

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M. HACHEMI Hakim

M. DERRADJI Farid.

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Option : Analyse

Synthèse par ouverture de cycle & caractérisations de la polycaprolactone (PCL)

Soutenu le : 02 / 07 / 2012.

Devant le jury composé de :

<i>M. SIFAOU</i>	<i>Hocine</i>	<i>Président</i>
<i>M^{me}. DJAMA</i>	<i>Noria</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M^{me}. DJERRADA</i>	<i>Farida</i>	<i>Encadreur</i>

2011-2012

Remerciement

Au terme de réalisation de ce travail, Nous tenons à remercier DIEU le Tout Puissant, pour le courage et la patience qu'il nous a offerts.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux organiques à l'université Abderrahmane Mira Bejaia.

Nos vifs remerciements à notre promotrice M^{me} DJERRADA.F pour son aide, sa disponibilité et son encadrement au cours de ce travail.

Nous tenons à remercier Monsieur le professeur REZGUI.F et Monsieur le Doctorant AZZOUZ El.H de nous avoir accueillis dans leurs laboratoire en mettant à notre disposition les équipements nécessaires, leurs aides et leurs disponibilités.

Nos sincères remerciements vont également à tous les membres de jurys pour l'honneur qu'ils nous ont fait pour juger ce travail : M. SIFAOUI.H qui nous à fait l'honneur de présider ce jury, M^{me} DJAMA.N qu'elle a acceptée d'examiner notre travail.

On aime bien remercier les personnels techniques des laboratoires de chimie organique et génie des procédés de l'université Abderrahmane Mira Bejaia, pour leurs aides et leurs disponibilités spécialement les techniciennes de laboratoire : Nabila, Hakima, Samia, Hamida, Yasmina, Louiza et Kahina sans oublier Monsieur SAADI responsable de laboratoire de chimie organique.

Nous tenons à remercier, tous les enseignants qui nous ont suivis durant notre formation et pour leurs valeureux conseils.

Que toutes personnes que nous aurions oubliés de citer leurs noms trouvent dans ce dernier paragraphe nos sincères reconnaissances et nos remerciements.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ma très cher mère qui ma tout donné et appris et à la mémoire de mes défunts père et grand père.

Je dédié aussi ce travail :

- *A mon binôme DERRADJI.F.*
- *A mes très chers frères : Farid, Djiallali, Sofiane, Billel, Amine.*
- *A mes grands parents.*
- *A mes oncles : spécialement KHALI Akoukou et Kamel.*
- *A mes petites sœurs : Hamida et Meriem.*
- *A mes tantes.*
- *A mes cousins.*
- *A mes cousines.*
- *A ma nièce Lina.*
- *A toute ma famille.*
- *A tout mes ami(e) s sans exception surtout: Yazid.A, KIKI.K, Fatsah.M, Ahmed.H, Atmane.B et à tous mes amis du cycle Master.*

Hakim.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mes très chers parents que Dieu les garde dans son vaste paradis. Mes chers frères et sœurs qui m'ont beaucoup soutenu moralement et financièrement.

Je dédié aussi ce travail :

- *A mon binôme Hakim*
- *Mon oncle Moussa et sa femme Christiane.*
- *Mes belles sœurs : Linda et Karima.*
- *Mes beaux frères : Abd Arahmane et Zahir*
- *Mes chers neveux et nièces : Yanis, Mounir, Ramzy, Nora, Abir, Arwa, Zohra.*
- *A mes cousins : Ahmed et Youcef*
- *Mes dédicaces ne seront pas complètes sans cité mes amis (es) : Fares, toufik, moncef, walid, yazid, fatsah, kiki, atmane, lamine, nadir, moussa.*
- *A mes camarades de la promotion et à tous mes enseignants.*

A tous ceux qui m'aiment.

Farid.

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

Partie Théorique

Introduction Générale1

Polymères Biodégradables

I.1. Introduction.....2

I.2. Les polyesters préparés par polycondensation4

I.3. Les polyesters préparés par polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques (Ring Opening Polymerization ou ROP).....5

I.4. Cinétique de la polymérisation par ouverture de cycle7

I.5. Propriétés physiques9

Synthèse De La Polycaprolactone (PCL)

II.1. Introduction 11

II.2. Définition et caractéristiques 11

II.3. Procédés d'obtention..... 12

II.3.1. Synthèse par voie chimique 12

II. 3.1.1. Polymérisation cationique de l' ϵ - caprolactone 12

II.3.1.2. Polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactone..... 13

❖ Réactions secondaires14

a/ Réaction de rétro-scission..... 14

b/ Réaction de redistribution 15

II.3.1.3. Polymérisation par insertion-coordination de l' ϵ -caprolactone 16

✓ Types d'amorceurs17

II.3.1.3.a. les amorceurs à base d'aluminium (Al)	17
❖ Mécanisme de polymérisation de l' ϵ -caprolactone amorcé par $Al(OR)_3$	17
II.3.1.3.b. les amorceurs à base d'étain	18
II.3.1.3.c. Amorceurs à base de zinc	19
II. 3.1.3.d. Les amorceurs à base de calcium et strontium	19
II.3.1.3.e. Les amorceurs à base de terre rare	21
II.3.1.4. N, hétérocycles carbènes comme catalyseurs de l' ϵ -caprolactone	22
II.3.1.5. Polymérisation de l' ϵ -CL par micro-onde.....	24
II.3.2.Synthèse par voie enzymatique.....	25
❖ Mécanisme de ROP enzymatique	26
II.3.3.Synthèse par voie électrochimique	26
II.3.4.Synthèse de polyesters aliphatiques substitués par des groupements fonctionnels	26
II.3.5. Polymérisations par ouverture de cycle catalysée par un Organocatalyseur (acide hydroxy-carboxylique).....	28
II.3.5.a. polymérisation par ouverture de cycle des lactones avec différents initiateurs (dendrimère, Peptide, ou phénolique)	29
II.3.5.b. mécanisme Proposé.....	31
II.4. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL	32
➤ Miscibilité de PCL.....	33
II.5. Applications industrielles du poly (ϵ -caprolactone).....	34

Partie expérimentale

Synthèse de la PCL

III. Synthèse et caractérisation de la polycaprolactone	35
III.1. But et Objectifs	35
III. 2. Réactifs et méthodes expérimentales	35
III.2.1. Caractéristiques des réactifs utilisés.....	35
III.3. Synthèse de la polycaprolactone par polymérisation en solution	35
• Mode opératoire	35
III.3.1. Aspect physique.....	36
III.3.1.test de Solubilité	37

III.3.2.Purification de la PCL1	37
III.4. Mécanisme de la synthèse de la polycaprolactone.....	37
III.4.1. Mécanisme réactionnel	39

Caractérisations De La PCL

IV. Caractérisation par les différentes techniques.....	41
IV.1. Détermination de la masse viscosimétrique du polymère synthétisé.....	41
IV.2. Analyses physiques et spectroscopiques.....	42
IV.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)	42
IV.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....	45
IV.2.2.a. Analyse par spectrophotométrie Infra Rouge (IR) de la polycaprolactone industrielle (pure)	47
IV. Études thermiques	48
IV.1.Analyse thermogravimétrique (ATG- DTG)	48
a) Analyse thermogravimétrique (ATG)	48
b) Thermogravimétrie différentielle	48
IV.3. Étude morphologique	49
IV.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	49

Discussion des résultats

V.1. Détermination de la masse viscosimétrique du polymère synthétisé	51
V.2. Diffraction des rayons X de la PCL2	52
V.3. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	53
V.3.a. Les spectres Infrarouge après purification de la PCL1 c.-à-d. (PCL2)	54
V.3.b. Interprétation des spectres FTIR des PCL 1 et PCL2.....	56
V.4. Analyse thermogravimétrique (ATD, ATG).....	57
V.4.a. Perte de la masse de la PCL en fonction de la température	58
V.5.a. Microscope électronique à balayage (MEB).....	59
V.5.b. Analyse élémentaire par l'EDX.....	62
Conclusion	64

Références bibliographiques

Annexe

Liste des figures

Partie Théorique :

❖ <i>figure.1 : principales lactones rencontrées dans la littérature</i>	3
❖ <i>figure.2 : Schéma général de synthèse d'un polyester par polycondensation</i>	4
<i>figure.3 : Schéma général de la polymérisation par ouverture de cycle</i>	5
<i>figure.4 : Réaction de redistribution dans le cas de la PCL</i>	6
❖ <i>figure.5 : Réaction de rétro-scission dans le cas de la PCL</i>	7
<i>figure.6 : Structures de divers lactides et d'ε-caprolactones fonctionnalisés synthétisés par Möller et coll.</i>	10
<i>figure.7 : a) Structures d'ε-caprolactones fonctionnalisées utilisées par Jérôme et coll. pour la copolymérisation statistique avec l'ε-caprolactone</i>	10
❖ <i>b) Réaction de fonctionnalisation pouvant être effectuées par la suite ..</i>	10
<i>figure.8 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone amorcée par voie cationique</i>	13
<i>figure.9 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone amorcée par voie anionique</i>	14
❖ <i>figure.10 : Réaction de transestérification intramoléculaire</i>	15
<i>figure.11 : Réaction de transestérification intermoléculaire</i>	15
<i>figure.12 : Schéma réactionnel de la ROP de l'ε-caprolactone amorcé par un alcoolate organométallique</i>	17
❖ <i>figure.13 : Mécanisme de polymérisation de l'ε-caprolactone amorcé par Al (OR)₃</i>	18
<i>figure.14 : Structure d'Octanoate d'étain Sn(Oct)₂</i>	18
<i>figure.15.a : Réaction de Sn (Oct)₂ (initiateur) / ROH (Co-initiateur) et formation d'un alkoxide</i>	19
❖ <i>figure.15.b : réaction d'ouverture de cycle du monomère</i>	19
<i>figure.16 : mécanisme de synthèse de PCL à base de l'amine organique de calcium</i>	20
<i>figure.17 : mécanisme de polymérisation de l'ε-CL en utilisant l'amino-isopropoxyl strontium (Sr-PO) comme initiateur</i>	21
❖ <i>figure.18 : Structure des organocatalyseurs NHC utilisés pour la polymérisation de l'ε-Caprolactone</i>	22

<i>figure.19 : mécanisme de Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ-CL à base des NHC comme catalyseurs et BnOH comme initiateur.....</i>	24
<i>figure.20 : La polymérisation par voie enzymatique de différentes lactones</i>	25
❖ <i>figure.21 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de lactone amorcée par voie enzymatique</i>	26
<i>figure.22 : Schéma général de la synthèse de polyesters aliphatiques substitués.....</i>	27
<i>figure.23 : Synthèse et polymérisation par ROP de l'αClϵCL</i>	28
❖ <i>figure.24 : Quelques structures des organocatalyseurs pour les polymérisations par ouverture de cycle et les transestérifications</i>	28
<i>figure.25 : α-hydroxycarboxyliques utilisé comme organocatalyseurs pour les polymérisations par ouverture de cycle</i>	29
<i>figure.26 : Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ-caprolactone catalysée par l'acide lactique avec les polyesters des peptides en tant que initiateur.....</i>	30
❖ <i>figure.27 : exemples de polymères produits par polymérisation organocatalytique par ouverture de cycle</i>	30
<i>figure.28 : Les mécanismes proposés pour les polymérisations catalysées par ouverture de cycle soit par des lipases ou par des organocatalyseurs d'acides hydroxycarboxyliques</i>	31

Partie expérimentale :

<i>figure.1 : Montage de synthèse de la Polycaprolactone par polymérisation en solution</i>	36
❖ <i>figure.2 : PCL synthétisée : gel blanc.....</i>	36
<i>figure.3 : Exemples général de la polymérisation par ouverture de cycle</i>	38
<i>figure.4 : Mécanisme de la polymérisation catalysée par un organocatalyseur d'acide hydroxy-carboxylique (acide lactique), de l'ϵ-caprolactone par ouverture de cycle</i>	38
❖ <i>figure.5 : mécanisme proposé pour la synthèse de la polycaprolactone par ouverture du cycle</i>	39
<i>figure.6.a : réaction d'attaque de catalyseur sur le site électropositif du carbonyle activant la caprolactone.....</i>	39
<i>figure.6.b : réaction d'amorçage de la caprolactone activée</i>	40
<i>figure.6.c : réaction de propagation et de polymérisation de la polycaprolactone</i>	40

❖	<i>figure.7 : Le diffractomètre rayons X (X'PERT Pro PANalytical,a) à gauche : photo de l'enceinte où a lieu la diffraction.(b) à droite : le porte-échantillon circulaire fait d'acier inoxydable.....</i>	44
	<i>figure.8 : Schéma fonctionnel de l'appareillage DRX (Entreprise PANalytical).....</i>	45
	<i>figure.9 : (a) à gauche : photo du spectromètre (IR Affinity-1 FTIR SHIMADZU, Kyoto, Japon) utilisé, (b) à droite : photo de la porte pastille confectionnée à l'aide de la compresse à pastille</i>	46
❖	<i>figure.10 : Spectre FTIR de la PCL industrielle (pure).....</i>	47
	<i>figure.11 : MEB type FEI Quanta 200.....</i>	50
	<i>figure.12 : Viscosité du PCL2</i>	51
❖	<i>figure.13 : spectre DRX de la PCL2</i>	52
	<i>figure.14 : Spectre FTIR de PCL1.....</i>	53
	<i>figure.15 : Superposition des deux spectres FTIR de PCL synthétisée (PCL1) et PCL pure</i>	54
❖	<i>figure.16 : Spectre FTIR de PCL2.....</i>	54
	<i>figure.17 : Superposition des deux spectres FTIR de PCL2 et PCL pure.....</i>	55
	<i>figure.18 : Superposition des deux spectres FTIR de PCL1 et PCL2</i>	55
❖	<i>figure.19 : Superposition des trois spectres FTIR de la PCL1, PCL2 et PCL pure..</i>	57
	<i>figure.20 : Analyses thermogravimétriques (ATG) de la PCL2</i>	58
	<i>figure.21 : Vitesse de dégradation de la PCL2 en fonction de la température</i>	58
❖	<i>figure.22.(a.b.c et d) : Micrographie sous MEB de la PCL2 à différents agrandissements.....</i>	59,60,61
	<i>figure.23 : la microanalyse de la PCL2</i>	62
	<i>figure.24 : Spectre FTIR de l'Alcool benzylique</i>	Annexe
	<i>figure.25 : Spectre FTIR de l'Acide lactide.....</i>	Annexe

Liste des Tableaux

Partie Théorique :

Tableau.1 : principaux polyesters rencontrés dans la littérature	3
Tableau.2 : Structure et dénomination d'esters (carbonates) les plus couramment utilisés en polymérisation par ouverture de cycle	7
Tableau.3 : Propriétés physiques de quelques polyesters, parmi les plus couramment utilisés.	9
Tableau.4 : Structure des polyesters aliphatiques les plus couramment utilisés	11
Tableau.5 : Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -CL à base des NHC comme catalyseurs et BnOH comme initiateur.....	23
Tableau.6 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL	32
Tableau.7 : Propriétés des polymères et copolymères d'acide lactique et d' ϵ -caprolactone ..	33
Tableau.8 : Les Polymères miscible ou compatible avec la PCL	33

Partie expérimentale :

Tableau.1 : Caractéristiques physiques des réactifs utilisés	35
Tableau.2 : Solubilité de la PCL1 dans différents solvants organiques	37
Tableau.3 : principale bande d'absorption de la polycaprolactone pure dans l'IR	47
Tableau.4 : les principales positions des pics cristallins et leurs distances inter-réticulaires...	52
Tableau.5 : Interprétation des spectres FTIR de la PCL1 et PCL2.....	56
Tableau.6 : composition chimique (en masse) de la PCL2	62

Liste des abréviations

ROP: Ring-Opening Polymerization.

GL : Glycolide.

GL : Glycolide.

LA : Lactide.

β -BL : β - Butyrolactone.

δ -VL : δ -valerolactone.

ΔG_p : Energie libre de polymérisation.

ΔH_p : Enthalpie de polymérisation.

ΔS_p : Entropie de polymérisation.

ϵ -CL : ϵ - Caprolactone.

PCL : Poly (ϵ -caprolactone).

PLA : Polylactide.

IR : Infrarouge.

Al(OR)₃ : Alcoxide d'Aluminium.

Sn(Oct)₂ : Octanoate d'étain.

Ca(NH₃)₆ : Amoniate de Calcium.

NHC : N, Hétérocycle Carbène.

Bn(OH) : Alcool Benzylique.

T : Température.

ΔH_f : Enthalpie de fusion.

T_f : Température de fusion (°C).

MeOTf : Méthyle trifluoro méthane sulfonate.

DMAP: Dimethylamino pyridine.

PCL2 : Polycaprolactone purifiée.

DMF : Diméthyl formamide.

MEB : Microscope électronique à balayage.

η : La viscosité.

ATG : Analyse thermogravimétrique .

DRX : Diffraction rayon X.

M_v : La masse moléculaire viscosimétrique.

Partie Théorique

Introduction Générale

En ce début du 21^{ème} siècle, plus de 6 milliards d'hommes vivent sur terre et les prévisions anticipent que ce chiffre s'élèvera à 10 milliards d'ici 2050. A cause de cette explosion démographique, nous sommes et nous allons être confrontés à des problèmes graves tels que des déficiences alimentaires, des pénuries de ressources naturelles et d'énergie ainsi qu'à une pollution environnementale globale. Les sciences et la technologie au 20^{ème} siècle ont réalisé des progrès conséquents, en particulier depuis la Deuxième Guerre Mondiale, mais elles sont, au seuil de ce nouveau millénaire, confrontées aux défis les plus importants de leur histoire.

Au 20^{ème} siècle, pour répondre à nos besoins en matériaux, une grande variété de polymères synthétiques ont été développés pour être utilisés comme fibres synthétiques ou comme plastiques à la place des matériaux jusqu'à alors issus des ressources naturelles : les fibres naturelles, le bois, etc... Ces polymères synthétiques sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales... Ces plastiques sont pour la plupart dérivés du pétrole et les anticipations concernant l'épuisement de cette matière première ne leur donnent pas beaucoup d'avenir. Les polymères dérivés du pétrole sont en particulier inappropriés pour des applications de courte durée car leur dégradabilité est insuffisante quand ils deviennent des déchets. Ce manque de dégradabilité est alors à l'origine de problèmes de pollutions.

Une des stratégies qui pourrait permettre de résoudre ces difficultés consiste à concevoir des matériaux qui, une fois utilisés, seront facilement éliminés/assimilés par l'environnement, de tels polymères sont dits biodégradables. La plupart de ces matériaux sont capables d'être catabolisés (dégradés *in vivo*) par des micro-organismes dans un environnement naturel [1].

Les premiers polymères biodégradables sont apparus dans les années 60. Ils sont aujourd'hui utilisés de façon spécifique en chirurgie (structures, pièces d'ostéosynthèse, agrafes, peaux artificielles, fils multibrins) et en pharmacologie (piégeage/libération contrôlée de principes actifs) mais aussi en tant que matériaux de substitution pour remplacer les plastiques employés pour l'emballage, les produits d'hygiène, l'agriculture [2].

D'un point de vue chimique, les polymères biodégradables comportent des liaisons hydrolysables telles que les liaisons amide, ester, anhydride, urée, uréthane, acétal ou encore ortho-ester (*figure 1*). Ces liaisons sont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement. Ces différentes fonctions sont en effet sensibles à la dégradation enzymatique des microorganismes ou bien simplement à l'hydrolyse chimique (dégradation dite spontanée). Les macromolécules sont alors converties en CO₂, CH₄, H₂O, biomasse, humus et autres substances naturelles.

Polymères

Biodégradables

I.1. Introduction :

Parmi les polymères biodégradables, la famille des polyesters est devenue majeure et représentative de la révolution écologique qui a eu lieu dans le domaine de la chimie des matériaux [3]. Les polyesters sont fortement développés dans les applications biomédicales notamment comme bio-matériel ou matériel biocompatible mais ils sont aussi utilisés comme thermoplastiques dans de nombreuses applications de commodité [2]. La famille des polyesters comprend tous les polymères qui possèdent un squelette carboné composé de fonctions esters.

Ces fonctions délimitent et connectent des unités monomères qui peuvent être très variées.

Les polyesters sont historiquement les premiers polymères qui ont pu être obtenus par voie chimique. Les travaux qui décrivent pour la première fois leurs synthèses datent des années 30 [4].

Actuellement, ces macromolécules peuvent être obtenues par plusieurs moyens. La première voie de production, la fermentation connaît un essor considérable car elle donne accès à un grand nombre de polyesters naturels [2]. Beaucoup de micro-organismes, des algues et des champignons produisent ces macromolécules qui représentent en biologie la 5ème classe de biomolécules après l'ADN, les protéines, les glucides et les lipides [5].

La deuxième voie de production, la synthèse chimique, est étudiée depuis plus de 70 ans [4]. De nombreux polyesters aliphatiques tels que la polycaprolactone (PCL) ou le polylactide (PLA) sont produits de cette façon et leur commercialisation croît d'année en année.

La synthèse de ces polyesters s'effectue selon deux voies principales :

1. Polymérisation par polycondensation (la condensation de diols/diacides carboxyliques ou d'hydroxy-acides)
2. Polyaddition par ouverture de cycle d'esters cycliques (lactones ou dilactones) : (Ring-Opening Polymerization ou ROP).

La condensation présente beaucoup d'inconvénients : Les temps de réactions sont longs, les polymères de haut poids moléculaire sont difficiles d'accès et les polymolécularités sont importantes. A l'inverse la polymérisation d'ouverture de cycle est bien plus efficace d'un point de vue thermodynamique, elle permet de contrôler correctement l'architecture des polymères, leur masse molaire et d'ajuster les propriétés physico-chimiques de chaque matériau aux applications envisagées [2,6].

La nomenclature des lactones dépend de la taille de leur cycle et des substitutions de ce cycle. Les molécules que l'on rencontre le plus souvent dans la littérature sont présentées ci-dessous (*figure.1*) ainsi que les propriétés des polymères auxquelles elles donnent accès (*Tableau.1*).

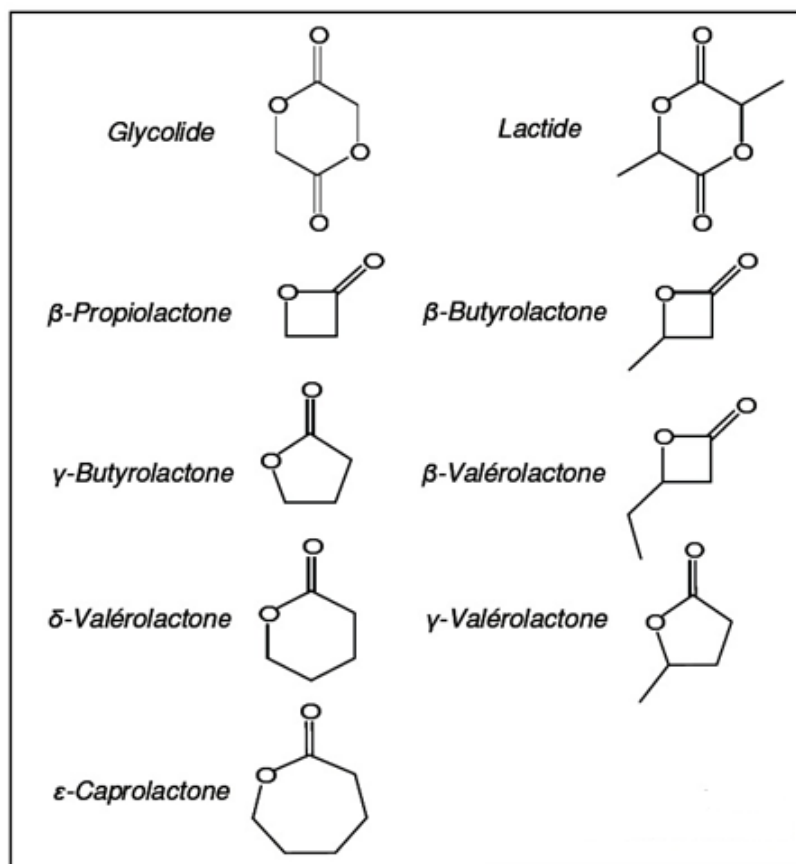


figure.1 : principales lactones rencontrées dans la littérature.

Tableau.1 : principaux polyesters rencontrés dans la littérature.

Monomère	Polymère	Point de fusion	Tg	Origine
Lactide	PLA	173-178	50-80	Chimie
Glycolide	PGA	223-233	46,5	Chimie
β-propiolactone	PPL	77	-19	Chimie
β-butyrolactone	P-3-HB (PHB)	175	15	Fermentation
γ-butyrolactone	P-4-HB	53	-51	Fermentation
δ-valerolactone	PVL	57	-55	Fermentation/Chimie
ε-caprolactone	PCL	60	-65	Chimie

Comme l'estérification est une réaction réversible, tous ces polyesters sont spontanément dégradables en présence d'eau. L'hydrolyse de leur chaîne principale forme des oligomères puis des hydroxy-acides qui peuvent dans certains cas être bio-assimilables. L'hydrophobicité de la chaîne carbonée défavorise la présence d'eau autour des fonctions hydrolysables. La présence sur cette chaîne de groupements aliphatiques encombrants la

protège et diminue de façon importante les cinétiques de dégradation spontanée. Tous les polyesters sont également dégradés par l'hydrolyse enzymatique des microorganismes [7], hormis le PLA. Ce dernier se dégrade surtout par hydrolyse spontanée en présence d'eau même si des exemples de biodégradation existent avec des oligomères [2]. Cette caractéristique particulière en fait un polymère de choix pour des applications où un contact direct du matériel est nécessaire avec des produits sensibles à la contamination biologique [1,2].

I.2. Les polyesters préparés par polycondensation :

Ce procédé fut la première voie de synthèse des polyesters aliphatiques. Cette méthode se base sur la réaction entre un diacide et un diol, ou sur la polycondensation d'un hydroxy-acide (figure.2).

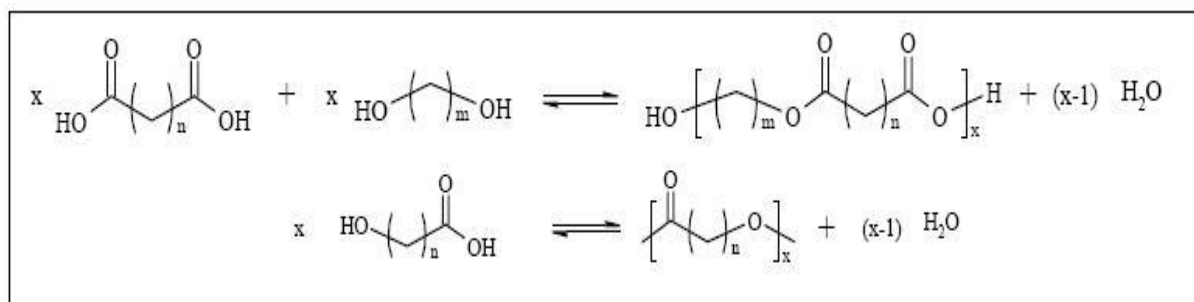


figure.2 : Schéma général de synthèse d'un polyester par polycondensation.

