
RÉACTIVITÉ DE MONOMÈRES VINyliQUES ET ALLYLIQUES
DÉRIVÉS DE GLUCIDES
EN COPOLYMERISATION RADICALAIRE
DE TYPE DONNEUR/ACCEPTEUR

Loïc Pichavant, Céline Guillermain, Xavier Coqueret

Institut de Chimie Moléculaire de Reims UMR CNRS 6229

Sommaire

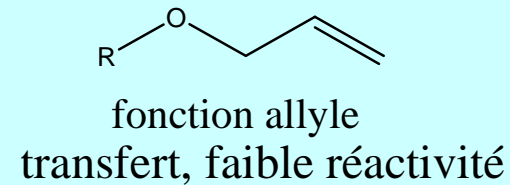
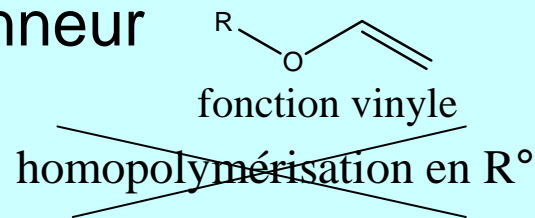
- Introduction
- Copolymérisation de systèmes donneur/accepteur sous rayonnement UV
- Réactivité des vinyles et des allyles en copolymérisation en solution
- Cinétique de copolymérisation en masse
- Conclusion/perspectives

Introduction

- Projet : valorisation des agro-ressources régionales (hémicelluloses)
 - Utilisation de la biomasse comme matière première
 - Synthèse de monomères à partir de monosaccharides (xylose, arabinose), greffage de fonctions réactives insaturées (vinyle, allyle)
 - Étude de la réactivité de tels monomères en copolymérisation radicalaire

Copolymérisation de systèmes D/A

- Vinyle, allyle, faible nombre de C ajouté
- Fonctions réactives vinyles et allyles : caractère donneur



