], I184[®], I907[®], D2959[®], CQ). Williams *et al.* [100] ont évalué l'effet de trois photoamorceurs, (I184[®], I651[®] et I2959[®]) sur les différentes cellules visées dans l'ingénierie tissulaire (les chondrocytes, les cellules souches mésenchymateuses, les cellules épithéliales de la cornée, les ostéoblastes fœtaux et les cellules germinales embryonnaires). Ils démontrent notamment que la toxicité des photoamorceurs dépend des cellules visées. Une corrélation entre la vitesse de prolifération des cellules et la cytotoxicité du photoamorceur a été établie. Si l'I2959[®] montre souvent les meilleurs résultats et reste le photoamorceur le plus employé dans ce domaine, de nouveaux photoamorceurs comme le VA-086[®] [101, 102] et le sel d'acylphosphinate de lithium (LAP) [103] dont les structures sont décrites en Figure 1.20, ont été rapportés dans la littérature.

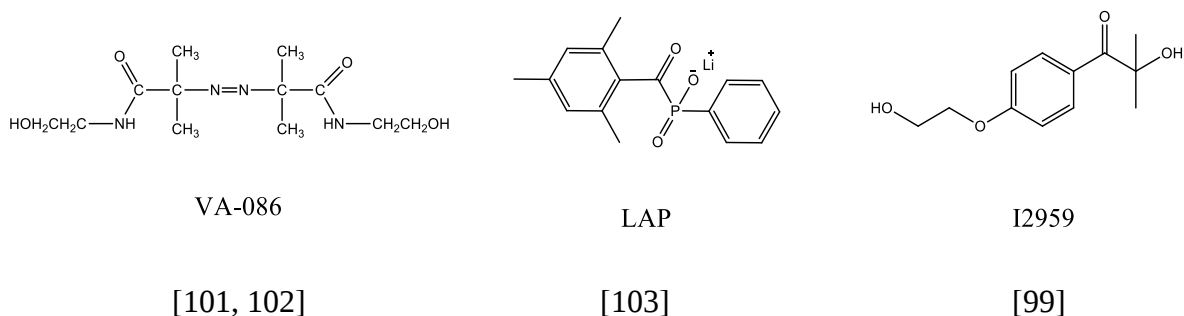


Figure 1.20 : Structures de photoamorceurs hydrosolubles cytocompatibles.

Selon Rouillard *et al.*, [101] contrairement à l'I2959[®], le VA-086[®] (2,2'-azobis[2-méthyl-*N*-(2-hydroxyéthyl)propionamide]) est un photoamorceur permettant la réticulation de fonctions méthacrylate pour des temps d'exposition UV faibles, sans générer de radicaux cytotoxiques durant la photodissociation. Chandler *et al.* [102] ont comparé la cytocompatibilité du VA-086[®] à celle de l'I2959[®] sur des cellules 3T3-L1 (cellules de tissus adipeux de morphologie de type fibroblaste). Ces auteurs montrent que le VA-086[®] est moins toxique que l'I2959[®] même à une concentration dix fois supérieure. Le sel d'acylphosphinate de lithium (LAP) [103] présente une meilleure solubilité dans l'eau que l'I2959[®], une vitesse d'amorçage plus grande et donc, un plus faible temps pour atteindre le point de gel. Enfin, les hydrogels formés avec le LAP se sont avérés cytocompatibles sur des cellules fibroblastes.

Le développement de photoamorceurs macromoléculaires de masse moléculaire élevée afin de limiter la migration a également été abordé. [104, 105] Ces systèmes s'avèrent être très efficaces et plusieurs exemples commerciaux peuvent être cités, comme la série « Omnipol[®] » de IGM Resins ou encore, « Esacure KIP[®] » de Lamberti qui peut fonctionner avec des formulations aqueuses. [106]

Par ailleurs, le photoamorceur induit une photosensibilité des revêtements amenant un jaunissement [107] et un vieillissement prématuré des matériaux. Pour pallier ces inconvénients, il existe des systèmes exempts de photoamorceur qui peuvent être divisés en deux principaux mécanismes : les résines auto-amorçantes et les systèmes A/D (accepteurs / donneurs). La résine auto-amorçante, brevetée par Ashland[®] commercialisée sous l'appellation Drewrad[®], est illustrée sur la Figure 1.21. [108] Les résines auto-amorçantes sont basées sur une réaction de Michael entre un β -céto ester et un diacrylate.

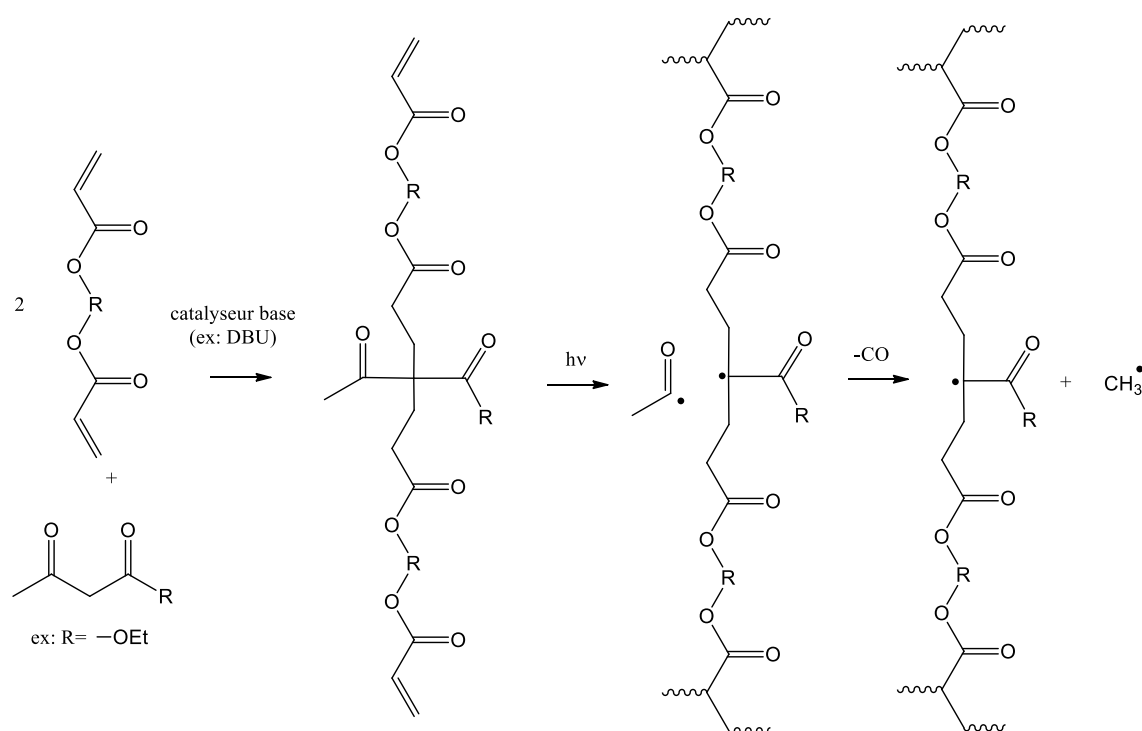


Figure 1.21 : Synthèse et principe de photopolymérisation d'une résine auto-amorçante.

Enfin, la dernière solution concerne l'utilisation d'un système dit accepteurs / donneurs qui repose sur la présence de fonctions photopolymérisables capable de générer des radicaux.

4.1.2 Principe général de la copolymérisation accepteur / donneur d'électrons

Le système de photopolymérisation A/D nécessite l'utilisation de deux fonctions photopolymérisables, l'une est accepteur d'électrons, l'autre est donneur d'électrons. La copolymérisation alternée A/D passe par la formation d'un complexe à transfert de charge (CTC) entre l'accepteur et le donneur comme l'indique la Figure 1.22. Ce CTC est excité sous l'action de l'irradiation UV passant par un état dit exciplet.

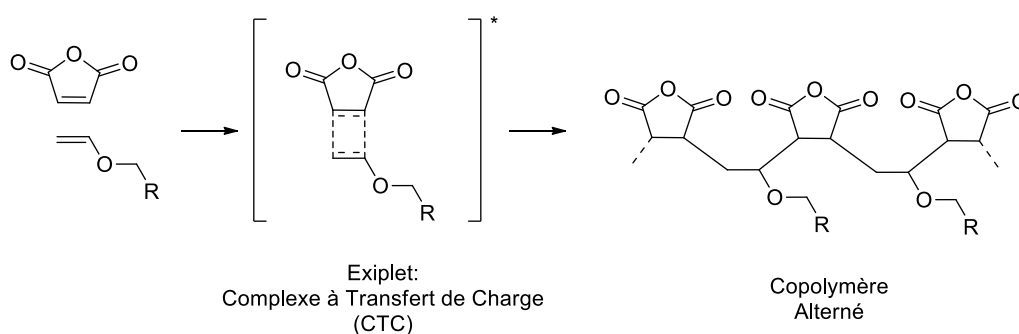


Figure 1.22 : Formation du CTC lors de la copolymérisation entre l'anhydride maléique et un éther de vinyle.

Le phénomène de formation du complexe à transfert de charge s'explique par la chimie quantique. Lorsqu'une molécule est soumise à une lumière d'énergie E , la molécule absorbe

cette énergie pour passer à un niveau d'excitation d'énergie supérieure. Ce phénomène se traduit par un passage de ses électrons d'une orbitale atomique à une autre, appelé transition orbitale. Il existe plusieurs types de transition comme le montre la Figure 1.23.

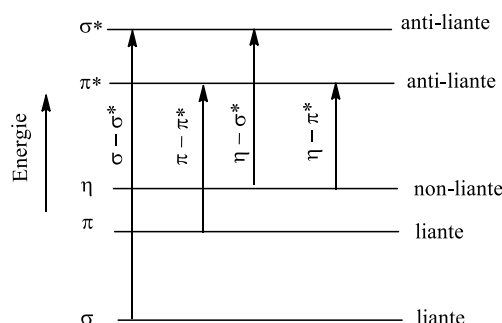


Figure 1.23 : Les différents niveaux d'énergies et transitions orbitales.

La transition orbitale concernée ici est la $\pi - \pi^*$ correspondant à l'excitation des électrons d'une insaturation. Cette transition est de faible énergie et nécessite une absorption dans les longueurs d'onde élevées, à savoir au-delà de 150 nm ($E = h/\lambda$ avec $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s, la constante de Planck et λ la longueur d'onde en nm).

Le CTC se forme car l'énergie de l'orbitale moléculaire basse vacante (LUMO) du complexe est plus faible que celle de l'accepteur et du donneur, il est donc plus stable. (Figure 1.24). De plus, l'énergie de transition $\pi - \pi^*$ est diminuée par la formation du complexe, la longueur d'onde à laquelle la bande d'absorption est observée est alors plus élevée (car E et λ sont inversement proportionnels). D'un point de vue expérimental, cette formation du complexe est observée par la technique UV visible où un simple déplacement du spectre d'absorption vers les longueurs d'onde plus élevées est observé comme le montre la Figure 1.24. Il est d'ailleurs parfois décrit que la formation du CTC mène à une solution colorée car la longueur d'onde s'élève alors au-delà de 400 nm, dans le domaine du visible. [109]

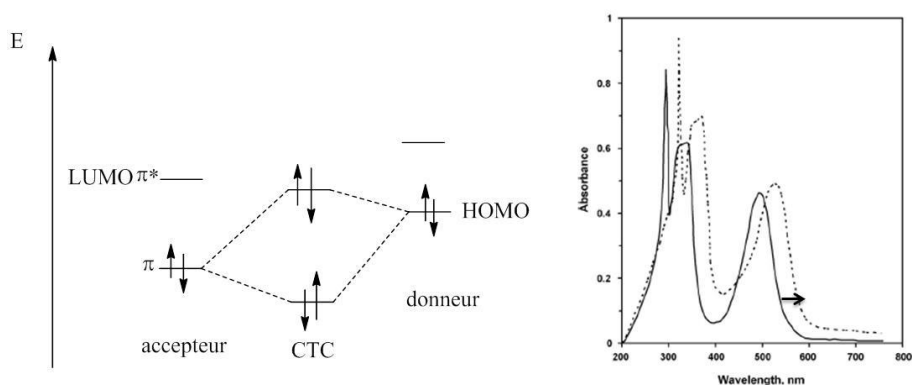


Figure 1.24 : Niveaux d'énergie de la formation du CTC et modification du spectre d'absorption UV-vis d'un mélange accepteur et donneur d'électron avant et après complexation. [110]

Lee et Hall [111] ont mis en évidence la formation du complexe à transfert de charge pour différents couples accepteurs / donneurs (dérivés du styrène). En effet, pour conduire à la production d'un radical, l'orbitale moléculaire HOMO du donneur doit être la plus occupée possible et combinée à une occupation de la LUMO de l'accepteur la plus faible possible.

Les fonctions accepteurs et donneurs d'électrons peuvent être classées par « force » selon les paramètres empiriques d'Alfrey and Price (Q et e). Ce classement est illustré en Figure 1.25.

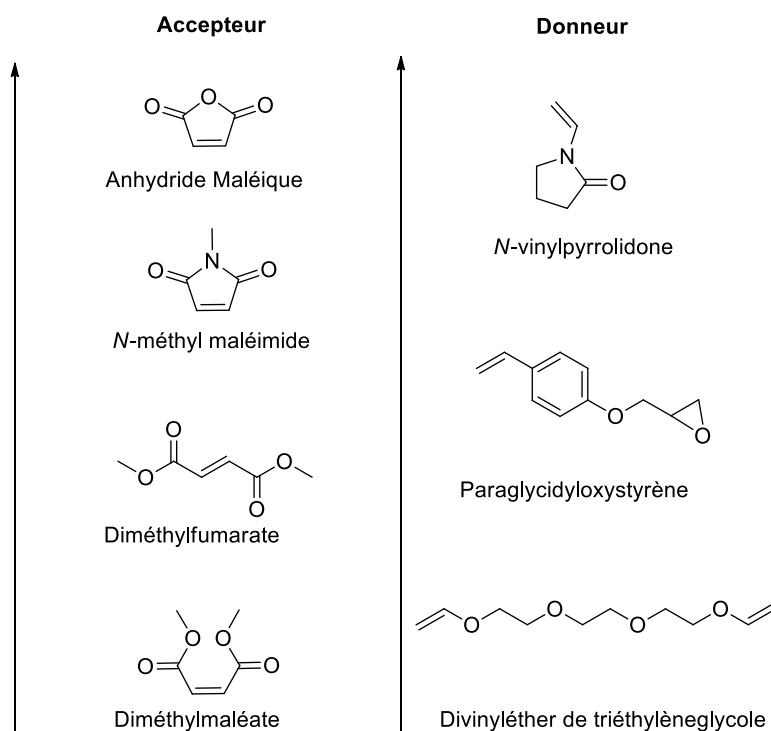


Figure 1.25 : Classement de monomères accepteurs ou donneurs d'électrons selon leur force. [112]

Les couples A/D les plus fréquemment décrits comme auto-amorçants sont des couples dont l'accepteur est un maléimide. C'est pourquoi de nombreuses recherches se sont focalisées sur la compréhension des mécanismes de photoamorçage inhérents. [113, 114]

La fonction maléimide est une fonction photopolymérisable très importante car elle peut être utilisée comme photoamorceur selon le mécanisme d'abstraction d'hydrogène déjà expliqué précédemment (en présence d'un donneur d'hydrogène, la fonction maléimide agit comme un photoamorceur de type Norrish II et génère des radicaux libres). Ce mécanisme n'est pas une photopolymérisation A/D mais permet d'obtenir des résines auto-amorçantes. Les premiers systèmes ont été étudiés sur des composés comportant des fonctions maléimides de faibles masses moléculaires aliphatiques [115] et aromatiques. [116, 117] Puis, les bismaléimides (BMI) ont été étudiés ; ces systèmes BMI sont susceptibles d'homopolymériser à condition qu'ils soient munis d'un hydrogène labile en alpha du maléimide permettant de générer des radicaux grâce à l'excitation du maléimide. Le mécanisme d'abstraction d'hydrogène a lieu autant dans l'étape d'amorçage que de propagation. [118, 119] Les BMI de type polypropylène oxyde bismaléimides [120] et poly(propylène glycol) bismaléimides [121] ont ainsi été polymérisés dans des systèmes sans photoamorceur.

Les bismaléimides ont également été étudiés dans des systèmes A/D sans photoamorceur en présence d'éthers de vinyle. [113, 119, 122] Malheureusement, la toxicité des fonctions maléimide en fait des composés peu adaptés à de nombreuses applications commerciales. [123] La recherche s'est donc orientée vers des couples A/D qui sont suffisamment efficaces pour être auto-amorçants tout en présentant une faible toxicité. Par exemple, Katogi *et al.* [124] ont étudié la copolymérisation alternée photoamorcée du *N*-vinylformamide avec le fumarate de dialcyle. Dans ces systèmes, la polymérisation a lieu sans photoamorceur. D'autres couples A/D ont été testés, avec des accepteurs différents, comme du PET bismaléate en présence d'éther divinylque (triéthylèneglycol divinyléther). [125, 126] Des couples A/D anhydride maléique / styrène ou NVP (*N*-vinylpyrrolidone) [127] ont pu s'avérer auto-amorçants mais n'atteignent des taux de conversion satisfaisants qu'en présence de photoamorceur.

De manière générale, les couples A/D non nocifs restent à l'heure actuelle peu réactifs. Cependant, même si les couples A/D peuvent avoir besoin de photoamorceur, ces systèmes présentent de nombreux avantages qui peuvent en faire un choix privilégié. Crivello et McGrath [123] ont travaillé sur les couples maléate / fumarate avec un éther de vinyle. Selon eux, l'avantage d'utiliser ces monomères réside dans leur température d'ébullition élevée, leur odeur faible (en comparaison des acrylates) et des toxicités faibles. Le fait que ces monomères ne

soient pas aptes à homopolymériser seuls, leur stockage peut être infini sans besoin d'ajout d'inhibiteur. De plus, le CTC étant très stable, il ne peut être polymérisé qu'en présence de lumière UV et d'un photoamorceur, ce qui le rend donc moins sensible à la lumière du soleil. Decker, C. et Decker, D. ont alors tenté de décrire les mécanismes ayant lieu pour un couple éther vinylique / maléate. [128] Ce système photopolymérisable accepteurs / donneurs commence également à s'adapter aux produits issus de matières premières biosourcées comme les riboses (sucres). [129, 130]

4.2 Photopolymérisation de matières premières biosourcées

La photopolymérisation est appliquée avec succès aux matières premières biosourcées. De nombreux exemples rapportés dans la littérature [32] font état de molécules biosourcées photosensibles, les plus connus étant les coumarines et les cinammates. Ces deux fonctions présentent une insaturation qui peut répondre à un mécanisme de cycloaddition [2+2] sous l'action d'irradiation UV (Figure 1.26).

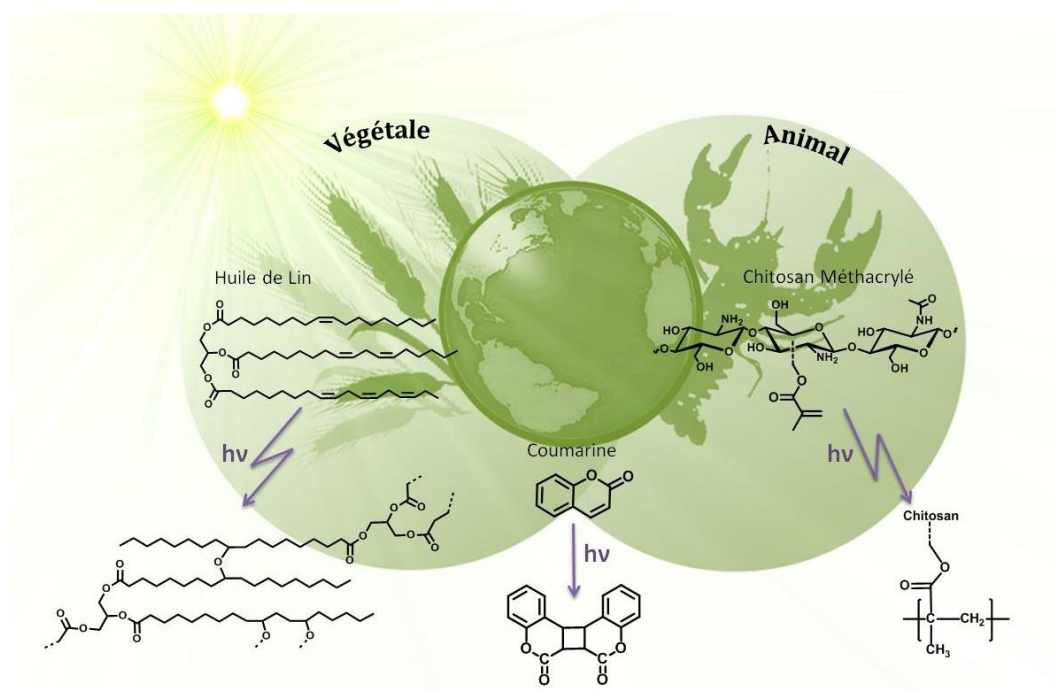


Figure 1.26 : Réaction de photopolymérisation de matières premières biosourcées. [32]

Concernant le domaine des matériaux, les structures macromoléculaires de type huile et polysaccharide sont privilégiées. Ces structures ne présentent pas ou rarement de photosensibilité naturelle, ainsi, une modification chimique préalable consistant à greffer des fonctions photopolymérisables est nécessaire. Les fonctions les plus employées sont les fonctions (méth)acrylates. (Figure 1.26). Les huiles et leurs dérivés sont très employés pour

l'élaboration de revêtements. [131] Les polysaccharides sont quant à eux plutôt utilisés dans le secteur biomédical, notamment pour la conception d'hydrogels. Les propriétés de biocompatibilité et souvent de biodégradabilité font de ces macromolécules une matière première de choix dans la vectorisation et l'ingénierie tissulaire. [132] Le polyisoprène représente évidemment une matière première biosourcée d'intérêt. Les polyisoprènes acrylés ont notamment été étudiés par Decker *et al.* pour l'élaboration de films solides. [133, 134] Jellali *et al.* [135] ont effectué une étude sur la dépolymérisation du polyisoprène en oligoisoprène. Les oligomères ainsi obtenus sont modifiés chimiquement de manière à incorporer des fonctions acrylate et des fonctions ammonium. Les fonctions acrylate permettent la photopolymérisation, alors que les fonctions ammonium sont recherchées pour apporter des propriétés antibactériennes.

Les travaux alliant rayonnement lumineux et polypeptides ou poly(acide aminés) concernent des domaines très particuliers. Une grande partie de ces études se réfère à la préparation de peptides photochromiques, et une plus petite partie concerne la photopolymérisation de polymères contenant des structures peptidiques. Les polypeptides existent sous différentes conformations, ils ont la capacité à former des hélices alpha et des feuillets beta. La modification de polypeptides par des groupements chromophores tels que les spiropyrans ou les azobenzènes permet un changement de la conformation hélice en feuillet sous l'action de la lumière. [136] Cette technologie a un grand intérêt dans le domaine de la photo-optique et des capteurs. La poly(L-lysine) a, elle, déjà été modifiée pour l'incorporation de groupements photosensibles. Par exemple, Polo *et al.* [137] ont greffé des fonctions porphycène permettant l'inactivation d'agent pathogène par des procédés photosensibles. Kobata *et al.* [138] ont, quant à eux, greffé des groupements porphyrine (donneur d'électron) et fullerène (accepteur d'électron) sur de la PLL dendritique. Ils ont étudié les mécanismes de transfert d'électron photoinduit (MPET) advenant lors d'une photo-excitation sur le composé ainsi synthétisé. Les peptides sont très souvent utilisés dans la conception d'hydrogels. [139] Les travaux en photopolymérisation concernent l'utilisation des peptides en tant qu'additifs de manière à conférer aux gels des propriétés très particulières. [132] Les travaux portent ainsi sur la modification d'hydrogels à base de poly(éthylène glycol) (PEG), ou d'alcool polyvinylique (PVA). [140] Par exemple, l'insertion de protéines apporte des sites biodégradables à l'hydrogel, comme par exemple l'insertion de collagénase et de plasmine à du PEG. [141] Une autre utilisation, très importante, consiste à rendre des polymères biospécifiques par l'ajout notamment de séquence RGD, (séquence Arginine-Glycine-Asparagine), qui est un récepteur

d'adhésion cellulaire. [142, 143] D'autres séquences peptidiques dites de croissance peuvent être utilisées et apportent ainsi des propriétés de régulation cellulaire : la prolifération, la migration et la différenciation. Ces études ont déjà été effectuées avec du collagène [144] et avec du bFGF (Basic fibroblast growth factor). [145]

La poly(L-lysine) alpha obtenue par ROP du NCA correspondant a d'ores et déjà fait l'objet d'études en photopolymérisation dans des applications biomédicales. Nanasawa et Kamogawa [146] ont modifié la PLL $_{\alpha}$ par ajout de fonctions acrylate, méthacrylate ou cinnamate, et le même travail a été effectué sur la polytyrosine et le polyglutamate. Les films ainsi formés présentent une haute perméabilité à la vapeur d'eau, une forte stabilité thermique et sont comestibles. Laurino *et al.* ont modifié de la PLL $_{\alpha}$ par du succinimido 3-maleidopropanoate (le groupement succinimide réagissant très facilement sur les amines de la PLL, voir partie 3.2 de ce chapitre), ce qui a permis d'obtenir de la PLL $_{\alpha}$ greffée par des fonctions maléimide. Cette PLL ainsi modifiée a été mise à réagir avec des dendrimères dérivés de sucre (galactoses et mannoses) porteur de triples liaisons pour l'élaboration d'un polymère utilisé dans la détection de bactérie. [147] Enfin, Ohkawa *et al.* ont synthétisé une PLL $_{\alpha}$ greffée de fonctions coumarine capables de photocycloaddition selon le mécanisme d'addition [2+2] dont l'application concerne le renforcement de fibre PIC (complexes polyioniques). [148] Cai *et al.* ont introduit des fonctions allyle amine aux extrémités de chaînes de la PLL $_{\alpha}$ lors de la polymérisation par ouverture de cycle du NCA de L-lysine, l'allyle amine étant utilisée ici comme amorceur. La PLL $_{\alpha}$ porteuse de fonctions allyle amine est photopolymérisée en présence de diacrylate de poly(éthylène glycol) (PEGDA) pour la fabrication d'un hydrogel. Ainsi, les charges positives des fonctions ammonium de la PLL apportent de nombreux avantages dans le domaine de l'encapsulation. [149] La PLL $_{\epsilon}$ obtenue par fermentation enzymatique a également fait l'objet de recherches en photopolymérisation mais de manière moins conséquente. Zhou *et al.* ont introduit des fonctions acrylate en bout de chaîne de PLL $_{\epsilon}$ ($\overline{Mn} = 3000$ g/mol) par réaction de cette dernière avec l'acide méthacrylique. La PLL $_{\epsilon}$ ainsi modifiée a été photocopolymérisée avec du PEGDA de manière à fabriquer un hydrogel antimicrobien. [150]

4.3 Procédés et élaboration du revêtement

La poly(L-lysine) étant une poudre hydrosoluble, la technique d'application pour l'étape de photopolymérisation sélectionnée doit être spécifique. En effet, la technique classique d'application d'un revêtement obtenu par photopolymérisation est l'application directe du monomère (ou oligomère) à l'état liquide à température ambiante. Ces monomères présentent souvent l'inconvénient d'être assez volatils, odorants et irritants. Aussi, d'autres types de

formulation ont été conçus comme les formulations UV poudre et UV base aqueuse qui résolvent les problèmes de volatilité. De plus, suite aux réglementations imposées sur l'utilisation de solvant, de produits nocifs pour l'environnement ou encore toxiques, l'intérêt pour ces techniques s'est accentué. Les techniques UV poudre et phase aqueuse s'inspirent des techniques des revêtements poudres et des revêtements aqueux classiques qui ont eux même fait l'objet de nombreux travaux. [151, 152]

La technique UV poudre s'effectue en deux étapes. L'application homogène de la poudre sur le support est rendu possible par l'utilisation de pistolets électrostatiques. Puis, une fois la poudre appliquée, un passage au four IR permet à la poudre de fondre afin d'obtenir une couche liquide homogène. Ensuite, le support est passé dans un four UV où la photopolymérisation a lieu.

La technique UV base aqueuse, technique sélectionnée pour ces travaux, consiste à mélanger les résines photopolymérisables dans l'eau, soit en dispersion, soit en émulsion ou par solubilisation lorsqu'elles sont hydrosolubles. D'un point de vue procédé, le revêtement se fait en deux étapes. Le mélange est d'abord appliqué sur le support et séché par élévation de température (étape du « flash-off » de 50 à 80 °C, de 5 minutes à quelques heures); puis l'étape de photopolymérisation est effectuée. L'étape de flash-off représente l'inconvénient majeur de cette technique car elle rallonge énormément le temps du procédé. Un autre inconvénient de ces systèmes est leur stockage. En effet, ces formulations n'ont pas toujours une stabilité optimale et demandent généralement un ajout de biocide. Cet ajout n'est pas nécessaire dans le cas des résines hydrosolubles qui peuvent être stockées sous forme de poudre, la solubilisation s'effectuant juste avant leur utilisation. Cependant, cette technique présente également des avantages intéressants. Tout d'abord, elle permet l'ajustement de la viscosité de la formulation par simple addition d'eau. De plus, il a été montré que l'effet d'inhibition de la polymérisation radicalaire par l'oxygène de l'air n'est pas toujours observable dans ces systèmes. [153-156]

Les revêtements ainsi obtenus trouvent leurs applications sous forme de vernis préférentiellement utilisables sur des supports du type bois (comme le bambou, [157] l'érable...). Toutefois, d'autres applications peuvent être trouvées dans la littérature comme dans le domaine des peintures pour le secteur automobile. [158] La plupart des formulations proposées aujourd'hui dans les systèmes UV base aqueuse concernent des dispersions de polyuréthane. Les polyuréthanes aqueux sont très appréciés car ils sont non toxiques, non inflammables et non polluants pour l'air. [159] Leurs propriétés mécaniques sont souvent très

bonnes ; malheureusement, ces résines présentent une faible résistance aux milieux aqueux et basique due à leurs groupes hydrophiles. Le schéma de synthèse classique de ces dispersions est illustré en Figure 1.27.

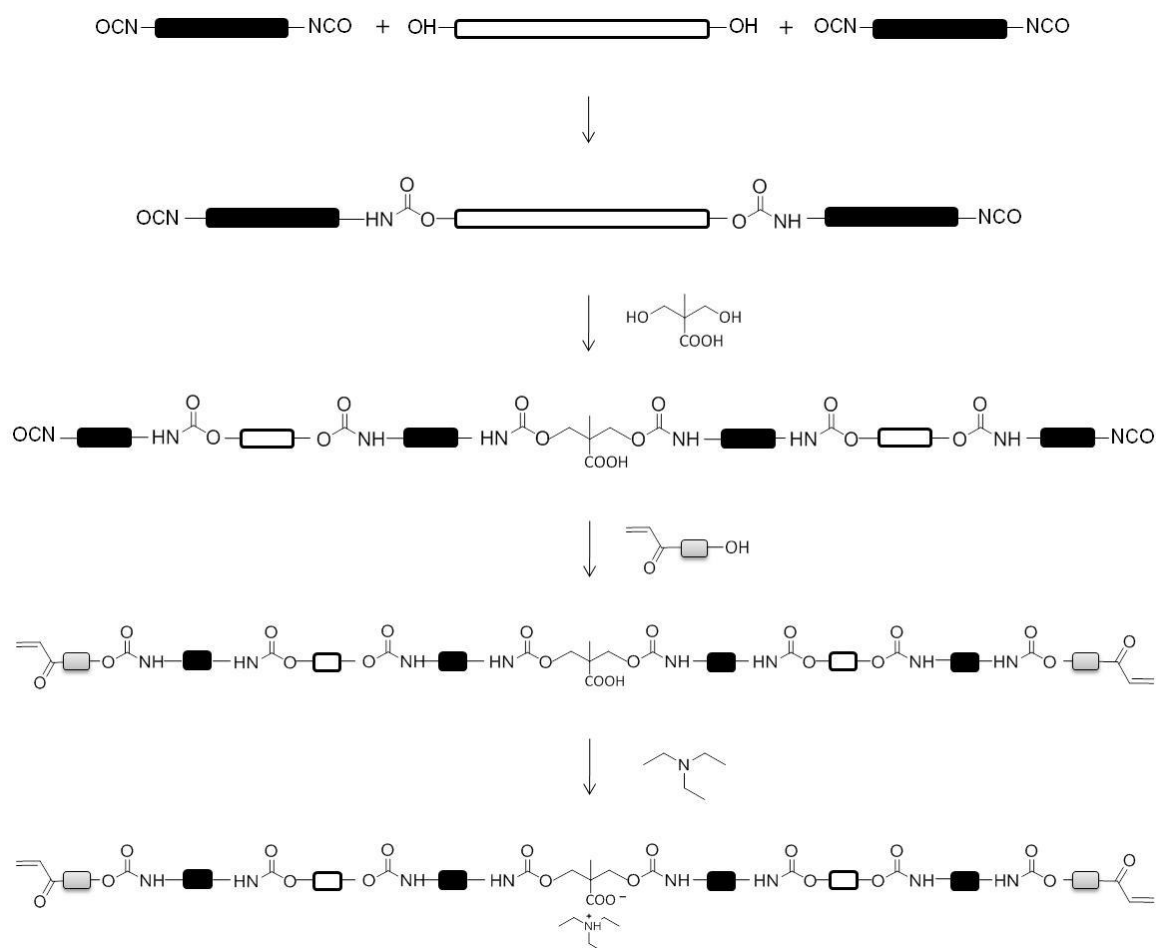


Figure 1.27 : Schéma de synthèse classique d'une résine polyuréthane pour formulation UV base aqueuse. Segment noir = segment rigide, segment blanc = segment souple.

Les propriétés mécaniques du polyuréthane sont modulables en changeant la composition des diols et des diisocyanates (Figure 1.27). Le segment rigide est apporté par le diisocyanate (très souvent de l'isophoronediiisocyanate ou IPDI) et le segment souple est apporté par un pré-polymère diol, souvent un polyester. Les groupements acrylés ajoutés ensuite permettent d'introduire les fonctions photopolymérisables à la résine. Un élément essentiel de la résine est l'insertion d'une fonction acide carboxylique, qui par ajout d'une base aminée induira la présence d'ions sur la structure, permettant une solubilisation partielle dans l'eau, et une stabilisation de la dispersion. Ces centres ioniques permettent de plus l'augmentation de la longueur de chaîne et sont situés sur les segments rigides (entre deux IPDI). Le fait que le centre ionique soit ajouté entre deux centres rigides peut empêcher l'accessibilité de la charge ionique à la surface de la particule. En introduisant les groupes ioniques sur la partie souple ou en

augmentant les parties ioniques, Jung *et al.* [160] ont montré que la dispersion était plus stable. Les revêtements obtenus par UV base aqueuse présentent une faible stabilité thermique induite par les fonctions uréthane, et également une faible résistance à l'humidité induite par les charges ioniques et la polarité des fonctions uréthane. [161] Hwang et Kim [162] ont alors proposé l'insertion d'unités monomères fluorées dans les formulations UV base aqueuse afin d'augmenter la tenue thermique et l'hydrophobie du système. D'autres travaux décrivent aussi l'amélioration de ces films par l'utilisation de résine polyimide, [160] ainsi que par l'incorporation de polydiméthylsiloxane (PDMS). [163]

5. Bilan : Stratégie adoptée

Ce chapitre bibliographique permet de mettre en évidence que les synthons issus des biotechnologies blanches sont des matières premières à fort potentiel. La L-lysine est un acide aminé qui peut s'obtenir à partir de différentes sources de carbone, et présente donc un intérêt certain dans la conception de matériau mais son manque de solubilité empêche son utilisation directe en synthèse. La conception d'un matériau à partir de la L-lysine va donc se diviser en trois étapes comme le montre la Figure 1.28.

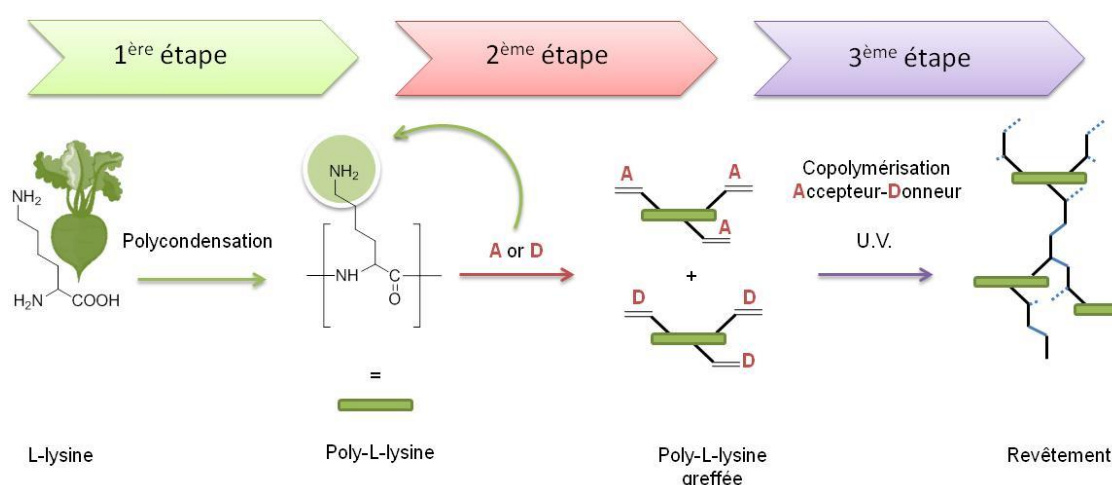


Figure 1.28 : Stratégie adoptée pour la conception de matériau à partir de L-lysine.

Dans un premier temps, la synthèse de « macromonomères » sera effectuée à partir du synthon L-lysine et fera l'objet du second chapitre. Une première partie sera dédiée à l'oligomérisation de la L-lysine par polycondensation. Cette étape mènera à l'obtention d'oligomères de L-lysine possédant des fonctions amine sur chaque unité monomère. Dans une seconde partie, les oligomères de L-lysine obtenus seront greffés par des fonctions accepteurs et donneurs d'électrons permettant de rendre les oligomères photopolymérisables.

Dans l'esprit du sujet de la thèse et en accord avec la nature biosourcée de la matière première employée, les procédés choisis pour la conception du matériau seront des procédés « propres ». La photopolymérisation par la technique UV base aqueuse fera l'objet du troisième chapitre. La copolymérisation des fonctions accepteurs / donneurs sera tout d'abord étudiée. Puis, l'influence de plusieurs paramètres touchant à des aspects structuraux, de formulation ou encore expérimentaux sera alors développée de manière à optimiser le procédé.

6. Références

1. ALCIMED et ADEME, *Usage des résines biosourcées: Quels développements en france, dans l'union européenne et dans le monde?*, **2011**.
2. Plastics Europe, *Plastics – the facts 2010 : An analysis of european plastics production, demand and recovery for 2009*, **2010**.
3. Colonna, P., *Chaire de développement durable - environnement, énergie et société*, **2011-2012**, TOTAL.
4. Auras, R., Harte, B., et Selke, S., *Macromolecular Bioscience*, **2004**. 4(9): p. 835.
5. Bastioli, C., *Starch - Stärke*, **2001**. 53(8): p. 351.
6. Petersen, K., Nielsen, P.V., et Olsen, M.B., *Starch - Stärke*, **2001**. 53(8): p. 356.
7. Nouvel, C., Frochot, C., Sadtler, V., Dubois, P., Dellacherie, E., et Six, J.-L., *Macromolecules*, **2004**. 37(13): p. 4981.
8. Ydens, I., Rutot, D., Degée, P., Six, J.-L., Dellacherie, E., et Dubois, P., *Macromolecules*, **2000**. 33(18): p. 6713.
9. Derksen, J.T.P., Petrus Cuperus, F., et Kolster, P., *Progress in Organic Coatings*, **1996**. 27(1-4): p. 45.
10. Meier, M.A.R., Metzger, J.O., et Schubert, U.S., *Chemical Society Reviews*, **2007**. 36(11): p. 1788.
11. Stemmelen, M., Pessel, F., Lapinte, V., Caillol, S., Habas, J.P., et Robin, J.J., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**. 49(11): p. 2434.
12. Caillol, S., Desroches, M., Auvergne, R., Carlotti, S., et Boutevin, B., *Green Materials*, **2013**. 1(1): p. 16.
13. Hespel, L., Kaifas, E., Lecamp, L., Picton, L., Morandi, G., et Burel, F., *Polymer*, **2012**. 53(20): p. 4344.
14. Stemmelen, M., Travelet, C., Lapinte, V., Borsali, R., et Robin, J.-J., *Polymer Chemistry*, **2013**. 4(5): p. 1445.
15. Rabetafika, H.N., Paquot, M., et Dubois, P., *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, **2006**. 10(3): p. 185.
16. Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., et Levin, D.B., *Biotechnology Advances*, **2011**. 29(6): p. 675.
17. Colonna, P., *La chimie verte*, ed. Tec & Doc Lavoisier, **2006**, Paris Londres New York.
18. Raquez, J.M., Deléglise, M., Lacrampe, M.F., et Krawczak, P., *Progress in Polymer Science*, **2010**. 35(4): p. 487.
19. Colonna, P., *Le carbone renouvelable dans les systèmes alimentaires, énergétiques et chimiques*. Leçons inaugurales du collège de france, ed. Collège De France / Fayard. Vol. 223. **2012**.
20. ADEME, *Panorama et potentiel de developpement des bioraffineries*, **2010**.
21. Phillips, G.O. et Williams, P.A., *Handbook of hydrocolloids*, **2000**: Woodhead Publishing.
22. Ulber, R. et Sell, D., *White biotechnology*. Advances in biochemical engineering biotechnology, ed. Springer, **2007**, Berlin ; New York.
23. Chen, G.-Q. et Patel, M.K., *Chemical Reviews*, **2012**. 112(4): p. 2082.
24. Werpy, T.A., Holladay, J.E., et White, J.F., **2004**.
25. Bozell, J.J. et Petersen, G.R., *Green Chemistry*, **2010**. 12(4): p. 539.
26. Scott, E., Peter, F., et Sanders, J., *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2007**. 75(4): p. 751.

27. Transparency market research, *Lysine and other amino acids (methionine, threonine & tryptophan) market by application (animal feed, food & dietary supplements, pharmaceuticals), by livestock (swine, poultry, others) - global industry analysis, size, share, growth, trends and forecast, 2012 - 2018, 2013.* <http://www.transparencymarketresearch.com/lysine-amino-acids.html> - dernière date de consultation le 15-10-2013
28. FAO, *Protein sources for the animal feed industry*, **2002**.
29. Simon, J.-L., *Lysine*. Techniques de l'ingénieur - chimie et pétrochimie, **1995**.
30. Anastassiadis, S., Recent Patents Biotechnology, **2007**. 1(1): p. 11.
31. Zhao, D., Li, Q., Duan, E., Li, H., et Shen, X., Journal of Chemical & Engineering Data, **2009**. 54(7): p. 2126.
32. Fertier, L., Koleilat, H., Stemmelen, M., Giani, O., Joly-Duhamel, C., Lapinte, V., et Robin, J.-J., Progress in Polymer Science, **2013**.
33. Rose, M. et Palkovits, R., ChemSusChem, **2012**. 5(1): p. 167.
34. Fenouillot, F., Rousseau, A., Colomines, G., Saint-Loup, R., et Pascault, J.P., Progress in Polymer Science, **2010**. 35(5): p. 578.
35. Rose, M. et Palkovits, R., Macromolecular Rapid Communications, **2011**. 32(17): p. 1299.
36. Saimura, M., Takehara, M., Mizukami, S., Kataoka, K., et Hirohara, H., Biotechnology Letters, **2007**. 30(3): p. 377.
37. Shih, I., Shen, M., et Van, Y., Bioresour Technol, **2006**. 97(9): p. 1148.
38. Shih, I.-L. et Shen, M.-H., Process Biochemistry, **2006**. 41(7): p. 1644.
39. Shih, I.-L., Wang, T.-C., Chou, S.-Z., et Lee, G.-D., Bioresource Technology, **2011**. 102(4): p. 3966.
40. Leuchs, H., Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, **1906**. 39(1): p. 857.
41. Curtius, T., J. Prakt. Chem. (Leipzig), **1930**. 125: p. 211.
42. Fuchs, F., Ber. Dtsch. Chem. Ges. B, **1922**. 55B: p. 2943.
43. Farthing, A.C. et Reynolds, R.J.W., Nature, **1950**. 165(4199): p. 647.
44. Kricheldorf, H.R., *α -aminoacid-N-carboxy-anhydrides and related heterocycles* ed. Springer-Verlag, **1987**, Berlin.
45. Daly, W.H. et Poché, D., Tetrahedron Letters, **1988**. 29(46): p. 5859.
46. Mobashery, S. et Johnston, M., J. Org. Chem., **1985**. 50: p. 2200.
47. Wilder, R. et Mobashery, S., J. Org. Chem., **1992**. 57: p. 2755.
48. Collet, H., Bied, C., Mion, L., Taillades, J., et Commeyras, A., Tetrahedron Letters, **1996**. 37(50): p. 9043.
49. Vayaboury, W., Giani, O., Cottet, H., Deratani, A., et Schué, F., Macromolecular Rapid Communication, **2004**. 25(13): p. 1221.
50. Aliferis, T., Iatrou, H., et Hadjichristidis, N., Biomacromolecules, **2004**. 5(5): p. 1653.
51. Dimitrov, I. et Schlaad, H., Chemical Communications, **2003**(23): p. 2944.
52. Klok, H.A., Schlaad, H., et Ayres, L., *Peptide hybrid polymers* **2006**, Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
53. Pitarresi, G., Saiano, F., Cavallaro, G., Mandracchia, D., et Palumbo, F.S., International Journal of Pharmaceutics, **2007**. 335(1-2): p. 130.
54. GFP, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire - volume 11 - nouvelles tendances en chimie des polymères*, **1996**.
55. Maréchal, E., *Polycondensation et polyaddition*. Techniques de l'ingénieur - plastochimie et analyse physico-chimique, **1998**.

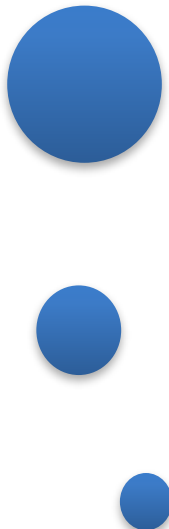
56. Maharana, T., Mohanty, B., et Negi, Y.S., *Progress in Polymer Science*, **2009**. 34(1): p. 99.
57. Hablot, E., Donnio, B., Bouquey, M., et Avérous, L., *Polymer*, **2010**. 51(25): p. 5895.
58. Pardal, F., Salhi, S., Rousseau, B., Tessier, M., Claude, S., et Fradet, A., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2008**. 209(1): p. 64.
59. Zhu, J., Cai, J., Xie, W., Chen, P.-H., Gazzano, M., Scandola, M., et Gross, R.A., *Macromolecules*, **2013**. 46(3): p. 796.
60. Abid, M., Kamoun, W., Gharbi, R.E., et Fradet, A., *Macromolecular Materials and Engineering*, **2008**. 293(1): p. 39.
61. Triki, R., Abid, M., Tessier, M., Abid, S., El Gharbi, R., et Fradet, A., *European Polymer Journal*, **2013**. 49(7): p. 1852.
62. Noordover, B.A.J., van Staaldin, V.G., Duchateau, R., Koning, C.E., van Benthem, R.A.T.M., Mak, M., Heise, A., Frissen, A.E., et van Haveren, J., *Biomacromolecules*, **2006**. 7(12): p. 3406.
63. Bersot, J.C., Jacquél, N., Saint-Loup, R., Fuertes, P., Rousseau, A., Pascault, J.P., Spitz, R., Fenouillot, F., et Monteil, V., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2011**. 212(19): p. 2114.
64. Yoon, W.J., Oh, K.S., Koo, J.M., Kim, J.R., Lee, K.J., et Im, S.S., *Macromolecules*, **2013**. 46(8): p. 2930.
65. Ranucci, E., Liu, Y., Söderqvist Lindblad, M., et Albertsson, A.-C., *Macromolecular Rapid Communications*, **2000**. 21(10): p. 680.
66. Kind, S. et Wittmann, C., *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2011**. 91(5): p. 1287.
67. Jasinska, L., Villani, M., Wu, J., van Es, D., Klop, E., Rastogi, S., et Koning, C.E., *Macromolecules*, **2011**. 44(9): p. 3458.
68. Katsarava, R., *Macromolecular Symposia*, **2003**. 199(1): p. 419.
69. Pang, X. et Chu, C.-C., *Biomaterials*, **2010**. 31(14): p. 3745.
70. Guo, K., Chu, C.C., Chkhaidze, E., et Katsarava, R., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2005**. 43(7): p. 1463.
71. Jokhadze, G., Machaidze, M., Panosyan, H., Chu, C.C., et Katsarava, R., *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, **2007**. 18(4): p. 411.
72. Ho, C.H., Odermatt, E., Berndt, I., et Tiller, J.C., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2008**. 46(15): p. 5053.
73. Harada, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1959**. 32(9): p. 1007.
74. Hennon, G., Plaquet, R., et Biserte, G., *Biochimie*, **1976**. 57(11-12): p. 1395.
75. Kokufuta, E., Terada, T., Tamura, M., Suzuki, S., et Harada, K., *Arch Biochem Biophys*, **1979**. 196(1): p. 23.
76. Scholl, M., Nguyen, T.Q., Bruchmann, B., et Klok, H.-A., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2007**. 45(23): p. 5494.
77. Scholl, M., Nguyen, T.Q., Bruchmann, B., et Klok, H.-A., *Macromolecules*, **2007**. 40(16): p. 5726.
78. Jacquél, N., Freyermouth, F., Fenouillot, F., Rousseau, A., Pascault, J.P., Fuertes, P., et Saint-Loup, R., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**. 49(24): p. 5301.
79. Hynes, S.R., Rauch, M.F., Bertram, J.P., et Lavik, E.B., *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **2009**. 89A(2): p. 499.
80. Yoshida, T. et Nagasawa, T., *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2003**. 62(1): p. 21.
81. Grove, T.Z. et Regan, L., *Current Opinion in Structural Biology*, **2012**. 22(4): p. 451.

82. Jonker, A.M., Löwik, D.W.P.M., et van Hest, J.C.M., *Chemistry of Materials*, **2012**. 24(5): p. 759.
83. Altunbas, A. et Pochan, D.J., *Peptide-based and polypeptide-based hydrogels for drug delivery and tissue engineering*, in *Peptide-based materials*, Springer, Editor **2012**: Berlin Heidelberg. p. 135.
84. Kokufuta, M.K., Sato, S., et Kokufuta, E., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2011**. 87(2): p. 299.
85. Oliveira, É.D., Hirsch, S.G., Spontak, R.J., et Gehrke, S.H., *Macromolecules*, **2003**. 36(16): p. 6189.
86. Percot, A., Lafleur, M., et Zhu, X.X., *Polymer*, **2000**. 41(19): p. 7231.
87. Le Neindre, B. et Cancouet, P., *Des matériaux intelligents : Les polymères stimulables*. Techniques de l'ingénieur - matériaux actifs et intelligents. Surfaces fonctionnelles, **2009**.
88. Burke, S.E. et Barrett, C.J., *Pure and Applied Chemistry*, **2004**. 76(7-8): p. 1387.
89. Shi, X., Sanedrin, R.J., et Zhou, F., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**. 106(6): p. 1173.
90. Dzwolak, W. et Marszalek, P.E., *Chemical Communications*, **2005**(44): p. 5557.
91. Glöckner, P., *Radiation curing*, **2009**, Hannover: Vincentz Network.
92. Decker, C., *Polymérisation sous rayonnement uv* Techniques de l'ingénieur, **2000**.
93. Decker, C., *Polymer International*, **2002**. 51(11): p. 1141.
94. Kahveci, M.U., Yilmaz, A.G., et Yagci, Y., *Photoinitiated cationic polymerization: Reactivity and mechanistic aspects*, in *Photochemistry and photophysics of polymer materials*, **2010**, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey. p. 421.
95. Shirai, M. et Tsunooka, M., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1998**. 71(11): p. 2483.
96. Fouassier, J.P., Allonas, X., Lalevée, J., et Dietlin, C., *Photoinitiators for free radical polymerization reactions*, in *Photochemistry and photophysics of polymer materials*, **2010**, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey. p. 351.
97. Trudel, J. et Massia, S.P., *Biomaterials*, **2002**. 23(16): p. 3299.
98. Mironi-Harpaz, I., Wang, D.Y., Venkatraman, S., et Seliktar, D., *Acta Biomaterialia*, **2012**. 8(5): p. 1838.
99. Bryant, S.J., Nuttelman, C.R., et Anseth, K.S., *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, **2000**. 11(5): p. 439.
100. Williams, C.G., Malik, A.N., Kim, T.K., Manson, P.N., et Elisseeff, J.H., *Biomaterials*, **2005**. 26(11): p. 1211.
101. Rouillard, A.D., Tsui, Y., Polacheck, W.J., Lee, J.Y., Bonassar, L.J., et Kirby, B.J., *Biomacromolecules*, **2010**. 11(8): p. 2184.
102. Chandler, E.M., Berglund, C.M., Lee, J.S., Polacheck, W.J., Gleghorn, J.P., Kirby, B.J., et Fischbach, C., *Biotechnology and Bioengineering*, **2011**. 108(7): p. 1683.
103. Fairbanks, B.D., Schwartz, M.P., Bowman, C.N., et Anseth, K.S., *Biomaterials*, **2009**. 30(35): p. 6702.
104. Carlini, C. et Angiolini, L., *Polymers as free radical photoinitiators*, in *Synthesis and photosynthesis*, Springer, Editor , **1995**: Berlin Heidelberg. p. 127.
105. Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., et Allen, N.S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**. 159(2): p. 103.
106. Visconti, M. et Cattaneo, M., *Progress in Organic Coatings*, **2000**. 40(1-4): p. 243.
107. Segurola, J., Allen, N.S., Edge, M., McMahon, A., et Wilson, S., *Polymer Degradation and Stability*, **1999**. 64(1): p. 39.

108. Narayan-Sarathy, S. et Gould, M., *Dual cure reaction products of self-photoinitiating multifunctional acrylates with thiols and synthetic methods*, **2003**, Brevet : EP1660549 A2.
109. Rzaev, Z.M.O., *Progress in Polymer Science*, **2000**. 25(2): p. 163.
110. Refat, M.S., El-Didamony, A.M., et Grabchev, I., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2007**. 67(1): p. 58.
111. Lee, C. et Hall, H.K., Jr., *Macromolecules*, **1989**. 22: p. 21.
112. Jonsson, S., Sundell, P.-E., Hultgren, J., Sheng, D., et Hoyle, C.E., *Progress in Organic Coatings*, **1996**. 27(1-4): p. 107.
113. Jönsson, S., Viswanathan, K., Hoyle, C.E., Clark, S.C., Miller, C., Morel, F., et Decker, C., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **1999**. 151(1-4): p. 268.
114. von Sonntag, J., Beckert, D., Knolle, W., et Mehnert, R., *Radiation Physics and Chemistry*, **1999**. 55(5-6): p. 609.
115. Clark, S.C., Hoyle, C.E., Jönsson, S., Morel, F., et Decker, C., *Polymer*, **1999**. 40(18): p. 5063.
116. Wang, H., Wei, J., Jiang, X., et Yin, J., *Polymer International*, **2006**. 55(8): p. 930.
117. Wang, H., Shi, Y., Wei, J., Jiang, X., et Yin, J., *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**. 101(4): p. 2347.
118. Ahn, K.-D., Kang, J.-H., Yoo, K.W., et Choo, D.J., *Macromolecular Symposia*, **2007**. 254(1): p. 46.
119. Pozos-Vázquez, C., Joly-Duhamel, C., et Boutevin, B., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2013**. 214(14): p. 1621.
120. Bongiovanni, R., Sangermano, M., Malucelli, G., et Priola, A., *Progress in Organic Coatings*, **2005**. 53(1): p. 46.
121. Vázquez, C.P., Joly-Duhamel, C., et Boutevin, B., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2009**. 210(3-4): p. 269.
122. Decker, C., Morel, F., Jönsson, S., Clark, S., et Hoyle, C., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1999**. 200(5): p. 1005.
123. Crivello, J.V. et McGrath, T.M., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**. 48(21): p. 4726.
124. Katogi, S., Miller, C.W., Hoyle, C.E., Johansson, M., et Jönsson, S., *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **1999**. 12(1): p. 107.
125. Auvergne, R., Colomines, G., Robin, J.-J., et Boutevin, B., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2007**. 208(7): p. 690.
126. Auvergne, R., Saint-Loup, R., Joly-Duhamel, C., Robin, J.-J., et Boutevin, B., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2007**. 45(7): p. 1324.
127. Lee, C.-W., Kim, J.-M., Han, D.K., et Ahn, K.-D., *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **1999**. 36(10): p. 1387.
128. Decker, C. et Decker, D., *Polymer*, **1997**. 38(9): p. 2229.
129. Pichavant, L., Guillermain, C., et Coqueret, X., *Biomacromolecules*, **2010**. 11(9): p. 2415.
130. Pichavant, L., Guillermain, C., Duchiron, S., et Coqueret, X., *Biomacromolecules*, **2009**. 10(2): p. 400.
131. Zovi, O., Lecamp, L., Loutelier-Bourhis, C., Lange, C.M., et Bunel, C., *Green Chemistry*, **2011**. 13(4): p. 1014.
132. Nguyen, K.T. et West, J.L., *Biomaterials*, **2002**. 23(22): p. 4307.
133. Decker, C., Thi Viet, T.N., et Le Xuan, H., *European Polymer Journal*, **1996**. 32(5): p. 559.

134. Le Xuan, H. et Decker, C., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1993**. 31(3): p. 769.
135. Jellali, R., Campistron, I., Laguerre, A., Pasetto, P., Lecamp, L., Bunel, C., Mouget, J.-L., et Pilard, J.-F., *Journal of Applied Polymer Science*, **2013**. 127(2): p. 1359.
136. Pieroni, O., Fissi, A., et Popova, G., *Progress in Polymer Science*, **1998**. 23(1): p. 81.
137. Polo, L., Segalla, A., Bertoloni, G., Jori, G., Schaffner, K., et Reddi, E., *J Photochem Photobiol B*, **2000**. 59(1-3): p. 152.
138. Kobata, K., Ogawa, J., Pandey, S.S., Oshima, H., Arai, T., Kato, T., et Nishino, N., *Synthetic Metals*, **2007**. 157(6-7): p. 311.
139. Kopeček, J., *Biomaterials*, **2007**. 28(34): p. 5185.
140. Schmedlen, R.H., Masters, K.S., et West, J.L., *Biomaterials*, **2002**. 23(22): p. 4325.
141. West, J.L. et Hubbell, J.A., *Macromolecules*, **1999**. 32(1): p. 241.
142. Hern, D.L. et Hubbell, J.A., *Journal of Biomedical Materials Research*, **1998**. 39(2): p. 266.
143. Mann, B.K., Gobin, A.S., Tsai, A.T., Schmedlen, R.H., et West, J.L., *Biomaterials*, **2001**. 22(22): p. 3045.
144. Lee, H.J., Lee, J.-S., Chansakul, T., Yu, C., Elisseeff, J.H., et Yu, S.M., *Biomaterials*, **2006**. 27(30): p. 5268.
145. DeLong, S.A., Moon, J.J., et West, J.L., *Biomaterials*, **2005**. 26(16): p. 3227.
146. Nanasawa, M. et Kamogawa, H., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1975**. 48(9): p. 2588.
147. Laurino, P., Kikkeri, R., Azzouz, N., et Seeberger, P.H., *Nano Letters*, **2011**. 11(1): p. 73.
148. Ohkawa, K., Shoumura, K., Shirakabe, Y., et Yamamoto, H., *Journal of Materials Science*, **2003**. 38(15): p. 3191.
149. Cai, L., Lu, J., Sheen, V., et Wang, S., *Biomacromolecules*, **2012**. 13(2): p. 342.
150. Zhou, C., Li, P., Qi, X., Sharif, A.R.M., Poon, Y.F., Cao, Y., Chang, M.W., Leong, S.S.J., et Chan-Park, M.B., *Biomaterials*, **2011**. 32(11): p. 2704.
151. Busato, F., *Macromolecular Symposia*, **2002**. 187(1): p. 17.
152. Misev, T.A. et Van der Linde, R., *Progress in Organic Coatings*, **1997**. 34(1-4): p. 160.
153. Decker, C., Masson, F., et Schwalm, R., *Journal of Coatings Technology and Research*, **2004**. 1(2): p. 127.
154. Sow, C., Riedl, B., et Blanchet, P., *Journal of Coatings Technology and Research*, **2010**. 8(2): p. 211.
155. Sow, C., Riedl, B., et Blanchet, P., *Progress in Organic Coatings*, **2010**. 67(2): p. 188.
156. Tauber, A., Scherzer, T., et Mehnert, R., *Journal of Coatings Technology*, **2000**. 72(12): p. 51.
157. Lu, K.-T. et Fan, S.-Y., *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**. 108(3): p. 2037.
158. van den Berg, K.J., van der Ven, L.G.J., et van den Haak, H.J.W., *Progress in Organic Coatings*, **2008**. 61(2-4): p. 110.
159. Kim, B.K. et Lee, J.C., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1996**. 34(6): p. 1095.
160. Jung, D.H., Kim, E.Y., Kang, Y.S., et Kim, B.K., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2010**. 370(1-3): p. 58.
161. Decker, C., Masson, F., et Schwalm, R., *Polymer Degradation and Stability*, **2004**. 83(2): p. 309.
162. Hwang, H.-D. et Kim, H.-J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**. 362(2): p. 274.

163. Hwang, H.-D. et Kim, H.-J., *Reactive and Functional Polymers*, **2011**. 71(6): p. 655.



Chapitre 2

- Synthèse et caractérisation d'oligomères de L-lysine photopolymérisables

La stratégie adoptée pour la conception de matériaux biosourcés à partir de L-lysine consiste dans un premier temps à élaborer des oligomères de L-lysine photopolymérisables, appelés macromonomères. La synthèse de ces macromonomères résulte d'un procédé en deux étapes : l'oligomérisation de la L-lysine par polycondensation et le greffage de fonctions photopolymérisables qui seront respectivement développés ci-après.

1. Polycondensation de la L-lysine

1.1 Introduction

L'étude bibliographique laisse apparaître que fréquemment, la matière première biosourcée requiert des étapes de transformations préliminaires pour en faciliter l'utilisation, ou pour en exacerber la réactivité. La L-lysine, en tant que matière première, présente certains inconvénients. En effet, elle n'est soluble que dans l'eau ce qui limite énormément les possibilités de transformation (milieu hétérogène, catalyse par transfert de phase...) d'où le choix d'une étape de polymérisation en masse qui permettra tout d'abord de pallier le problème de solubilité puisque la poly(L-lysine) (PLL) est soluble dans l'eau mais aussi dans des solvants organiques tels que le méthanol et le DMSO. Toutefois, l'augmentation du nombre d'unités monomères sur le squelette ne devra pas être excessive, une oligomérisation est suffisante, l'objectif étant de synthétiser un macromonomère photopolymérisable qui sera ensuite polymérisé sous UV.