Toutefois, ce processus de polymérisation présente de nombreux inconvénients. En effet, une réaction de condensation est limitée à un équilibre, ce qui nécessite l'élimination de l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation afin d'obtenir des taux de conversion élevés. De plus, la polycondensation se déroule à haute température afin d'augmenter la flexibilité des chaînes et sur des temps de réaction relativement longs. Ces deux conditions sont propices à des réactions secondaires de trans-estérification. De plus, un rapport stœchiométrique rigoureux entre les réactifs s'avère indispensable pour acquérir des degrés de polymérisation acceptables.

Malgré les inconvénients de cette méthode de polymérisation pour la préparation des polyesters, l'utilisation sans cesse de ces polymères a poussé les auteurs à trouver de nouvelles techniques pour améliorer cette voie de synthèse, et préparer des polymères de masse molaires plus importantes.

S'il est difficile de préparer des polymères de forte masse molaire par polycondensation, des oligomères de masses molaires de l'ordre de quelques milliers sont en

revanche facile à obtenir. Des études menées ont permis l'utilisation et la valorisation de ces oligomères grâce à des extensions de chaîne par des réactions de couplage. Divers polyesters ont ainsi été préparés par cette méthode ; on peut citer entre autres les poly (ester-carbonate)s de valeur de masse molaire proche de 30 000 g/mol et de 48 000 g/mol synthétisés par Albertsson et al [6].

Les monomères utilisés pour préparer des polyesters aliphatiques par polycondensation sont généralement issus de l'industrie du pétrole, mais peuvent également provenir de ressources renouvelables (production du 1,3-propanediol par fermentation du glycérol, production de l'acide succinique par fermentation de carbohydrates comme le glucose, le maltose ou le fructose), ce qui rend cette méthode de polymérisation très intéressante tout d'abord d'un point de vue économique, mais également et surtout du point de vue de la problématique de l'épuisement des ressources en pétrole [6].

I.3. Les polyesters préparés par polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques (Ring Opening Polymerization ou ROP) :

La polymérisation par ouverture de cycle est une forme de polymérisation d'addition dans laquelle l'extrémité terminale d'un polymère agit en tant que centre réactif où encore d'autres monomères cycliques se joignent pour former une plus grande chaîne de polymère par la propagation ionique. Le traitement de quelques composés cycliques avec des catalyseurs provoque le fendage de l'anneau suivi de polymérisation pour rapporter les polymères à poids moléculaire élevé [8] (figure.3). Cette technique de polymérisation peut être effectuée en masse, en solution, en émulsion ou dans une dispersion [9].

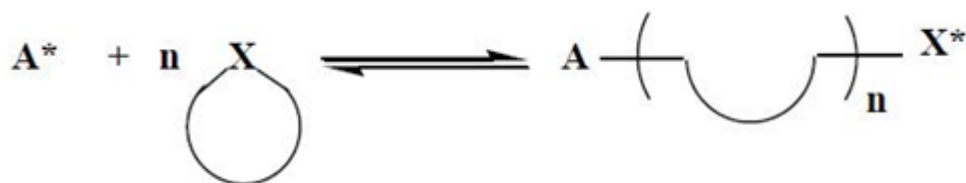


figure.3 : Schéma général de la polymérisation par ouverture de cycle.

ROP des lactones est un procédé bien établi pour la synthèse de polyesters aliphatiques de masse moléculaire élevée et prédictible et un indice de polymolécularité peu élevé. De plus, cette polymérisation a lieu dans des conditions relativement douces et avec des temps de réaction courts [10, 11].

La polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques peut principalement être amorcée par voies cationique, anionique ou par coordination-insertion, avec différents mécanismes de polymérisation propre à chaque voie.

Initialement présentée par Carothers et coll. dans les années 30 avec les lactones et les carbonates [12, 13] ; la polymérisation par ouverture de cycle donne lieu à un équilibre polymérisation-dépolymérisation [14] et peut, dans le cas des esters cycliques, conduire à des réactions secondaires de type trans-estérifications intermoléculaires (réactions de redistribution induisant une modification aléatoire de la taille des chaînes) (*figure.4*) et/ou intramoléculaires (réactions de rétro-scission conduisant à la formation d'oligomères cycliques) (*figure.5*).

Ces réactions secondaires sont d'autant plus importantes lorsque la température et le temps de réaction sont élevés ; la nature de l'amorceur, sa concentration, et la nature du monomère sont également des paramètres influant sur ces réactions parasites.

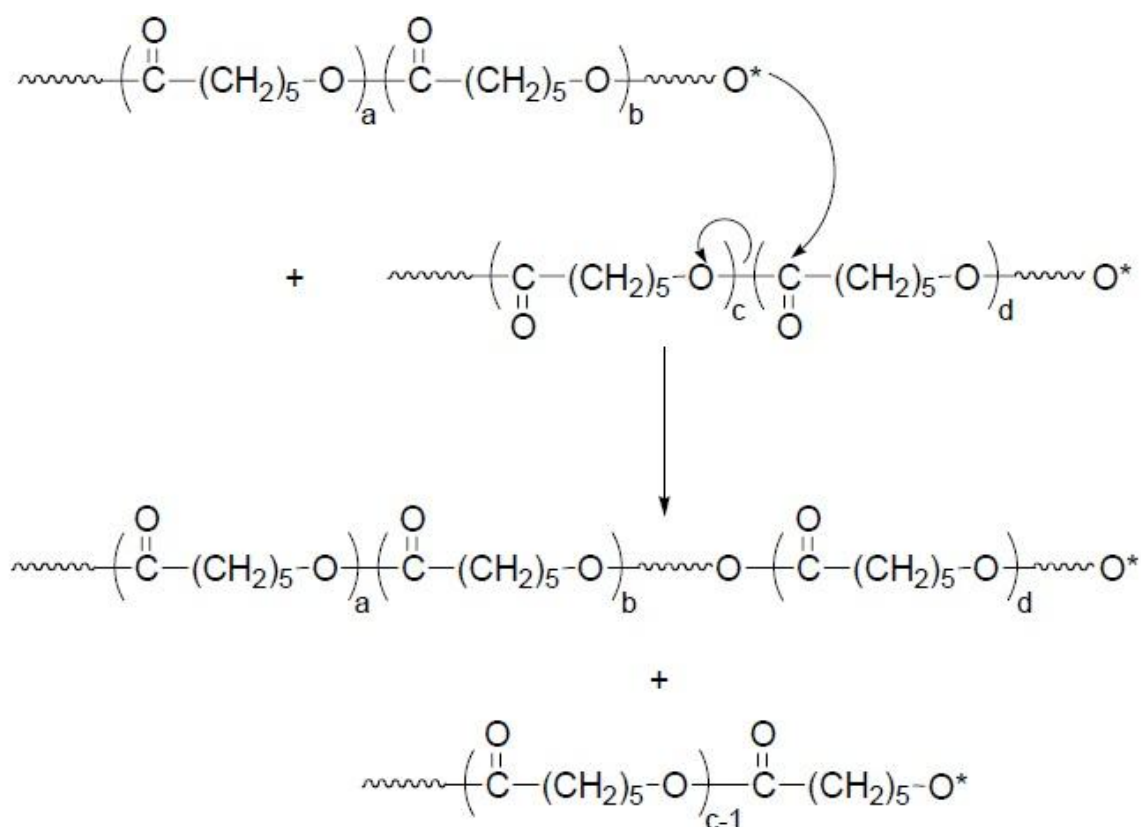


figure.4: Réaction de redistribution dans le cas de la PCL.

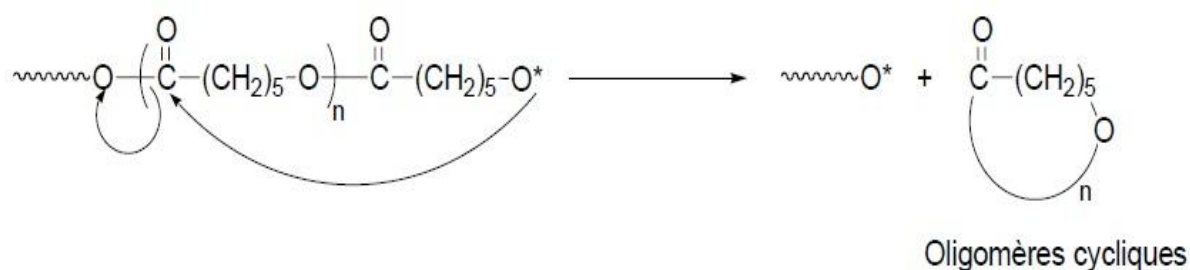


figure.5: Réaction de rétro-scission dans le cas de la PCL.

Les monomères les plus couramment utilisés pour la préparation des polyesters aliphatiques par polymérisation par ouverture de cycle d'esters (ou carbonates) cycliques, sont présentés dans le *Tableau.2*.

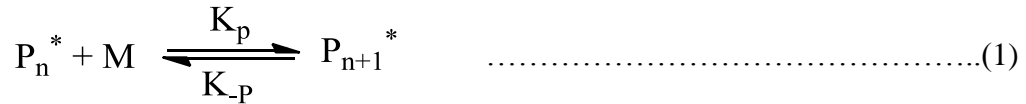
Tableau.2 : Structure et dénomination d'esters (carbonates) les plus couramment utilisés en polymérisation par ouverture de cycle.

R = H ; Glycolide (GL)		β -Butyrolactone (β -BL)		1,5-Dioxepan-2-one (DXO)	
R = CH ₃ ; Lactide (LA)		δ -Valerolactone (δ -VL)			
ϵ -Caprolactone (ϵ -CL)		1,4-Dioxan-2-one (ou <i>p</i> -dioxanone) (PDO)		1,3-Dioxan-2-one (ou triméthylène carbonate) (TMC)	

I.4. Cinétique de la polymérisation par ouverture de cycle :

La polymérisabilité de monomère cyclique dépend des facteurs thermodynamiques et cinétiques. Cinétiquement, la polymérisation exige qu'il y ait un mécanisme disponible pour que le cycle s'ouvre et pour qu'il puisse subir la réaction. La présence d'un hétéroatome dans l'anneau fournit un emplacement pour l'attaque nucléophile ou électrophile, ayant pour résultat le déclenchement et la propagation suivante par l'ouverture de l'anneau [15, 16].

Comme toutes les polymérisations, celle par ouverture de cycle est une polymérisation équilibrée mais dans ce cas, la concentration en monomère à l'équilibre, à température ambiante, peut ne pas être négligeable. Il faut donc tenir compte d'un équilibre polymérisation/dépolymérisation représenté dans l'équation (1) : [17, 18].



La constante d'équilibre s'écrit alors :

$$K_{\text{éq}} = \frac{[P_{n+1}^*]}{[P_n^*][M]} \dots\dots\dots(2)$$

Or si les chaînes sont suffisamment longues, nous pouvons considérer que

$[P_{n+1}^*] = [P_n^*]$, ce qui donne pour la constante d'équilibre l'équation (3):

$$K_{\text{éq}} = \frac{1}{[M]_{\text{éq}}} \dots\dots\dots(3)$$

De plus, une polymérisation, comme toute réaction chimique est régie par la loi thermodynamique (4) :

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T \Delta S_p^0 \dots\dots\dots(4)$$

Où : ΔG_p^0 , ΔH_p^0 , et ΔS_p^0 sont respectivement l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie à l'état standard.

T : température en Kelvin.

La réaction de polymérisation n'est possible que si l'enthalpie libre (ΔG_p^0) est négative. Ainsi, d'après l'équation (4), plusieurs cas peuvent se présenter :

- Si : $\Delta H_p^0 < 0$ et $\Delta S_p^0 > 0$: la polymérisation se produit quelle que soit la température.
- Si : $\Delta H_p^0 > 0$ et $\Delta S_p^0 < 0$: la polymérisation est impossible.
- Si : $\Delta H_p^0 > 0$ et $\Delta S_p^0 > 0$: il existe une température de seuil (T_s) en dessous de laquelle la polymérisation n'a pas lieu.
- Si : $\Delta H_p^0 < 0$ et $\Delta S_p^0 < 0$: il existe une température plafond (T_c) au-delà de laquelle on assiste à la dépolymérisation des macromolécules.

Dans la plupart des polymérisations par ouverture de cycle, les enthalpies et les entropies de polymérisation sont négatives. En effet, l'ouverture de cycle est exothermique et libère de l'énergie ($\Delta H_p^0 < 0$) et le plus faible degré de liberté existant dans le polymère par rapport au monomère rigide entraîne une diminution de l'entropie.

I.5. Propriétés physiques :

Nous avons rassemblé dans le *Tableau.3* quelques caractéristiques physiques principales des polyesters les plus couramment utilisés.

Polymère	Cristallinité (%)	T _f (°C)	T _m (°C)	Module d'élasticité (Gpa)	Temps de dégradation (mois)
Poly(GL)	45-55	35-45	220-225	7.0	6 à 12
Poly(L ou D-LA)	40	55-65	170-180	2.7	> 24
Poly(D,L-LA)	-	55-60	-	1.9	12 à 16
Poly(ε-CL)	50-65	(-60)	60	0.4	> 24
Poly(DXO)	-	(-36)	-	NR	NR
Poly(PDO)	NR	(-10)-0	NR	1.5	6 à 12
Poly(TMC)	-	(-15)	-	0.003	NR

Tableau.3 : Propriétés physiques de quelques polyesters, parmi les plus couramment utilisés.

Les propriétés du polylactide dépendent de la stéréochimie du motif unitaire. Alors que le poly (L-LA) et le poly (D-LA) sont des matériaux durs et semi-cristallins, le poly (D,L-LA) est un matériau amorphe, ce qui explique les différences observées en ce qui concerne les propriétés de dégradation des matériaux correspondants.

La poly (ε-CL) est un matériau résistant et flexible dont la T_g bien inférieure à la température ambiante lui confère des propriétés d'élastomère et une perméabilité aux espèces de faible masse molaire à la température du corps. Ce polymère est donc un candidat idéal pour des applications de vectorisation et de libération contrôlée de médicaments.

La poly (*p*-dioxanone) est un matériau solide et flexible. Des sutures préparées à partir de ce matériau seul présentent une bonne ténacité et une bonne flexibilité.

Ainsi, chaque matériau présente des propriétés physiques intéressantes mais souvent limitées pour des applications spécifiques. C'est pourquoi il est souvent utile d'associer ces polymères entre eux (copolymères ou mélanges) ou bien avec des polymères d'autres familles, afin de moduler à convenance les propriétés du matériau. Par cette méthode, il est possible de contrôler les paramètres tels que la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), la cristallinité ou la vitesse de dégradation/biodégradation [19, 20].

On peut citer à titre d'exemple les travaux de Möller et coll. concernant la synthèse et la polymérisation par ouverture de cycle de nouveaux lactides substitués par divers groupements alkyles [21] et de caprolactones fonctionnalisées (*figure.6*) [22], ou bien les travaux de Jérôme et coll. concernant la synthèse de nouveaux polyesters aliphatiques

fonctionnalisés, par modification chimique de divers copolymères statistiques à base d' ϵ -caprolactone et d' ϵ -caprolactone fonctionnalisée (*figure.7*) [27, 28].

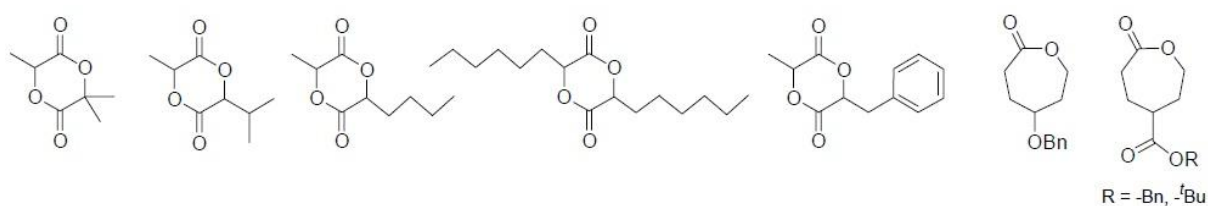


figure.6: Structures de divers lactides et d' ϵ -caprolactones fonctionnalisés, synthétisés par Möller et coll [23, 24].

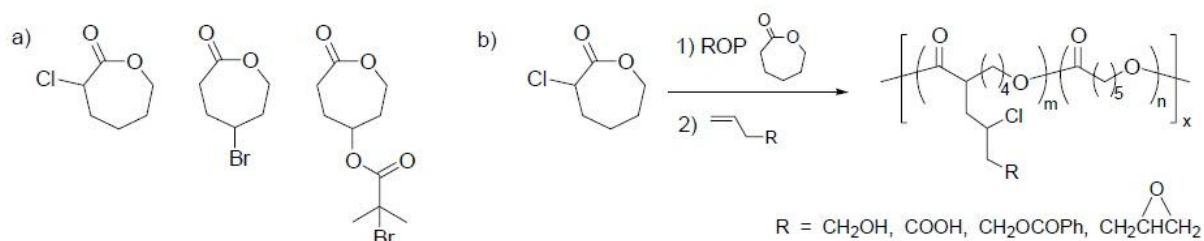


figure.7: a) Structures d' ϵ -caprolactones fonctionnalisées utilisées par Jérôme et coll. pour la copolymérisation statistique avec l' ϵ -caprolactone.

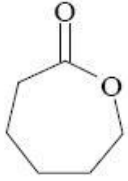
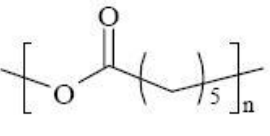
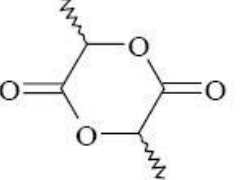
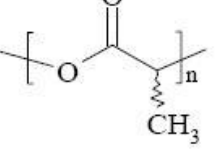
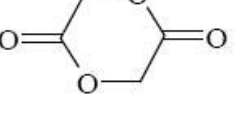
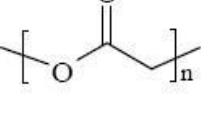
b) Réactions de fonctionnalisation pouvant être effectuées par la suite [23, 24]

Synthèse
De
La Polycaprolactone
(PCL)

II.1. Introduction :

Parmi les polyesters aliphatiques, les plus couramment utilisés de nos jours pour des applications médicales, on cite le poly (lactide) (PLA), le poly (glycolide) (PGL), la poly (ϵ -caprolactone) (PCL) et leurs copolymères sur le *Tableau.4*.

Tableau.4 : Structure des polyesters aliphatiques les plus couramment utilisés :

Nom du polyester	Abréviatio n	Monomère	Structure du polymère
Poly(ϵ -caprolactone)	PCL		
Poly(lactide)	PLA		
Poly(glycolide)	PGA		

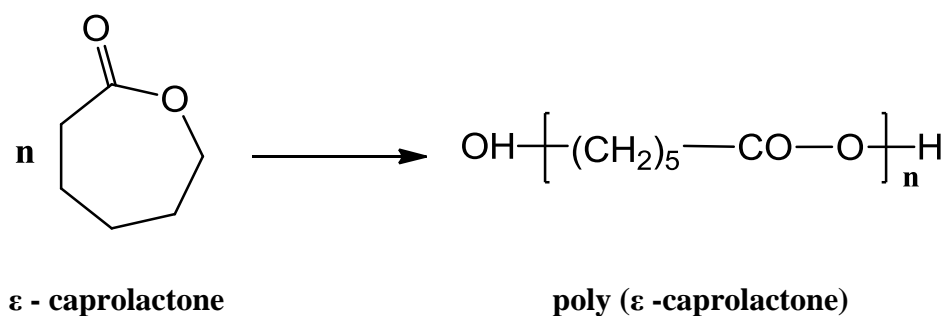
La PCL peut être obtenue par polymérisation d'ouverture de cycle de la lactone correspondante l' ϵ -caprolactone. Des réactions de polycondensation, permettant l'obtention de la PCL nécessitent des températures élevées (supérieures à 180 °C), des temps de polymérisation très longs et l'élimination des sous-produits pour finalement ne conduire qu'à des polyesters de masses molaires peu élevées qui ne garantissent pas aux matériaux des performances thermomécaniques acceptables [6].

Dans ce chapitre, nous présenterons la poly (ϵ -caprolactone) et les voies de synthèses de ce polymère.

II.2. Définition et caractéristiques:

La polycaprolactone est un polyester aliphatique synthétique, hydrophobe et biodégradable. C'est un polymère semi-cristallin, non toxique, obtenu par polymérisation d'ouverture de cycle du monomère ϵ -caprolactone [25, 26] ; caractérisé par une température de transition vitreuse (T_g) de (- 60 °C) et par une température de fusion (T_f) d'environ 60 °C.

La PCL possède également la propriété remarquable d'être miscible avec de nombreux polymères (PVC, ABS,...) ce qui en fait un excellent agent de dispersion de charge. Ce polyester est produit à l'échelle industrielle sous le nom de Tone® par Union Carbide et de Capa® par Solvay [11]. La dégradation de la PCL a lieu par hydrolyse des fonctions ester, ce qui conduit à la formation de chaînes de masse moléculaire plus faible qui peuvent être, entre autre, incorporées dans un cycle biologique.



II.3. Procédés d'obtention :

II.3.1. Synthèse par voie chimique :

La polymérisation chimique de l' ϵ -caprolactone peut s'effectuer selon différents mécanismes (cationique, anionique, et coordination-insertion).

II. 3.1.1. Polymérisation cationique de l' ϵ - caprolactone :

Les amorceurs utilisables sont nombreux et leur choix dépend de la polymérisabilité du monomère, en effet la capacité de l'amorceur à activer le monomère, la réactivité des centres actifs propagateurs est étroitement déterminée par la nature de l'anion, issu du système d'amorçage [27].

On peut classer les amorceurs utilisés en polymérisation cationique par ouverture de cycle en quatre groupes [28] :

- Acides protoniques (HCl, RCO₂H, RSO₃H,...)
- Acides de Lewis (AlCl₃, FeCl₂, FeCl₃, ZnCl₂, ...)
- Agents d'alkylation (CF₃SO₃CH₃, (CH₃)₂⁽⁺⁾⁽⁻⁾ SbF₆, ...)
- Agents d'acylation (CH₃CO⁽⁺⁾⁽⁻⁾ SbF₆).

Le mécanisme de polymérisation cationique de l' ϵ -caprolactone est décrit ci-dessous (figure.8):

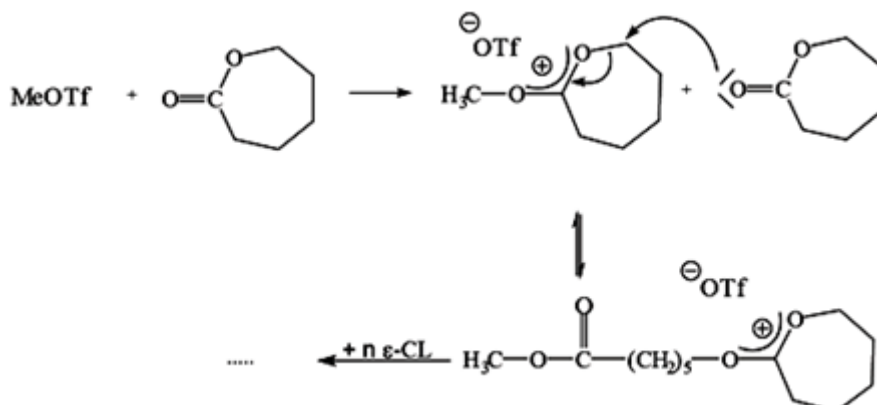


figure.8: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone amorcée par voie cationique.

MeOTf : méthyle trifluoro méthane sulfonate.

Le mécanisme de polymérisation cationique des lactones qui avait d'abord été proposé par Cherdron et al, a longtemps été considéré comme exact, il consistait en une attaque électrophile sur l'oxygène endocyclique de la lactone qui entraînait la rupture de la liaison acyl-oxygène avec formation d'un ion acyl-carbonium susceptible de propager la réaction [26].

Ce mécanisme a été remis en cause par Penczek et al, en 1984. En effet une analyse des bouts de chaînes polymères par RMN et par IR montrait l'existence d'extrémités fonctionnalisées ester de méthyle. Penczek suggère que le mécanisme réel procède par un intermédiaire, un di-alkoxy carbocation cyclique. La lactone est en fait méthylée (l'oxygène exo cyclique de la lactone) dans un premier temps puis on assiste à la rupture de la liaison oxygène-alkyle de l'hétérocycle [29].

II.3.1.2. Polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactone :

La polymérisation anionique présente l'avantage de vitesse de réaction nettement plus élevée [28, 29], En comparaison avec la polymérisation cationique.

Les amorceurs les plus couramment employés sont :

- Des hydroxydes : KOH, CsOH,...
- Des dérivés organométalliques : BuLi, carbonyle de Na,...
- Des carboxylates : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, $\text{PhCO}_2^- \text{NR}_4^+$
- Des alcoolates de métaux alcalins : CH_3ONa , TBuOK,...

Ces amorceurs doivent être de forts nucléophiles pour être efficaces à des températures relativement basses (ce qui limite l'apparition des réactions secondaires). La nature du contre-ion, du solvant ou la température sont des paramètres importants qui conditionnent le contrôle de la polymérisation.

Le mécanisme de polymérisation anionique de l' ϵ -caprolactone est décrit par le schéma de la *figure.9* :

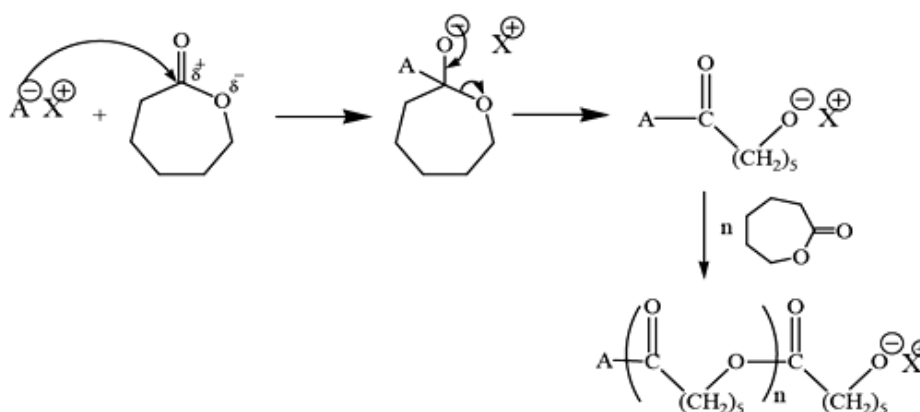


figure.9: Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone amorcée par voie anionique.