- Fumarate et maléate de diéthyle : molécules à caractère accepteur

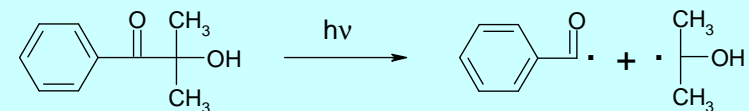
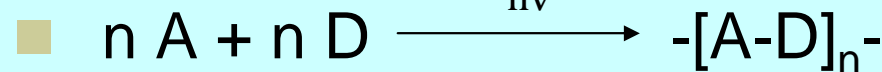
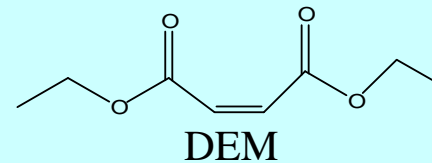
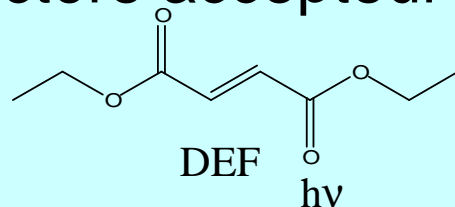
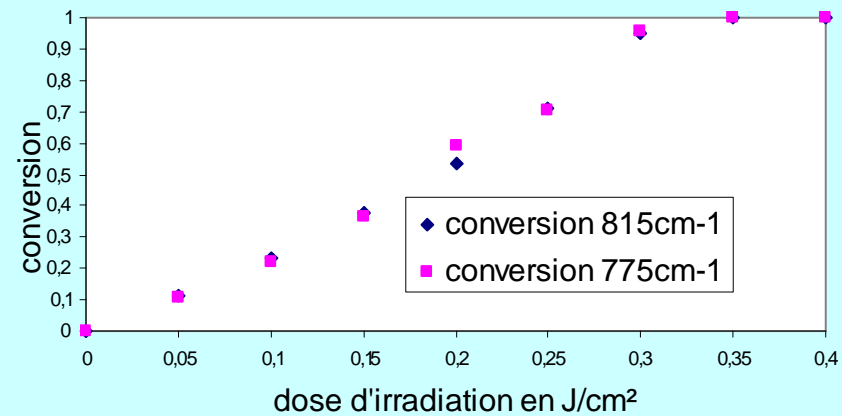
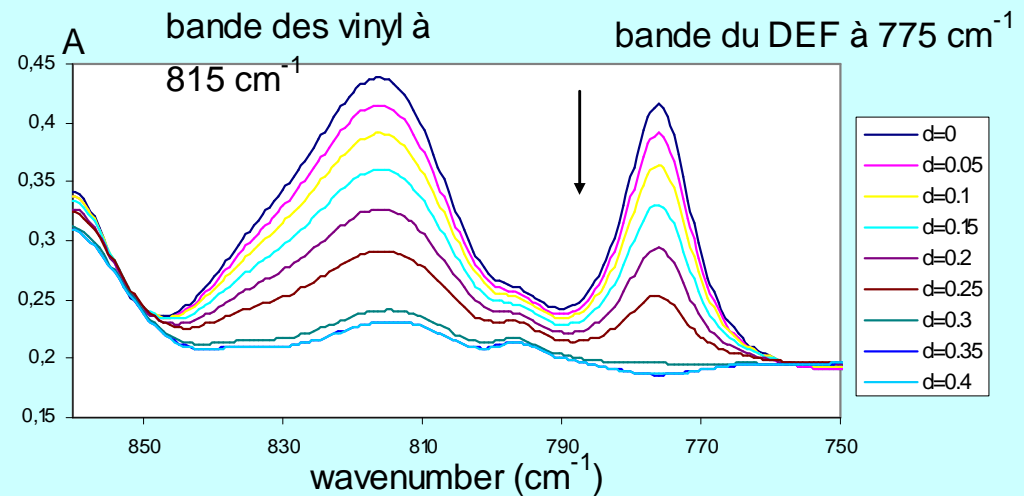
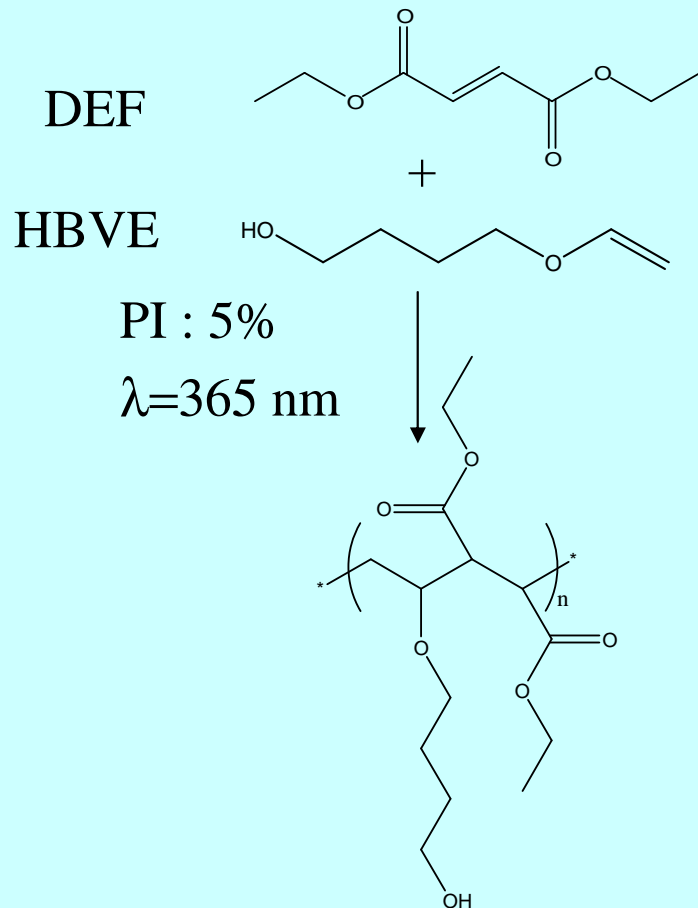