L'oligomérisation s'effectuera par polycondensation en masse pour les raisons précédemment explicitées dans le chapitre 1. En effet, la polycondensation est une technique peu onéreuse, connue industriellement, qui ne demande pas l'utilisation de solvant puisqu'elle s'effectue à l'état fondu et peut être ainsi considérée comme respectueuse de l'environnement. La polycondensation se fait selon un mécanisme par étapes où la croissance des chaînes s'effectue grâce à des réactions entre des groupements fonctionnels terminaux portés par des entités différentes comme les monomères et les macromolécules. La croissance de la chaîne conditionne avec l'étape de cessation de croissance des chaînes les valeurs et la distribution des masses moléculaires. [1] La réaction de polycondensation s'arrête en général lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Mais, la polycondensation peut redémarrer si l'environnement réactionnel est modifié car les extrémités de chaîne restent réactives. L'arrêt de croissance de chaîne peut également être due à d'autres phénomènes comme :

- une augmentation de la viscosité du milieu qui empêche la diffusion des chaînes. L'addition d'un agent diluant ou une élévation de température permet éventuellement le redémarrage de la réaction.

- une réaction chimique qui détruit les groupements fonctionnels (décarboxylation, formation d'un sel).
- une cyclisation qui limite la croissance des chaînes par formation d'unités cycliques terminales comme le montre la Figure 2.1, observée lors de la polycondensation de l'hexaméthylène diamine avec l'acide butanedioïque (succinique).

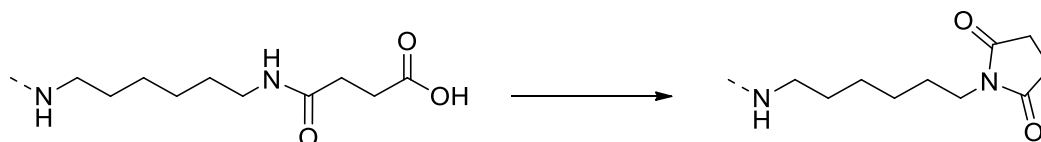


Figure 2.1 : Terminaison par cyclisation.

La polycondensation de la L-lysine se déroule selon le Schéma 2.1. La L-lysine étant un acide aminé qui possède deux fonctions amine et une fonction acide, la condensation peut avoir lieu entre la fonction acide et la fonction amine de type α ou ϵ , même si leurs réactivités ne sont pas équivalentes, l'amine α étant la plus réactive. Plusieurs unités monomères répétitives et terminales peuvent donc être obtenues et symbolisées de la manière suivante : L_α ; L_ϵ ; L_T ; $L_{\alpha T}$; et $L_{\epsilon T}$, dont les structures sont représentées sur le Schéma 2.1.

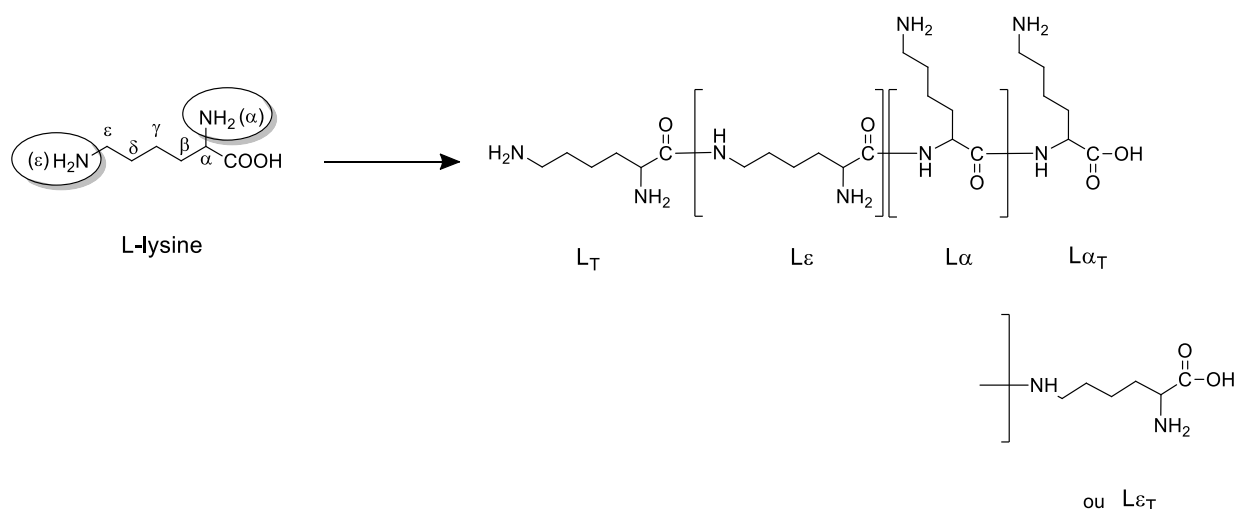


Schéma 2.1 : Les différentes unités monomères obtenues lors de la polycondensation de la L-lysine.

L'unité L_α est obtenue par polymérisation de l'amine α sur l'acide carboxylique et l'unité L_ϵ est obtenue par polymérisation de l'amine ϵ sur l'acide carboxylique. L'unité L_T est l'unité terminale possédant deux amines, quant aux unités $L_{\epsilon T}$ et $L_{\alpha T}$, elles représentent respectivement l'unité terminale dérivant de la condensation de l'acide carboxylique avec soit l'amine ϵ soit l'amine α .

Le choix des conditions opératoires utilisées pour mettre en œuvre l'oligomérisation par polycondensation de la L-lysine a été conditionné par différents paramètres tels que le pH, la

température. La L-lysine est commercialisée sous la forme de monohydrochlorate de L-lysine et un ajustement du pH par une base (l'hydroxyde de potassium dans notre cas) est nécessaire. En effet, la polycondensation doit s'effectuer à un pH basique de manière à ne pas avoir les fonctions amine sous forme ammonium, fonction défavorable à la polycondensation. L'ajustement de pH réalisé libère des molécules d'eau, une lyophilisation est donc effectuée avant la polycondensation. Concernant le paramètre température, les acides aminés sont des solides dont le point de fusion ne dépasse pas 200 °C ($T_{f(L\text{-lysine})} = 101\text{ °C}$), [2] ce qui est idéal pour la polycondensation dont la température de travail dépasse rarement 250 °C afin d'éviter les réactions de dégradation. Dans le cas de la L-lysine, plusieurs réactions de dégradations thermiques existent. Au-delà de 180 °C, la réaction de déamination peut avoir lieu conduisant à la formation d'ammoniac, [3] et divers produits de dégradations de structures cycliques types pyrrole ou pyridine se forment lorsque la température dépasse 250 °C. [4] L'étude des produits de dégradation thermique de la poly(L-lysine) est quant à elle plus complexe, la littérature fait souvent référence à des dégradations thermiques advenant sur les protéines, décrites notamment dans les ouvrages liés aux sciences des aliments, [5] ou à la biologie. [6] Quelques exemples de dégradation pouvant affecter la poly(L-lysine) sont rassemblés sur la Figure 2.2.

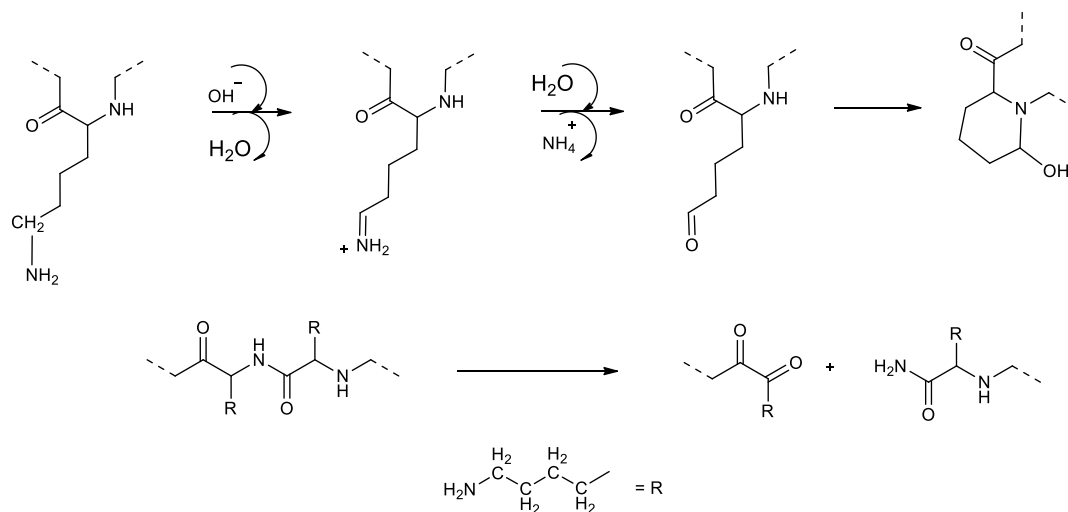


Figure 2.2 : Voies potentielles de dégradation thermique de la fonction amine et amide de la poly(L-lysine). [5]

Dans cette étude, la polycondensation s'effectuera à 150 °C. Dans ces conditions, la L-lysine ne devrait pas subir de dégradation thermique. En effet, la L-lysine est thermiquement stable, aucune dégradation n'a été observée à 180 °C à pH = 8 même après 2 h de réaction. [3] La polycondensation sera réalisée sur de faibles quantités de matières (réacteur de contenance de 2 à 4 grammes) selon les conditions décrites dans le chapitre 4. Le dispositif utilisé n'est pas

équipé de système d'agitation. La réaction s'effectue sous flux d'azote à pression atmosphérique permettant ainsi l'élimination de l'eau formée par entraînement. L'élimination de l'eau au cours de la réaction permet de déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'oligomère de L-lysine.

La réaction nécessite comme souvent en polycondensation, l'utilisation d'un catalyseur. En effet, aucune polycondensation n'a pu être observée quand la L-lysine est mise en réaction seule sans catalyseur après 10 h de réaction. Scholl *et al.* [7] ont démontré l'intérêt de l'utilisation de catalyseurs dans ce type de réaction. Parmi les différents catalyseurs utilisés, le $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, le $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$, le $\text{Sb}(\text{OEt})_3$, et le PyBoA, il s'est avéré que le $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ était le plus efficace et il a donc été choisi pour cette étude. En fin de réaction, le catalyseur doit être éliminé, une simple précipitation dans l'eau permet sa séparation du milieu réactionnel. Les conditions expérimentales ayant été fixées, la polycondensation a pu ainsi être réalisée.

1.2 Résultats et discussion

La polycondensation de la L-lysine est une technique de polymérisation dans laquelle différentes structures peuvent être obtenues compte tenu de la présence des deux groupements amine de type α et ϵ sur l'unité monomère. Aussi, cette partie est dédiée tout d'abord à l'étude structurale des oligomères de L-lysine obtenus par analyse spectroscopique de type RMN (résonance magnétique nucléaire) et spectrométrie de type MALDI-TOF-MS (matrix-assisted laser desorption / ionisation time of flight mass spectrometry). Cette analyse permet d'identifier respectivement la structure, les extrémités de chaîne et d'obtenir des informations sur les masses moléculaires des oligomères de poly(L-lysine) synthétisés.

1.2.1 Analyse structurale par spectroscopie RMN

Le spectre RMN de la poly(L-lysine) est donné en Figure 2.3. Comme attendu, ce spectre est complexe puisque la polycondensation de la L-lysine est une polymérisation qui mène à des polymères statistiques contenant plusieurs types d'unités monomères répétitives et terminales, et éventuellement à des sous-produits de réaction. Pour faciliter l'interprétation, le spectre est séparé en trois zones d'études nommées A, B, et C sur la Figure 2.3.

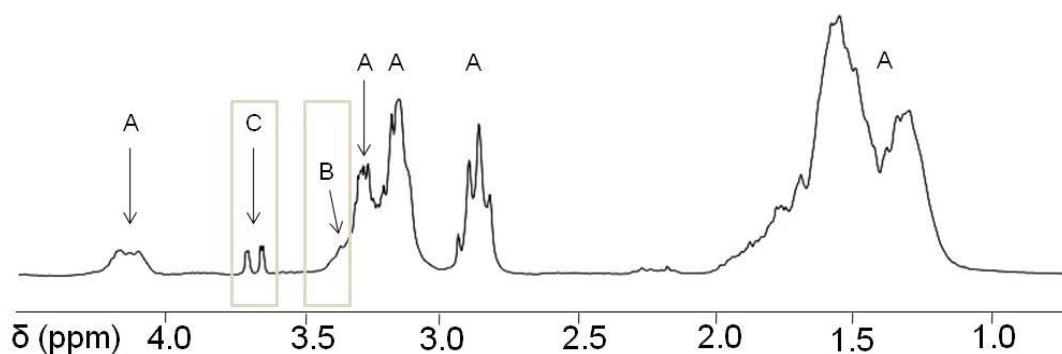


Figure 2.3 : Spectre RMN ^1H (200 MHz) de la PLL polycondensée à pH = 9 (Solvant : D_2O).

Il est possible de distinguer les signaux de type A appartenant aux unités répétitives de la chaîne polymère qui seront interprétés en premier lieu par comparaison avec les spectres de référence que sont ceux de la PLL_α et la PLL_ε . Ensuite, l'analyse des signaux de type B, signaux dus aux unités terminales, sera effectuée. Enfin, les signaux de type C seront également identifiés, il est d'ores et déjà possible d'avancer que ce sont des signaux dus à des unités supplémentaires résultant de réactions secondaires lors de la polycondensation.

La structure de l'oligomère étant établie, une étude par spectroscopie RMN de différents paramètres tels que le pH et le temps de réaction sera réalisée. En effet, comme l'étude bibliographique l'a montré, la poly(L-lysine) est un polyélectrolyte de par la présence de fonctions amine sur toutes les unités répétitives. Il s'agit donc d'un composé très sensible au changement de pH, et l'analyse RMN s'en trouvera modifiée. L'étude de l'influence du temps de réaction de polycondensation permettra d'évaluer qualitativement l'évolution des différentes unités monomères au cours de la réaction de polycondensation.

a. Analyse structurale des unités monomères de la chaîne principale : signaux de type A

Cette première étude permet d'attribuer les signaux des unités monomères répétitives au sein de la chaîne principale. L'attribution des signaux du spectre RMN ^1H de la PLL polycondensée (PLL_{PC}) se fait par comparaison avec les spectres d'homopolymères de poly(L-lysine) PLL_α et PLL_ε qui ne présentent respectivement que des unités L_α et L_ε . Les unités monomères répétitives de la chaîne des deux homopolymères de référence PLL_α et PLL_ε ainsi que de la poly(L-lysine) polycondensée de l'étude sont données sur la Figure 2.4.

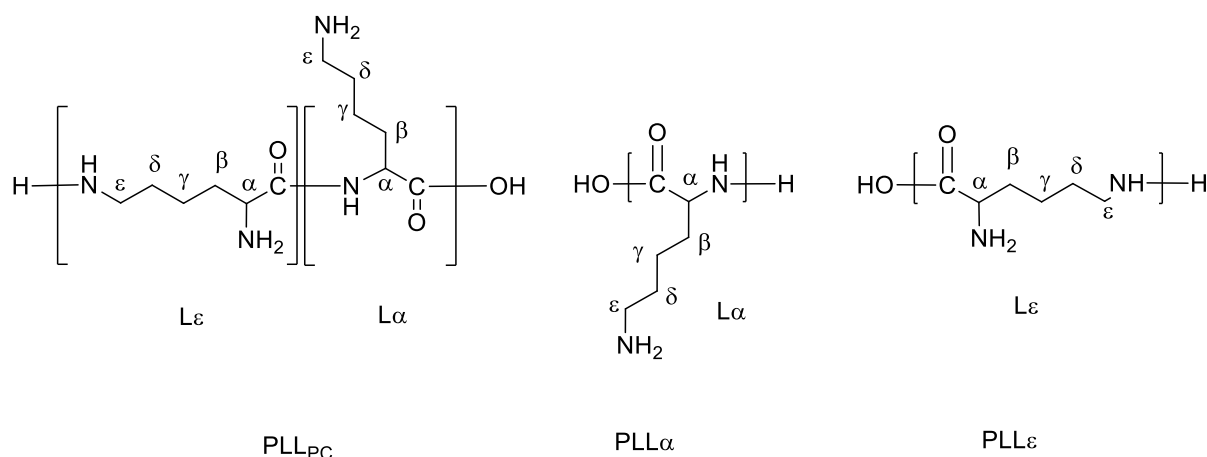


Figure 2.4 : Unités monomères répétitives de la chaîne polymère de la PLL_{PC} et des poly(L-lysine) de référence : PLL_α et PLL_ε.

La polycondensation de la L-lysine ayant été effectuée en présence d'hydroxyde de potassium, le pH de la PLL_{PC} obtenu en fin de réaction est par conséquent basique (pH = 9). Aussi, nous avons ajusté le pH des PLLs de référence (α et ε) à un pH basique pour pouvoir effectuer une comparaison. Les trois spectres RMN ¹H alors obtenus sont rassemblés en Figure 2.5.

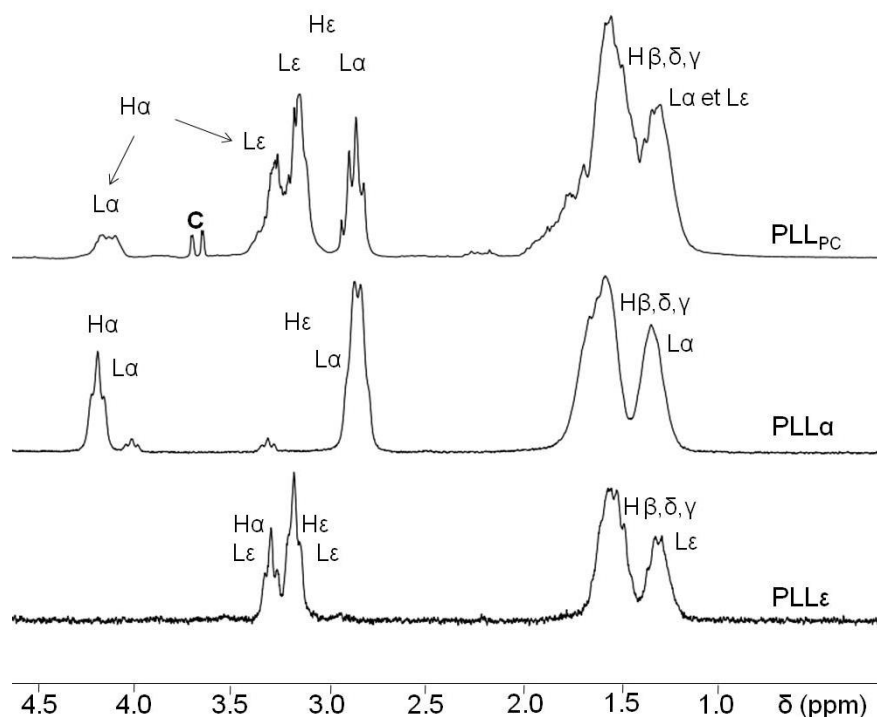


Figure 2.5 : Spectre RMN ¹H (200 MHz) de la PLL_{PC}, PLL_α et PLL_ε à pH = 9 (solvant : D₂O).

Si les signaux entre 1,00 et 2,00 ppm attribuables aux protons méthylènes de type H_β, H_γ, et H_δ sont indifférenciés quel que soit le type d'unité, il n'en est pas de même pour les protons

méthylène de type H_ϵ et les protons méthine de type H_α . Le Tableau 2.1 donne les différentes attributions pour ces signaux au sein des différentes unités.

Tableau 2.1 : Déplacements chimiques en ppm des différents types de signaux des unités monomères L_α et L_ϵ pour les trois structures de poly(L-lysine) étudiées à pH = 9.

Type de signal	Unité monomère	PLL _{PC}	PLL _{α}	PLL _{ϵ}
H_α	L_α	4,14	4,27	/
H_ϵ		2,86	2,92	
H_α	L_ϵ	3,27	/	3,30
H_ϵ		3,15		3,18

Comme le montre le Tableau 2.1, l'attribution des protons méthylène de type H_ϵ et les protons méthine de type H_α de la PLL_{PC} est rendu possible car les déplacements chimiques de ces signaux sont très proches de ceux des produits de référence.

Les travaux de Scholl *et al.* [7] font également référence à la polycondensation de la L-lysine en masse à 150 °C, en présence de KOH et $Zr(O^iBu)_4$. Le spectre RMN 1H ainsi que l'interprétation proposée par Scholl *et al.* sont donnés en Figure 2.6.

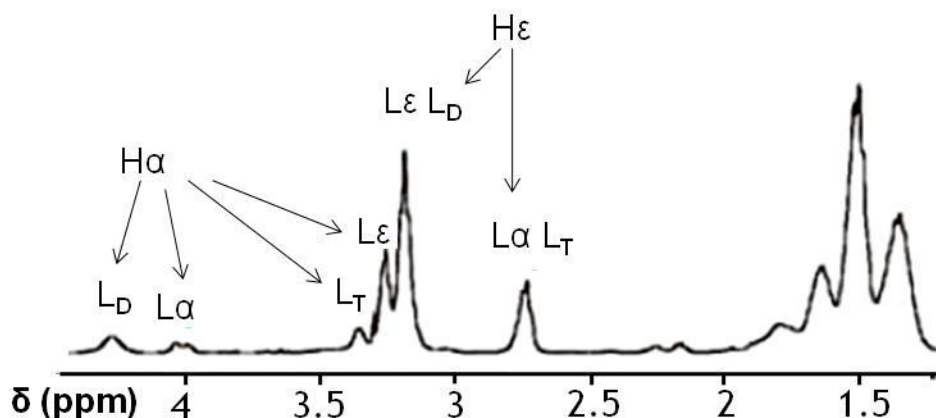


Figure 2.6 : Spectre RMN 1H dans le MeOD de la PLL obtenue et interprétation proposée par Scholl *et al.* [7]

Dans cette étude, Scholl *et al.* [7] mettent en évidence la présence d'une structure hyperbranchée de poly(L-lysine), comprenant des unités monomères alpha L_α , epsilon L_ϵ , terminal L_T , et dendritique L_D comme le montre la Figure 2.7.

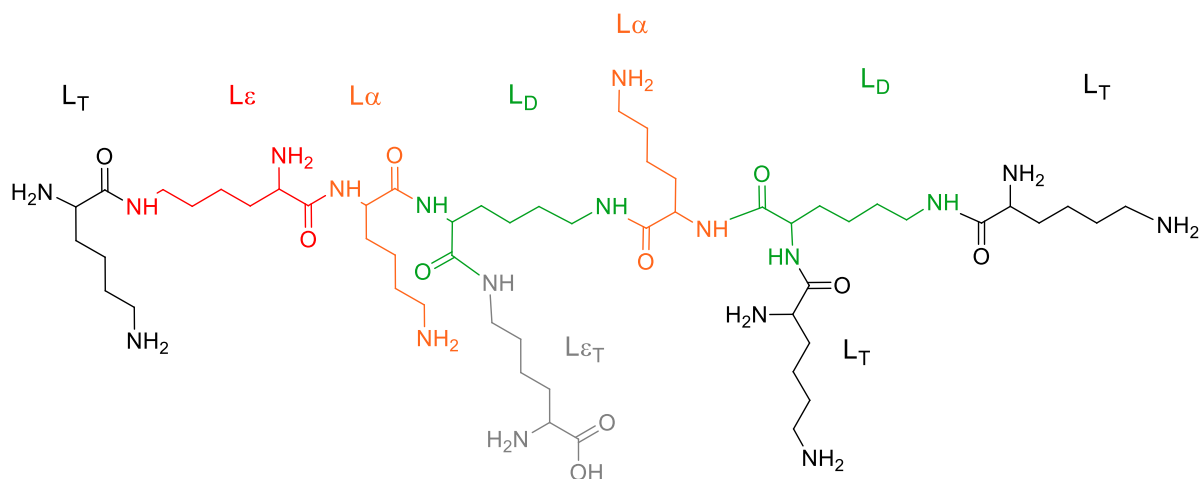


Figure 2.7 : Structure de poly(L-lysine) hyperbranchée obtenue par polycondensation en masse dans l'étude de Scholl *et al.* [7]

La comparaison du spectre de la structure hyperbranchée avec le spectre de la PLL_{PC} permet de corroborer les résultats précédents. En effet, l'attribution des signaux dus aux protons H_α et H_ϵ des unités monomères L_α et L_ϵ proposées par Scholl sont en adéquation avec les attributions des H_α et H_ϵ de la PLL_{PC} et des homopolymères de PLL de référence (Tableau 2.1). Cependant, la Figure 2.6 laisse apparaître un signal à 4,24 ppm dû au proton méthine H_α de l'unité dendritique L_D . Ce signal est plus déblindé que le signal dû au méthine H_α de l'unité L_α résonnant à 4,02 ppm. Cette unité de type L_D est absente du spectre de la PLL_{PC} (Figure 2.5) ce qui exclut la présence de structure de ce type lors de la polycondensation de la PLL_{PC} dans nos conditions.

Par ailleurs, l'analyse RMN ^{13}C de la PLL_{PC} conforte ce résultat comme le montre la Figure 2.8.

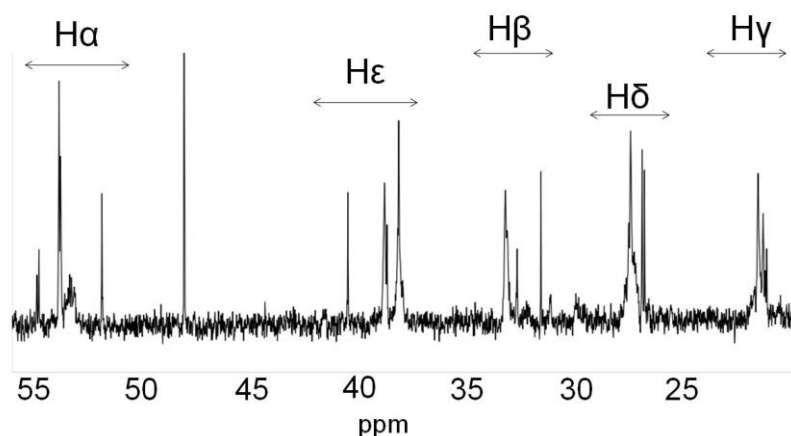


Figure 2.8 : Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) de la PLL_{PC} (Solvant : D₂O).

Le spectre RMN ^{13}C de la PLL_{PC} laisse apparaître entre 20 et 55 ppm tous les signaux dus aux différents carbones C_β , C_γ , C_δ , C_ϵ , et C_α . Pour chacun de ces carbones, le fait que les signaux soient systématiquement au nombre de trois est lié à l'existence des trois unités : L_α , L_ϵ et L_T . Contrairement à la PLL_{PC}, les PLL de référence ne possèdent qu'un seul type d'unité monomère répétitive et donc leurs spectres RMN ^{13}C (donnés dans le chapitre 4) ne présentent qu'un seul signal par type de carbone. La présence d'unités dendritiques lors de la polycondensation dans nos conditions est donc définitivement écartée.

b. Analyse structurale des unités monomères des extrémités de chaîne : signaux de type B

Si l'analyse RMN ^{13}C de la PLL_{PC} a permis de mettre en évidence précédemment trois types d'unités (alpha, epsilon et terminale), l'analyse RMN ^1H effectuée à 200 MHz n'a pas permis de distinguer ces différentes unités. Par ailleurs, le nombre de type d'unités devrait être supérieur à trois, car il y a théoriquement plus qu'un seul type d'unité terminale, comme le montre la Figure 2.9.

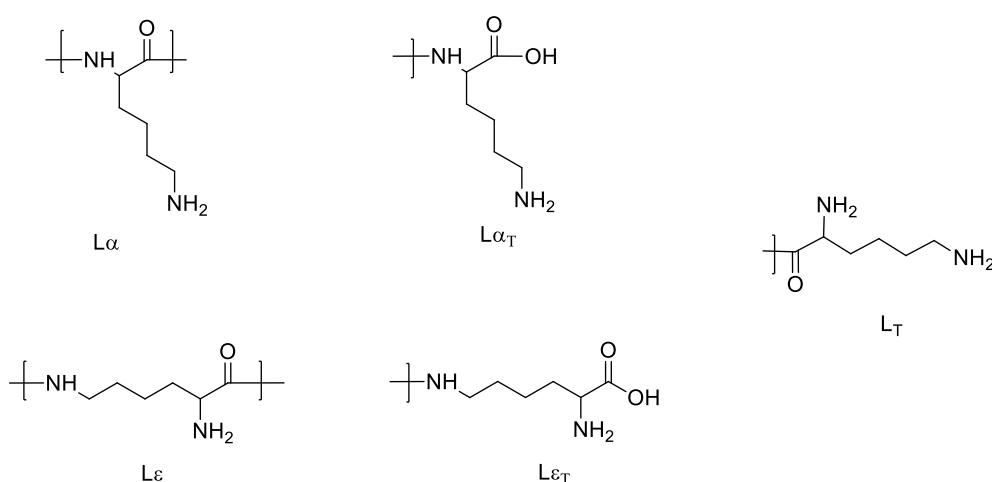


Figure 2.9 : Les différentes unités monomères existantes dans la structure de la PLL_{PC}.

Trois différents types d'unités terminales existent : l'unité terminale de type $\text{L}_{\alpha\text{T}}$, de type $\text{L}_{\epsilon\text{T}}$, et de type L_T qui présentent le même signal en RMN ^{13}C . L'analyse RMN ^1H effectuée à 200 MHz ne permet pas de distinguer les signaux des unités terminales (signal B en Figure 2.3) en raison d'une résolution insuffisante. Aussi, l'étude RMN ^1H a été reprise à plus haut champ (400 MHz) de manière à pouvoir distinguer tous les signaux des unités terminales, mais également en réalisant des acquisitions à différentes températures. En effet, l'augmentation de la température permet de diminuer les liaisons et les interactions faibles entre les différentes unités monomères, ce qui a pour conséquence une meilleure résolution des signaux. Les

spectres RMN effectués dans le D₂O à trois différentes températures : 25, 40 et 75 °C sur la PLL_{PC} à pH = 9 sont donnés sur la Figure 2.10.

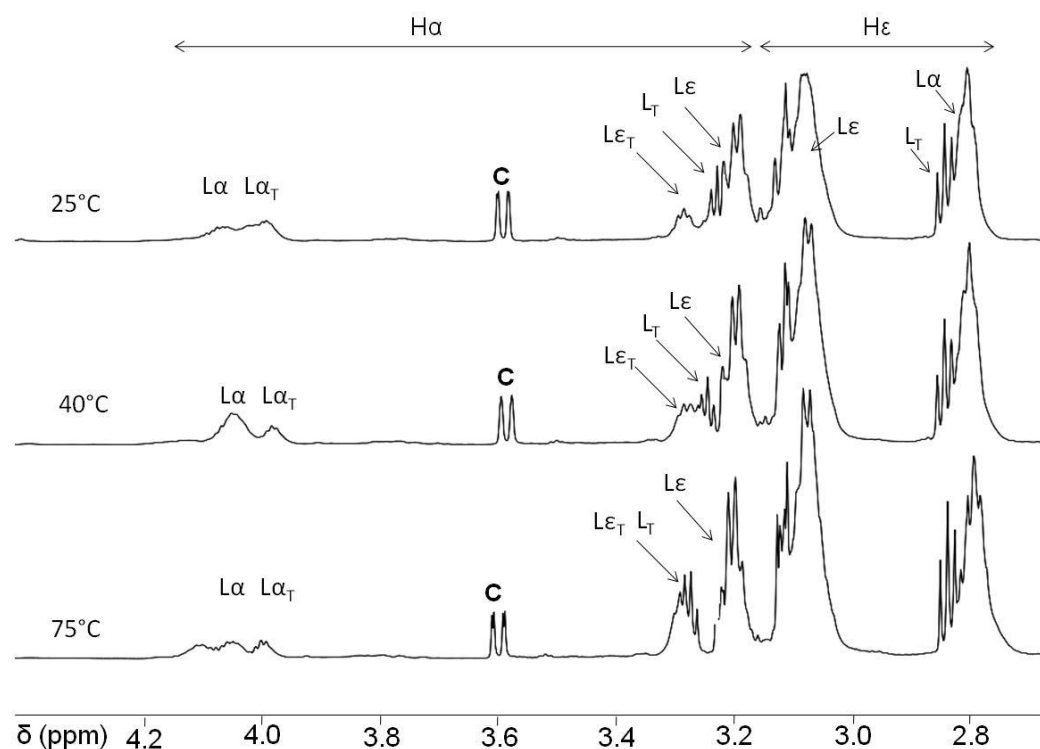


Figure 2.10 : Spectre RMN ¹H (400 MHz) de la PLL_{PC} à pH 9 à différentes températures (Solvant : D₂O).

Il existe théoriquement cinq unités monomères différentes, dont trois de type unité terminale (L_T , $L_{\alpha T}$, $L_{\epsilon T}$) et deux de type unité répétitive au sein de la chaîne polymère (L_α , L_ϵ) puisque la structure dendritique a été exclue précédemment. Si cette étude ne permet pas une distinction des signaux dus aux protons méthylènes H_ϵ des unités terminales, elle se révèle efficace pour les signaux méthines H_α . En effet, l'augmentation de température a pu montrer que le signal dû au proton H_α de l'unité L_α situé à 4,05 ppm à 25 °C est constitué de deux signaux dont la séparation peut être observée dès 40 °C, permettant ainsi de visualiser l'unité terminale $L_{\alpha T}$. Ce même phénomène a été observé pour le proton méthine H_α dans l'unité terminale L_ϵ . L'augmentation de la température permet de distinguer trois signaux différents distincts autour de 3,2 ppm attribués aux unités L_T , $L_{\epsilon T}$ et L_ϵ .

c. Analyse structurale de produits secondaires : Signaux de type C

Pour finir, le spectre RMN ^1H (Figure 2.3) de la PLL_{PC} laisse apparaître un signal sous la forme d'un doublet dédoublé centré sur 3,6 ppm (signal C) à pH = 9. Scholl *et al.*, lors de leurs travaux sur la synthèse de PLL hyperbranchée à pH = 9 par polycondensation, n'observent aucun signal aux environs de 3,6 ppm (Figure 2.6). La présence de ce signal est attribuée à des réactions secondaires qui souvent altèrent le processus de polycondensation. Les produits secondaires potentiels pourraient être (i) des produits de dégradation thermique comme l'aldéhyde correspondant à la déamination d'un résidu lysine (Figure 2.2), ou (ii) dus à la formation de cycles comme il a été vu en introduction de ce chapitre avec l'exemple de l'acide succinique. Le dispositif utilisé pour effectuer la polycondensation en masse de cette étude a permis d'observer la formation de sous-produits, comme il est illustré en Figure 2.11.

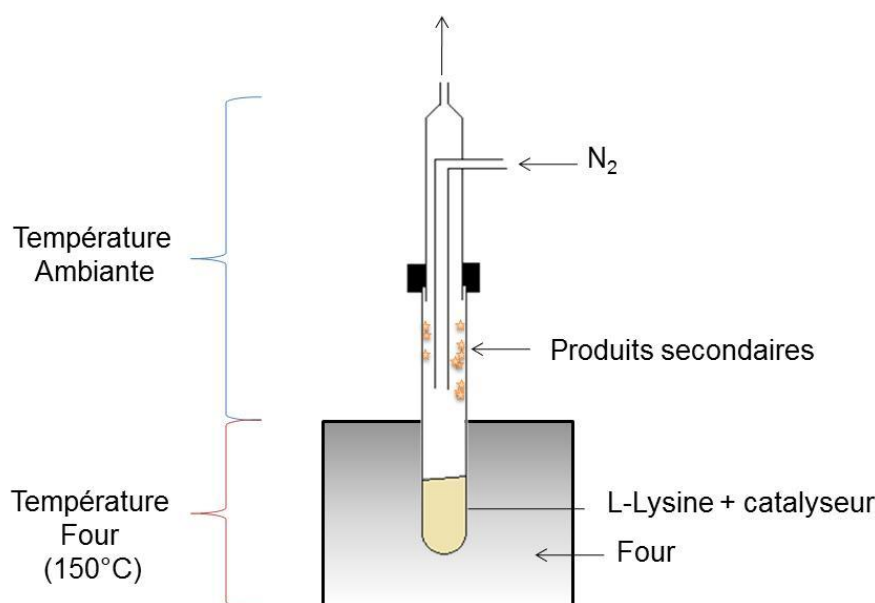


Figure 2.11 : Montage de polycondensation utilisé pour la polymérisation thermique de la L-lysine.

La partie supérieure du réacteur étant à température ambiante, des espèces de faibles masses moléculaires ayant un point d'ébullition inférieur à 150 °C ont été entraînées lors de la polycondensation et condensées sur la paroi du réacteur située à l'extérieur du four. Le produit a pu alors être isolé et analysé par spectroscopie infrarouge (FTIR), RMN, et analyse de spectrométrie de masse Q-TOF.

Dans un premier temps, l'analyse FTIR, (Figure 2.12) montre que le produit secondaire a une structure proche de la PLL_{PC}.

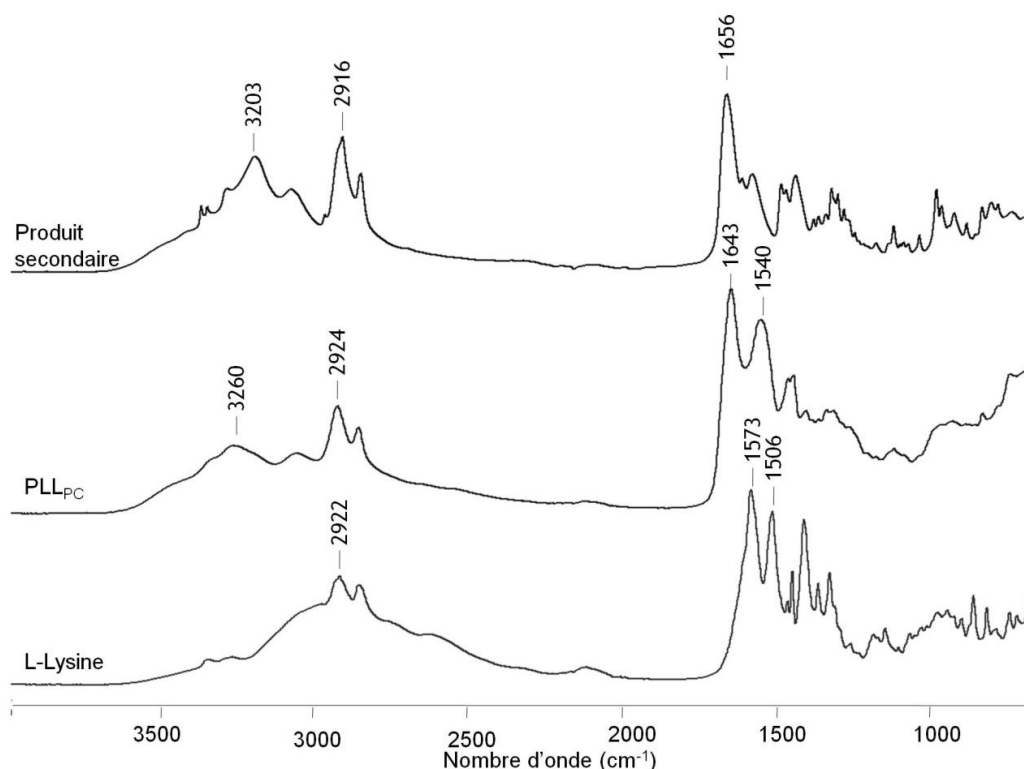


Figure 2.12 : Spectre FTIR à pH = 9 du produit secondaire, de la PLL_{PC}, et de la L-lysine.

Le Tableau 2.2 regroupe les bandes caractéristiques du produit secondaire, de la PLL_{PC} et du monomère L-lysine.

Tableau 2.2 : Interprétation des bandes infrarouges caractéristiques pour chacun des spectres donnés en Figure 2.12.

Fonctions	Longueurs d'onde (cm ⁻¹)		
	produit secondaire	PLL _{PC}	L-lysine
bande d'élongation des CH ₂	2916	2924	2922
bande d'élongation des amides –NH–CO–	3203	3250	
bandes d'élongation des amides –NH–CO–	1656	1643 et 1540	
bandes d'élongation des amines – NH ₂			1573 et 1506

La bande à 2930 cm⁻¹ caractéristique de la chaîne carbonée du type –(CH₂)_n– est commune aux trois structures, ce qui amène à penser que le produit secondaire possède une structure dérivée

de la L-lysine. De plus, le produit secondaire possède des fonctions amide comme le prouve la présence d'une bande à 1650 cm^{-1} également retrouvée sur le spectre de la PLL_{PC}.

Le spectre RMN ^1H de la L-lysine et du produit secondaire sont donnés en Figure 2.13.

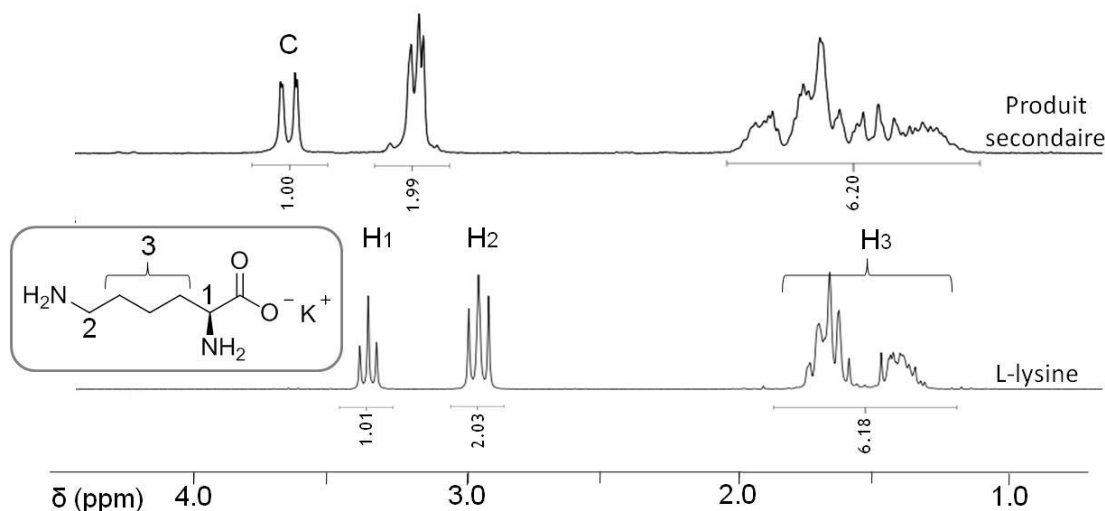


Figure 2.13 : Spectre RMN ^1H (200 MHz) de la L-lysine à pH = 9 et du produit secondaire à pH = 9 (Solvant : D_2O).

Le spectre RMN ^1H du produit secondaire possède un doublet dédoublé à 3,6 ppm également observé dans le spectre RMN ^1H de la PLL_{PC} (voir signal C - Figure 2.3). Par ailleurs le spectre RMN du produit secondaire présente des similitudes avec celui de la L-lysine, ce qui laisse penser à nouveau que leurs structures sont proches. Cependant, le signal du proton résonnant à 3,6 ppm du produit secondaire est plus déblindé que celui du proton H_1 de la L-lysine, et se présente sous la forme d'un doublet dédoublé et non d'un triplet.

L'analyse de masse Q-TOF du sous-produit de polycondensation est donnée en Figure 2.14.

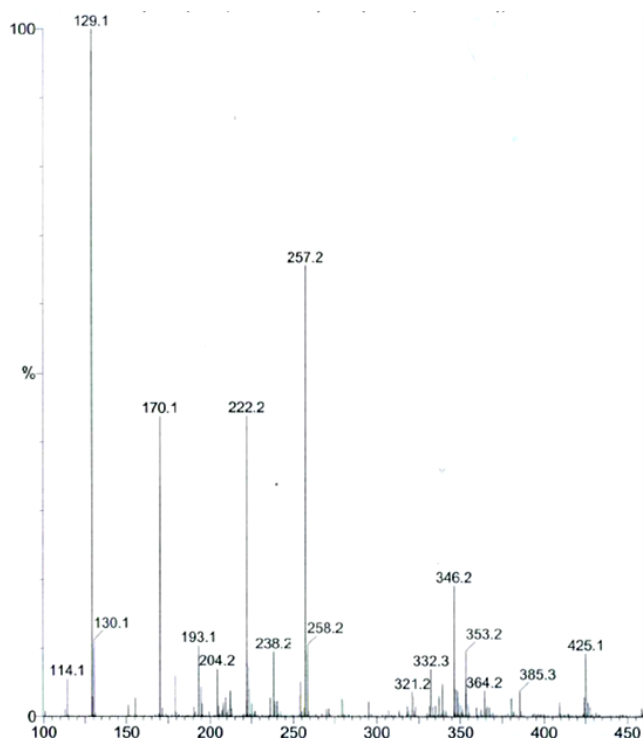


Figure 2.14 : Spectre de masse du produit secondaire de la polycondensation obtenu en Q-TOF.

Le spectre Q-TOF montre que le produit secondaire est composé d'un mélange de sous-produits et qu'un grand nombre de réarrangements de L-lysine a eu lieu. Les structures possibles pour les pics m/z de plus fortes intensités sont proposées en Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Structures des sous-produits de polycondensation et masses moléculaires associées.

128,1 g/mol	169,1 g/mol	222,2 g/mol	256,2 g/mol
<chem>C=CCCC(N)C(=O)O</chem> ou <chem>C1CCN(C1)C(=O)N</chem> Lactame de L-lysine	<chem>C=CCCC(N)C(=O)[O-][Na+]</chem> L-lysine	<chem>C=CCCC(N)C(=O)NC(=O)CCCC(N)C(=O)N</chem>	<chem>C=CCCC(N)C(=O)NC(=O)CCCC(N)C(=O)N</chem> Dimère de L-lysine (ϵ) Ou <chem>C=CCCC(N)C(=O)NC(=O)CCCC(N)C(=O)N</chem> Dimère de L-lysine (α) (Dicétopipérazine)

Comme précédemment évoqué, la dégradation thermique peut provoquer une déamination des fonctions amine primaire conduisant à la formation de fonctions aldéhyde (Figure 2.2). Ces dernières sont obtenues en présence d'oxygène, or dans cette étude la réaction de polycondensation a été effectuée sous flux d'azote, c'est pourquoi les produits de déamination ne sont pas ici des aldéhydes mais des alcènes ($M = 222,2$ g/mol). En polycondensation, la présence de structures cycliques est également souvent observée. Dans le cas de la L-lysine, les composés cycliques pouvant se former lors de la polycondensation sont le lactame de L-lysine (128,1 g/mol) ainsi que le dimère de L-lysine (256 g/mol) qui semble être ici le sous-produit majoritaire.

La présence de ce sous-produit n'est pas mentionnée dans les travaux de Scholl (Figure 2.6, absence de signal à 3,6 ppm). Pourtant, la cyclisation est une étape d'arrêt de la croissance des chaînes courante en polycondensation. Or, le phénomène de cyclisation est souvent attribué à un problème de concentration. La cyclisation est un processus monomoléculaire alors que la polycondensation linéaire est bimoléculaire ; un accroissement de la concentration favorise le deuxième processus puisqu'il provoque un rapprochement des chaînes. [1] Il est probable que la formation de ces sous-produits soit due à l'absence d'agitation sur le montage, favorisant ainsi les mécanismes monomoléculaires. De plus, l'entraînement à l'azote provoque l'élimination des sous-produits du milieu réactionnel, déplaçant ainsi l'équilibre vers leur formation. Kokufuta *et al.* [8] avaient déjà proposé un tel mécanisme monomoléculaire de polycondensation, passant par une pré-étape de formation du lactame de L-lysine (Figure 1.13).

L'étude structurale a permis une interprétation du spectre RMN ^1H de la PLL_{PC} ce qui a conduit à établir la structure du polycondensat synthétisé. L'étude de l'influence de paramètres comme le pH ou le temps de réaction sur la structure a été entreprise dans un second temps.

d. Etude structurale en fonction du pH

Les poly(L-lysine)s possèdent des fonctions amine sur toutes les unités monomères répétitives, ces structures particulières sont donc des polyélectrolytes et plus particulièrement des polycations. Les polyélectrolytes ont des propriétés dépendantes du milieu environnant et plus particulièrement du pH. Rozenberg et Shoham [9] ont mis en évidence l'influence du pH sur un spectre FTIR de poly(L-lysine) alpha. Cette étude a montré que le pH avait une forte influence sur l'allure du spectre FTIR, notamment par l'apparition de bandes de vibration des fonctions NH_3^+ , mais également sur la conformation du polypeptide. En effet, les proportions de conformations hélice- α , feuillet- β et conformation aléatoire dépendent également du pH. Le

nombre d'unités L-lysine présentes dans le squelette de l'oligomère est insuffisant pour permettre une organisation des chaînes entre elles. De ce fait, une conformation uniquement aléatoire est obtenue. Par contre, la diminution du pH entraîne la protonation de la fonction amine. La variation de densité électronique autour des noyaux des atomes se traduit par des blindages / déblindages par rapport aux champs magnétiques externes. Ainsi un noyau appauvri en électron verra son déplacement chimique augmenté (blindage). Une analyse RMN 2D de type Jmod a été effectuée à pH = 1 et 9, comme le montre la Figure 2.15.

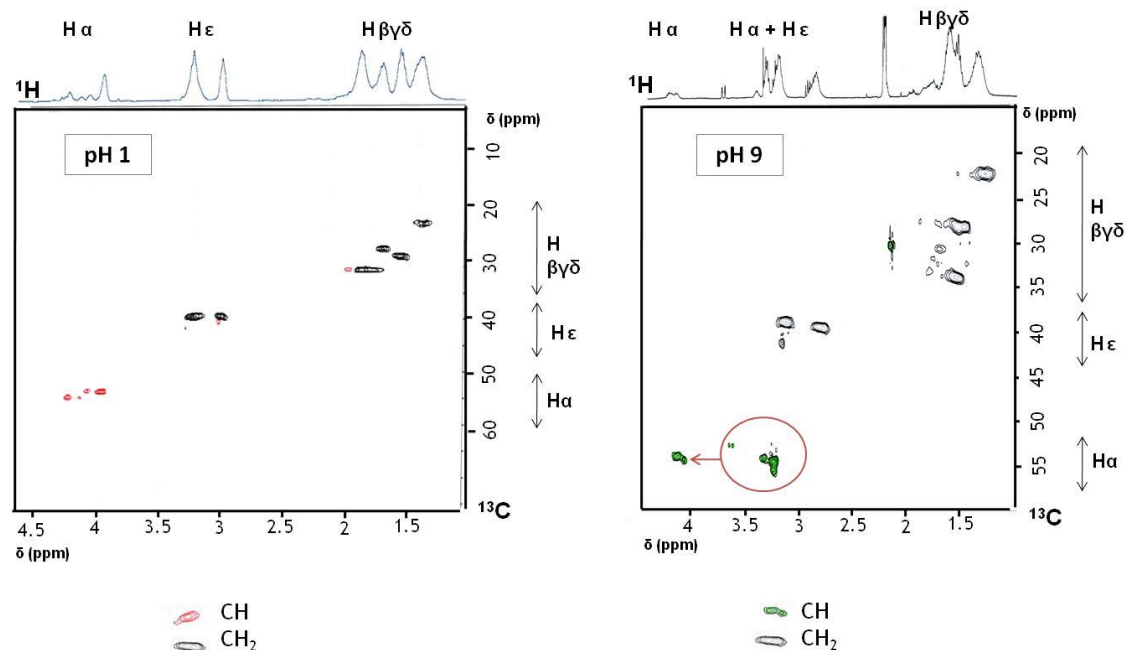


Figure 2.15 : Spectre RMN 2D Jmod de la PLL_{PC} à pH = 1 et pH = 9.

Si aucune modification n'est observée en RMN ^{13}C , le passage de pH = 9 à pH = 1 change radicalement l'allure du spectre RMN ^1H du polycondensat de L-lysine entre 2,5 et 5 ppm. Tout d'abord, l'étude de l'influence du pH montre que les signaux des protons méthylène sont très faiblement affectés (déblindage < 0,1 ppm). En effet, quel que soit le pH, les signaux dus aux protons méthylène de type H_β , H_γ , et H_δ de toutes les unités monomères (L_α , L_ε , etc...) sont regroupés sous forme de massif entre 1,0 et 2,0 ppm, et les signaux dus aux protons méthylène de type H_ε de toutes les unités monomères (L_α , L_ε , etc...) sont regroupés quant à eux sous forme de massif entre 2,5 et 3,5 ppm.

Par contre, certains signaux des protons méthine de type H_α sont dépendants du pH. En effet, le signal H_α des unités monomères L_α subit peu d'influence (signal autour de 4,1 ppm quel que soit le pH), ce qui est lié au fait que le H_α de l'unité L_α ne possède pas de fonction amine en position vicinale, mais des fonctions amide uniquement comme le montre la structure de cette

unité monomère dans la Figure 2.9. Quant aux signaux H_α des unités monomères L_ϵ , $L_{\epsilon T}$ et L_T , ils subissent une variation de déplacement chimique de l'ordre de 1 ppm due à la présence de la fonction amine en position vicinale (déplacement du signal de 3,2 ppm à 4 ppm).

Cette interprétation est corroborée par les résultats des analyses RMN 1H à pH = 1 des homopolymères de référence (PLL_α et PLL_ϵ), représentés en Figure 2.16.

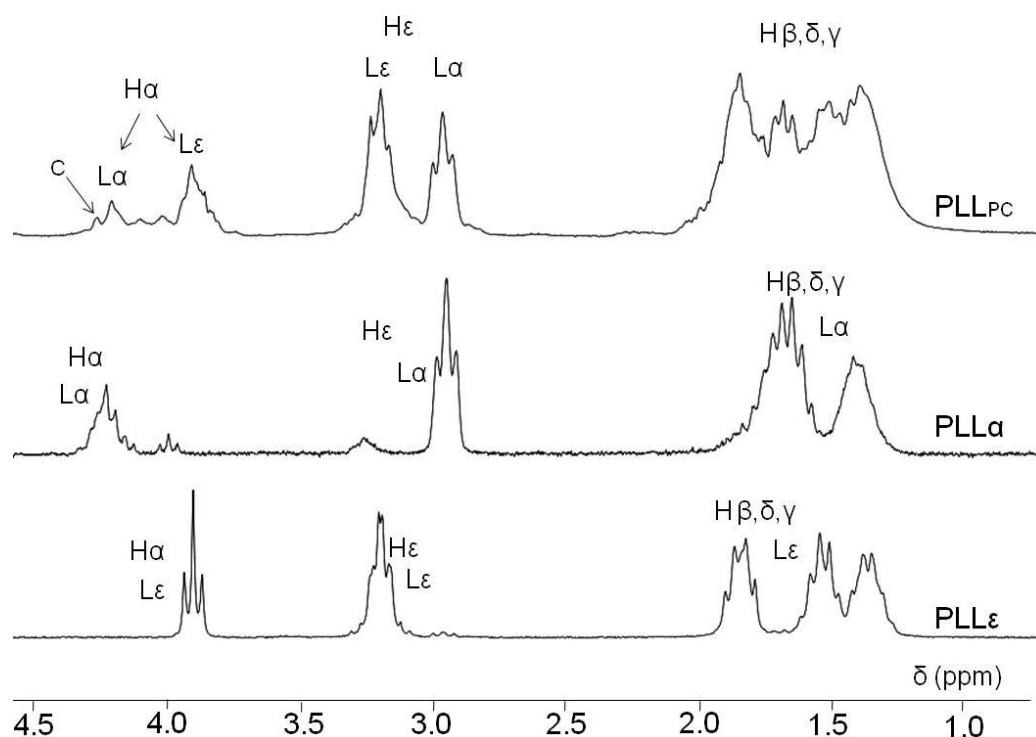


Figure 2.16 : Spectre RMN 1H (200 MHz) de la PLL_{PC} , PLL_α et PLL_ϵ à pH = 1 (Solvant : D_2O).

Cette étude permet l'identification des signaux des unités monomères de la chaîne polymère à pH acide. Etant donné le nombre de signaux superposés entre 1,00 et 2,00 ppm, cette zone est considérée comme un massif attribué aux signaux dus aux protons méthylène H_β , H_γ , et H_δ , de toutes les unités monomères confondues. Les signaux dus aux protons méthylène H_ϵ et méthine H_α de la PLL_{PC} et des PLL de référence possèdent des déplacements chimiques équivalents à pH acide également. Le Tableau 2.4 rassemble ainsi les attributions des différents types de protons à pH = 1 des différentes structures.

Tableau 2.4 : Déplacements chimiques en ppm des différents types de signaux des unités monomères L_α et L_ϵ pour les trois structures de poly(L-lysine) étudiées à pH = 1.

Type de signal	Unité monomère	PLL _{PC}	PLL _{α}	PLL _{ϵ}
H _{α}	L_α	4,22	4,30	/
H _{ϵ}		2,97	3,02	
H _{α}	L_ϵ	3,91	/	3,99
H _{ϵ}		3,20		3,25

Cependant, le spectre à pH acide (Figure 2.16) de la poly(L-lysine) polycondensée présente beaucoup de signaux non interprétés dans la zone des méthines H _{α} (autour de 4 ppm) et correspondent comme nous l'avons vu précédemment à la présence des différentes unités terminales. Pour permettre une interprétation exhaustive, une étude RMN en fonction de la température a été effectuée à pH acide, les différents spectres obtenus à 400 MHz sont présentés en Figure 2.17.

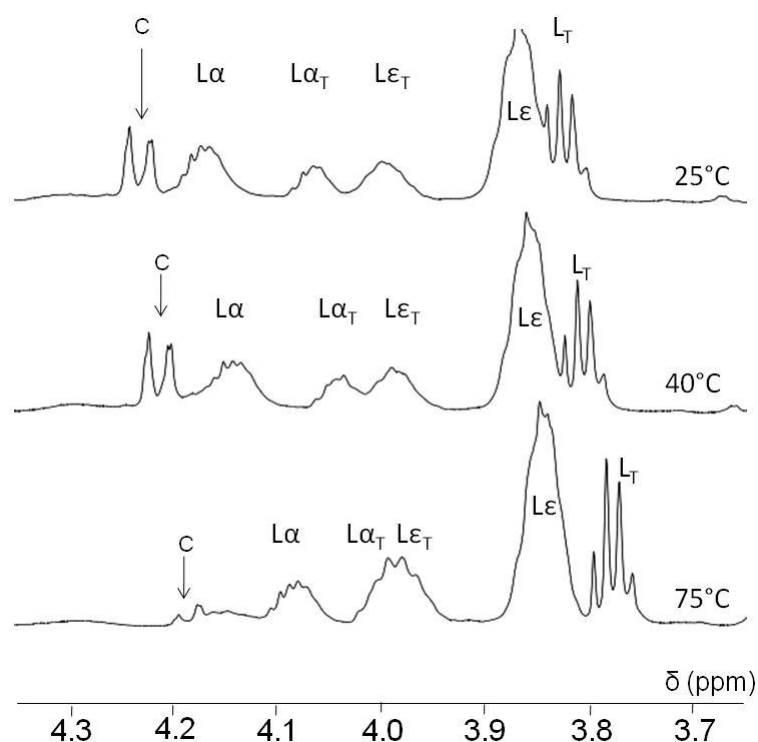


Figure 2.17 : RMN ^1H (400 MHz) de la PLL_{PC} à pH = 1 à différentes températures.

La variation de température permet de séparer les signaux des unités terminales et confirme ainsi qu'elles sont au nombre de trois (L_T , $L_{\alpha T}$, $L_{\epsilon T}$). Le signal dû au proton de type H _{α} de l'unité L_α et $L_{\alpha T}$ est séparé en deux signaux à ce pH quelle que soit la température, permettant de confirmer qu'il s'agit bien de deux unités monomères différentes.

De plus, grâce à cette étude, le signal du proton C est aisément identifié, et résonne à 4,2 ppm. Ce signal dû à un proton méthine de type H_α présent dans le produit secondaire subit donc une variation de déplacement chimique conséquente de 3,6 ppm à pH = 9 à 4,2 ppm à pH = 1. Ceci permet d'avancer qu'il présente donc des amines en position vicinal. Il est alors possible de dire que la véritable structure majoritaire (256,2 g/mol) du produit secondaire est en réalité le dimère de L-lysine epsilon et non le dimère obtenu à partir de la L-lysine alpha.

e. Quantification des espèces

L'étude RMN a pu mettre en évidence que l'oligomère de L-lysine obtenu par polycondensation à 150 °C pendant 15 h de réaction et sans agitation était un mélange constitué de chaînes de PLL avec des unités monomères répétitives différentes associé à des produits secondaires. Compte tenu de la complexité des spectres RMN 1H (superposition des signaux même lorsque l'analyse est réalisée à température élevée) il ne nous a pas semblé judicieux d'utiliser cette technique d'analyse pour déterminer la masse moléculaire $\overline{Mn}$ des échantillons synthétisés. Par contre, l'évolution qualitative des différentes unités monomères en fonction du temps de réaction peut être discutée à partir des spectres RMN 1H effectués à pH acide (Figure 2.18).

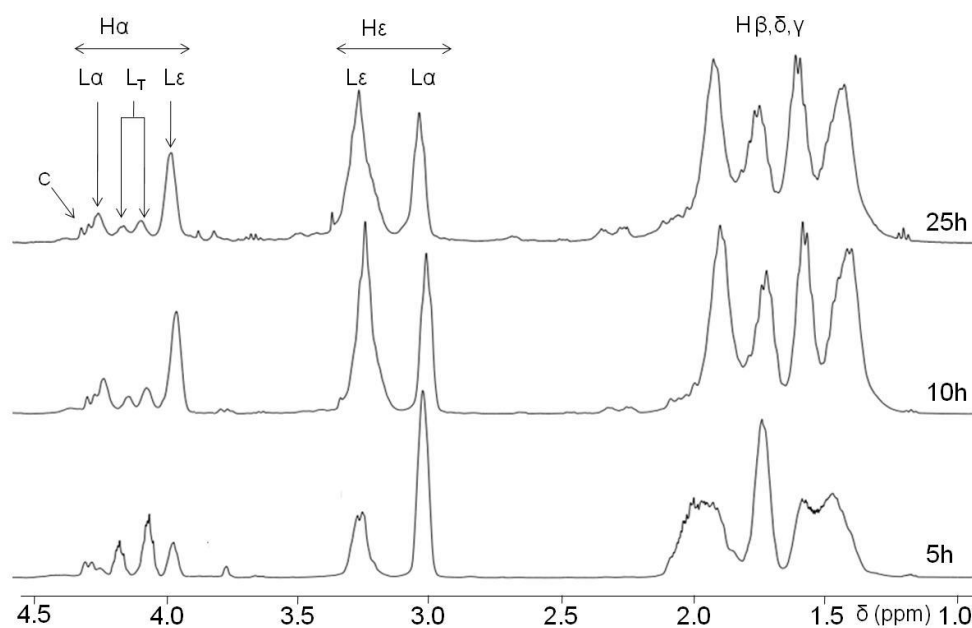


Figure 2.18 : Evolution des spectres RMN 1H de la PLL_{PC} en fonction du temps de réaction : 5 h, 10 h et 25 h de réaction.