Ce mécanisme repose sur une attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbone électrophile de la fonction carbonyle du monomère, suivie d'un clivage de la liaison Oxygène- acyle. Le centre actif est donc un alcoolate.

La propagation procède donc par des espèces actives de type alcoolates. Ce mécanisme a été confirmé par les études de Kircheldort et d'Hofman qui ont prouvé par RMN l'existence des groupements ester de méthyle et hydroxyle aux extrémités des polymères amorcés par du méthanolate de potassium [28, 29].

❖ Réactions secondaires :

On distingue deux types de réactions secondaires :

a/ Réaction de rétro-scission:

La rétro-scission, aussi nommée trans-estérification intramoléculaire, conduit à des oligomères cycliques par l'attaque par le centre actif d'un carbone de sa propre chaîne polymère (*figure.10*). Ce qui induit une diminution de la masse moléculaire moyenne en

nombre (M_n) du polyester et un indice de polymolécularité qui reste constant (lorsque les oligomères cycliques sont extraits) [17].

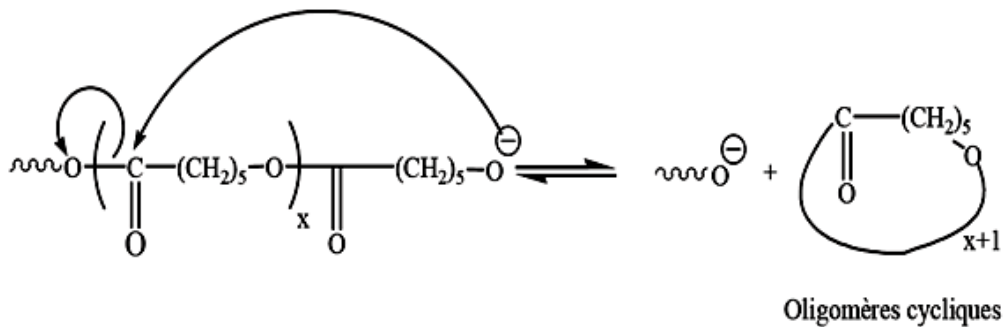


figure.10 : Réaction de trans-estérification intramoléculaire.

b/ Réaction de redistribution :

La redistribution est intermoléculaire, l'attaque nucléophile du centre actif sur un site électropositif d'une autre chaîne polymère va induire la rupture de la liaison O-acyle (*figure.11*). Dans ce cas la longueur des chaînes n'est plus contrôlable puisque la rupture intermoléculaire des deux chaînes est aléatoire.

Ce phénomène se traduit par un élargissement de la distribution des masses moléculaires. L'indice de polymolécularité tend alors vers 2 [17].

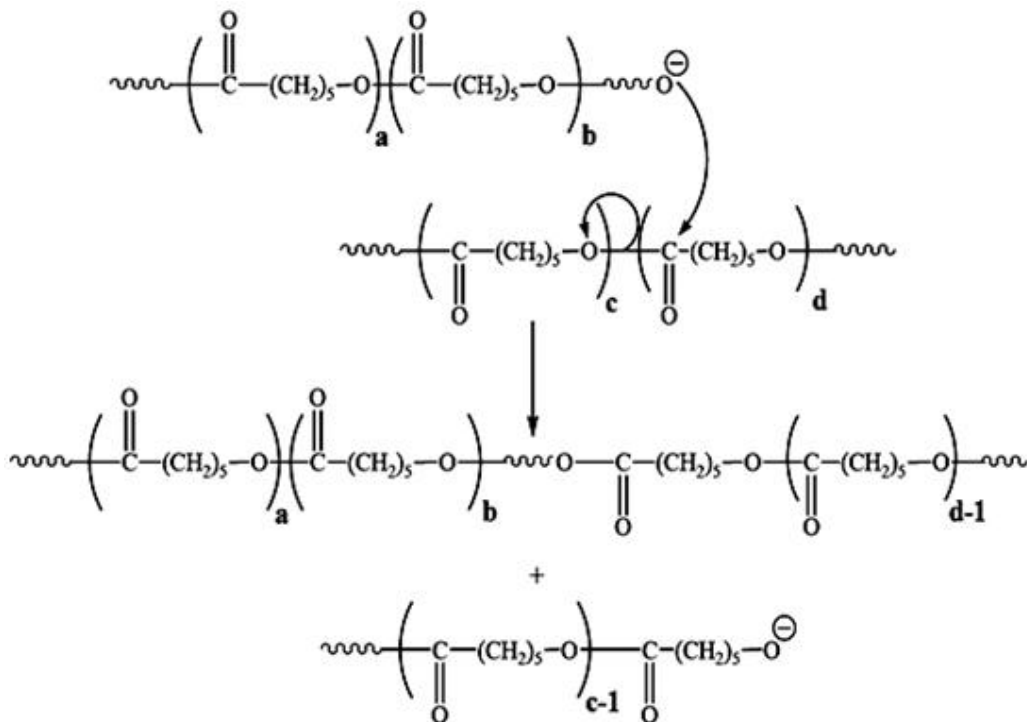


figure.11 : Réaction de trans-estérification intermoléculaire.

Comme on peut le voir sur les *figures.10 et 11*, ces réactions de transestérifications conduisent à la formation de produits secondaires tels que des oligomères cycliques mais jouent aussi sur la distribution des masses molaires. L'indice de polymolécularité de ces polymères va donc avoir tendance à s'élargir par la présence de ces réactions parasites secondaires.

Afin de supprimer, ou du moins réduire au maximum ces réactions secondaires, l'utilisation de nucléophiles beaucoup moins réactionnels est préconisée [30]. Ce type de procédé permet donc de défavoriser cinétiquement les réactions de terminaison irréversibles et de transfert octroyant ainsi à la ROP un caractère « quasi-vivant ».

L'utilisation d'alcoolates moins réactifs et donc plus sélectifs permet d'améliorer le contrôle des paramètres moléculaires de la polymérisation par ouverture de cycle des lactones.

II.3.1.3. Polymérisation par insertion-coordination de l' ϵ -caprolactone :

La polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion utilise généralement des alcoolates ou carboxylates de métaux comme l'aluminium, l'étain ou des métaux de transitions dont l'électropositivité est plus faible que celle des métaux alcalins. Il en résulte que les liaisons carbone-métal ont un caractère plus covalent, ce qui entraîne une baisse de réactivité des centres actifs et par conséquent une limitation des réactions secondaires. Ceci permet un meilleur contrôle de la polymérisation mais donne également lieu à une diminution de la vitesse de polymérisation.

Les alcoolates de métaux de transition agissent selon un mécanisme en deux étapes de « coordination-insertion » (*figure.12*). Lors de la première étape, l'alcoolate métallique (ROM) se coordine au groupement carbonyle du monomère. La deuxième étape consiste en le clivage de la liaison $C_{\text{acyle}}-O$ endocyclique avec insertion simultanée de la lactone au niveau de la liaison métal-oxygène.

La polymérisation est achevée par l'hydrolyse acide de la liaison métal-oxygène menant à la formation d'une fonction hydroxyle sur le bout de chaîne ω . La seconde extrémité de la chaîne (α) est déterminée par le groupement OR provenant de l'amorceur.

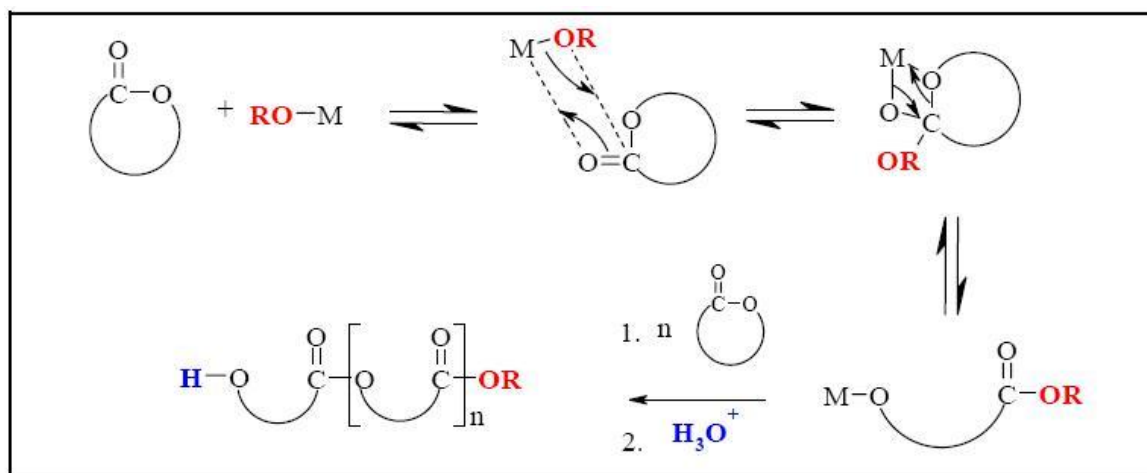


figure.12 : Schéma réactionnel de la ROP de l' ϵ -caprolactone amorcé par un alcoolate organométallique.

✓ Types d'amorceurs :

II.3.1.3.a. les amorceurs à base d'aluminium Al :

Les composés d'organo-aluminium, et plus particulièrement les alcoxydes d'Al ont été connus pour être des initiateurs pour la polymérisation d'ouverture de cycle des esters cycliques tels que les lactides et les lactones. La sélectivité élevée des alcoxydes en aluminium est la raison principale pour que leur choix produise des polyesters [31].

Les alcoolates d'aluminium permettent de minimiser les réactions de transestérification et donc de contrôler les paramètres macromoléculaires tels que la masse moléculaire et la distribution moléculaire [32].

❖ Mécanisme de polymérisation de l' ϵ -caprolactone amorcé par $\text{Al}(\text{OR})_3$

Le monomère se coordine à l'amorceur par sa fonction carbonyle puis il y a insertion du monomère dans la liaison métal-oxygène et l'ouverture du cycle se fait par rupture de la liaison O-acyle. La réaction est terminée par une hydrolyse acide de la liaison O-métal (*figure.13*).

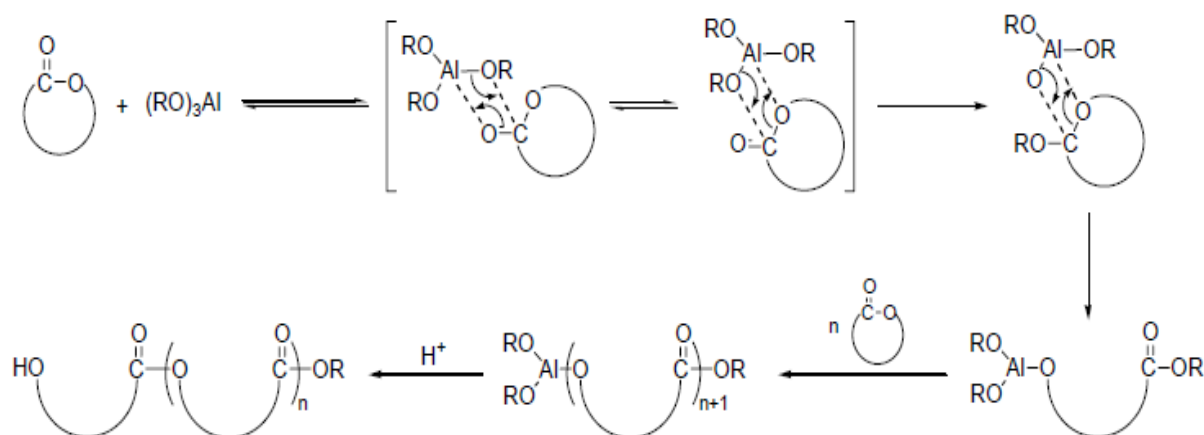


figure.13 : Mécanisme de polymérisation de l' ϵ -caprolactone amorcé par $Al(OR)_3$.

II.3.1.3.b. les amorceurs à base d'étain :

Parmi les amorceurs à base d'étain, le bis (2-éthylhexanoate) d'étain (ou octanoate d'étain) $Sn(Oct)_2$ (*figure.14*) est l'amorceur le plus couramment utilisé pour la préparation de divers polyesters aliphatiques et de Co-polyesters. C'est un catalyseur très efficace, facile à préparer et soluble dans la plupart des solvants organiques. Les temps de polymérisation classiques avec ce type d'amorceur vont de quelques minutes à plusieurs heures, pour des réactions se faisant généralement en masse à 140 - 180 °C. Il permet l'obtention de polymères de masses molaires élevées (10^5 à 10^6 g.mol⁻¹) en présence d'un alcool ou d'une amine. Kricheldorf et coll. ainsi que Penczek et coll. ont réalisé de nombreuses études du mécanisme – relativement complexe – de la polymérisation de lactides, lactones ou carbonates amorcée par $Sn(Oct)_2$. La toxicité associée à la plupart des composés à base d'étain limite l'utilisation de tels amorceurs pour des applications biomédicales et a conduit au développement d'autres systèmes.

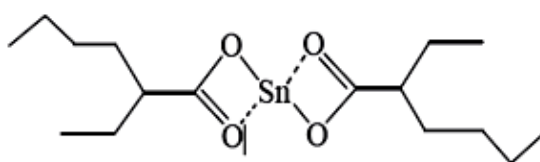


figure.14: Structure d'Octanoate d'étain $Sn(Oct)_2$

Le mécanisme dans lequel les $Sn(Oct)_2$ et les ROH réagissent ensemble en formant un tin(II) mono-alkoxide $Sn(Oct)(OR)$, et/ou di-alkoxide $Sn(OR)_2$, est montré dans la réaction de

la *figure.15.a*. Une fois que formé; ces espèces d'alcoxide deviennent alors les initiateurs vrais pour l'ouverture d'anneau du monomère [33] (*figure.15.b*).

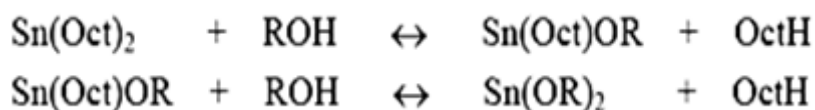


figure.15.a : Réaction de Sn(Oct)_2 (initiateur)/ ROH (Co-initiateur) et formation d'un alkoxide.

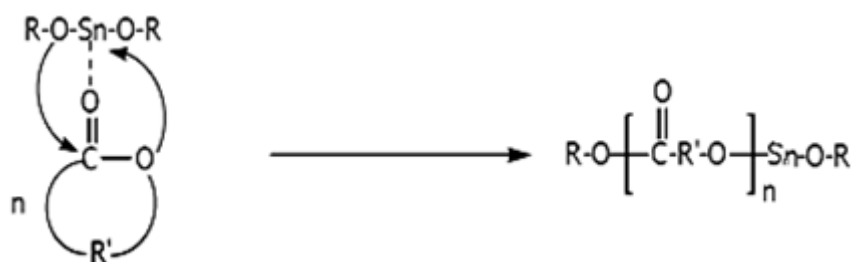


figure.15.b : réaction d'ouverture de cycle du monomère.

II.3.1.3.c. Amorceurs à base de zinc :

Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés aux potentialités des dérivés du zinc en tant qu'amorceurs non toxiques et résorbables, pour la polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques. Parmi ceux-ci, la poudre de zinc (utilisée industriellement avec l'octanoate d'étain pour la polymérisation de la caprolactone et divers alcoolates ou sels de zinc, comme par exemple l'octanoate de zinc, le stéarate de zinc ou le lactate de zinc [34, 35].

Toujours dans le but de trouver de nouveaux amorceurs non toxiques et résorbables pour la préparation de polyesters aliphatiques à applications potentiellement biomédicales, de nombreux sels et complexes à base d'autres métaux familiers du corps humain (cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+}) ont été étudiés[35].

II. 3.1.3.d. Les amorceurs à base de calcium et strontium :

Piap et alont rapporté la synthèse de PCL et PLA par polymérisation d'ouverture de cycle en utilisant des catalyseurs à base des amines organiques de calcium ayant la structure $\text{NH}_2\text{-Ca-O-CH(CH}_3)_2$ et $\text{NH}_2\text{-Ca-O-CH}_2\text{CH}_3$ respectivement. Ces catalyseurs ont été préparés par réaction entre l'amoniante de calcium $\text{Ca (NH}_3)_6$ et l'oxyde de propylène ou oxyde d'éthylène [36].

Le mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle de la lactone est suivi d'une réaction de coordination - insertion, dont le centre actif est le Ca-O (*figure.16*).

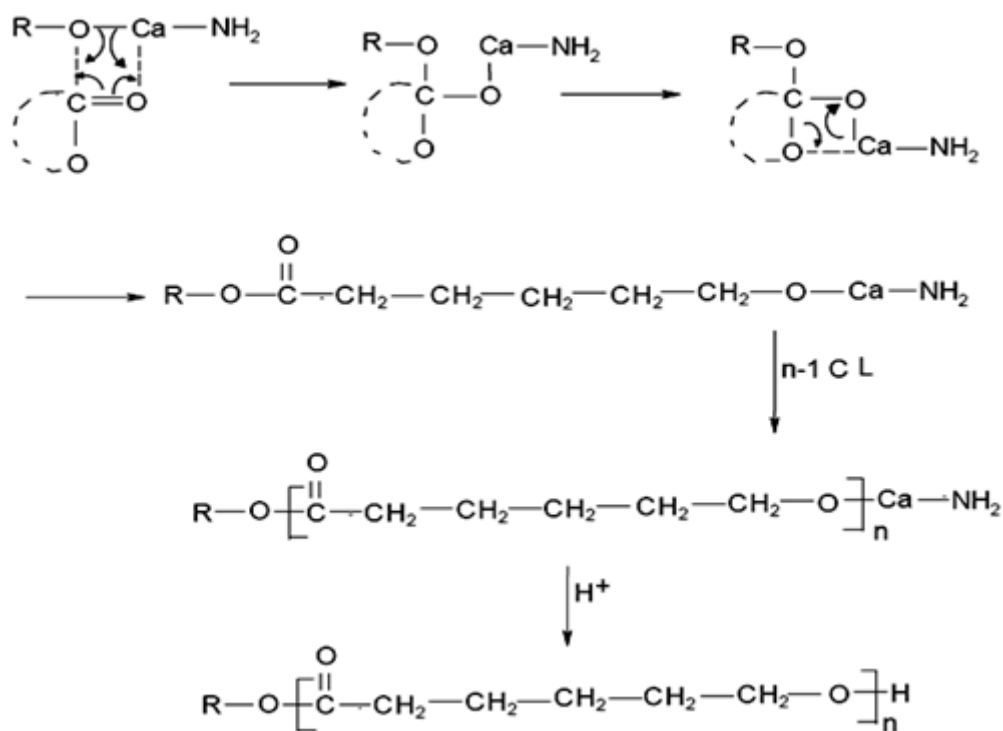


figure.16 : mécanisme de synthèse de PCL à base de l'amine organique de calcium.

Un autre mécanisme de polymérisation de l' ϵ -CL en utilisant les amino-isopropoxyl strontium (Sr-PO) comme initiateurs [36].

La polymérisation par ouverture de cycle se produit selon un processus de coordination/insertion analogue qui implique la coordination du monomère sur le métal et son insertion dans la liaison Métal-Oxygène Sr-O comme montré dans les réactions ci-dessous (*figure.17*).

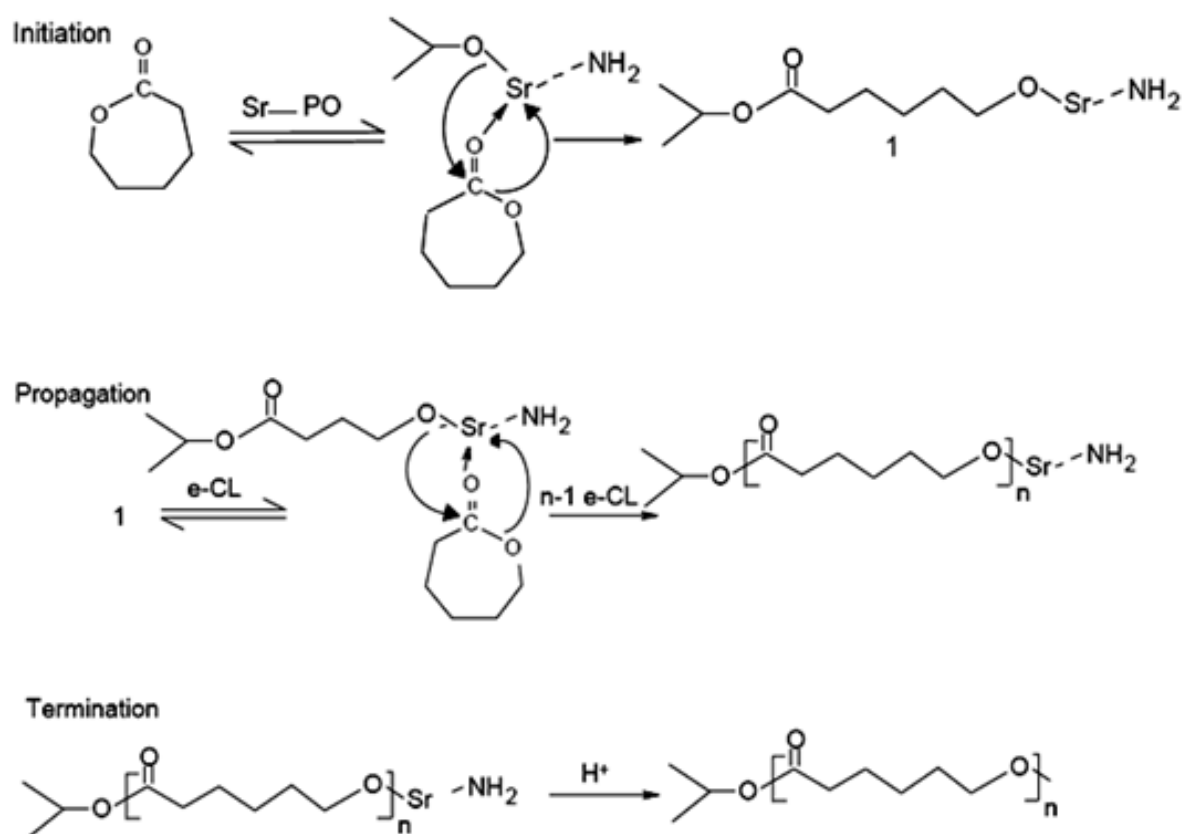


figure.17 : mécanisme de polymérisation de l' ϵ -CL en utilisant l'amino-isopropoxyl strontium ($Sr-PO$) comme initiateur.

II.3.1.3.e. Les amorceurs à base de terre rare :

Ces dernières années, la ROP de l' ϵ -caprolactone a été largement étudiée en utilisant beaucoup d'initiateurs efficaces basés sur le titane, l'étain, le zinc et l'aluminium.

Malgré l'utilisation large de ces initiateurs en métal pour la polymérisation d'ouverture d'anneau du ϵ -CL, ils ont des inconvénients tels que la toxicité élevée. En revanche, les initiateurs de terre rare ayant la basse toxicité, le rendement élevé, et déplacement facile des produits. Ces amorceurs apportent un compromis entre les amorceurs dérivés des métaux et les amorceurs anioniques ; en effet, leur réactivité est voisine de celle des amorceurs anioniques et leur sélectivité vis à vis des réactions secondaires est proche de celle des dérivés aluminiques [37].

Depuis les dix dernières années, les dérivés de terre rare connaissent ainsi un développement croissant. Les lanthanides sont des éléments du groupe III-b de la classification périodique concernée par le remplissage de la couche 4f. L'yttrium et le scandium sont inclus dans ce groupe, désigné sous le nom de « terres rares », car ils se

trouvent dans la même colonne de la classification périodique que le lanthane et présentent donc des propriétés chimiques analogues [29].

II.3.1.4. N, hétérocycles carbènes comme catalyseurs de l' ϵ -caprolactone :

Conor et al ont travaillé pour développer la polymérisation d'ouverture de cycle des esters cycliques. Une partie de leur travail était sur les catalyseurs qui fonctionnent comme bases de Lewis, telles que divers amines tertiaire diméthylaminopyridine, phosphines, et N-hétérocycliques complexes [2, 38].

Quatre N-hétérocycles atomes (*figure.18*) ont été étudiés pour la polymérisation d'ouverture de cycle du ϵ -caprolactone [38, 39].

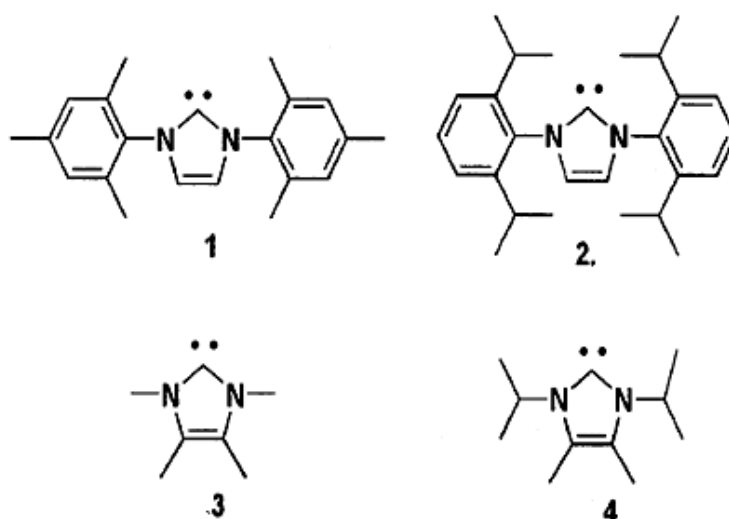


figure.18 : Structure des organocatalyseurs NHC utilisés pour la polymérisation de l' ϵ -Caprolactone.

1 : 1,3- bis (2, 4,6) triméthylphényl) imidazol-2-ylidene.

2 : 1,3 -bis (2,6- diisopropylphényl) imidazol-2-ylidene.

3 : 1, 3, 4,5-tetraméthylimidazol-2-ylidene.

4 : 1,3-diiopropyl-4,5-diméthylimidazol-2-ylidene.

Les résultats de cette polymérisation en utilisant ces amorceurs sont représentés dans *Tableau.5*.

Tableau.5 : Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -CL à base des NHC comme catalyseurs et BnOH comme initiateur.