Photo-amorceur : 2-hydroxy-2-methylpropiophenone⁴

Copolymérisation de systèmes D/A

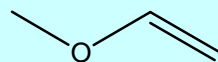


Objectif : comparer la réactivité des systèmes allyliques avec celle des systèmes vinyliques

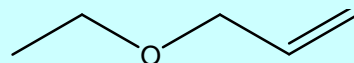
Étude de la réactivité en solution

- Étude de systèmes modèles :

- Éthyl vinyl éther-DEF/DEM



- Éthyl allyl éther-DEF/DEM

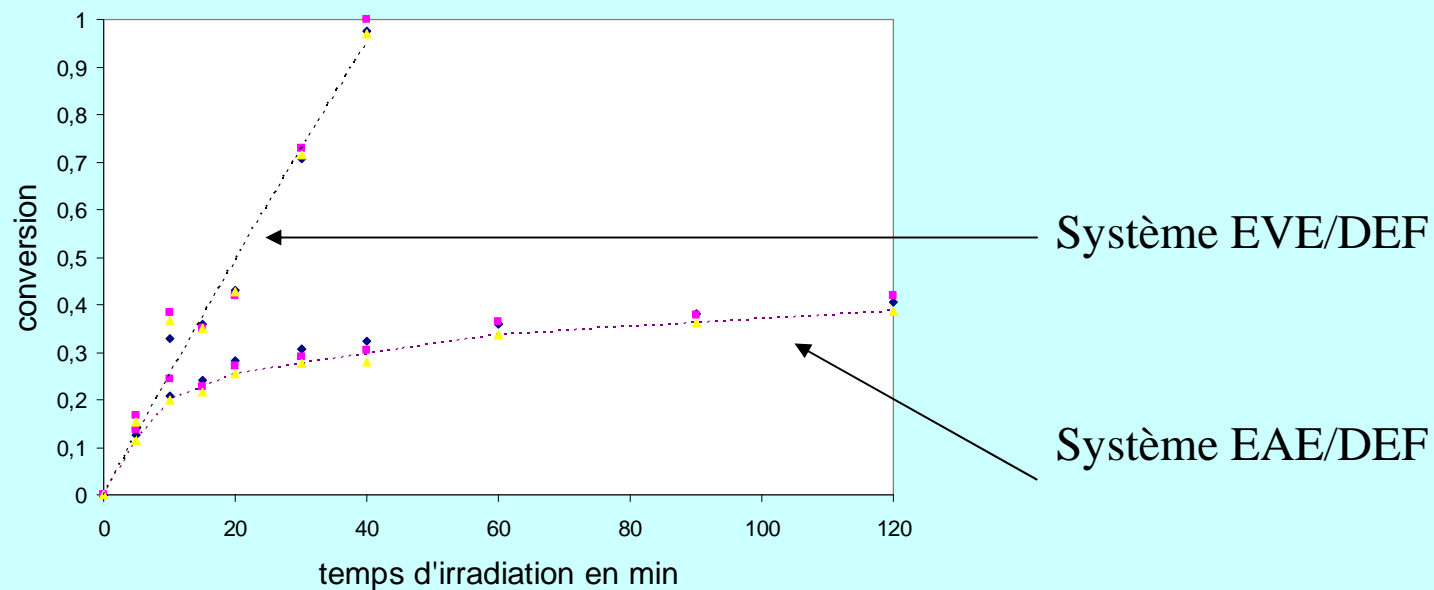


- Étude de la réactivité en solution (AcOEt)

- Calcul de la conversion (spectrométrie RMN ; gravimétrie)

- Mesure des masses molaires (CES)

