

**Sujet : Bioélastomères réparables.**

**Objectifs du projet :**

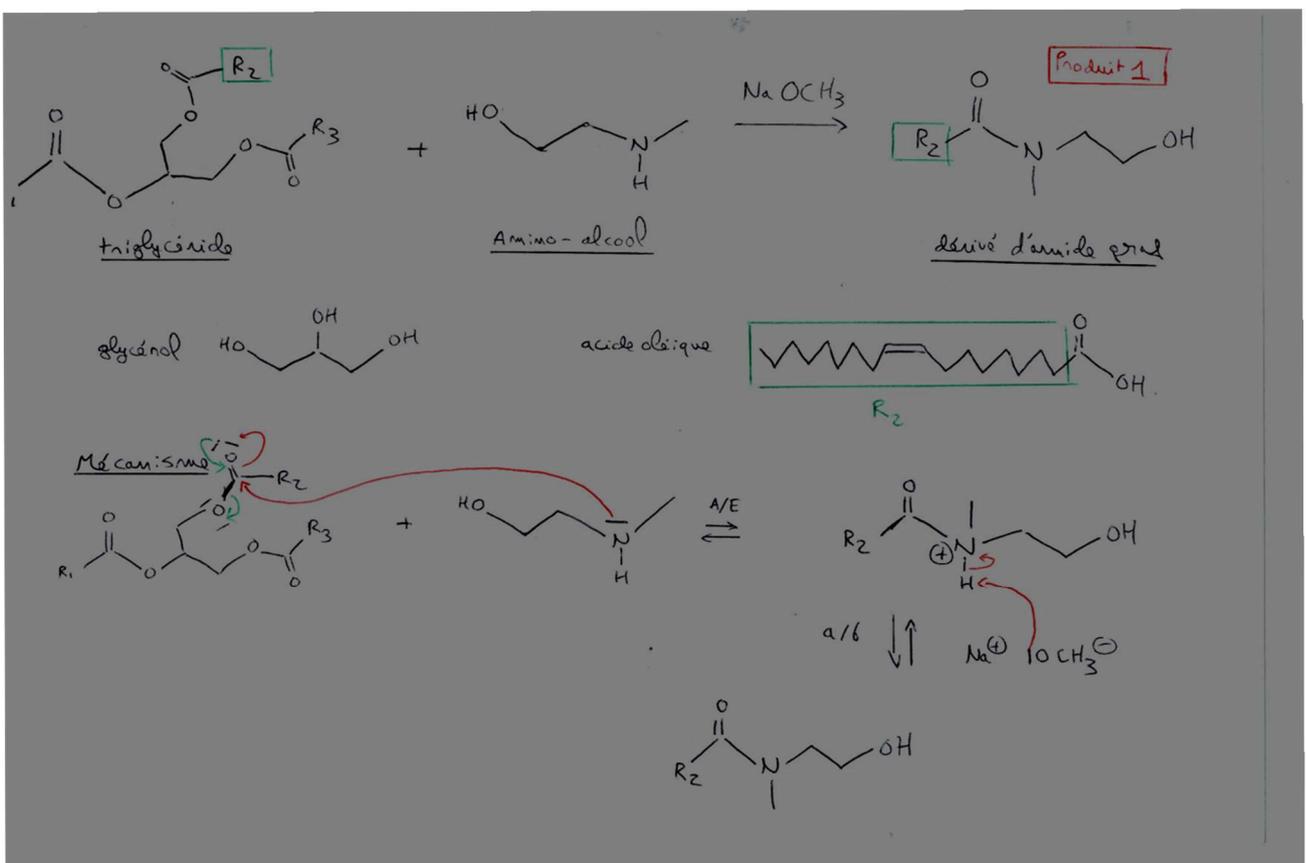
- Synthèse d'un monomère méthacrylate à partir d'huile d'olive puis polymérisation
- Fonctionnalisation et réticulation du polymère
- Comparaison des propriétés avant/après réticulation
- Comparaison des propriétés en fonction de la quantité de réticulant

Pour toutes les réactions chimiques il est utile de contrôler la pureté des produits avec des spectres IR et RMN.