\mathcal{N}	catalyseur	[CL] (M)	CL/I	I/C	Temps	Conv (%)	M_n^{the} (g/mol)	M_n^{d} (g/mol)
1	1	0.5	100	2	24 h	0	-	-
2	2	0.5	100	2	24 h	0	-	-
3	1	2	50	2	24 h	10	-	-
4	3	1	100	2	2 min	18	2053	2323
5	3	1	100	2	20 min	21	7190	8630
6	4	0.9	200	1	10 min	21	4794	5994
7	4	0.9	200	2	10 min	12	2739	3432
8	4	0.9	200	2	93 min	47	10729	16929
9	4	0.9	200	2	5 h	77	17578	32298

Conditions :

Initiateur BnOH (alcool benzylique), solvant : THF, température ambiante.

CL : Caprolactone.

I : Initiateur.

C : Catalyseur.

I/C: Rapport molaire.

Conv : Taux de conversion.

M_n^{the} : Masse moléculaire en nombre théorique.

M_n^{d} : Masse moléculaire en nombre déterminée par CPG (expérimentale).

Le mécanisme est représenté par le schéma suivant : (figure.19)

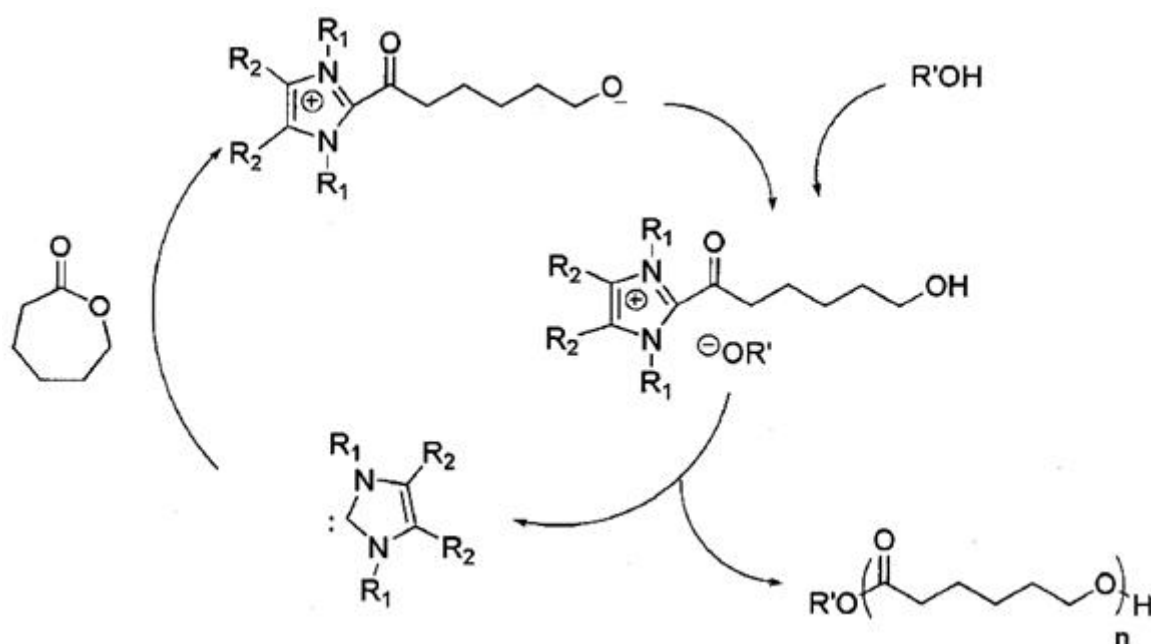


figure.19 : mécanisme de Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -CL à base des NHC comme catalyseurs et BnOH comme initiateur.

Le mécanisme de polymérisation de l' ϵ -CL catalysé par NHC est analogue à celui proposé pour la polymérisation d'ouverture de cycle des lactides et des esters cycliques catalysé par NHC. L'anneau de NHC ouvre le monomère ϵ -CL pour former un intermédiaire zwitterionique d'acyle imidazole, ensuite la protonation de l'intermédiaire par l'initiateur (l'alcool) est suivie par l'attaque de l'alcoxyde sur l'intermédiaire d'acyle activée et déplacement du catalyseur de NHC [38, 39].

Une extrémité de la chaîne devrait montrer une fonctionnalité d'ester tandis que l'autre devrait être une fonctionnalité d'hydroxyle, qui sert de nucléophile pour continuer la propagation.

II.3.1.5. Polymérisation de l' ϵ -CL par micro-onde :

La première polymérisation d'ouverture d'anneau sous micro-onde des lactones a été rapportée en 1996 quand Albert et al ont révélé pour la première fois le tetrabutylate titanique comme catalyseur de la ROP de l' ϵ -Caprolactone sous micro-onde [40, 41].

Ying Song et al ont montré que la polymérisation de l' ϵ -CL a été effectuée par micro-onde avec une puissance de 270 W à 720 W pendant 25 minutes, la masse molaire du PCL

obtenue était dans la gamme de 4000 à 8300g/mol. Cependant, par la méthode conventionnelle la masse molaire de PCL amorcé par l'acide maléique est de 10000g/mol à 360 W, pendant une durée de 85 minutes [42].

II.3.2. Synthèse par voie enzymatique :

La polymérisation par voie enzymatique, utilisable aussi bien en polycondensation qu'en polymérisation par ouverture de cycle, est une technique très intéressante sur le plan de la « chimie verte » [43, 44].

Les polyesters biodégradables synthétisés par utilisation d'amorceurs organométallique nécessitent le retrait de ces derniers pour des applications biomédicales. Ce qui n'est pas le cas de la catalyse enzymatique.

Kobayashi et al ont montré qu'une grande variété des lactones donne accès par voie enzymatique aux polyesters correspondants (*figure.20*). Des variations de cinétique de réaction sont observées : elles dépendent de l'enzyme qui a été utilisée et de la nature du substrat [2, 45].

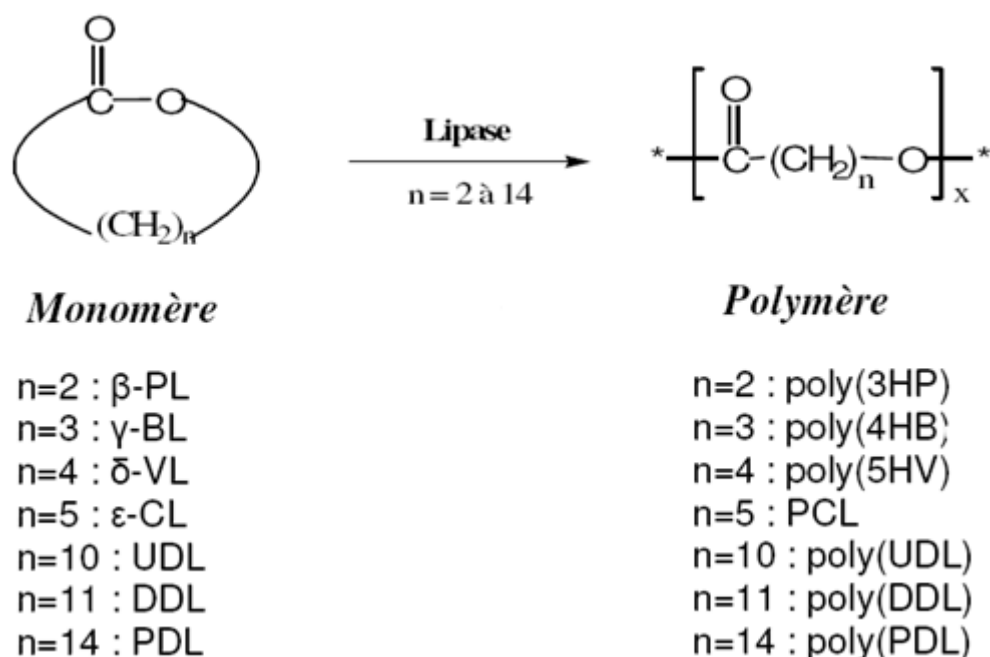
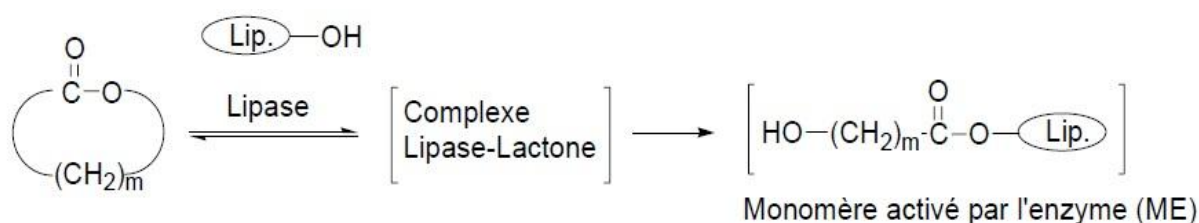
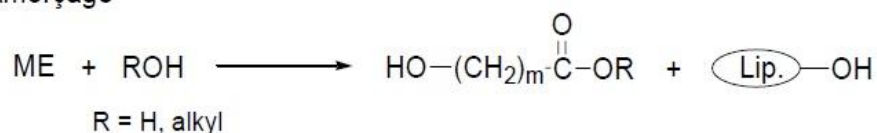


figure.20 : La polymérisation par voie enzymatique de différentes lactones.

❖ Mécanisme de ROP enzymatique :



Amorçage



Propagation

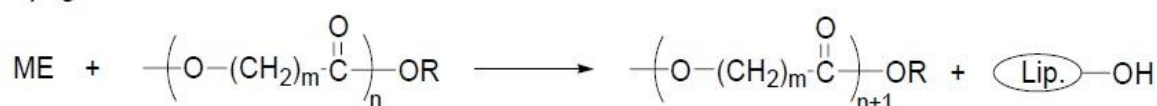


figure.21 : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de lactone amorcée par voie enzymatique.

II.3.3.Synthèse par voie électrochimique:

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymère à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, platine et de carbone vitreux. Les films de polymère ainsi obtenus par électropolymérisation sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants [46] :

- Relative facilité de mise en œuvre.
- Obtention de films d'épaisseur et de structure contrôlées et reproductibles.
- Réactions secondaires minimales.

II.3.4.Synthèse de polyesters aliphatiques substitués par des groupements fonctionnels :

La synthèse des polyesters porteurs de groupes fonctionnels est doublement intéressante (*figure.22*). En effet, la présence de groupes fonctionnels le long de la chaîne permet de moduler les propriétés macroscopiques du polyester aliphatique, telles que la cristallinité, l'hydrophobicité, la vitesse de dégradation, la bio-adhésion ou encore les propriétés mécaniques. De plus, les groupes fonctionnels permettent d'attacher de manière covalente des molécules actives à intérêt biomédical.

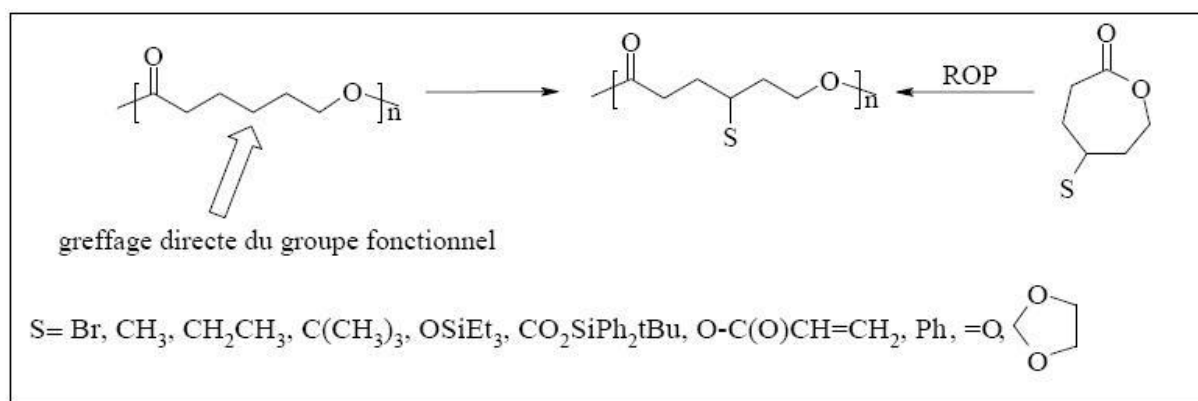


figure.22 : Schéma général de la synthèse de polyesters aliphatiques substitués.

La fonctionnalisation anionique est une des premières stratégies développées pour la fonctionnalisation de la PCL. Elle consiste au greffage du groupe fonctionnel par voie anionique. Ainsi, la PCL est mise en réaction avec le diisopropylamidure de lithium (LDA) afin de former le poly (énolate) correspondant. Ces fonctions énolate sont réactives vis-à-vis d'électrophiles, tel que le dioxyde de carbone, qui permet d'introduire un groupement carboxyle [47, 48]. Néanmoins, cette méthode présente l'inconvénient majeur de générer des réactions de trans-estérification intra- et intermoléculaires engendrant une diminution de la masse moléculaire et une augmentation de l'indice de polymolécularité.

La seconde stratégie est basée sur la synthèse et la (co)polymérisation de lactones substituées en position α ou γ [49]. Différentes fonctions peuvent ainsi être introduites tels qu'un atome de brome [50], des groupes alkyle [51], un alcool protégé [52], un acide protégé [53], une oléfine [54], un cycle aromatique [51], une cétone [55] et un acétal cyclique [56]. Cependant, cette voie de synthèse présente certaines limitations. Lorsque le groupe fonctionnel est capable d'interagir avec l'alcoolate métallique, ce qui est le cas pour les fonctions hydroxyle et acide carboxylique. Ainsi, des étapes de protection et de déprotection avant et après polymérisation sont nécessaires [57, 58].

L' α -chloro- ϵ -caprolactone (α Cl ϵ CL) a été préparée en une seule étape par oxydation de Baeyer-Villiger de la 2-chlorocyclohexanone disponible commercialement. Le polyester fonctionnel correspondant, la poly (α -chloro- ϵ -caprolactone) (poly (α Cl ϵ CL)), a également été préparée par polymérisation par ouverture de cycle de l' α Cl ϵ CL [59] (figure.23).

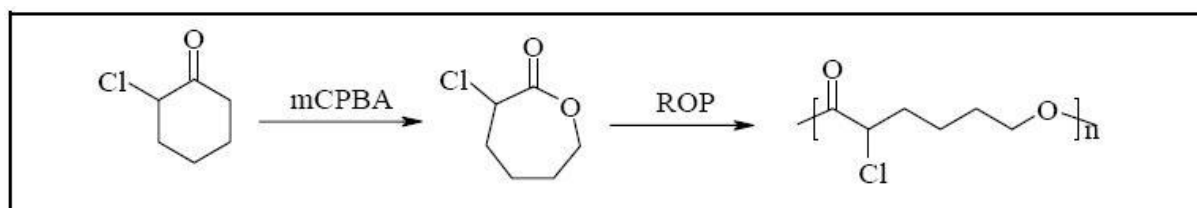


figure.23 : Synthèse et polymérisation par ROP de l' α Cl ϵ CL.

II.3.5. Polymérisations par ouverture de cycle catalysée par un Organocatalyseur (acide hydroxy-carboxylique) :

Plusieurs molécules organiques ont été étudiées comme catalyseurs pour les polymérisations d'ouverture de cycle, en vue de la synthèse et de la modification de plusieurs polymères biodégradables. Les différentes structures de ces organocatalyseurs sont : les acides α -hydroxycarboxyliques, les acides aminés, le 4-(diméthylamino) pyridine (DMAP), les carbènes, les guanidines, et les thio-urée-amines N-hétérocycliques de bi-fonctionnel. [60] (figure.24).

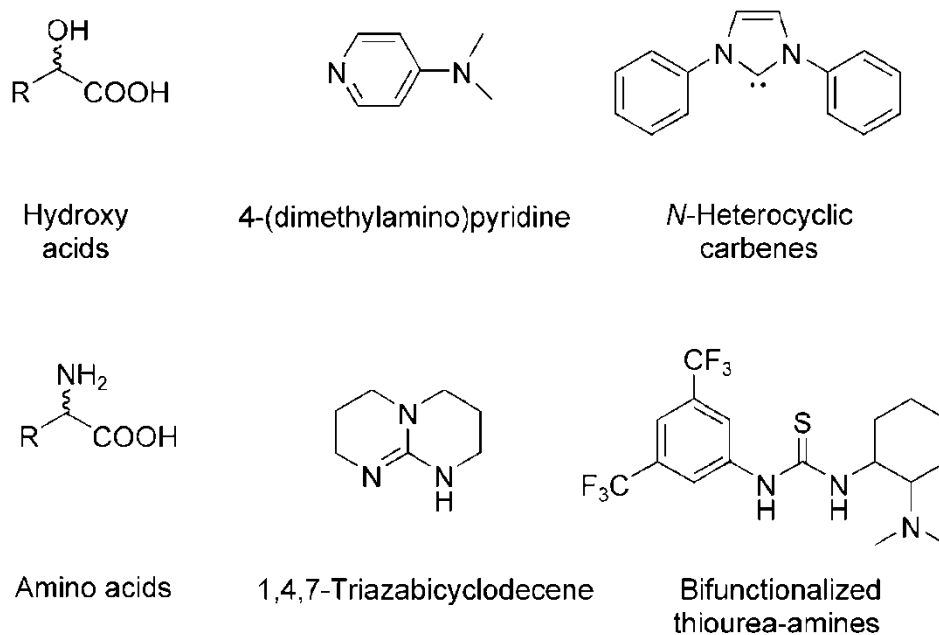


figure.24. Quelques structures des organocatalyseurs pour les polymérisations par ouverture de cycle et les trans-estérifications. [60]

II.3.5.a. polymérisation par ouverture de cycle des lactones avec différents initiateurs (dendrimère, Peptide, ou phénolique):

Des acides α -hydroxy, tels que l'acide lactique, tartrique et citrique (*figure.25*), ont été utilisés comme organocatalyseurs pour ROP des diverses lactones (ϵ -caprolactone ou δ -valérolactone), notamment, des structures similaires avec des alcools, dendrimères ou des dérivés phénoliques, comme des agents d'amorçages.

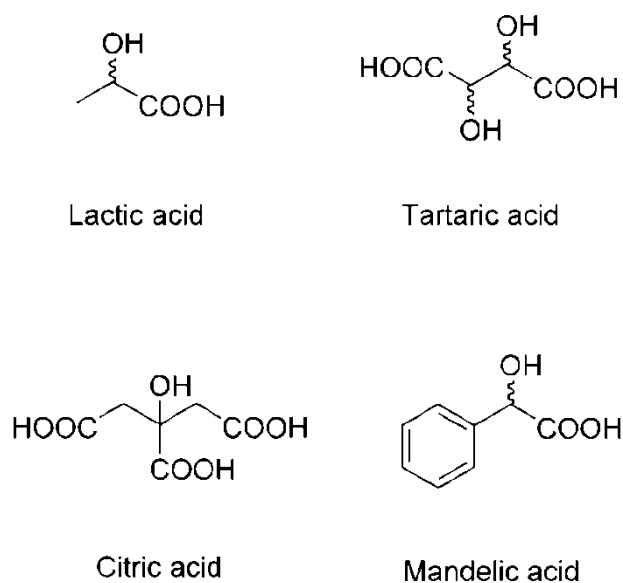


figure.25 : α -hydroxycarboxyliques utilisé comme organocatalyseurs pour les polymérisations par ouverture de cycle. [61]

L'utilisation des organocatalyseurs a conduit à différents polyesters, après précipitations des polymères, les organocatalyseurs, sont récupérés et réutilisés pour plusieurs cycles. Tout à fait pertinent du point de vue durabilité, les réactions ont été réalisées sans solvant sous ces conditions : des températures de (100 - 140 °C) et à la pression ambiante (*figure.27*). L'indice de polydispersité est souvent atteint ce qui laisse à suggérer un mécanisme de polymérisation « vivante » (*figure.27*), [61]

Les conditions de réaction appliquées qui sont relativement douces, sont avérées très utiles pour la ROP qui emploie des initiateurs avec des groupes labiles (instables), tel que le peptide, avec l'acide lactique comme organocatalyseur (*figure.26*). [62]

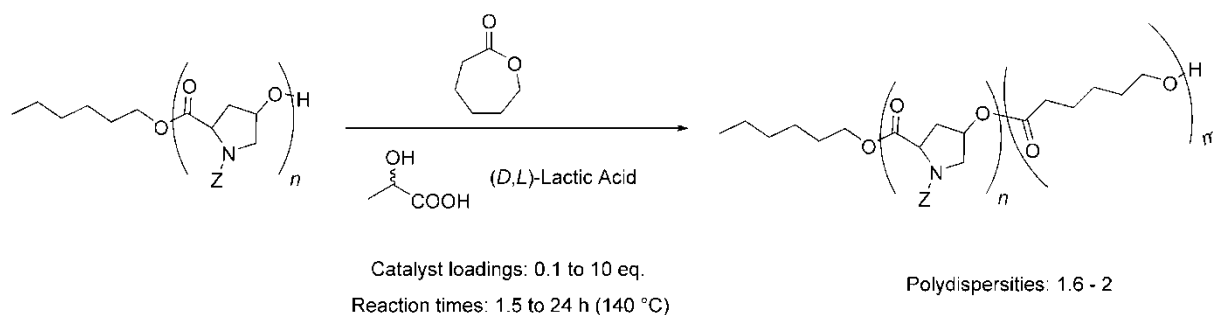


figure.26 : Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone catalysée par l'acide lactique avec les polyesters des peptides en tant que initiateur. [62]

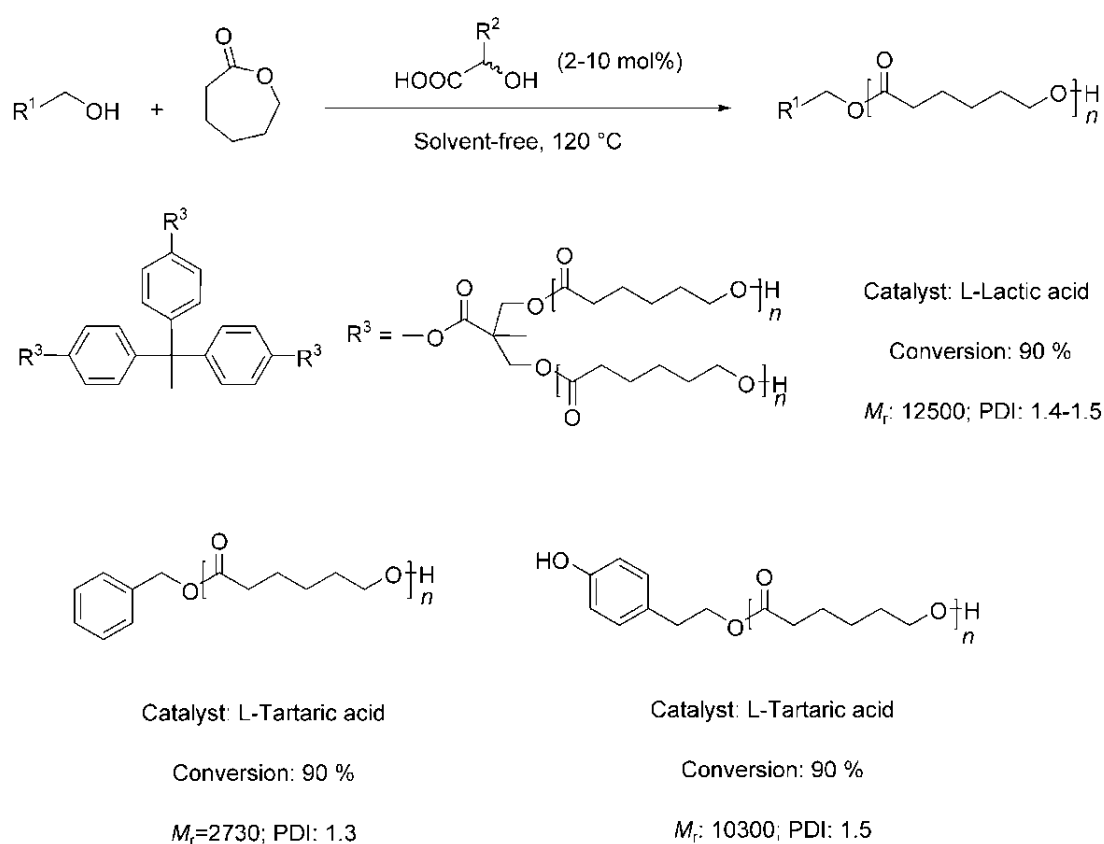


figure.27 : exemples de polymères produits par polymérisation organocatalytique par ouverture de cycle. [61]

Outre les précités α -hydroxycarboxyliques (*figure.25*), certains autres acides carboxyliques, tels que l'acide maléique ou fumarique, ont également été signalés comme organocatalyseurs utiles pour ROP des lactones, avec des alcools (tels que : le dipentaérythritol) comme initiateurs [61]. De même, certains acides aminés et des amines telles que la L-proline, L-alanine, L-leucine, ou L-phénylalanine ont été signalés dans ce

domaine à la fois comme agents initiateurs et organocatalyseurs, restant ainsi en partie comme un composant polymère à la fin du processus. [63]

II.3.5.b. mécanisme Proposé :

Bien qu'il n'ait pas été complètement élucidé, le mécanisme de ces acides α -hydroxy-acide est censé d'être analogue à celui de la réaction catalysée d'hydrolase de la sérine. Dans une première étape, c'est l'attaque nucléophile du groupe hydroxy soit de la sérine (pour les lipases), ou à partir de l'organocatalyseur, la polymérisation catalysée par l'ouverture de cycle provoque ainsi, l'activation de l' ϵ -caprolactone.

Par la suite, cette intermédiaire activée est attaquée nucléophiliquement par l'initiateur, avec régénération du catalyseur et formation du polymère (*figure.28*)

Cependant, bien que les deux mécanismes sont chimiquement analogues (*figure.28*), par rapport aux hydrolases, dans l'approche organocatalytique, les températures nettement plus élevées (environ 100 - 140 °C, par rapport à 20 - 60 °C pendant l'hydrolases) sont nécessaires pour la catalyse efficace par l' α -hydroxy-acide pour activer le monomère.[61] Toutefois, les organocatalyseurs offerts une bonne solubilité, ainsi que d'une plus large portée pour les conditions de réaction. Beaucoup plus de recherches sont nécessaires pour pleinement élucider le mécanisme. De cette connaissance, de nouvelles applications sur mesure peuvent être envisagées.