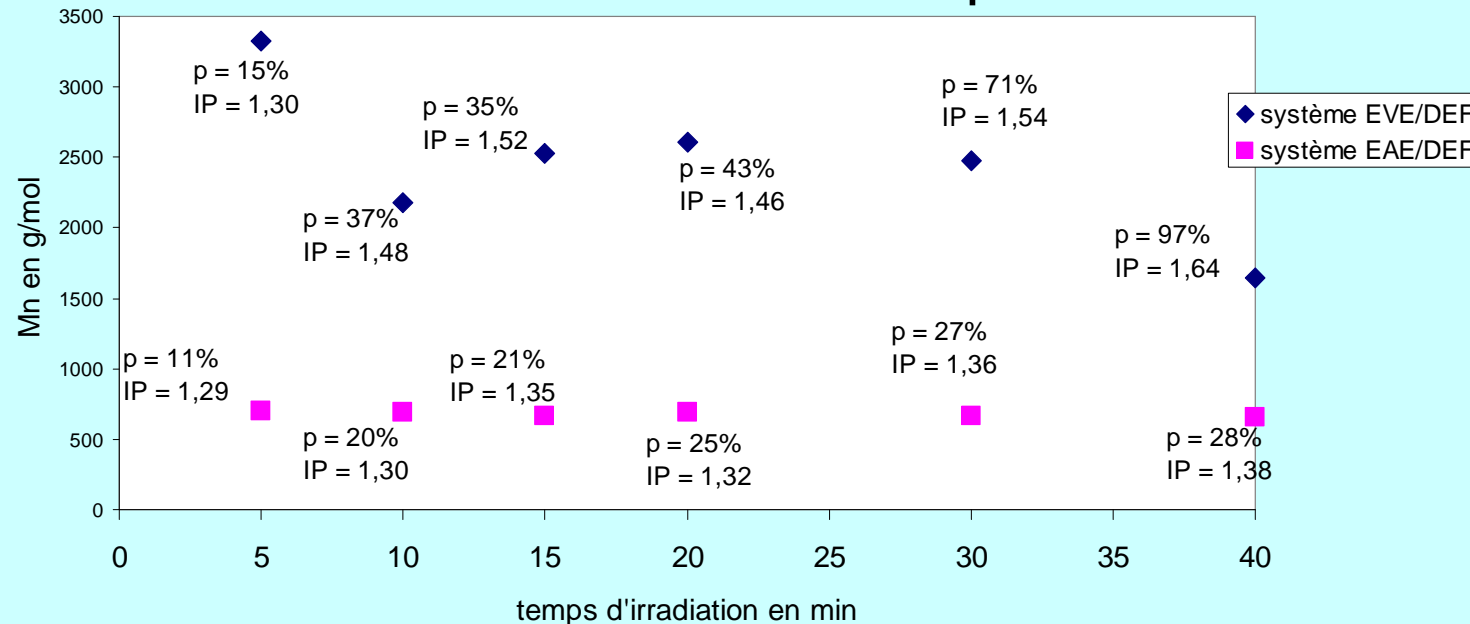
Étude de la réactivité en solution



Conversion en fonction du temps d'irradiation pour les systèmes EVE/DEF et EAE/DEF
90% d'AcOEt
0,25% de photo-amorceur
Irradiation en réacteur photochimique à 350 nm

Étude de la réactivité en solution

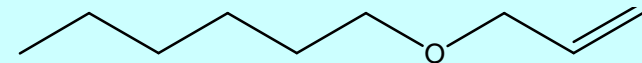
Mesure des masses obtenues par CES



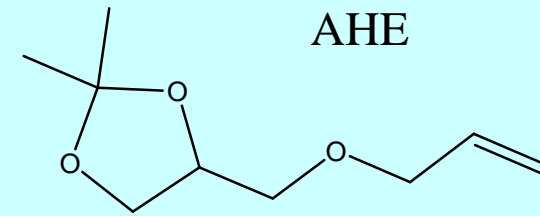
- masses plus faibles pour les dérivés allyliques → d'avantage de transfert
- \bar{M}_n tend à diminuer avec le temps d'irradiation