Pour un temps de réaction de 5 h, le signal dû aux protons méthylène de type H_ϵ de l'unité L_α est plus important que celui de l'unité L_ϵ . Cette différence d'intensité du signal s'amenuise au

fur et à mesure que le temps de réaction augmente. Cette différence est à relier à la plus grande réactivité des fonctions amine de type α par rapport aux fonctions amine de type ε . Ce même phénomène a été observé par Scholl *et al.* [7] Par ailleurs, plus le temps de réaction augmente plus la proportion d'unités terminales doit diminuer puisque la chaîne croît. Ceci est vérifié puisque le signal dû au proton méthine H_α de l'unité terminale de type $L_{\alpha T}$ et $L_{\varepsilon T}$ diminue quand on passe d'un temps de réaction de 5 h à 25 h comme le montre la Figure 2.18.

1.2.2 Analyse structurale et évaluation de la masse moléculaire par spectrométrie de masse MALDI-TOF

L'évaluation de la masse moléculaire n'étant pas possible par RMN d'autres techniques peuvent être utilisées pour atteindre ce paramètre. La technique la plus utilisée pour accéder à la masse moléculaire des polymères est la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Malheureusement, la SEC n'est pas une méthode adaptée à tous types de polymères car certains analytes présentent notamment des effets d'adsorption sur la colonne ou forment des agrégats en solution. [10] Par ailleurs, dans le cas des polyamides dont la PLL est un exemple, l'utilisation de la SEC est compromise du fait de problèmes de solubilité. En effet, les polyamides ne sont pas solubles dans les solvants organiques classiques. L'évaluation des masses moléculaires des polyamides et polyesters industriels est réalisée en utilisant le plus souvent l'hexafluoro-2-propanol (HFIP) comme phase mobile; mais d'autres solvants atypiques comme le *m*-crésol peuvent être utilisés. [11] La PLL n'étant soluble que dans les solvants polaires comme l'eau et le méthanol, l'utilisation de SEC employant comme phase mobile ces solvants n'est pas envisageable. En effet, les polyamides possédant de nombreux groupements polaires (amine primaire), des interactions entre la PLL et la phase stationnaire peuvent conduire à une altération du gel. Donc des colonnes spécifiques (PolarGel-L) doivent être utilisées, ou alors une protection des fonctions amine primaire doit être effectuée. Cette protection consiste à modifier les fonctions amine par un groupement protecteur tel que le groupement trifluoroacétique (TFA). [12] Cette technique a été utilisée dans cette étude sur la poly(L-lysine) polycondensée en modifiant les groupements amine par acétylation. Ainsi, les échantillons de PLL_{PC} ont pu être analysés par SEC en utilisant le DMF comme éluant (cette étude est présentée en Annexe 1). Cependant, même avec des colonnes calibrées pour des faibles masses moléculaires, la masse moléculaire des oligomères de PLL n'a pas pu être déterminée car ceux-ci présentaient une distribution en dehors des limites de calibration, et une conformation certainement différente de celle de la forme pelote usuelle.

Ces difficultés opératoires ont fait que la détermination des masses moléculaires des différents polycondensats synthétisés s'est faite grâce à l'analyse par spectrométrie MALDI-TOF-MS. La spectrométrie de masse MALDI-TOF (Matrix assisted laser desorption / ionization - time of flight) a été inventée en 1988 par Hillenkamp et Karas pour l'analyse de biomolécules de masses moléculaires importantes, notamment les protéines et les peptides. Cette technique était peu employée pour les polymères synthétiques en raison de leur nature polydisperse. En effet, la dispersité est responsable d'un mauvais rapport s/n (signal sur bruit). [10] Cependant, les techniques et méthodologies pour analyser les échantillons polydispersés en MALDI-TOF sont de plus en plus nombreuses et permettent maintenant l'analyse de polymères synthétiques. [13]

De manière analogue à l'étude structurale effectuée par RMN, les structures des homopolymères PLL_{α} et PLL_{ϵ} ont été étudiées dans un premier temps par MALDI-TOF avant d'étudier les structures des PLL_{PC} . Comme il a été vu précédemment que le pH influençait beaucoup l'analyse RMN de la PLL, une étude de l'analyse MALDI-TOF à différents pH a été réalisée sur les PLL de référence, dont les résultats figurent en Annexe 2. Il a été notamment démontré que les milieux acides ne modifient en rien les structures de poly(L-lysine). Par contre, les milieux alcalins provoquent une diminution nette des masses moléculaires certainement liée à une hydrolyse des fonctions amide du squelette. Tous les spectres exploités dans cette étude MALDI-TOF seront donc donnés soit à pH acide soit à pH neutre.

a. Etude des systèmes de référence (PLL $_{\alpha}$, PLL $_{\epsilon}$)

L'étude a été effectuée dans un premier temps sur la PLL $_{\alpha}$ dont le spectre de masse MALDI-TOF est représenté en Figure 2.19.

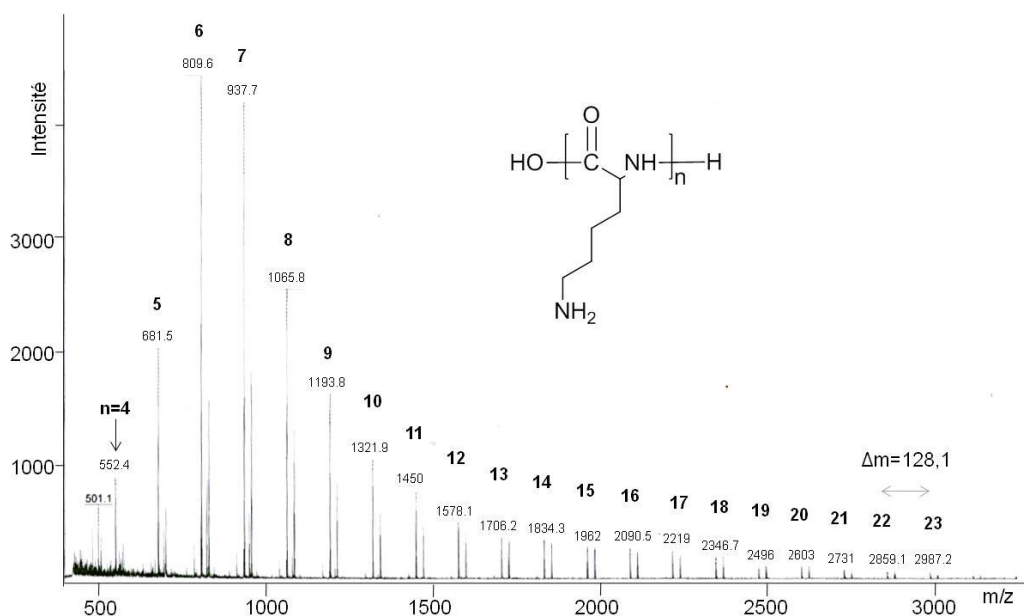


Figure 2.19 : Spectre de masse MALDI-TOF de la PLL $_{\alpha}$, avec n = nombre d'unités L-lysine.

La poly(L-lysine) étant un polymère contenant n unités monomères de L-lysine, une différence de masse d'exactement 128,1 g/mol est observée entre chaque pic m/z , qui correspond à la masse moléculaire d'une unité L-lysine. L'attribution n de chaque pic m/z est donnée sur le spectre.

La masse moléculaire théorique de chaque pic m/z peut être calculée grâce à l'équation suivante : $Mn_{théo} = (128,1 \times n) + 18 + 23$ avec n le nombre d'unité L-lysine. L'ajout de 18 g/mol correspond aux extrémités de chaîne de structure : $\text{HO}-[\text{PLL}]_n-\text{H}$, cette forme est appelée Linéaire (L). L'ajout de 23 g/mol correspond à l'adduit sodium car l'espèce est ionisée et s'écrit donc : $[\text{HO}-[\text{PLL}]_n-\text{H} + \text{Na}^+]$. Plusieurs adduits peuvent être trouvés (sodium, potassium...), toutefois pour éviter d'observer trop de populations différentes, le spectre MALDI-TOF a été dopé au sodium.

Les masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{Mn}$ et en poids $\overline{Mw}$ de l'échantillon peuvent être calculées grâce aux équations suivantes :

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i I_i M_i}{\sum_i I_i} ; \quad \overline{Mw} = \frac{\sum_i I_i M_i^2}{\sum_i I_i M_i}$$

avec M_i la masse moléculaire du pic i , et I_i étant l'intensité du pic i .

La PLL_α caractérisée par analyse MALDI-TOF présente une masse moléculaire moyenne en nombre de 1079 g/mol, une masse moléculaire moyenne en poids de 1239 g/mol, soit un degré de polymérisation moyen (Xn_{moyen}) de 8 et une dispersité $\mathcal{D}$ de 1,15. Ce résultat est en accord avec les données du fournisseur. (Données de la société COLCOM : $Xn_{moyen} = 10$)

La même analyse a été conduite sur la PLL_ε et le spectre de masse MALDI-TOF est représenté en Figure 2.20.

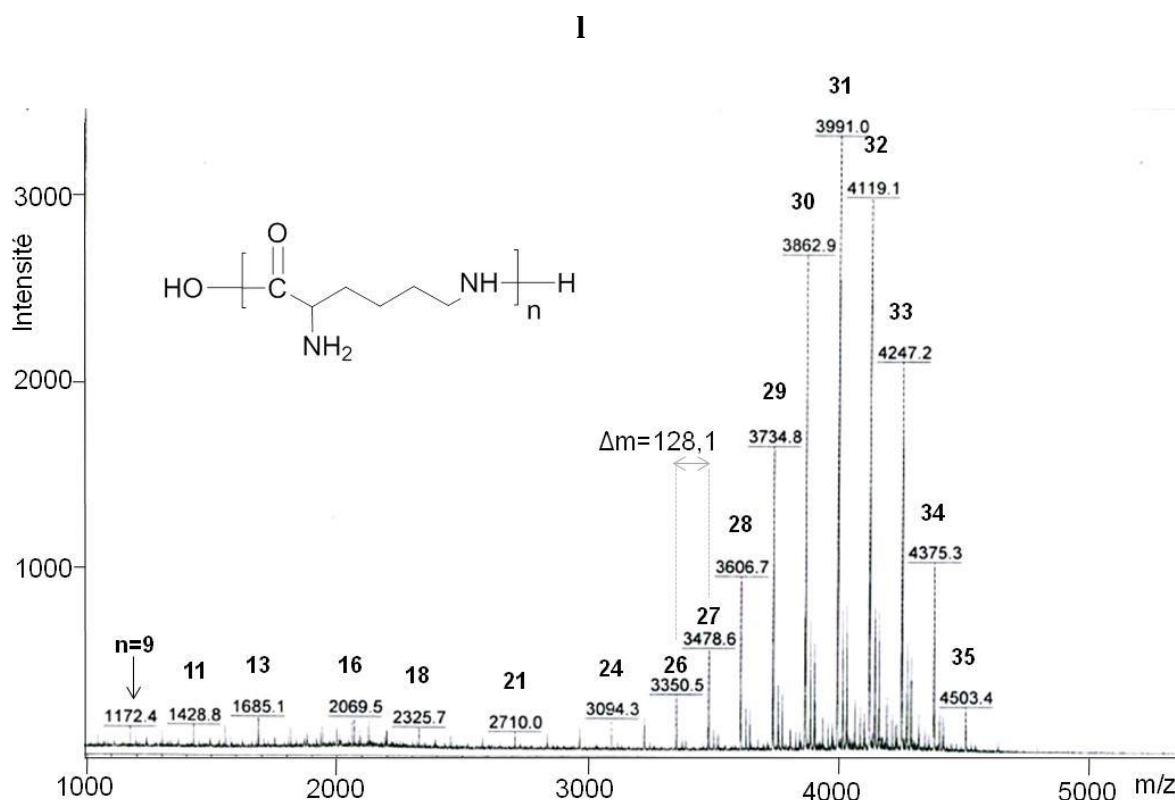


Figure 2.20 : Spectre de masse MALDI-TOF de la PLL_ε, avec n = nombre d'unités L-lysine.

La PLL_ε étant un polymère contenant n unités de L-lysine, une différence de 128,1 g/mol entre deux pics m/z est également observée ici et correspond à la masse moléculaire d'une unité L-lysine.

La masse moléculaire théorique peut être calculée grâce à l'équation suivante : $Mn_{théo} = (128,1 \times n) + 18 + 1$ avec n le nombre d'unité L-lysine. L'ajout de 1 g/mol correspondant à l'ajout de la masse moléculaire de l'adduit (ici un hydrogène). La structure s'écrit donc $[\text{HO} - [\text{PLL}]_n - \text{H} + \text{H}^+]$, elle est de forme linéaire (L) comme précédemment. Comme précédemment, la détermination des masses moléculaires a été effectuée, la PLL_ε possède une masse moléculaire en nombre de 3583 g/mol, une masse moléculaire en poids de 3780 g/mol, soit un

Xn_{moyen} de 28 et un $\bar{D}$ de 1,05. Ces données sont en accord avec les données du fournisseur (données Bainafo, $Xn_{moyen} = 25-30$).

b. Etude de la PLL_{PC}

La Figure 2.21 représente le spectre de masse MALDI-TOF de la poly(L-lysine) polycondensée.

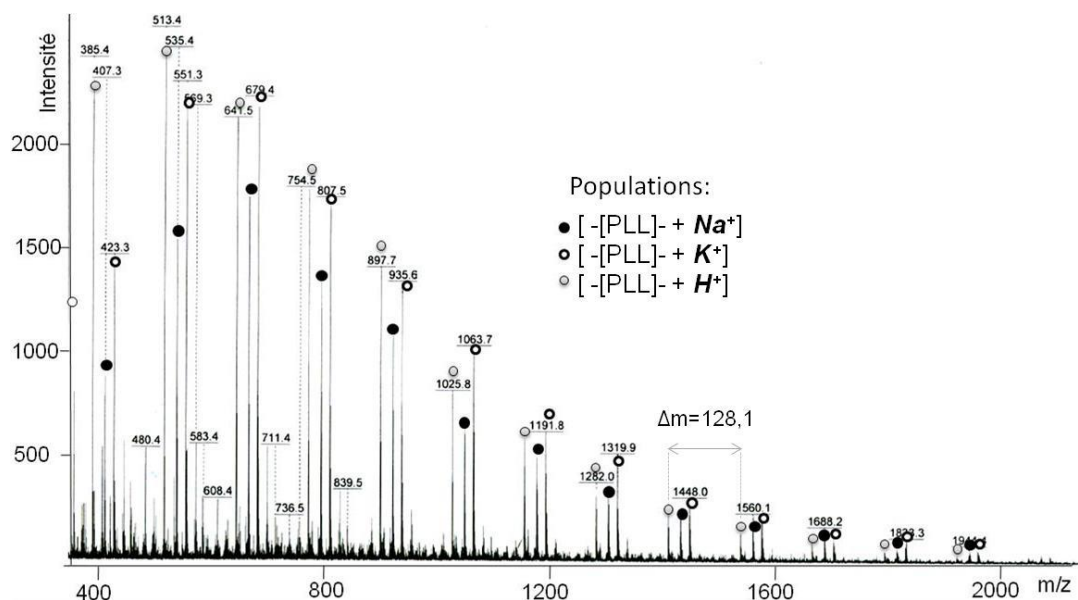


Figure 2.21 : Spectre de masse MALDI-TOF de la poly(L-lysine) obtenue après 15 h de polycondensation.

La PLL_{PC} étant un polymère contenant n unités de L-lysine, une différence de 128,1 g/mol (masse moléculaire d'une unité L-lysine) est retrouvée entre deux pics m/z de la même population. Les trois types de populations observées correspondent à des adduits différents : l'adduit potassium (point blanc), l'adduit sodium (point noir) et l'adduit hydrogène (point gris), cependant, ces trois populations possèdent la même allure. En effet, les deux PLL de référence étudiées précédemment présentaient des masses moléculaires théoriques correspondant à la forme linéaire HO-[PLL]-H ($Mn_{théo} = (128,1 \times n) + 18 + 23$). Or, et de façon surprenante, ici la masse moléculaire observée dans le spectre de masse de la PLL_{PC} (Figure 2.22) correspond à une forme cyclique appelée (C) dont la formule semi-développée est représentée en Figure 2.23. Sa masse théorique peut se calculer grâce à l'équation : $Mn_{théo} = (128,1 \times n) + 23$ avec n le nombre d'unités L-lysine.

La Figure 2.22 représente un zoom du spectre qui permet d'observer les autres populations de plus faibles intensités.

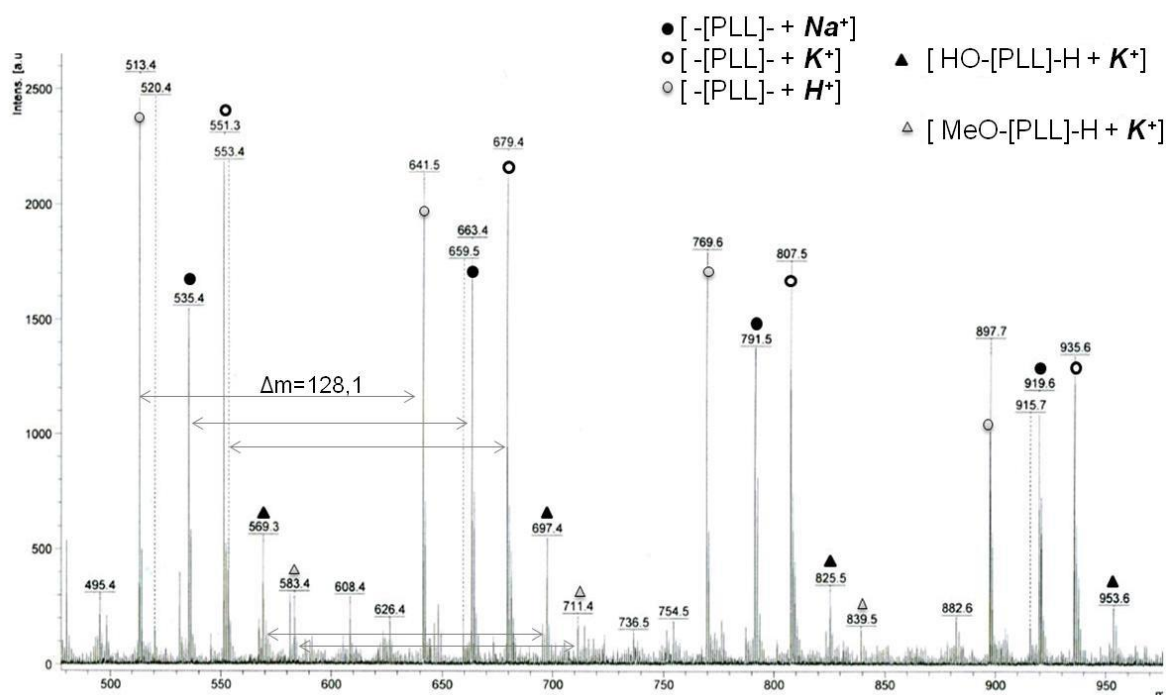


Figure 2.22 : Spectre de masse MALDI-TOF de la poly(L-lysine) obtenue après 15 h de réaction entre $m/z = 495$ et $m/z = 953$ g/mol.

Les différentes populations existantes et leurs masses moléculaires théoriques associées (avec n le nombre d'unité L-lysine) sont :

- la population $[-PLL]_n- + Na^+$ de forme macrocycle (C) avec un adduit sodium de $Mn_{théo}$ égale à $(128,1 \times n) + 23$ (et deux autres populations avec adduit potassium et hydrogène)
- la population $[HO-PLL]_n-H + K^+$ de forme linéaire (L) avec un adduit potassium de $Mn_{théo}$ égale à $(128,1 \times n) + 39 + 18$
- la population $[MeO-PLL]_n-H + K^+$ de forme linéaire dont l'extrémité de chaîne a été estérifiée lors du traitement au méthanol (E) avec un adduit potassium de $Mn_{théo}$ égale à $(128,1 \times n) + 39 + 32$. Kricheldorf *et al.* [14] ont également observé cette forme linéaire estérifiée lors du traitement au méthanol sur des structures de type polyamide.

Les formules semi-développées respectives de chacune de ces formes sont décrites sur la Figure 2.23.

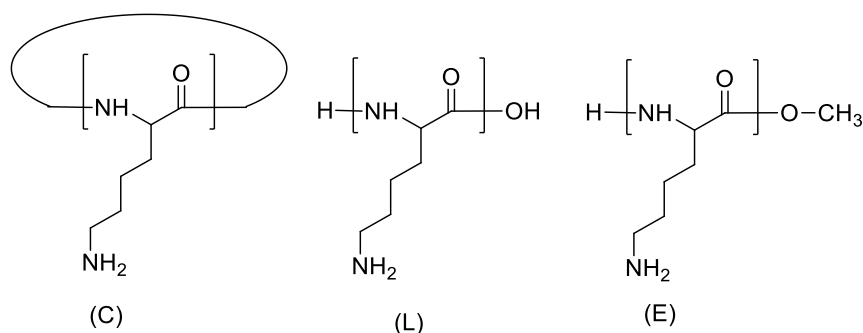


Figure 2.23 : Formules semi-développées des différentes structures obtenues de poly(L-lysine) après polycondensation, (C) : Macrocycle, (L) : Linéaire, (E) : Linéaire estérifiée.

Etant donné que les structures moléculaires des différentes formes macrocycles et linéaires sont proches, l'intensité de leurs pics m/z correspond à leur proportion. Ainsi, le spectre MALDI-TOF permet d'évaluer qualitativement que la forme macrocycle est nettement majoritaire. Cette proportion entre linéaire et macrocycle dépend des conditions opératoires, et plus précisément de la température.

Plusieurs adduits peuvent être observés et il existe alors plusieurs populations sur le spectre : $[M+H^+]$, $[M+Na^+]$ et $[M+K^+]$. Le « dopage » est une technique souvent employée en MALDI-TOF qui consiste à saturer l'échantillon avec un sel (type NaI), de manière à n'observer qu'un seul adduit sur le spectre. Cette technique de dopage au sodium a donc été employée sur la PLL_{PC}, et le spectre MALDI-TOF résultant est donné en Figure 2.24.

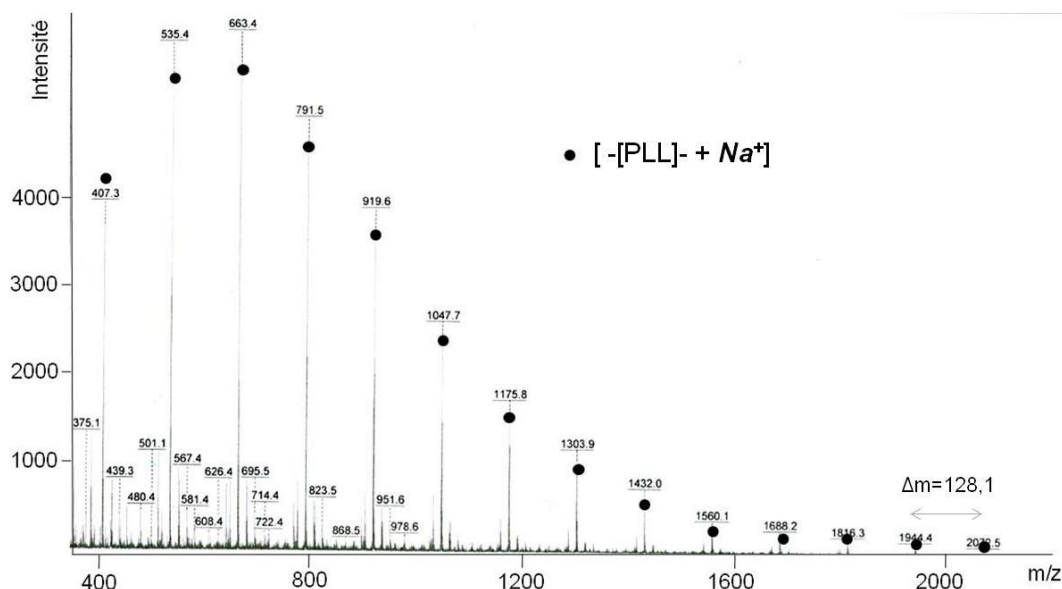


Figure 2.24 : Spectre de masse MALDI-TOF de la poly(L-lysine) obtenue après 15 h de polycondensation avec un dopage au sodium.

Le dopage au sodium permet de mettre en évidence la forme majoritaire c'est-à-dire la forme cyclique (C), et de ne montrer qu'une seule population pour cette forme. Par contre, après dopage, les formes (L) et (E) ne sont plus observées. Le dopage met en évidence un nombre important de produits de faibles masses moléculaires (dans la zone 200 à 900 g/mol), ces pics m/z sont dus à la fragmentation obtenue du fait de la technique MALDI-TOF, même avec une ionisation douce. Cette fragmentation dans le cas des peptides est un phénomène connu. [15]

La technique MALDI-TOF a été utilisée également pour déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids. Comme il existe plusieurs formes différentes : linéaires, macrocycles, estérifiées, au sein de l'échantillon de poly(L-lysine) polycondensée, le calcul de la masse moléculaire de l'échantillon se fera uniquement sur la population majoritaire, c'est-à-dire la forme macrocycle. La masse moléculaire moyenne en nombre est calculée grâce à l'équation : $\overline{Mn} = \frac{\sum_i i M_i}{\sum_i i}$; et le Tableau 2.5 regroupe les valeurs de $\overline{Mn}$ de différents échantillons de PLL_{PC} obtenus à différents temps de réaction. Les échantillons sont comparables entre eux car l'analyse a été répétée dans les mêmes conditions (même matrice et même voltage).

Tableau 2.5 : Masse moléculaire des échantillons de poly(L-lysine) pour différents temps de réaction.

Temps de réaction (h)	$\overline{Mn}$ (g/mol)
6	653
10	709
15	786
20	546

Etant donné les masses moléculaires des échantillons de PLL_{PC} obtenues, l'oligomérisation désirée a bien été réalisée puisque le nombre d'unités répétitives n'excède jamais 6 unités. Cependant, pour des temps de réaction de l'ordre de 15 à 20 h, des masses moléculaires plus élevées que 800 g/mol sont généralement attendues, comme par exemple dans les travaux effectués par Scholl, à savoir 3500 g/mol après 15 h de réaction. L'obtention d'oligomères est à corrélérer ici à la non agitation du milieu réactionnel et à l'hydrolyse potentielle du catalyseur qui est inséré dès le début de la réaction contrairement à Scholl qui l'introduit à l'état fondu. Expérimentalement, les masses moléculaires moyennes en nombre augmentent avec le temps de réaction et ce jusqu'à 15 h de réaction (Tableau 2.5). Après 15 h, les masses moléculaires obtenues par MALDI-TOF n'évoluent plus. En effet, une polycondensation de plus de 15 h de

réaction conduit à des réseaux tridimensionnels insolubles (qui sont éliminés lors du traitement) et dont la proportion augmente avec le temps de réaction.

L'objectif de l'étude étant de synthétiser des oligomères solubles de PLL par polycondensation pour les fonctionnaliser ensuite, une durée de polycondensation de 15 h a donc été retenue dans ce travail.

La spectrométrie de masse MALDI-TOF, technique appropriée à la caractérisation des polypeptides et des protéines, s'est avérée efficace dans le cas de la caractérisation des oligomères de L-lysine. Dans un premier temps, la détermination structurale des produits a pu être complétée par l'étude MALDI-TOF, qui est une technique permettant d'analyser les extrémités de chaînes. L'attribution des pics m/z a montré que la forme majoritaire de poly(L-lysine) obtenue est une forme macrocycle. De plus, les masses moléculaires des échantillons de PLL_{PC} obtenues sont faibles ($\overline{Mn}$ environ égale à 800 g/mol après 15 h de réaction).

A ce stade de l'étude, il existe une contradiction entre les résultats obtenus par MALDI-TOF et RMN. En effet, l'analyse RMN a mise en évidence la présence d'unités de type L_α et L_ϵ ainsi que la présence d'unités de type L_T et $L_{\alpha T}$, $L_{\epsilon T}$. Les unités terminales sont la preuve de la présence de structure linéaire ; or, l'étude MALDI-TOF indique que ces dernières sont minoritaires au profit des structures cycliques qui par définition sont dépourvues d'extrémité de chaîne. Cette divergence de résultats analytiques nécessiterait des études complémentaires à commencer par des techniques de séparations (électrophorèse capillaire...) pour essayer d'isoler les structures. Cependant, l'objectif de cette étude étant de montrer la faisabilité du procédé d'élaboration de macromonomères photopolymérisables à partir de L-lysine, l'étude analytique n'a pas été poursuivie.

1.3 Conclusion

La polycondensation de la L-lysine a permis l'obtention d'oligomères de L-lysine de faibles masses moléculaires. Les techniques d'analyses ont permis de définir la structure des oligomères obtenus. Dans un premier temps, l'identification par spectroscopie RMN de trois unités monomères a pu être réalisée, ainsi que certains sous-produits. La complexité du spectre RMN rend la détermination de la masse moléculaire par RMN difficile et donc peu fiable. La technique de spectrométrie de masse par MALDI-TOF a permis l'accès à de nombreuses informations, notamment sur la masse moléculaire des produits obtenus, et sur la structure également avec la mise en évidence de macrocycles. La technique de polymérisation en masse a permis l'obtention de PLL soluble dans les solvants organiques. Cette solubilité est nécessaire afin de fonctionnaliser la PLL de manière à préparer un macromonomère photopolymérisable.

2. Greffage de fonctions photopolymérisables sur la poly(L-lysine)

2.1 Introduction

Comme le laisse apparaître la partie bibliographique, peu de molécules biosourcées sont naturellement photosensibles. Aussi, afin d'obtenir un macromonomère polymérisable sous irradiation UV, une modification chimique préliminaire est nécessaire. L'incorporation de fonctions photopolymérisables sur les structures macromoléculaires s'effectue par greffage.

Les fonctions photopolymérisables les plus usuelles sont les fonctions acrylate et méthacrylate car elles permettent souvent une conversion maximale et une vitesse de polymérisation rapide. De nombreux travaux ont été conduits sur le greffage de fonctions (méth)acrylate sur des matières premières biosourcées. [16] Par exemple, le greffage de fonctions méthacrylate sur la poly(L-lysine) epsilon a été étudié avec pour objectif la conception d'hydrogels. [17] Les fonctions acrylate sont plus réactives que les fonctions méthacrylate mais présentent un caractère irritant plus fort. Les fonctions acrylate seront donc préférées dans les applications comme les revêtements, et les fonctions méthacrylate seront choisies préférentiellement pour les applications biomédicales. [16] Par ailleurs, le stockage des produits (méth)acrylé(s) doit se faire à une température inférieure à la température ambiante, à l'abri de la lumière, et en présence d'inhibiteur de radicaux. Pour pallier les problèmes d'irritabilité des produits photopolymérisables de type (méth)acrylé et répondre aux difficultés de stockage, la photopolymérisation de type accepteurs / donneurs d'électrons a été retenue dans cette étude.

La méthodologie et les conditions expérimentales de greffage de fonctions du type accepteurs / donneurs sur les oligomères de L-lysine précédemment préparés s'inscrit dans une démarche respectueuse de l'environnement. Comme les squelettes biosourcés (peptides, polysaccharides,) possèdent souvent plusieurs types de fonctions et présentent des températures de dégradation faibles (très souvent en dessous de 200 °C), la modification chimique de tels composés se fait le plus souvent par des réactions de « bioconjugaison ». [18] Ces réactions emploient des réactifs souvent onéreux mais sélectifs et des conditions douces évitant toute dégradation du squelette. La stratégie de greffage utilisée ici s'inspire de ce type de réaction, elle utilisera des conditions douces respectueuses de l'environnement tout en évitant une dégradation éventuelle de la structure. D'un point de vue méthodologie la fonction photopolymérisable est introduite par greffage sur les fonctions amine de l'oligomère de L-lysine. Aussi, le réactif employé est porteur de deux fonctions : la fonction permettant le

greffage et la fonction photopolymérisable. En ce qui concerne les fonctions permettant le greffage, l'utilisation de fonctions fortement réactives vis-à-vis des amines rendra possible l'emploi de conditions douces (le greffage devant être réalisé à température ambiante, pression atmosphérique et sans catalyseur). De telles conditions permettent non seulement d'éviter la dégradation du squelette de poly(L-lysine), mais également elles limitent les réactions secondaires potentielles avec les fonctions amide / amine ou acide du squelette poly(L-lysine) tout en empêchant la polymérisation de la fonction photopolymérisable lors du greffage.

D'un point de vue expérimental, les procédés doivent être eux aussi respectueux de l'environnement. Dans ce contexte, des solvants non polluants sont utilisés et l'eau est souvent privilégiée. En effet, la plupart des produits biosourcés étant hydrosolubles, cette règle de la chimie verte est facilement applicable. Cependant, les réactifs permettant le greffage de fonctions photopolymérisables sont rarement hydrosolubles, voire détruits en milieu aqueux. Le choix d'un solvant tel que l'eau oblige alors l'emploi du réactif en grand excès, et même l'ajout de catalyseur. Par exemple, le greffage des polysaccharides par le méthacrylate de glycidyle ou l'anhydride méthacrylique s'effectue souvent dans l'eau, en présence de grande quantité de triméthylamine et en grand excès de réactifs. Dans de telles conditions, les degrés de substitution obtenus sont faibles et peu répétables. [16] La poly(L-lysine), objet de cette étude, est soluble dans l'eau, mais aussi dans le méthanol et le DMSO. Conscient de la difficulté de travailler en milieux aqueux, le solvant retenu pour ce travail est le méthanol. Il permettra la solubilisation des réactifs évitant leur utilisation en excès (économie d'atome) ou l'ajout de catalyseur.

Le greffage sur les oligomères de poly(L-lysine) de fonctions accepteurs / donneurs d'électrons mènera donc à la conception de macromonomères photopolymérisables. Cette partie s'articule en quatre points : le greffage sur les oligomères de poly(L-lysine) de fonctions accepteurs d'électrons dans un premier temps puis le greffage de fonctions donneurs d'électrons dans un second temps qui seront tour à tour développés. La caractérisation thermique des macromonomères synthétisés fera l'objet du troisième point de cette partie. Enfin, une réflexion sur le taux de biosourcés présents dans les macromonomères synthétisés sera développée.

2.2 Greffage de fonctions accepteurs

L'étude bibliographique a montré qu'il existe plusieurs fonctions accepteurs et donneurs d'électrons et que ces fonctions sont classées par force. Dans un premier temps, l'étude de chaque fonction potentielle et de la faisabilité de leur greffage sur la poly(L-lysine) sera

présentée puis, les résultats des réactions de greffage réalisées sur la poly(L-lysine) seront décrits.

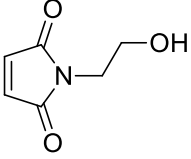
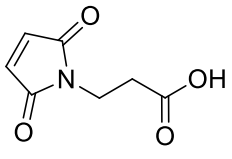
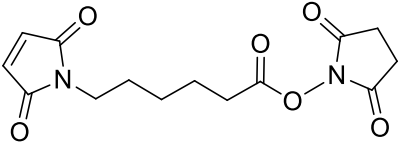
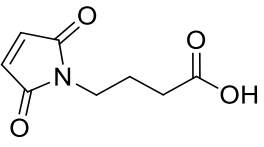
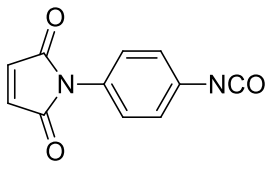
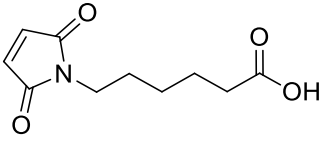
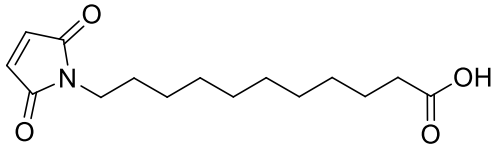
2.2.1 Choix de l'accepteur

Les fonctions accepteurs d'électrons les plus réactives sont apportées par l'anhydride maléique et les maléimides (Figure 1.25). Les fonctions maléate et fumarate sont également très utilisées pour le développement de résines commerciales. L'étude de la faisabilité du greffage de ces différentes fonctions accepteurs sur la poly(L-lysine) est évaluée dans l'ordre décroissant de leur réactivité.

Les fonctions maléimide

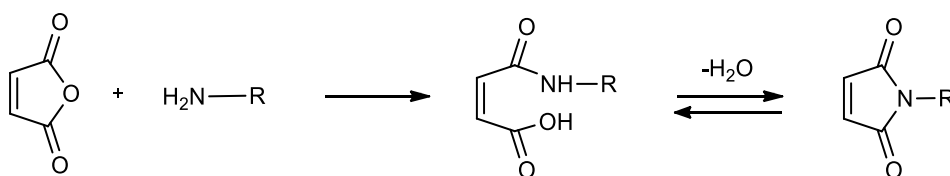
Comme explicité dans l'introduction de ce chapitre, le réactif utilisé pour insérer des fonctions photopolymérisables sur un squelette macromoléculaire possède deux fonctions dont une permet le greffage. Dans le cas des maléimides, il existe de nombreux produits répondant à ce critère, quelques-uns d'entre eux sont représentés en Tableau 2.6 avec leur coût.

Tableau 2.6 : Maléimides fonctionnels permettant un greffage et leur coût moyen (€/g).

Produit commercial	Prix (€/g)	Produit commercial	Prix (€/g)
	210		210
	5600		620
	4800		4
			7

Les fonctions acide carboxylique et alcool ne permettent pas le greffage dans des conditions douces, alors que les fonctions succinimide et isocyanate très réactives peuvent conduire à un greffage à température ambiante avec des degrés de substitution élevés. Le succinimide est d'ailleurs très employé dans la modification d'acides aminés. Cependant, ces deux réactifs sont extrêmement onéreux et ne sont donc pas envisageables dans le cas de l'élaboration d'un matériau qui ne soit pas à haute valeur ajoutée.

La poly(L-lysine) possédant des fonctions amines, il est possible d'imaginer la synthèse de fonctions maléimide directement sur son squelette. La voie de synthèse des maléimides à partir de fonction amine s'effectue classiquement en deux étapes selon le Schéma 2.2.

**Schéma 2.2 : Synthèse de maléimide à partir d'une amine primaire.**

Dans une première étape, l'anhydride maléique réagit sur l'amine pour conduire à l'acide maléamique, puis la cyclisation de l'acide maléamique par déshydratation conduit au maléimide. Si la première étape ne présente aucun inconvénient et peut s'effectuer aisément sur

la poly(L-lysine), l'étape de cyclisation, quant à elle, est plus délicate. La cyclisation peut être réalisée soit :

- dans des solvants anhydres, aprotiques en présence d'acide de Lewis. [19] Cette voie de synthèse n'est pas envisageable ici car la poly(L-lysine) ne peut pas être solubilisée dans de tels solvants.
- en présence d'agent déshydratant tel que l'anhydride acétique ou d'acétate de sodium, [20] ce qui n'est pas idéal pour des polyamides comme la poly(L-lysine). Ces polymères sont connus pour être sensibles aux milieux acides ou basiques provoquant leur dépolymérisation.
- par reflux dans l'acide acétique. Ce protocole a déjà été employé avec succès sur l'alanine mais requiert un reflux à 170 °C. [21] Cette température de travail n'est pas envisageable pour la poly(L-lysine) car elle conduirait à sa dégradation. ($T_{deg} = 150$ °C, voir partie II.2.4). Par ailleurs, le processus de polycondensation pourrait reprendre vers 110-120 °C car les fonctions amine / acide libres de la PLL ne sont pas bloquées.

De plus, la cyclisation résulte de la condensation de la fonction acide carboxylique sur la fonction amide voisine comme le montre la flèche 1 du Schéma 2.3. Or le greffage de la poly(L-lysine) n'étant pas total, des fonctions amine résiduelles persistent. Aussi, ces dernières peuvent réagir avec les fonctions acide carboxylique conduisant à une structure tridimensionnelle (voir flèche 2 et 3 du Schéma 2.3). A ces réactions peuvent s'ajouter des réactions secondaires qui pourraient avoir lieu avec les autres amides du squelette de poly(L-lysine).

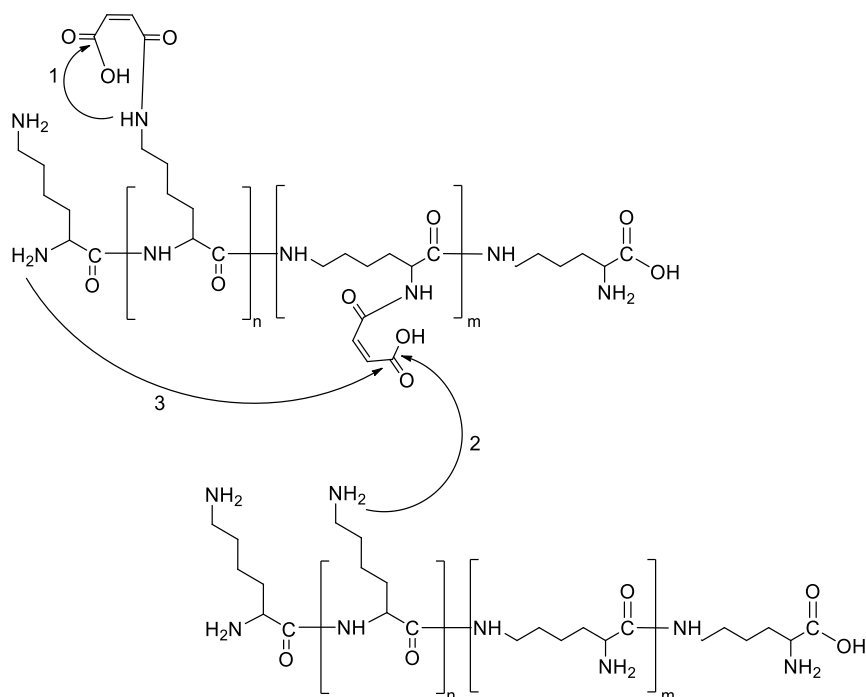


Schéma 2.3 : Réactions potentielles lors de la dernière étape de cyclisation : Flèche 1 = réaction de cyclisation, Flèche 2 = réaction secondaire intermoléculaire, Flèche 3 = réaction secondaire intramoléculaire.

Toutes ces difficultés inhérentes à l'application de la réaction de cyclisation à la poly(L-lysine) nous ont conduit à ne pas envisager le greffage de fonction maléimide même si ces dernières font partie des fonctions les plus réactives en photopolymérisation A/D.

Les fonctions maléate / fumarate

Il n'existe pas de réactifs commerciaux présentant deux groupements fonctionnels dont l'un soit un maléate ou un fumarate et l'autre permettrait le greffage. La synthèse d'un tel composé le monométhylmaléate (MMM) a donc été réalisée selon le Schéma 2.4(a).

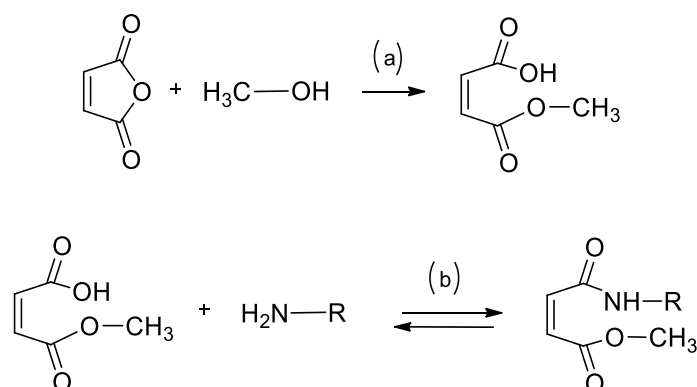


Schéma 2.4 : (a) Synthèse du monométhylmaléate à partir de l'anhydride maléique et (b) greffage du maléate sur un dérivé aminé.

Le greffage du MMM sur la poly(L-lysine) est illustré en Schéma 2.4(b), il requiert des conditions particulières étant donné qu'il s'agit d'un équilibre. Deux protocoles ont ainsi été testés. Dans le premier protocole, la catalyse à l'acide paratoluènesulfonique (APTS) a permis d'activer l'acide carboxylique du MMM. L'équilibre est déplacé dans le sens de formation de la poly(L-lysine) greffée maléate de méthyle par élimination de l'eau formée à l'aide d'un montage Dean Stark. Dans ces conditions, le greffage du MMM sur la PLL est possible malgré un degré de substitution maximum faible (25 %). Néanmoins, l'élimination de l'APTS est difficile, et une quantité résiduelle de ce produit est gênante pour la photopolymérisation car l'APTS absorbe dans l'UV. Le deuxième protocole est une estérification de Steglich, en présence de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et 4-diméthylaminopyridine (DMAP) qui permet également l'activation de l'acide carboxylique du MMM. Mais, cette technique s'est avérée inefficace dans notre cas où aucun greffage n'a pu être observé.

Compte tenu des faibles degrés de substitution obtenus et des difficultés liées notamment à la purification, le greffage de fonctions maléate sur la PLL a été également abandonné.

Les fonctions acide maléamique

Le greffage de fonctions acide maléamique sur des ressources biosourcées et plus particulièrement sur le chitosan a été réalisé, et a déjà fait l'objet d'étude en photopolymérisation. Le chitosan modifié a ensuite été copolymérisé avec des monomères acrylés tels que le NIPAAm (*N*-isopropylacrylamide), [22] et le PEGDA (diacrylate de poly(éthylène glycol)) [23] de manière à préparer des hydrogels pour des applications biomédicales. Une étude a également été effectuée sur du polyaspartamide qui est un polyacide aminé, où les fonctions acide maléamique ont été polymérisées par irradiation gamma. Cette étude visait l'élaboration d'hydrogels sensibles au stimulus pH grâce aux fonctions acide carboxylique provenant des greffons. [24] Le greffage de fonctions acide maléamique s'effectue en une seule étape comme le montre le Schéma 2.5. La réactivité de l'anhydride maléique permet un greffage dans des conditions douces, c'est-à-dire à température ambiante et à pression atmosphérique. De plus, cette technique appliquée à la PLL permettra l'obtention de degrés de substitution élevés et modulables.

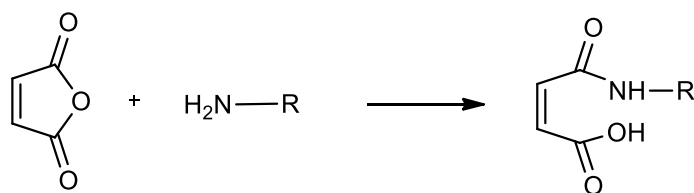


Schéma 2.5 : Greffage de fonctions acide maléamique sur une amine primaire par l'anhydride maléique.

Donc parmi les trois fonctions accepteurs d'électrons envisagées, seul le greffage de fonctions accepteurs de type acide maléamique a été retenu. En effet, le protocole de greffage de cette fonction est celui qui se rapproche le plus des principes de la chimie verte et respecte la nature du squelette de poly(L-lysine) en évitant toute dégradation de ce dernier. De plus, le greffage de ces fonctions étant aisé, il sera également possible de faire varier le degré de substitution.

2.2.2 Greffage de fonctions acide maléamique

Comme la partie introductive de ce paragraphe l'indique, les conditions expérimentales retenues pour le greffage sont l'utilisation (i) d'un solvant peu polluant ou facile à éliminer, ici le méthanol a été choisi; et (ii) des conditions douces c'est-à-dire une réaction conduite à température ambiante et sous pression atmosphérique. Mais, dans ces conditions, deux réactions secondaires peuvent avoir lieu : la formation de MMM et la réaction de Michael. La formation du MMM, provenant de la réaction entre l'anhydride maléique et le méthanol (Schéma 2.4a) peut être évitée en introduisant l'anhydride maléique rapidement et en léger excès au milieu réactionnel. La réaction de Michael, quant à elle concerne l'addition de la fonction amine de la poly(L-lysine) sur la double liaison de l'anhydride maléique (Schéma 2.6). Elle nécessite un temps de réaction long, un pH basique et l'utilisation d'un solvant polaire. [25]

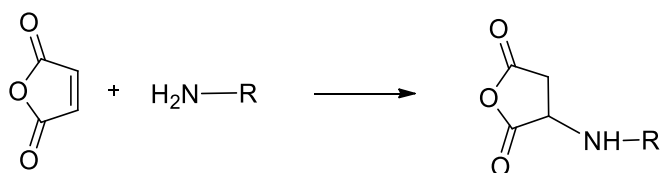


Schéma 2.6 : Addition de type Michael entre l'anhydride maléique et une amine primaire.

Pour finir, la structure de la poly(L-lysine) obtenue par polycondensation étant complexe, les greffages ont d'abord été effectués sur des poly(L-lysine) epsilon et alpha, homopolymères ne présentant qu'un seul type d'unité monomère répétitive. Le greffage des fonctions acide maléamique sera donc tout d'abord décrit sur les composés dits modèles : la PLL $_{\alpha}$ et la PLL $_{\epsilon}$ puis ensuite sur la poly(L-lysine) polycondensée (PLL $_{PC}$). Si l'étude RMN ^1H est effectuée sur

les deux homopolymères, l'étude MALDI-TOF quant à elle n'est effectuée que sur la PLL $_{\alpha}$ car elle a un X_n proche de celui de la PLL polycondensée. (Degré de polymérisation moyen : PLL $_{\alpha}$ = 8 ; PLL $_{\epsilon}$ = 31 ; PLL $_{PC}$ = 5-6)

a. Greffage des poly(L-lysine) epsilon et alpha

La poly(L-lysine) epsilon (PLL $_{\epsilon}$), homopolymère de poly(L-lysine) commerciale possède un X_n avoisinant les 31 unités. Le greffage de fonctions acide maléamique s'effectue selon le Schéma 2.7.

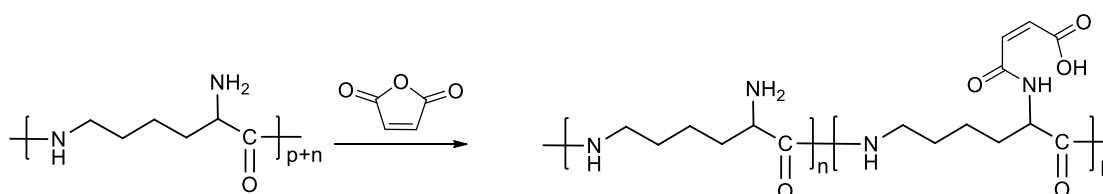


Schéma 2.7 : Greffage de fonctions acide maléamique sur la PLL $_{\epsilon}$.

L'étude RMN ^1H dans le D $_2\text{O}$ (Figure 2.25) permet de mettre en évidence le greffage des fonctions acide maléamique sur la PLL $_{\epsilon}$. Le spectre de la PLL $_{\epsilon}$ initiale à pH = 1 est donné comme référence. En effet, bien que le pH de la PLL ait été ajusté à pH basique avant greffage (pH = 10 pour s'assurer de ne plus avoir de fonctions amine protonées), l'addition d'anhydride maléique a pour conséquence d'abaisser le pH au cours du greffage.

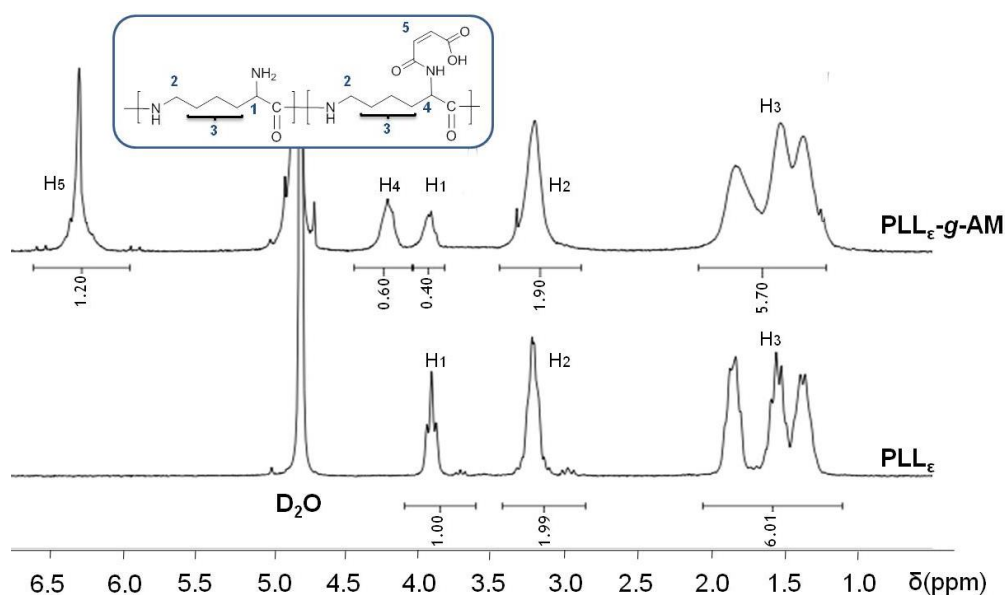


Figure 2.25 : Spectre RMN ^1H 200 MHz de la PLL $_{\epsilon}$ -g-AM et de la PLL $_{\epsilon}$ à pH = 1 (Solvant : D $_2\text{O}$).

Le greffage a été effectué avec succès comme le montre la Figure 2.25. En effet, l'introduction de la fonction acide maléamique sur le squelette de la PLL $_{\epsilon}$ se traduit par l'apparition d'un

nouveau signal à 6,4 ppm caractéristique de la présence d'un nouveau type d'hydrogène de type H_5 de la double liaison. L'apparition d'un nouveau signal H_4 à 4,25 ppm confirme la fonctionnalisation. Le greffage n'est pas total car le spectre RMN 1H laisse apparaître la présence de protons H_1 à 3,9 ppm caractéristiques des unités non greffées. Par ailleurs, la résonance des protons de type H_3 et H_2 n'est pas affectée par le greffage, ces dernières résonnant respectivement entre 1 et 2 ppm et à 3,2 ppm. La RMN 1H permet également de quantifier le degré de substitution (DS) de la PLL $_{\epsilon}$ -g-AM. L'intégration du massif entre 1 et 2 ppm relatif aux protons de type H_3 est pris pour référence, et une intégration de 6 protons lui est assignée. Le massif correspondant aux protons de type H_5 de la double liaison de l'acide maléamique devrait alors intégrer pour 2 protons pour un greffage de 100 %. Or l'intégration du proton H_5 n'est que de 1,20 ce qui correspond à un DS de 60 %.

Le même travail a été effectué sur la poly(L-lysine) alpha (PLL $_{\alpha}$). La réaction entre la PLL $_{\alpha}$ et l'anhydride maléique est représentée sur le Schéma 2.8.

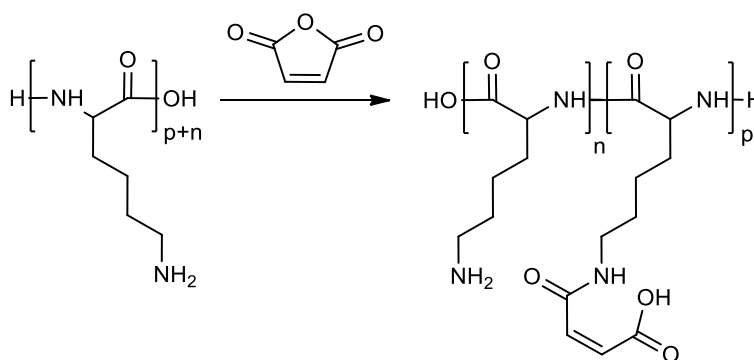


Schéma 2.8 : Greffage de fonctions acide maléamique sur la PLL $_{\alpha}$.

La mise en évidence du greffage a été effectuée par analyses RMN ^1H et MALDI-TOF.

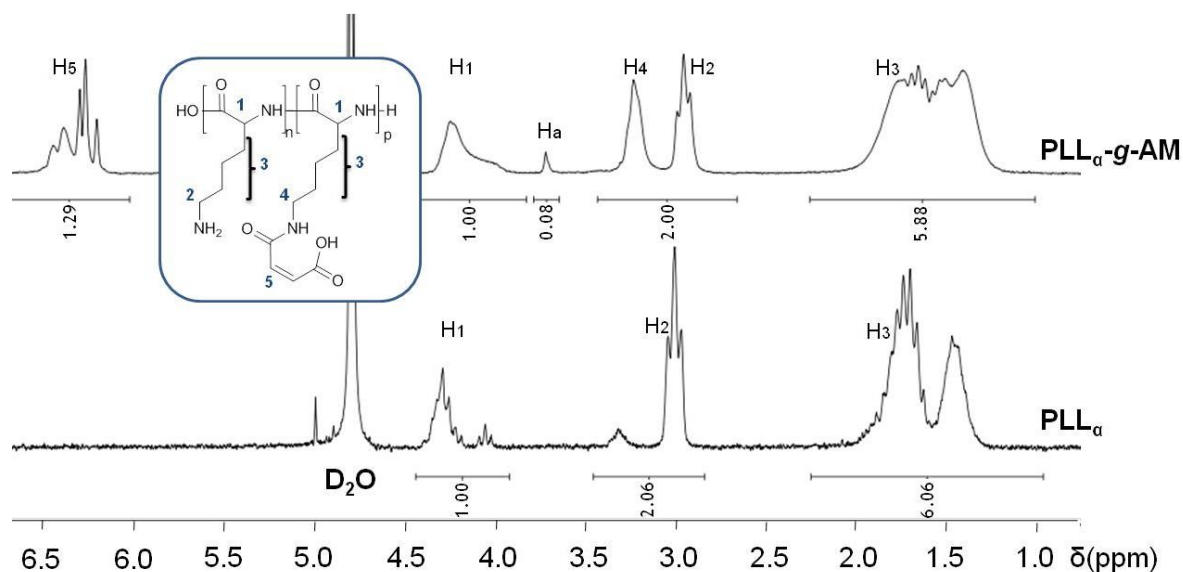


Figure 2.26 : Spectre RMN ^1H 200 MHz de la PLL $_{\alpha}$ -g-AM et de la PLL $_{\alpha}$ à pH = 1 (Solvant : D $_2$ O).

En RMN, comme précédemment, la fonctionnalisation de la PLL $_{\alpha}$ ne provoque pas de modification de résonance pour les protons de type H $_3$. Le greffage est validé par l'apparition de deux nouveaux signaux : un massif centré sur 6,5 ppm caractéristique des protons de la double liaison H $_5$ et un signal à 3,25 ppm dû aux protons de type H $_4$. Aucune modification cette fois-ci du proton H $_1$ n'est observée, la fonctionnalisation étant réalisée sur la fonction amine en position ϵ . De manière analogue au greffage sur la PLL $_{\epsilon}$, la fonctionnalisation n'est pas totale et les protons de type H $_2$ en α de la fonction amine non greffée sont observables à 3,2 ppm. Le massif correspondant aux protons de type H $_5$ de la double liaison de l'acide maléamique devrait intégrer pour 2 protons pour un greffage de 100 %. Or l'intégration des protons de type H $_5$ n'est que de 1,29 ce qui correspond à un DS de 65 %.

Le spectre RMN ^1H de la PLL $_{\alpha}$ -g-AM laisse apparaître la présence d'un autre signal centré sur 3,7 ppm. Malgré l'abaissement de pH consécutif à l'ajout d'anhydride maléique, la réaction de Michael n'a pu être évitée. Cette réaction se traduit par le greffage d'anhydride succinique sur la PLL (Figure 2.27). En effet, l'apparition d'un signal à 3,7 ppm (Figure 2.26) correspond aux protons succiniques de type H $_a$. Cependant, cette réaction est minoritaire par rapport au greffage (intégration de 0,08 soit un greffage selon l'addition de Michael de 8 %). Dans la littérature, Xu *et al.* ont utilisé la réaction de Michael pour greffer sur une PLL $_{\alpha}$ des chaînes poly-L-lactide ou poly- ϵ -caprolactone possédant une fonction maléimide en extrémités. La fonction maléimide est l'accepteur de Michael qui réagit sur la fonction amine de la PLL. La réaction est effectuée

dans du DMSO en présence de triéthylamine pour ajuster le pH, pendant 48 h et à température ambiante. Les auteurs ont identifié par RMN ^1H dans le DMSO- d_6 la présence de la fonction succinique résultant de la réaction de Michael entre le maléimide et l'amine par la présence d'un signal de type H_a résonnant entre 4,1 et 4,4 ppm. [26]

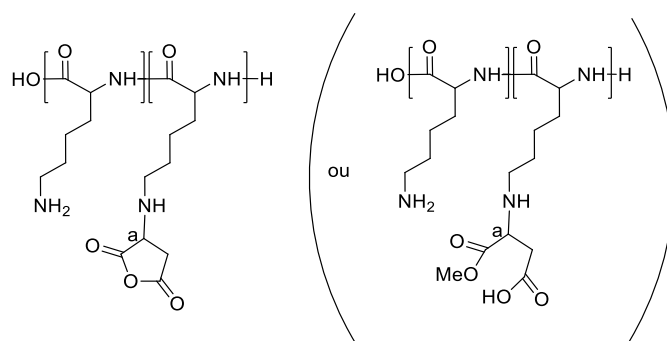


Figure 2.27 : Produit obtenu par addition de Michael de l'anhydride maléique sur la PLL $_\alpha$.

L'étude MALDI-TOF modèle a été réalisée sur la PLL $_\alpha$ -g-AM car elle possède un degré de polymérisation faible ($X_n = 8$) et donc une masse moléculaire proche de la poly(L-lysine) polycondensée ($X_n = 5-6$), ce qui n'est pas le cas de la PLL $_\epsilon$ ($X_n = 31$). Le spectre obtenu est donné en Figure 2.28. Pour rappel, l'analyse MALDI-TOF de la poly(L-lysine) alpha a été donnée dans la première partie de ce chapitre (Figure 2.19). Le X_n moyen de la PLL $_\alpha$ ainsi obtenu est de 8 et la PLL $_\alpha$ est de forme linéaire (L) : HO-[PLL] $_n$ -H.

Le greffage de la poly(L-lysine) n'étant pas total, l'échantillon de PLL $_\alpha$ -g-AM contient n unités lysines et p unités lysines greffées comme le montre la Figure 2.28. Chaque pic « i » sera donc indexé par ses valeurs de n et de p , ainsi, un pic m/z sera désigné par ses coordonnées (n,p).