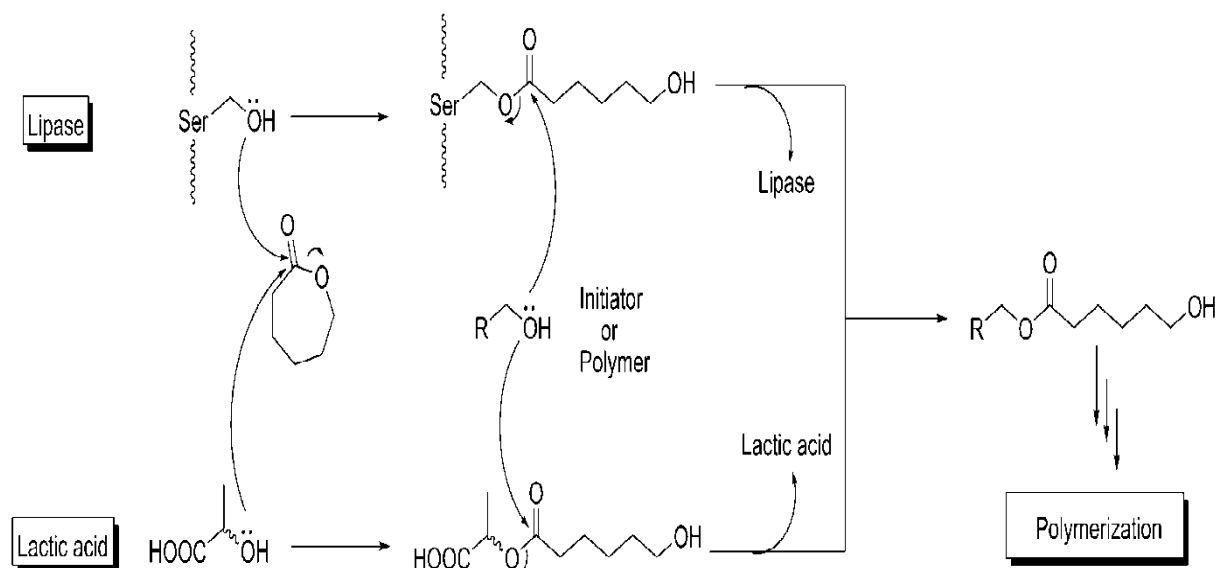


figure.28 : Les mécanismes proposés pour les polymérisations catalysées par ouverture de cycle soit par des lipases ou par des organocatalyseurs d'acides hydroxycarboxyliques. [61]

II.4. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL :

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL sont reportées dans le *Tableau.6* [64, 65].

Tableau.6 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL.

Propriétés	PCL
Masse moléculaire (g/mol)	20 000 jusqu'à 100 000
Masse volumique (g/cm ³)	1,11
Degré de polymérisation	500
Température de transition vitreuse (°C)	-55, - 60
Température de fusion (°C)	55- 65
Température de décomposition (°C)	300-350
Cristallinité (%)	67- 68
Module d'Young (MPa)	190
Résistance (MPa)	26-42
Allongement à la rupture (%)	800-1100
Solubilité	Soluble dans le chloroforme, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, benzène, toluène, cyclohexanone et 2-nitropropane. Peu soluble dans l'acétone, 2- butanone, acétate d'éthyle, et insoluble dans les alcools, les huiles, et éther diéthylique

On peut aussi copolymériser la caprolactone avec le D, L lactide de façon à obtenir des matrices flexibles avec une faible cristallinité, et avoir en conséquence une plus haute vitesse de dégradation et de délibération des médicaments. Dans le *Tableau.7*, on donne les propriétés des polymères et copolymères d'acide lactique [66].

Tableau.7: Propriétés des polymères et copolymères d'acide lactique et ϵ -caprolactone [66].

Polymères/copolymères	Cristallinité	Point de fusion (°C)	Matériau	Vitesse de dégradation
100 % D,L-lactide	Faible	53	Vitreux	Moyenne
100% caprolactone	Elevé	60	Dur	Lente
50/50 copolymère	Non	Non	Caoutchouteux	Rapide
25/75 caprolactone/lactide	Non	Non	Elastomère	Moyenne
15/85 caprolactone/lactide	Faible	133	Dur	Moyenne
10/90 caprolactone/lactide	moyenne	151	Vitreux	Moyenne

➤ **Miscibilité de PCL :**

La PCL est miscible ou compatible avec une grande variété des polymères (*Tableau.8*) [67, 68].

Tableau.8: Les Polymères miscible ou compatible avec la PCL.

Polymères	Miscibilité ou compatibilité des polymères avec la PCL
Polyvinyl chlorure PVC	Miscible
Styrène -Acrylonitrile SAN	Miscible
Acrylonitrile-butadiène-styrène ABS	Miscible
Phenoxy®	Miscible
Nitrocellulose	Miscible
Polyepichlorohydrine	Miscible
polycarbonate PC	Miscible
Polyvinyl alcool PVA	Compatible
Polyvinyl butyral	Compatible
Polyéthylène téréphtalate	Compatible

II.5. Applications industrielles du poly (ϵ -caprolactone) :

Grace aux bonnes caractéristiques et propriétés biologiques de la PCL tel que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, sa perméabilité élevée, son utilisation dans les systèmes de libération contrôlée est très intéressante [67].

➤ **Domaine de la Chimie industrielle :**

- ✓ Un additif pour que les résines améliorent leurs caractéristiques de traitement et leurs propriétés d'utilisation finale (par exemple : résistance à l'impact). Il peut être mélangé de l'amidon pour abaisser son coût et augmenter la biodégradabilité.
- ✓ Peintures marines anti fouling [poly (ϵ -caprolactone - co- δ -valerolactone)].
- ✓ Il est principalement utilisé comme plastifiant dans les domaines de l'emballage, des adhésifs.
- ✓ Matériaux de construction : Lamelles de soufflage (copolymère composé de PA 6 et PCL dont l'allongement à la rupture est de 400%), moulage par injection (copolymère composé de PA 6,6 et PCL dont l'allongement à la rupture est de 120%).

➤ **Domaine de la technologie biomédicale :**

- ✓ elle est particulièrement intéressante pour la préparation des dispositifs implantables à long terme.
- ✓ Dispositifs de fixation orthopédiques.
- ✓ En odontologie ou art dentaire (en tant que Resilon) pour le traitement des lésions parodontales.
- ✓ Fil de suture : vendu sous le nom de marque Monocryl.

➤ **Domaine de l'Industrie pharmaceutique et cosmétique :**

- ✓ Vectorisation et libération contrôlée de principes actifs sous forme de microparticules ou de nanoparticules.

➤ **Domaine de l'Agriculture :**

- ✓ Films pour emballage Agriculture.

Partie expérimentale

Synthèse de la PCL

III. Synthèse Et caractérisation de la polycaprolactone :

III.1. But et Objectifs : Le but du présent travail a consisté en :

- La synthèse par voie chimique de la polycaprolactone.
- La caractérisation de la polycaprolactone par différentes méthodes d'analyses.

III. 2. Réactifs et méthodes expérimentales :

III.2.1. Caractéristiques des réactifs utilisés :

Les caractéristiques physiques des réactifs utilisés sont reportées dans le *Tableau.1*.

Tableau.1 : Caractéristiques physiques des réactifs utilisés.

Réactifs	M (g/mol)	T _{éb} (C°)	T _f (C°)	d ₂₀ ⁴	Pureté (%)	Marque
ε-caprolactone	114,14	235	-1,5	1.030	99	ALFA AESAR A Johnson Matthey Company
Alcool Benzylique	108,14	204,7	-15,2	1,045- 1,047	99,93	BioChemChemophama
D/L Acide Lactique	90,08	122	16,8	1.206	99	BioChemChemophama
Méthanol	32,04	65	-98	0.7915		BioChemChemophama
Ethanol	46,07	79	-117	0.789	99,5	Pro Lab
Acétone	58,08	56,05	-94,6	0.791	99,78	BioChemChemophama
DMF	73,1	153	-61	0,94-0,95	99	Pro Lab
Chloroforme	119,38	61,2	-63,5	1,474-1,49	99	BioChemChemophama

DMF : Diméthylformamide (C₃H₇NO).

III.3. Synthèse de la polycaprolactone par polymérisation en solution :

- Mode opératoire :**

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on introduit 1ml d'acide lactique (C₃H₆O₃) et 3 ml d'alcool benzylique (C₇H₈O), Puis, à l'aide d'une ampoule à brome on ajoute au mélange réactionnel 30 ml de l'ε-caprolactone (C₆H₁₀O₂). La réaction se déroule sous agitation magnétique et sous barbotage d'azote pendant 240 minutes à température de 120 °C (*figure.1*).

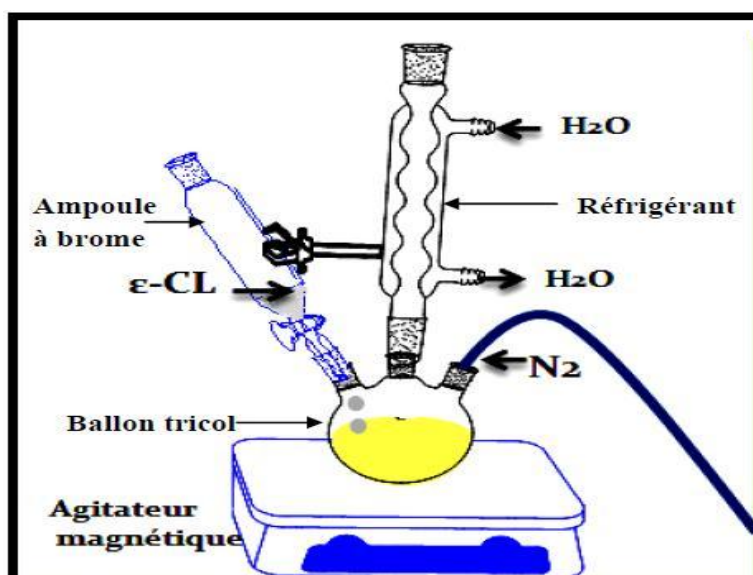


figure.1 : Montage de synthèse de la Polycaprolactone par polymérisation en solution.

À la suite, on laisse refroidir à température ambiante pendant 30 min, ensuite, on verse le contenu du ballon dans un bécher contenant du méthanol à froid pour faire précipiter le polymère. On laisse reposer pendant 24h. Après 24h pas de précipité formé, on ajoute de l'eau (H₂O), la solution devient trouble, alors, on laisse reposer pendant 2h dans un bain glacé.

Remarque : on obtient un précipité blanc au fond du bécher.

Après filtration sous vide et séchage sous l'étuve à 100 °C pendant 2h on obtient une solution limpide homogène et on laisse refroidir dans un bain glacé pendant 10 min, cela nous donne une matière gélatineuse blanche (aspect d'un gel) et c'est le produit de la synthèse (PCL1).

III.3.1. Aspect physique : l'aspect physique de la polycaprolactone synthétisée (PCL1) est donné par la *figure.2*.



figure.2 : PCL synthétisée (gel blanc).

III.3.2. test de Solubilité :

La solubilité du polymère (**PCL1**) dans différent solvants est représentée dans le *Tableau.2*.

Tableau.2 : Solubilité de la **PCL1** dans différents solvants organiques.

solvant	Solubilité de PCL
Chloroforme	Soluble
Tetrahydrofurane THF	Soluble
Benzène	Soluble
L'eau	Insoluble
Méthanol	Soluble
L'éthanol	Soluble
n-heptane	Soluble
Acétone	Soluble

D'après le *Tableau.2*, on remarque que le polymère synthétisé (**PCL1**) est insoluble dans l'eau, ce qui confère un caractère hydrophobe.

III.3.3. Purification de la PCL1 :

La purification s'effectue par un lavage par le méthanol et précipitation par l'eau, suivie d'une filtration et séchage sous vide sans oublier de mettre le mélange dans un bain glacé pendant 15 mn avant séparation des deux phases. On récupère le maximum du produit pour faire les caractérisations, on outre, on note le produit récupéré **PCL2 (polycaprolactone purifiée)**.

III.4. Mécanisme de la synthèse de la polycaprolactone :

Le schéma général de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle catalysée par un organocatalyseur est donné sur la *figure.3*, avec nos produits sur la *figure.5* et le mécanisme réactionnel sur la *figure.6.(a, b et c)* :

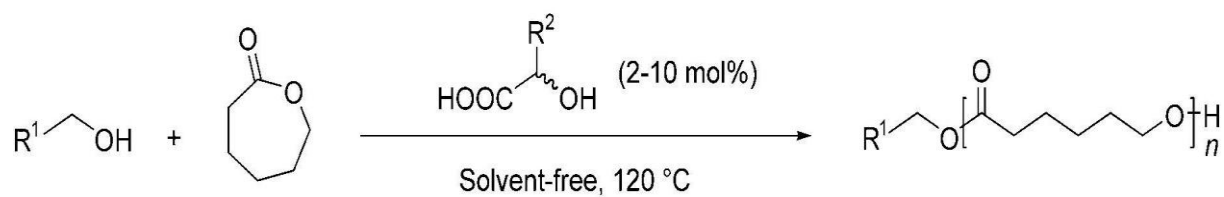


figure.3 : Exemples général de la polymérisation par ouverture de cycle. [61]

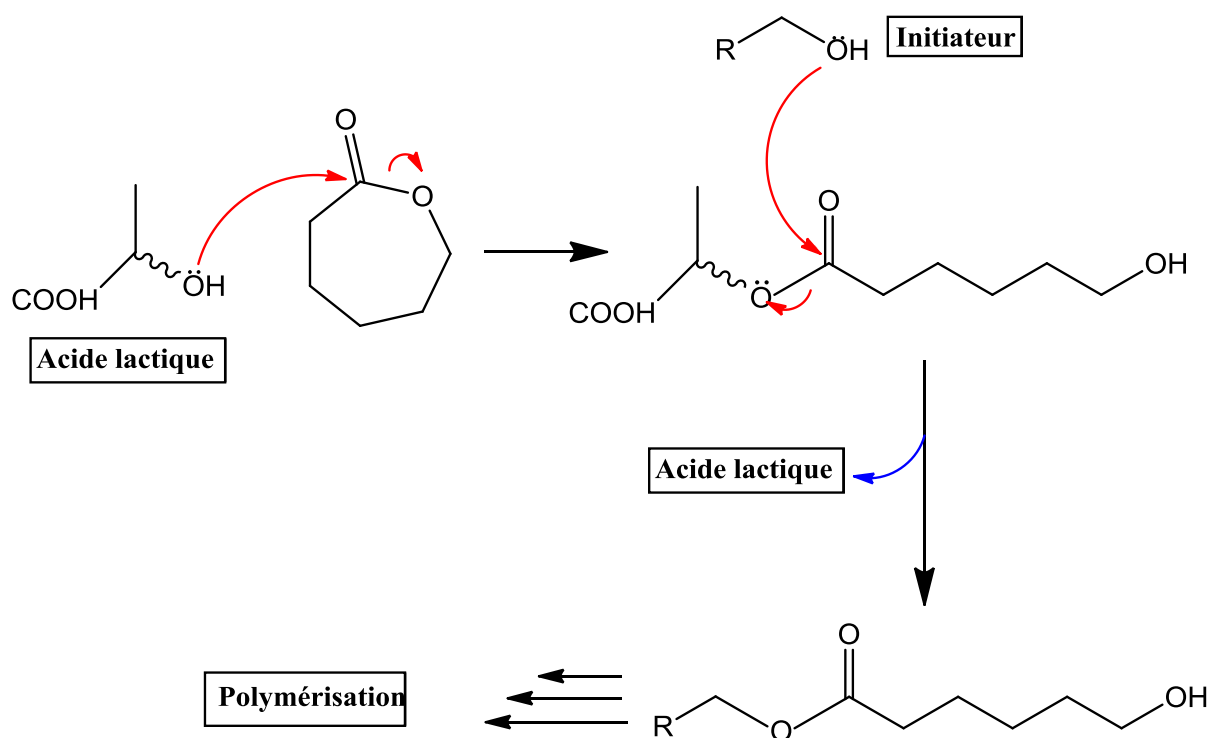


figure.4 : Mécanisme de la polymérisation catalysée par un organocatalyseur d'acide hydroxy-carboxylique (acide lactique), de l' ϵ -caprolactone par ouverture de cycle. [61, 68]

On applique le mécanisme avec nos produits on aura (figure.5):

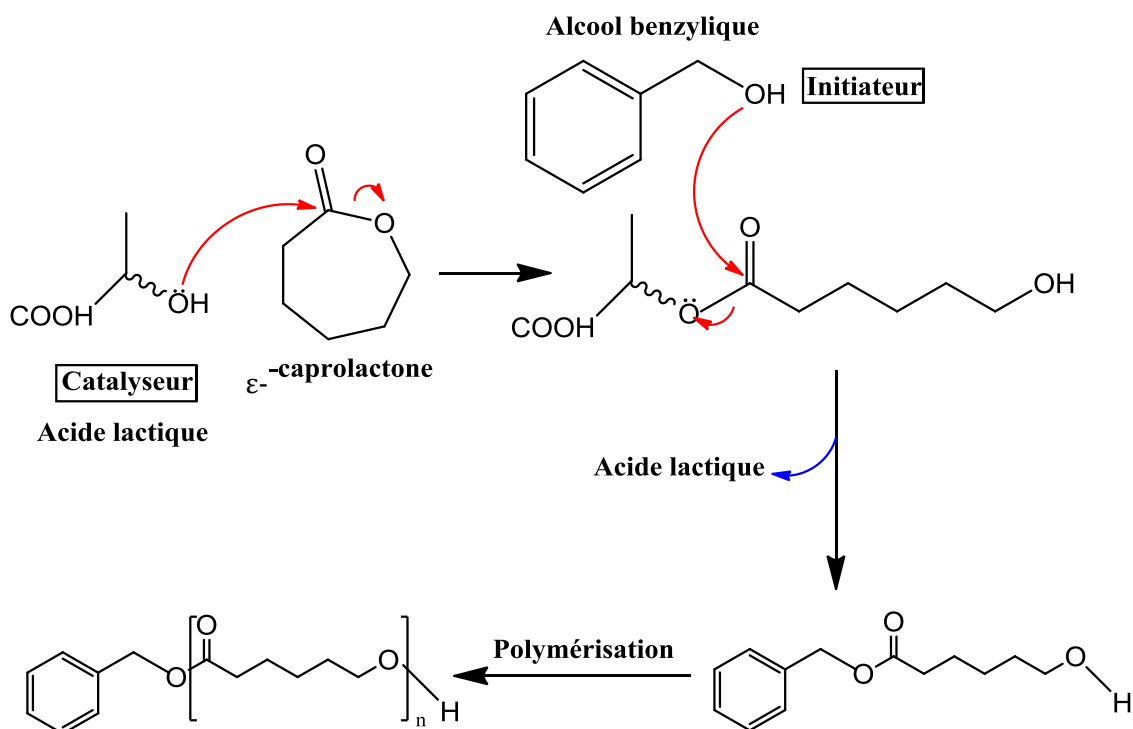


figure.5 : mécanisme proposé pour la synthèse de la polycaprolactone par ouverture du cycle.

III.4.1. Mécanisme réactionnel : Le mécanisme réactionnel est le suivant :

1/attaque nucléophile par le catalyseur sur le carbonyle de la caprolactone :

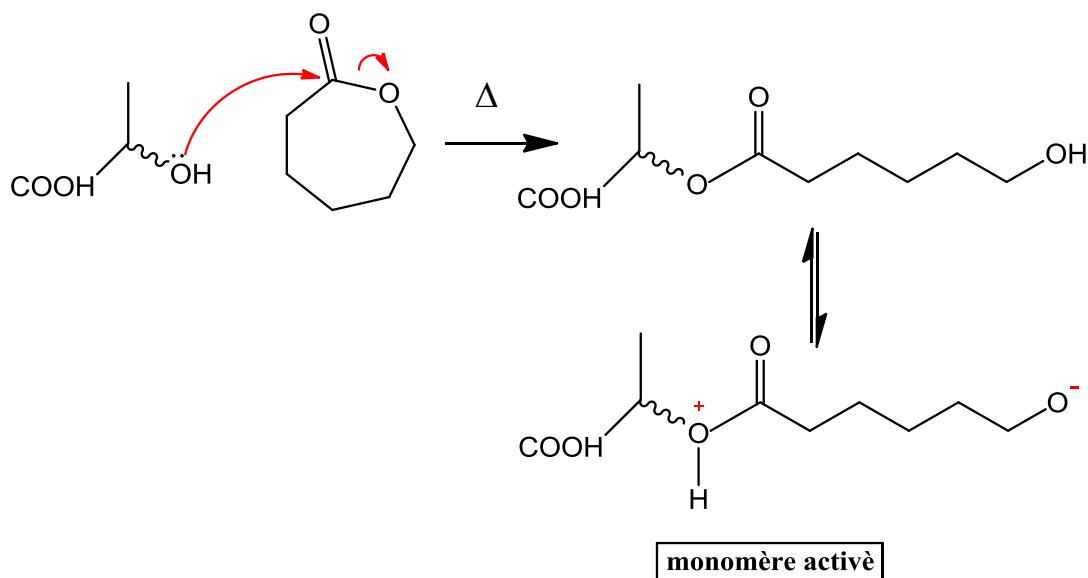


figure.6.a : réaction d'attaque de catalyseur sur le site électropositif du carbonyle activant la caprolactone.

2/ attaque nucléophile de l'alcoolate sur le carbone de la fonction carbonyle du monomère activé :

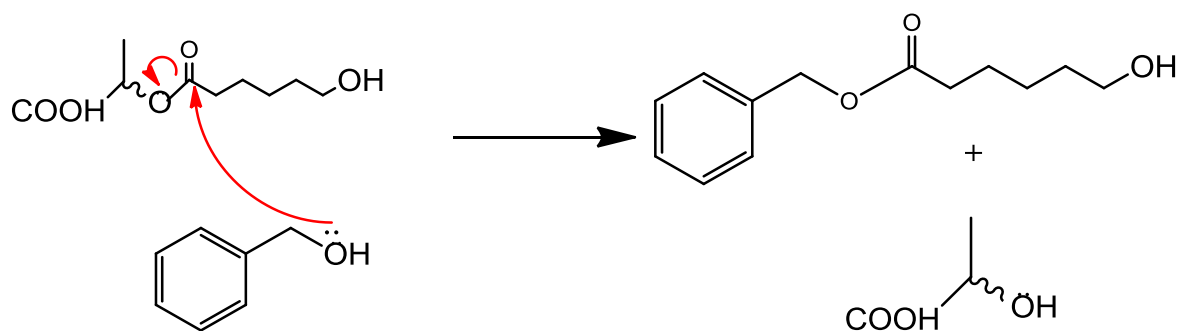


figure.6.b : réaction d'amorçage de la caprolactone activée.

Une extrémité de la chaîne devrait montrer une fonctionnalité d'ester tandis que l'autre devrait être une fonctionnalité d'hydroxyle, qui sert de nucléophile pour continuer la propagation.

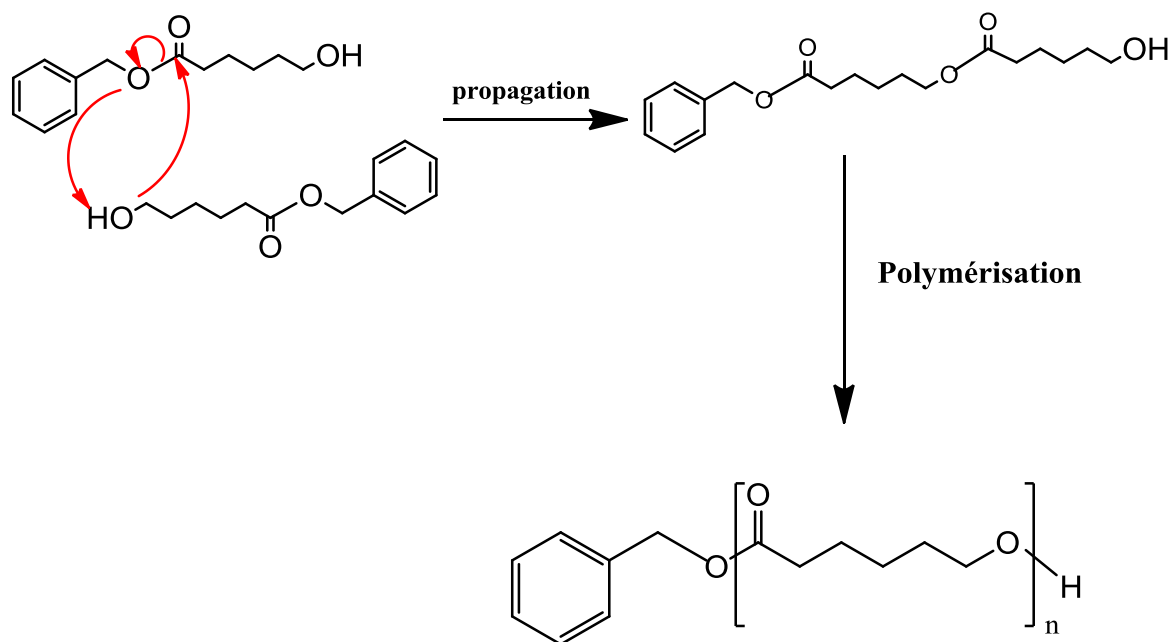


figure.6.c : réaction de propagation et de polymérisation de la polycaprolactone.

Caractérisations

De La PCL

IV. Caractérisation par les différentes techniques :

IV.1. Détermination de la masse viscosimétrique du polymère synthétisé :

La détermination de la masse viscosimétrique pour le polymère synthétisé a été réalisée en mesurant le temps d'écoulement des solutions de polymères à différentes concentrations (0,2 à 2 g/dl). L'instrument de mesure utilisé est un tube capillaire de type Ubbelohde de constante 0,0034445 plongé dans un bain thermostaté. Ainsi, en connaissant le temps d'écoulement des solutions de polymères, on a pu déterminer les viscosités intrinsèques pour chaque concentration du polymère synthétisé. Les détails de la méthode utilisée sont expliqués ci-dessous :

La loi de Poiseuille (5) que le temps d'écoulement d'un liquide dans un tube capillaire est directement proportionnel à sa viscosité :

$$t = \frac{8.l.v}{\pi.R^4.\Delta P} \cdot \eta \dots\dots\dots(5)$$

D'où :

l : longueur du capillaire.

v : volume du liquide.

R : rayon du capillaire.

ΔP : différence de pression hydrostatique entre les deux extrémités du capillaire.

On définit par t_0 et η_0 le temps d'écoulement et la viscosité absolue du solvant.

On définit par la viscosité relative (η_r) comme le rapport entre la viscosité de la solution polymère et celle du solvant (équation (6)) :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots(6)$$

La viscosité spécifique ($\eta_{spé}$) (7) est liée à la viscosité relative par l'équation ci-dessous :

$$\eta_{spé} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_r - 1 \dots\dots\dots(7)$$

La viscosité réduite est définie par le rapport de la viscosité spécifique sur la concentration de la solution polymérique (8).