Suivi cinétique par infrarouge

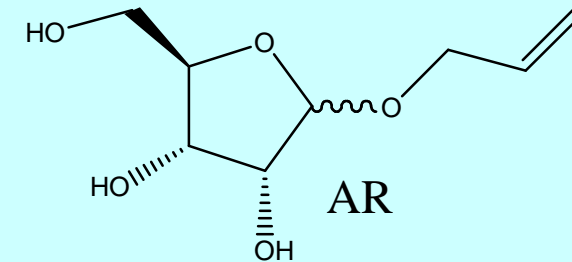
- Suivi de la disparition des fonctions réactives de l'allyle et du DEF/DEM en fonction de la dose d'irradiation
- Étude de systèmes allyliques simples : hexyl allyl ether (AHE)/DEF
- Etude d'une molécule plus complexe dont la structure se rapproche plus de celle des monosaccharides : l'allyl isopropylidène glycérol (AIG)
- Étude de dérivés allylés de sucre : l'allyl ribofuranoside (AR) et l'allyl isopropylidène ribofuranoside (AIR)



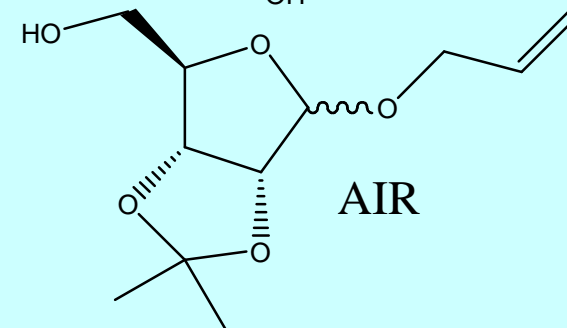
AHE



AIG

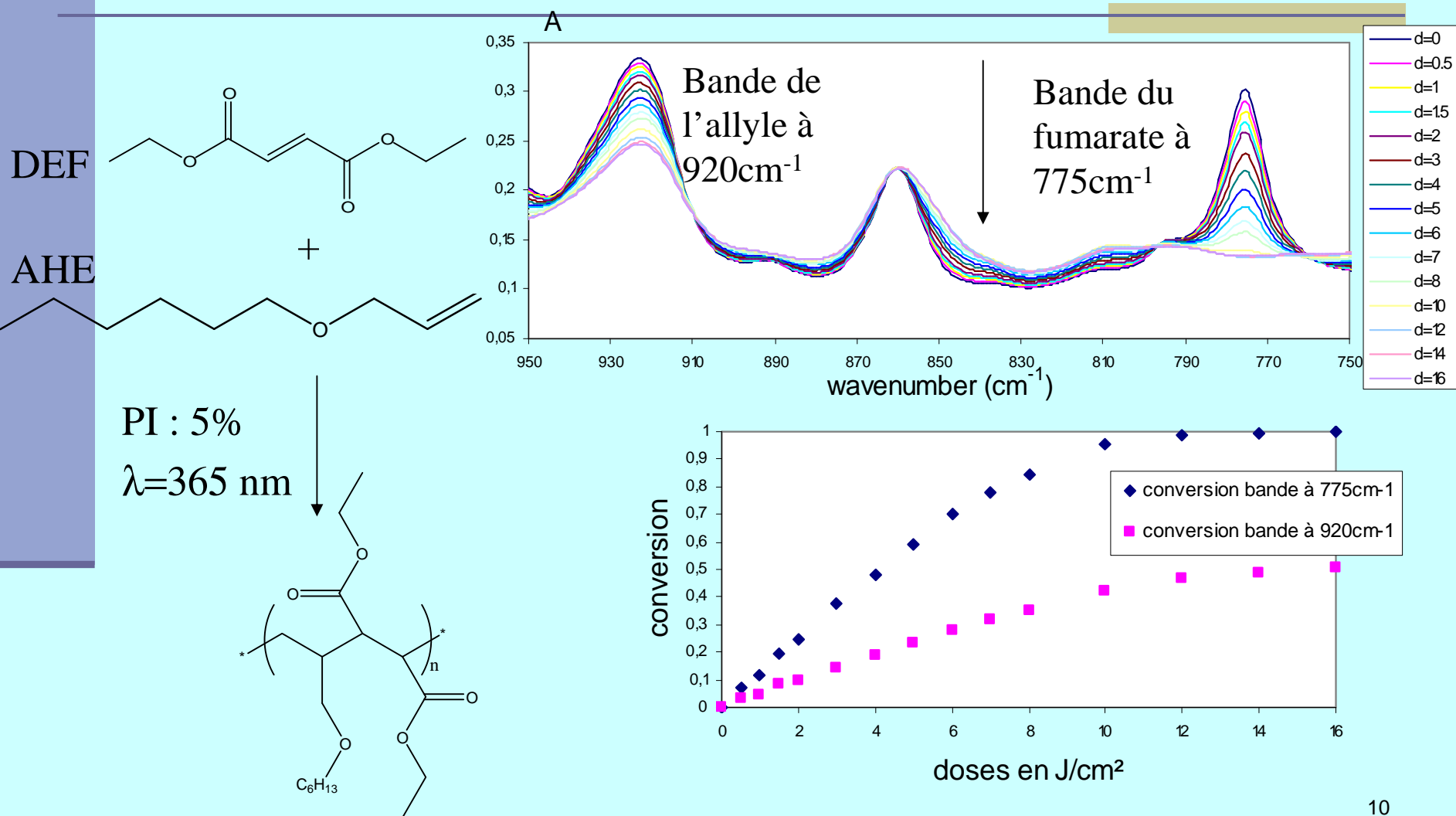


AR



AIR

Suivi cinétique par infrarouge



Suivi cinétique par infrarouge

- Variation des paramètres :
 - Nature de l'allyle : AHE, AIG, AR, AIG
 - Nature du comonomère accepteur : DEF, DEM
 - Teneur de photo-amorceur : 5%, 2%
 - Stœchiométrie accepteur vs donneur
- Grandeurs caractéristiques :
 - Pentes à l'origine pour les deux comonomères : $(R_p)_0^A$ et $(R_p)_0^D$ en s^{-1}
 - Plateaux finaux π_∞^A et π_∞^D

Suivi cinétique par infrarouge

Monomère accepteur (A)	Monomère donneur (D)	$(R_p)_0^A$ en s^{-1} ($\times 10^{-4}$)	$(R_p)_0^D$ en s^{-1} ($\times 10^{-4}$)	Π_∞^A en %	Π_∞^D en %