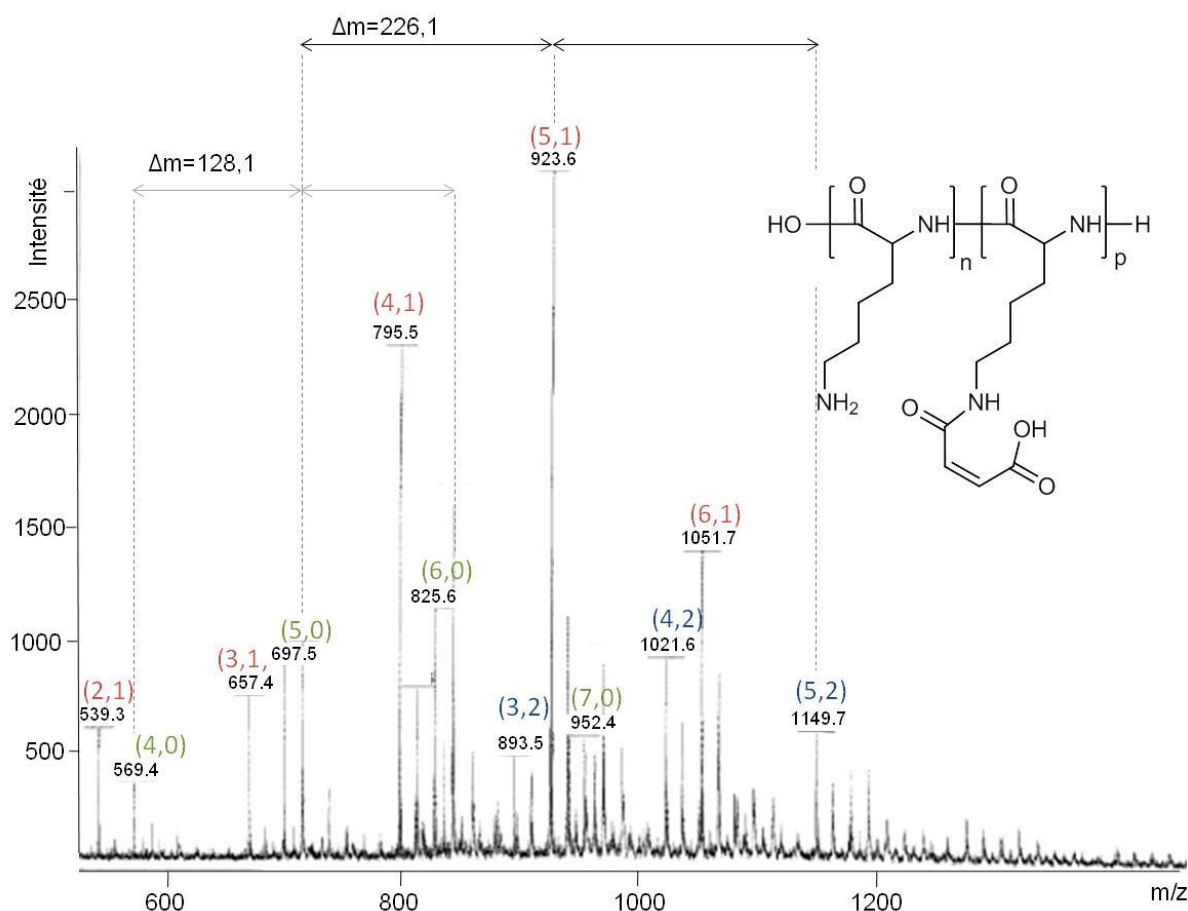


Figure 2.28 : Spectre MALDI-TOF de la PLL-g-AM, les pics m/z sont pointés par leur coordonnées : (n, p) avec n nombre d'unité lysine et p nombre d'unité lysine greffée. (Δm donné en g/mol).

L'analyse MALDI-TOF permet de mettre en évidence les deux types d'unités répétitives (Figure 2.28). L'une présente des différences de masse moléculaire entre deux pics m/z de 128,1 g/mol correspondant à une unité lysine (par exemple entre le pic m/z de coordonnées (2,1) et le pic m/z de coordonnées (3,1) puis (4,1) ou encore entre le pic m/z de coordonnées (4,0) et le pic m/z de coordonnées (5,0) puis (6,0)). L'autre présente des différences de masse moléculaire entre deux pics m/z de 226,1 g/mol correspondant à une unité lysine greffée acide maléamique (par exemple entre le pic m/z de coordonnées (4,0) et le pic m/z de coordonnées (4,1) puis (4,2) ou encore entre le pic m/z de coordonnées (5,0) et le pic m/z de coordonnées (5,1) puis (5,2)).

Afin de déterminer les valeurs n et p de chacun des pics m/z , la masse moléculaire théorique de chaque pic m/z , notée $Mn_{théo,i}$, doit être préalablement déterminée. L'expression de la masse moléculaire théorique du pic « i » s'écrit : $Mn_{théo,i} = (128,1 \times n) + (226,1 \times p) + 18 + 39$ avec n unités lysine de masse moléculaire 128,1 g/mol et p unités lysine greffée de masse moléculaire

226,1 g/mol. De plus, l'ajout d'une masse moléculaire de 18 g/mol correspond aux extrémités de chaînes du produit (OH d'un côté et H de l'autre, la PLL_α ne possédant que des formes linéaires). Enfin, l'échantillon ayant été dopé au potassium, des masses moléculaires de l'ion [M+K⁺] sont observées, ce qui correspond à l'ajout d'une masse moléculaire de 39 g/mol. Compte tenu du fait que la PLL_α présente un $\overline{Xn}$ moyen de 8, les masses moléculaires théoriques sont calculées pour un nombre d'unité total de 1 à 10 avec un nombre d'unités greffées variant de 0 à 100 %. Les attributions n , p de chaque pic m/z sont effectuées par comparaison de leur masse Mn_i aux $Mn_{théo}$, les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.7.

Dans un second temps, l'analyse MALDI-TOF a été utilisée de manière à évaluer le degré de substitution moyen de la PLL_α-g-AM. En effet, le degré de substitution d'un pic i se calcule comme suit $DS_i = \frac{p \times 100}{p + n}$. Les résultats pour chaque pic i sont également rassemblés dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Masses moléculaires théoriques calculées et degrés de substitution des oligomères fonctionnalisés en fonction de l'attribution des coordonnées n , p pour chaque pic m/z .

n	p	Forme de l'ion	Mn_i (g.mol ⁻¹)	$Mn_{théo\ i}$ (g.mol ⁻¹)	DS _i (%)
2	1		539,3	539	33
4	0		569,4	569	0
3	1		667,4	667	25
5	0		697,5	698	0
4	1		795,5	796	20
6	0	M+K ⁺	825,6	826	0
5	1		923,6	924	17
7	0		952,4	954	0
6	1		1051,7	1052	14
3	2		893,5	894	40
4	2		1021,6	1022	33
5	2		1149,7	1150	29

n = nombre d'unités lysine et p = nombre d'unités greffées

Le degré de substitution de chaque pic m/z étant connu, il est possible de déterminer le degré de substitution moyen de tout l'échantillon puisque chaque pic m/z possède une intensité I_i , qui correspond directement à son nombre de mole n_i dans l'échantillon.

$$n_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i}$$

Avec I_i = intensité du pic i ; et n_i = proportion du pic i (donc $\sum_i n_i = 1$).

Le degré de substitution DS_i peut alors être ramené au nombre de mole n_i de chaque pic m/z , et le degré de substitution moyen de l'échantillon est alors :

$$DS_{moy} = \sum_i DS_i \times n_i$$

Les valeurs du calcul du DS moyen de la PLL $_{\alpha}$ -g-AM sont rassemblées dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 : DS moyen de la PLL $_{\alpha}$ -g-AM.

$i (n,p)$	DS_i (%)	I_i	n_i	$DS_i \times n_i$
2,1	33	503,99	0,05	1,65
4,0	0	310,89	0,03	0
3,1	25	593,23	0,06	1,47
5,0	0	679,81	0,07	0
4,1	20	1797,60	0,18	3,57
6,0	0	688,60	0,07	0
5,1	17	2445,94	0,24	4,13
7,0	0	452,39	0,04	0
6,1	14	1053,80	0,10	1,47
3,2	40	393,89	0,04	1,57
4,2	33	711,41	0,07	2,33
5,2	29	432,07	0,04	1,25
Σ		10064	1	17,4

Le degré de substitution moyen obtenu en MALDI-TOF est de 17,4 %, il est beaucoup plus faible que celui obtenu par RMN qui est de 65 %. La technique d'analyse MALDI-TOF n'est apparemment pas adaptée à la détermination du degré de substitution de la PLL $_{\alpha}$ -g-AM. Il est probable que l'intensité des pics ne reflète pas le pourcentage de présence de chaque espèce, et que dans les conditions d'analyse choisies, les structures greffées ou non greffées n'ont pas la même réponse ionique étant donné leur différence structurale importante.

Deux homopolymères de poly(L-lysine), la PLL $_{\epsilon}$ et la PLL $_{\alpha}$, ont été testées comme modèles pour la réaction de greffage. L'étude RMN des greffages sur les PLL modèles epsilon et alpha

montre que le greffage de fonctions acide maléamique peut s'effectuer aussi bien sur les unités monomères alpha qu'epsilon. De plus, il est possible de déterminer le degré de substitution qui approxime 60 % quel que soit l'homopolymère. L'étude MALDI-TOF a permis la mise en évidence du greffage grâce à l'apparition d'unité monomère de type L-lysine greffée de masse moléculaire égale à 226,1 g/mol.

b. Greffage de fonctions acide maléamique sur la poly(L-lysine) polycondensée

Le greffage de fonctions acide maléamique ayant été réalisé avec succès sur la PLL_ε et la PLL_α, le greffage de ces mêmes fonctions a été effectué sur la PLL obtenue par polycondensation d'un *Xn* moyen de 5-6 unités. La mise en évidence du greffage sera réalisée grâce à trois techniques d'analyse : l'infrarouge, la RMN ¹H et le MALDI-TOF. L'évaluation du degré de substitution ainsi que sa variation en fonction des conditions opératoires est présentée ci-après.

L'analyse infrarouge de la PLL et de la PLL_{PC}-g-AM permet de mettre en évidence que le greffage a été réalisé avec succès comme le montre la Figure 2.29 comparant les spectres infrarouge des deux molécules.

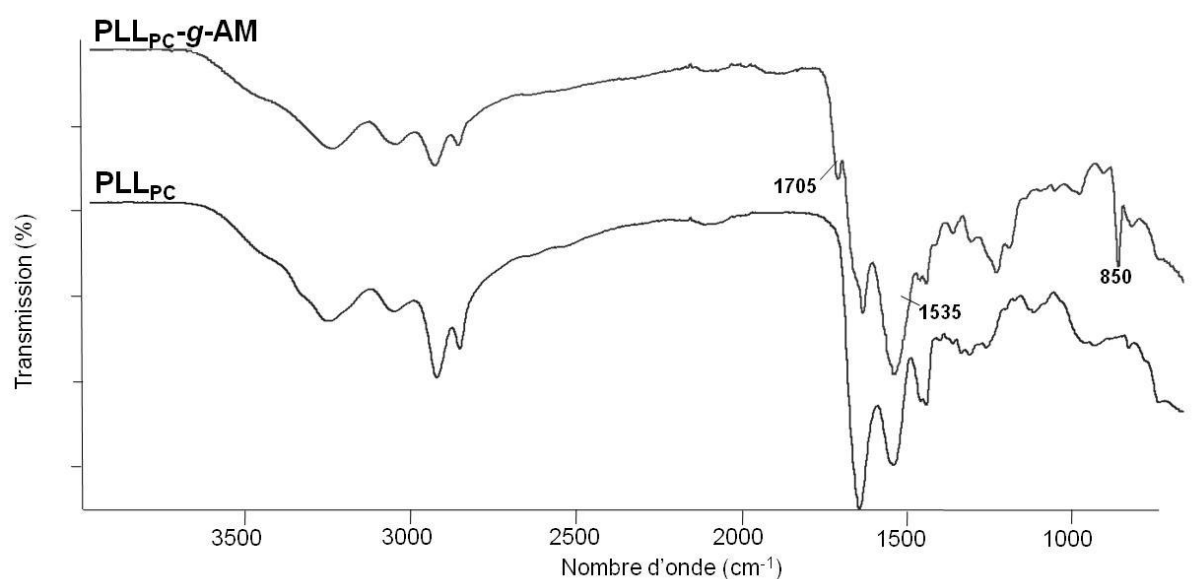


Figure 2.29 : Spectres FTIR de la PLL_{PC} et PLL_{PC}-g-AM.

En effet, le spectre FTIR de la PLL_{PC}-g-AM montre l'apparition de trois nouvelles bandes caractéristiques de la fonction acide maléamique : la bande de déformation à 850 cm⁻¹ attribuée à la double liaison, la bande d'élargissement à 1705 cm⁻¹ attribuée à l'acide carboxylique, et la bande d'élargissement à 1535 cm⁻¹ attribuée à l'amide (traduit ici par un élargissement de la bande). Les spectres FTIR des poly(L-lysine)s modèles greffées PLL_α-g-AM et PLL_ε-g-AM ont

également été enregistrés, les nombres d'onde des bandes caractéristiques obtenues sont rassemblées dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Bandes caractéristiques des fonctions acide maléamique sur différentes poly(L-lysine)s greffées observées en FTIR.

Attribution de la bande	PLL α -g-AM (cm $^{-1}$)	PLL ϵ -g-AM (cm $^{-1}$)	PLL $_{PC}$ -g-AM (cm $^{-1}$)
$\nu_{CH=CH}$ déformation double liaison	852	853	850
ν_{COOH} élongation acide carboxylique	Non visible	1708	1705
ν_{NH-CO} élongation amide	1532	1535	1535

Le greffage de fonctions acide maléamique fait apparaitre les mêmes bandes caractéristiques sur les spectres FTIR quel que soit le type de PLL employée. Ces résultats sont cohérents avec les résultats donnés dans la littérature sur des fonctions similaires : la bande de déformation de l'acide maléamique greffé sur du chitosan a été identifiée à 809 cm $^{-1}$. [23]

L'analyse RMN 1H de la PLL $_{PC}$ -g-AM (Figure 2.30) permet également de conforter le résultat précédent.

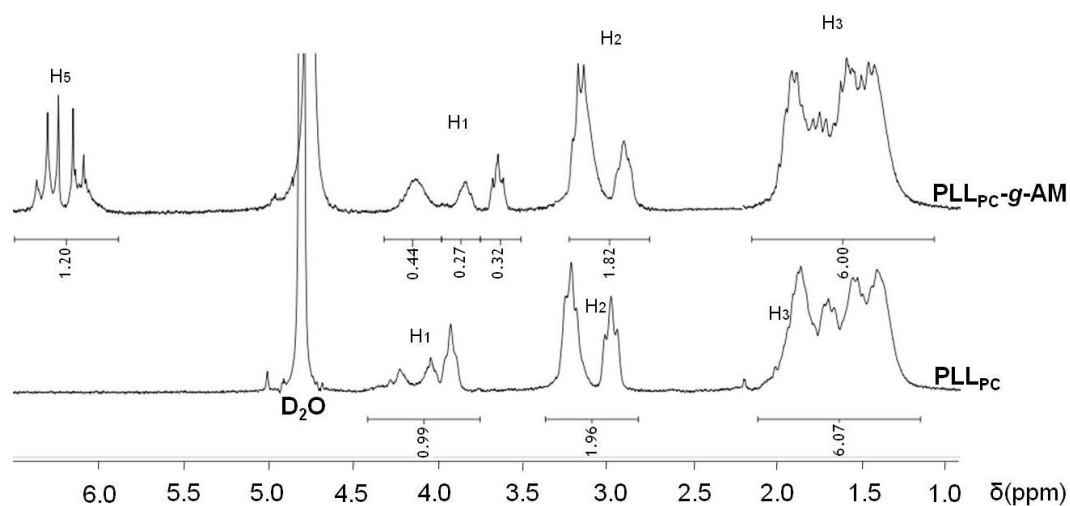


Figure 2.30 : Spectres RMN 1H 200 MHz de la PLL $_{PC}$ -g-AM et de la PLL $_{PC}$ à pH acide (pH = 1) (Solvant : D $_2$ O).

L'étude sur les PLL modèles, alpha et epsilon, montre que le greffage doit laisser apparaitre théoriquement sur le spectre RMN 1H deux nouveaux signaux : un est dû au proton du groupement méthylène H $_{\epsilon}$ de l'unité L $_{\epsilon}$ greffée (signal de type H $_4$ à 3,25 ppm sur la PLL $_{\epsilon}$ -g-AM) et l'autre dû au proton méthine H $_{\alpha}$ de l'unité L $_{\alpha}$ greffée (signal de type H $_4$ à 4,25 ppm sur la PLL $_{\alpha}$ -g-AM). Malheureusement, étant donné la complexité du spectre RMN de la PLL $_{PC}$

entre 2,5 et 4,25 ppm, comme le montre la Figure 2.30, ces deux nouveaux signaux ne peuvent pas être clairement observés dans le spectre de la PLL_{PC}-g-AM. Toutefois, le greffage a bien été réalisé avec succès car un massif à 6,2 ppm lié aux protons de la double liaison de type H₅ apparaît nettement. Le degré de substitution évalué comme précédemment est de 60 %. Par ailleurs, comme précédemment dans le cas du greffage de la PLL_α et PLL_ε la résonance des protons de type H₃ entre 1 et 2 ppm n'est pas affectée par le greffage.

De manière analogue à l'analyse MALDI-TOF de la PLL_α, l'analyse de la PLL_{PC}-g-AM (Figure 2.31) permet de mettre en évidence l'existence de deux types d'unités monomères.

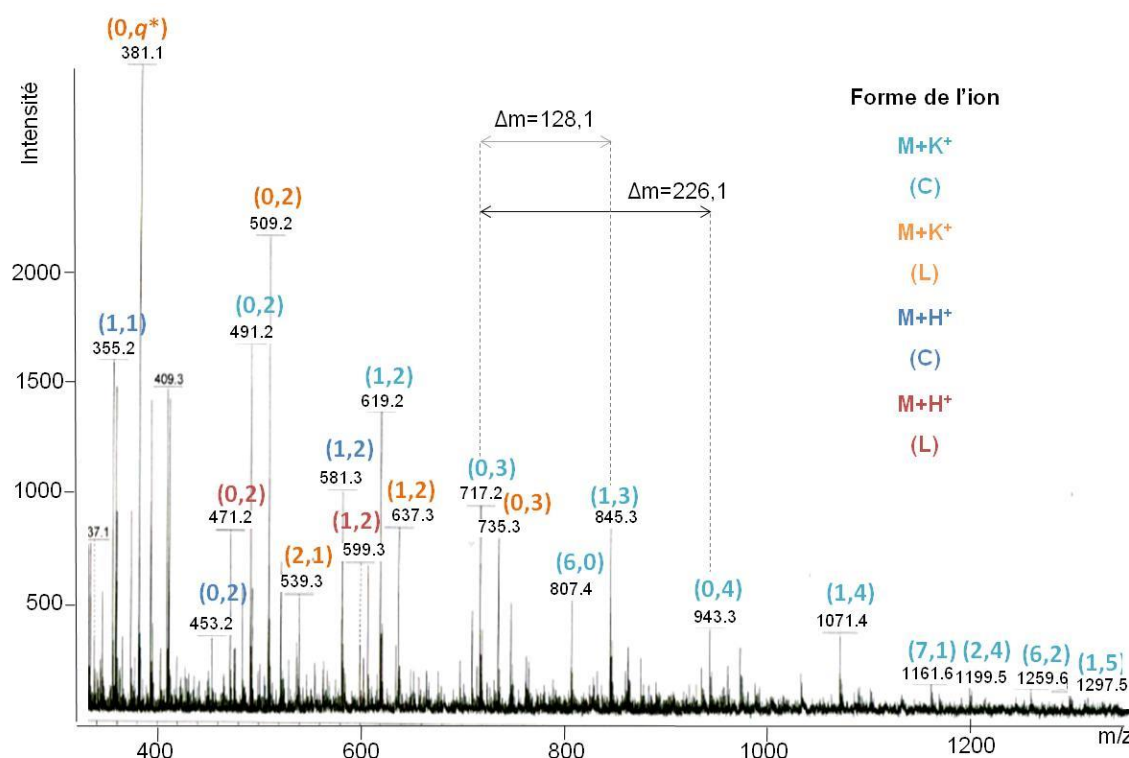


Figure 2.31 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une PLL_{PC}-g-AM, pics m/z de coordonnées (n, p) , avec n nombre d'unité lysine et p nombre d'unité lysine greffée ; le code couleur se reporte à la forme de l'ion (bleu : macrocycle (C), rouge et orange : forme linéaire (L)) (Δm donné en g/mol).

En effet, une différence de 128,1 g/mol entre les pics m/z correspond à une unité lysine (par exemple entre le pic m/z de coordonnées (0,2) et le pic m/z de coordonnées (1,2)). Une différence de 226,1 g/mol correspond quant à elle à une unité lysine greffée (par exemple entre le pic m/z de coordonnées (0,2) et le pic m/z de coordonnées (0,3)). Comme précédemment, la masse moléculaire théorique $Mn_{théo}$ a été calculée pour attribuer les coordonnées (n, p) , et les DSi ont été évalués, les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.10.

Tableau 2.10 : Masses moléculaires théoriques calculées et degrés de substitution en fonction de l'attribution des valeurs n, p pour chaque pic m/z .

n	p	Forme de l'ion	Mn_i (g.mol ⁻¹)	$Mn_{théo\ i}$ (g.mol ⁻¹)	DSi (%)	$Mn_{théo\ i}$
0	2		491,1	491,2	100	
1	2		619,2	619,3	67	
0	3		717,2	717,3	100	
1	3		845,3	845,4	75	
0	4		943,3	943,4	100	
1	4	M+K⁺	1071,4	1071,5	80	(128,1× n) + (226,1× p) + 39
6	0	(C)	807,5	807,6	0	
2	4		1199,5	1199,6	67	
1	5		1297,5	1297,6	83	
7	1		1161,7	1161,8	13	
6	2		1259,7	1259,8	25	
0	*		381,1	381,1	100	
0	2	M+K⁺	509,1	509,2	100	(128,1× n) + (226,1× p) + 18 + 39
2	1	(L)	539,2	539,3	33	
1	2		637,2	637,3	67	
0	3		735,2	735,3	100	
1	1	M+H⁺	355,2	355,2	50	(128,1× n) + (226,1× p) + 1
0	2	(C)	453,2	453,2	100	
1	2		581,3	581,3	67	
0	2	M+H⁺	471,2	471,2	100	(128,1× n) + (226,1× p) + 18 + 1
1	2	(L)	599,3	599,3	67	

n = nombre d'unités lysine et p = nombre d'unités greffées

Il existe deux différents types d'adduits : l'ion $[M+K^+]$ correspondant à un ajout de 39 g/mol et l'ion $[M+H^+]$ correspondant à un ajout de 1 g/mol. Comme la PLL obtenue par polycondensation utilisée pour le greffage présente plusieurs formes appelées (C) et (L) respectivement pour Macrocycle et Linéaire (voir partie 1.2.2 de ce chapitre) plusieurs formes de PLL_{PC}-g-AM existent également : les formes dites (L) et (C). Le calcul de la masse moléculaire théorique prend en compte les extrémités de chaîne pour la forme (L) (HO-[PLL_{PC}-g-AM]-H) et doit faire apparaître un ajout de 18 g/mol, alors que pour la forme (C) (– [PLL_{PC}-g-AM] –), qui ne possède pas d'extrémités de chaîne, aucun ajout n'est nécessaire.

Le pic m/z à 381,1 g/mol indexé d'une étoile (*) dans la Figure 2.31 et dans le Tableau 2.10, et dont les coordonnées sont $(0,q)$ est un cas particulier. Sa masse moléculaire théorique est $Mn_{théo} = (128,1 \times n) + (226,1 \times p) + 98 + 18 + 39$, avec $(n,p) = (0,1)$. Les formes linéaires (L) possèdent des unités monomères L_T , c'est-à-dire des unités terminales dans lesquelles une des deux unités terminales possède deux amines comme le montre la Figure 2.32, et peut donc être greffée deux fois. L'ajout de 98 g/mol (masse moléculaire de la fonction acide maléamique) vient donc du fait que l'unité L-lysine terminale a été greffée deux fois. Evidemment cet ajout de 98 g/mol n'est nécessaire que lorsque le DS est de 100 %. ($n = 0$)

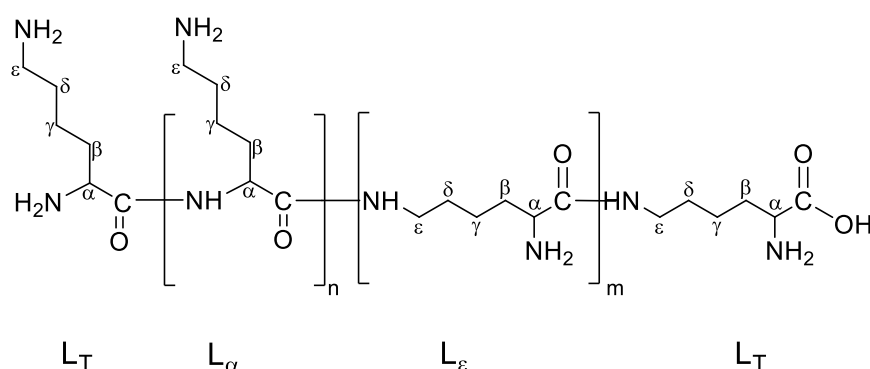


Figure 2.32 : Structure de la PLL_{PC} de forme linéaire (L).

Les différents types d'unités ayant été identifiés, le degré de substitution moyen DS_{moy} a été calculé pour l'échantillon et s'élève à 76,5 %. Ce résultat est cohérent avec le résultat obtenu par RMN 1H qui est de 60 %.

Le greffage de la PLL_{PC} par l'anhydride maléique en conditions stœchiométriques à température ambiante et pression atmosphérique a été obtenu avec un DS de 60 % après 48 h. Le degré de substitution peut être adapté en faisant varier le temps de réaction ou le rapport n_{AM} / n_{PLL} . Ainsi, plusieurs PLL_{PC}-g-AM ont été synthétisés avec différents degrés de substitution afin d'obtenir des matériaux dotés de propriétés différentes. Pour ce faire, la réaction de greffage est dupliquée en modifiant les conditions expérimentales.

La Figure 2.33A montre l'évolution des degrés de substitution en fonction du temps de réaction (23, 48, et 72 h) avec un rapport moléculaire $n_{AM} / n_{PLL} = 1$. L'évolution du degré de substitution en fonction du rapport n_{AM} / n_{PLL} (0,5 ; 1 ; 5 et 6) pour un temps de réaction de 48 h est quant à elle reportée en Figure 2.33B.

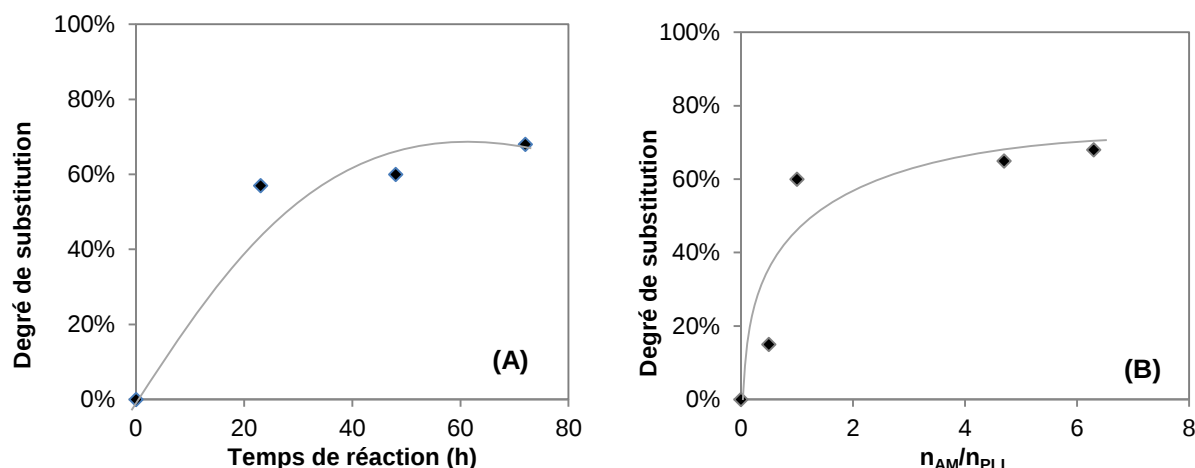


Figure 2.33 : Degrés de substitution en acide maléamique pour les PLL_{PC} (A) en fonction du temps de greffage ou (B) en fonction du rapport moléculaire n_{AM} / n_{PLL} .

Une gamme de poly(L-lysine)s greffées par des fonctions acide maléamique avec des degrés de substitution compris entre 15 et 70 % a ainsi été obtenue. Le degré de substitution atteint déjà les 60 % dans les 20 premières heures de réaction comme le montre la Figure 2.33A. Dans les 50 h suivantes, il évolue beaucoup plus lentement puisque sa valeur ne croît que de 20 %. L'augmentation du rapport moléculaire n_{AM} / n_{PLL} permet d'accroître le DS comme le montre la Figure 2.33B sans pouvoir excéder 70 % après 48 h. Cette réaction de greffage présente donc un degré de substitution maximal après lequel la réaction n'évolue plus en raison de la protonation des amines due à l'abaissement de pH au cours de la réaction. De plus, pour un degré de substitution important, l'encombrement stérique devient trop important et la PLL_{PC}-g-AM n'est plus soluble dans le méthanol, elle précipite au cours de la réaction.

Ces expériences montrent qu'une variation du degré de substitution est possible en modifiant les conditions expérimentales même si le degré de substitution n'est évidemment pas facile à contrôler sur de telles structures.

c. Conclusion de la partie greffage de la poly(L-lysine) par l'anhydride maléique

La synthèse de macromonomères photopolymérisables est possible selon un procédé respectueux de l'environnement. La mise en évidence du greffage a été effectuée à l'aide de plusieurs techniques d'analyses et sur plusieurs types de squelette de poly(L-lysine). Le degré de substitution peut être modulé selon les conditions opératoires utilisées, le degré de substitution maximal s'élève à 70 %.

2.3 Greffage de fonctions donneurs

2.3.1 Choix du donneur

Les éthers vinyliques et allyliques sont les fonctions donneurs d'électrons les plus employées en photopolymérisation A/D. Comme le montre le Schéma 2.9, les fonctions éther d'allyle ou de vinyle s'obtiennent par éthérification de Williamson d'halogénures d'allyle ou de vinyle sur un alcool. [27] Cette synthèse nécessite l'utilisation d'une base forte pour déprotoner l'alcool.

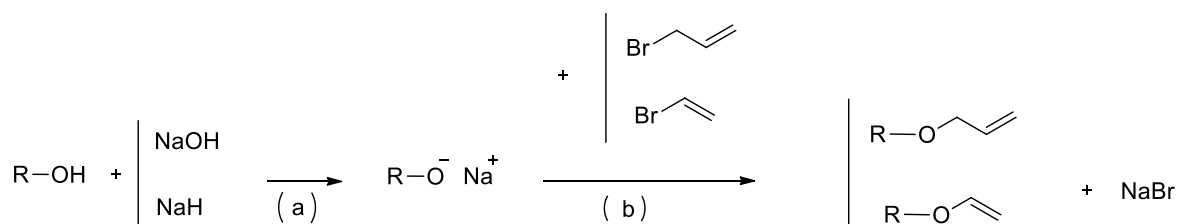


Schéma 2.9 : Éthérification de Williamson pour la synthèse d'éther d'allyle à partir d'alcool : (a) déprotonation de l'alcool, (b) alkylation de Williamson.

L'incorporation de fonctions éther d'allyle et de vinyle sur un composé nécessite donc la présence de fonctions hydroxyle. Or, la PLL étant totalement dépourvue de ces fonctions, sa fonctionnalisation par des fonctions donneurs d'électrons devra se faire par l'intermédiaire de ses groupements amine. Les fonctions allyle ou vinyle amine semblent être dans ce contexte un choix de fonction plus adapté. Les fonctions allyle ou vinyle amine n'ont jamais été étudiées comme fonctions donneur d'électron dans le cadre de copolymérisations radicalaires accepteurs / donneurs. Dans la littérature, la fonctionnalisation de la PLL_α par une fonction allyle amide a été effectuée par Cai *et al.* [28] Ces derniers ont polymérisé par ROP le Z-L-Lys-N-carboxyanhydride en présence d'un amorceur allyle amine comme le montre le Schéma 2.10.

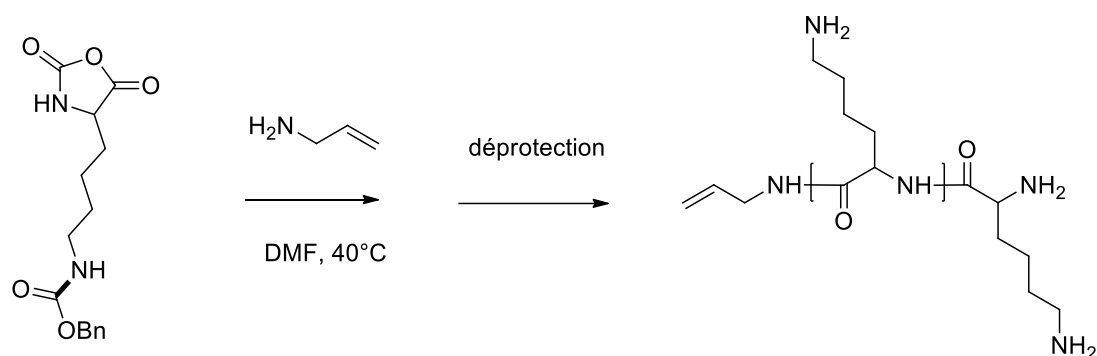


Schéma 2.10 : Synthèse de poly(L-lysine) alpha avec un bout de chaîne allyle amine par ouverture de cycle. [28]

L'insertion d'une fonction allyle amide lors de la ROP est une technique permettant d'éviter une deuxième étape de greffage. Bien entendu, cette possibilité n'est pas envisageable dans notre cas, étant donné que la PLL est déjà synthétisée.

Comme aucune étude n'est référencée sur la copolymérisation de type A/D avec pour fonctions donneurs les fonctions allyle ou vinyle amine, l'utilisation d'éther d'allyle ou de vinyle a été préférée. La stratégie, comme dans le cas des fonctions accepteurs, est donc d'utiliser un greffon porteur de deux fonctions dont l'une sera la fonction photopolymérisable et l'autre permettra le greffage. Les produits commerciaux envisageables pour cette stratégie ont été répertoriés en Figure 2.34.

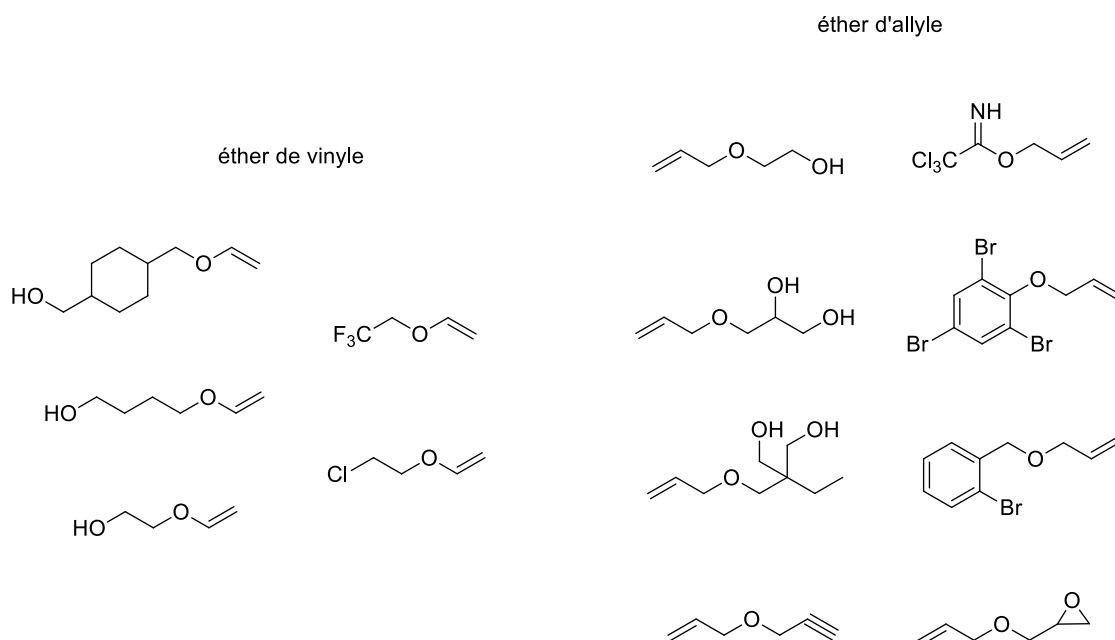


Figure 2.34 : Ethers de vinyle et d'allyle commerciaux.

La plupart des éthers commerciaux difonctionnels portant des fonctions éther d'allyle ou de vinyle possèdent très fréquemment soit des fonctions alcool soit des fonctions halogénure comme seconde fonction. Le réactif commercial retenu dans cette étude est le glycidyléther d'allyle, car il est porteur d'une fonction époxy, fonction extrêmement réactive vis-à-vis des fonctions amine.

2.3.2 Greffage de fonctions éther d'allyle

Le greffage s'effectue dans le méthanol à température ambiante et sous pression atmosphérique pendant 48 h comme pour le greffage de fonctions acide maléamique. De manière analogue au greffage des fonctions accepteurs, l'étape d'ajustement du pH est aussi nécessaire pour ne pas avoir de fonction amine protonée. Cependant, contrairement à l'ajout d'anhydride maléique, le pH du milieu réactionnel ne sera pas influencé par l'ajout du glycidyléther d'allyle et restera basique tout au long du greffage. Par ailleurs, les réactions secondaires de Michael ne sont pas attendues dans ce cas là. En effet, la fonction éther d'allyle est un mauvais accepteur de Michael, cette réaction n'est donc pas favorisée malgré les conditions opératoires adéquates (pH basique, solvant polaire, temps de réaction long). [25] Comme pour le greffage des fonctions accepteurs, le greffage a été effectué en premier lieu sur les poly(L-lysine)s modèles : PLL_ε et PLL_α, puis sur les échantillons de PLL_{PC}.

a. Greffage de la poly(L-lysine) epsilon et alpha

Le greffage de fonctions éther d'allyle sur l'homopolymère de PLL_ε a été effectué selon le Schéma 2.11.

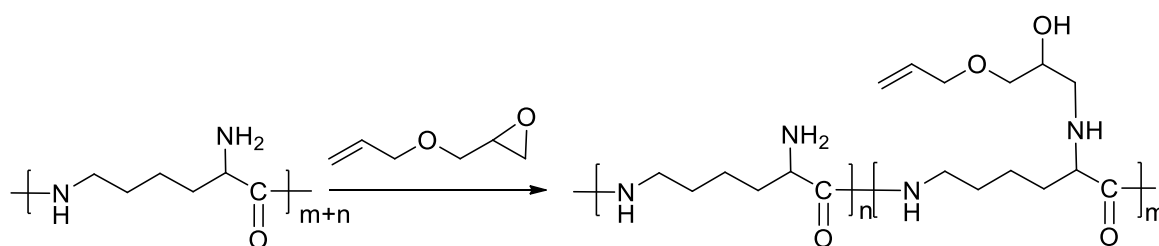


Schéma 2.11 : Greffage de fonctions éther d'allyle sur la PLL_ε.

La spectroscopie RMN ¹H, comme le montre la Figure 2.35, permet de mettre en évidence le greffage de fonctions éther d'allyle sur la PLL_ε-g-AE.

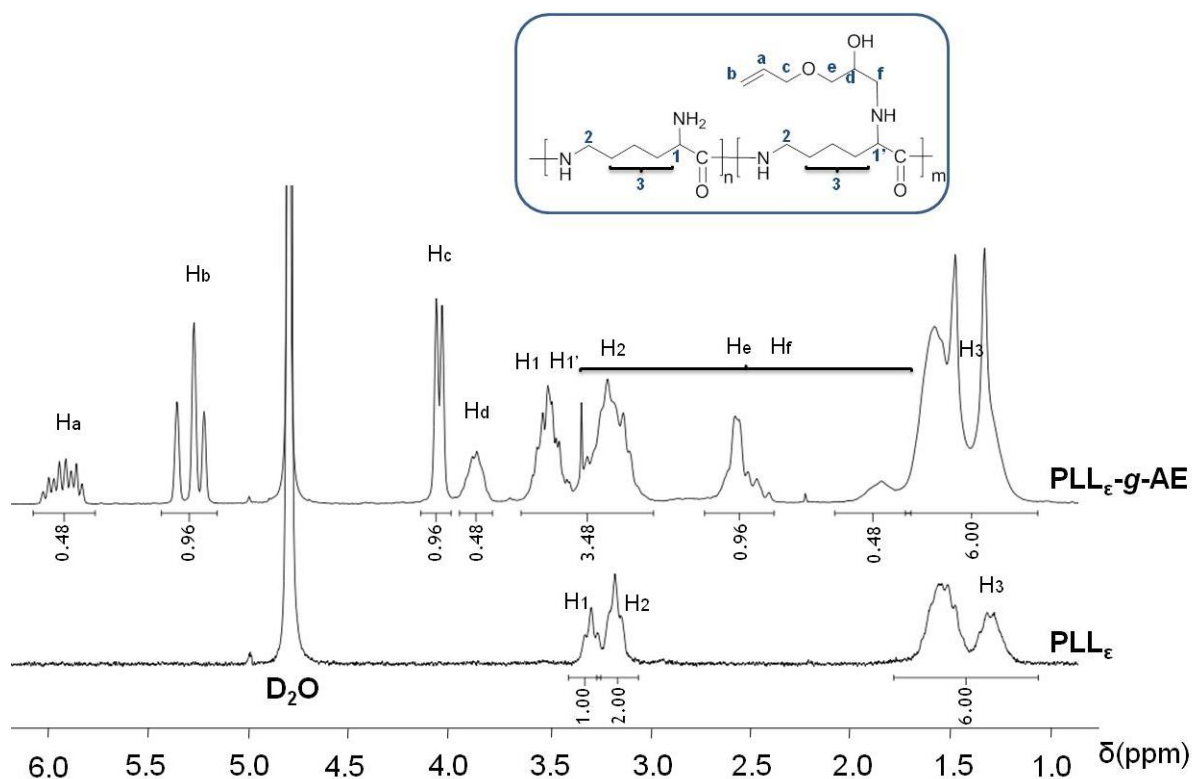


Figure 2.35 : Spectre RMN¹H 200 MHz de la PLL_ε-g-AE et de la PLL_ε avant greffage à pH basique (pH = 10) (Solvant D₂O).

Comme le montre la Figure 2.35, le greffage a été effectué avec succès. En effet, le spectre RMN ¹H de la PLL_ε-g-AE laisse apparaître les signaux des protons allyliques H_a et H_b qui résonnent respectivement à 5,3 et 6 ppm (le spectre RMN ¹H du glycidyléther d'allyle est donné dans le chapitre 4). Les signaux des protons H_c et H_d appartenant également au segment introduit sont aisément discernés et résonnent respectivement à 4,1 et 3,9 ppm. Par ailleurs, la résonance des protons de type H₃ et H₂ n'est pas affectée par le greffage, ces protons résonnant respectivement entre 1 et 2 ppm et à 3,2 ppm. Etant donné la complexité du spectre obtenu, plusieurs signaux ne sont pas identifiés avec exactitude, ainsi il n'a pas été possible de discerner le proton H₁ du H₁', ainsi que les signaux H_e et H_f. Le signal du proton H_a de l'unité allylique a permis d'évaluer quantitativement le degré de substitution. En effet, les protons de type H₃ sont pris pour référence et une intégration de 6 protons leur est assignée. Le signal correspondant aux protons de type H_a de la double liaison de l'éther d'allyle devrait alors intégrer pour 1 proton pour un greffage de 100 %. Or l'intégration des protons de type H_a n'est que de 0,48 ce qui correspond à un DS de 48 %.

Dans le cas de la PLL_α, les fonctions époxy du glycidyléther d'allyle réagissent avec les fonctions amine selon le Schéma 2.12.

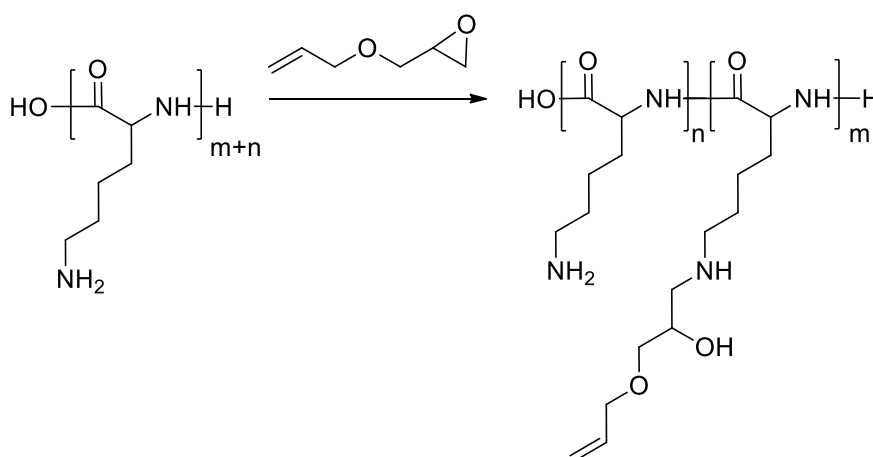


Schéma 2.12 : Greffage de fonctions éther d'allyle sur la PLL $_{\alpha}$.

La mise en évidence du greffage de la fonction éther d'allyle sur la PLL $_{\alpha}$ -g-AE a tout d'abord été effectuée par spectroscopie RMN ^1H comme le montre la Figure 2.36.

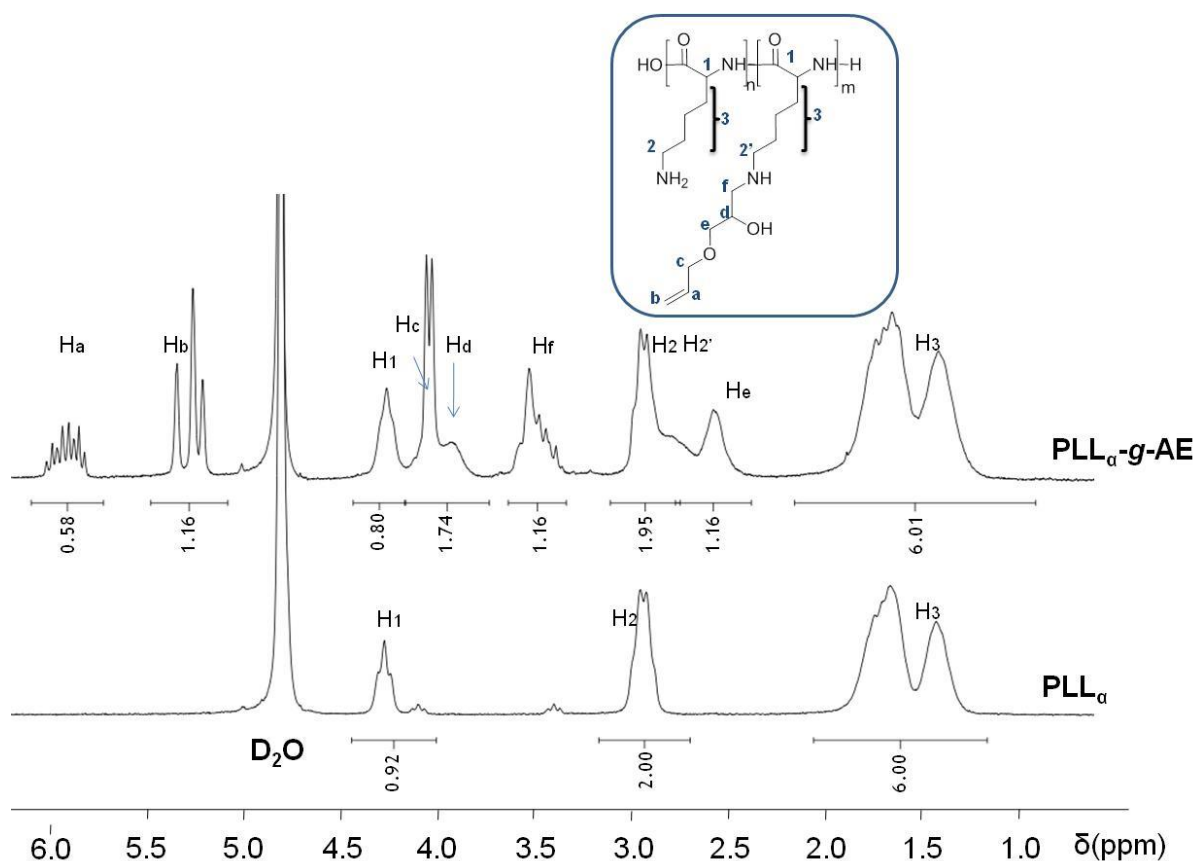


Figure 2.36 : Spectre RMN ^1H 200 MHz de la PLL $_{\alpha}$ -g-AE et de la PLL $_{\alpha}$ à pH basique, pH = 10 (Solvant : D $_2$ O).

Le greffage des fonctions éther d'allyle sur la PLL $_{\alpha}$ -g-AE a été réalisé avec succès comme le montre la Figure 2.36. En effet, le greffage de fonction éther d'allyle sur la PLL $_{\alpha}$ se traduit par l'apparition des signaux dus aux protons allyliques H $_a$ et H $_b$ qui résonnent respectivement à 5,3

et 6 ppm. Par ailleurs, la résonance des protons de type H₃, H₂ et H₁ n'est pas affectée par le greffage, les signaux de ces protons se trouvant respectivement entre 1 et 2 ppm, à 3,0 ppm et à 4,2 ppm. Le degré de substitution évalué par RMN s'élève à 61 %.

Comme dans le cas du greffage des fonctions acide maléamique, l'étude MALDI-TOF modèle a été réalisée sur la PLL- α -g-AE car elle possède un degré de polymérisation faible donc une masse moléculaire proche de celle de la poly(L-lysine) polycondensée. Le même type de convention a été employée, le pic « i » présente cette fois n unités monomères de lysine et m unités monomères de lysine greffée éther d'allyle, d'où une coordonnée (n,m) dans le cas d'un greffage de fonctions éther d'allyle. Le spectre MALDI-TOF de la PLL- α -g-AE est donné entre les pics $m/z = 900$ et $m/z = 1250$ g/mol sur la Figure 2.37.

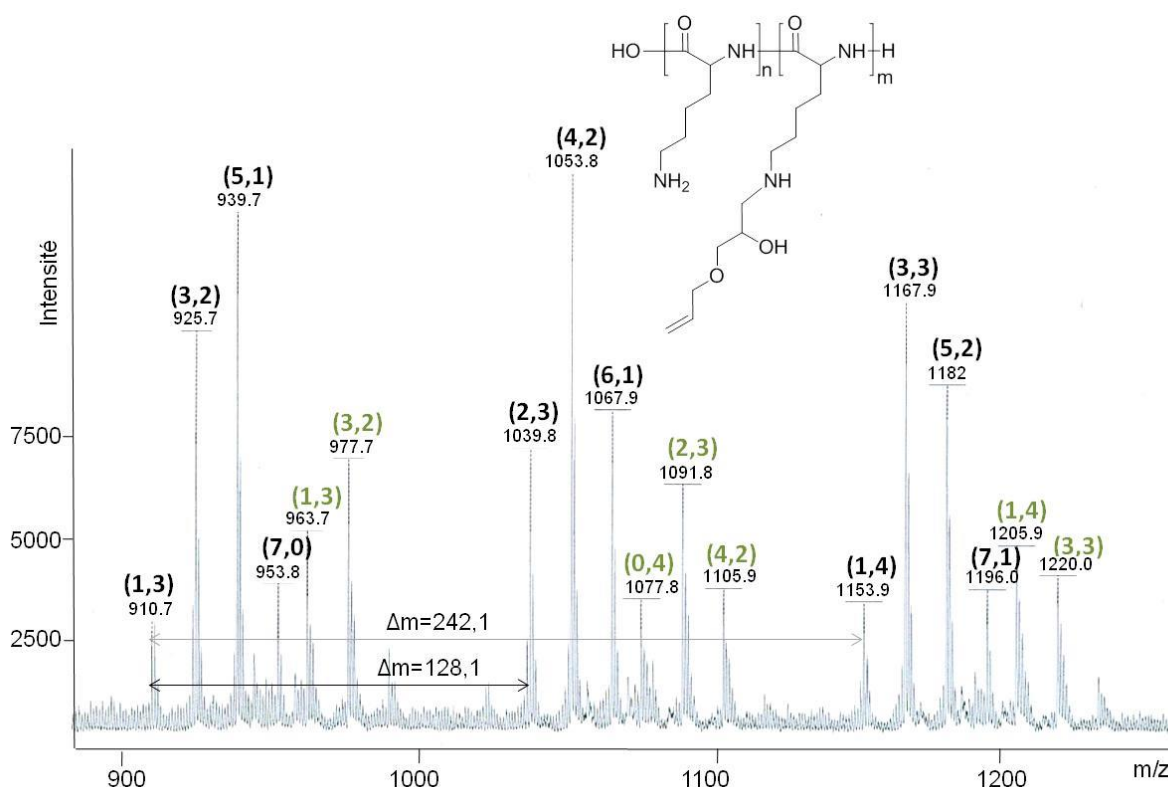


Figure 2.37 : Spectre de masse MALDI-TOF d'une PLL- α -g-AE, les pics m/z sont de coordonnées (n,m) et leurs couleurs se réfèrent aux structures : vert, extrémités de chaînes inconnues, noir, formes linéaires. (Δm donné en g/mol)

La spectrométrie MALDI-TOF permet de déterminer les différentes unités répétitives : les différences de masse moléculaire entre deux pics m/z de 128,1 g/mol correspondent à une unité lysine (par exemple entre le pic m/z de coordonnées (1,3) et le pic m/z de coordonnées (2,3)),

et les différences de masses moléculaires entre deux pics m/z de 242,1 g/mol correspondent à une unité lysine greffée éther d'allyle (par exemple entre le pic m/z de coordonnées (1,3) et le pic m/z de coordonnées (1,4)). Deux types de bouts de chaînes différents sont observés, mais un seul a été clairement identifié, il s'agit de la forme linéaire classique. En ce qui concerne le second bout de chaîne, celui-ci n'a pas été identifié (on constate qu'il correspond à un ajout d'une masse moléculaire de 70 g/mol).

L'identification des coordonnées (n,m) ainsi que la quantification du degré de substitution ont été réalisés, les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.11.

Tableau 2.11 : Masses moléculaires théoriques calculées et degrés de substitution en fonction de l'attribution pour chaque pic i de la coordonnée n, m .

n	m	Forme de l'ion	Mn_i (g/mol)	$Mn_{théo\ i}$ (g/mol)	DS $_i$	$Mn_{théo\ i}$
1	3		911,1	911,1	75	
3	2		925,3	925,3	40	
5	1		939,5	939,5	17	
7	0		953,7	953,7	0	
2	3	M+K⁺	1039,2	1039,2	60	$(128,1 \times n) + (242 \times m) + 18 + 39$
4	2	(L)	1053,4	1053,4	33	
6	1		1067,6	1067,6	14	
1	4		1153,1	1153,1	80	
3	3		1167,3	1167,3	50	
5	2		1181,5	1181,5	29	
7	1		1195,7	1195,7	13	
1	3		963,7	963,1	75	
3	2		977,7	977,3	40	
0	4		1077,8	1077	100	
2	3	M+K⁺	1091,8	1091,2	60	$(128,1 \times n) + (242,1 \times m) + 70 + 39$
4	2	(?)	1105,9	1105,4	33	
1	4		1205,9	1205,1	80	
3	3		1220	1219,3	50	

n = nombre d'unités lysine et m = nombre d'unités greffées

Le degré de substitution moyen de l'échantillon déterminé par MALDI-TOF est de 31 %, ce qui n'est pas en accord avec les résultats du DS moyen obtenu par RMN 1H qui était de 58 %. La technique MALDI-TOF donne à nouveau, dans le cas de la PLL $_{\alpha}$, un résultat peu en accord avec le résultat obtenu par RMN.

La PLL $_{\epsilon}$ et la PLL $_{\alpha}$, ont été testées comme modèles dans la réaction de greffage de fonctions donneurs d'électron. L'étude RMN des composés alors obtenus montre que le greffage de fonctions éther d'allyle s'effectue aussi bien sur les unités monomères alpha qu'epsilon avec un degré de substitution qui avoisine 50-60 % quel que soit l'homopolymère. L'étude MALDI-TOF a permis la mise en évidence du greffage grâce à l'apparition d'unité monomère de type L-lysine greffée de masse moléculaire de 242,1 g/mol.

b. Greffage de fonctions éther d'allyle sur la poly(L-lysine) polycondensat

Le greffage de fonctions allylique ayant été effectué avec succès sur la PLL $_{\epsilon}$ et la PLL $_{\alpha}$, le même protocole est donc utilisé pour greffer les fonctions éther d'allyle sur la PLL obtenue par polycondensation. La mise en évidence du greffage est effectuée grâce à trois méthodes d'analyses spectrales que sont l'infrarouge, la RMN ^1H et le MALDI-TOF.

L'analyse spectroscopique infrarouge a été effectuée sur la poly(L-lysine) greffée éther d'allyle (PLL $_{PC}$ -g-AE) puis comparée au spectre du glycidyléther d'allyle (GEA) (Figure 2.38).

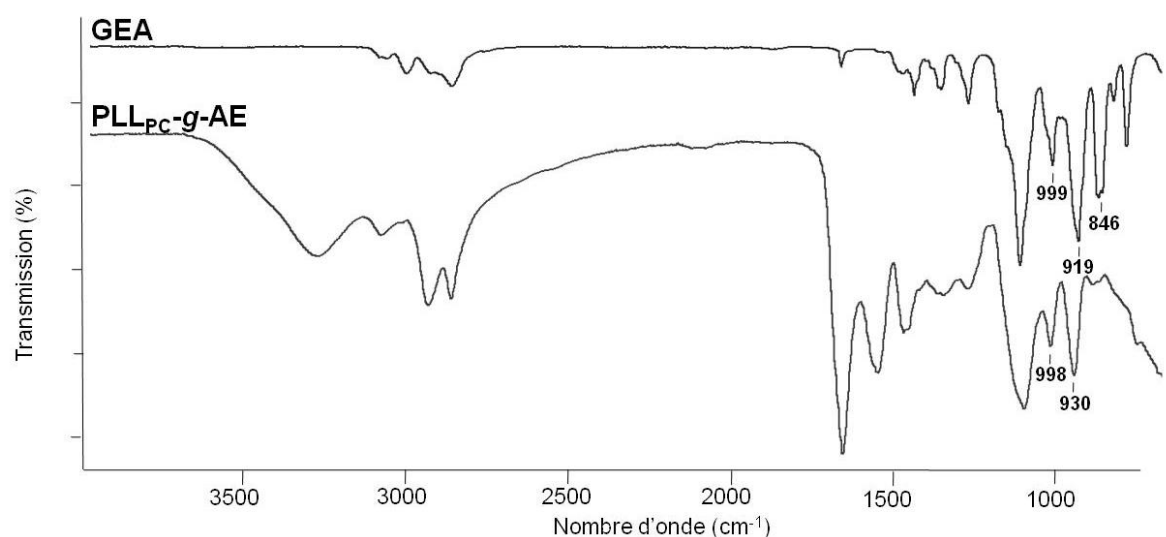


Figure 2.38 : Spectre FTIR du glycidyléther d'allyle (GEA) et de la PLL $_{PC}$ -g-AE.

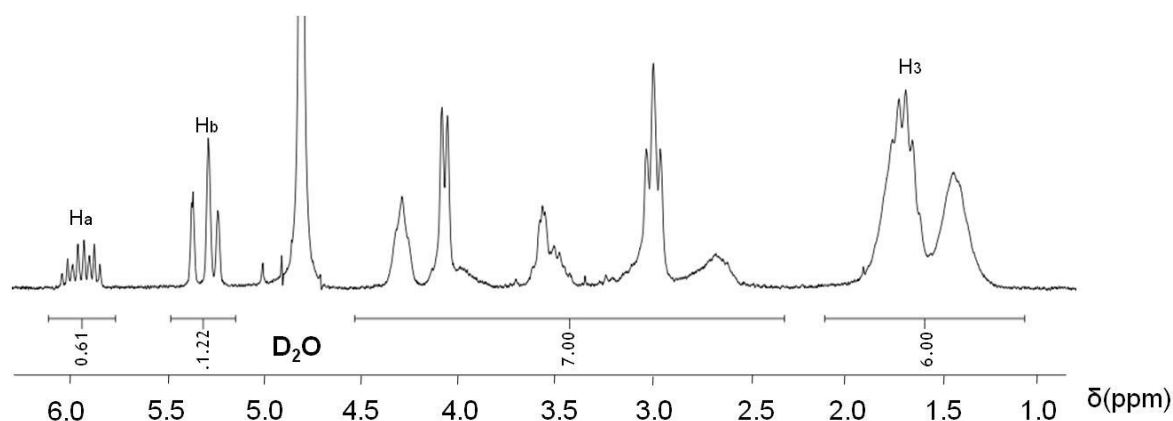
L'apparition des bandes caractéristiques de l'insaturation éther d'allyle à 998 et 930 cm^{-1} sur le spectre de la PLL $_{PC}$ -g-AE, et la disparition de la bande caractéristique de l'époxy qui se situe à 846 cm^{-1} sur le spectre du GEA permettent de valider le greffage. L'analyse IR des poly(L-lysine)s modèles greffées PLL $_{\alpha}$ -g-AE et PLL $_{\epsilon}$ -g-AE a également été effectuée (spectres disponibles au Chap. 4), les nombres d'onde des bandes caractéristiques obtenues sont rassemblées dans le Tableau 2.12.

Tableau 2.12 : Bandes caractéristiques des fonctions éther d'allyle sur différents poly(L-lysine)s greffés observées en FTIR.

Attribution de la bande	PLL $_{\alpha}$ -g-AE (cm $^{-1}$)	PLL $_{\epsilon}$ -g-AE (cm $^{-1}$)	PLL $_{PC}$ -g-AE (cm $^{-1}$)
v1 $_{CH=CH}$ Déformation éther d'allyle	933	928	930
v2 $_{CH=CH}$ Déformation éther d'allyle	1000	997	998

Le greffage de fonctions éther d'allyle fait apparaître les mêmes bandes caractéristiques sur les spectres FTIR quel que soit le type de poly(L-lysine) employé. Ces résultats sont cohérents avec les résultats donnés dans la littérature sur des fonctions similaires éther d'allyle absorbant à 930 cm $^{-1}$. [29]

Le spectre RMN 1H de la PLL $_{PC}$ -g-AE est donné sur la Figure 2.39.