**Réaction 1 : De l'huile d'olive à un dérivé d'amide gras :**

Dans un ballon séché à l'étuve de 250 mL, on prélève 100g d'huile d'olive (0.344 mol de groupe ester dans les triglycérides), 33g de N-méthyléthanolamine, auxquels on ajoute 1,5 mL de méthanol et 430mg de méthoxide de sodium qui joue le rôle de base. On chauffe le mélange à 60°C, avec un montage à reflux pendant quatre heures. La réaction est réalisée sous atmosphère inerte obtenue avec de l'argon. Le produit est purifié par ajout de 100 mL de dichlorométhane puis par deux lavages successifs avec 100 mL de saumure. Après décantation, la phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium anhydre, puis filtrée, puis passée à l'évaporateur rotatif. Nous obtenons 114.6g de produit sous forme de liquide jaunâtre, soit un rendement de 98%.

On a utilisé de l'huile d'olive du commerce à 71 % en acide oléique. Pour contrôler l'avancement de la réaction on peut voir que la bande IR caractéristique du groupe ester à 1740  $\text{cm}^{-1}$  s'estompe au profit d'une bande vers 1620  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au groupe amide. Le glycérol est un sous-produit de la réaction.

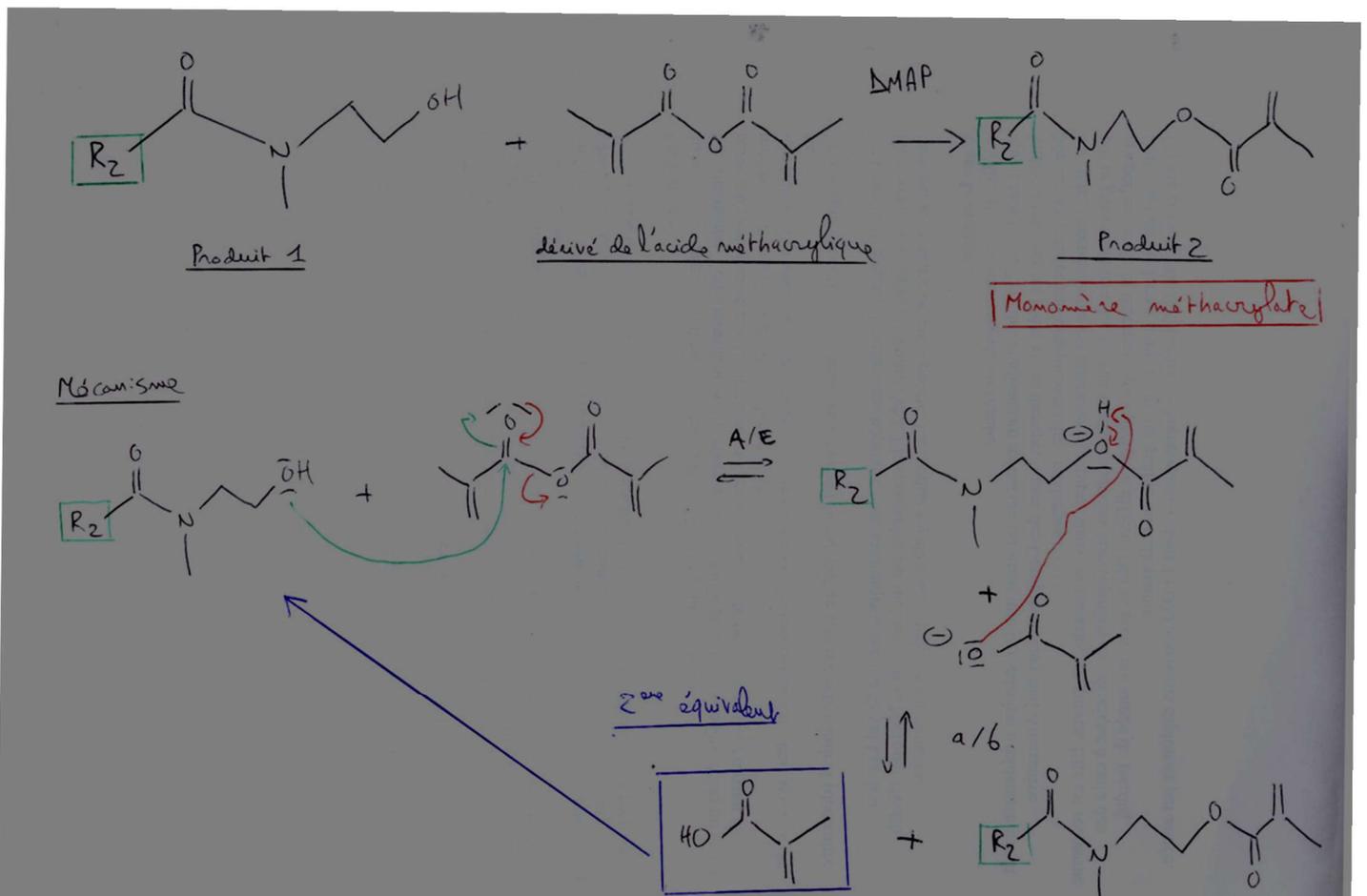


Matériel :

- Ballon de 250 mL
- Etuve