DEF 50%	AHE 50%	11	4	100	49
DEF 50%	AIG 50%	20	2	100	40
DEF 50%	AR 50%	35	16	100	100
DEF 50%	AIR 50%	20	24	79	84
DEF 50%	HBVE 50%	220	220	100	100

- mélange en masse 5% PI
- $P_{\text{lampe}} = 8 \text{ mW/cm}^2$
- $\lambda = 365 \text{ nm}$

Conclusion

- Étude de modèles simples
 - Réactivité des dérivés allylés de monosaccharides (AR, AIR) comparable à celle des modèles simples
- Comparaison allyle/vinyle
 - Vinyles beaucoup plus réactifs que les allyles : homopolymérisation du complexe à transfert de charge pour les vinyles (copolymérisation parfaitement alternée) peu favorable avec les systèmes allyliques
 - Copolymérisation non alternée
 - Modification de la stœchiométrie → conversion totale pour les deux comonomères

Perspectives

- Étude des masses molaires obtenues par polymérisation en masse pour les modèles simples et pour les dérivés de glucides (mesures CES)
- Synthèse de dérivés de glucides polyfonctionnels
 - Soit polyallylés
 - Soit un dérivé possédant à la fois un groupement donneur et un groupement accepteur
 - Étude des réseaux

Remerciements

- Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR)

- CNRS



- Région champagne Ardenne