**Figure 2.39 : Spectre RMN 1H 200 MHz de la PLL $_{PC}$ -g-AE (Solvant : D $_2$ O).**

Le greffage a bien eu lieu comme le montre l'apparition des signaux dus aux protons H $_a$ et H $_b$ de la double liaison éther d'allyle à 5,3 et 6 ppm. Par ailleurs, le degré de substitution peut être déterminé comme précédemment et il s'élève à 61 %. L'attribution des signaux est un peu complexe entre 2,4 et 4,4 ppm étant donné la superposition de nombreux signaux.

Le spectre MALDI-TOF de la PLL_{PC}-*g*-AE est donné ci-après (Figure 2.40).

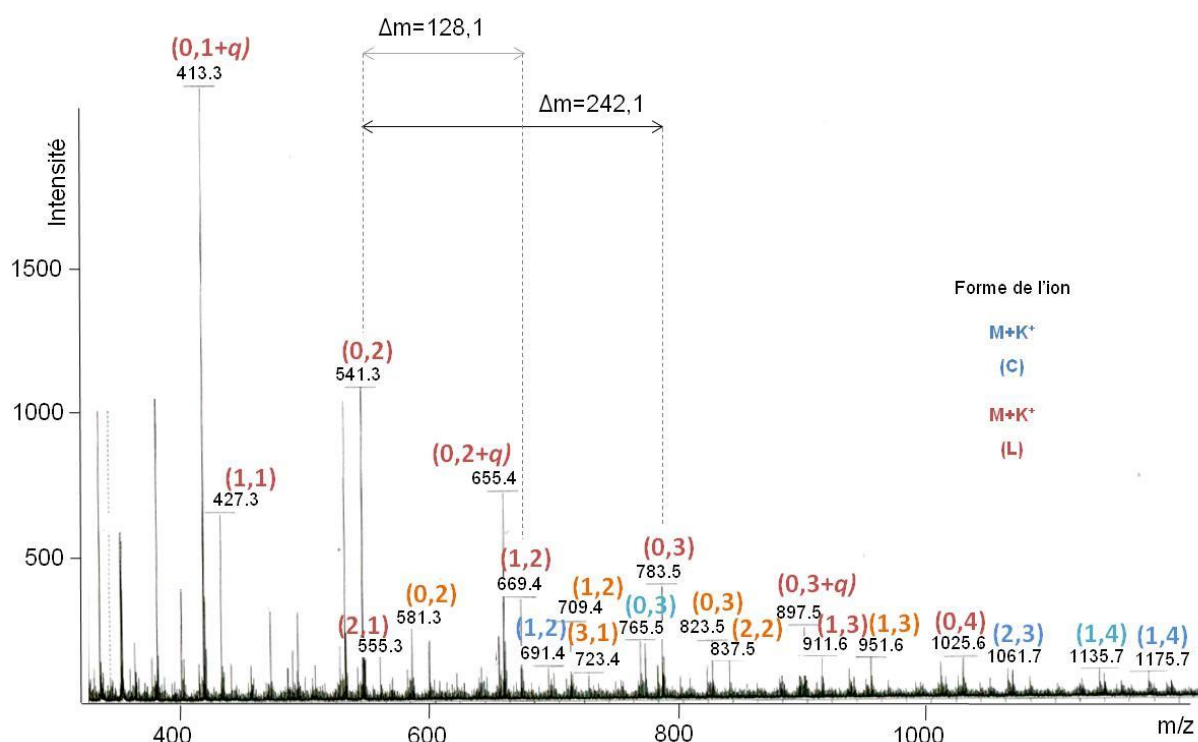


Figure 2.40 : Spectre de masse MALDI-TOF de PLL_{PC}-*g*-AE, les pics m/z sont pointés par leurs coordonnées : (n,m) et leurs couleurs réfèrent aux formes : bleu, forme (C), rouge-orange, forme (L). (Δm donnée en g/mol)

L'analyse MALDI-TOF permet de déterminer deux types d'unités monomères différentes. L'une présentant une différence de masse moléculaire entre deux pics m/z de 128,1 g/mol correspondant à une unité lysine non greffée, et l'autre une différence de masse moléculaire entre deux pics m/z de 242,1 g/mol correspondant à une unité lysine greffée par une fonction éther d'allyle. La masse moléculaire théorique de chaque pic « i » a été calculée, ce qui a permis comme précédemment d'attribuer à chaque pic m/z ses coordonnées (n,m) ; et également de calculer les DSi, les données sont rassemblées dans le Tableau 2.13.

Tableau 2.13 : Masses moléculaires théoriques calculées et degrés de substitution en fonction de l'attribution n , m pour chaque pic m/z .

n	m	q	Forme de l'ion	Mn_i (g/mol)	$Mn_{théo\ i}$ (g/mol)	DSi	$Mn_{théo\ i}$
0	3	0	M+K⁺ (C)	765,5	765	100	$(128,1 \times n) + (242 \times m) + 39$
1	4	0		1135,8	1135,1	80	
0	1	1	M+K⁺ (L)	413,3	413,1	100	$(128,1 \times n) + (242 \times m) + 18 + 39$
1	1	0		427,2	427,1	50	
0	2	0		541,3	541	100	
2	1	0		555,3	555,2	33	
0	2	1		655,4	655,2	100	
1	2	0		669,4	669,1	67	
0	3	0		783,5	783	100	
0	3	1		897,5	897,3	100	
1	3	0		911,6	911,1	75	
0	4	0		1025,7	1025	100	
1	2	0	M+K⁺ (C)	691,4	691,1	67	$(128,1 \times n) + (242 \times m) + 39 + 40$
2	3	0		1061,7	1061,2	60	
1	4	0		1175,8	1175,1	80	
0	2	0	M+K⁺ (L)	581,3	581	100	$(128,1 \times n) + (242 \times m) + 18 + 39 + 40$
1	2	0		709,4	709,1	67	
0	3	0		823,5	823	100	
3	1	0		723,4	723,3	25	
2	2	0		837,5	837,2	50	
1	3	0		951,6	951,1	75	

n = nombre d'unités lysine, m = nombre d'unités greffées et q = greffage bouts de chaîne

La poly(L-lysine) polycondensée présente plusieurs formes que sont les formes (C) macrocycles et (L) linéaires qui sont donc retrouvées également dans l'analyse de la PLL_{PC}-g-AE. Comme le montre le Tableau 2.13, les $Mn_{théo}$ des formes (C) et (L) existent également avec un ajout de 40 g/mol supplémentaire. Ce phénomène a souvent été observé lorsque l'analyse de la PLL a été conduite à pH basique. Il est possible, qu'à un tel pH, les PLL forment des adduits avec des cations présents dans leur environnement, phénomène connu dans la littérature sur des acides nucléiques. [30] Comme précédemment, il existe également certaines unités terminales greffées deux fois (partie 2.2.2.b), représentées par le nombre q dans le Tableau 2.13, ce qui correspond alors à un ajout de 114 g/mol. Enfin, le degré de substitution moyen DS_{moy} a été déterminé

comme précédemment, il s'élève à 76 %, ce qui est en accord avec le résultat du degré de substitution obtenu par RMN ^1H qui était de 61 %.

Le greffage de fonctions éther d'allyle sur la PLL_{PC} est donc possible à température ambiante et à pression atmosphérique avec un degré de substitution s'élevant à 60-70 % après 48 h de réaction. Le degré de substitution peut être adapté en faisant varier le temps de réaction ou le rapport $n_{\text{GEA}} / n_{\text{PLL}}$. Plusieurs PLL_{PC}-g-AE ont ainsi été synthétisés avec différents degrés de substitution, l'objectif étant d'obtenir des matériaux dotés de propriétés différentes. Pour ce faire, la réaction de greffage est reprise en modifiant les conditions expérimentales. La Figure 2.41A montre l'évolution des degrés de substitution en fonction du temps de réaction (23, 48, et 72 h) pour une réaction effectuée avec un rapport moléculaire $n_{\text{GEA}} / n_{\text{PLL}} = 1$. L'évolution du degré de substitution en fonction du rapport $n_{\text{GEA}} / n_{\text{PLL}}$ (0,5, 1, 5, et 6) pour un temps de réaction de 48 h est quant à elle reportée en Figure 2.41B.

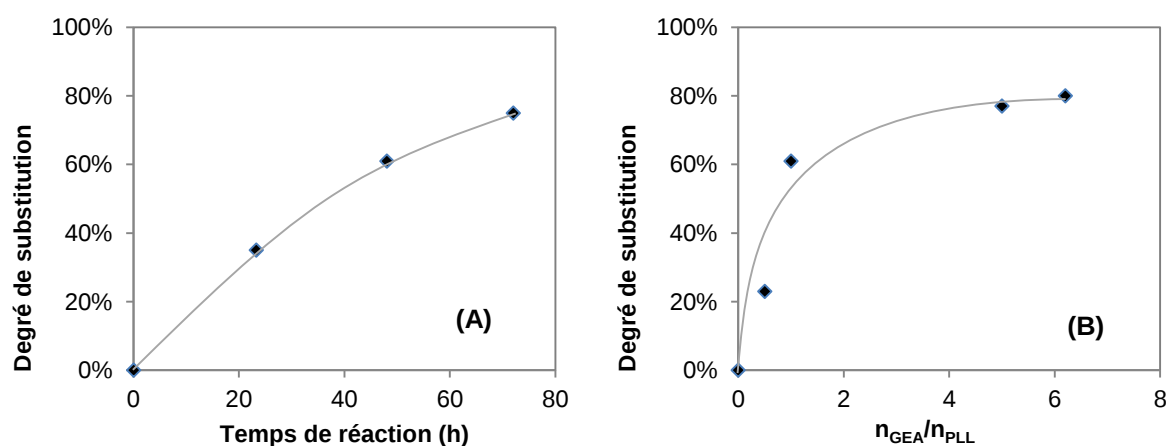


Figure 2.41 : Degrés de substitution en fonction éther d'allyle des PLL polycondensats (A) en fonction du temps de réaction ou (B) en fonction du rapport moléculaire $n_{\text{GEA}} / n_{\text{PLL}}$.

Une gamme de poly(L-lysine)s greffées par des fonctions éther d'allyle avec des degrés de substitution compris entre 20 et 80 % a été obtenue. Le degré de substitution augmente comme le montre la Figure 2.41A régulièrement avec le temps de réaction jusqu'à 72 h où il atteint une valeur de 75 %. L'augmentation du rapport moléculaire $n_{\text{GEA}} / n_{\text{PLL}}$ permet d'accroître le DS, mais comme le montre la Figure 2.41B, le degré de substitution plafonne à 80 % lorsque la valeur du rapport moléculaire $n_{\text{GEA}} / n_{\text{PLL}}$ atteint 5. Cette limite du DS est liée à l'encombrement stérique qui croît au fur et à mesure du greffage et rend donc plus difficile la fonctionnalisation des fonctions amine.

Ces expériences montrent qu'une variation du degré de substitution est possible en modifiant les conditions expérimentales même si, comme dans le cas du greffage de fonction acide maléamique (partie 2.2.3), le DS n'est pas rigoureusement répétable en raison de la complexité des structures des PLL condensées.

c. Conclusion de la partie greffage de fonctions éther d'allyle

Le greffage de fonctions éther d'allyle sur les oligomères de PLL permet l'obtention de macromonomères photopolymérisables selon un procédé respectueux de l'environnement. La mise en évidence du greffage a été effectuée à l'aide de plusieurs techniques d'analyses, sur plusieurs types de squelette de poly(L-lysine) à savoir la PLL_α, la PLL_ε et la PLL_{PC}. Le degré de substitution peut être adapté selon les conditions opératoires sans toutefois excéder une valeur de 80 %.

2.4 Evaluation du taux de carbone biosourcé

Comme les matériaux possédant des atomes carbones entièrement biosourcés sont encore rares, l'évaluation du taux de carbone biosourcé est un élément important à connaître. Il n'existe pas encore vraiment de normes et les labels mis en place aujourd'hui comme l'Ecolabel ou celui de l'USDA (US department of agriculture) fonctionnent sur le volontariat de l'entreprise. Il est donc difficile de comparer un produit par rapport aux autres produits disponibles sur le marché. Cependant, deux calculs sont fréquemment employés pour qualifier les produits biosourcés :

- Le calcul du MRR = pourcentage de Matière provenant de Ressources Renouvelables

$$\text{MRR}(\%w) = \frac{\text{masse de MMR}}{\text{masse de produit final}} \times 100$$

- Le calcul du NDC = pourcentage de Carbones de Dérivés Naturels ou Carbone Biosourcé

$$\text{NDC}(\%) = \frac{\text{carbone biosourcé}}{\text{carbone biosourcé} + \text{carbone pétrosourcé}} \times 100$$

Le calcul du MMR et du NDC pour les résines de poly(L-lysine) obtenues après greffage a été effectué, les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.14. Les greffons insérés sont d'origine pétrosourcée, les taux de carbones biosourcés dépendront donc du degré de substitution en greffons sur le squelette biosourcé de poly(L-lysine).

Tableau 2.14 : Valeur des NDC et MMR pour les PLL_{PC}-g-AM et les PLL_{PC}-g-AE en fonction du degré de substitution (DS).

DS(%)	NDC	NDC	MMR	MMR
	PLL _{PC} -g-AM(%)	PLL _{PC} -g-AE (%)	PLL _{PC} -g-AM (%)	PLL _{PC} -g-AE(%)
10	94	91	93	92
30	83	77	81	79
50	75	67	72	69
80	65	56	62	58

Le taux en matière biosourcée des différents macromonomères synthétisés dans ce travail est élevé puisqu'il varie de 92 % à 60 %. Il est entendu que la transformation de la matière première biosourcée n'a de sens que si elle est effectuée par des procédés propres ou si la transformation implique l'insertion de carbone biosourcé. La démarche actuelle consiste à intégrer progressivement les matières premières biosourcées dans les systèmes connus. Dans ce travail, on pourrait envisager par exemple d'utiliser des greffons photopolymérisables comme les coumarines ou l'acide acrylique pour augmenter la teneur en matière biosourcée. On peut également miser sur les avancées des biotechnologies blanches puisque l'anhydride maléique biosourcé peut être obtenu à partir de l'acide succinique lui-même obtenu par fermentation enzymatique du glucose. [31] Le glycidyléther d'allyle est synthétisé à partir de l'alcool allylique et de l'épichlorohydrine. Or, il s'avère que l'épichlorohydrine biosourcé existe déjà, [31] et l'alcool allylique est obtenu à partir de propylène, lui-même pouvant être issu de la biomasse. [32]

3. Caractérisation thermique

La caractérisation thermique des poly(L-lysine)s synthétisées par polycondensation puis greffées de fonctions A/D a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse calorimétrique différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC). La Figure 2.42 rassemble les thermogrammes obtenus par ATG pour les différents composés synthétisés, les conditions d'analyse figurent dans le chapitre 4.

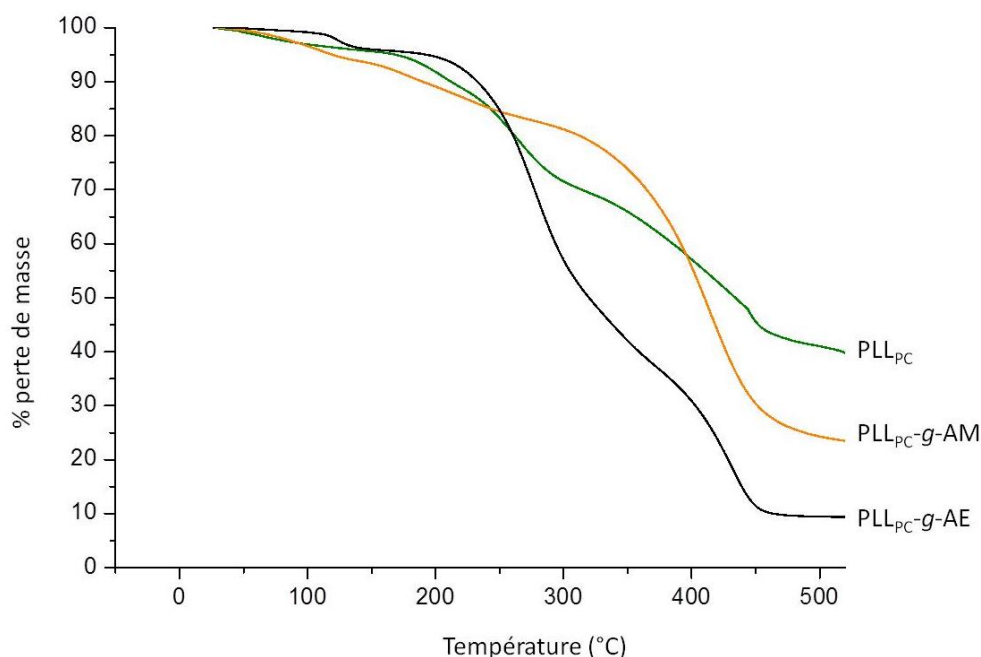


Figure 2.42: Analyses thermogravimétriques des différents composés synthétisés.

L'analyse thermogravimétrique montre que la PLL_{PC} se dégrade en plusieurs étapes à partir de 150 °C et ce jusqu'à 500 °C. Le greffage de fonctions éther d'allyle permet d'élever la température de début de dégradation comme le montre la Figure 2.42. Le greffage de fonctions acide maléamiques quant à lui n'a aucun effet significatif sur la température de début de dégradation, mais il semble améliorer la stabilité thermique du composé de part l'apport des liaisons hydrogène qui retarde la perte de masse importante du matériau au-delà de 80 %.

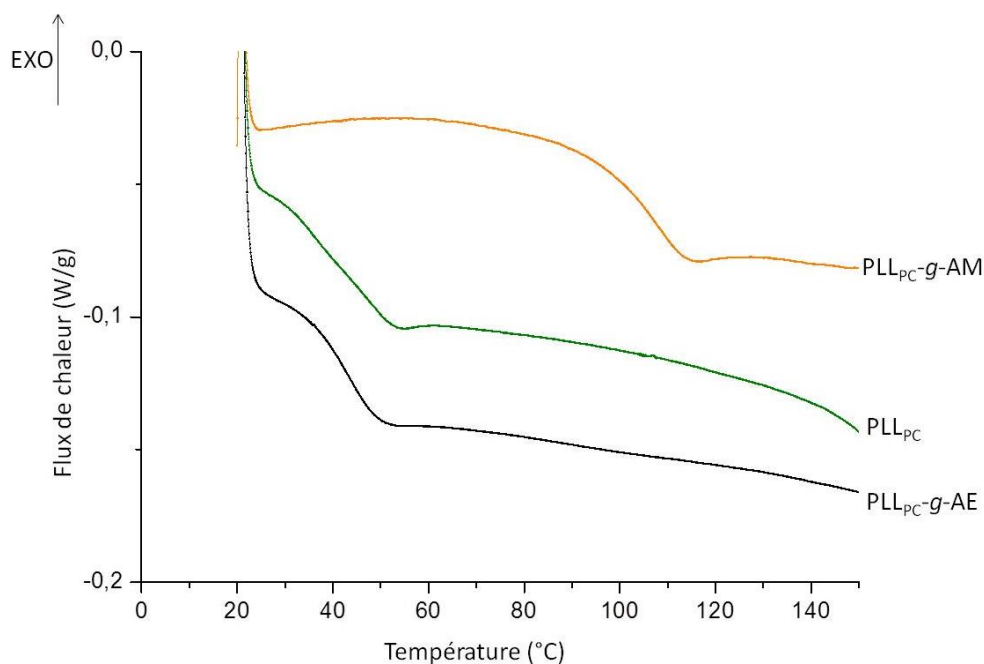


Figure 2.43 : Thermogrammes des différents composés synthétisés.

La PLL_{PC} possède une T_g de 35 °C, plus faible que celle des homopolymères PLL _{α} et PLL _{ϵ} (respectivement de 82 °C et 95 °C). La température de transition vitreuse augmente avec la taille des groupements latéraux lorsque ces groupements sont rigides sur la chaîne polymère. En effet, plus les groupements latéraux seront encombrants, plus leur mobilité diminuera et plus l'énergie nécessaire pour passer cette transition sera importante. [33, 34] Dans le cas de la poly(L-lysine) greffée, les résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie puisque la T_g augmente après greffage. Ainsi, la PLL_{PC}-g-AE présente une T_g autour de 40 °C tandis que celle de la PLL_{PC}-g-AM est autour de 100 °C. Il est également admis que plus les groupements latéraux sont polaires, plus la T_g augmente, étant donné la présence de liaisons secondaires de type liaison hydrogène qui peuvent s'établir. [33, 34] Ce phénomène également observé ici explique la différence de T_g entre la PLL_{PC}-g-AE, greffées de groupements peu polaires, et la PLL_{PC}-g-AM, greffées de groupements polaires (les acides carboxyliques), qui passe de 40 °C à 100 °C. Pour finir aucune température de fusion n'a été mesurée, les PLL greffées obtenues semblent donc totalement amorphes.

4. Conclusion

La synthèse de macromonomères biosourcés photopolymérisables à base de L-lysine a été mise au point en deux étapes. Dans un premier temps, l'étude de la polycondensation de cet acide aminé a conduit à des oligomères, puis, l'étude du greffage de fonctions accepteurs et donneurs d'électrons sur ces oligomères a conduit aux macromonomères visés.

La polycondensation de la L-lysine a permis l'obtention d'oligomères de L-lysine. Cette technique de polymérisation appliquée à la L-lysine a été peu étudiée. Les techniques classiquement utilisées pour obtenir ce type d'oligomères sont la synthèse peptidique pas à pas ou la polymérisation par ouverture de cycle de NCAs, techniques beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre pour une production à grande échelle. La synthèse d'oligomères de L-lysine par polycondensation réalisée, l'emploi de différentes techniques d'analyses a permis de définir dans le détail la structure des oligomères obtenus. La spectroscopie RMN a permis l'identification de trois unités monomères, ainsi que certains sous-produits. Par contre, compte tenu de la complexité du spectre RMN la détermination de la masse moléculaire par RMN est très difficile et peu viable. La technique de spectrométrie de masse MALDI-TOF a permis l'accès à de nombreuses informations, notamment sur la masse moléculaire des produits obtenus, et sur la structure également avec la mise en évidence de forme macrocycle. La polymérisation a ainsi permis de pallier les inconvénients de la L-lysine comme matière première à savoir son insolubilité dans les solvants organiques. Cette solubilité en milieu organique est nécessaire afin de fonctionnaliser la PLL de manière à préparer un macromonomère photopolymérisable.

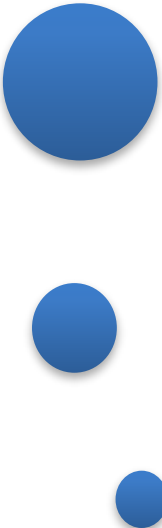
Le greffage de fonctions accepteurs / donneurs sur les oligomères de PLL s'est avéré efficace et contrôlable. Les différents macromonomères photopolymérisables ainsi obtenus ont été caractérisés par RMN ^1H et MALDI-TOF. Le greffage d'environ 60 % de fonctions acide maléamique et de 50 à 60 % de fonctions éther d'allyle sur des oligomères de PLL, quel que soit le squelette (alpha, epsilon ou polycondensé) est obtenu après 48 h de réaction à température ambiante. La détermination des degrés de substitution s'est faite par RMN ^1H et MALDI-TOF. Mais, si la détermination du degré de substitution par les deux méthodes s'avère être concordante dans le cas de la PLL_{PC} quelle que soit la fonction greffée, il n'en est pas de même pour la PLL _{α} . Quoi qu'il en soit, les conditions choisies pour la synthèse de

macromonomères photopolymérisables tendent à respecter les principes de la chimie verte. L'utilisation de méthanol comme solvant de l'étape de greffage reste le seul point négatif de cette synthèse, mais le méthanol peut être assez aisément recyclé et réutilisé pour la même synthèse. L'eau, solvant vert par excellence, ne peut être utilisée car elle solubilise mal les réactifs, voire implique l'utilisation d'un grand excès de réactifs. Le taux de carbone biosourcé présent dans le produit final s'élève à 60 % pour les DS les plus élevés et à 90 % pour les DS les plus faibles. Mais, ce résultat peut évoluer. Le taux de carbone biosourcé peut augmenter avec la commercialisation de nouveaux greffons biosourcés dans les années futures, comme l'exemple de l'épichlorhydrine ou encore, de l'acide acrylique.

5. Références

1. Mercier, J.P. et Maréchal, E., *Chimie des polymères: Synthèses, réactions, dégradations*, **1993**: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
2. Simon, J.-L., *Lysine*. Techniques de l'ingénieur - fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie, **1995**.
3. Sohn, M. et Ho, C.-T., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1995**. 43(12): p. 3001.
4. Breitbart, D.J. et Nawar, W.W., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1979**. 27(3): p. 511.
5. Estévez, M., *Meat Science*, **2011**. 89(3): p. 259.
6. Hartgerink, J.D., *Current Opinion in Chemical Biology*, **2004**. 8(6): p. 604.
7. Scholl, M., Nguyen, T.Q., Bruchmann, B., et Klok, H.-A., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2007**. 45(23): p. 5494.
8. Kokufuta, E., Terada, T., Tamura, M., Suzuki, S., et Harada, K., *Arch Biochem Biophys*, **1979**. 196(1): p. 23.
9. Rozenberg, M. et Shoham, G., *Biophysical Chemistry*, **2007**. 125(1): p. 166.
10. Räder, H. et Schrepp, W., *Acta Polymerica*, **1998**. 49(6): p. 272.
11. Dudley, M.A., *Journal of Applied Polymer Science*, **1972**. 16(2): p. 493.
12. Jacobi, E., Schuttenberg, H., et Schulz, R.C., *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, **1980**. 1(6): p. 397.
13. Montaudo, G., Montaudo, M.S., Puglisi, C., et Samperi, F., *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **1995**. 9(12): p. 1158.
14. Kricheldorf, H.R., Böhme, S., et Schwarz, G., *Macromolecules*, **2001**. 34(26): p. 8879.
15. de Hoffmann, E. et Stroobant, V., *Mass spectrometry: Principles and applications*, **2007**, Wiley.
16. Fertier, L., Koleilat, H., Stemmelen, M., Giani, O., Joly-Duhamel, C., Lapinte, V., et Robin, J.-J., *Progress in Polymer Science*, **2013**.
17. Zhou, C., Li, P., Qi, X., Sharif, A.R.M., Poon, Y.F., Cao, Y., Chang, M.W., Leong, S.S.J., et Chan-Park, M.B., *Biomaterials*, **2011**. 32(11): p. 2704.
18. Hermanson, G.T., *Bioconjugate techniques*, ed. Elsevier, **2008**.
19. Reddy, P.Y., Kondo, S., Toru, T., et Ueno, Y., *Journal of Organic Chemistry*, **1997**. 62(8): p. 2652.
20. Wang, K., Huang, W., Xia, P., Gao, C., et Yan, D., *Reactive and Functional Polymers*, **2002**. 52(3): p. 143.
21. Christmann, M., de Figueiredo, R., Oczipka, P., et Fröhlich, R., *Synthesis*, **2008**. 2008(8): p. 1316.
22. Don, T.M. et Chen, H.R., *Carbohydrate Polymers*, **2005**. 61(3): p. 334.
23. Zhong, C., Wu, J., Reinhart-King, C.A., et Chu, C.C., *Acta Biomaterialia*, **2010**. 6(10): p. 3908.
24. Dispenza, C., Tripodo, G., LoPresti, C., Spadaro, G., et Giammona, G., *Reactive and Functional Polymers*, **2009**. 69(8): p. 565.
25. Mather, B.D., Viswanathan, K., Miller, K.M., et Long, T.E., *Progress in Polymer Science*, **2006**. 31(5): p. 487.
26. Xu, N., Du, F.-S., et Li, Z.-C., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2007**. 45(10): p. 1889.

27. Pichavant, L., *Design, synthèse et réactivité et réactivité de monomères issus de ressources renouvelables pour la polymérisation radicalaire*, **2009**, Thèse de l'Université de Reims Champagne Ardenne
28. Cai, L., Lu, J., Sheen, V., et Wang, S., *Biomacromolecules*, **2012**. 13(2): p. 342.
29. Pichavant, L., Guillermain, C.l., Duchiron, S.p., et Coqueret, X., *Biomacromolecules*, **2009**. 10(2): p. 400.
30. Jurinke, C., Oeth, P., et van den Boom, D., *Mol Biotechnol*, **2004**. 26(2): p. 147.
31. Bozell, J.J. et Petersen, G.R., *Green Chemistry*, **2010**. 12(4): p. 539.
32. Chen, G.-Q. et Patel, M.K., *Chemical Reviews*, **2012**. 112(4): p. 2082.
33. Kausch, H.-H., Heymans, N., Decroly, P., et John Plummer, C., *Matériaux polymères propriétés mécaniques et physiques*. Traité des matériaux, ed. Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes, **2001**, Lausanne.
34. Fontanille, M. et Gnanou, Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, ed. Dunod, **2010**.



Chapitre 3

- Photopolymérisation d'oligomères de L-lysine greffés

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, des oligomères de poly(L-lysine) obtenus par polycondensation ont été greffés par des fonctions acide maléamique et éther d'allyle. L'étude de la photopolymérisation du mélange de PLL greffée acide maléamique et de PLL greffée éther d'allyle va donc être menée lors de ce chapitre. Ces oligomères se présentent sous forme de poudres et sont hydrosolubles. Comme il est décrit dans le chapitre 1, la formulation en UV base aqueuse peut être, soit homogène à savoir en solution dans l'eau, soit hétérogène c'est-à-dire en émulsion ou en dispersion. Les oligomères de PLL greffés étant hydrosolubles, une formulation en solution aqueuse est employée afin de permettre la copolymérisation dans les meilleures conditions (réactivité, mélange). De plus, en vue d'une application industrielle, le stockage de la formulation peut se faire sous forme solide, et l'ajout d'eau s'effectue juste avant application évitant ainsi l'utilisation de biocides.

Pour étudier la photopolymérisation de façon exhaustive, ce chapitre se divise en deux parties. Tout d'abord, la cinétique de la photopolymérisation des macromonomères de L-lysine greffés A/D sera étudiée. Puis une optimisation de la photopolymérisation sera réalisée, cette optimisation consistant à combiner une conversion maximale et une vitesse de polymérisation élevée. L'étude de l'influence de différents paramètres (structuraux, liés à la formulation, ou expérimentaux) sera réalisée (Figure 3.1).

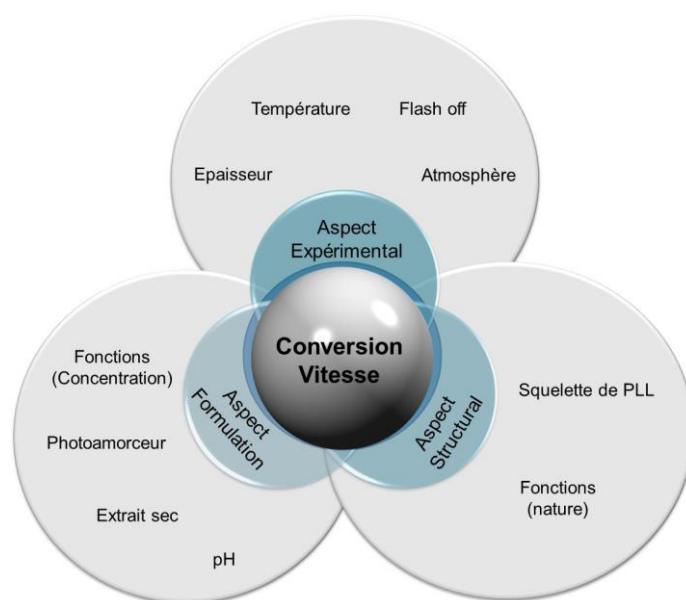


Figure 3.1 : Paramètres influençant la conversion et la vitesse de polymérisation, prenant en compte trois aspects : l'aspect structural, la formulation et le protocole expérimental.

Dans un premier temps, l'étude de l'influence de la structure des macromonomères photoréticulables sur la photopolymérisation sera effectuée. Pour ce faire, l'étude de la nature des fonctions sera entreprise notamment en comparant la copolymérisation du mélange A/D avec l'homopolymérisation de chacun des macromonomères. Puis, l'influence du type de squelette de PLL (que ce soit de la PLL_α, PLL_ε, ou PLL_{PC}) sera étudiée. Dans un second temps, l'influence de l'environnement du macromonomère sera étudiée en modulant la formulation notamment en jouant sur la quantité d'eau, le pH, la concentration en fonctions A/D et en photoamorceur. Enfin, dans un dernier point, des paramètres plus relatifs au procédé, comme la température, la présence d'oxygène, l'épaisseur d'application seront étudiés. L'évaluation des propriétés de surface des revêtements obtenus sera entreprise et fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

2. Etude cinétique : photopolymérisation A/D de poly(L-lysine) greffées acide maléamique et éther d'allyle

La formulation UV base aqueuse consiste à mélanger la poudre d'oligomère photoréticulable avec l'eau. L'élimination de l'eau s'effectue par chauffage pendant l'étape dite de flash-off. Enfin, le film solide obtenu est photopolymérisé grâce à l'application d'une irradiation UV à l'aide d'un banc UV semi-industriel (décrit dans le chapitre 4). Les calculs liés à la formulation, l'étape de flash-off (temps et température employés), l'exploitation des spectres IR obtenus à chaque passage (méthodologie pour l'observation des conversions des doubles liaisons, calculs cinétiques), ainsi que la caractérisation thermique (par ATG et par DSC) sont explicités dans le chapitre 4 – partie expérimentale. Il est important de noter que les taux de conversion pour cette étude sont calculés à partir des spectres IR effectués en surface du revêtement. La conversion ainsi obtenue ne représente pas la conversion totale au cœur du revêtement. Cependant, cette étude étant essentiellement comparative, il est donc possible de baser notre discussion sur ces résultats. De plus, afin qu'aucune bande liée au photoamorceur ne puisse gêner le calcul des taux de conversion, nous nous sommes affranchis de la présence de photoamorceur pour cette partie. Un formalisme est mis en place quant à la nomenclature des produits afin de faciliter la lecture de ce chapitre. Tout d'abord, le mélange de PLL-*g*-AE et de PLL-*g*-AM sera symbolisé par la forme PLL-*g*-A/D, et les degrés de substitutions des PLL greffées utilisées seront écrits DS_{AE} pour le DS en éther d'allyle et DS_{AM} pour le DS de l'acide maléamique.

2.1 Influence de paramètres structuraux

L'influence de paramètres structuraux sur la cinétique de photopolymérisation, ainsi que sur les revêtements résultants concerne la nature des fonctions photopolymérisables employées, mais également la structure de la PLL (PLL_{PC}, PLL _{α} ou PLL _{ϵ}).

2.1.1 Homopolymérisation / Copolymérisation

Il a été vu dans le chapitre 2 qu'à pH basique la réaction de Michael pouvait avoir lieu avec les fonctions amine primaire non greffées de la PLL_{PC}-*g*-AM, mais elle était inexistante pour la PLL_{PC}-*g*-AE. Il est donc nécessaire d'être à pH acide lorsque la photopolymérisation de la PLL_{PC}-*g*-AM est réalisée. Comme il a été montré dans le chapitre 2, le pH de la PLL_{PC}-*g*-AM est égal à 3 après synthèse car l'ajout d'anhydride maléique abaisse le pH. Quant à la PLL_{PC}-*g*-

AE, elle possède un pH basique car le greffage ne modifie pas le pH basique de PLL_{PC}. Ainsi, la photopolymérisation de chacun des monomères s'est faite sans ajustement de pH. Par contre, le pH du mélange PLL_{PC}-g-A/D est égal à 7 après formulation, un ajustement de pH à pH = 3 est donc nécessaire pour réaliser la photopolymérisation et ainsi éviter toute réaction de Michael. L'influence du pH sera étudié en partie 2.2.1.

a. Homopolymérisation de la poly(L-lysine) greffée acide maléamique et éther d'allyle

Homopolymérisation de la PLL_{PC}-g-AM

Dans le chapitre 2, la caractérisation par spectroscopie infrarouge de la PLL_{PC}-g-AM a mis en évidence le greffage de la fonction acide maléamique via l'apparition de la bande de déformation de la double liaison de cette fonction à 850 cm⁻¹. C'est donc grâce à cette bande que la cinétique de photopolymérisation de la PLL_{PC}-g-AM sans photoamorceur est suivie par ATR-FTIR. Après chaque passage successif sur le banc UV, un spectre FTIR est réalisé sur la surface du film. La Figure 3.2 montre l'évolution des spectres FTIR en fonction du temps d'irradiation aux UV.

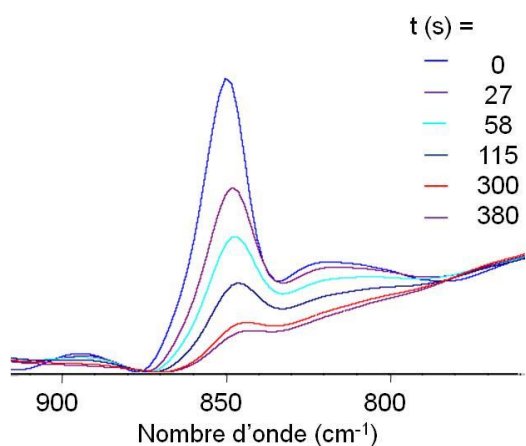


Figure 3.2 : Evolution de la bande à 850cm⁻¹ du spectre FTIR de la PLL_{PC}-g-AM (DS_{AM} = 67 %, $\overline{Mn}$ = 1072 g/mol, pH = 3) au cours du temps d'irradiation donné en secondes (convoyeur UV, P = 120 W/cm², vitesse de défilement = 0,044 m/min).

La bande caractéristique de l'insaturation de l'acide maléamique diminue avec le temps d'irradiation, cette diminution met donc en évidence la photopolymérisation. La mesure de la hauteur de la bande à 850 cm⁻¹ permet le calcul du taux de conversion de la fonction acide maléamique (le détail du calcul est donné en chapitre 4). La Figure 3.3 montre l'évolution du taux de conversion avec le temps.

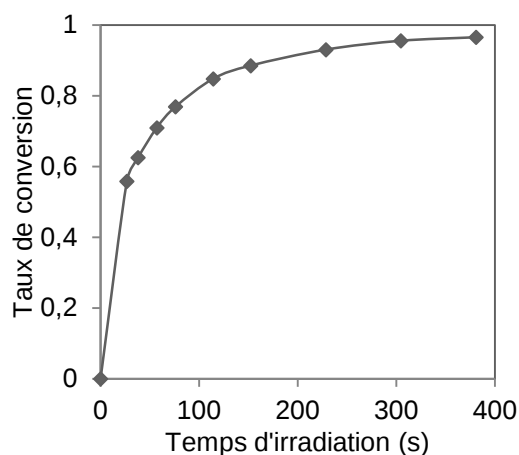


Figure 3.3 : Evolution de la conversion de la bande de déformation (850 cm^{-1}) de l'acide maléamique avec le temps d'irradiation UV.

L'homopolymérisation de la PLL_{PC}-g-AM sous irradiation UV s'est donc avérée possible sans photoamorceur et un taux de conversion de 0,96 est atteint en surface. La conversion totale des fonctions acide maléamique n'a lieu qu'au bout d'un temps de 400 s d'irradiation UV (moins de 7 minutes, correspondant à 90 passages sous le convoyeur UV). La réactivité des fonctions maléamique est donc très faible malgré la forte puissance de la lampe UV (120 W/cm^2) et la forte dose d'irradiation. Pour comparaison, les revêtements à base de fonctions acrylate, peuvent aisément photopolymériser sans photoamorceur sous convoyeur UV en moins d'une dizaine de passages. Il est à noter que la littérature ne fait référence à aucun travaux sur la photopolymérisation des fonctions acide maléimique.

Homopolymérisation de la PLL_{PC}-g-AE

Dans le chapitre 2, la caractérisation FTIR de la PLL_{PC}-g-AE a montré deux bandes de déformation de la double liaison de la fonction éther d'allyle à 930 et 998 cm^{-1} . La photopolymérisation de la PLL_{PC}-g-AE sans photoamorceur est effectuée par suivi des spectres FTIR en surface (Figure 3.4).

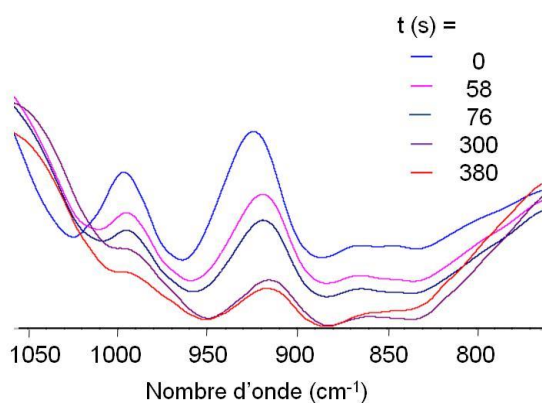


Figure 3.4 : Evolution des bandes à 998 et 930 cm^{-1} du spectre FTIR de la PLL_{PC}-g-AE ($DS_{AE} = 40\%$, $\overline{Mn} = 963\text{ g/mol}$, $pH = 8$) au cours du temps d'irradiation UV donné en secondes ($P = 120\text{ W/cm}^2$, vitesse de défilement = $0,044\text{ m/min}$).

Les bandes caractéristiques de déformation de la double liaison de l'éther d'allyle diminuent au cours du temps d'irradiation permettant ainsi de mettre en évidence leur photopolymérisation. L'évolution du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation est tracée à partir de chacune des bandes caractéristiques, la bande à 930 cm^{-1} est notée allyl1 et la bande à 998 cm^{-1} est notée allyl2. (Figure 3.5)

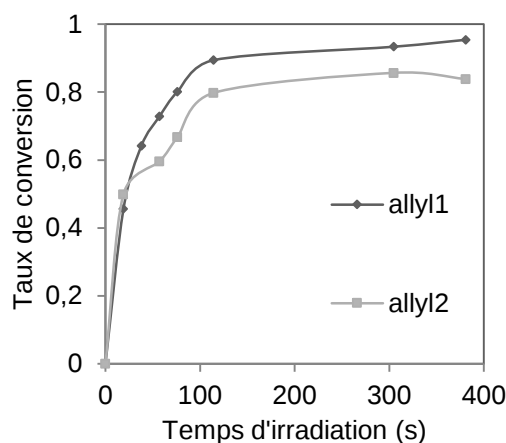


Figure 3.5 : Evolution du taux de conversion des bandes de déformation (930 et 998 cm^{-1}) de l'éther d'allyle à $\text{pH} = 8$ en fonction du temps d'irradiation.

La Figure 3.5 montre une évolution similaire du taux de conversion calculé à partir des deux bandes de l'éther d'allyle dans les 25 premières secondes. Par contre, les taux de conversion finaux atteints sont différents, en effet un taux de 0,95 est obtenu en surface si l'on considère la bande allyl1 contre un taux de 0,84 lorsque l'on considère la bande allyl2. Comme le montre la Figure 3.4, une variation de la ligne de base de la bande allyl1 rend la mesure de la hauteur relative peu précise et peut expliquer cette différence.

Nous avons donc montré que chacun des deux oligomères greffés était capable de photopolymériser sans photoamorceur au bout de 300 s sur le banc UV semi-industriel.

b. Copolymérisation de poly(L-lysine) greffée acide maléamique et éther allylique

Détermination du complexe à transfert de charge

Comme nous l'avons décrit dans la partie bibliographique de ce manuscrit, la copolymérisation A/D est réalisée via la formation d'un complexe à transfert de charge entre les deux monomères accepteur et donneur d'électrons induisant ainsi une copolymérisation alternée. Il est possible de mettre en évidence ce complexe à transfert de charge et d'en déterminer sa constante de formation par deux techniques :

- la RMN ^1H , (technique de Hanna-Ashbaugh) [1, 2]

Lorsque le complexe se forme, il existe plusieurs espèces : les monomères libres et le complexe à transfert de charge. En RMN ^1H , les protons engagés dans le complexe (protons des doubles liaisons) vont avoir des déplacements chimiques différents de ceux du monomère libre. Expérimentalement, la formation du complexe implique simplement un déplacement du signal des protons de la double liaison. Cette technique est inadaptée au système de poly(L-lysine) greffée A/D. En effet, les signaux en RMN ^1H des protons des doubles liaisons sont des massifs, ce qui induirait une erreur importante sur les déplacements susceptibles d'être observés.

- la spectrométrie UV-visible [3]

La mise en évidence du complexe à transfert de charge par la spectrométrie UV-visible est possible car les insaturations du complexe et celles des monomères libres ne présentent pas les mêmes longueurs d'onde d'absorption. Pour le cas de la poly(L-lysine) greffée A/D, le seul solvant d'étude possible est l'eau. Ce solvant est extrêmement polaire, il influence l'allure du spectre, élargissant notablement les pics d'absorbance. De plus, son cut-off est de 190 nm ce qui est trop proche de la zone d'absorbance de la PLL_{PC}-g-A/D. Il n'est donc pas possible d'utiliser cette technique pour mettre en évidence un complexe à transfert de charge pour le PLL_{PC}-g-A/D.

Le complexe à transfert de charge ne peut donc pas être mis en évidence pour le cas des poly(L-lysine)s greffées A/D.

Photopolymérisation des poly(L-lysine)s greffées A/D

La copolymérisation est effectuée en solubilisant les deux poudres PLL_{PC}-g-AM et PLL_{PC}-g-AE dans l'eau à la stoechiométrie des fonctions. La photopolymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. La disparition des bandes caractéristiques dues aux insaturations en fonction du temps d'irradiation est illustrée en Figure 3.6.

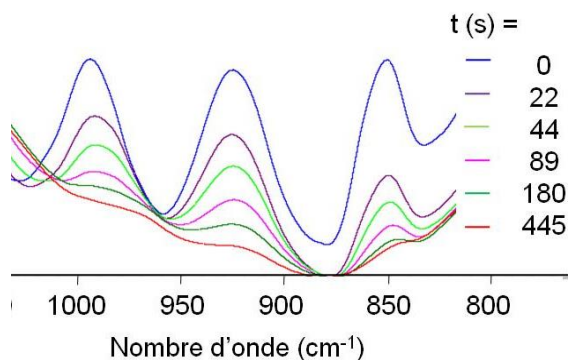


Figure 3.6 : Evolution du spectre FTIR de la PLL_{PC}-g-A/D (avec le $DS_{AM/AE} = 67/40\%$; pH = 3) au cours du temps d'irradiation UV donné en secondes.

Dans un premier temps, la disparition des bandes de déformation des doubles liaisons éther d'allyle et acide maléamique au cours de l'irradiation UV montre que la photopolymérisation a bien eu lieu. L'évolution du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation de chacune des bandes est tracée, et la comparaison avec l'homopolymérisation est donnée sur la Figure 3.7.

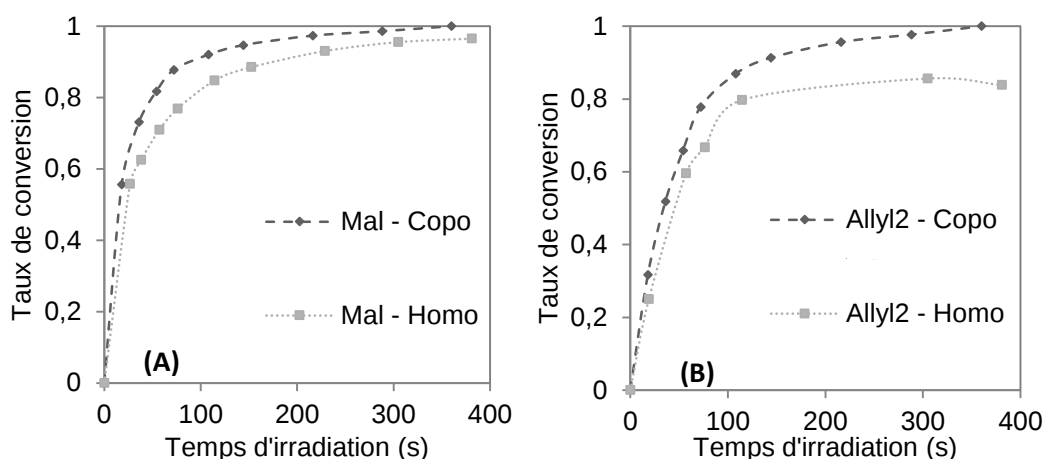


Figure 3.7 : Taux de conversion (A) de l'acide maléamique (Mal) seul ($DS_{AM} = 67\%$; pH = 3) et en copolymérisation A/D ($(DS(\%))_{AM/AE} = 67 / 40$, pH = 3) et (B) de l'éther d'allyle (allyl2) seul ($DS_{AE} = 40\%$, pH = 8) et en copolymérisation A/D ($(DS(\%))_{AM/AE} = 67 / 40$, pH = 3) en fonction du temps d'irradiation.

L'étude comparative de l'homopolymérisation et de la copolymérisation est effectuée à un pH de 3. Dans le cas de la PLL_{PC}-g-AE, l'évolution de la conversion est suivie à pH = 8 (valeur de pH de la PLL_{PC}-g-AE sans ajustement) puisque la valeur du pH n'a pas d'influence sur sa polymérisation (partie 2.2.1).

L'évolution des taux de conversion des bandes d'insaturations des monomères A/D montre qu'une nette amélioration est apportée par la copolymérisation en comparaison à l'homopolymérisation (pente à l'origine plus importante, taux de conversion également

amélioré). Il est possible de calculer précisément la valeur de la vitesse de photopolymérisation maximale Rp_{max} (le détail du calcul est donné en chapitre 4), elle correspond au maximum atteint par la dérivée de la courbe du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation. Les valeurs de Rp_{max} de l'acide maléamique comme de l'éther d'allyle sont améliorées. En effet, la Rp_{max} de PLL_{PC}-g-AM évolue de $21.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en homopolymérisation à $31.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en copolymérisation et la Rp_{max} de la PLL_{PC}-g-AE passe de 13 à $18.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dans un deuxième temps, la copolymérisation permet d'améliorer le taux de conversion final en surface, qui évolue de 0,97 à 1,00 dans le cas de la PLL_{PC}-g-AM ; et de 0,84 à 1,00 dans le cas de la PLL_{PC}-g-AE.

Le taux de conversion des insaturations de l'acide maléamique et de l'éther d'allyle est nettement amélioré par la copolymérisation. On ne peut affirmer avec certitude que la copolymérisation entre les deux comonomères s'effectue de manière alternée. En effet, les macromonomères polymérisent avec des vitesses différentes mais dont les ordres de grandeur sont proches.

De manière à mettre en évidence la réticulation, le test de gonflement est généralement utilisé. Il consiste à laisser le matériau réticulé dans un solvant pénétrant ainsi au sein du réseau tridimensionnel, la densité du réseau réticulé est alors mise en évidence par le taux de gonflement obtenu. Nous avons tenté de réaliser ces tests de gonflement dans l'eau sur les revêtements photoréticulés à base de PLL_{PC}-g-A/D, mais les revêtements n'ont montré aucune résistance à l'eau et se sont disloqués rendant impossible toute mesure de gonflement. D'autres solvants, le méthanol et l'acétone, ont été testés et ont conduit au même résultat. Nous avons donc envisagé de caractériser ces revêtements de manière thermique afin de mettre en évidence la réticulation.

Propriétés thermiques

La caractérisation thermique des films photoréticulés est effectuée grâce à deux techniques que sont l'ATG et la DSC. Les thermogrammes obtenus par ATG sont représentés sur la Figure 3.8.

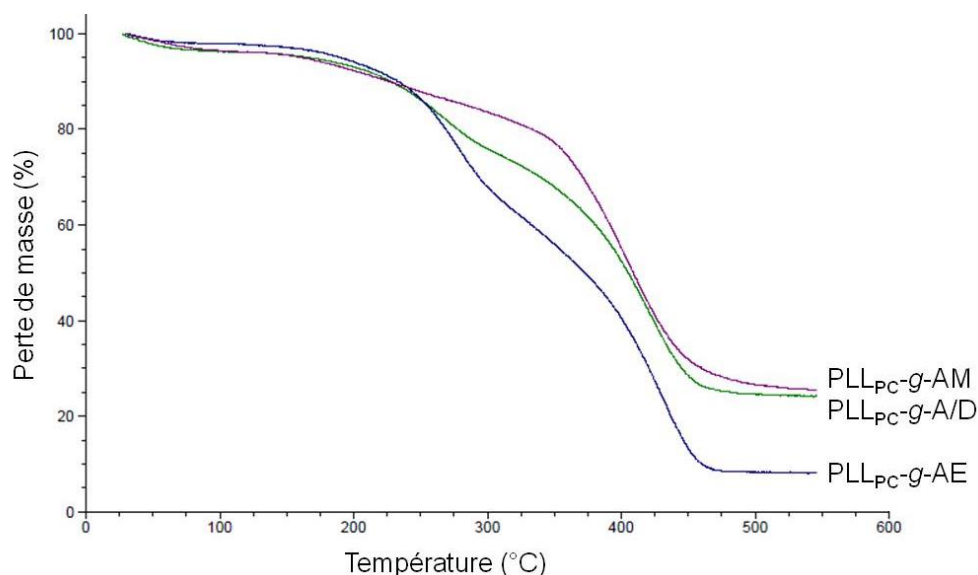


Figure 3.8 : Analyses thermogravimétriques du film photoréticulé de la PLL_{PC}-g-AM, de la PLL_{PC}-g-A/D, de la PLL_{PC}-g-AE, (rampe à 10 °C/min sous azote).

Les films photoréticulés présentent une première perte de masse d'environ 5 % avant 100 °C. En effet, comme les films sont hygroscopiques, ils absorbent l'humidité ambiante. Il n'est pas aisé d'estimer avec exactitude la température de début de dégradation, comme le montre la Figure 3.8, la perte de masse en fonction de la température est faible mais constante dès 100 °C. Il est toutefois possible d'estimer que la dégradation des films réalisés à partir de la PLL_{PC}-g-AE semble s'effectuer en deux étapes. La première étape de dégradation consiste en une première perte de masse de 40 % vers 250 °C. Cette première étape n'est pas visible pour les films réalisés à partir de la PLL_{PC}-g-AM, mais elle est présente pour les films réalisés à partir du mélange PLL_{PC}-g-A/D avec une perte de masse plus faible que celle présentée par les films réalisés à partir de la PLL_{PC}-g-AE. Le film réticulé de PLL_{PC}-g-AM présente donc une stabilité thermique plus élevée que le film réticulé de PLL_{PC}-g-AE. En effet, les fonctions éther ne sont pas stables thermiquement, de plus les fonctions acide carboxylique, nombreuses sur le squelette de PLL_{PC}-g-AM améliore la tenue thermique.

Les T_g de ces films sont très difficiles à estimer à partir des thermogrammes obtenus en DSC (Figure 3.9) car les réseaux sont très denses et le degré de mobilité est donc très faible (variation du flux de chaleur très faibles). Les T_g des deux oligomères PLL_{PC}-g-AM et PLL_{PC}-

g-AE avant photoréticulation sont de ~ 100 °C pour la PLL_{PC}-*g*-AM et de ~ 40 °C pour la PLL_{PC}-*g*-AE (Voir chapitre 2 partie 3.2.3).

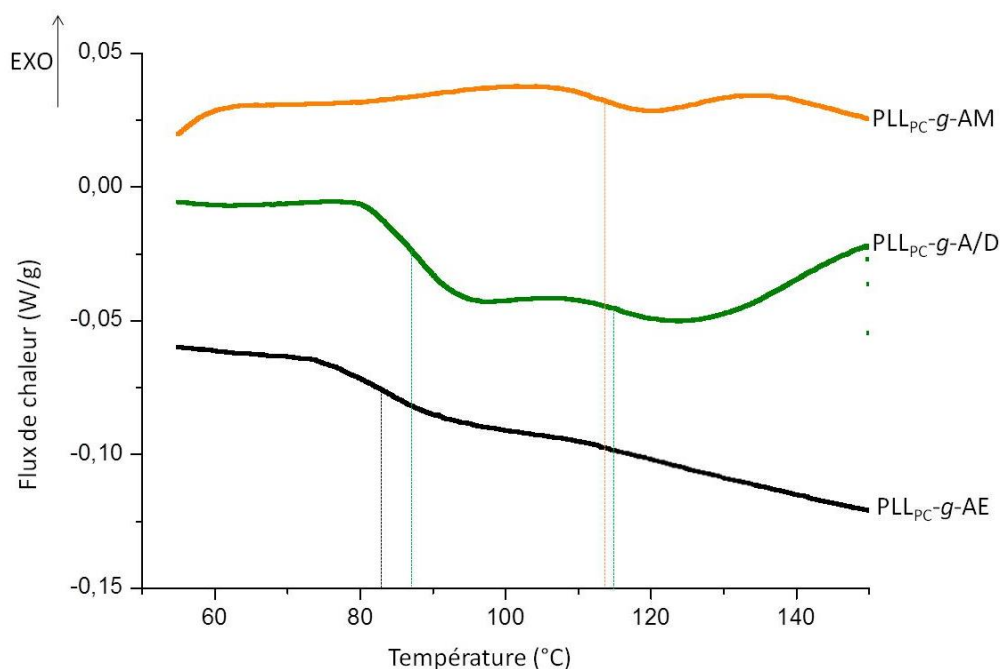


Figure 3.9 : Analyses DSC des films de la PLL_{PC}-*g*-AM, de la PLL_{PC}-*g*-AE et de la PLL_{PC}-*g*-A/D après photoréticulation.

Après photopolymérisation, le film obtenu à partir de la PLL_{PC}-*g*-AE présente une *T_g* de 84 °C. (Figure 3.9) Concernant la PLL_{PC}-*g*-AM photopolymérisée, la transition est moins nette, mais elle peut être estimée aux alentours de 110 °C. Dans ce dernier cas, la différence entre les *T_g* obtenues avant et après photopolymérisation est très faible (de l'ordre de 10 °C). Quant au mélange de poly(L-lysine) greffée A/D après photopolymérisation, il possède deux *T_g*, l'une à 78 et l'autre à 114 °C. On peut supposer que la *T_g* de 78 °C correspond à la présence de la partie PLL_{PC}-*g*-AE polymérisée (cette *T_g* est proche de celle obtenue en homopolymérisation de l'éther d'allyle à 84 °C) et celle de 114 °C est liée à la présence de la partie PLL_{PC}-*g*-AM polymérisée (proche de la *T_g* obtenue de la PLL_{PC}-*g*-AM après photoréticulation de 110 °C). La présence de deux *T_g* laisse sous-entendre qu'un phénomène de ségrégation de phase existe probablement dans ce système. Cependant, cette hypothèse suggérerait que la photopolymérisation ait donné lieu à deux homopolymérisations dans le cas du mélange PLL_{PC}-*g*-A/D ce qui est en désaccord avec la conclusion déduite de l'étude cinétique sur une copolymérisation. A ce stade de l'étude, il serait intéressant en perspective de ce travail d'effectuer des analyses de microscopie afin d'obtenir davantage d'informations sur la nature du réseau formé.

2.1.2 Structure de la poly(L-lysine)

Dans cette étude, trois différents types de structure de poly(L-lysine) ont été sélectionnés et comparés. Les deux homopolymères de poly(L-lysine) : la PLL $_{\alpha}$ et la PLL $_{\epsilon}$; et la poly(L-lysine) synthétisée par polycondensation, la PLL $_{PC}$, qui est statistique. Le greffage d'acide maléamique et d'éther d'allyle a été effectué de la même manière sur les trois types de poly(L-lysine) comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. Le mélange A/D et l'étude de la photopolymérisation sont effectués en suivant le même protocole pour les trois poly(L-lysine)s, l'évolution de leur taux de conversion est portée en fonction du temps d'irradiation sur la Figure 3.10.

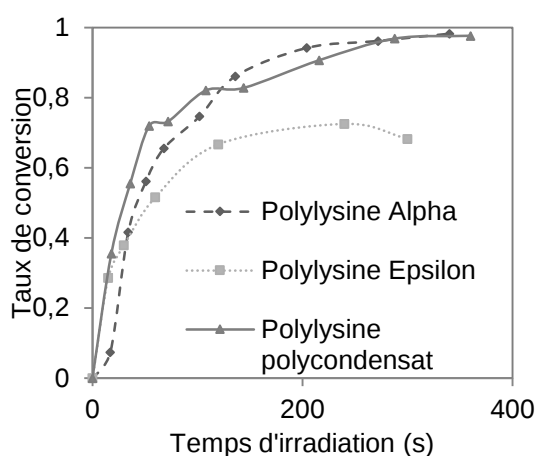


Figure 3.10 : Taux de conversion calculés à partir de la bande éther d'allyle 2 pour les copolymérisations de chacun des trois squelettes de poly(L-lysine) sans photoamorceur, selon les mêmes conditions de photopolymérisation, à pH = 7.

Comme la PLL $_{\alpha}$ -g-A/D et la PLL $_{PC}$ -g-A/D possèdent des degrés de polymérisation similaires (X_n PLL $_{\alpha}$ = 8, X_n PLL $_{PC}$ = 5-6) et que leurs degrés de substitution sont proches (PLL $_{\alpha}$ -g-A/D : DS $_{AE/AM}$ (%) = 55 / 65 ; PLL $_{PC}$: DS $_{AE/AM}$ (%) = 40 / 67), ces deux structures sont donc comparables. La PLL $_{\alpha}$ -g-A/D présente un spectre FTIR qui ne permet pas une exploitation correcte de la bande liée à l'insaturation de l'acide maléamique en raison de sa superposition avec une autre bande à 836 cm $^{-1}$ comme le montre la Figure 3.11. Cependant, le calcul de la conversion à partir de la bande éther d'allyle 2 est possible et permet la comparaison des taux de conversion.

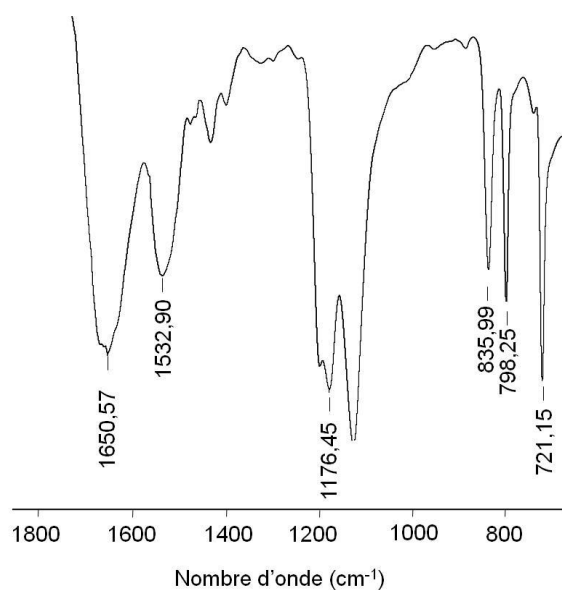


Figure 3.11 : Spectre Infrarouge de la PLL α à pH neutre dans la zone 700 à 1900 cm $^{-1}$.