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \dots\dots\dots(8)$$

Dans la limite de dilutions infinies (concentration tend vers zéro), on qualifie la viscosité réduite par l'indice limite de viscosité ou bien viscosité intrinsèque ($[\eta]$)

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \dots\dots\dots(9)$$

La concentration étant exprimé en g/dl, la $[\eta]$ est exprimée en dl/g. le tracé de $\eta_{\text{spé}} / C$ en fonction de C permet de déterminer la viscosité intrinsèque ($[\eta]$) (ordonnée à l'origine).

Staudinger est le premier à avoir postulé que la viscosité intrinsèque devrait être proportionnelle à la masse molaire. L'expérience a établi que la viscosité intrinsèque dépend étroitement de la masse moléculaire du polymère. La relation proposée par Mark-Houwink (10) est :

$$[\eta] = KM^a \dots\dots\dots(10)$$

Où :

M : masse moléculaire.

K : est une constante caractéristique d'un couple polymère-solvant à une température donnée.

a : est une constante caractéristique de la taille et de la forme de la macromolécule ($0,5 < a < 2$).

Les valeurs de la constante a donne des informations sur la conformation d'un polymère dans un solvant donné.

Pour toutes nos mesures des masses viscosimétriques, nous avons utilisé le DMF (Diméthyl formamide (C_3H_7NO)) comme solvant avec $k = 1,94 \cdot 10^{-4}$ et $a = 0,73$ qui sont des constantes caractéristiques du couple (DMF/PCL) à $T = 30^\circ C$.

Pour préparer la solution mère (solution de la **PCL2**) on doit dissoudre 2g du produit synthétisé dans 100 ml de DMF dans une Erlenmeyer de 100 ml. La sensibilité de cette technique requière une homogénéité de la solution du **PCL2** c.-à-d. une bonne élution, par conséquent, la dissolution du Gel du polymère de **PCL2** est menée le plus longtemps possible (02 jours) sous agitation. Puis on prépare les solutions filles avec les concentrations des solutions qui varient de 0,2 g/dl à 2 g/dl par la loi de dilution : $C_1V_1 = C_2V_2$ et le volume de chaque solution filles est de 50 ml car les volumes des fioles utilisées est de 50 ml donc $V_2 = 50$ ml.

IV.2. Analyses physiques et spectroscopiques

IV.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physicochimique utilisée pour la caractérisation des réseaux cristallins, elle nous permet de déterminer la structure cristallographique de la maille de la particule et de renseigner sur la position et le type des plans réticulaires qui diffractent les rayons X. afin de déduire l'ensemble des distances réticulaires d (distance entre plan de diffraction) (équation 12) de l'échantillon, on fait appel à la loi de Bragg (11):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \dots\dots\dots(11)$$

D'où :

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta} \dots\dots\dots(12)$$

d : représente la distance inter-feuillets.

λ : la longueur d'onde du rayon incident.

θ : l'angle d'incidence.

n : nombre entier positif, appelé ordre de diffraction.

Une information qui peut être obtenue par la diffraction des rayons X est la dimension des cristallites dans la direction normale aux plans {h k l}, par la formule de Scherrer (13).

$$L_{hkl} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots(13)$$

L_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction normale aux plans {h k l} exprimée en Angstrom.

λ : longueur d'onde du rayon incident.

B : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

θ : angle d'incidence.

Ces deux données nous permettent donc de réduire le nombre de plans laminaires (feuillets) constituant la particule (14).

$$n_f = \frac{h}{d} + 1 \dots\dots\dots(14)$$

n_f : nombre de feuillets constituant la particule.

h : hauteur des particules déduites de l'équation de Scherrer.

d : la distance inter-réticulaire.

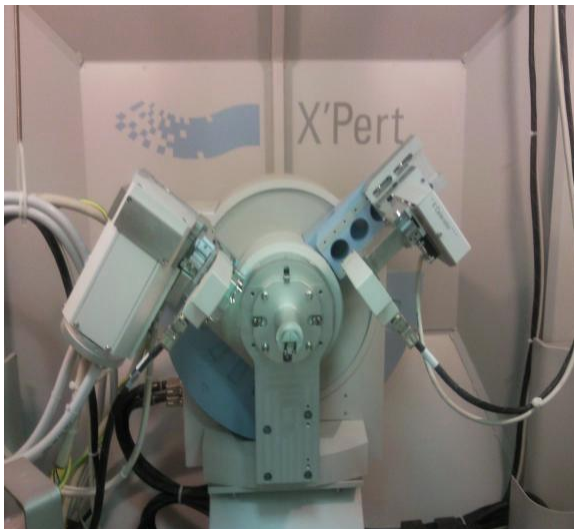
La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour les polymères semi-cristallins. Elle permet de déterminer des paramètres importants tels que les dimensions de la maille cristalline, le taux de cristallinité, etc. [69, 70]

L'utilisation la plus fréquente de la méthode concerne la caractérisation des réseaux cristallins et de façon générale, l'analyse quantitative de la cristallinité [70]. Des cristaux d'arrangement régulier vont diffracter les rayons X, on obtient un spectre avec répartition des pics caractéristique de l'échantillon étudié [70, 71, 72].

La diffraction des rayons X a été réalisée sur un diffractomètre qui est disponible à l'université de Bejaia de type (X'PERT Pro PANalytical) modèle vertical, la source des rayons X est un tube en céramique muni d'une bande de cuivre donc : utilisant d'une radiation $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, voltage : 40 kV) avec un détecteur électronique Ex Cellerator.

Avant toute analyse sur le Diffractomètre, le polymère (**PCL2**) est gardé au frais (état solide). L'échantillon est étalé, à l'aide d'une anse de platine, sur des porte-échantillons circulaires faits d'acier inoxydable (*figure.7.b*). Un schéma du principe du diffractomètre est représenté en (*figure.8*) ainsi que le diffractomètre utilisé (*figure.7.a*).

Les mesures ont été effectuées sur l'échantillon à une température ambiante pour une gamme de 2θ comprise entre $1,5$ et 50° , avec un pas de $0,04$ et d'une vitesse de balayage de $5^\circ/\text{min}$, le diffractogramme obtenu est sur la figure.12.



(a)



(b)

figure.7 : Le diffractomètre rayons X (X'PERT Pro PANalytical).

(a) à gauche : photo de l'enceinte où a lieu la diffraction.

(b) à droite : le porte-échantillon circulaire fait d'acier inoxydable.

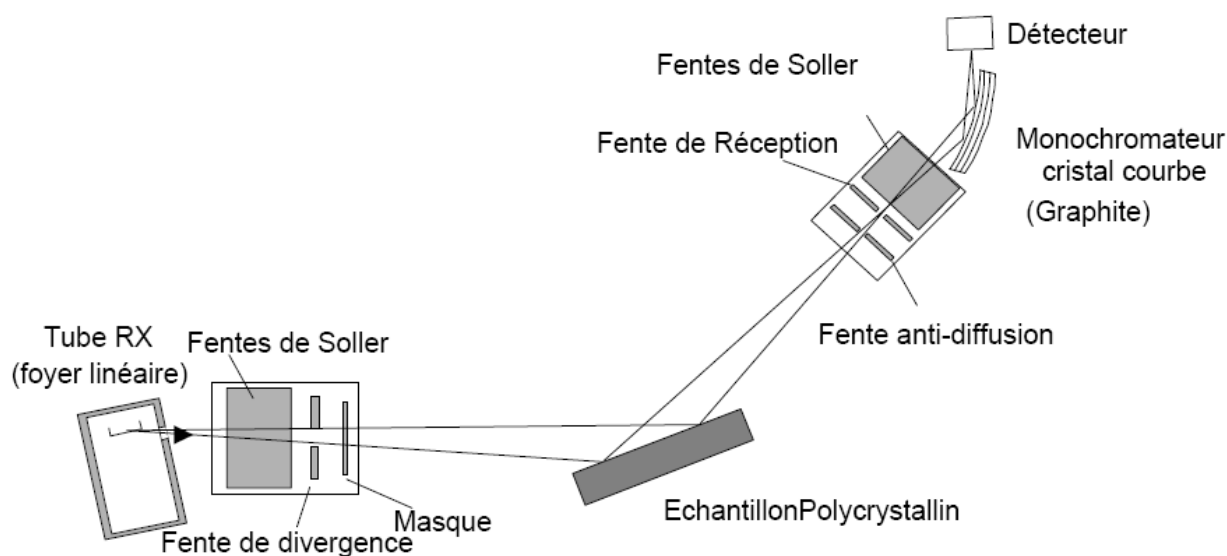


figure.8 : Schéma fonctionnel de l'appareillage DRX (Entreprise PANalytical).

IV.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier est une technique à la fois qualitative et quantitative, elle est très utilisée par les chimistes en raison de la facilité de sa mise en œuvre et la richesse des informations qu'elle donne, elle est fondée sur l'absorption des rayonnements émis par une radiation très peu énergétique appartenant au domaine IR du spectre électromagnétique permettant de modifier l'énergie de vibration des molécules, le spectre IR s'étend sur une gamme de fréquences de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , les bandes les plus caractéristiques se distinguent en trois régions différentes :

- De 4000 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} : contient des bandes d'allongement des principaux groupements OH, CO, NH_2 , etc.
- De 1500 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} : c'est une région complexe appelée « empreinte digitale » ou « finger-print » qui spécifie les composant dans laquelle se situe de nombreuses vibrations de déformations ainsi que des bandes d'allongements des liaisons CO tel que les esters, éthers et alcool.
- De 1000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} : c'est une zone très utilisée pour la détermination des structures éthyliques et aromatiques grâce aux déformations en dehors du plan des liaisons CH à des déformations de cycle.

Les spectres Infrarouge des différents produits soit obtenus ou utilisés (polymères synthétisé (PCL), Alcool benzylique, l'acide lactique) ont été enregistrés avec un

spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) de type Shimadzu M850 (*figure.9.a*) à partir des pastilles de KBr.

Avant de passer à l'analyse sur le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, une préparation des échantillons est requise. Tout d'abord, on prépare une pastille à base de KBr de 13mm de diamètre environ (*figure.9.b*), à l'aide d'une compresse mécanique (compresse à pastille) alimentée par une pompe à vide (9 torrs) pendant 5 min. La poudre du KBr a été préalablement préparée par mouture des cristaux de KBr pur, la poudre est ensuite séchée à 80 °C pendant 4 heures. Le KBr sert de support pour l'échantillon et épouse sa forme. Elle est ensuite homogénéisée dans un mortier en Agathe. L'échantillon est étalé sur la pastille. On fait passer sur le spectromètre FTIR et on obtient des spectres (Le KBr n'absorbe pas dans ces conditions).

Les deux échantillons (**PCL1** et **PCL2**) sont mis à l'étuve à 50 °C pendant 1 min, afin de provoquer la fusion du polymère présent dans l'échantillon (de l'état solide à l'état liquide).



(a)



(b)

*figure.9 : (a) à gauche ; photo du spectromètre (IR Affinity1 FTIR SHIMADZU, type Shimadzu M 850) utilisé,
(b) à droite ; photo de la porte pastille confectionnée à l'aide de la compresse à pastille.*

IV.2.2.a. Analyse par spectrophotométrie Infra Rouge (IR) de la polycaprolactone industrielle (pure) :

Le spectre FTIR de la **polycaprolactone industrielle (pure)** a été enregistré par un spectrophotomètre de type : Nico let 460 (Madison, USA) à l'université Abderrahmane mira Bejaia au laboratoire de chimie organique (*figure.10*).

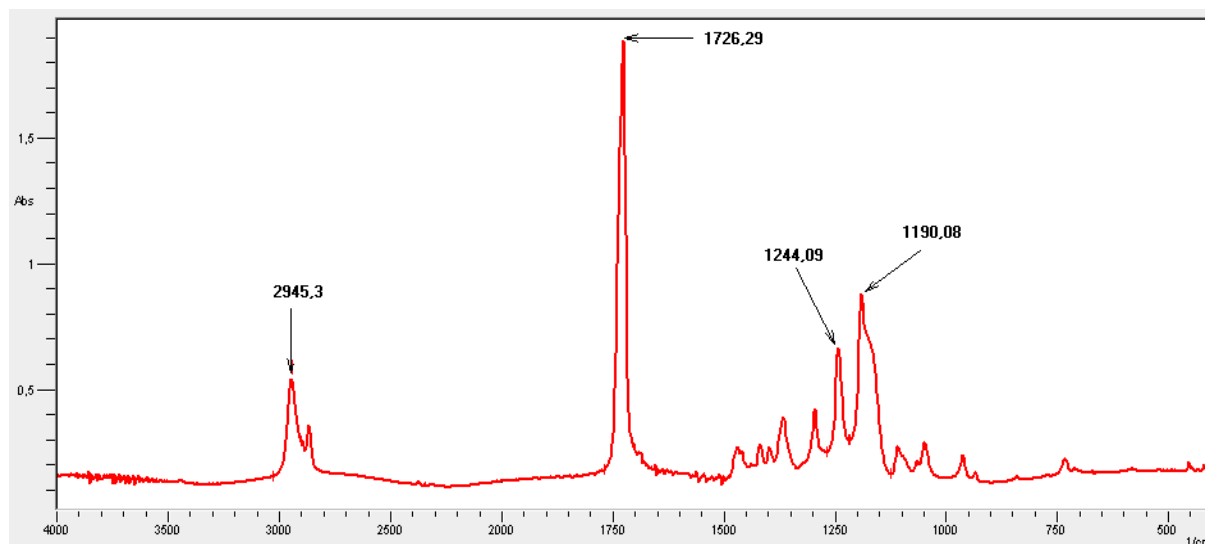


figure.10 : Spectre FTIR de la PCL industrielle (pure).

Les principales bandes observées et leurs attributions de la polycaprolactone sont données dans le *Tableau.3*.

Tableau.3 : principale bande d'absorption de la polycaprolactone pure dans l'IR :

Groupement	Bandes Observées (cm^{-1})	Référence (cm^{-1}) [96,98]
ν_{CH_2} asy	2941,44	2943
$\nu_{\text{C=O}}$ de l'ester	1726,29	1735
$\nu_{\text{OC-O}}$ sy	1190,08	1170
ν_{COC} asy	1244,9	1240

ν asy: vibration d'élongation asymétrique.

ν sy : vibration d'élongation symétrique.

IV. Études thermiques :

IV.1. Analyse thermogravimétrique (ATG- DTG) :

a) Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Cette méthode est habituellement utilisée en complément d'autres méthodes analytiques. La perte de masse est utilisée comme un critère de dégradation du polymère.

Lorsqu'un composé est soumis à une température assez élevée, il subit un certain nombre de transformations physiques ou chimiques. Les transformations physiques concernent en général la fusion, l'évaporation, la transition vitreuse...etc. quant aux changements chimiques qui interviennent, il s'agit souvent de réaction de décomposition, de dégradation, d'oxydation et déshydratation [73].

L'ATG est la technique d'analyse thermique la plus simple et la plus ancienne, elle est fréquemment employée dans l'étude de la stabilité thermique des polymères solides. Elle consiste à mesurer au cours du temps la perte de masse d'un échantillon de polymère soumis à une pyrolyse [74,75,76].

L'analyse peut être effectuée en mode dynamique (par variation de la température), ou en mode isotherme (à température constante) [73]. Les mesures obtenues peuvent être exploitées pour obtenir les caractéristiques cinétiques de la réaction : ordre, constante de vitesse, énergie d'activation [74, 75, 77].

b) Thermogravimétrie différentielle (DTG) :

La DTG n'est qu'un calcul de la dérivée de l'ATG et ce n'est pas une méthode d'analyse, on calcule la dérivée du signal : $d\Delta m/dT$ on aura la DTG. Le maximum et le minimum de la DTG c'est les points de vitesse maximale des phénomènes (points d'inflexion de la courbe ATG), ils servent à caractériser les phénomènes dans des conditions données. Les pieds de pic (début et fin du phénomène) peuvent servir aussi. Le signal ATG reste le seul signal expérimental. [78].

IV.4. Etude morphologique :

IV.4.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette méthode est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats et différents domaines démixés. Elle nous permet de mesurer avec précision les dimensions des différentes phases présentes sur la surface de l'échantillon préalablement bombardés par un faisceau d'électrons qui balai point par point la surface de l'échantillon, une partie des électrons traverse l'échantillon, le reste est réémis du côté exposé de l'échantillon, ce sont eux qui serviront à construire l'image. L'analyse EDX permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative d'un échantillon.

La microscopie électronique à balayage peut générer plusieurs information telles que :

- La topographie ou relief de la surface d'un échantillon.
- La morphologie, la forme et la taille des différents composants qui constituent le composé ou le mélange.
- La composition élémentaire, les concentrations relatives d'éléments chimiques de la surface de l'échantillon et leurs distributions dans ses différentes phases.

Le microscope utilisé pour visualiser l'aspect morphologique du polymère **PCL2** est de type FEI Quanta 200 qui utilise un détecteur (GSED) (*figure.11*) au niveau du laboratoire de chimie organique à l'université de Bejaia (*figure.*). Les réponses obtenues par MEB pour ce polymère à différents agrandissements (1000X, 2000X) sont données dans les micrographies des *figures.22.(a, b, c et d)*.

Les images MEB sont obtenues par deux (02) agrandissements (X1000 et X2000) pour le polymère synthétisé, avec des conditions de travail très particulières, vue l'aspect de l'échantillon (sous forme d'un gel) et qui se fond rapidement à température ambiante, donc les conditions sont les suivantes :

- Mode environnemental (ESM).
- Température : 0 °C.
- Vitesse : 5 °C/min.
- Humidité relative : 15,5%.
- Pression : 130 pascals.

D'autres paramètres variables : tension, WD (voir les *figures.22*).



figure.11 : MEB type FEI Quanta 200.

*Discussion des
résultats*

V.1. Détermination de la masse viscosimétrique du polymère synthétisé :

Les mesures des temps d'écoulement sont effectuées dans un tube de type Ubbelohde de constante 0,0034445, à une température de 30 °C dans un bain thermostaté.

Le DMF utilisé comme solvant de dissolution est un choix judicieux. La constante ($a = 0,73$) caractéristique au système (DMF-PCL) à température 30 °C est donnée par la littérature à une valeur légèrement inférieure à 0,8, ceci laisse suggérer que les chainons du PCL se trouvent sous forme vermiculaire^(*) (c'est ce qui a été indiqué dans la littérature), traduisant la bonne dissolution de ces derniers au sein du solvant. Les courbes (η_{sp}/C) et $(\ln(\eta_r)/C)$ en fonction de C , permettent de déterminer la viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui est prise à l'intersection des deux droites, c'est l'ordonnée à l'origine, *figure.12*.

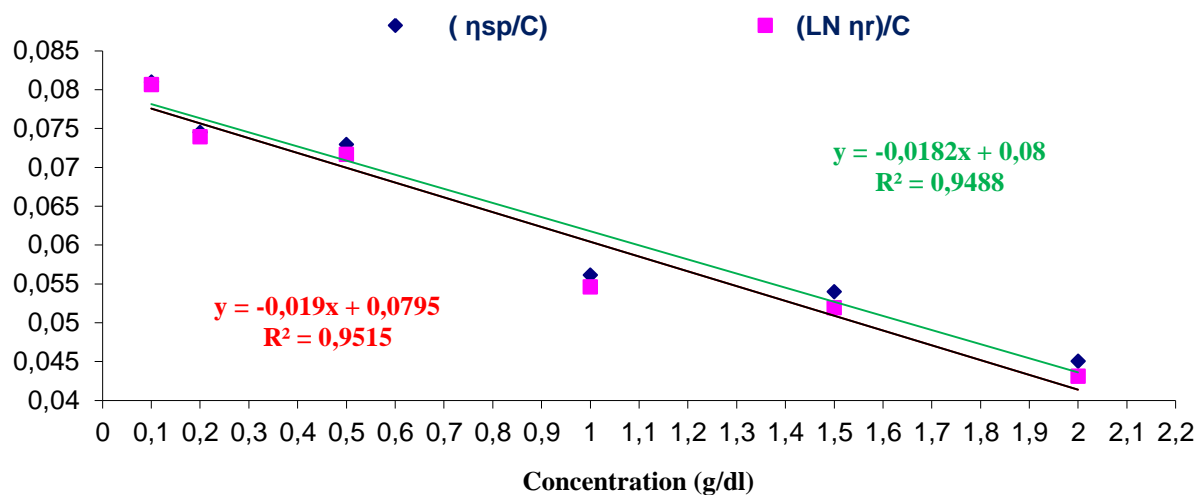


figure.12 : Viscosité du PCL2.

On appliquant la loi de Mark-Houwink, équation (12) pour le système (PCL/DMF) et à une température de 30 °C, la masse moléculaire viscosimétrique calculée M_v est de :

$$\mathbf{3808,25 \text{ g/mol.}}$$

(*) : Qui a la forme, l'aspect d'un ver. (<http://fr.wiktionary.org/wiki/vermiculaire>)

V.2. Diffraction des rayons X de la PCL2:

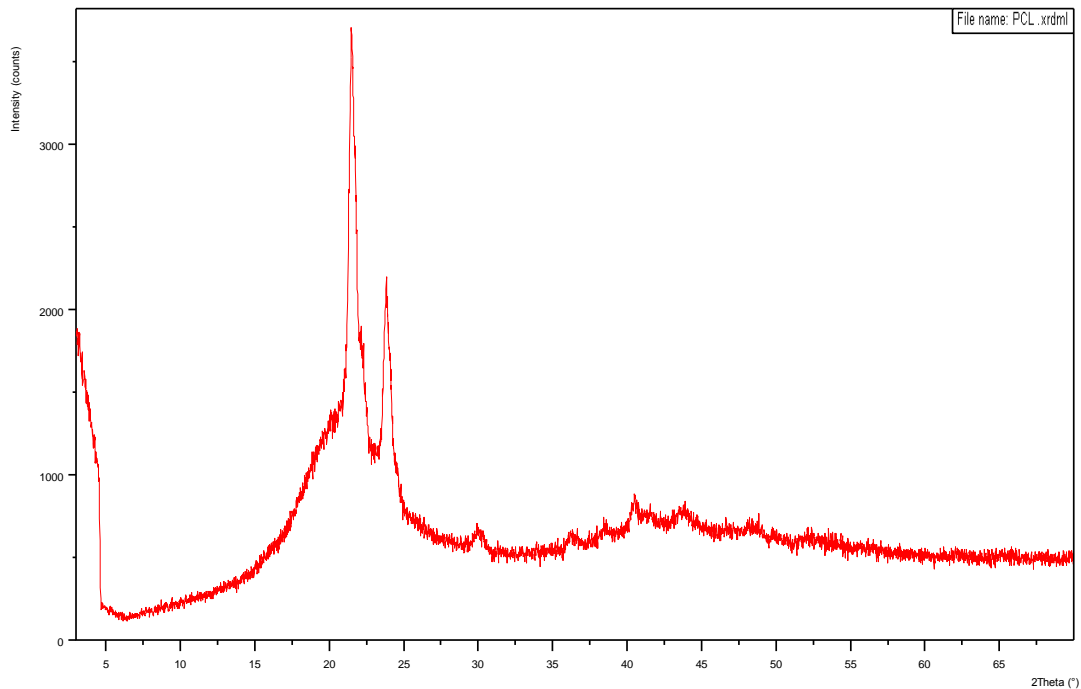


figure.13 : spectre DRX de la PCL2.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X pour la **PCL2** (*figure.13*) révèlent d'avantage l'existence d'une phase cristalline justifiée par la présence de plusieurs pics cristallins identifiables situés à différents angles (2θ). Ceci s'explique par la nature semi-solide de l'échantillon. En connaissant les positions des pics (2θ) on trouve les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) par l'application de la loi de Bragg équation (11), le *Tableau.4* suivant indique les principales positions des pics cristallins et la distance inter-réticulaire :

Tableau.4 : les principales positions des pics cristallins et leurs distances inter-réticulaires.

N°	Pos. 2θ (°)	d_{hkl} (Å)
1	4,5207	19,54708
2	21,4475	4,14318
3	21,7419	4,08774
4	23,7974	3,73911

D'après le *Tableau.4* On remarque :

- La formation d'un petit pic plus fin à environ $2\theta = 4,5207^\circ$ qui peut être due au début de formation d'une phase cristalline.
- des pics plus intenses et fins à $2\theta = 21,4475^\circ$, $21,7419^\circ$ et $23,7974^\circ$ qui correspond à la phase cristalline qui possède des cristaux d'arrangements réguliers plus denses.

N°	Pos. 2θ (°)	d _{hkl} (Å)
5	29,9614	2,98242
6	36,1548	2,48448
7	38,4746	2,33985
8	40,4972	2,22753
9	43,6912	2,07010

- les autres pics (à partir de $2\theta = 29,9614^\circ$) sont des bandes moins intenses qui sont ceux des cristaux d'arrangements réguliers mais l'échantillon a subi une fusion à la température de l'analyse, alors, on peut se référencier juste aux pics citées précédemment.

Donc : le polymère synthétisé présente une nature semi-cristalline.

V.3. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres Infrarouge des différents produits (**PCL1**, **PCL2**, **Alcool benzylique**, **acide lactique**) ont été enregistrés avec un spectrophotomètre FTIR de type Shimadzu M 850 à partir des pastilles de KBr contenant le produit désiré à analyser. Ces analyses ont été effectuées au sein du laboratoire de chimie organique à l'université de Bejaia. Les spectres obtenus sont présentés sur les *figures.14 et 16*, pour le cas de l'acide lactique et l'alcool benzylique voir annexe (*figure.24 et 25*).

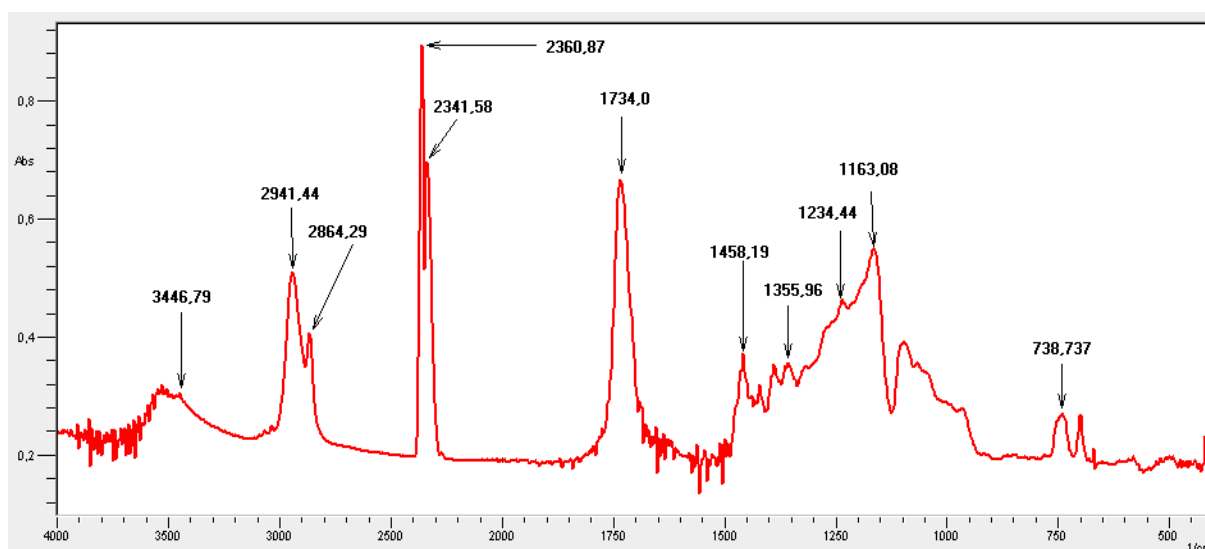


figure.14 : Spectre FTIR de PCL1.

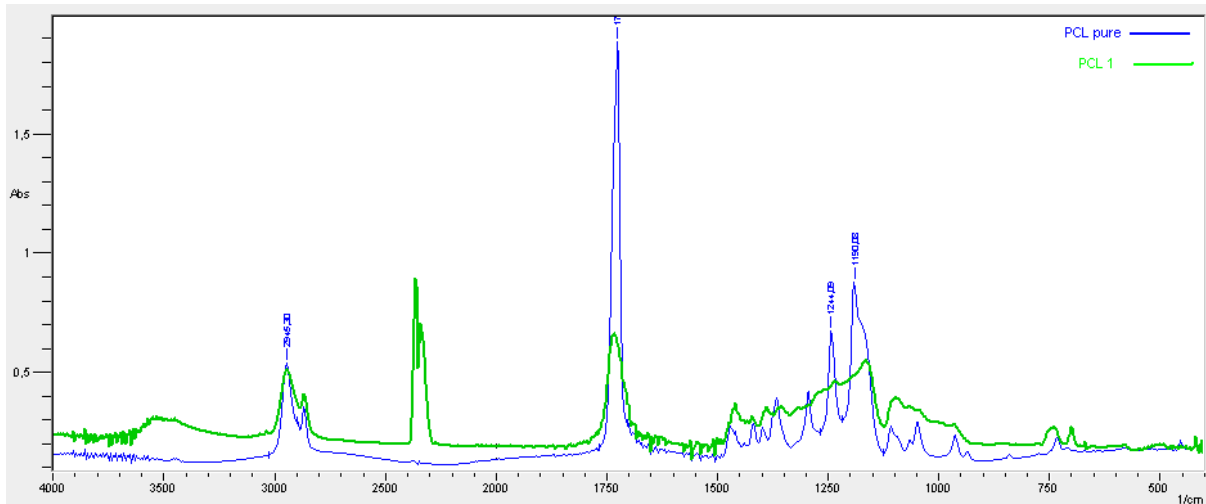


figure.15 : Superposition des deux spectres FTIR de PCL synthétisée (PCL1) et PCL pure.

V.3.a. Les spectres Infrarouge après purification de la PCL1 c.-à-d. (PCL2) :

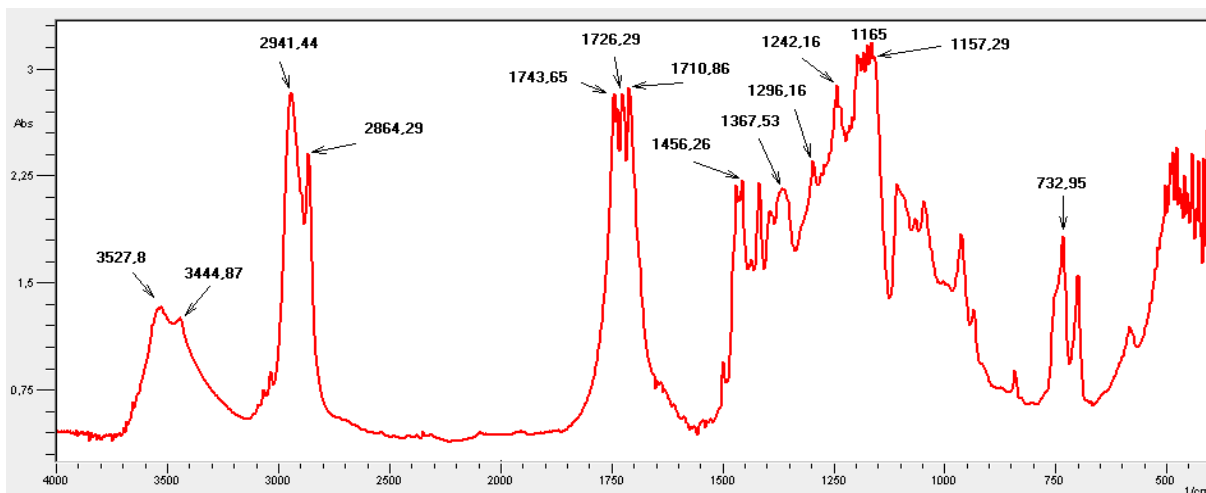


figure.16 : Spectre FTIR de PCL2.

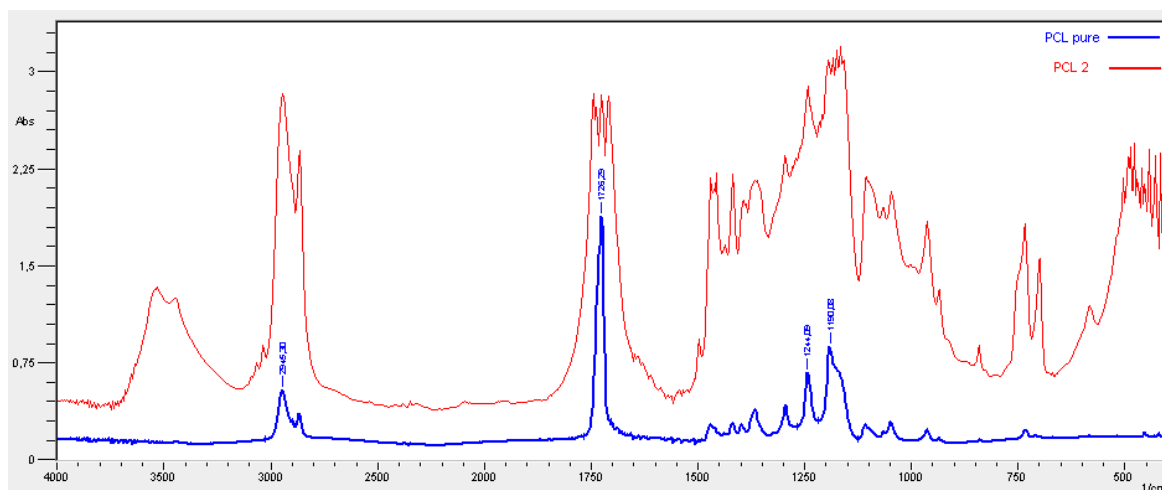


figure.17 : Superposition des deux spectres FTIR de PCL2 et PCL pure.

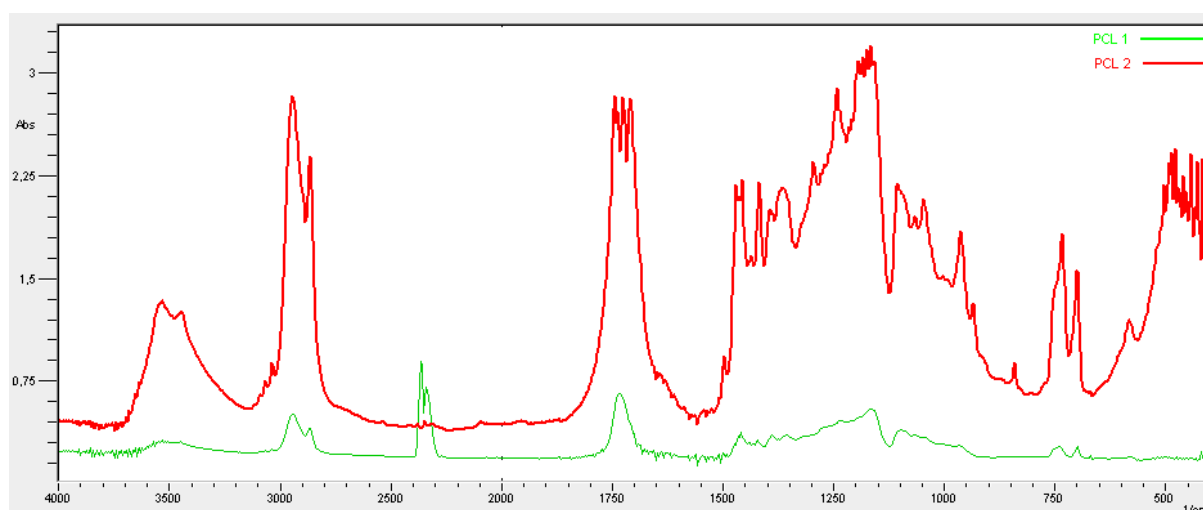


figure.18 : Superposition des deux spectres FTIR de PCL1 et PCL2.

La superposition des deux spectres FTIR de la **PCL1** et **PCL2** représentée par la *figure.18* montre qu'ils sont presque identiques sauf l'apparition d'une bande avec (02) deux pics à 2360,87 2341,58 cm^{-1} sur le spectre FTIR de la **PCL1**, qui sont identiques à ceux observés sur le spectre FTIR de l'alcool benzylique (voir annexe).

V.3.b. Interprétation des spectres FTIR des PCL 1 et PCL2 :

Les principales bandes d'absorption caractéristiques de la **PCL1** et **PCL2** synthétisées ainsi que leurs attributions sont reportées dans le *Tableau.5*.

Tableau.5 : Interprétation des spectres FTIR de la **PCL1** et **PCL2** :

Groupement	Bandes Observées (cm ⁻¹)		Référence (cm ⁻¹) [96,98]
	PCL1	PCL2	
v _{OH}	3446,79	3439,21	3438
v _{CH₂} asy	2941,44	2941,77	2943
v _{CH₂} sy	2864,29	2864,29	2853
v _{C=O} de l'ester	1734,01	1743,65	1735
		1726,29	
		1710,86	
v _{OC-O} sy	1165,05	1165	1170
v _{COC} asy	1234,44	1242,16	1240
v _{C-O}	1234,5	1296,16	1291
v _{C-C}	1163,08	1157,26	1157
δ _{C-H} sy	1355,96	1367,53	1360
δ _{C-H} asy	1458,19	1469,76	1466
δ _{C-C}	738,737	732,95	730

v : vibration de valence, δ: vibration de déformation, sy : symétrique, asy : asymétrique.

D'après ce tableau, on remarque que les principales bandes d'élongation et de déformation permettant l'identification du polymère synthétisé ont été observées. Ainsi, la bande du groupement C=O de l'ester aliphatique, ce qui confirme l'obtention d'une structure aliphatique des polymères synthétisés.

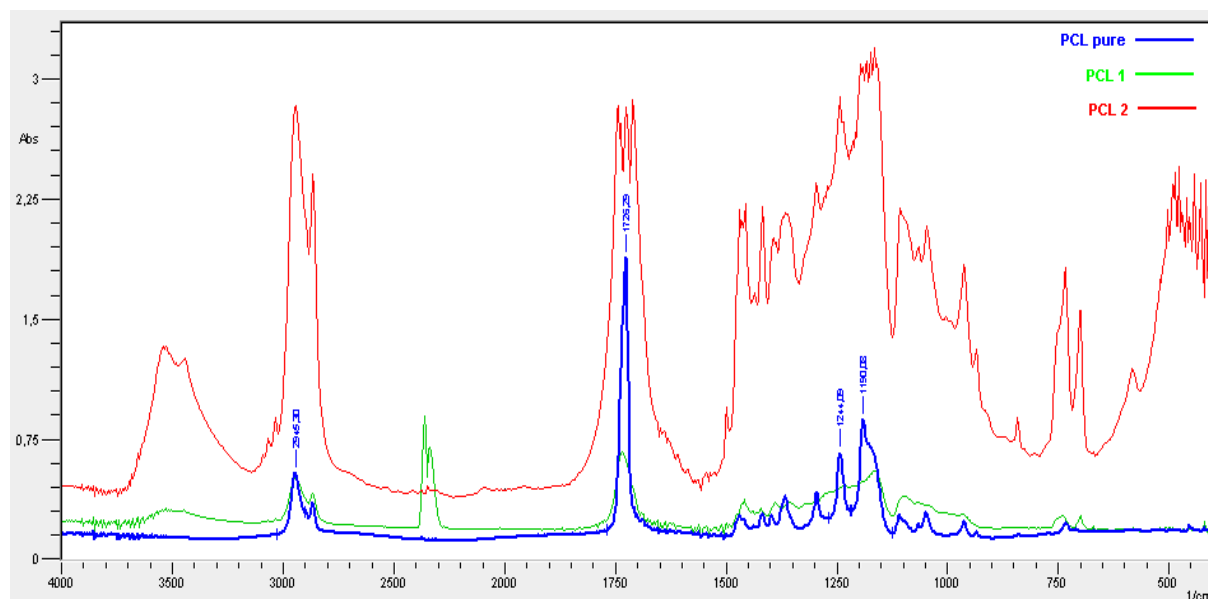


figure.19 : Superposition des trois spectres FTIR de la **PCL1**, **PCL2** et **PCL pure**.

V.4. Analyse thermogravimétrique (ATG, DTG) :

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées afin de voir les propriétés thermiques des matériaux, cette technique d'analyse a pour objectif de suivre l'évolution de la perte de masse du matériau en fonction du temps et de la température et de déterminer ses grandeurs thermiques telle que la température de dégradation. L'allure de la courbe donnée par le flux de chaleur (endothermique ou/et exothermique) nous renseigne également sur l'état hygroscopique des matériaux de manière générale ainsi que sur le degré de l'indice de polydispersité dans le cas des polymères. Cette technique est réalisée sur le polymère synthétisé (**PCL2**) en utilisant un équipement ATG-DTG de type SETARAM avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, sous un flux de gaz inerte (Ar).

V.4.a. Perte de la masse de la PCL en fonction de la température :

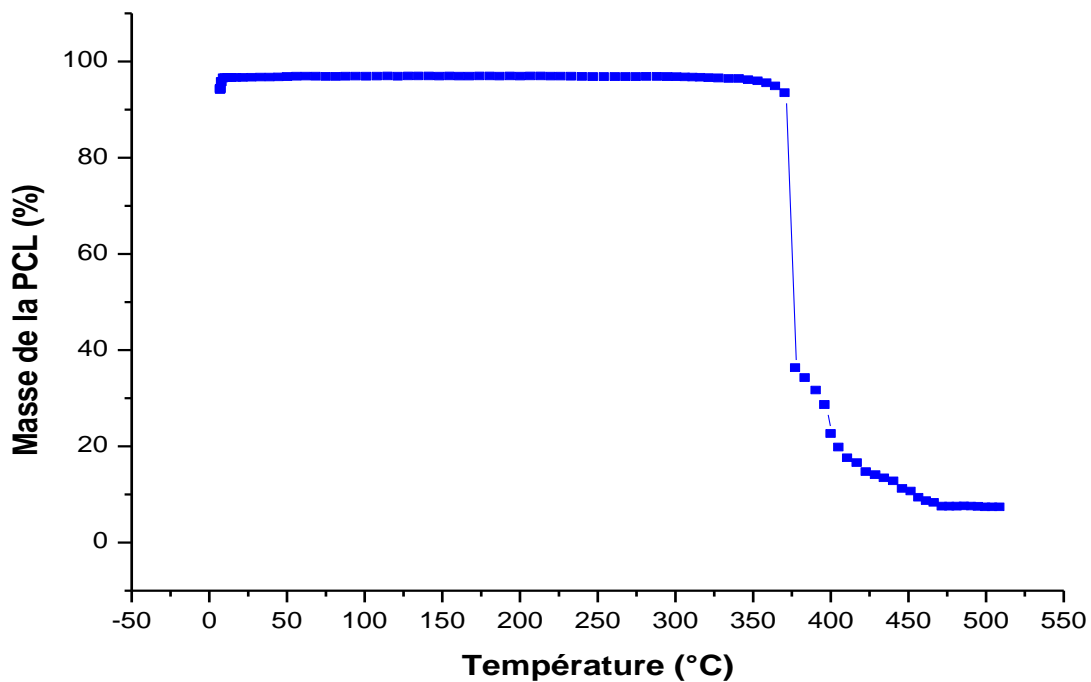


figure.20 : Analyses thermogravimétriques (ATG) de la PCL2.

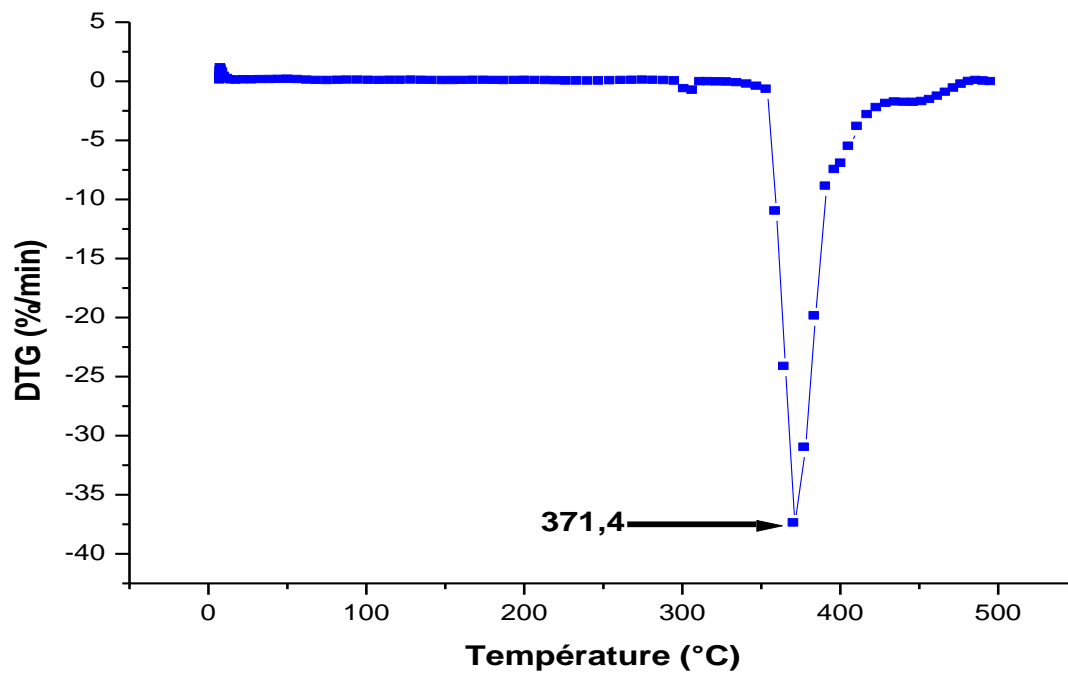


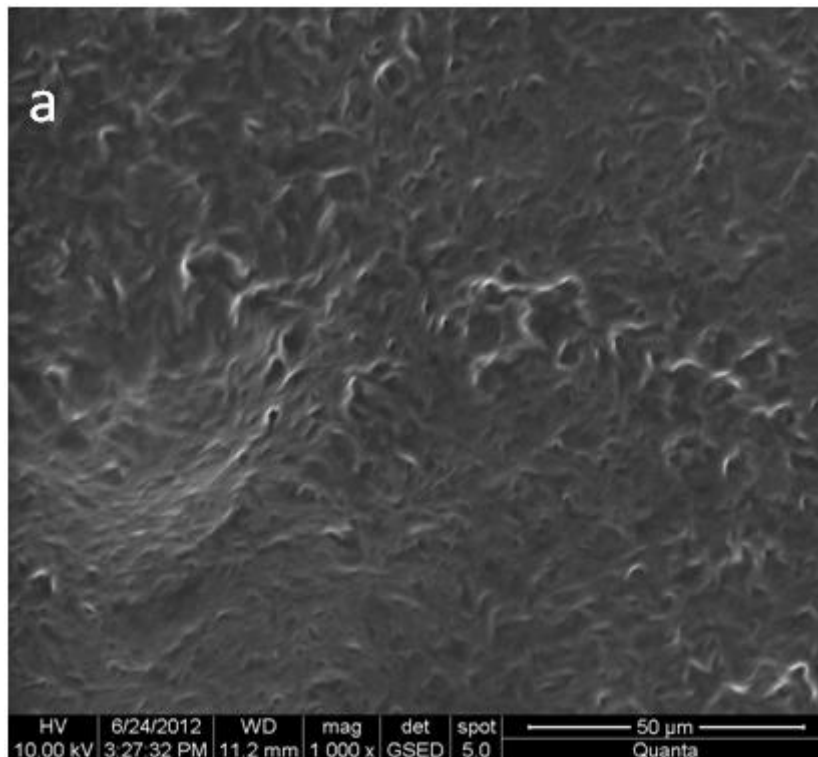
figure.21 : Vitesse de dégradation de la PCL2 en fonction de la température.

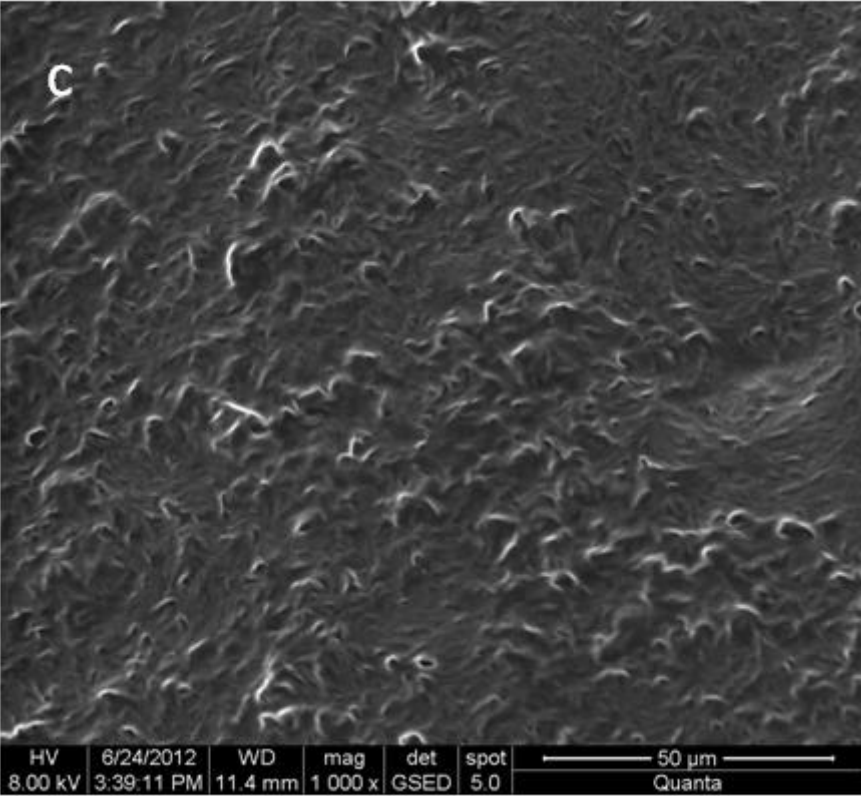
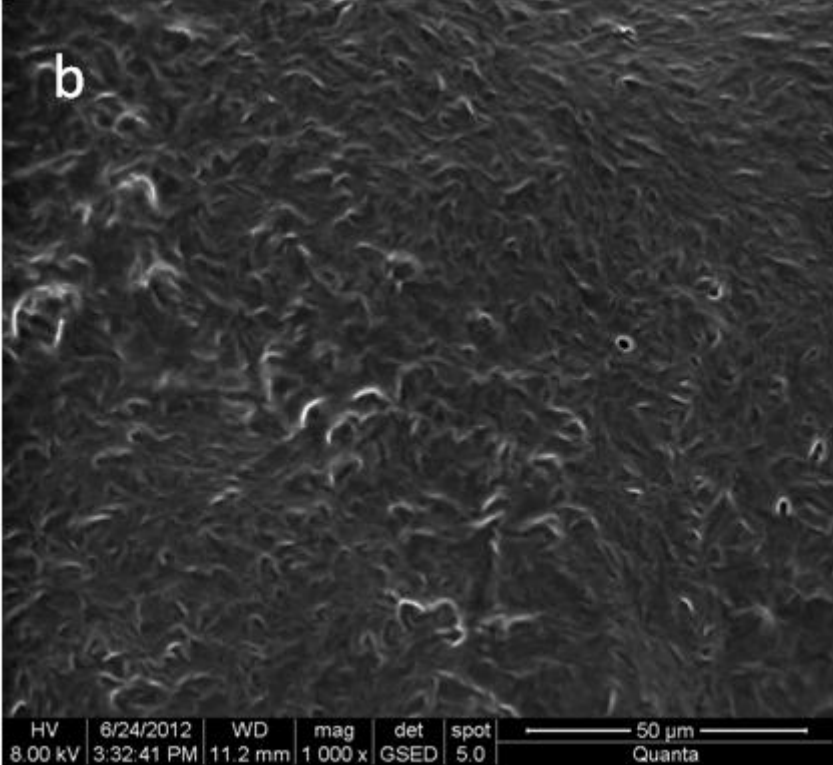
La *figure.20* présente la perte de masse de la **PCL2** en fonction de la température, et on constate que le polymère synthétisé se dégrade entre 350 et 450 °C, le début de décomposition thermique est au voisinage de 353,64 °C ce qui est en accord avec la littérature. La courbe de DTG en fonction de la température présentée en *figure.21*, traduit la vitesse à laquelle se décompose le **PCL2**, d'après la *figure.20*, la température de dégradation maximum se situe à 371,4 °C (voir *figure.21*).

Le résultat de cette analyse nous renseigne sur la stabilité du polymère obtenu, et il nous montre que le **PCL2** synthétisé présente une température de début de décomposition plus au moins faible avec ce qui est dit dans la littérature, ceci est dû éventuellement à son poids moléculaire viscosimétrique qui est faible (3808,25 g/mol), de plus, il est probable que le **PCL2** ne présente pas également une grande fraction de phase cristalline.