L'évolution du taux de conversion montre que les photopolymérisations de la PLL α -*g*-A/D et de la PLL $_{PC}$ -*g*-A/D sont quasiment identiques (Figure 3.10). En effet, la vitesse de polymérisation de la PLL α -*g*-A/D est de $12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, celle de la PLL $_{PC}$ -*g*-A/D de $20 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et celle de la PLL $_{\epsilon}$ -*g*-A/D de $19 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Malgré une vitesse de photopolymérisation de la PLL $_{\epsilon}$ -*g*-A/D similaire à celles des deux autres poly(L-lysine)s (PLL $_{\epsilon}$ -*g*-A/D : DS $_{AE/AM}$ (%) = 50 / 62), le taux de conversion obtenu après 300 secondes d'irradiation de la PLL $_{\epsilon}$ -*g*-A/D est de seulement 0,70, ce qui est beaucoup plus faible que les taux de conversion de 0,98 obtenus pour les deux autres structures. En effet, sa masse moléculaire étant plus élevée ($X_n \text{ PLL}_{\epsilon} = 31$), lors de la photopolymérisation, les oligomères ont une mobilité moléculaire réduite, et le temps de gel est beaucoup plus court dans le cas de la PLL $_{\epsilon}$ -*g*-A/D par rapport à la PLL α -*g*-A/D et à la PLL $_{PC}$ -*g*-A/D, limitant ainsi le taux de conversion.

Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des films ont été étudiées sur les systèmes de structures différentes de poly(L-lysine). Les thermogrammes obtenus en ATG sont représentés sur la Figure 3.12.

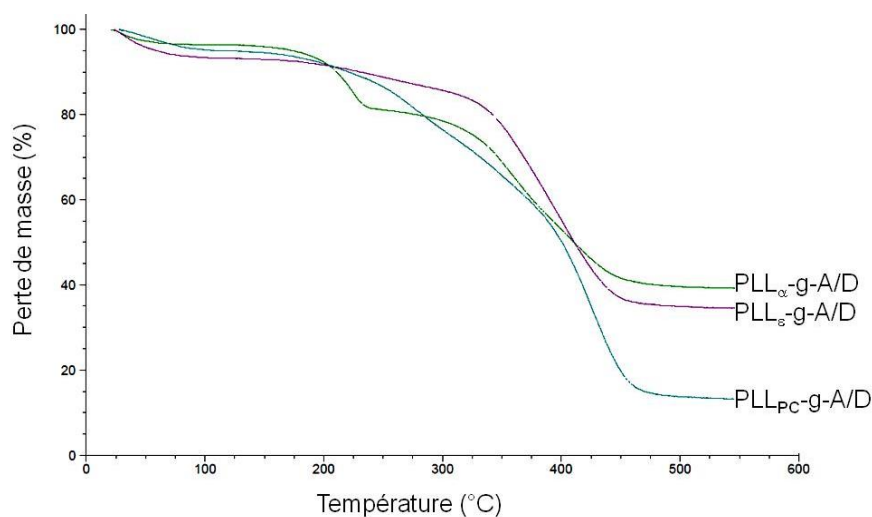


Figure 3.12 : Thermogrammes des films photoréticulés (A) de la PLL α -g-A/D, (B) de la PLL ϵ -g-A/D, (C) de la PLL $_{PC}$ -g-A/D, effectué à 10 °C/min sous azote.

La PLL ϵ -g-A/D présente la meilleure stabilité thermique des trois échantillons, sa dégradation thermique ne commence qu'à partir de 350 °C. Sa faible conversion obtenue en photopolymérisation n'a pas d'influence sur la stabilité thermique car les chaînes de PLL ϵ -g-A/D sont de masses moléculaires élevées. Sur le plan cinétique, nous avons vu que la PLL α -g-A/D et la PLL $_{PC}$ -g-A/D sont comparables. Or, la PLL α -g-A/D présente une moins bonne stabilité thermique que la PLL $_{PC}$ -g-A/D. En effet, sa dégradation thermique commence dès 200 °C par une forte perte de masse de 15 %. La PLL provenant de polycondensation en masse possède des structures de types macrocycles, ces structures induisent nécessairement des formations particulières du film lors de la photopolymérisation qui sont peut être à l'origine de la meilleure stabilité thermique observée.

L'analyse DSC a permis de déterminer les températures de transition vitreuse des films photopolymérisés pour chaque structure de poly(L-lysine) comme le montre la Figure 3.13. Les thermogrammes présentés correspondent à la première montée en température.

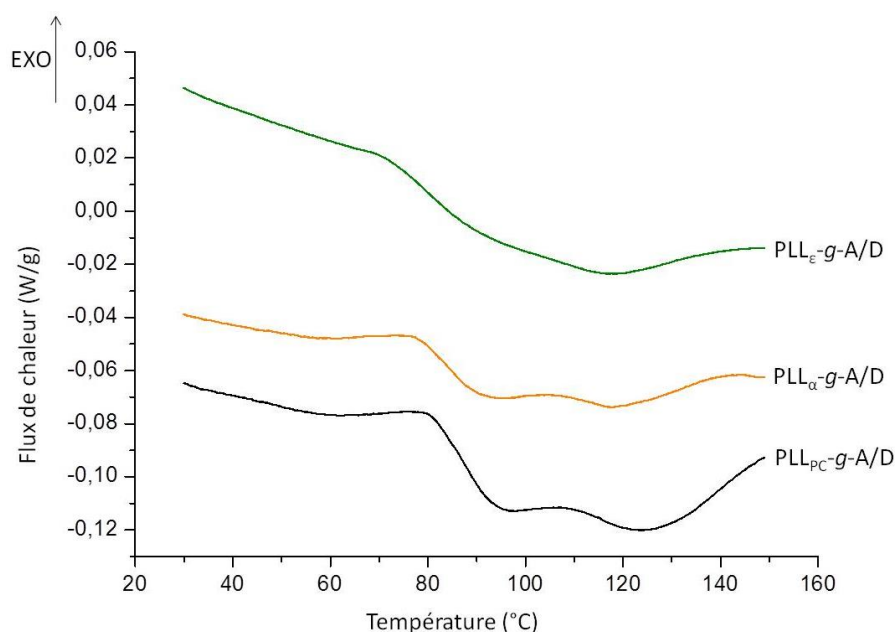


Figure 3.13 : Thermogrammes obtenus par DSC des différents films réticulés.

Comme le montre la Figure 3.13, les trois thermogrammes présentent une première chute de flux de chaleur autour de 80 °C correspondant à une transition du second ordre relativement nette pour chacun des films photoréticulés à partir des trois structures différentes. Une seconde T_g autour de 120 °C peut être déterminée mais de manière moins évidente pour la PLL_ε-g-A/D que pour la PLL_{PC}-g-A/D et PLL_α-g-A/D. L'allure des thermogrammes obtenus étant équivalente dans les trois cas, on peut avancer que les T_g observées sont dues aux fonctions photopolymérisables et donc au réseau tridimensionnel et non pas au squelette de PLL. Par contre, la PLL_ε-g-A/D semble avoir une T_g d'une valeur légèrement plus faible que pour les deux autres films, en effet, la PLL_ε-g-A/D possédant une longueur de chaîne plus grande, le réseau obtenu est moins dense ce qui explique la plus faible T_g observée.

La différence la plus notable qui existe entre ces trois revêtements concerne l'aspect des films. Le Tableau 3.1 regroupe les différents aspects visuels des films photoréticulés obtenus selon la structure de poly(L-lysine).

Tableau 3.1 : Aspect des films photoréticulés de différentes structures de poly(L-lysine), couleur, transparence. (Détermination visuelle).

Poly(L-lysine)	Couleur	Transparence
Alpha	Jaune clair	Opaque
Epsilon	Blanc cassé	Opaque
Polycondensat	Jaune marron	Transparent

L'aspect des films obtenus est relativement différent d'une poly(L-lysine) à l'autre, comme le montre la Figure 3.14.



Figure 3.14 : Comparaison des couleurs obtenues pour les différentes poly(L-lysine)s : (A) PLL_{PC}-g-A/D, (B) PLL_α-g-A/D, (C) PLL_ε-g-A/D.

Si l'on compare la transparence des échantillons, la PLL_α-g-A/D et la PLL_ε-g-A/D sont opaques, alors que la PLL_{PC}-g-A/D est complètement transparente avant et après le traitement à l'irradiation UV. Ce phénomène est certainement lié à la nature de la structure statistique de la PLL_{PC}-g-A/D, en comparaison aux PLL_α-g-A/D et PLL_ε-g-A/D dont les structures sont semi cristallines et organisées, et dont l'aspect est donc opaque. [4]

De plus, les échantillons de PLL_α-g-A/D et PLL_ε-g-A/D sont blancs en comparaison avec la PLL_{PC}-g-A/D qui est jaune. La coloration jaune de la PLL_{PC}-g-A/D est liée à la thermo-oxydation et à la dégradation thermique lors de la première étape de polycondensation, alors que les composés PLL_α-g-A/D et PLL_ε-g-A/D sont blancs même après greffage. Cependant, le traitement aux irradiations UV jaunit énormément les films résultants comme l'illustre la Figure 3.15 sur l'exemple de la PLL_α-g-A/D.



Figure 3.15 : Evolution de la couleur d'un film de PLL_α-g-A/D (A) avant et (B) après passage sous irradiation UV.

Lors de la photopolymérisation, l'étude de l'influence des différentes structures de poly(L-lysine) permet de tirer plusieurs conclusions. Dans un premier temps, il a été démontré que l'oligomère de PLL_{PC}-g-A/D est un bon candidat à la photopolymérisation. La PLL_ε-g-A/D

possédant un X_n trop élevé (31 unités) ne permet pas d'obtenir un film dans de bonnes conditions puisqu'une conversion totale ne peut être obtenue, la conversion finale en surface n'est que de 70 %. De plus, la structure des PLL $_{\alpha}$ ou PLL $_{PC}$ n'a pas d'influence sur la cinétique de photopolymérisation, les propriétés thermiques sont quasiment identiques. Cette constatation permet d'affirmer que les structures macrocycles observées dans le chapitre précédant pour l'oligomère de PLL $_{PC}$ sont sans doute sans influence sur la cinétique de photopolymérisation. De toute évidence, la nature de l'unité monomère influe surtout sur l'aspect du film final. En effet, en présence d'un homopolymère constitué d'une seule nature d'unité répétitive (soit uniquement L $_{\alpha}$, soit uniquement L $_{\epsilon}$), le film obtenu est opaque mettant en avant une certaine hétérogénéité, et donc une organisation dans le film. En présence d'un copolymère comme la PLL $_{PC}$ constitué de plusieurs types d'unité différentes (L $_{\alpha}$, et L $_{\epsilon}$), l'aspect du film obtenu est transparent.

2.2 Influence de la formulation

Afin de rendre la lecture plus aisée, et étant donné que la suite de l'étude est effectuée uniquement sur la PLL $_{PC}$, la PLL $_{PC}$ sera dorénavant notée PLL. L'influence de plusieurs paramètres de la formulation sur la photopolymérisation de la PLL va être étudiée, à savoir l'effet du pH, la présence et la quantité de photoamorceur, le degré de substitution et enfin l'extrait sec. L'objectif est ici d'optimiser la formulation.

2.2.1 Effet du pH

L'étude de l'influence du pH s'est effectuée sur une PLL-*g*-A/D dont le pH est ajusté avec une solution KOH à 5 M dans le cas de la formulation à pH = 10 et avec une solution HCl à 5 M dans le cas de la formulation à pH = 3. Après ajustement du pH, les mélanges sont lyophilisés, puis la formulation s'effectue comme précédemment. La photopolymérisation est menée dans les mêmes conditions, et les taux de conversion en fonction du temps d'irradiation pour les différents échantillons sont donnés sur la Figure 3.16.

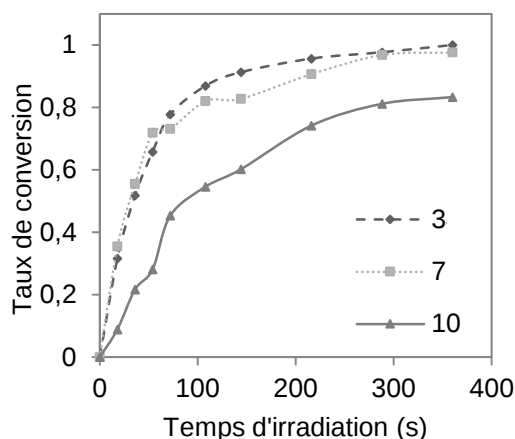


Figure 3.16 : Taux de conversion calculés à partir de la bande éther d'allyle 2 en fonction du temps d'irradiation UV pour les formulations de PLL-g-A/D ($DS_{AM/AE}$ (%) = 67 / 40) ajustées à différents pH.

Comme le montre la Figure 3.16, l'évolution du taux de conversion des formulations à pH 7 et 3 sont équivalentes, que ce soit en terme de vitesse de polymérisation ou en terme de conversion finale. Lorsque le pH de la formulation est basique (pH = 10), la vitesse de polymérisation ainsi que la conversion sont nettement diminuées. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'élévation du pH implique la formation de l'ion carboxylate augmentant la densité électronique de cette zone, ce qui diminue le caractère accepteur d'électrons de l'insaturation. Cependant, un autre effet majeur du pH concerne la réactivité de la double liaison. Dans des conditions alcalines, la réaction de Michael entre les fonctions amine résiduelles de la PLL et les doubles liaisons peut en effet avoir lieu (voir chapitre 2). Pour rappel, les conditions nécessaires au déroulement de la réaction de Michael sont : (1) une solvation dans un milieu polaire (pour permettre le déplacement des charges des intermédiaires réactionnels) et (2) un milieu basique pour que les fonctions amine soient réactives (donc un pH supérieur à 10,5 dans le cas de la poly(L-lysine) puisque le pKa est voisin de 10,5). Or, la réaction de Michael ne peut pas avoir eu lieu lors de la photopolymérisation qui s'effectue après l'évaporation d'eau. Il est tout à fait possible que la réaction de Michael ait lieu pendant l'étape de flash-off dans l'eau à 60 °C. La conversion des doubles liaisons se feraient donc en deux étapes selon deux mécanismes différents, comme le montre la Figure 3.17.

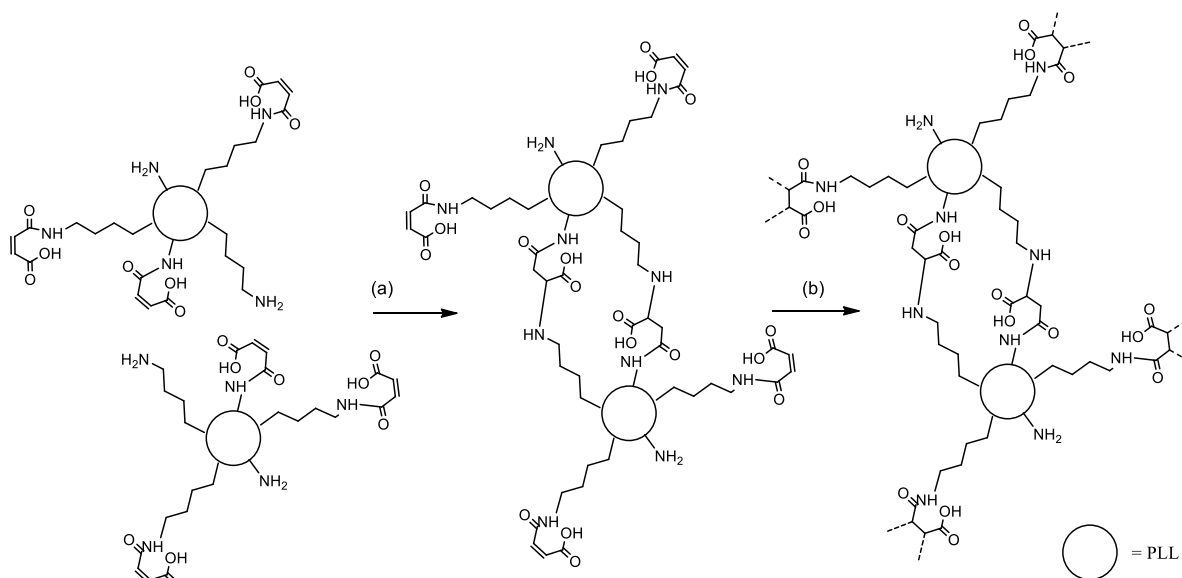


Figure 3.17 : Schématisation de (a) la réaction de Michael pour la PLL-*g*-AM pendant l'étape de flash-off, dans l'eau, et (b) la photopolymérisation des insaturations résiduelles.

Pour mettre en évidence ce phénomène, les spectres FTIR avant et après l'étape de flash-off de la PLL-*g*-A/D ont été effectués et sont donnés sur la Figure 3.18.

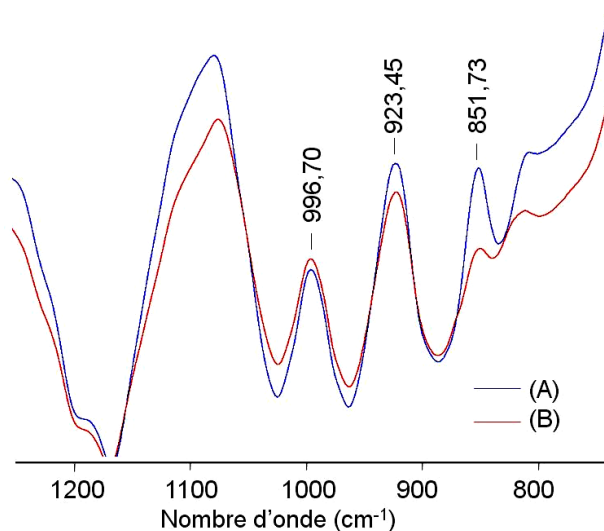


Figure 3.18 : Spectres FTIR de la PLL-*g*-A/D à pH = 10 (A) avant formulation et (B) après flash-off.

L'intensité de la bande correspondant aux doubles liaisons de l'acide maléimique à 852 cm^{-1} diminue considérablement après l'étape de flash-off, tandis que celle des doubles liaisons de l'éther d'allyle à 923 cm^{-1} subit une variation moins nette. L'analyse FTIR met donc en évidence la consommation d'une partie des doubles liaisons de la PLL-*g*-A/D, plus particulièrement celles correspondant à l'acide maléimique, avant photopolymérisation. Durant l'étape de flash-off, les doubles liaisons sont consommées par réaction de Michael avec les amines résiduelles non greffées. De plus, la conversion due à la réaction de Michael peut être

évaluée en effectuant le même calcul que précédemment (en mesurant les hauteurs des bandes des doubles liaisons avant formulation et après flash-off). Ainsi, la réaction de Michael convertit 40 % des doubles liaisons de l'éther d'allyle et 75 % des doubles liaisons de l'acide maléamique.

Etant donné l'influence non négligeable de la réaction de Michael à pH basique, les calculs des taux de conversion lors de la photopolymérisation doivent être révisés. Il a donc été décidé d'utiliser le spectre infrarouge avant l'étape de formulation pour l'état initial, et non pas le spectre FTIR après flash-off. L'évolution des taux de conversion des doubles liaisons se divise alors en deux étapes, comme illustré en Figure 3.19.

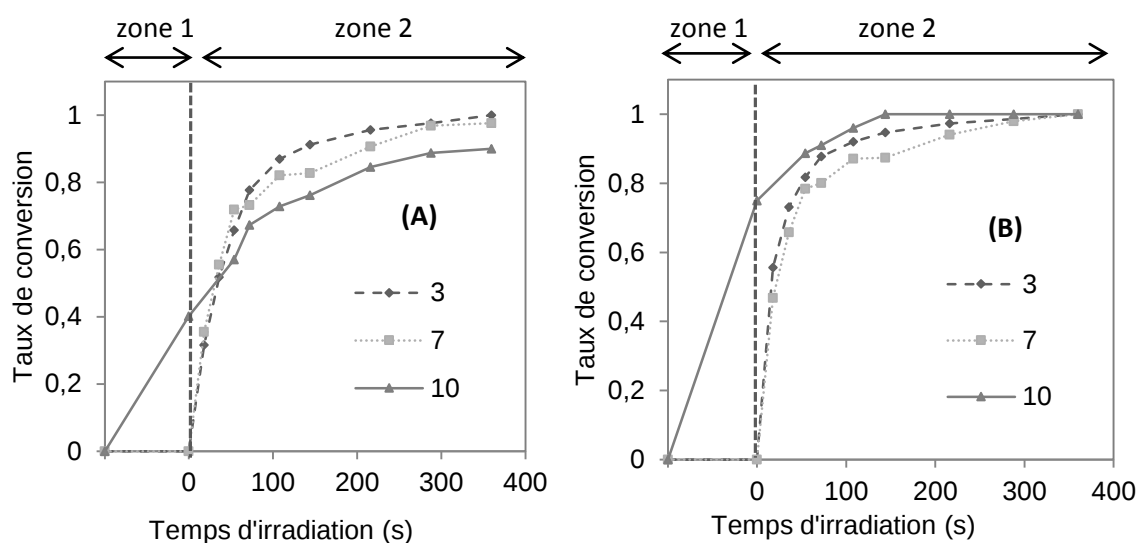


Figure 3.19 : Taux de conversion de (A) la bande éther d'allyle et (B) de la bande acide maléamique de formulation de PLL-g-A/D à différents pH avec en zone 1, la conversion des doubles liaisons par réaction de Michael lors de l'étape de flash-off et en zone 2 la conversion des doubles liaisons par photopolymérisation en fonction du temps d'irradiation UV.

De cette façon, il est possible de confirmer que, la réaction de Michael n'a pas lieu lors de l'étape de flash-off lorsque la formulation est à pH acide ($\text{pH} = 3$) ou pH neutre ($\text{pH} = 7$). Le pK_a de la poly(L-lysine) étant de 10,5 ; les amines sont donc protonées et ne peuvent réagir par réaction de Michael à de tels pH comme nous l'avons mentionné en préambule du paragraphe 2.1.1. La photopolymérisation conduit alors à une conversion de 98 % des doubles liaisons de l'éther d'allyle et 100 % de celles de l'acide maléamique après 360 secondes d'irradiation UV. Par contre, à pH basique, une pré-conversion des doubles liaisons a lieu par réaction de Michael lors de l'étape de flash-off à hauteur de 40 % pour celles de l'éther d'allyle et de 75 % pour celles de l'acide maléamique. La réaction de Michael sera d'autant plus efficace que la double liaison est portée par un bon accepteur, [5] ce qui est le cas pour l'acide maléamique. Par contre,

la conversion des doubles liaisons de l'éther d'allyle dès l'étape de flash-off est plus inattendue. La PLL greffée de fonctions acide maléamique doit nécessairement jouer le rôle ici de catalyseur, cependant, les systèmes de catalyse utilisés dans les réactions de Michael concernent souvent des bases comme la triéthylamine. Dans le cas des fonctions éther d'allyle, le taux de conversion finale n'atteindra pas plus de 90 % à pH basique contre 100 % à pH acide. Dans le cas des acides maléamiques, une grande partie des doubles liaisons ayant été préalablement consommée par la réaction de Michael, un temps d'irradiation plus court est nécessaire pour atteindre 100 % de conversion, soit 144 secondes d'irradiation UV.

De manière à pouvoir mettre en évidence la différence de réactivité de la double liaison de la fonction éther d'allyle et celle de l'acide maléamique vis-à-vis de la réaction de Michael, une étude complémentaire sur l'homopolymérisation des deux oligomères a été effectuée, leurs taux de conversion en fonction du temps d'irradiation sont illustrés sur la Figure 3.20.

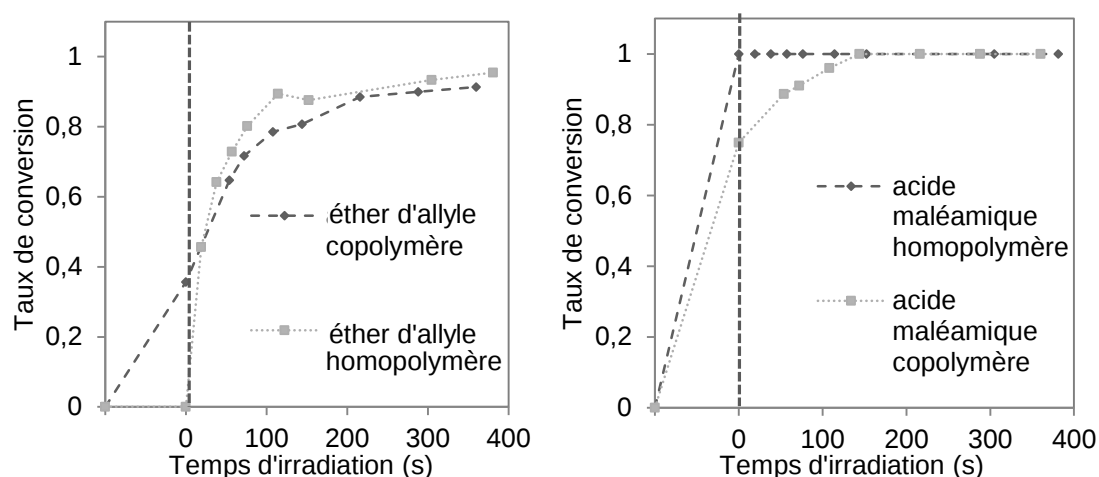


Figure 3.20 : Taux de conversion des fonctions éther d'allyle et acide maléamique greffées, du type homopolymère ou copolymère PLL-g-A/D. (DS_{AM/AE} (%) = 67 / 40) à pH basique.

Tout d'abord, on peut constater que seule la conversion des doubles liaisons de l'acide maléamique est totale avant photopolymérisation lorsque l'oligomère est seul, ainsi leur très grande réactivité avec les fonctions amine via la réaction de Michael est confirmée. De même, aucune conversion des doubles liaisons de l'éther d'allyle en homopolymérisation n'est observée avant irradiation. Ce dernier point est important puisqu'il confirme le fait que les doubles liaisons de l'éther d'allyle ne peuvent pas réagir via la réaction de Michael. Par contre, lors du mélange de ces deux oligomères, les doubles liaisons de l'acide maléamique sont moins consommées (75 %), et une partie des doubles liaisons de l'éther d'allyle (40 %) est

consommée. On peut donc penser à un effet de synergie entre les oligomères via la réaction de Michael comme nous l'avons supposé en amont dans ce paragraphe.

Dans la littérature, les réactions de Michael effectuées sur des squelettes de poly(L-lysine) ont déjà été décrites notamment sur des squelettes de PLL α porteurs de fonctions maléimide, [6] et de fonctions acrylate. [7] Les systèmes hybrides, dit « dual cure » qui concernent deux types de conversion différents (le plus connu étant polymérisation thermique et photopolymérisation) sont très décrits. Il existe quelques recherches sur la synthèse de monomères par réaction de Michael qui sont par la suite photopolymérisés, [8, 9, 10, 11] mais ces recherches ne concernent pas de double conversion addition de Michael / photopolymérisation. La stratégie de double conversion peut être très intéressante dans le cas des PLL-*g*-A/D qui sont peu réactives, elle pourrait permettre de diminuer le temps d'irradiation nécessaire si une partie est préalablement convertie pendant le flash-off. Une étude plus détaillée de la complémentarité Michael / photopolymérisation a donc été effectuée, notamment en regardant l'influence de la durée du flash-off sur le taux de conversion des doubles liaisons (Figure 3.21).

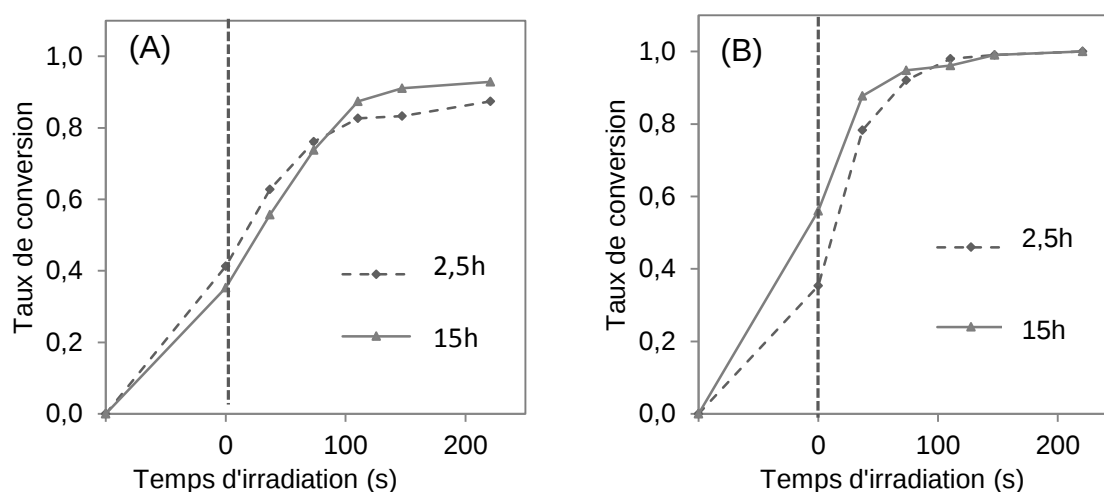


Figure 3.21 : Influence de la durée du flash-off (en heures) pour la conversion de (A) l'éther d'allyle et de (B) l'acide maléamique lors de la photopolymérisation de la PLL-*g*-A/D.

On constate que le taux de conversion des doubles liaisons de l'éther d'allyle par réaction de Michael est le même quelle que soit la durée du flash-off. Ainsi 2,5 h pour l'étape de flash-off sont suffisantes et permettent d'atteindre un maximum de conversion des doubles liaisons de l'éther d'allyle par réaction de Michael. En ce qui concerne le taux de conversion des doubles liaisons de l'acide maléamique, l'augmentation de la durée du flash-off permet d'améliorer la conversion des doubles liaisons (0,6 pour 15 h, contre 0,4 pour 2,5 h). Lorsque le film est

ensuite irradié, le temps d'irradiation nécessaire pour convertir la totalité des doubles liaisons des fonctions acide maléamique est identique (110 s). Ainsi le fait que la réaction de Michael se produise avant photopolymérisation ne diminue pas le temps de réaction pour atteindre une conversion totale pendant la photopolymérisation.

Aspect des films

La Figure 3.22 présente les photos de films photopolymérisés de la PLL-*g*-AM homopolymérisée à pH = 10 et d'un film de PLL-*g*-A/D à pH = 7.

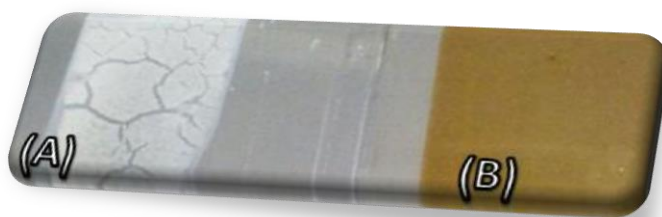


Figure 3.22 : Aspect des films photoréticulés de (A) la PLL-*g*-AM pH = 10 en homopolymérisation et de (B) PLL-*g*-A/D à pH = 7 en copolymérisation.

L'aspect des films photopolymérisés est influencé par le changement de pH de la formulation et par la réaction de Michael. Le film de PLL-*g*-AM homopolymérisé à pH = 10 est blanc, alors que le film de PLL-*g*-A/D polymérisé à pH = 7 est jaune. La réaction de Michael provoque donc un blanchissement du film. Il est connu que les polycondensats ont des colorations jaunes liées à la thermo-oxydation due à la température élevée du procédé de polycondensation. Or, le blanchissement du film induit par la réaction de Michael et donc par la transformation des fonctions amine primaire en fonction amine secondaire, laisse penser que les amines primaires seraient en partie responsables de la coloration de la PLL. Cette décoloration est peut être également due à la présence chlorure de potassium, formé après ajustement du pH par la potasse. De plus, une différence de transparence est également observée car à pH basique, le film est opaque contrairement à ceux obtenus à pH neutre qui sont transparents. La réaction de Michael ayant lieu lorsque l'eau est encore présente, le film devient insoluble ce qui cause certainement cette opacité.

Nous avons montré au cours de cette étude que le pH initial des formulations des PLL est un paramètre important puisqu'à pH basique, la réaction de Michael peut avoir lieu. Etant donnée la faible réactivité de la PLL-*g*-A/D vis-à-vis des UV, la réaction de Michael aurait pu être un moyen de convertir préalablement une partie des doubles liaisons pour pouvoir diminuer

le temps d'irradiation nécessaire afin d'atteindre un taux de conversion maximal. Cette éventualité s'est avérée peu efficace, puisque même si une conversion préalable des doubles liaisons est effectuée, le temps nécessaire à la conversion totale des doubles liaisons n'est pas diminué. Cette stratégie a donc été écartée.

2.2.2 Influence de la nature et de la quantité d'un photoamorceur

L'étude cinétique de photopolymérisation effectuée jusqu'à présent ne concernait que des formulations dépourvues de photoamorceur. Aussi, l'étude de l'influence de la présence de photoamorceur a été réalisée. Comme il a été vu dans le chapitre bibliographique, les photoamorceurs sont des molécules capables d'absorber des photons et de former des espèces réactives. Selon la nature du photoamorceur, les espèces réactives peuvent être des radicaux, des cations. Le système étudié concerne la polymérisation radicalaire, nous étudierons donc les photoamorceurs générant des radicaux.

Un des paramètres importants à prendre en compte lors du choix du photoamorceur est sa solubilité dans le système employé, en l'occurrence ici en milieu aqueux. Or, les techniques de polymérisation en base aqueuse ne nécessitent pas forcément d'avoir des composants tous hydrosolubles car la plupart des formulations sont des émulsions ou des dispersions. Une attention particulière est donc portée sur la sélection du photoamorceur à employer. Or les photoamorceurs commerciaux conseillés pour les systèmes UV base aqueuse ne sont pas tous hydrosolubles, mais simplement solubles dans les produits (monomères ou oligomères) photopolymérisables. Quelques exemples de photoamorceurs commerciaux utilisés en formulations UV base aqueuse non hydrosolubles sont : la Lucirin® (Figure 3.23) commercialisée par BASF; les dérivés de la benzophénone, les α -hydroalkylephénylécétones (HAPK), les émulsions commercialisées par Lamberti comme l'Esacure DP 250® (mélange de plusieurs photoamorceurs : l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, α -hydroxycétones, benzophénone) et KIP® (à base d'oligomères de HAPK).

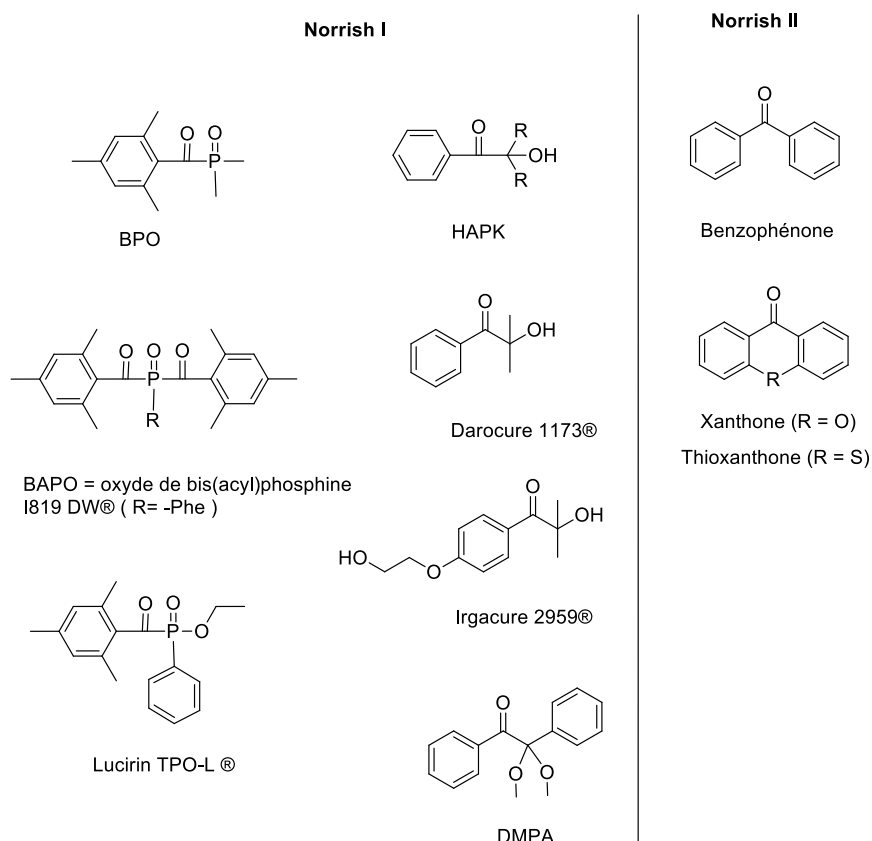


Figure 3.23 : Structures de photoamorceurs Norrish I et II.

Selon les systèmes, les photoamorceurs peuvent être sous forme d'émulsions pour des systèmes émulsions / dispersions ou également modifiés de manière à les rendre plus polaires, et donc solubles dans les résines types acrylamide, ou HEMA (2-hydroxyéthylméthacrylate). Cependant, de nouveaux photoamorceurs hydrosolubles ont été synthétisés de manière à répondre au domaine d'application biomédical et plus précisément au domaine dentaire. [12] Pour améliorer la solubilité dans l'eau des photoamorceurs, la démarche la plus courante est de greffer des groupements polaires sur des structures connues de photoamorceur. L'exemple commercial le plus pertinent est celui de l'Irgacure 2959® illustré en Figure 3.23, qui correspond à une molécule de Darocure 1173® dans laquelle la présence du groupement hydroxyéthyléther sur le groupement phényl améliore sa solubilité dans l'eau. Liska [13] a complété cette approche en greffant des groupements sucres sur des photoamorceurs connus. Les thioxanones (Figure 3.23) sont également étudiées comme photoamorceur dans les systèmes UV aqueux. La thioxanthone est par exemple modifiée par des fonctions acide carboxylique [14] mais aussi greffé au sein d'une structure macromoléculaire. [15, 16] D'autres types de photoamorceurs hydrosolubles ont été synthétisés, dont le sel de 4-[2-(4-morpholino)benzoyl-2-diméthylamino]butylbenzènesulfonate de sodium [17] des oxydes de phosphine [18, 19] ou encore de sel d'oxalate de phénylacylpyridinium. [20]

Il existe deux types de mécanismes de formation de radicaux, le mécanisme Norrish I par le biais d'une réaction d' α -clivage, et le mécanisme de type Norrish II qui peut être un mécanisme d'abstraction d'hydrogène (Norrish II- HA) et/ou de transfert d'électron photoinduit (Norrish II- MPET). L'influence du photoamorceur dans la formulation va donc être étudiée pour ces deux familles de photoamorceur. Dans un premier temps, un photoamorceur type Norrish I sera utilisé car il permet l'amélioration de la polymérisation par la création de radicaux libres en plus grand nombre. Dans un second temps, un photoamorceur type Norrish II sans co-amorceur sera employé car il permet la mise en évidence d'éventuel phénomène d'abstraction d'hydrogène dans le système.

a. Photoamorceur régi par le mécanisme de type Norrish I

Principe du mécanisme type Norrish I

Les photoamorceurs de type Norrish I sont souvent choisis pour leur efficacité et leur stabilité thermique. Le mécanisme de photoamorçage est expliqué dans la Figure 3.24.

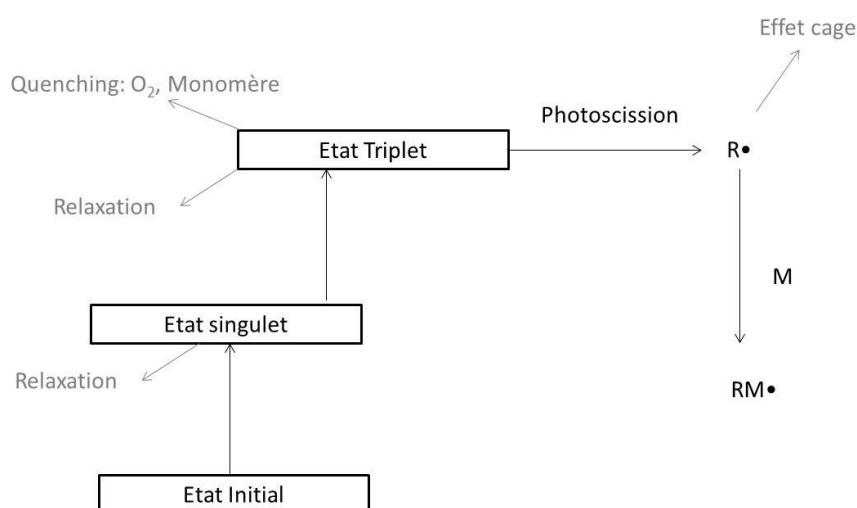


Figure 3.24 : Phénomène de photoamorçage de type Norrish I.

Le photoamorceur absorbe tout d'abord un photon, le faisant passer de l'état initial à l'état excité triplet. Puis un phénomène de photoscission dit d' α -clivage intervient et conduit à la rupture homolytique du photoamorceur générant ainsi deux radicaux qui pourront amorcer la réaction de polymérisation en s'additionnant à un monomère. Il existe de nombreuses réactions secondaires telle que la relaxation des états excités singulet et triplet, ou l'inhibition correspondant à la réaction des états excités avec l'oxygène ou le monomère.

Choix du photoamorceur

Pour les formulations à base de PLL-*g*-A/D, il est essentiel que le photoamorceur soit hydrosoluble pour optimiser la réaction d'amorçage. L'oxyde de bis(acyl)phosphine (BAPO) est hydrosoluble et pourrait être utilisé. Cependant, le BAPO n'est soluble qu'en milieu acide. [18] Le pH étant un élément clé de notre système, il est important que le photoamorceur ne subisse pas d'influence du pH, le BAPO a donc été écarté. L'Irgacure 2959[®] est hydrosoluble et est très utilisé dans les systèmes de photopolymérisation aqueux. Dans la littérature, Decker *et al.* ont effectué une étude sur différents photoamorceurs dans des systèmes UV base aqueuse de dispersions et émulsions où les photoamorceurs choisis sont peu solubles ou sous forme de dispersion. L'I2959[®] s'avère être le plus efficace parmi les photoamorceurs suivants que sont le Darocure 1173[®] (HAPK, partiellement soluble), l'ESACURE KIP / EM[®] (oligomère de HAPK en dispersion), le TPO[®] (BPO partiellement soluble), et l'I819DW[®] (BPO en dispersion). [21]

De plus, le spectre d'émission de la source lumineuse doit correspondre, du moins pour certaines bandes, au spectre d'absorption du photoamorceur. Chaque photoamorceur possède un spectre d'absorption qui dépendra de sa concentration, voir Figure 3.25.

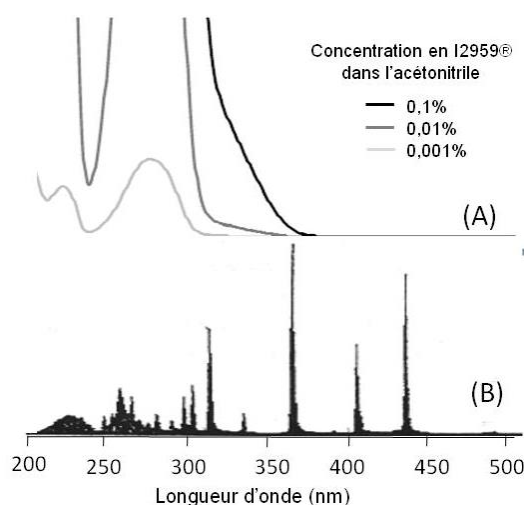


Figure 3.25 : (A) Spectre d'absorption (% dans l'acétonitrile) de l'I2959[®] et (B) spectre d'émission de la lampe FUSION F300 du convoyeur UV.

La Figure 3.25 permet de mettre en évidence que l'I2959[®] absorbe majoritairement vers 274 nm. Le spectre d'émission est superposé avec de nombreuses bandes d'émission de la lampe utilisée pour cette étude, notamment à 315 et 360 nm, ce qui en fait un bon candidat pour notre étude. Afin de vérifier la stabilité de l'I2959[®] pendant l'étape de flash-off, une formulation de PLL-*g*-A/D est laissée plus de 48 h à 60 °C en présence de 1 % d'I2959[®]. Après traitement, aucune conversion de doubles liaisons n'est observée en RMN ¹H. Ainsi le choix de l'I2959[®] s'est conforté en tant que photoamorceur de type Norrish I.

Etude de la photopolymérisation en présence d'Irgacure 2959®

Les quantités de photoamorceur (PA) d'I2959® varient de 0 à 5 % en masse pour le système de PLL-*g*-A/D. Le pourcentage massique en PA donné est celui de la formulation sans eau. Les concentrations utilisées sont en accord avec la concentration en I2959® recommandée par le fournisseur Ciba (2 et 5 % en masse). Cependant, un photoamorceur est rarement introduit au-delà de 1 % en masse dans les formulations classiques. Pour pallier aux problèmes d'inhibition de l'oxygène, la quantité de photoamorceur est souvent augmentée, et ce, jusqu'à 5 %. Il faut toutefois garder à l'esprit que des concentrations trop élevées de photoamorceur peuvent entraîner des effets de filtres qui empêcheront la pénétration de l'irradiation UV jusqu'aux couches inférieures diminuant drastiquement la conversion. [22] Les taux de conversion en fonction du temps d'irradiation à différents taux de photoamorceur sont illustrés sur la Figure 3.26.

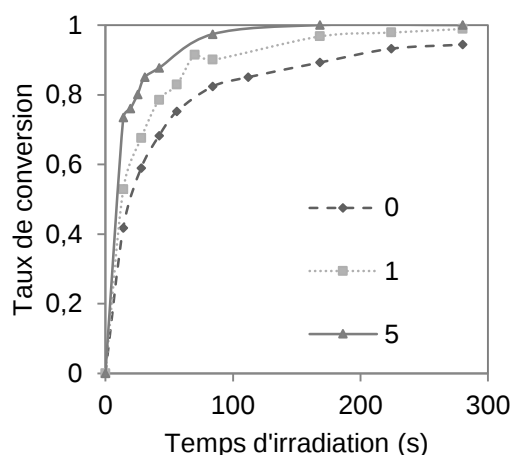


Figure 3.26 : Etude de l'influence de la quantité de photoamorceur I2959® (% massique) sur la conversion de la double liaison de l'acide maléamique de la PLL-*g*-A/D ($DS_{AM/AE}$ (%) = 67 / 80 ; pH = 7).

L'augmentation de la quantité de photoamorceur améliore la vitesse de polymérisation ainsi que le taux de conversion final. En effet, la vitesse maximale de polymérisation augmente de $22.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ sans photoamorceur à $48.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour 5 % de photoamorceur. La conversion finale en surface, quant à elle, augmente de 94 % dans un système sans photoamorceur à 99 % avec un simple ajout de 1 % de photoamorceur. Une conversion totale est atteinte grâce à un pourcentage massique de 5 % de photoamorceur et le temps d'irradiation est ainsi diminué d'un facteur 3.

Propriétés thermiques

Les analyses thermogravimétriques montrent que la stabilité thermique n'est pas influencée par l'augmentation de la quantité de photoamorceur. Il semblerait que la différence de conversion finale observée soit négligeable et n'influence pas la stabilité thermique.

L'analyse DSC permet la détermination de la température de transition vitreuse des échantillons photopolymérisés, comme on peut le constater sur la Figure 3.27 (1^{ère} rampe en température).

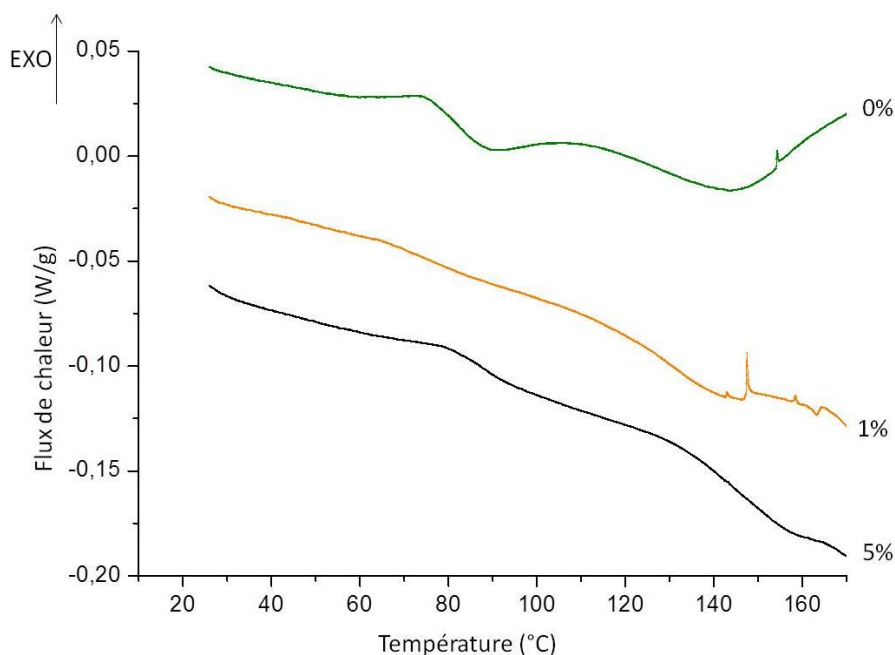


Figure 3.27 : Thermogrammes de films réticulés avec des formulations à différents taux de photoamorceur I2959.

Encore une fois, il est très complexe d'estimer la valeur exacte de la T_g étant donné les faibles mobilités moléculaires que présentent les échantillons. Il est cependant possible d'attribuer la légère augmentation de T_g à l'augmentation de la quantité de photoamorceur. En effet, la première variation de flux de chaleur correspondant à la première T_g passe de 84 °C dans le cas d'un système sans photoamorceur à 89 °C lorsque 5 % d'I2959 sont ajoutés à la formulation. De plus, l'ajout de 5 % de photoamorceur ferait croître la deuxième variation de flux de chaleur qui correspond à la deuxième T_g de 128 °C à 149 °C. (un artefact expérimental est noté sur le thermogramme de l'échantillon à 1 % autour de 150 °C). L'augmentation de la quantité de photoamorceur a pour conséquence d'accroître les taux de conversion des doubles liaisons, permettant ainsi la formation de réseaux plus denses, présentant donc des T_g plus élevées.

b. Photoamorceur régi par les mécanismes de type Norrish II*Principe des mécanismes Norrish II- HA et MPET*

Dans le cas des photoamorceurs type Norrish II, l'énergie d'excitation n'est pas suffisante pour mener à une rupture homolytique. Ces composés sont donc utilisés en présence de molécules donneurs d'hydrogène appelées co-amorceurs (DH). Les co-amorceurs sont très souvent des amines tertiaires, des alcools, etc. Le mécanisme d'amorçage des photoamorceurs de type Norrish II est donné sur la Figure 3.28.

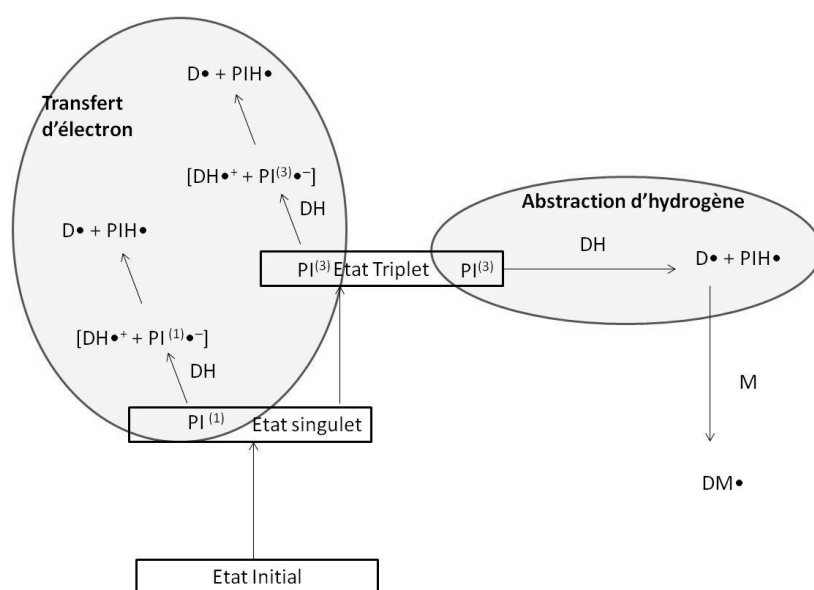


Figure 3.28 : Phénomène de photopolymérisation selon le mécanisme Norrish II.

Il existe deux types de réaction possibles menant à la formation de radicaux dans le système de photoamorceur type Norrish II : l'abstraction d'hydrogène (HA), et le transfert d'électron photoinduit (MPET). (Figure 3.28) La réaction d'abstraction d'hydrogène (HA) permet la formation de radicaux via le donneur d'hydrogène. La réaction de transfert d'électron (MPET) passe par la formation d'un complexe à transfert de charge (CTC) entre le donneur d'hydrogène et le photoamorceur. Cette réaction peut avoir lieu aussi bien à l'état singulet qu'à l'état triplet. Ces systèmes de photoamorçage présentent certains inconvénients, les états excités triplet ont une durée de vie longue (exemple : la camphorquinone à $\tau_T^\circ > 1000$ ns, à comparer aux valeurs des amorceurs Norrish I : HAPK 0,45 ns ou DMPA = 0,25 ns), [23] ce qui induit au stade de l'excitation un quenching de l'oxygène et des monomères vinyllés qui possèdent souvent des états triplets de plus faible énergie. Ce sont des systèmes plus lents que les systèmes Norrish I et ils présentent une plus grande sensibilité à l'oxygène. (Exemple ici de l'énergie de l'état triple

(ET) : ET CQ = 51,6; ET HAPK = 72 ; et ET DMPA = 66 kcal.mol⁻¹). [23] De plus, l'utilisation d'amines comme co-amorceurs mène souvent à des systèmes mal odorants.

Choix du photoamorceur

Les photoamorceurs les plus communs réagissant selon un mécanisme de type Norrish II sont : la benzophénone, la thioxanthone (Figure 3.23), la camphorquinone (Figure 3.29) et leurs dérivés. Les photoamorceurs de type Norrish II hydrosolubles sont extrêmement rares, il existe entre autres le QTX [24] (le chlorure de 3-(3,4-diméthyl-9-oxo-9H-thioxanthen-2-yloxy)-2-hydroxypropyl]triméthylammonium), photoamorceur commercial de type thioxanthone, de même que le BTC (chlorure de *p*-benzoylbenzyltriméthylammonium) photoamorceur commercial de type benzophénone. Ces deux derniers doivent être modifiés et utilisés sous forme de sels d'ammonium quaternaire pour les rendre solubles dans l'eau (Figure 3.29).

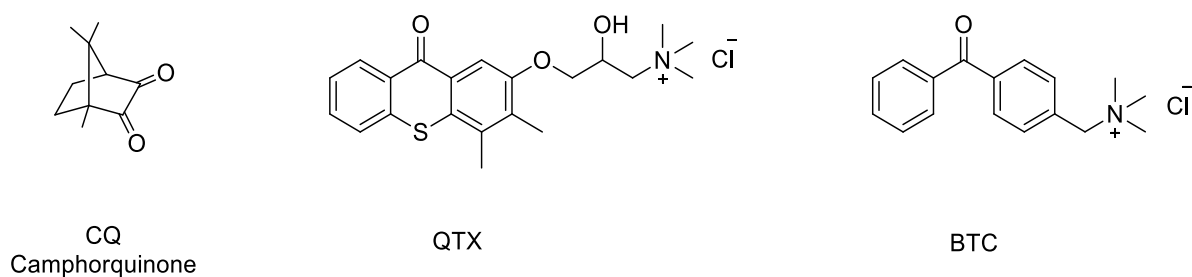


Figure 3.29 : Structure de la Camphorquinone (CQ), du QTX et du BTC.

La camphorquinone est le photoamorceur le plus couramment utilisé pour la photopolymérisation de résines hydrosolubles. Elle est très employée pour les applications dentaires où la biocompatibilité est recherchée avec une réactivité dans le proche UV. La camphorquinone est soluble dans les monomères hydrosolubles (type HEMA, AAm), mais elle n'est que partiellement soluble dans l'eau. Il a d'ailleurs été montré que la camphorquinone ne peut pas amorcer de polymérisation en solution aqueuse. [24] Le choix du photoamorceur Norrish II s'est toutefois porté sur la camphorquinone pour plusieurs raisons : (1) sa disponibilité au niveau du marché, (2) sa solubilité partielle dans l'eau qui suffit à l'insérer dans le système de PLL-*g*-A/D, et (3) la photopolymérisation s'effectue après une étape de flash-off, donc après élimination de l'eau.

La camphorquinone absorbe les rayonnements UV dans la région de l'UV visible vers 400 nm (Figure 3.30).

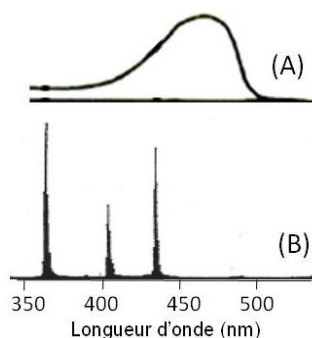


Figure 3.30 : (A) Spectre d'absorption de la camphorquinone [23] et (B) spectre d'émission correspondant à la lampe du banc UV FUSION F300.

Ce choix semble judicieux car le spectre d'émission de la lampe UV du convoyeur possède deux bandes à 400 et 440 nm qui peuvent être efficaces vis-à-vis de la camphorquinone.

Etude de la photopolymérisation en présence de Camphorquinone

Allonas *et al.* [25] ont étudié le mécanisme d'amorçage de la camphorquinone avec plusieurs types d'amines comme co-amorceurs. Ces auteurs ont mis en évidence que la camphorquinone répondait au mécanisme d'abstraction d'hydrogène mais également à celui de transfert d'électron, en effet, la formation d'un CTC entre les amines et la camphorquinone a été observée. La réactivité des amines comme co-amorceurs a été également étudiée et les amines aromatiques sont d'autant plus réactives que le nombre de substituant méthyle est grand, sauf dans le cas de la phénylglycine, un acide aminé aromatique, qui s'est avéré très efficace. D'autres amines se sont révélées par contre complètement inefficaces, car elles participent notamment à l'établissement de liaisons hydrogène. Ces liaisons hydrogène impliquent que l'énergie à fournir pour ioniser la paire d'ions est trop élevée.

L'influence de l'ajout de camphorquinone sans donneur d'hydrogène dans le système PLL-*g*-A/D peut mettre en évidence le potentiel caractère donneur d'hydrogène du squelette de poly(L-lysine). En effet, les amines primaires du squelette de poly(L-lysine) peuvent peut-être jouer le rôle de co-amorceur. La structure macromoléculaire de la poly(L-lysine) n'est pas un frein au mécanisme de type Norrish II. En effet, dans la littérature, Carlini et Angiolini [26] ont décrit certains photoamorceurs macromoléculaires et leurs mécanismes d'amorçage. Le mécanisme de Norrish II a déjà été étudié sur des structures d'acides aminés. Nishino *et al.* [27, 28] ont étudié le mécanisme d'enrichissement énantiomérique de la leucine par irradiation de lumière circulaire polarisée. En effet, sous l'action de lumière circulaire polarisée, l'énantiomère D-leucine se décompose, alors que la L-leucine ne réagit pas ; permettant un enrichissement en L-leucine. Ces travaux ont montré, dans un premier temps, que le degré d'excitation préférentiel était relié au pH ce qui implique que le coefficient d'extinction moléculaire l'est également. Nishino a démontré que la D-leucine répondait à un mécanisme de

décomposition de type Norrish II-HA sous l'action de la lumière en analysant les sous-produits formés par spectrométrie de masse. Il a également montré que l'efficacité de cette réaction dépendait du pH, plus le pH est acide, meilleur est le rendement de la réaction. L'étude a également pu être effectuée sur la glycine, l'alanine, la valine, la leucine et l'isoleucine.

Ainsi, l'étude de la photopolymérisation de la PLL-*g*-A/D en présence de camphorquinone va être effectuée à pH acide (pH = 3) et à pH basique (pH = 10). L'étude à pH acide sera effectuée car certains paramètres comme le coefficient d'extinction moléculaire sont, selon la littérature, dépendant du pH. Cependant, à pH acide, les amines sont protonnées et présentent de nombreuses liaisons hydrogène qui selon la littérature, diminuent le caractère donneur d'hydrogène. L'étude à pH basique permettra donc de vérifier si les amines participent en tant que donneur d'hydrogène. La camphorquinone n'étant que partiellement soluble dans l'eau, une solution appelée solution C, d'une concentration de 2 g/L en camphorquinone dans un mélange eau / éthanol (80 / 20) est élaborée, et est utilisée pour diluer la PLL-*g*-A/D. La variation de la quantité de camphorquinone se fait lors de la formulation sur l'extrait sec. Le Tableau 3.2 regroupe les masses introduites des différents constituants de la formulation pour l'obtention d'un pourcentage massique en camphorquinone de 0,2 et 0,5 %. Le pourcentage massique en PA donné est celui du PA présent dans la formulation sans eau.

Tableau 3.2 : Formulations des échantillons de PLL-*g*-A/D en fonction du pourcentage massique de camphorquinone.

Formulation	Extrait sec	Masse de résine (g)	Masse de Solution C (g)	PA %w	pH
1	50 %	0,098	0,098	0,21 %	3
2					10
3	30 %	0,098	0,229	0,50 %	3
4					10

Les formulations 1 à 4 sont photopolymérisées dans les mêmes conditions que précédemment. Les taux de conversion des insaturations en fonction du temps d'irradiation sont reportés dans la Figure 3.31.

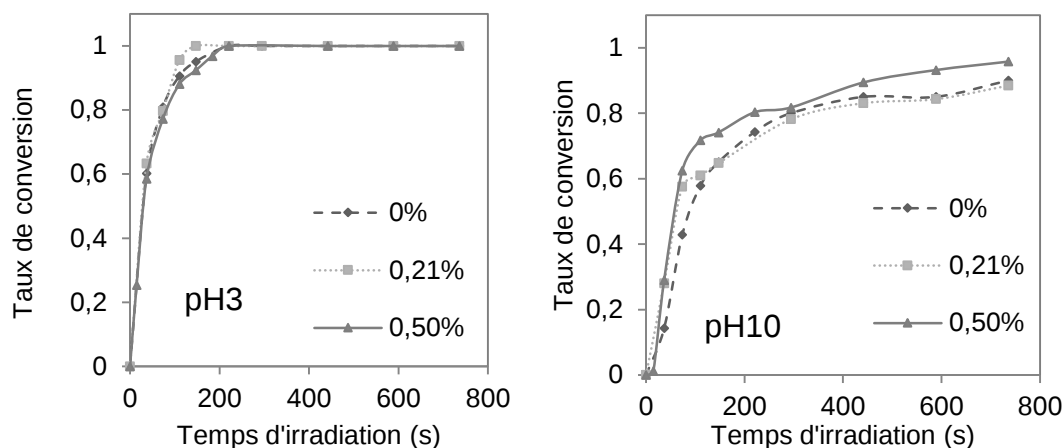


Figure 3.31 : Taux de conversion en fonction du temps d'irradiation de la bande éther d'allyle 2 de la PLL-g-A/D utilisée à pH = 3 et pH = 10 pour différents pourcentages massiques de camphorquinone.

Le pH a une forte influence sur la photopolymérisation ce qui corrobore le résultat précédemment obtenu (partie 2.2.1). En effet, à pH basique, les vitesses de polymérisation sont plus faibles qu'à pH acide quelle que soit la quantité de photoamorceur. En ce qui concerne l'influence de la quantité de camphorquinone à pH acide, aucun effet n'est observé du fait des quantités trop faibles de camphorquinone introduites. À pH basique, la vitesse de polymérisation initiale est légèrement améliorée par l'augmentation de la concentration en camphorquinone. Le Tableau 3.3 regroupe les vitesses maximales calculées pour les essais réalisés à pH basique avec des pourcentages variables de camphorquinone. Les résultats semblent en accord avec la littérature dans le cas de la PLL-g-A/D puisque les fonctions amine en milieu basique agissent comme des donneurs d'électron. Par contre, à pH acide, ces fonctions ne sont plus efficaces car elles sont protonnées.

Tableau 3.3 : Vitesses maximales de l'éther d'allyle 2 pour les conversions effectuées à pH = 10.

PA %	0 %	0,21 %	0,50 %
$Rp_{max} (10^{-3} s^{-1})$	5,8	7,6	7,9

Mais compte tenu des problèmes de solubilité de la camphorquinone et des faibles quantités introduites, ces résultats ne permettent pas d'émettre de conclusions définitives quant au caractère donneur d'hydrogène de la PLL-g-A/D. En perspective de ce travail, une dernière alternative serait d'insérer sur la structure PLL des greffons avec de l'anhydride phthalique ou de la dianhydridebenzophénone, afin d'obtenir des photoamorceurs de type Norrish II

hydrosolubles et miscibles avec la PLL-*g*-A/D. Il serait intéressant également d'étudier le mécanisme de photoamorçage par technique de photolyse.

2.2.3 Degré de substitution

Il a été montré dans le chapitre 2 que le degré de substitution de la poly(L-lysine) peut être contrôlé grâce aux conditions expérimentales de l'étape de greffage et varie de 15 à 80 %. Il est donc possible d'étudier l'influence du degré de substitution sur la cinétique de photopolymérisation. L'influence du DS avec et sans présence de photoamorceur I2959 sur la photopolymérisation de la PLL-*g*-A/D est donnée sur la Figure 3.32.

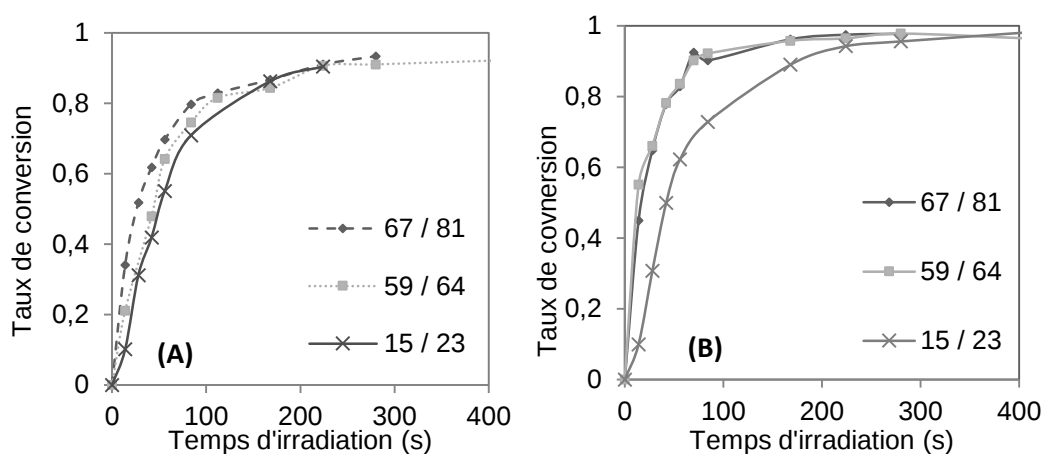


Figure 3.32 : Taux de conversion en fonction du temps d'irradiation à pH = 7 de la bande éther d'allyle 2 de PLL-*g*-A/D à des degrés de substitution différents (DS_{AM/AE} (%) = 67 / 81, 59 / 64, et 15 / 23) (A) sans photoamorceur et (B) avec 1 % en masse d'I2959®.

Il est connu que l'augmentation de la concentration de fonctions photopolymérisables, et donc l'augmentation du degré de substitution dans notre cas, a pour conséquence d'accélérer la vitesse de polymérisation. La vitesse de polymérisation de la PLL-*g*-A/D sans photoamorceur est améliorée avec l'augmentation du degré de substitution comme le montre la Figure 3.29 (A). Lorsque l'étude similaire est effectuée en présence de 1 % de photoamorceur I2959®, la cinétique des photopolymérisations s'en trouve améliorée sauf pour l'échantillon ayant un DS faible. De plus, l'évolution des taux de conversion en fonction du temps pour les échantillons de DS_{AM/AE} = 67 / 81 et 59 / 64 est quasiment superposable. Cette étude montre qu'il existe un compromis entre le degré de substitution et la quantité de photoamorceur afin de permettre une photopolymérisation totale avec un temps minimum. Tout d'abord, le DS doit être suffisamment élevé pour permettre la rencontre de fonctions photopolymérisables sans l'être trop. Le mélange 67 / 81 donne, en effet, le même résultat que le 59 / 64 avec 1 % de PA, on préférera alors le DS le plus faible s'il y a la même efficacité cinétique car avec un DS trop

élevé, les doubles liaisons non converties résiduelles pourraient provoquer un vieillissement prématuré du film.

Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des films réticulés ont été évaluées comme précédemment. Les thermogrammes obtenus par ATG sont donnés sur la Figure 3.33.

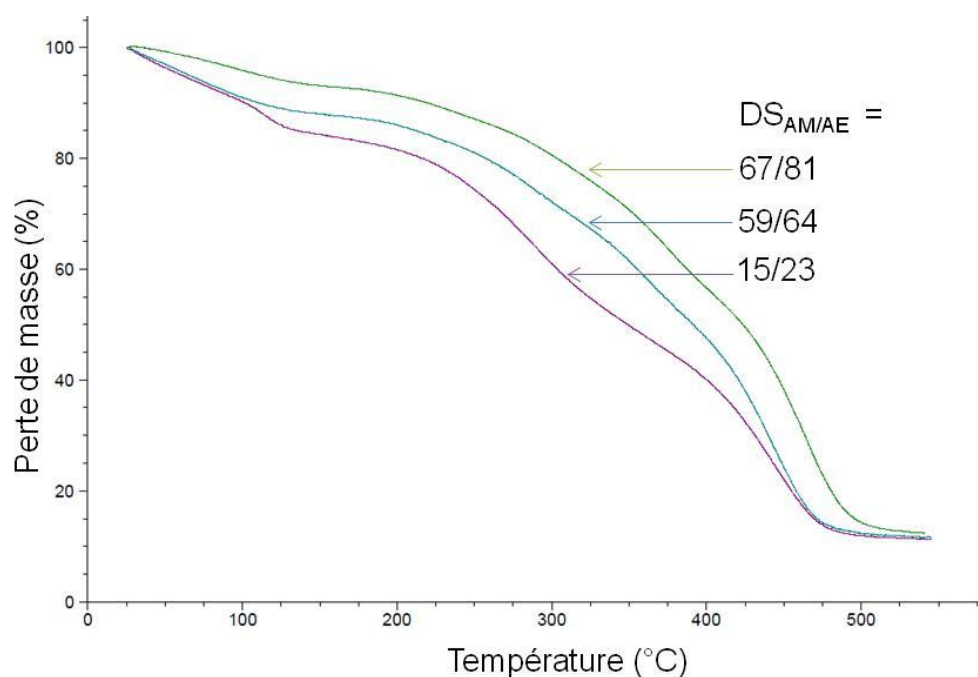


Figure 3.33 : Thermogrammes des films photoréticulés $DS_{AM/AE} = 67 / 81$, $59 / 64$, et $15 / 23$, (à $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ sous azote, étude sur la série avec 1% de photoamorceur).

Les différences de degré de substitution ont une influence cruciale sur les thermogrammes. Les films photoréticulés de poly(L-lysine)s greffées ont un caractère hygroscopique, une quantité d'eau est donc toujours présente dans les films, due à l'absorption de l'humidité de l'air. L'accroissement du degré de substitution implique l'augmentation sur le squelette du nombre de fonctions à caractère hydrophobe, ce qui diminue le caractère hydrophile global du polymère. Ainsi, le film absorbe moins d'humidité et le pourcentage d'eau présent est donc plus faible ($DS_{AM/AE} =$ (A) $67 / 81$ présente 7% d'eau (B) $59 / 64$ présente 12% d'eau, et (C) $15 / 23$ présente 16% d'eau). Ainsi, la perte de masse à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ est d'autant plus grande que le degré de substitution est faible. De plus, l'augmentation du DS induit nécessairement une augmentation de la densité du réseau, ce qui a pour effet d'améliorer la stabilité thermique. En effet, la perte de masse observée est d'autant plus faible que le DS est grand.

L'analyse DSC a également été effectuée sur les différents films obtenus, cependant, cette technique n'a pas pu fournir d'élément de comparaison étant donné les trop faibles variations de flux de chaleur. L'influence du degré de substitution, et donc la détermination de la densité de réticulation, se mesure classiquement par la détermination du taux de gonflement. [29] Or il est difficile de déterminer un taux de gonflement sur un film comme nous l'avons précisé en partie 2.1.1.b.

2.2.4 Extrait sec

L'extrait sec est le pourcentage en masse de solide dans la formulation, cette donnée est très utilisée dans le domaine du revêtement. Dans notre cas, la formulation étant uniquement composée de poly(L-lysine) et d'eau, l'étude de l'extrait sec revient à étudier la concentration massique en polymère dans l'eau. Théoriquement, l'extrait sec, donc la concentration en poly(L-lysine) modifiée devrait avoir une influence principalement sur deux paramètres : la viscosité et la tension de surface. Tout d'abord, un extrait sec trop élevé a pour conséquence d'augmenter la viscosité de la formulation et celle-ci sera donc difficile à appliquer. A contrario, un extrait sec trop faible se traduit par une application non homogène de la formulation. Par ailleurs, les peptides et protéines sont reconnus pour avoir des propriétés d'auto-assemblage. Les liaisons amide du squelette peptidique entraînent, en effet, de nombreuses liaisons hydrogène, responsables de la diminution de la tension de surface en solution aqueuse. [30] Neumann *et al.* [31] ont montré que la poly(L-lysine) en solution dans l'eau diminue la tension de surface, et que cette donnée est également dépendante du pH et de la température. La tension de surface minimale est obtenue à un pH de 10, soit un pH proche du pKa de la PLL. Une faible tension de surface est très appréciée pour les revêtements puisqu'une application étalée de manière idéale nécessite une forte mouillabilité.

La valeur de l'extrait sec n'a aucune influence sur la vitesse de polymérisation ou la conversion finale de l'échantillon. En effet, lorsque l'extrait sec varie seule la quantité d'eau dans la formulation change, mais l'eau étant éliminée par flash-off, la photopolymérisation ne doit pas évoluer. Cependant, cette remarque n'est vraie que dans le cas de l'étude en surface de la conversion. Comme il a été expliqué en préambule concernant les conditions opératoires de ce chapitre, le calcul de la conversion des doubles liaisons est effectué grâce aux spectres FTIR obtenus à la surface du film, ce qui indique que toute l'étude cinétique, concerne une conversion en surface ($CONV_{SURF}$) qui est donc équivalente quel que soit l'extrait sec. Or, la variation de l'extrait sec peut avoir une influence sur l'épaisseur du film (ce qui n'était pas le cas des précédents paramètres étudiés, pH, PA etc...). De plus, étant donné que la technique UV

présente souvent un gradient de conversion dans l'épaisseur du film, il est essentiel de connaître la conversion réelle des films. Pour ce faire, un échantillon du film est prélevé dans toute son épaisseur après photopolymérisation, soit après les 445 secondes de traitement sous irradiation UV. Cet échantillon est broyé puis analysé par FTIR pour évaluer la conversion moyenne finale du film entier. Cette conversion appelée conversion totale ($CONV_{TOT}$) est schématisée sur la Figure 3.34.

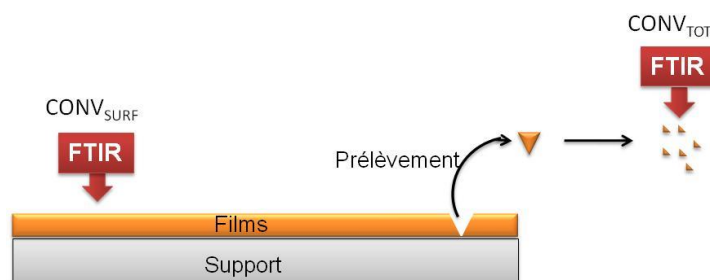


Figure 3.34 : Les différents points de mesures FTIR faits sur le revêtement, et les conversions associées.

Les épaisseurs des films (Ep_{byko}) obtenus après photopolymérisation sont mesurées à l'aide d'un appareil appelé bykotest. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Conversions totales ($CONV_{TOT}$) des bandes éther d'allyle 1 (A1), éther d'allyle 2 (A2) et acide maléamique (M) pour les formulations de PLL-g-A/D de différents extraits secs (SC) et épaisseurs des films après photopolymérisation (Ep_{byko}).

SC (%)	$CONV_{TOT}$ A1	$CONV_{TOT}$ A2	$CONV_{TOT}$ M	Ep_{byko} (μm)
30	0,73	0,75	0,67	23
40	0,69	0,71	0,63	21
50	0,41	0,40	0,33	31

L'extrait sec ayant une influence sur l'épaisseur du film, il a donc également une influence sur la conversion totale ($CONV_{TOT}$) du film. L'épaisseur finale du film d'environ 20 μm est identique que l'extrait sec soit de 30 ou 40 %. Par contre, quand la teneur avoisine 50 %, l'épaisseur du film augmente de 10 μm , la conversion finale chute alors pour atteindre 40 %. Il est donc préférable de travailler avec des extraits secs inférieurs à 50 % dans le cas de ce système, la conversion finale totale est améliorée, et l'application est également plus facile puisque la formulation présente une plus faible viscosité. Cependant, lorsque l'extrait sec est de 30 %, l'épaisseur du film final n'est pas homogène, la viscosité et la quantité de PLL n'étant

pas assez élevées pour permettre une application efficace sur la plaque et la formation d'un film uniforme.

Il serait intéressant en perspective d'effectuer des études rhéologiques sur le comportement d'une solution de poly(L-lysine) dans l'eau, notamment pour déterminer une concentration et un pH optimales, de manière à avoir une viscosité et une tension de surface permettant le meilleur étalement.

2.3 Influence de paramètres expérimentaux

L'influence de paramètres expérimentaux tels que l'épaisseur du film, la durée de l'étape de flash-off, la température du procédé et enfin la présence d'oxygène sont étudiés dans cette partie.

2.3.1 Epaisseur

L'étude précédente sur l'extrait sec montre que l'épaisseur a une influence importante sur la conversion totale finale du film. Il est donc important d'étudier l'influence de l'épaisseur choisie au moment de l'application. En effet, les films sont étalés à l'aide d'un applicateur automatique (barcoater) au filetage contrôlable (voir protocole chapitre 4). Ainsi, le seul paramètre variant dans cette étude est le filetage de la barre utilisée pour étaler la formulation, l'épaisseur appliquée au barcoater est appelée E_{pbar} . Le taux de conversion pour les différentes épaisseurs d'application est donné en fonction du temps d'irradiation en Figure 3.35.

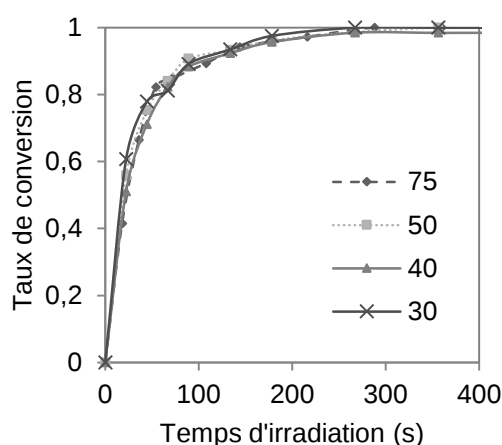


Figure 3.35 : Etude de l'influence de l'épaisseur (E_{pbar}) appliquée par le barcoater sur le profil de conversion de la bande éther d'allyle 1 d'une formulation de PLL-*g*-A/D à pH = 7 ; $DS_{AM/AE}$ (%) = 67 / 40 (Épaisseurs donnée en μm).

La Figure 3.35 montre qu'il n'y a pas d'influence de l'épaisseur sur la vitesse de polymérisation ou sur la conversion finale en surface du film ($CONV_{SURF}$). Pour pouvoir évaluer l'influence de l'épaisseur du film, la conversion totale est mesurée, les résultats sont donnés dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Conversions finales totales ($CONV_{TOT}$) (soit 445 sec d'irradiation UV) des différentes bandes d'insaturations pour des formulations d'épaisseurs d'application différentes.

Ep_{bar} (μm)	$CONV_{TOT} A1$	$CONV_{TOT} A2$	$CONV_{TOT} M$	Ep_{byko} (μm)
75	0,41	0,40	0,33	31
50	0,80	0,76	0,70	13
40	0,76	0,74	0,78	12
30	0,94	0,92	0,86	9

Ep_{bar} : Epaisseur d'application au barcoater- filetage du barcoater

Ep_{byko} : Epaisseur mesurée au bykotech après photopolymérisation

La diminution de l'épaisseur d'application Ep_{bar} de 75 à 30 μm induit nécessairement une diminution de l'épaisseur du film après flash-off et donc également après photopolymérisation. L' Ep_{byko} passe ainsi de 31 à 9 μm ce qui permet ainsi une augmentation de la conversion totale finale du film. Les meilleurs résultats de $CONV_{TOT}$ sont obtenus pour des épaisseurs d'application de 30 μm . Malgré ce résultat, un filetage de 75 μm est privilégié lors de l'application même si la conversion totale est la plus faible car c'est à cette épaisseur que les spectres FTIR sont les mieux définis.

2.3.2 Durée de l'étape de flash-off

Le flash-off est l'étape qui consiste à éliminer l'eau du revêtement par chauffage. L'annexe 3 met en évidence qu'une heure minimum est nécessaire pour éliminer 90 % de l'eau du film à 65 °C. Il est très difficile d'éliminer les dernières traces d'eau compte tenu du fait que les échantillons de PLL-*g*-AM et PLL-*g*-AE possèdent un caractère extrêmement hygroscopique. Cependant, la présence de 10 % d'eau résiduelle n'est pas forcément gênante pour la photopolymérisation. En effet, l'eau résiduelle peut permettre de garder le milieu homogène, diminuant ainsi la viscosité, ce qui a pour effet d'améliorer la mobilité moléculaire, et ainsi d'augmenter le taux de conversion. De plus, l'eau peut jouer le rôle de plastifiant ce qui a pour conséquence de diminuer la T_g du polymère en cours de formation et d'améliorer la conversion.

Comme précédemment, la formulation utilisée pour l'étude est rigoureusement la même ; le seul paramètre variable est la durée pendant laquelle les plaques vont subir l'étape de flash-off. L'influence du flash-off et donc l'influence de la présence d'eau résiduelle est évaluée sur la photopolymérisation. Le taux de conversion en fonction du temps d'irradiation pour différentes durées de flash-off est donné en Figure 3.36.

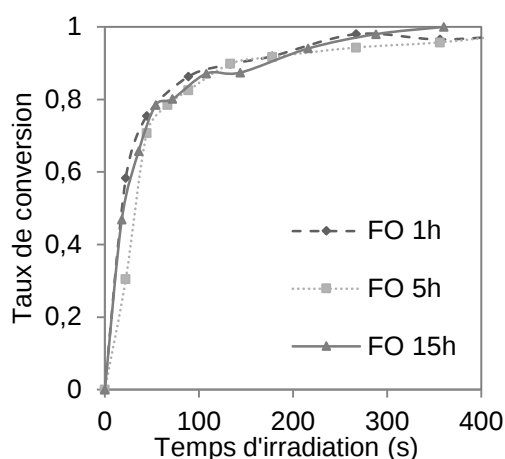


Figure 3.36 : Etude de l'influence de la durée de l'étape de flash-off (FO) effectué à 60 °C sur le profil de conversion de la bande d'insaturation de l'éther d'allyle 1 pour une formulation de PLL-*g*-A/D à pH = 7, ($DS_{AM/AE}$ (%) = 67 / 40).

Les taux de conversion et les vitesses maximales de photopolymérisation des échantillons à différents flash-off donnent les mêmes résultats. Il n'y a donc aucune influence de la durée de flash-off sur la cinétique de photopolymérisation. L'étude de l'influence de la durée de l'étape de flash-off sur les conversions finales totales a également été effectuée tel que nous l'avons schématisé sur la Figure 3.34 et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Conversion totales finales ($CONV_{TOT}$) (irradiation UV de 445 sec) des films pour des durées de flash-off différentes et pour les différentes bandes d'insaturations et épaisseurs associées.

Durée du flash-off	$CONV_{TOT}$ A1 (%)	$CONV_{TOT}$ A2 (%)	$CONV_{TOT}$ M (%)	Ep_{byko} (μm)
1 h	0,67	0,66	0,66	22
5 h	0,68	0,69	0,63	25
15 h	0,41	0,40	0,33	31

Comme attendu, un meilleur taux de conversion est obtenu lorsque la durée de flash off est courte. Mais comme nous l'avons montré précédemment, l'épaisseur influence le taux de conversion total final. Le taux de conversion total final est diminué dans le cas d'un flash-off de 15 h mais cette différence est liée à la différence d'épaisseur et non à la durée du flash-off. En effet, la quantité d'eau résiduelle n'est pas suffisante pour plastifier le réseau. La durée de flash-off n'est pas une donnée suffisamment influente sur le pourcentage d'eau résiduelle au sein du revêtement. Decker *et al.* ont pu mettre en évidence qu'une augmentation du taux de conversion était possible en utilisant l'eau comme plastifiant. Cette plastification s'est avérée

possible grâce à une humidité maintenue à un taux de 100 % dans l'enceinte de photopolymérisation, ce qui représente une teneur en eau élevée. [21]

2.3.3 Température et puissance de la lampe

Effet de la température

Il est connu que la polymérisation radicalaire peut être amorcée thermiquement sans irradiation UV pour certains systèmes. Etant donné que la température de travail due à l'utilisation du banc UV s'élève à 80 °C, il est essentiel de s'assurer que la polymérisation observée de la PLL-*g*-A/D concerne une conversion des doubles liaisons liée à l'irradiation UV et non pas à l'effet thermique. L'étude de la polymérisation du système PLL-*g*-A/D à température élevée sans apport d'irradiation UV est donc effectuée. Dans un premier temps, le comportement de la PLL-*g*-A/D en fonction de la température est étudié par DSC après flash-off. Le thermogramme alors obtenu est représenté en Figure 3.37.

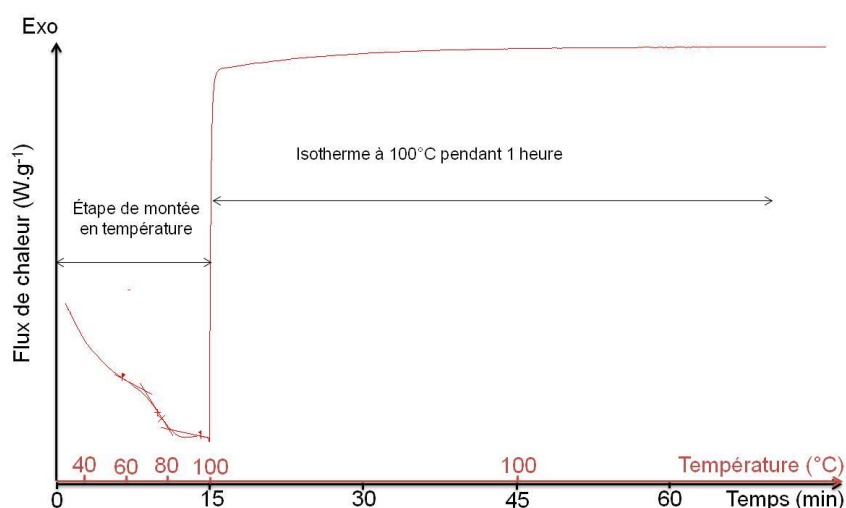


Figure 3.37 : Thermogramme de DSC d'un mélange PLL-*g*-A/D sans photoamorceur.

Aucune polymérisation thermique du mélange PLL-*g*-A/D à 100 °C n'est observée. En effet, si une polymérisation des doubles liaisons a lieu à 100 °C, un exotherme de réaction doit apparaître. Une température élevée n'amorce donc pas la polymérisation de la PLL-*g*-A/D : l'irradiation UV est nécessaire.

Effet de la puissance de la lampe UV

Puisque l'irradiation UV est nécessaire pour permettre la polymérisation, il est important de connaître également quelle est la puissance minimale à appliquer pour que cette polymérisation ait lieu. L'influence de la puissance de la lampe UV est donc étudiée. Pour ce

faire, un appareil de photo-DSC équipé d'une lampe émettant un rayonnement de 800 mW/cm^2 sur le domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 600 nm est utilisé et le thermogramme obtenu est donné en Figure 3.38.

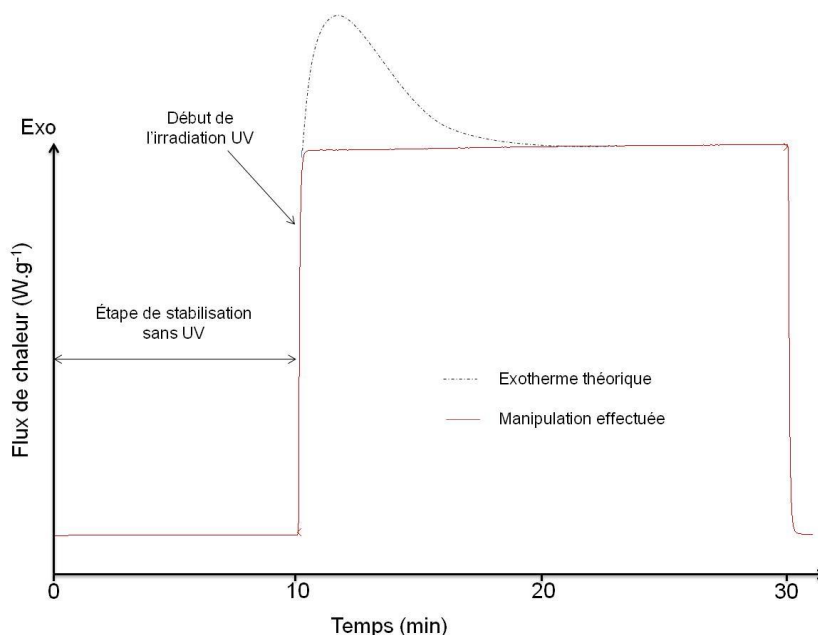


Figure 3.38 : Thermogramme de photo-DSC à 800 mW/cm^2 , température ambiante, sous air.

La PLL-*g*-A/D soumise à une irradiation ne génère aucun exotherme de réaction, montrant ainsi que la puissance de lampe de la photo-DSC n'est pas suffisante pour la photopolymérisation de la PLL-*g*-A/D à température ambiante. Seul le convoyeur UV possédant une lampe d'une puissance de 120 W/cm^2 (soit 1800 Watts) permet la photopolymérisation de la PLL-*g*-A/D. Les composés synthétisés ne sont donc pas assez réactifs pour pouvoir être photopolymérisés sur des dispositifs d'une puissance de lampe inférieure. Il est malheureusement impossible de savoir si la puissance de lampe du banc UV (120 W/cm^2) serait suffisante à température ambiante en sachant que la température dégagée par le banc UV n'est pas contrôlable (environ 80°C au niveau de l'échantillon).

Effet de l'irradiation UV couplé à une température élevée

Il est alors apparu essentiel d'estimer la portée de l'influence de cette combinaison température / puissance de lampe. En effet, il a été démontré à plusieurs reprises dans la littérature que la température avait une influence sur la photopolymérisation. Nous avons réalisé la photopolymérisation de la PLL-*g*-A/D à 100°C en photo-DSC avec une puissance d'irradiation maximale de 800 mW/cm^2 (à 100 % d'ouverture) et aucun exotherme de réaction n'a été détecté, prouvant que la polymérisation n'a pas eu lieu. Ainsi, la combinaison forte

puissance de lampe et de température élevée est nécessaire à ce système, le convoyeur UV (120 W/cm^2 à $80 \text{ }^\circ\text{C}$) est le seul dispositif expérimental permettant ici la photopolymérisation. Lors d'une réaction de photopolymérisation, la température de transition vitreuse augmente avec le taux de conversion, due à l'augmentation de la masse moléculaire. [32] Lorsque la réaction est suffisamment avancée, et que la température de transition vitreuse atteint la température de travail, l'échantillon passe à son état vitreux et voit sa mobilité moléculaire trop faible pour permettre une réaction entre les fonctions, la conversion s'arrête alors. [33] Le phénomène de vitrification régit alors la conversion comme la Figure 3.39 l'illustre. (Evidemment, cette remarque n'est pas appropriée lorsque la température de transition vitreuse maximale, à savoir à un taux de conversion totale de 1,00, est inférieure à la température de travail).

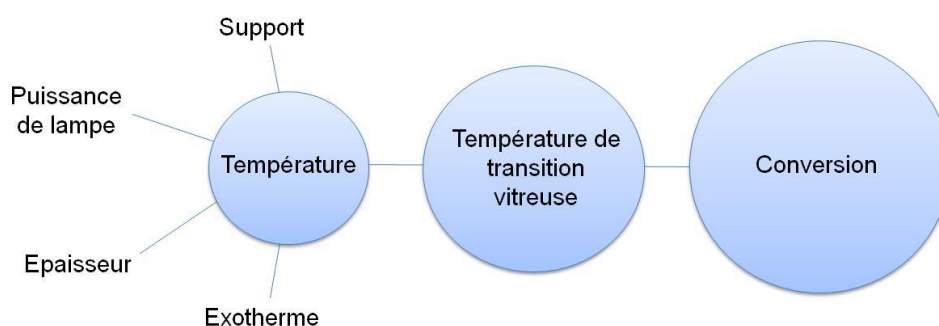


Figure 3.39 : Phénomène de vitrification limitant la conversion en photopolymérisation.

Au cours de l'expérience, la température au sein de l'échantillon peut être supérieure à la température de travail. En effet, le support métallique est un bon conducteur thermique, et la puissance de la lampe est tellement élevée que l'exothermie de polymérisation ne peut pas se libérer. Dans le système de PLL-*g*-A/D qui est étudié ici, les T_g obtenues peuvent atteindre des valeurs parfois supérieures à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est donc logique de devoir monter à des températures de travail élevées pour permettre une mobilité moléculaire et donc une conversion optimale. Ce système oblige donc de travailler avec une forte puissance pour deux raisons : la viscosité élevée car la PLL-*g*-A/D est un solide donc la mobilité moléculaire est réduite; mais aussi la faible réactivité des fonctions choisies (éther d'allyle et acide maléamique).

2.3.4 Effet de l'oxygène

Les films de PLL-*g*-A/D sont photopolymérisés au moyen du banc UV, nous avons confirmé le fait qu'une température et une puissance de lampe élevées sont nécessaires pour obtenir une photopolymérisation. Mais, la présence d'oxygène a été jusqu'ici occultée et surtout son influence sur la photopolymérisation de la PLL-*g*-A/D. L'influence de l'oxygène sur le système poly(L-lysine) greffée A/D est donc étudiée. La formulation est protégée par un film de polypropylène (PP) après flash-off et passée sous irradiation UV dans les mêmes conditions que précédemment, les résultats sont illustrés sur la Figure 3.40.

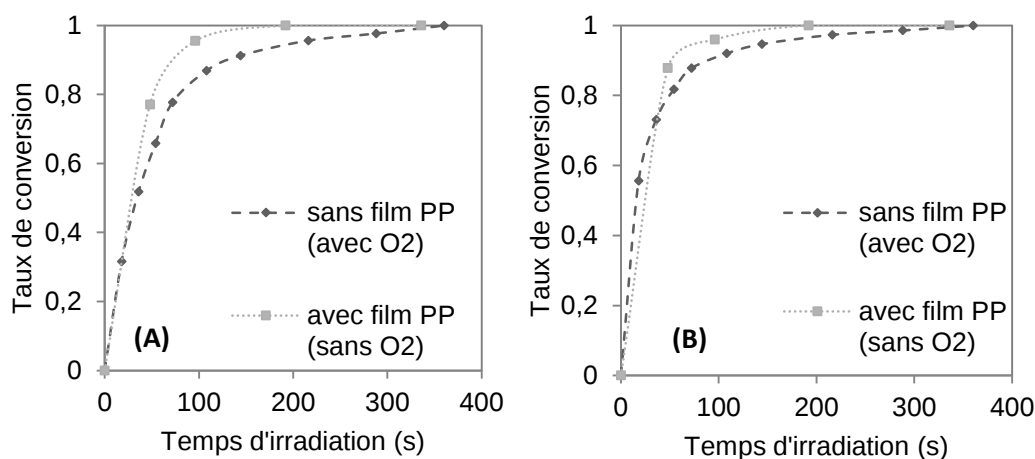


Figure 3.40 : Conversions avec et sans oxygène de la bande (A) éther d'allyle 2 et (B) acide maléamique pour une formulation PLL-*g*-A/D à pH acide, ($DS_{AM/AE}$ (%)) = 67 / 40).

L'irradiation UV effectuée en l'absence d'oxygène de la PLL-*g*-A/D améliore légèrement la photopolymérisation des fonctions A/D (acide maléamique et éther d'allyle) comme le montre la Figure 3.40. En effet, la vitesse de polymérisation augmente de 16 à $18 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ lorsque le film de PP est ajouté pour la bande allyle, et de 18 à $31 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour la bande acide maléamique. Il est connu que l'oxygène est un inhibiteur de polymérisation radicalaire. Cependant, le film à polymériser étant solide, la diffusion de l'oxygène est relativement faible en comparaison avec celle attendue pour un liquide. Par ailleurs, l'oxygène inhibe théoriquement surtout la surface. Il serait donc intéressant en perspective de pouvoir mesurer la conversion totale du film en fonction du temps d'irradiation et en l'absence d'oxygène.

2.4 Conclusion

La polymérisation UV base aqueuse de macromonomères photopolymérisables porteurs de fonctions A/D a été réalisée. L'étude de la photopolymérisation a été faite de manière exhaustive ici en considérant trois aspects différents que sont la structure du macromonomère, l'optimisation de la formulation et du procédé. L'étude de ces divers paramètres a montré que les fonctions A/D acide maléamique et éther d'allyle photopolymérisent avec des vitesses relativement faibles de l'ordre de $1 \text{ à } 50.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et nécessitent une forte puissance de lampe et une température élevée. La photopolymérisation de fonctions A/D a mené à la synthèse de films réticulés insolubles, dont les T_g environnent les 80 et 100 °C. Cette étude a permis également de mettre en évidence le caractère hygroscopique des films réticulés au travers d'analyses thermogravimétriques. De plus, les revêtements obtenus ont montré une faible résistance à l'eau lors de mesure du taux de gonflement. Ces constatations nous amènent donc à effectuer une étude complémentaire des propriétés de surface du revêtement.

3. Propriétés de surface des revêtements

Il est connu que les films résultant de la photopolymérisation de formulations aqueuses présentent certains inconvénients comme des problèmes de faible résistance à l'humidité ou aux solvants polaires, de faibles tenues thermiques, et enfin, nécessitent l'utilisation de biocides dans les formulations en dispersion et émulsion. Decker a pu montrer dans une étude sur les formulations aqueuses photopolymérisées que les dispersions avaient des angles de contact très faibles et une mauvaise résistance aux solvants polaires comparés aux émulsions. Les émulsions ont un caractère complètement hydrophobe, alors que les liants utilisés en dispersion possèdent des charges ioniques permettant leur stabilisation, mais augmentant leur caractère hydrophile. Il a d'ailleurs pu établir une corrélation entre l'angle de contact et la composante polaire de la tension de surface des revêtements, ainsi que le taux d'acide carboxylique inséré dans la résine pour permettre de stabiliser la dispersion. [21] La résistance à l'humidité des revêtements dépend donc de leurs caractères hydrophiles, c'est pour cette raison que les dispersions sont moins résistantes que les émulsions.

Or, dans cette étude, il s'avère que le polymère étudié, la poly(L-lysine), possède un squelette extrêmement hydrophile puisqu'il est hydrosoluble. De plus, le greffage de fonctions acide maléamique comme celui d'éther d'allyle a introduit des fonctions acide carboxylique et hydroxyle, fonctions également hydrophiles. Il faut s'attendre alors à ce que les films obtenus après photoréticulation présentent des angles de contact très faibles. En effet, après mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau sur un film de PLL-*g*-A/D photopolymérisé, il s'avère que le revêtement obtenu ne résiste pas au dépôt d'une goutte d'eau. Les films gonflent rapidement et conduisent à un déchirement sous l'action des contraintes liées à la pénétration de l'eau. Les fonctions acide carboxylique, les fonctions amine résiduelles qui n'ont pas été greffées et le caractère hydrophile du squelette de la poly(L-lysine) (liaison peptidique) sont responsables de cette déformation.

Cette constatation oriente l'application des systèmes de PLL-*g*-A/D plutôt en tant qu'hydrogels que de revêtement. Cependant, pour évaluer le rôle du squelette de poly(L-lysine) sur les propriétés finales du revêtement, nous avons envisagé d'autres fonctions photopolymérisables, pour qu'elles soient, d'une part, plus réactives, et d'autre part, qu'elles n'apportent pas de composante polaire ou hydrophile supplémentaire. Notre choix s'est alors porté sur les fonctions méthacrylamide.

La poly(L-lysine) polycondensée est donc greffée par des fonctions méthacrylamide à l'aide d'anhydride méthacrylique selon la réaction du Figure 3.41.

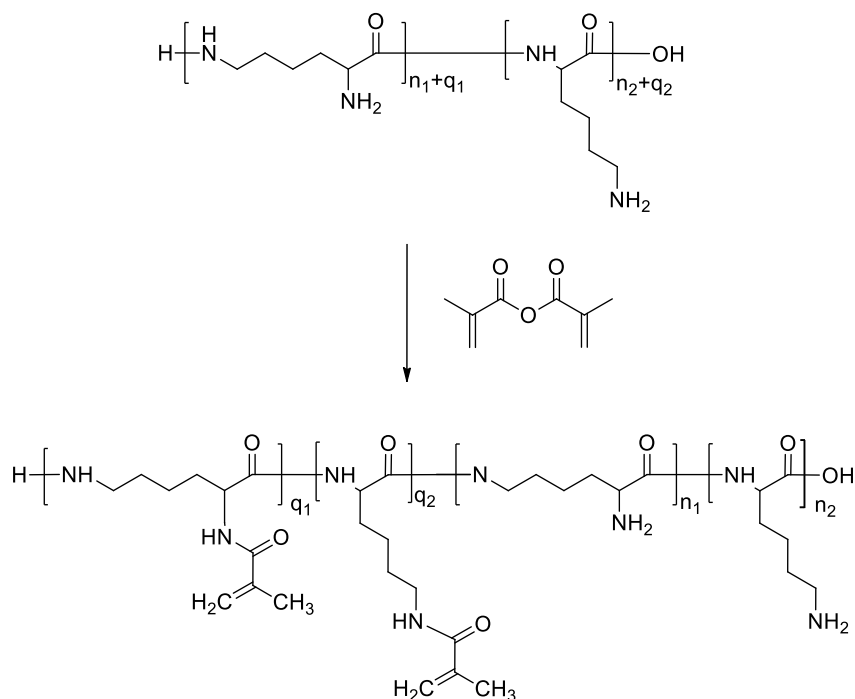


Figure 3.41 : Réaction de greffage de la poly(L-lysine) polycondensée par l'anhydride méthacrylique.

Le greffage est effectué avec succès, et est décrit dans le chapitre 4. L'incorporation de fonctions méthacrylamide diminue le nombre de fonctions amine primaire. Ainsi, La PLL greffée méthacrylamide (PLL-*g*-Méth) n'est pas soluble dans l'eau, mais est soluble dans l'éthanol. Cette insolubilité dans l'eau permet déjà d'estimer que le caractère hydrophile de la PLL-*g*-Méth est plus faible que celui de la PLL-*g*-A/D.

L'étude de la photopolymérisation de la PLL-*g*-Méth est étudiée selon les conditions décrites dans le chapitre 4. La photopolymérisation est réalisée au moyen de deux types d'irradiation, le convoyeur UV précédemment utilisé, et une lampe UV de plus faible puissance (puissance maximale de 7,98 W/cm²) et qui permet le suivi cinétique in situ par spectroscopie infra rouge. La PLL-*g*-Méth n'étant pas soluble dans l'eau, l'éthanol est le solvant de la formulation. Après application, l'éthanol est évaporé par flash-off. L'évolution du taux de conversion en fonction du temps d'irradiation est donnée sur la Figure 3.42.

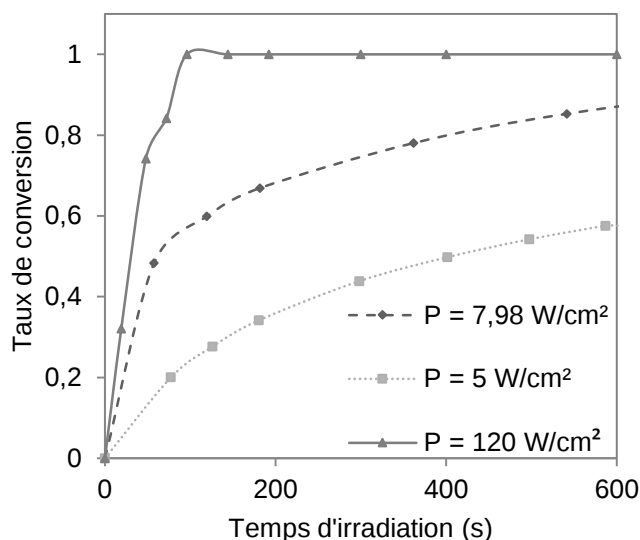


Figure 3.42 : Photopolymérisation sans photoamorceur de la PLL-*g*-Méth (DS = 70 %) sous convoyeur UV à 120 W/cm², et sous irradiation UV (Omnicure) à 7,98 W/cm² et 5 W/cm².

Cette expérience met clairement en évidence que la PLL-*g*-Méth a une réactivité plus importante que celle du système A/D éther d'allyle / acide maléamique puisqu'elle photopolymérise avec une puissance de lampe beaucoup plus faible, et à température ambiante. En effet, une puissance de lampe de 7,98 W/cm² ne permettrait pas la polymérisation de la PLL-*g*-A/D. De plus, l'augmentation de la puissance de lampe induit nécessairement une augmentation de la vitesse de polymérisation, ainsi, à 5 W/cm² la vitesse est de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, à 7,98 W/cm² la vitesse est de $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et à 120 W/cm² la vitesse est de $17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

L'étude des propriétés de surface du revêtement a donc été entreprise, il s'avère que la déformation du film observée lors du dépôt de la goutte d'eau pour le cas de la PLL-*g*-A/D n'a pas lieu avec la PLL-*g*-Méth. L'angle de contact est mesurable, il est de 12 °, ce qui démontre toutefois un caractère hydrophile prononcé du revêtement. Pour comparaison, le PEGDA photopolymérisé dans les mêmes conditions présente un angle de contact avec l'eau de 40 ° environ.

Ces premiers résultats permettent de mettre en évidence l'intérêt de la PLL-*g*-Méth en comparaison avec la PLL-*g*-A/D. En effet, une seule étape de synthèse est nécessaire alors que la PLL-*g*-A/D nécessite la synthèse de deux composants. Sa réactivité est bien plus élevée, limitant ainsi la puissance de la lampe UV nécessaire. Enfin, son caractère hydrophile est nettement moins marqué.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis de réaliser une étude complète sur la photopolymérisation de formulations aqueuses faites à partir de PLL-*g*-AD. L'eau est nécessaire pour la solubilisation des deux oligomères greffés d'éther d'allyle et d'acide maléamique, et facilite son utilisation : elle peut être ajoutée aux poudres juste avant photopolymérisation. L'utilisation du banc semi-industriel UV s'est révélée indispensable pour la photopolymérisation de nos systèmes originaux. Il est tout de même important de noter que l'utilisation de ces fonctions A/D en photopolymérisation est peu commune. Leur copolymérisation via un complexe à transfert de charge n'a pas pu être mise en évidence par les méthodes analytiques usuelles (RMN, spectrométrie UV visible). Le suivi cinétique réalisé au moyen de l'ATR-FTIR montre que la copolymérisation de la PLL-*g*-AD est plus favorable que l'homopolymérisation de chacun des deux oligomères. Malheureusement l'alternance des deux fonctions n'a pas pu être démontrée lors de la photopolymérisation.

De plus, une autre particularité de ces fonctions A/D est l'importance du pH sur leur photopolymérisation. Principalement, à pH basique, la réaction de Michael a permis de convertir une partie des fonctions A/D avant photopolymérisation lors de l'étape du flash-off. Cette réaction n'a pas permis de diminuer le temps final de photopolymérisation pour atteindre un taux de conversion total.

Différentes améliorations peuvent être apportées au système afin d'en optimiser la vitesse de polymérisation et le taux de conversion comme la présence de photoamorceur tel que l'I2959, l'augmentation du degré de substitution ou l'utilisation d'une atmosphère inerte (sans dioxygène). De plus, il a été montré que l'épaisseur du film était étroitement liée à la conversion au cœur du film. L'utilisation de cette technique n'a permis que de déterminer la conversion en surface. Or, il est connu que les systèmes de photopolymérisation présentent des gradients de conversion sur l'épaisseur des films ce qui a été vérifié lors d'études comparatives entre la conversion totale et en surface. Les matériaux obtenus se révèlent être très sensibles à l'eau et leurs applications potentielles s'orienteraient plus vers la fabrication d'hydrogels que de revêtements. Si l'application revêtement est ciblée, il faudrait s'orienter vers le greffage de fonctions plus hydrophobes comme les fonctions méthacrylamide.

5. Références

1. Sife-Eldeen, K.A.E., S. , Journal of the Chinese Chemical Society, **2007**. 54(6): p. 1443.
2. Beaune, O., Bessière, J.M., Boutevin, B., et El Bachiri, A., Journal of Fluorine Chemistry, **1995**. 73(1): p. 27.
3. Benesi, H.A. et Hildebrand, J.H., Journal of the American Chemical Society, **1949**. 71(8): p. 2703.
4. Oudet, C., *Polymères: Structure et propriétés, introduction*, **1993**: Masson.
5. Mather, B.D., Viswanathan, K., Miller, K.M., et Long, T.E., Progress in Polymer Science, **2006**. 31(5): p. 487.
6. Xu, N., Du, F.-S., et Li, Z.-C., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2007**. 45(10): p. 1889.
7. Wang, H.-B., Chen, X.-S., et Pan, C.-Y., European Polymer Journal, **2008**. 44(7): p. 2184.
8. Mathias, L.J., Shemper, B.S., Alirol, M., et Morizur, J.-F., Macromolecules, **2004**. 37(9): p. 3231.
9. Klee, J.E., Neidhart, F., Flammersheim, H.-J., et Mülhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics, **1999**. 200(3): p. 517.
10. Zhang, X., Yang, J., Zeng, Z., Wu, Y., Huang, L., Chen, Y., et Wang, H., Polymer Engineering & Science, **2007**. 47(7): p. 1082.
11. Pavlinec, J. et Moszner, N., Journal of Applied Polymer Science, **1997**. 65(1): p. 165.
12. Ikemura, K. et Endo, T., Dental Materials Journal, **2010**. 29(5): p. 481.
13. Liska, R., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2002**. 40(10): p. 1504.
14. Karasu, F., Balta, D.K., Liska, R., et Arsu, N., Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, **2010**. 68(1-2): p. 147.
15. Temel, G. et Arsu, N., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2009**. 202(1): p. 63.
16. Corrales, T., Catalina, F., Allen, N.S., et Peinado, C., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2005**. 169(1): p. 95.
17. Kojima, K., Ito, M., Morishita, H., et Hayashi, N., Chemistry of Materials, **1998**. 10(11): p. 3429.
18. Ullrich, G., Ganster, B., Salz, U., Moszner, N., et Liska, R., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2006**. 44(5): p. 1686.
19. de Groot, J.H., Dillingham, K., Deuring, H., Haitjema, H.J., van Beijma, F.J., Hodd, K., et Norrby, S., Biomacromolecules, **2001**. 2(4): p. 1271.
20. Tasdelen, M.A., Karagoz, B., Bicak, N., et Yagci, Y., Polymer Bulletin, **2007**. 59(6): p. 759.
21. Decker, C. et Lorinczova, I., Journal of Coatings Technology and Research, **2004**. 1(4): p. 247.
22. Kulkarni, R.D., Chaudhari, M., et Mishra, S., Paintindia, **2011**. 61(5): p. 72.
23. Fouassier, J.P., Allonas, X., Laleve, J., et Dietlin, C., *Photoinitiators for free radical polymerization reactions*, in *Photochemistry and photophysics of polymers materials*, John Wiley And Sons Editor , **2010**: Hoboken , New Jersey.
24. Hayakawa, T., Kikutake-Sugiyama, K., et Nemoto, K., Dental Materials Journal, **2005**. 24(2): p. 213.

25. Jakubiak, J., Allonas, X., Fouassier, J.P., Sionkowska, A., Andrzejewska, E., Linden, L.Å., et Rabek, J.F., *Polymer*, **2003**. 44(18): p. 5219.
26. Carlini, C. et Angiolini, L., *Polymers as free radical photoinitiators*, in *Synthesis and photosynthesis*, Springer Editor **1995**: Berlin Heidelberg.
27. Nishino, H., Kosaka, A., Hembury, G.A., Shitomi, H., Onuki, H., et Inoue, Y., *Organic Letters*, **2001**. 3(6): p. 921.
28. Nishino, H., Kosaka, A., Hembury, G.A., Aoki, F., Miyauchi, K., Shitomi, H., Onuki, H., et Inoue, Y., *Journal of the American Chemical Society*, **2002**. 124(39): p. 11618.
29. Colin, X. et Verdu, J., *Structures macromoléculaires tridimensionnelles*. Techniques de l'ingénieur - plastochimie et analyse physico-chimique**2008**.
30. James, J. et Mandal, A.B., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2011**. 84(1): p. 172.
31. Neumann, A.W., Moscarello, M.A., et Epan, R.M., *Biopolymers*, **1973**. 12(9): p. 1945.
32. Lovell, L.G., Lu, H., Elliott, J.E., Stansbury, J.W., et Bowman, C.N., *Dent Mater*, **2001**. 17(6): p. 504.
33. Decker, C., *Macromolecular Rapid Communications*, **2002**. 23(18): p. 1067.

Conclusion



Le grand défi du XXI^{ème} siècle est de réussir à inventer une chimie basée sur des ressources renouvelables et respectueuses de l'environnement.

L'objectif de ce travail consistait à élaborer un nouveau revêtement innovant selon deux axes de réflexion : l'origine de la matière première et le procédé utilisé. Tout d'abord, le choix s'est porté sur l'utilisation d'une matière première biosourcée en substitution de ressources pétrolières. Ensuite, le choix d'un procédé dit « propre », donc respectueux de l'environnement s'inscrivant ainsi dans le concept de chimie verte, a également été mis en œuvre.

Ainsi, le choix de la matière première s'est porté sur la L-lysine, un synthon biosourcé issu des biotechnologies blanches. Une étape d'oligomérisation par polycondensation s'est révélée indispensable pour améliorer la processabilité, et obtenir ainsi de la poly(L-lysine). La stratégie d'élaboration de matériau du type revêtement à partir d'oligomère de L-lysine nécessite deux étapes : une permettant le greffage de fonctions photopolymérisables sur son squelette, en l'occurrence accepteurs et donneurs d'électrons, puis la polymérisation sous irradiation UV. La polycondensation en masse de la L-lysine a conduit à la synthèse d'oligomères de 5-6 unités de L-lysine, oligomères de tailles suffisantes pour être solubles en milieu organique et permettre ainsi un greffage aisé. L'étude structurale réalisée par RMN a permis de mettre en évidence les différentes unités monomères présentes au sein de cet oligomère, ainsi que l'identification de produits secondaires. L'analyse MALDI-TOF a mis en évidence la formation de macrocycles. La synthèse de macromonomères photopolymérisables de type accepteur d'électrons a été réalisée par fonctionnalisation des oligomères de L-lysine par l'anhydride maléique. La synthèse de macromonomères photopolymérisables de type donneurs d'électrons a quant à elle été obtenue par fonctionnalisation en présence de glycidyléther d'allyle. Ces greffages réalisés dans des conditions douces à température ambiante et pression atmosphérique ont permis d'obtenir de hauts degrés de substitution allant jusqu'à 70-80 %. Par ailleurs, les degrés de substitution peuvent être modulés en fonction des conditions expérimentales.

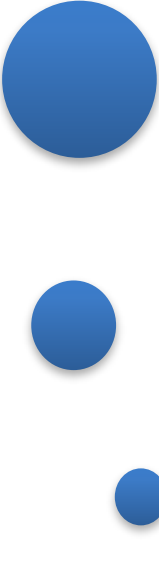
L'étude de la polymérisation sous irradiation UV de ces oligomères photopolymérisables a ensuite été effectuée. Plusieurs paramètres ont été testés de manière à étudier la faisabilité de la photopolymérisation A/D. Dans un premier temps, la copolymérisation A/D d'électrons a été mise en évidence d'un point de vue cinétique, et est plus favorable que l'homopolymérisation de chacun des deux oligomères greffés. La structure des oligomères de PLL de formes macrocycliques obtenus en polycondensation se sont révélés aussi efficaces en photopolymérisation que la structure de PLL_α de même degré de

polymérisation, confortant le choix de la polycondensation en masse. D'un point de vue cinétique, différents paramètres ont été étudiés pour optimiser la photopolymérisation. Ainsi, l'étude de la formulation a pu montrer que le pH avait une forte influence puisqu'un milieu alcalin favorisait la réaction de Michael lors de l'étape de flash-off. De plus, l'élévation de la concentration en photoamorceur hydrosoluble ou en fonctions photopolymérisables (grâce au degré de substitution) a révélé une meilleure cinétique de photopolymérisation, à savoir une élévation de la vitesse de polymérisation ainsi qu'une plus grande conversion finale. Enfin, il a été montré que le système étudié était sensible à l'oxygène, et qu'il s'agissait d'un système peu réactif, nécessitant une forte puissance de lampe UV combinée à une température élevée. Cependant, la technique d'UV base aqueuse s'est révélée adaptée à ce système et a permis une mise en œuvre de la PLL greffée afin d'obtenir un film transparent et homogène. Cependant, il s'avère que ces films présentent une faible résistance à l'humidité, ainsi la fonctionnalisation par des fonctions méthacrylamide permettrait une amélioration de cette résistance.

L'objectif de ce travail de thèse a été atteint, puisque nous avons pu élaborer un nouveau matériau à partir d'une matière première biosourcée encore peu explorée dans le domaine de la chimie des matériaux. De plus les différentes étapes ont été réalisées en respectant au mieux les principes de la chimie verte.

Les perspectives de ce travail peuvent être dans un premier temps d'ordre analytique, comme il a été montré, l'étude RMN et MALDI-TOF de l'oligomère de L-lysine ne sont pas concordants. La polycondensation menant à un mélange de produits, des techniques d'analyses et de séparation seraient nécessaires, telle que l'électrophorèse couplée spectrométrie de masse. De plus, d'autres acides aminés pourraient être copolycondensés à la L-lysine, d'une part, pour étudier l'influence d'une copolymérisation sur la structure du polycondensat, et diminuer la fonctionnalité en fonctions amine, d'autre part, pour adapter les propriétés du matériau, par exemple, en vue d'obtenir un matériau durable et résistant à l'humidité (l'utilisation de phénylalanine est à envisager). De plus, d'autres types de fonctions photopolymérisables pourraient être testées, les fonctions allyle amine par exemple, pourraient être très intéressantes étant donné que le composé à greffer ici est la PLL riche en fonctions amine, il faudrait néanmoins mener des études modèles sur de petites molécules avant d'en essayer le greffage sur la PLL. Evidemment, les fonctions méthacrylamide s'avèrent prometteuses, et une étude plus poussée au niveau tant de la cinétique de photopolymérisation que des propriétés finales du matériau reste à envisager. Au niveau de

l'étude de polymérisation par irradiation UV, il existe de nombreuses perspectives et voies d'exploration. Tout d'abord, il serait intéressant de mettre en évidence les éventuels mécanismes d'abstraction d'hydrogène inhérents à la structure qui pourrait être mis en évidence par la technique de photolyse. De plus, l'étude de la photopolymérisation cationique de l'éther d'allyle est à envisager. Enfin, l'application la plus appropriée pour le système de PLL greffées photoréticulées qui a été développé dans cette thèse concernerait les hydrogels. En effet, il s'avère que le matériau final formé est hydrophile. L'élaboration d'un hydrogel passe par des conditions opératoires particulières avec des lampes de plus faible puissance et en présence d'eau (le système PLL greffées méthacrylamide est donc un candidat intéressant). Enfin, la caractérisation de ce matériau pourrait être développée pour l'adapter à divers applications, ainsi, l'étude de sa biodégradabilité (par exemple pour une application comme polymère super absorbant), ou sa biocompatibilité et cytocompatibilité (par exemple pour une application dans le biomédical), serait à mettre en perspective.



Chapitre 4

Partie Expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de décrire les méthodes de synthèse et procédés expérimentaux utilisés au cours de ce travail. Après avoir décrit succinctement les différents appareillages utilisés durant ce travail, la synthèse des macromonomères à base de L-lysine préparés par polycondensation ainsi que leurs fonctionnalisations seront exposés. Puis la seconde partie sera consacrée aux méthodes de photopolymérisation ainsi qu'aux caractérisations des différents matériaux obtenus.

1. Méthodes d'analyses et appareils

Lyophilisateur

Appareil : Christ (Bioblock Scientific) Alpha 2-4 plus

Spectrométrie de Masse MALDI-TOF

Appareil : spectromètre de masse BRUKER Ultraflex III (type ultraflex TOF / TOF)

Spectromètre : mode POS (positive voltage polarity), Voltage du Reflecteur 1 : 26,3 kV, 2 : 13,8 kV

Matrice : Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHB). Dans le cas où la DHB est inefficace, des matrices comme l'acide α -cyano-4-hydroxycinnamique (HCCA) ou l'acide 2-(4-hydroxyphenylazo)benzoïque (HABA) se sont avérés adéquates. Enfin, dans le cas où les dérivés de PLL sont plus hydrophobes comme le cas de la PLL acétylée, allylée, ou méthacrylée, la 2,4,6-trihydroxyacetophénone (THAP) a été utilisée.

Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

Appareil :

RMN à 200 MHz (RMN ^1H) : spectromètre Bruker DPX 200 MHz Sonde QNP ; Logiciel d'acquisition : Topspin 1.3 (Bruker).

RMN à 400 MHz (RMN ^{13}C , RMN ^1H , la 2D Jmod, et la RMN en température) : spectromètre Bruker AVANCE 400MHz, Sonde BBFO (détection multinoyaux) ; Logiciel d'acquisition : Topspin 2.1 (Bruker).

Logiciel de traitement de donnée : MestReNova (MestRe Lab Research)

Solvants utilisés : D₂O

Chromatographie d'Exclusion Stérique

Appareil : Spectra-Physics équipé d'un réfractomètre différentiel (shodex) et de deux colonnes POLAR GEL-L (Agilent Technologies) ; éluant : Diméthyl formamide + 0,1 % LiBr ; débit : 0,8 mL.min⁻¹ à 70 °C.

Logiciel d'acquisition et de traitement de donnée : Cirrus GPC Version 3.2 (Agilent Technologies)

Spectroscopie Infrarouge

Appareil : spectromètre Nicolet Nexus (Thermo Scientific) pour la partie photopolymérisation / spectromètre Spectrum100 (Perkin Elmer) pour la partie synthèse

Mode : ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection - Fourier Transformed InfraRed)

Logiciel d'acquisition : OMNIC (Thermo Scientific) en photopolymérisation / Spectrum (Perkin Elmer) en synthèse

Logiciel de traitement de donnée : OMNIC

Convoyeur UV

Appareil : convoyeur : LC-6 benchtop et lampe UV : Fusion F300S d'une puissance de 120 W/cm² (Heraeus Noblelight Fusion UV) ; domaine spectral standard : 200-600nm.

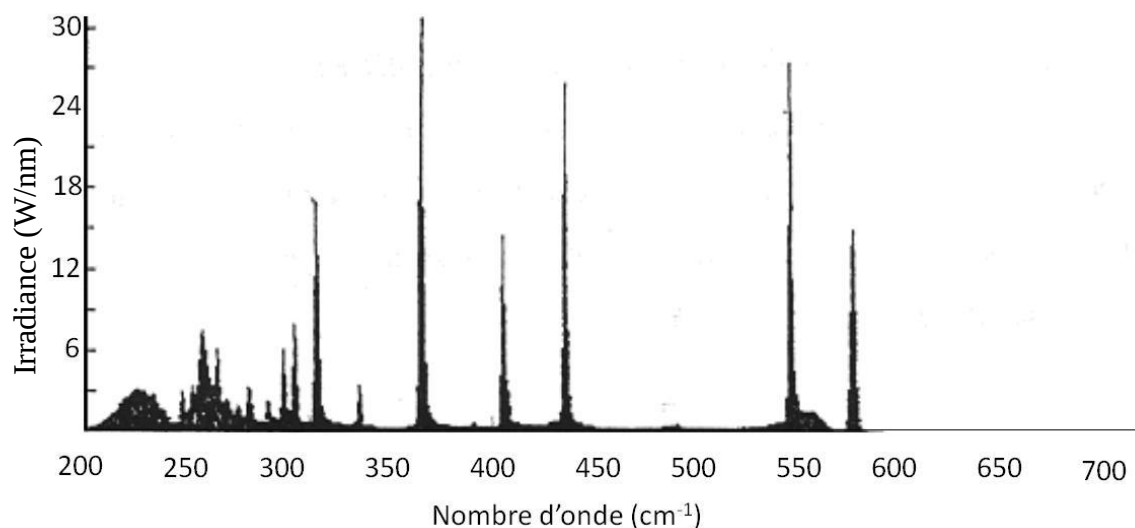


Figure 4.1 : Spectre d'émission de la lampe UV Fusion F300S.

Lampe UV pour la PLL-g-Méth

Appareil : Omnicure S2000 (Lumen Dynamics) ; gamme d'émission : 250 à 650 nm ; puissance réglable de 0,2 à 40 W/cm² ; domaine spectral standard : 320-500nm.