V.5.a. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Les figures suivantes (*figures.22.(a, b, c et d)*) montrent les images obtenues par le MEB pour le **PCL2** :





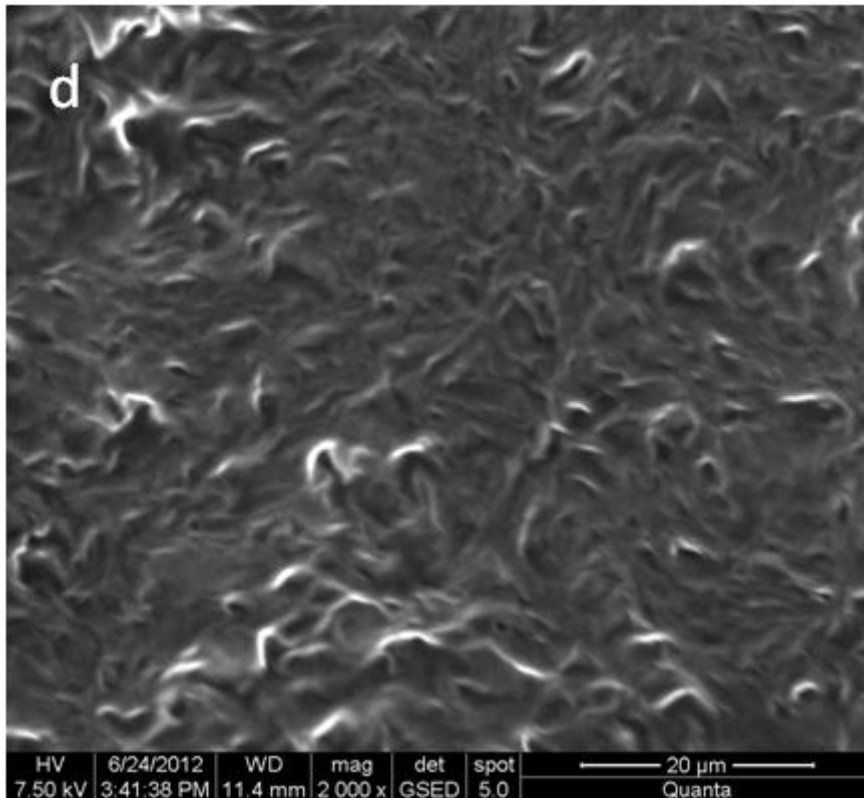


figure.22.(a.b.c et d) : Micrographie sous MEB de la PCL2 à différents agrandissements.

Avec les conditions de travail citées en haut, on a pu obtenir des images plus claires, même si on ne voit pas bien la morphologie exacte de l'échantillon, mais, on a une idée sur la répartition ou l'agglomérat qui occupe le polymère.

Donc, la **PCL2** présente des particules à différentes tailles, sous forme de nodule ou d'agglomérat sur tout l'ensemble de la surface. La micrographie de la **PCL2** à différents agrandissements montre une surface plutôt désordonnée distinctement séparée en deux zones : une zone sombre et une autre claire, cette dernière c'est la zone cristalline.

Un agrandissement de 2000X de la zone claire du **PCL2** présente une distribution des cristaux de forme et de taille différente. Tandis que l'agrandissement de 1000X montre une agglomération de ces cristaux.

La morphologie de l'échantillon de la polycaprolactone a été interprétée par la structure sphérolite qui caractérise les polymères semi-cristallins. Ces sphérolites sont constituées de lamelles cristallines orientées radialement et séparées par la phase amorphe.

V.5.b. Analyse élémentaire par l'EDX :

L'analyse EDX permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative d'un échantillon comme le montre le tableau *Tableau.6* et le digramme de la microanalyse *figure.23*:

Tableau.6: composition chimique (en masse) de la **PCL2** :

<i>Élément</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>C K</i>	84.31	87.74
<i>O K</i>	15.69	12.26

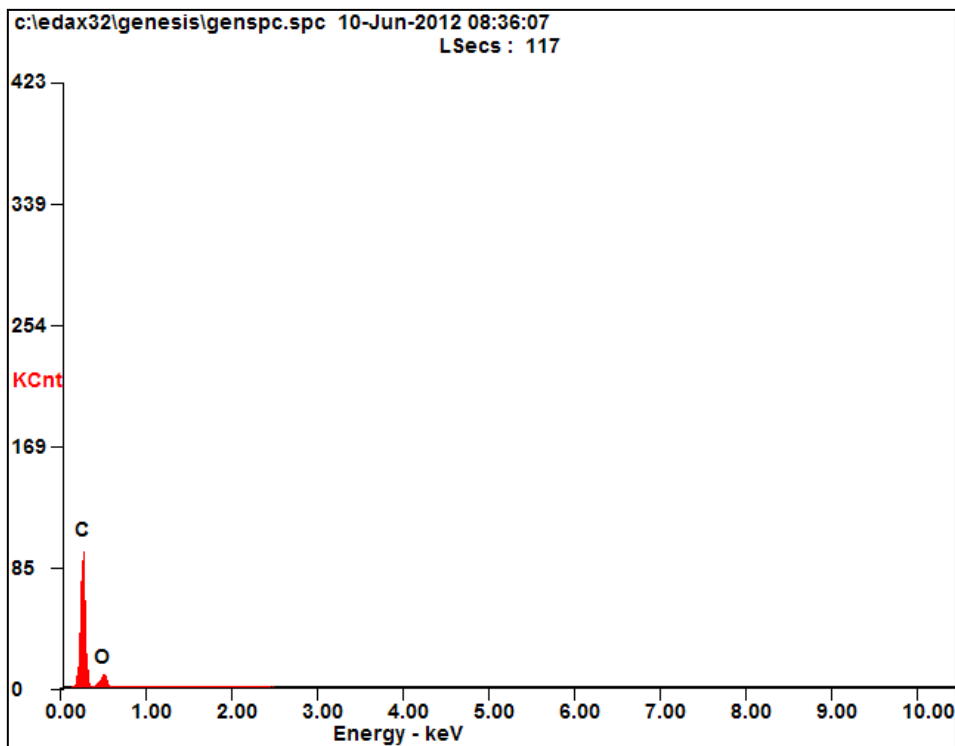
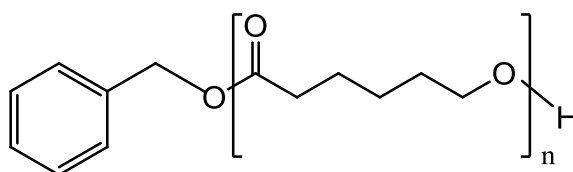


figure.23 : la microanalyse de la **PCL2**.

D'après la microanalyse, on remarque que le polymère analysé est constitué essentiellement de carbone (C) avec une masse en pourcentage de 84,31%, qui est l'élément prédominant dans la composition chimique de la PCL (polycaprolactone) et de 15,69% d'oxygène (O) (*Tableau.6*), par contre l'hydrogène n'est pas apparu sur la *figure.23* car son énergie est très faible, par conséquent, absence d'autres éléments. Ces résultats montrent bien que le polymère synthétisé est bien la polycaprolactone avec la formule suivante : $C_7H_7O[C_6H_{10}O_2]_nH$ (voir la réaction) ou bien :



Qui contient que des carbones (C), d'oxygènes (O) et des hydrogènes (H).

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était la synthèse et la caractérisation de la polycaprolactone. Cette dernière a été synthétisée par voie chimique (polymérisation en solution) et la méthode utilisée est la polymérisation par ouverture de cycle de la caprolactone (ROP) en utilisant des organocatalyseurs de type α -hydroxycarboxylique.

Le polymère obtenu a été caractérisé par différentes méthodes d'analyses, afin de confirmer sa structure, les résultats obtenus sont les suivants :

- ✓ la masse moléculaire viscosimétrique de la polycaprolactone synthétisé est déterminée par l'analyse viscosimétrique (**3808,25 g/mol**).
- ✓ Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X pour la polycaprolactone synthétisé révèlent d'une manière globale l'existence de deux phases (amorphe et cristalline). Ceci s'explique par la nature semi-solide du polycaprolactone synthétisé.
- ✓ L'analyse par spectroscopie FTIR a montré les principales bandes d'élongation et de déformation des groupements fonctionnels attendues par une polymérisation d'ouverture de cycle du monomère ϵ -CL. (Bande d'élongation du groupement C=O de l'ester aliphatique, ce qui confirme l'obtention d'une structure aliphatique du polymère synthétisé).
- ✓ Les analyses thermogravimétriques sont réalisées afin de voir les propriétés thermiques de la polycaprolactone synthétisé ; ce dernier se dégrade entre 350 et 450 °C, le début de décomposition thermique est au voisinage de 353,64 °C. Le résultat de cette analyse montre que la polycaprolactone synthétisé présente une température de début de décomposition plus au moins faible, ceci est du éventuellement à son poids moléculaire viscosimétrique qui est faible (**3808,25 g/mol**). De plus, il est probable que la polycaprolactone synthétisé ne présente pas également une grande fraction de phase cristalline.
- ✓ La morphologie de la polycaprolactone synthétisé a été interprétée par la structure sphérolite qui caractérise les polymères semi-cristallins. Ces sphérolites sont constituées de lamelles cristallines orientées radialement et séparées par la phase amorphe.
- ✓ D'après la microanalyse, on remarque que la polycaprolactone synthétisé est constitué essentiellement du carbone (C) avec une masse en pourcentage de 84,31 %, qui est

l'élément prédominant dans la composition chimique de la polycaprolactone et de 15,69 % d'oxygène (O).

- Ces résultats montrent bien que le polymère synthétisé est bien la polycaprolactone.

La méthode de polymérisation par ouverture de cycle de la caprolactone (ROP) en utilisant des organocatalyseurs ainsi que des alcools comme amorceur est l'une des méthodes les plus intéressantes ; par avantage, les organocatalyseurs sont largement disponibles à des prix compétitifs par des approches biotechnologiques, et sont biodégradables, non toxique, et ne nécessitent pas des conditions de réaction particulières pour leurs traitements efficace.

Référence bibliographique

- [1] : Gross R.A., Kalra B., *Science*, **2002**, 297, 803.
- [2] : Colin Bonduelle, *Hétérocycles oxygénés : Synthèse, réactivité, et application à la préparation de polymères biodégradables*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 01 Décembre **2008**.
- [3] : Vert M., *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 538.
- [4] : a) Carothers W.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 2548. b) Carothers W.H., Arvin G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 2560.
- [5] : Muller H.M, Seebach D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 477.
- [6] : A.C.Albertsson, *Degradable aliphatic polyesters*, *Advances in polymer science*, Vol 157, PP 04 - 06, **2002**.
- [7] : a) Tokiwa Y., Jarerat A., *Biotechnol. Lett.*, **2004**, 26, 771 b) Tokiwa Y., Calabia B.P., *BiotechnolLett.*, **2004**, 26, 1181. c) Tokiwa Y., Calabia B.P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2006**, 72, 244.
- [8] : *Ring -Opening polymerization*, Wikipédia. [http:// www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr / Ring -Opening polymerization](http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr/Ring-Opening-polymerization).
- [9] : YanhuiClen, B.S, *New initiators and catalysts for radical, living radical and ring opening polymerization*, Institute of technology, **2008**.
- [10] : Ph. Lecomte, R. Jérôme, In "*Encyclopedia of Polymers Science and Technology*", edited by Kroschwitz J., Wiley, **2004**.
- [11] : Ph. Lecomte, R. Jérôme, In "*Biodegradable polymers for polymer industrial applications*" Edited by R. Smith, Woodheadpublihing ltd, **2005**, 77 - 166.
- [12] : Carothers, W. H.; van Natta, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 314 - 326.
- [13] : van Natta, F. J.; Hill, J. W.; Carothers, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 455 - 457.
- [14] : Fontanille, M.; Gnanou, Y. In *Chimie et physico-chimie des polymères*; Dunod, Ed.: Paris, **2002**; pp 228 - 238.
- [15] : Dong Hang Tie, *Synthesis and ring opening polymerization of macrocyclic monomers for production of engineering thermoplastics*, these de doctorat, **1997**.
- [16] : Brunelle, D.J.ed, *Ring- opening polymerization: mechanisms, catalysis, structure, utility*, **1993**.
- [17] : Vincent Bergeot, *polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone dans le dioxyde de carbone supercritique*, thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **2002**.

- [18] : Fontanille, M ;Gnanou, Y, *In chimie et physico-chimie des polymères*, Edition: Paris, 228 - 238, **2002**.
- [19] : Albertsson, A.-C.; Varma, I. K. *Advances in Polymer Science* **2002**, 157, 1 - 40.
- [20] :Stridsberg, K. M.; Ryner, M.; Albertsson, A.-C. *Advances in Polymer Science* **2002**, 157, 41 - 65.
- [21] : Trimaille, T.; Möller, M.; Gurny, R. *J. Polym. Sci. A* **2004**, 42, 4379 - 4391.
- [22] : Trollsås, M.; Lee, V. Y.; Mercerreyes, D.; Löwenhielm, P.; Möller, M.; Miller, R. D.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2000**, 33, 4619 - 4627.
- [23] : Detrembleur, C.; Mazza, M.; Lou, X.; Halleux, O.; Lecomte, P.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2000**, 33, 7751 - 7760.
- [24] : Riva, R.; Lenoir, S.; Jérôme, R.; Lecomte, P. *Polymer* **2005**, 46, 8511 - 8518.
- [25] : F. detrez, R.Seguella, G.Coulon, *Etude des mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin : le poly (ϵ -caprolactone)*, 18^{ème} congrès Français de mécanique, 27 - 31, **2007**.
- [26] : M^{elle} Guirous.H, *synthèse et caractérisation de la polycaprolactone*, Mémoire de Magister, **2011**. Université M'Hamed Bougara Boumerdes.
- [27] : Michel Fontanille, Yves Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, **2005**.
- [28] : RebecaDolbey, Rapra technology limited: Rapra review reports: *Overviews covering the science and technology of rubbers and plastics*, Vol 8, 0889 - 3144, **1995**.
- [29] : Sylvain Caillol, *Synthèse et caractérisation de nouveaux copolymères potentiellement auto associatifs*, thèse de doctorat, Octobre **2002**.
- [30] : Ph. Lecomte, R. Jérôme, in "*Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd Edition*", John Wiley and Sons, Inc., **2004**,. 11, 547 - 565.
- [31] : NaruhtuLwasa, MichiyaFujuki, Kotohiro Nomura, *Ring opening polymerization of various cyclic esters by Al complex catalysts containing a series of phenoxy-imine : Effet of the imino substituents for the catalytic activity*, **2008**.
- [32] : J. Baran, A. Duda, A. Kowalski, R. Szymanski, and S. Penczek, *Macromol. Symp.*, **1997**, 123, 93.
- [33] : AcharaKlewkla, wallikaSuksomran, AnodarCharuchinda, Robert Molly, WimolNaksata and WinitaPunydom, *Kinetic studies of the ring opening bulk polymerization of ϵ -caprolactone using novel Tin (II) alcoxide initiator*, Journal of solid mechanics and materials engineering, Vol 1, N°4, **2007**.
- [34] : Chabot, F.; Vert, M.; Chappelle, S.; Granger, P. *Polymer*, **1983**, 24, 53 - 59.
- [35] : Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Damrau, D. O. *Macromol. Symp.* **2000**, 159, 247 - 257.

- [36] : Javaid Hasan Khan, *Synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone) on functionalized silica substrates*, these de doctorat, university of Montpellier II, France, **2008**.
- [37] : H.N. Rabetafika, M. Paquot – FUSAGx, L. Janssens, A. Castiaux – FUNDP, H.N. Rabetafika, Ph. Dubois - UMH, *Développement Durable et Ressources Renouvelables*, Projet CP/45, Janvier **2006**.
- [38] : Benn Charles Wilson, *Silica-Supported organic catalysts for the synthesis of biodegradable polymers*, These, Georgia Institute of Technology, **2004**.
- [39] : Nahrain Emanuel Kamber, *N-heterocycl carbenes for the organocatalytic preparation of polyesters*, these de doctorat, August **2007**.
- [40] : Chao Zhang, Liqiong Liao and Shaoqin (Sarah) Gong, *Recent developments in microwave-assisted polymerization with a focus on ring-opening polymerization*, Green Chem., Vol N° 9, 303 – 314, **2007**.
- [41] : D. Barbier-baudry-L.Brachais.A. Cretu, R.Gattin.A.Loupy.D.Stuerga, *Synthesis of polycaprolactone by microware irradiation an interesting route to synthesize this polymer via green chemistry*, Environ ChemLett 1: 19 - 23, **2003**.
- [42] : Ying Song, Li Jian Liu, Ren Xi Zhuo, *Microware-assisted polymerization of ϵ -caprolactone with maleic acid as initiator and drug release behavior of ibuprofen-poly(ϵ -caprolactone) system*, Vol 14, N°1, 32 - 34, **2003**.
- [43] : Kobayashi, S. *J. Polym. Sci. A* **1999**, 37, 3041 - 3056.
- [44] : Kobayashi, S.; Uyama, H. In *Biopolyesters*; Babel, W.; Steinbuchel, A., Eds.; Springer-Verlag: Heidelberg, **2001**; pp 241 - 262.
- [45] : Shuichi Mat Sumura, *Enzymatic synthesis of polyesters via ring -opening polymerization*, AdvPolymSci 194: 95–132, **2006**.
- [46] : CoulinbalyMariame, Mama El Rhazi, *les polymères conducteurs, les technologies de laboratoire*, N° 12, Novembre -Décembre **2008**.
- [47] : S. Ponsart, J. Coudane, M. Vert, *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 275 - 281.
- [48] : M.-H. Huang, J. Coudane, S. Li, M. Vert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2005**, 43, 4196 - 4205.
- [49] : X. Lou, Ch. Detrembleur, R. Jérôme, *Macromol. Rapid Comm.*, **2003**, 24, 161 - 172.
- [50] : C. Detrembler, M. Mazza, O. Halleux, Ph. Lecomte, D. Mecerreyes, J. L. Hedrick, R. Jérôme, *Macromolécules*, **2000**, 33, 14 - 18.
- [51] : M. Trollas, M. A. Kelly, H. Claesson, R. Siemens, J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4917 - 4924.

- [52] : F. Stassin, O. Halleux, Ph. Dubois, Ch. Detrembleur, Ph. Lecomte, R. Jérôme, *Macromol. Symp.*, **2000**, *153*, 27 - 39.
- [53] : Ph. Lecomte, V. D'aloia, M. Mazza, O. Halleux, S. Gautier, Ch. Detrembleur, R. Jérôme, *Polymer Preprints*, **2000**, *41* (2), 1534.
- [54] : D. Mecerreyes, J. Humes, R. D. Miller, J. L. Hedrick, Ch. Detrembleur, Ph. Lecomte, R. Jérôme, J. Roman, *J. Macromol. Rapid Commun*, **2000**, *21*, 779 - 784.
- [55] : H. Wautier, J. P. Latere, Ph. Lecomte, R. Jérôme, Ph. Dubois, Ph. *Brevet Européen* EP1 061 079 A1.
- [56] : D. Tian, Ph. Dubois, Ch. Grandfils, R. Jérôme, *Macromolécules*, **1997**, *30*, 406.
- [57] : S. Gauthier, V. d'Aloia, O. Halleux, Ph. Lecomte, R. Jérôme, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **2003**, *14*, 63 - 85.
- [58] : M. Trollsas, V. Y. Lee, D. Mecerreyes, P. Löwenhielm, M. Möller, R. D. Miller, J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4619 - 4627.
- [59] : S. Lenoir, R. Riva, X. Lou, Ch. Detrembleur, R. Jérôme, Ph. Lecomte, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 4055 - 4061.
- [60] : Comprehensive review: N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813 – 5840.
- [61] : Dr. P. Dominguez de Maria, *Minimal Hydrolases: Organocatalytic Ring-Opening Polymerizations Catalyzed by Naturally Occurring Carboxylic Acids*, www.chemcatchem.org, **2010**, *2*, 487 – 492.
- [62] : R. S. Lee, H. R. Li, J. M. Yang, F. Y. Tsai, *Polymer*, **2005**, *46*, 10178 – 10726.
- [63] : a) J. Liu, L. Liu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2674 – 2676; b) B. A. Rozenberg, *Pure Appl. Chem.* 1981, *53*, 1715 – 1727.
- [64] : Nina Quelenis, *Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation, Fiche technique emballage*, Fiche N° 45, Avril **2008**.
- [65] : Keizo Makuuchi, Fumio Yashii, Shin Haxegawa, Hiroshi Mitonmo, *Process for producing crosslinked polycaprolactone*, Vol 19, N° 5, 977 - 203, **1999**.
- [66] : Jordi Reguant, Marguerite Rinaudo, *Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale*, Etude co-financée par Agrice (Ademe), 1/09/**1998** - 31/05/**1999**.
- [67] : L. Averous, *Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch*, *Journal of macromolecular science*, Vol. C44, N°3, 231 - 274, **2004**.
- [68] : For a recent example, see: H. Zhao, G. A. Baker, Z. Song, O. Olubajo, T. Crittle, D. Peters, *Green Chemistry*. **2008**, *10*, 696 – 705. *The tailored ionic liquids used therein both led to efficient cellulose dissolution while retaining enzyme activities.*

- [69] : Y.Ohtake, M.Furakawa, « International polymer science and technology » contry of publication **1995**. Document technique « pectine » sarafi bio-industrie.
- [70] : J.Verdu, « technique de l'ingénieur », A3272.Paris **1991**.
- [71] : M.Sebaa, thèse de doctorat, université de bordeaux.**1992**.
- [72] : J.Prud'homme, R.F.Prud'homme, *synthèse et caractérisation des macromolécules, manuel de travaux pratiques*; Université de Montréal **1981**.
- [73] : N.Djama, thèse de magistère présenté à l'université de Bejaia**1996**.
- [74] : Delbourg, « technique de l'ingénieur », P3170.Paris **1991**.
- [75] : M.E Brown, *Introduction to thermal analysis techniques and application*. Edition: Chapman and Hall, New York **1988**.
- [76] : C.Eyraut, E.Robens, M.Escoubes, « technique de l'ingénieur » P.1260 **1987**.
- [77] : T.R.Crompton, *Analysis of polymers*. Edition: pergamon press-oxford **1989**.
- [78] : Laurent, *CIRIMAT_Analyse_Thermique_Ch_Laurent_141210.pdf*, **2010**, page 13.

Annexe

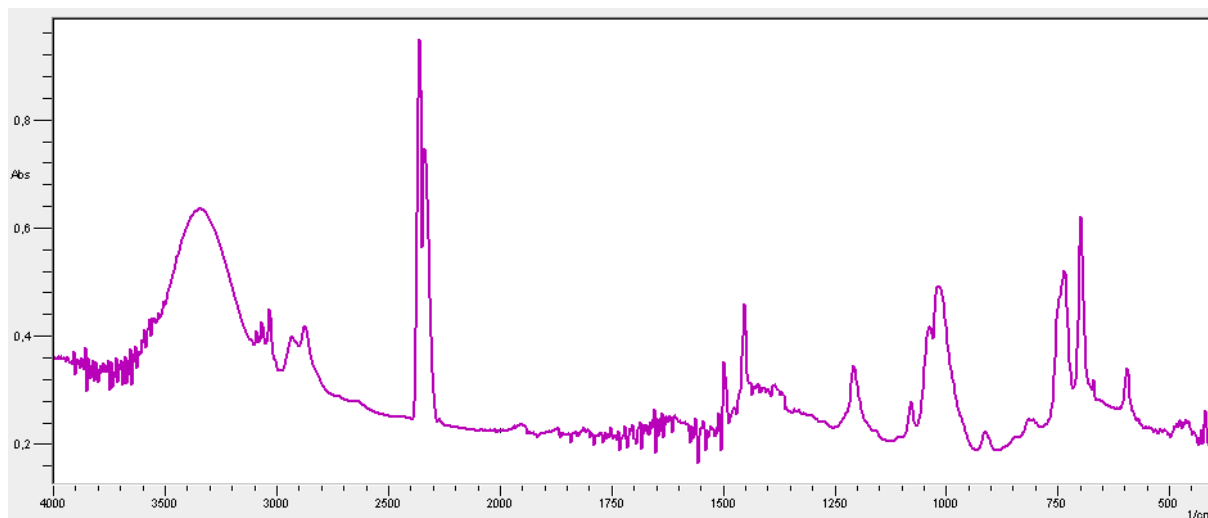


figure.24 : Spectre FTIR de l'Alcool benzylique.

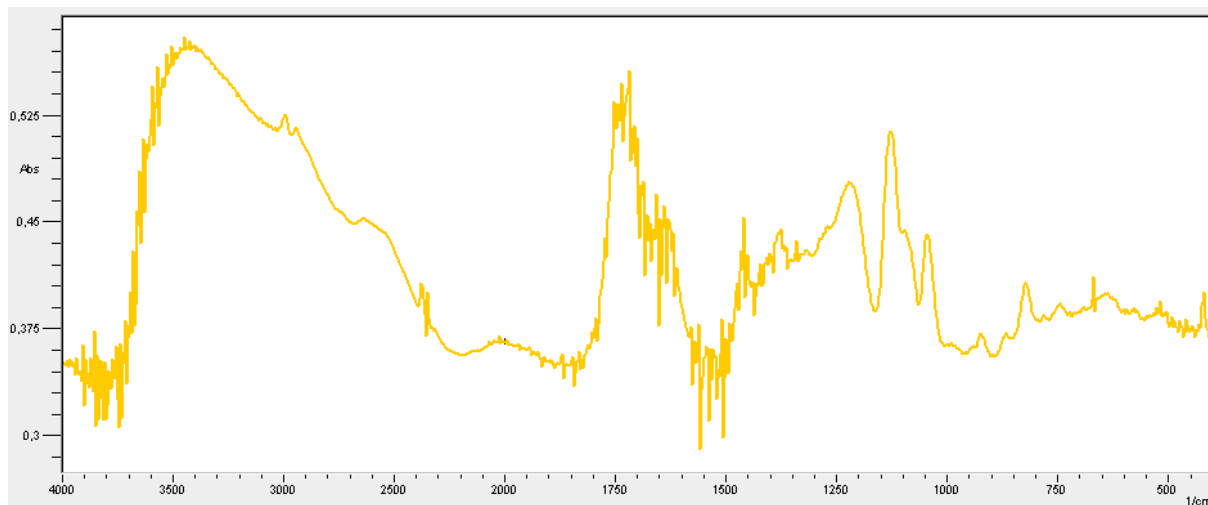
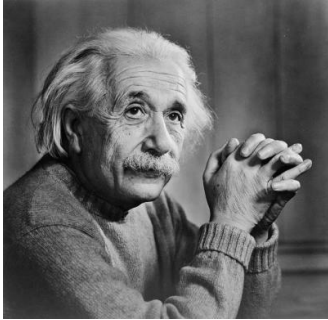


figure.25 : Spectre FTIR de l'Acide lactide.



**Ne soit pas déçu lorsque les gens
refusent de t'aider**

**Souviens-toi des paroles
d'Einstein :**

**"Je suis reconnaissant envers
tous ceux qui m'ont dit NON car,
grâce à eux,
je l'ai fait MOI-MEME"**