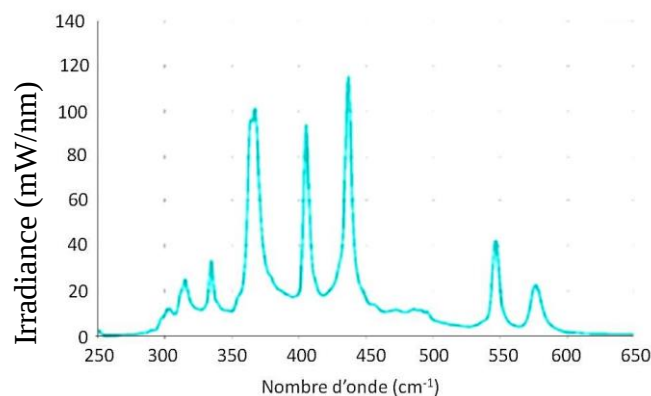


Figure 4.2 : Spectre d'émission de la lampe UV Omnicure S2000.

Lampe UV de l'appareil photo-DSC

Domaine spectral standard : 200-600nm.

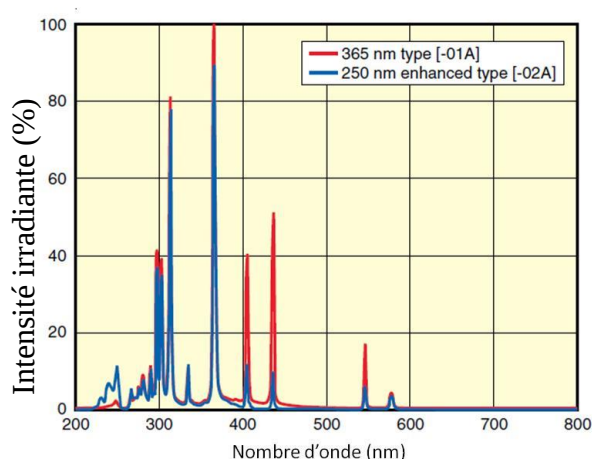


Figure 4.3 : Spectre d'émission de la lampe UV lightingcure LC8 (Hamamatsu).

Bykotech

Mesure de l'épaisseur des films obtenus après photoréticulation : Bykotech 7500 (Automation KÖ LN, Germany)

Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Appareil : Q50 (TA instruments)

Logiciel de traitement de donnée : TA universal analysis 2000

Expérience : Rampe de température de 20 à 550 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ sous azote (à un débit de 60 mL/min)

Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Appareil : DSC1 (Metler Toledo)

Logiciel de traitement de donnée : STARe

Expérience : Toutes les expériences ont été effectuées sous flux d'azote, utilisant des échantillons de 3 mg environ. Le Tableau 4.1 présente l'expérience détaillée effectuée sur chaque échantillon.

Tableau 4.1 : Etapes détaillées effectuées sur chaque échantillon de poly(L-lysine) avant et après photoréticulation.

Rampe			
	Vitesse de chauffe (°C/min)	Température de départ (°C)	Température d'arrivée (°C)
1	10	20 →	100
Isotherme			
	Temps de l'isotherme (min)	Température de l'isotherme	
2	15	100	
Rampe			
	Vitesse de chauffe (°C/min)	Température de départ (°C)	Température d'arrivée (°C)
3	10	100 →	20
4	5	20 →	150
5	10	150 →	20
6	5	20 →	200

Une première étape d'isotherme à 100 °C pendant 15 minutes permet d'éliminer l'eau résiduelle du film. Deux montées sont effectuées (étape 4 et 6) pour confirmer la valeur de la température de transition vitreuse obtenue. La première montée (étape 4) n'est effectuée que jusqu'à une valeur de 150 °C, pour éviter toute dégradation potentielle (selon l'ATG, la température de début de dégradation des échantillons de PLL commence dans la zone de 150 °C). La Figure 4.4 montre un thermogramme classique obtenu par DSC sur l'étape 6 de détermination de la température de transition vitreuse.

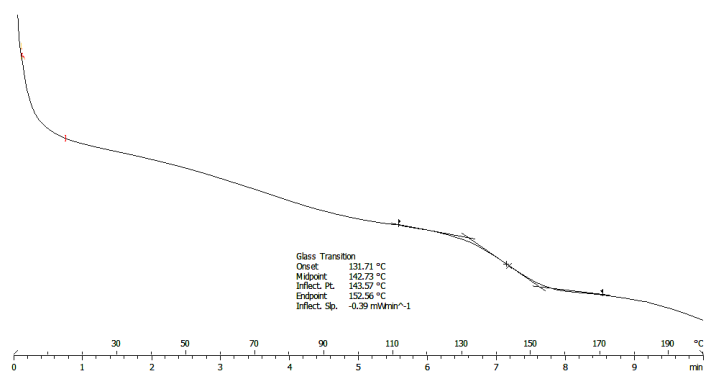


Figure 4.4 : Thermogramme de l'étape 6 obtenu en DSC pour un film de PLL_{PC}-g-A/D réticulé.

2. Matériel

La L-lysine a été fournie par Sigma Aldrich, la PLL alpha a été synthétisée et généreusement donnée par la société COLCOM. La PLL epsilon a été fournie par Bainafo (Chine). La L-lysine, le catalyseur $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ sont fournis par Sigma Aldrich. L'anhydride acétique, le glycidyl éther d'allyle, l'anhydride maléique et l'anhydride méthacrylique sont également fournis par Sigma Aldrich. L'hydroxyde de potassium a été fourni par Fisher Scientific. Les solvants employés ont été fournis par différents fournisseurs : le méthanol est fourni par Sigma Aldrich, l'éthanol par VWR prolab, l'acétone et l'acétate d'éthyle par Analytic Lab, l'eau désionisée est préparée au sein du laboratoire. Le D_2O , solvant deutéré, est fourni par Euriso-top.

3. Synthèse

3.1 Synthèse de la poly(L-lysine) par polycondensation en masse

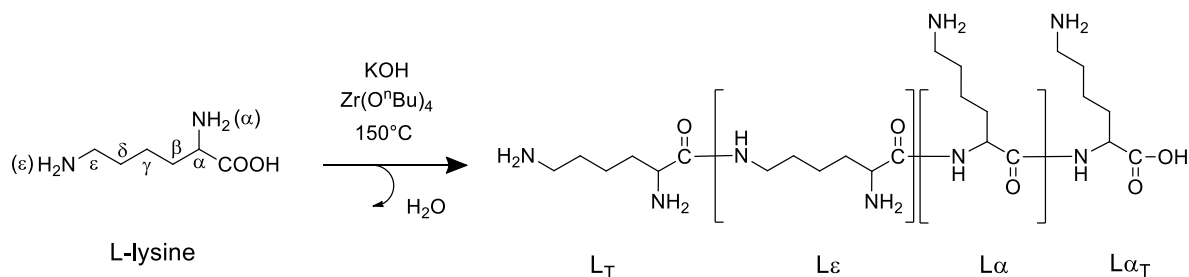


Figure 4.5 : Réaction de polycondensation de la L-lysine en masse.

Traitement préliminaire : Le chlorohydrate de L-lysine (2 g, 10,9 mmol) est préalablement neutralisé avec du KOH (0,61 g, 10,9 mmol), solubilisé dans un minimum d'eau milliQ (~10 mL), sous agitation quelques minutes, puis lyophilisé.

Polycondensation en masse : La L-lysine et le catalyseur $\text{Zr(O}^n\text{Bu)}_4$, (0,119 mL, 0,327 mmol) sont insérés dans un tube de polycondensation, le mélange est mis sous flux d'azote pendant 5 à 10 minutes. Puis le tube est introduit dans le four préchauffé, à 150 °C. La polycondensation est laissée pendant 6, 10, 15, et 20 h de réaction.

Traitement : Le polycondensat récupéré est dissout dans de l'eau désionisée permettant la précipitation du catalyseur qui est éliminé par filtration. L'échantillon est lyophilisé puis dissout dans du méthanol. La L-lysine n'ayant pas réagi et le KCl issu de la réaction préliminaire précipitent puis sont éliminés par filtration. Après élimination sous vide du méthanol, le produit final est alors obtenu, et séché trois jours sous vide à 35 °C.

Rendement : ~75 %

Caractérisation :

RMN ^1H (D_2O , pH = 9, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,2 à 2,1 ppm (m, CH_2 , β , γ , δ (L_α et L_ϵ et L_T), 6H) ; 2,95 ppm et 3,2 ppm (m, $\text{CH}_2\epsilon$ (L_α) et m, $\text{CH}_2\epsilon$ (L_ϵ), 2H) ; 3,9 ppm et 4,05 ppm et 4,2 ppm (m, CH_α (L_ϵ), et m, CH_α (L_T), et m, CH_α (L_α), 1H).

RMN ^1H (D_2O , pH = 1, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,25 à 2,19 ppm (m, CH_2 , β , γ , δ (L_α , L_ϵ et L_T), 6H) ; 2,90 à 3,54 ppm (2m, $\text{CH}_2\epsilon$ (L_α , L_ϵ et L_T), 2H) ; 3,73 à 4,46 ppm (m, CH_α (L_α , L_ϵ et L_T), 1H).

RMN ^{13}C (D_2O , 400 MHz) : δ en ppm (signal, intégration)

21,41 et 21,58 et 21,81 ppm ($\text{CH}_2 \gamma$ ($\text{L}\alpha$ et $\text{L}\varepsilon$ et L_T)); 27,06 et 27,18 et 27,70 ppm ($\text{CH}_2 \delta$ ($\text{L}\alpha$ et $\text{L}\varepsilon$ et L_T)); 31,85 et 32,94 et 33,49 ppm ($\text{CH}_2 \beta$ ($\text{L}\alpha$ et $\text{L}\varepsilon$ et L_T)); 38,41 et 39,07 et 40,76 ppm ($\text{CH}_2 \varepsilon$ ($\text{L}\alpha$ et $\text{L}\varepsilon$ et L_T)); 52,13 et 54,11 et 55,04 ppm ($\text{CH}\alpha$ ($\text{L}\alpha$ et $\text{L}\varepsilon$ et L_T)); 176,86 et 180,59 ppm ($\text{C}=\text{O}$ ($\text{L}\varepsilon$ et $\text{L}\alpha$)).

ATR-FTIR (pH = 12) : ν en cm^{-1}

NH_2 : 3263 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3053 cm^{-1} ; CH_2 : 2928 et 2860 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1640 et 1550 cm^{-1} .

ATR-FTIR (pH = 4) : ν en cm^{-1}

NH_3^+ : 3211 cm^{-1} (faible intensité); $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3053 cm^{-1} ; CH_2 : 2930 cm^{-1} et 2862 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1659 cm^{-1} et 1564 cm^{-1} (faible intensité).

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère = 128,1 g/mol ; $\overline{Mn}$ = 786 g/mol pour 15 h de réaction.

Solubilité : eau, méthanol, DMSO

Poly(L-lysine) de référence :

La poly(L-lysine) epsilon a été fournie par la société Bainafo (Chine). La poly(L-lysine) alpha a été généreusement donnée par la société COLCOM. De plus, les résultats donnés concernant la PLL_{PC} hyperbranchée proviennent de l'article de Scholl *et al.*, seules les notations ont été changées de manière à permettre une lecture plus aisée. (Scholl, M., *et al.*, *The thermal polymerization of amino acids revisited; Synthesis and structural characterization of hyperbranched polymers from L-lysine*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007. **45**(23): p. 5494-5508)

PLL α

RMN ^1H (D_2O , pH = 9, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,13 à 2,04 ppm (m, CH_2 , β , γ , δ ($\text{L}\alpha$), 6H) ; 2,92 ppm (m, $\text{CH}_2\varepsilon$ ($\text{L}\alpha$), 2H) ; 4,27 ppm (m, $\text{CH}\alpha$ ($\text{L}\alpha$), 1H).

RMN ^1H (D_2O , pH = 1, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,20 à 2,09 ppm (m, CH_2 , β , γ , δ ($\text{L}\alpha$), 6H) ; 3,02 ppm (m, $\text{CH}_2\varepsilon$ ($\text{L}\alpha$), 2H) ; 4,30 ppm (m, $\text{CH}\alpha$ ($\text{L}\alpha$), 1H).

RMN ^{13}C (D_2O , 400 MHz) : δ en ppm (signal, intégration)

22,11 ppm ($\text{CH}_2\gamma$ ($\text{L}\alpha$)), 26,32 ppm ($\text{CH}_2\delta$ ($\text{L}\alpha$)) 30,66 ppm ($\text{CH}_2\beta$ ($\text{L}\alpha$)) 39,13 ppm ($\text{CH}_2\varepsilon$ ($\text{L}\alpha$)), 53,35 ppm ($\text{CH}\alpha$ ($\text{L}\alpha$)), 173,48 ppm ($\text{C}=\text{O}$ ($\text{L}\alpha$)).

ATR-FTIR (pH = 1) : ν en cm^{-1}

NH_3^+ : 3280 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3056 cm^{-1} ; CH_2 : 2943 et 2871 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1651 (amide I) et 1532 cm^{-1} (amide II) ; 1178 et 1126 cm^{-1} (amide III) ; (non identifié mais de fortes intensités : 837 cm^{-1} ; 798 cm^{-1} ; 721 cm^{-1}).

ATR-FTIR (pH = 7) : ν en cm^{-1}

NH_3^+ : 3280 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3050 cm^{-1} ; CH_2 : 2942 et 2874 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1650 (amide I) et 1532 cm^{-1} (amide II) ; 1176 et 1125 cm^{-1} (amide III) ; (non identifié mais de fortes intensités : 836 cm^{-1} ; 798 cm^{-1} ; 721 cm^{-1}).

ATR-FTIR (pH = 9) : ν en cm^{-1}

NH_2 : 3277 cm^{-1} ; CH_2 : 2932 et 2860 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1672 (amide I) et 1204 , 1176 et 1125 cm^{-1} (amide III), non identifié mais de fortes intensités : 833 cm^{-1} ; 801 cm^{-1} ; 721 cm^{-1} .

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère = $128,1 \text{ g/mol}$; $\overline{Mn} = 1715 \text{ g/mol}$.

PLL_ε**RMN ^1H (D_2O , pH = 9, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)**

$1,07$ à $1,77$ ppm (m, CH_2 , β , γ , δ ($\text{L}\epsilon$), 6H) ; $3,30$ ppm (m, $\text{CH}_2\epsilon$ ($\text{L}\epsilon$), 2H) ; $3,18$ ppm (m, $\text{CH}\alpha$ ($\text{L}\epsilon$), 1H).

RMN ^1H (D_2O , pH = 1, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

$1,20$ à $2,08$ ppm (m, CH_2 , β , γ , δ ($\text{L}\epsilon$), 6H) ; $3,24$ ppm (m, $\text{CH}_2\epsilon$ ($\text{L}\epsilon$), 2H) ; $3,96$ ppm (m, $\text{CH}\alpha$ ($\text{L}\epsilon$), 1H).

RMN ^{13}C (D_2O , 400 MHz) : δ en ppm (signal, intégration)

$21,72$ ppm ($\text{CH}_2\gamma$ ($\text{L}\epsilon$)) ; $27,94$ ppm ($\text{CH}_2\delta$ ($\text{L}\epsilon$)) ; $30,57$ ppm ($\text{CH}_2\beta$ ($\text{L}\epsilon$)) ; $39,13$ ppm ($\text{CH}_2\epsilon$ ($\text{L}\epsilon$)) ; $53,30$ ppm ($\text{CH}\alpha$ ($\text{L}\epsilon$)) ; $169,71$ ppm ($\text{C}=\text{O}$ ($\text{L}\epsilon$)).

ATR-FTIR (pH = 1) : ν en cm^{-1}

NH_3^+ : 3230 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3053 cm^{-1} ; CH_2 : 2933 et 2866 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1661 (amide I) et 1556 cm^{-1} (amide II) ; 1254 cm^{-1} (amide III).

ATR-FTIR (pH = 7) : ν en cm^{-1}

NH_3^+ : 3228 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3062 cm^{-1} ; CH_2 : 2931 et 2865 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1660 (amide I) et 1557 cm^{-1} (amide II) ; 1255 cm^{-1} (amide III).

ATR-FTIR (pH = 11) : ν en cm^{-1}

NH_2 : 3280 cm^{-1} (très forte intensité) ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3062 cm^{-1} ; CH_2 : 2931 et 2860 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1642 (amide I) et 1531 cm^{-1} (amide II) ; NH_2 : 1371 cm^{-1} .

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère = $128,1 \text{ g/mol}$; $\overline{Mn} = 3596 \text{ g/mol}$.

PLL_{PC} hyperbranchée

RMN ¹H (400 MHz, CD₃OD) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,92 à 1,3 ppm (m, CH₂, β, γ, δ (Lα et Lε L_D et L_T)) ; 2,74 ppm (m, CH₂ε (Lε et L_T)) ; 3,18 ppm (m, CH₂ε (Lε et L_D)) ; 3,25 ppm (m, CHα (Lε)) ; 3,33 ppm (m, CHα (L_T)) ; 4,02 ppm (m, CHα (Lα)) ; 4,24 ppm (m, CHα (L_D)).

RMN ¹³C (100,6 MHz, CD₃OD) : δ en ppm (signal, intégration)

22,69 ppm (CH₂γ) ; 28,87 ppm (CH₂δ) ; 30,19 ppm (CH₂δ) ; 34,71 ppm (CH₂β) ; 38,43 ppm (CH₂ε (Lε)) ; 40,37 ppm (CH₂ε (Lα)) ; 53,62 ppm (CHα (Lα et Lε L_D et L_T)) ; 55,14 ppm (CHα (Lα et Lε L_D)) ; 172,95 et 174,78 ppm (C=O).

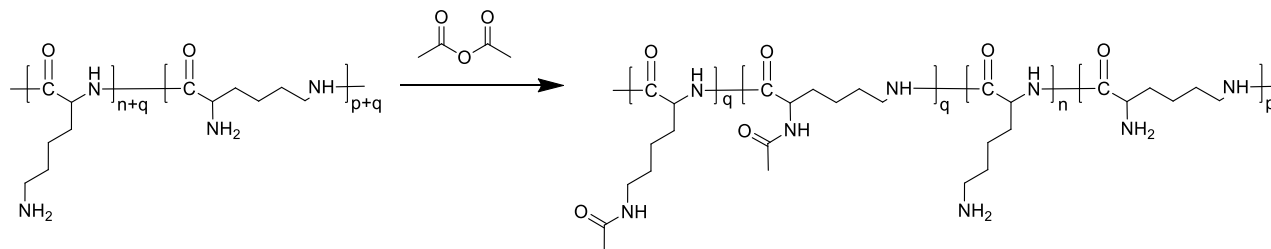
3.2 Acétylation de la poly(L-lysine) (PLL-Ac)

Figure 4.6 : Réaction d'acétylation des fonctions amines de la poly(L-lysine).

Réaction : La poly(L-lysine) polycondensée (PLL_{PC} de 640,5 g/mol – 5 unités monomères) (1 g, 1,6.10⁻³ mol) est dissoute dans du méthanol (70 mL) dans un ballon rond de 250 mL, un ajout d'anhydride acétique (0,80 g, 8.10⁻³ mol) préalablement solubilisé dans 5 mL de méthanol est effectué goutte à goutte. Puis le mélange est mis sous agitation pendant 48 h à température ambiante et pression atmosphérique.

Traitement : Le milieu réactionnel est concentré sous vide puis précipité dans 500 mL d'acétone. La poly(L-lysine)-acétylée après purification est isolée par filtration puis séchée 3 jours sous vide à 35 °C.

Degré d'acétylation : 91 % (RMN) ; 81 % (MALDI-TOF)

RMN ¹H (D₂O, pH = 1, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,15 à 1,8 ppm (m, CH₂, β, γ, δ (Lα, Lε, Lα_{Ac}, Lε_{Ac} et L_T), 6H) ; 1,94 ppm (s, CH₃ (Lα_{Ac})) ; 2,00 ppm (s, CH₃ (Lε_{Ac})) ; 2,80 à 3,3 ppm (2m, CH₂ε (Lα, Lε, L_{Ac} et L_T), 2H) ; 3,8 to 4,3 ppm (m, CHα (Lα, Lε, L_{Ac} et L_T), 1H).

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère acétylée = 170,1 g/mol.

Solubilité : eau, méthanol, DMSO, DMF, DMAc.

La réaction d'acétylation a été effectuée également sur les poly(L-lysine)s de référence PLL $_{\alpha}$ et PLL $_{\epsilon}$ selon les mêmes conditions d'expérience.

PLL $_{\alpha}$ -Ac

Degré d'acétylation : 70,3 %

RMN ^1H (D $_2$ O, pH = 1, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,2 à 1,8 ppm (m, CH $_2$, β , γ , δ (L α , L α_{Ac} et LT), 6H); 1,94 ppm (s, CH $_3$ (L α_{Ac})); 2,80 à 3,25 ppm (2m, CH $_2\epsilon$ (L α , L α_{Ac}), 2H); 3,8 to 4,2 ppm (m, CH α (L α , L α_{Ac}), 1H).

MALDI-TOF : non effectué.

Solubilité : eau, méthanol, DMSO, DMF.

PLL $_{\epsilon}$ -Ac

Degré d'acétylation : 10,3 %

RMN ^1H (D $_2$ O, pH = 1, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,2 à 1,8 ppm (m, CH $_2$, β , γ , δ (L ϵ , L ϵ_{Ac} et LT), 6H); 2,02 ppm (s, CH $_3$ (L ϵ_{Ac})); 2,80 à 3,3 ppm (2m, CH $_2\epsilon$ (L ϵ , L ϵ_{Ac}), 2H); 3,8 to 4,3 ppm (m, CH α (L ϵ , L ϵ_{Ac}), 1H).

MALDI-TOF : non effectué.

Solubilité : eau, DMSO.

3.3 Synthèse de la PLL greffée acide maléimique (PLL-g-AM)

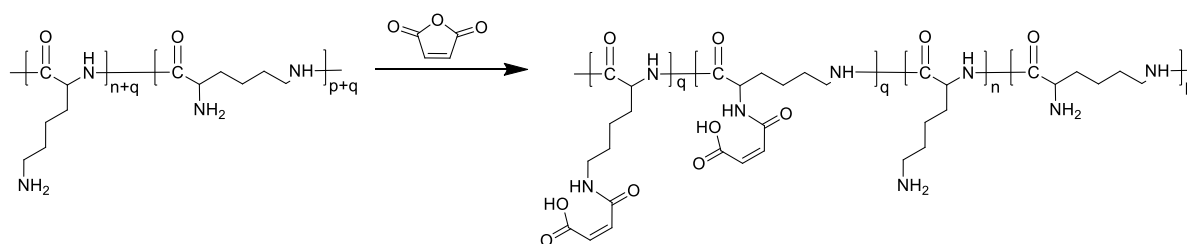


Figure 4.7 : Réaction de greffage de fonction acide maléimique sur la poly(L-lysine) polycondensée.

La PLL $_{\text{PC}}$ (1eq mol, $\overline{Mn}$ = 640 g/mol – voir MALDI-TOF $\Leftrightarrow$ environ 5 unités) préalablement solubilisée dans 70 mL de méthanol est introduit dans un ballon rond de 250 mL. De l'anhydride maléique (5,1 eq mol ; 98,06 g/mol) préalablement solubilisé dans 5 mL de méthanol est introduit à température ambiante goutte à goutte dans la solution de PLL $_{\text{PC}}$. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 48 h à température ambiante et pression atmosphérique.

Traitement : Le milieu réactionnel est concentré puis dissout dans un minimum de DMSO (~1 à 2 mL) puis précipité dans un grand volume d'acétone (x2). La PLL_{PC}-*g*-AM est isolée par filtration puis séchée 3 jours sous vide à 35 °C.

Degré de substitution : 72 % (RMN) ; 76,5 % (MALDI-TOF)

RMN ¹H (D₂O, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

0,99 à 2,05 ppm (m, CH₂, β, γ, δ (L_α, L_ε, L_{AM}, et L_T), 6H); 2,83 ppm à 3,45 ppm (m, CH₂, ε (L_α, L_ε, L_{AM}, et L_T), 2H) ; 3,6 à 4,2 ppm (m, CH_α (L_α, L_ε, L_{AM}, et L_T), 1H) ; 5,94 à 6,52 ppm (m, CH=CH, 1,44).

ATR-FTIR (pH = 1) : ν en cm⁻¹

NH₃⁺ : 3251 cm⁻¹ ; -NH-C=O: 3053 cm⁻¹; CH₂: 2936 et 2859 cm⁻¹; C=O (acide maléimique): 1707 cm⁻¹, -NH-C=O: 1631 et 1538 cm⁻¹ CH=CH (acide maléimique): 851 cm⁻¹.

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère greffée = 226,1 g/mol.

Solubilité : eau, DMSO (précipitation de PLL_{PC}-*g*-AM au cours de la réaction lorsque DS trop élevé).

La fonctionnalisation a été effectuée sur les poly(L-lysine)s de référence PLL_α et PLL_ε.

Traitement préliminaire : La PLL_{PC} étant à pH basique (pH = 9), le pH des solutions aqueuses de poly(L-lysine)s modèles PLL_α et PLL_ε est ajusté à 9 par ajout d'une solution d'hydroxyde de potassium 5 M. La solution obtenue est ensuite lyophilisée et le même protocole que celui décrit ci-dessus est utilisé.

PLL_α-*g*-AM

La PLL_α (1eq mol, $\overline{Mn}$ = 1153 g/mol – voir MALDI-TOF ⇔ environ 10 unités) est préalablement solubilisé dans 70 mL de méthanol dans un ballon rond de 250 mL. De l'anhydride maléique (10,1 eq mol, 98,06 g/mol) préalablement solubilisé dans 5 mL de méthanol à température ambiante est introduit goutte à goutte dans la solution de PLL_α, puis laissé sous agitation 48 h à température ambiante et pression atmosphérique.

Traitement : Le milieu réactionnel est concentré puis dissout dans un minimum de DMSO (~1 à 2 mL) puis précipité dans un grand volume d'acétone (x2), La PLL_α-*g*-AM est isolée par filtration puis séchée 3 jours sous vide à 35 °C.

Rendement : ~ 50 %

Degré de substitution : 64,5 % (RMN) ; 17,5 % (MALDI-TOF)

RMN ¹H (D₂O, 200 MHz, pH = 1) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,16 à 2,09 ppm (m, CH₂, β, γ, δ (Lα, L_{αAM} et L_T), 6 H); 2,96 ppm (m, CH₂ε (Lα)); 3,23 ppm (m, CH₂ε (L_{αAM})); 4,25 ppm (m, CHα (Lα, L_{αAM}) 1H); 6,06 à 6,55 ppm (m, CH=CH, 1,29 H).

ATR-FTIR (pH = 1) : ν en cm⁻¹

NH₃⁺ : 3276 cm⁻¹; -NH-C=O: 3060 cm⁻¹; CH₂: 2937 et 2865 cm⁻¹; COOH: 1702 cm⁻¹ (très faible); -NH-C=O: 1650 (amide I - hélice alpha ou random coil) et 1624 (amide I- feuillet beta) et 1533 cm⁻¹ (amide II); 1199, 1176 et 1132 cm⁻¹ (amide III); CH=CH : 851 cm⁻¹ (confondu dans la bande à 834 cm⁻¹ (non identifié mais de fortes intensités : 834 cm⁻¹; 799 cm⁻¹; 720 cm⁻¹)).

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère greffée = 226,1 g/mol.

Solubilité : eau à pH basique.

PLL_ε-g-AM

La PLL_ε (1eq mol, $\overline{Mn}$ = 4007 g/mol – voir MALDI-TOF ⇔ environ 31 unités) est préalablement solubilisé dans 70 mL de méthanol dans un ballon rond de 250 mL. De l'anhydride maléique (31 eq mol, 98,06 g/mol) préalablement solubilisé dans 5 mL de méthanol à température ambiante est introduit goutte à goutte dans la solution de PLL_ε puis laissé sous agitation 48 h à température ambiante et pression atmosphérique.

Traitement : Le milieu réactionnel est concentré puis dissout dans un minimum de DMSO (~1 à 2 mL) puis précipité dans un grand volume d'acétone (x2), La PLL_ε-g-AM est isolée par filtration puis séchée 3 jours sous vide à 35 °C.

Rendement : ~ 80 %

Degré de substitution : 60 %

RMN ¹H (D₂O, 200 MHz, pH = 1): δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,1 à 2,0 ppm (m, CH₂, β, γ, δ (Lε, L_{εAM} et L_T), 6H); 3,0 à 3,5 ppm (m, CH₂ε (Lε, L_{εAM} et L_T), 2H); 3,93 ppm (m, CHα (Lε) 0,4H); 4,23 ppm (m, CHα (L_{εAM}), 0,6H); 6,31 ppm (m, CH=CH, 1,2H).

ATR-FTIR (pH = 1) : ν en cm⁻¹

NH₃⁺ : 3248 cm⁻¹; -NH-C=O: 3059 cm⁻¹; CH₂: 2935 et 2862 cm⁻¹; COOH : 1711 cm⁻¹; -NH-C=O: 1631 (amide I) et 1530 cm⁻¹ (amide II); 1220 cm⁻¹ (amide III); CH=CH: 852 cm⁻¹.

MALDI-TOF : impossible sur PLL_ε.

Solubilité : eau à pH basique (ionisation des fonctions acides carboxyliques).

3.4 Synthèse de la PLL greffée éther d'allyle (PLL-*g*-AE)

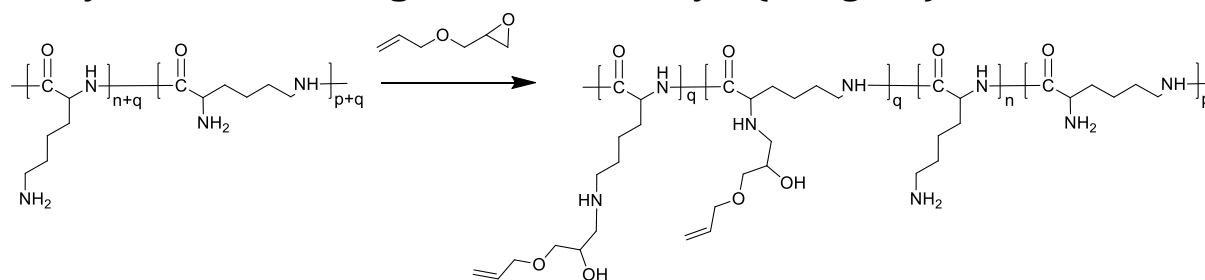


Figure 4.8 : Réaction de la poly(L-lysine) avec le glycidyléther d'allyle.

La PLL_{PC} (1 eq mol, $\overline{Mn}$ = 640 g/mol – voir MALDI-TOF $\Leftrightarrow$ environ 5 unités) est préalablement solubilisée dans 70 mL de méthanol dans un ballon rond de 250 mL. Le glycidyléther d'allyle (5,1 eq mol, 114,14 g/mol) préalablement solubilisé dans 5 mL de méthanol à température ambiante est introduit goutte à goutte dans la solution de PLL_{PC}, puis est laissé sous agitation 48 h à température ambiante et pression atmosphérique.

Traitement : Le milieu réactionnel est concentré puis dissout dans un minimum de DMSO (~1 à 2 mL) puis précipité dans un grand volume d'acétone (x2). La PLL_{PC}-*g*-AE est isolée par filtration puis séchée 3 jours sous vide à 35 °C.

Degré de substitution : 61% (RMN) ; 80% (MALDI-TOF)

RMN ¹H (D₂O, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,2 à 1,9 ppm (m, CH₂, β , γ , δ (L α , L ϵ , L_{AE} et L_T), 6H); 5,2 ppm (t, CH₂=CH, 1,22H), 5,9 ppm (m, CH=CH₂, 0,61H).

ATR-FTIR (pH = 11) : ν en cm⁻¹

NH₂: 3273 cm⁻¹ et -NH-C=O: 3076 cm⁻¹; CH₂: 2930 et 2859 cm⁻¹; -NH-C=O: 1644 et 1533 cm⁻¹, NH₂ : 1080 cm⁻¹ ; CH₂=CH (allyle): 998 et 925 cm⁻¹.

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère greffée = 242,1 g/mol.

Solubilité : eau, méthanol, éthanol (si DS > 44 %), DMSO, DMF, DMAc.

La fonctionnalisation a été effectuée sur les poly(L-lysine)s de référence PLL α et PLL ϵ .

PLL α -*g*-AE

La PLL α (1 eq mol, $\overline{Mn}$ = 1153 g/mol – voir MALDI-TOF $\Leftrightarrow$ environ 10 unités) est préalablement solubilisée dans 70 mL de méthanol dans un ballon rond de 250 mL. Le glycidyléther d'allyle (10,1 eq mol, 114,14 g/mol) préalablement solubilisé dans 5 mL de méthanol à température ambiante est introduit goutte à goutte dans la solution de PLL α puis laissé sous agitation 48 h à température ambiante et pression atmosphérique.

Traitement : Le milieu réactionnel est concentré puis dissous dans un minimum de DMSO (~1 à 2 mL) puis précipité dans un grand volume d'acétate d'éthyle (x2). La PLL α -g-AE est isolée par filtration puis séchée 3 jours sous vide à 35 °C.

Rendement : environ 90 %

Degré de substitution : 58 % (RMN) ; 41 % (MALDI-TOF)

RMN ^1H (D_2O , 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,2 à 2,00 ppm (m, CH_2 , β , γ , δ ($\text{L}\alpha$, $\text{L}\alpha_{\text{AE}}$ et L_T), 6H); 5,2 ppm (t, $\text{CH}_2=\text{CH}$, 1,16H), 6 ppm (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$, 0,58).

ATR-FTIR (pH = 9) : ν en cm^{-1}

NH_2 : 3290 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3056 cm^{-1} ; CH_2 : 2939 et 2868 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1651 (amide I) et 1543 cm^{-1} (amide II) ; 1199 , 1176 et 1128 cm^{-1} (amide III) ; $\text{CH}=\text{CH}_2$: 933 cm^{-1} (non identifié mais de fortes intensités : 835 cm^{-1} ; 799 cm^{-1} ; 721 cm^{-1}).

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère greffée = $242,1\text{ g/mol}$.

Solubilité : eau, méthanol, éthanol, DMSO.

PLL ϵ -g-AE

La PLL ϵ (1 eq mol, $\overline{Mn} = 4007\text{ g/mol}$ – voir MALDI-TOF $\Leftrightarrow$ environ 31 unités) est préalablement solubilisée dans 70mL de méthanol dans un ballon rond de 250 mL. Le glycidyléther d'allyle (31 eq mol, $114,14\text{ g/mol}$) préalablement solubilisé dans 5 mL de méthanol à température ambiante est introduit goutte à goutte dans la solution de PLL ϵ puis laissé sous agitation 48 h à température ambiante et pression atmosphérique.

Traitement : Le milieu réactionnel est concentré puis dissous dans un minimum de DMSO (~1 à 2 mL) puis précipité dans un grand volume d'acétone (x2). La PLL ϵ -g-AE est isolée par filtration puis séchée 3 jours sous vide à 35 °C.

Degré de Substitution : 48 %

RMN ^1H (D_2O , 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,2 à 2,00 ppm (m, CH_2 , β , γ , δ ($\text{L}\epsilon$, $\text{L}\epsilon_{\text{AE}}$ et L_T), 6H); 5,2 ppm (t, $\text{CH}_2=\text{CH}$, 0,96H), 6 ppm (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$, 0,48).

ATR-FTIR (pH = 11) : ν en cm^{-1}

NH_2 : 3288 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 3080 cm^{-1} ; CH_2 : 2931 et 2860 cm^{-1} ; $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$: 1642 (amide I) et 1531 cm^{-1} (amide II) ; NH_2 : 1080 cm^{-1} ; $\text{CH}=\text{CH}_2$: 996 et 928 cm^{-1} .

MALDI-TOF : impossible sur PLL ϵ .

Solubilité : eau, méthanol, DMSO.

Pour permettre la mise en évidence du greffage par RMN ^1H , le spectre du glycidyléther d'allyle est employé comme spectre de référence (Figure 4.9).

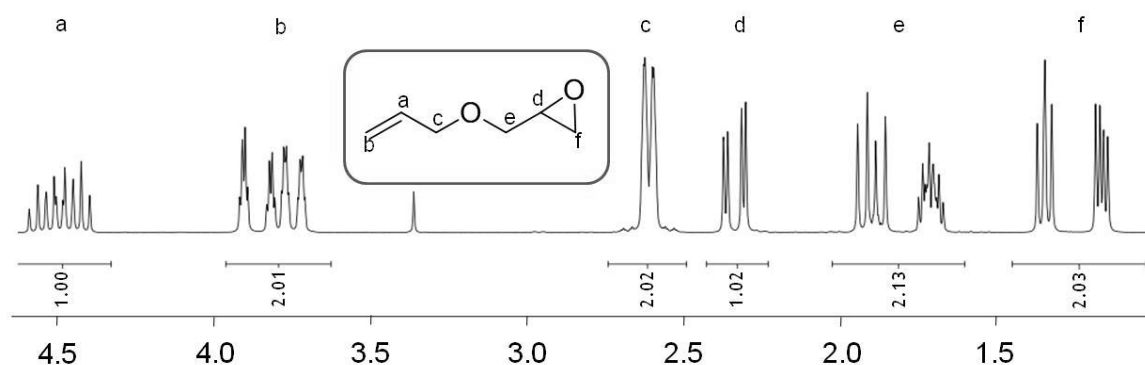


Figure 4.9 : Spectre RMN ^1H de du glycidyléther d'allyle dans le MeOD à 200 MHz (déplacement chimique en ppm).

3.5 Synthèse de la PLL greffée méthacrylamide (PLL_{PC}-g-Méth)

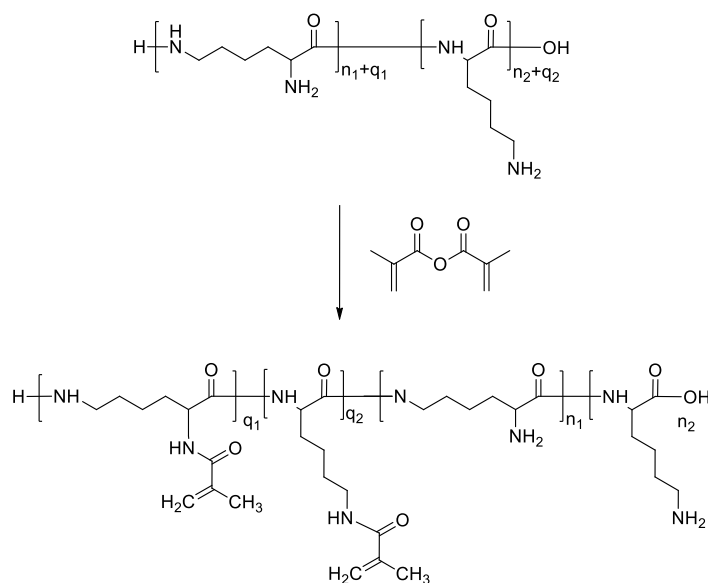


Figure 4.10 : Réaction de l'anhydride de méthacrylate sur la poly(L-lysine).

La PLL_{PC} (1 eq mol, $\overline{Mn}$ = 640 g/mol – voir MALDI-TOF $\Leftrightarrow$ environ 5 unités) est préalablement solubilisée dans 70 mL de méthanol dans un ballon rond de 250 mL. L'anhydride méthacrylique (5,1 eq mol, 154,16 g/mol) préalablement solubilisé dans 5 mL de méthanol à température ambiante est introduit goutte à goutte dans la solution de PLL_{PC}, puis laissé sous agitation 48 h à température ambiante et pression atmosphérique.

Traitement : Le milieu réactionnel est concentré puis dissous dans un minimum d'éthanol (~1 à 2 mL) puis précipité dans un grand volume d'acétone (x2 ou x3). La PLL_{PC}-g-Méth est isolée par filtration puis séchée 3 jours sous vide à 35 °C sous aluminium. Des conditions particulières de stockage doivent être utilisées : la PLL_{PC}-g-Méth doit être conservée à l'abri de la lumière. Le produit obtenu de PLL_{PC}-g-Méth n'est pas soluble dans l'eau après greffage, toutefois un spectre RMN ¹H a été possible dans le D₂O.

Degré de substitution : 70 % (RMN) ; 84 % (MALDI-TOF)

RMN ¹H (D₂O, 200 MHz) : δ en ppm (signal, intégration, nombre d'Hydrogènes)

1,08 à 2,02 ppm (m, CH₂, β, γ, δ (Lα, Lε, L_{Meth}, et L_T), 6H); 1,90 ppm (s, CH₃ (L_{Meth})); 2,85 à 3,40 ppm (m, CH₂ε (Lα, Lε, L_{Meth} et L_T), 2H); 3,76 à 4,44 ppm (m, CHα (Lα, Lε, L_{Meth}, et L_T), 1H) ; 5,35 à 5,85 ppm (doublet dédoublé, CH=CH₂, 1,40H).

MALDI-TOF : masse moléculaire d'une unité monomère greffée = 196,1 g/mol.

Solubilité : méthanol, éthanol, DMSO, DMF, DMAc (insoluble dans l'eau, acétone, acétate d'éthyle).

4. Photopolymérisation

4.1 Préparation de l'échantillon

Formulation : La PLL_{PC}-g-AE et PLL_{PC}-g-AM sont mélangés en quantité stœchiométrique en nombre de fonctions photoréticulables avec ou sans photoamorceur, puis l'eau est ajoutée à hauteur de 50 % en masse (SC : extrait sec = 50 %) dans la plupart des cas. Une homogénéisation étant nécessaire le mélange est mis sous ultrasonification quelques secondes. Puis, le photoamorceur est ajouté en masse à différents pourcentages (entre 0 % et 5 % en masse). Le pourcentage en photoamorceur donné est celui en masse dans la formulation après flash-off (sans eau).

Exemple de calcul de formulation classique de copolymère PLL_{PC}-g-AE et PLL_{PC}-g-AM

Un exemple de calcul est donné sur des polylysines greffées à partir d'une PLL polycondensée de 5,44 unités monomères avec une formulation où l'extrait sec est de 50 %, et le photoamorceur à 1 %. L'exemple est donné pour obtenir 4,84 g de formulation, soit en utilisant 1 g de résine PLL_{PC}-g-AE.

Calcul des masses moléculaires en nombre des poly(L-lysine)s greffées

Tableau 4.2 : Degré de substitution, fonctionnalité et masse moléculaire en nombre pour chaque polylysine greffée.

PLL _{PC} -g-AE			PLL _{PC} -g-AM		
DS	f	$\overline{Mn}$ (g/mol)	DS	f	$\overline{Mn}$ (g/mol)
23 %	1,251	857,5	15 %	0,8	795

DS PLL_{PC}-g-AE = 23 % donc sur 5,44 unités monomères,

Nombre d'unités greffées : $5,44 \times 23 \% = f$

Nombre d'unités non greffées : $5,44 - f$

$$\overline{Mn}_{\text{PLLPC-g-AE}} = (128,1 \times (5,44 - 1,251)) + (242,1 \times 1,251) + 18$$

$$\text{De même pour PLL}_{\text{PC}}\text{-g-AM : } \overline{Mn} = (128,1 \times (5,44-f)) + (226,1 \times f) + 18$$

Calcul du mélange de masses de résine PLL_{PC}-g-AE et PLL_{PC}-g-AM en nombre de fonctions stœchiométrique.

Tableau 4.3 : Valeur des masses et des nombres de moles de chaque poly(L-lysine).

	PLL _{PC} -g-AE	PLL _{PC} -g-AM
m (g)	1,000	1,421
n (mol)	0,0012	0,0019
n	0,8 x	1,251 x

Pour simplifier l'écriture du calcul, PLL_{PC}-g-AE sera écrit AE et PLL_{PC}-g-AM sera écrit AM. $n(AE) = \frac{m(AE)}{M_n(AE)}$, or le choix a été fait pour 1 g de PLL_{PC}-g-AE, donc $n_{AE} = 0,0012$ mol. Le nombre de moles en fonction photopolymérisables est donc :

$$x = \frac{n(AE)}{f(AM)} = \frac{0,0012}{0,8} = 0,0015 = \frac{n(AM)}{f(AE)} \text{ d'où } n_{AM} = 1,251 x = 0,0019 \text{ mol d'où encore } m_{AM} = 0,0019 \times 795.$$

Calcul des masses de chaque composant dans la formulation.

Tableau 4.4 : Formulation finale, valeur en pourcentage et en masse de chacun des composants : la résine étant le mélange de PLL-g-A/D, PA étant le photoamorceur.

Valeur en pourcentage de chaque composant			Valeur en masse de chaque composant			
Résine	PA	EAU	Résine (g)	PA (g)	Eau (g)	m _{tot}
50 %	0,5 %	49,5 %	2,421	0,0242	2,397	4,84

Il avait été précédemment calculé que $m_{AE} = 1$ g et $m_{AM} = 1,421$ g ; donc la masse en résine est de 2,421 g. La masse totale de la formulation finale sera donc de $m_{tot} = 2,421 / 50 \% = 4,84$ g. La valeur de pourcentage du photoamorceur est toujours donnée en pourcentage massique de photoamorceur dans l'extrait sec de la formulation. Le photoamorceur est à 1 % dans l'extrait sec, il faut donc l'introduire à hauteur de 0,5 % dans la formulation totale.

Application : Quelques gouttes de la formulation sont déposées sur une plaque d'aluminium brut Type A fourni par Q panel (dimension 0,6 x 102 x 152 mm), préalablement nettoyée à l'acétone, et étalées à l'aide d'un applicateur automatique de film compact, Sheen 1133N (Labomat). L'épaisseur choisie sera de 75 µm, ou sera précisée dans le cas contraire.

Flash-off : L'eau contenue sera évaporée dans l'étape dite de flash-off, pour cela les plaques d'aluminium sont mises à l'étuve à 60 °C pendant un temps suffisant (5 h minimum).

4.2 Photopolymérisation sous banc UV

Calcul du taux de conversion

Le taux de conversion est calculé par infrarouge. La mesure de la hauteur des bandes d'absorption caractéristiques (Acide maléimique = 850 cm^{-1} , Allyle éther, bande 1 : 998 cm^{-1} et Allyle éther bande 2 : 930 cm^{-1}) permet d'évaluer la conversion des doubles liaisons au cours de l'irradiation comme le montre la Figure 4.11.

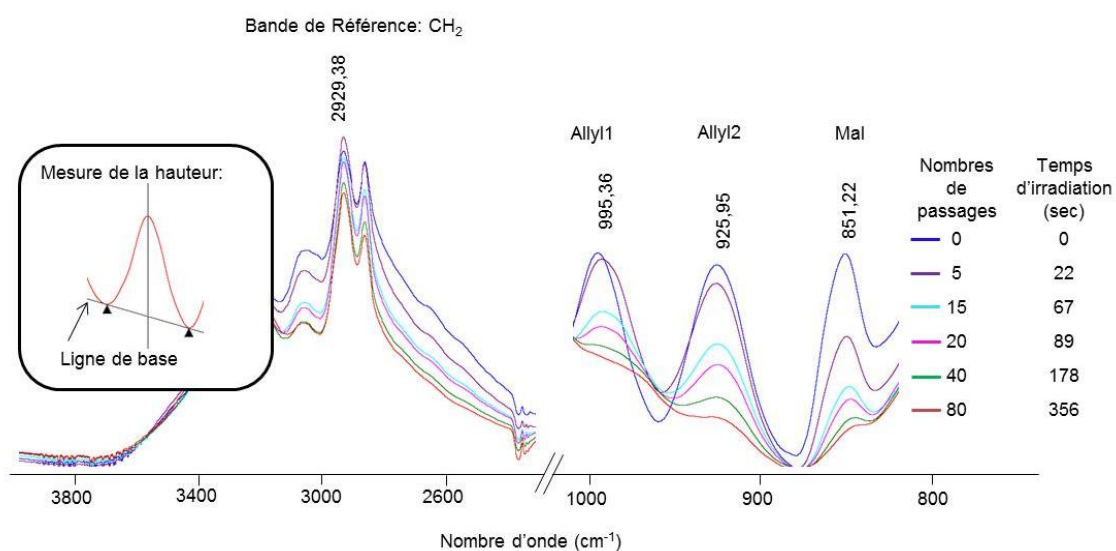


Figure 4.11 : Spectre infrarouge d'une formulation classique (PLL_{PC}-g-AE et PLL_{PC}-g-AM).

La photopolymérisation est souvent accompagnée d'une contraction du film, se traduisant par un changement de la ligne de base. En effet, la contraction du film implique un changement de l'épaisseur et de la concentration du revêtement, ceci influence directement l'absorbance mesurée conformément à la loi de Beer-Lambert. De façon à prendre en compte cette contraction, la hauteur des pics d'absorption est ramenée à un pic de référence c'est à dire une bande d'absorption qui ne subit pas de changement lors de la photopolymérisation. Le choix de la bande de référence s'est porté sur la bande à 2929 cm^{-1} attribuée aux liaisons CH₂.

Le taux de conversion α est ensuite calculé grâce à la formule suivante :

$$\alpha = 1 - \left(\frac{H_{\text{band}}(t) / H_{\text{ref}}(t)}{H_{\text{band}}(0) / H_{\text{ref}}(0)} \right)$$

Avec $H_{band(t)}$ = hauteur de la bande d'absorption caractéristique au temps t d'irradiation et $H_{ref(t)}$ = hauteur de la bande de référence au temps t d'irradiation.

La polymérisation étant effectuée sur un convoyeur UV, les nombres de passages sont ramenés à un temps d'irradiation grâce à la formule suivante :

$$\text{Temps d'irradiation d'un passage} = \frac{\text{largeur de la lampe (m)}}{\text{vitesse de défilement} \left(\frac{\text{m}}{\text{min}} \right)}$$

(La largeur de la lampe étant égale à 168.10^{-3} m)

Calcul de la vitesse de polymérisation maximale

La courbe de conversion (degré de conversion en fonction du temps) permet de calculer la vitesse de polymérisation maximale Rp_{max} (s^{-1}) qui correspond :

- à la valeur maximale de la dérivée de la courbe de conversion
- à la valeur de la pente de la tangente à l'origine.

$$Rp_{max} = \frac{d\alpha}{dt}$$

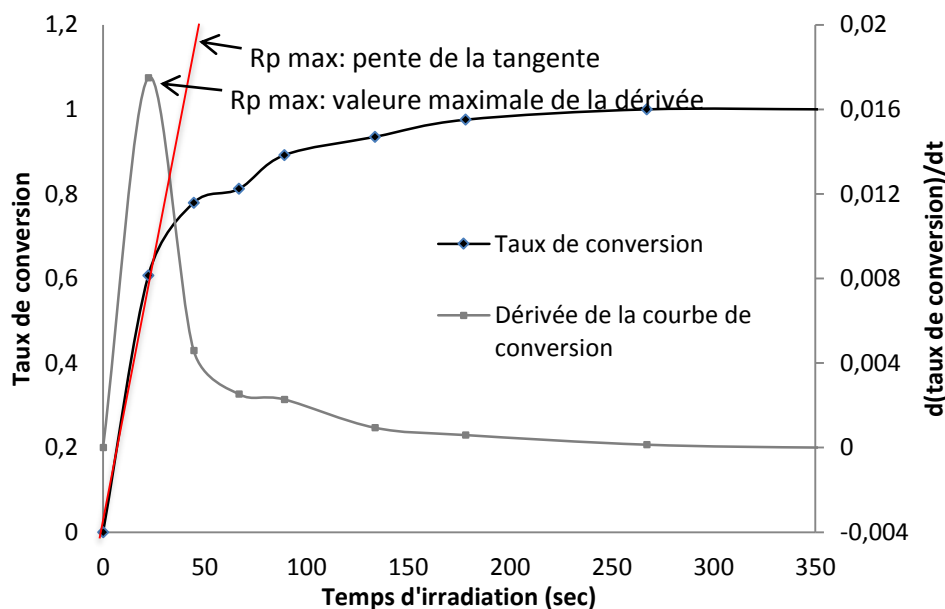


Figure 4.12 : Taux de conversion d'une bande allyl d'une formulation classique (PLL_{PC}-g-AE + PLL_{PC}-g-AM) avec sa tangente à l'origine et sa dérivée en fonction du temps.

Photopolymérisation de la PLL_{PC}-g-Méth

Dans le cas de la photopolymérisation de la poly(L-lysine) greffée méthacrylamide, la bande d'absorption caractéristique de la fonction méthacrylamide est à 1610 cm^{-1} , elle permettra d'estimer la conversion de la fonction acrylate. La bande de référence à 2929 cm^{-1} (précédemment choisie) ne peut plus être choisie comme référence car cette bande se superpose à une autre, et sa mesure devient alors impossible. Une nouvelle bande de référence est nécessaire, nous avons donc choisi la bande à 1517 cm^{-1} (bande d'élongation de l'amide II).

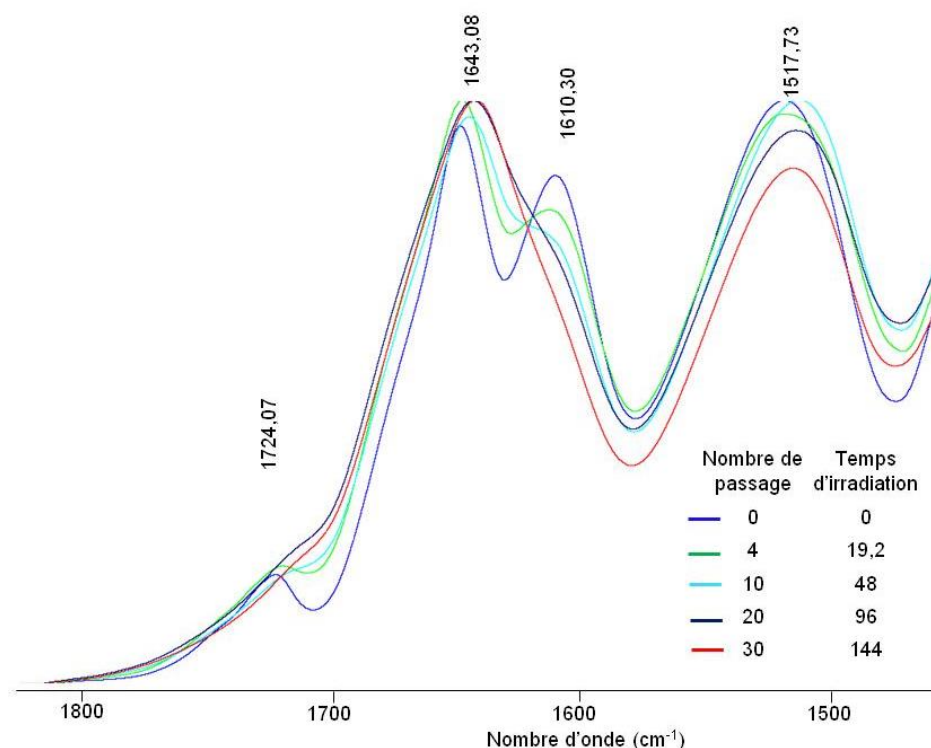


Figure 4.13 : Spectre infrarouge de la PLL_{PC}-g-Méth au cours du temps d'irradiation UV.

La PLL_{PC}-g-Méth n'étant pas soluble dans l'eau, sa formulation a été effectuée avec de l'éthanol. La PLL_{PC}-g-Méth a été photopolymérisée avec des puissances variables de lampes. En effet elle a tout d'abord été photopolymérisée avec le convoyeur UV, puis photopolymérisée à l'aide d'une lampe de plus faible puissance (voir dans le chapitre 3 partie3).

Annexes



Annexe 1 : Détermination de la masse moléculaire de la PLL_{PC}-Ac par MALDI-TOF et SEC : étude comparative

La poly(L-lysine) peut être acétylée selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre 4. La PLL_{PC}-Ac a été analysée par spectrométrie MALDI-TOF et les masses moléculaires ont pu être évaluées. Les résultats alors obtenus sont donnés dans le Tableau A1.1.

Tableau A1.1 : Résultats obtenus par MALDI-TOF de la PLL_{PC}-Ac.

$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\overline{Mw}$ (g/mol)	$\mathcal{D}$
785	863	1,09

L'acétylation de la poly(L-lysine) permet une amélioration de sa solubilité dans les solvants organiques. Ainsi la PLL_{PC}-Ac devient soluble dans le DMF et il est alors possible de déterminer la masse moléculaire de cette dernière par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

La poly(L-lysine) acétylée a été analysée par SEC en utilisant le DMF comme phase mobile, et un système de colonne type PolarGel-L qui permet la détermination de la masse moléculaire de polymères de faibles masses et porteurs de groupements polaires. La colonne est efficace pour la détermination de masses moléculaires comprises entre 630 g/mol et 27500 g/mol. L'étalonnage a été effectué avec des étalons de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

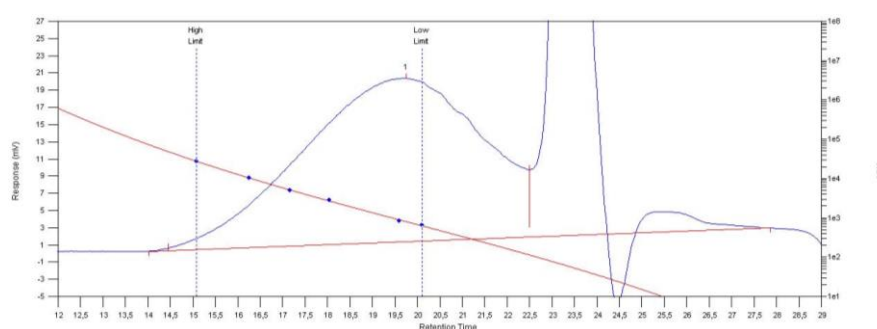


Figure A1.1 : Chromatogramme de la PLL_{PC}-Ac.

La masse moléculaire de la PLL_{PC}-Ac est en dehors des limites de l'étalonnage (Figure A1.1). Les résultats de cette analyse sont toutefois regroupés dans le Tableau A1.2.

Tableau A1.2 : Masses moléculaires de la PLL acétylée (données en g/mol eq PMMA).

$\overline{M}_p$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\mathcal{D}$
830	596	2420	4,06

Conclusion : Les deux techniques d'analyses MALDI-TOF et SEC ne permettent pas une détermination précise de la masse moléculaire. En effet, chacune de ces techniques d'analyses présentent des limites. En analyse MALDI-TOF, les résultats dépendent des conditions d'expérience et de l'ionisation, alors qu'en SEC, les résultats sont liés à l'étalonnage, la poly(L-lysine) ne possédant bien entendu pas le même comportement vis-à-vis du DMF que le PMMA. Les deux méthodes d'analyses s'accordent pour donner une valeur de $\overline{M}_n$ similaire, permettant de conclure que la polycondensation de la L-lysine conduit à un oligomère d'environ 5 unités lysine.

Annexe 2 : Influence du pH sur les poly(L-lysine)s de référence PLL α et PLL ϵ étudiée par spectrométrie MALDI-TOF

L'objectif de cette étude est d'évaluer si l'analyse spectrométrie MALDI-TOF de la PLL dépend du pH. L'influence de la variation de pH a été effectuée non pas sur la PLL_{PC} mais sur des structures plus simples à savoir la PLL α et PLL ϵ . Le protocole est le même pour les deux polymères : ils sont solubilisés dans l'eau désionisée, puis, le pH des solutions est ajusté à pH = 1 à l'aide d'une solution de HCl 5 M, ou à pH = 10 à l'aide d'une solution de KOH 5 M. Les différentes solutions sont lyophilisées et l'analyse MALDI-TOF est effectuée sur les poudres obtenues. Les masses moléculaires moyennes en nombre obtenues par MALDI-TOF sont données dans le Tableau A2.1).

Tableau A2.1 : Masses moléculaires en nombre obtenues par MALDI-TOF pour la PLL α et PLL ϵ en fonction de la variation de pH.

	Milieu acide (pH1)	Milieu neutre (pH7)	Milieu basique (pH11)
$\overline{Mn}$ PLL α (g/mol)	1755	1715	989
$\overline{Mn}$ PLL ϵ (g/mol)	3496	3596	2131

L'acidification par l'acide chlorhydrique n'a aucune influence sur les poly(L-lysine)s de référence. En effet, aucune variation de la masse moléculaire n'a pu être observée en fonction du pH. Par contre, une diminution de la masse moléculaire d'un facteur 1,5 est observée lorsque le pH augmente quelle que soit la structure de la PLL. Cette diminution de la masse moléculaire peut être expliquée par un phénomène d'hydrolyse des fonctions amide en milieu basique.

Annexe 3 : Etude sur la performance de l'étape de flash-off par analyse thermogravimétrique

Cette étude a été effectuée sur une formulation d'un mélange PLL_{PC}-g-AE et PLL_{PC}-g-AM fait selon les conditions de formulations données dans le chapitre 4. L'extrait sec de la formulation représente 50 % en masse ce qui signifie qu'une perte de masse de 50 % doit être observée en ATG pour estimer que la totalité de l'eau a été éliminée. La Figure A3.1 montre la perte de masse d'une formulation photoréticulable effectuée en isotherme à différentes températures.

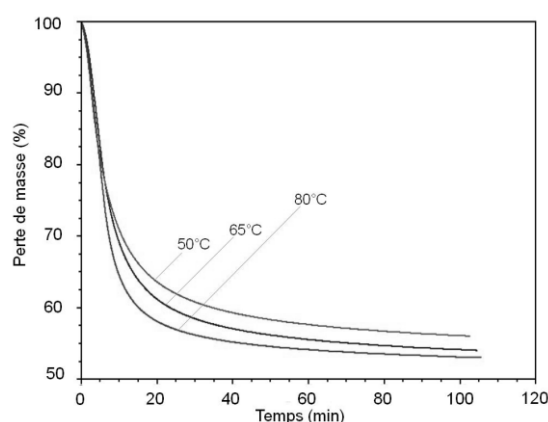


Figure A3.1 : Thermogrammes, perte de masse en fonction du temps d'isotherme.

Une température plus élevée permet d'éliminer plus rapidement l'eau présente dans le film. En effet, pour éliminer 60 % de la masse totale, 15 minutes sont nécessaires à 80 °C, 25 minutes à 65 °C, et 35 minutes à 50 °C. Une température de 65 °C a été choisie pour l'étude de manière à éviter toute dégradation du film. À 65 °C, 1'heure de flash-off suffit à éliminer 90 % de l'eau présente dans le film. Cependant, les 10 % d'eau restante sont très difficiles à éliminer car la résine possède une nature extrêmement hydrophile et retient l'eau par des interactions et des liaisons hydrogènes fortes. Dans des systèmes UV base aqueuse classiques (dispersions ou émulsions), l'étape de flash-off ne dure pas aussi longtemps (par exemple : 5 minutes à 80 °C ou quelques heures à 25 °C). Decker et Lorinczova ont montré que les formulations en dispersion mettent le double de temps d'évaporation par rapport aux émulsions. Or, les formulations en dispersions sont plus hydrophiles, il est donc plus difficile d'éliminer l'eau. (Decker, C. et Lorinczova, I., *UV-Radiation curing of waterborne acrylate coatings*. Journal of Coatings Technology and Research, 2004. 1(4): p. 247.)