- Huile d'olive
- N-méthyléthanolamine (Achat : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/471445?lang=fr&region=FR>)
- Méthanol
- Méthoxyde de sodium
- Chauffe-ballon
- Support élévateur
- Bombonne d'argon
- Dichlorométhane
- Saumure
- Ampoule à décanter de 250 ou 500 mL
- Eprouvette graduée de 100 mL
- Sulfate de magnésium anhydre
- Evaporateur rotatif
- Balance
- Barreau aimanté

**Réaction 2 : Synthèse du monomère à partir du dérivé d'amide gras :**

Dans un ballon de 500 mL séché à l'étuve, on prélève 102g du produit de la réaction précédente, 49g d'anhydride de méthacrylate (en large excès et agit via deux équivalents), auxquels on ajoute 0,366g de DMAP catalysant la réaction. Le tout est maintenu sous agitation une nuit à 60°C avant d'être purifié le lendemain par la même méthode que précédemment. 100 ml de dichlorométhane et 200 mL deux fois de saumure pour le lavage. On obtient 95,2g de monomère dont 5g sont gardés pour sa caractérisation par IR et RMN, ce qui donne un rendement de 76%. On obtient un liquide jaunâtre qui peut spontanément se polymériser et former un solide caoutchouteux si on le laisse de côté trop longtemps...

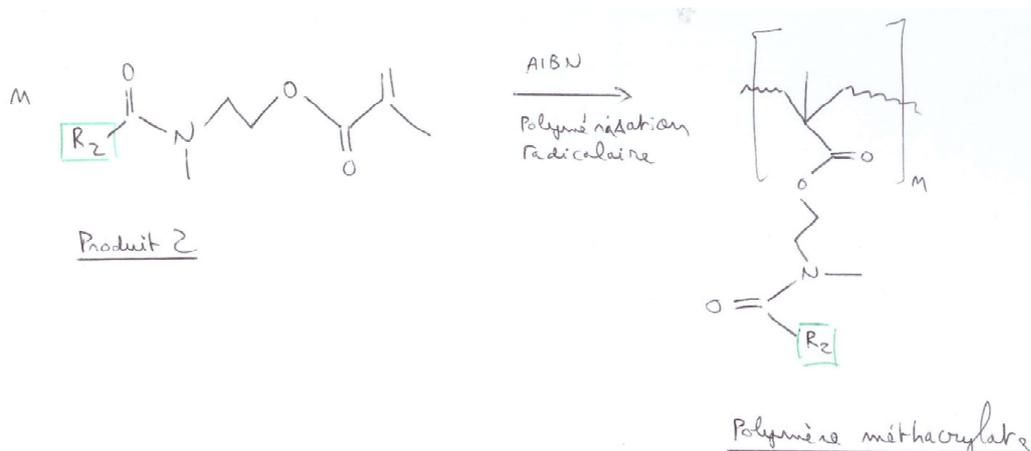


### Matériel :

- Ballon de 500 mL
- Anhydride de méthacrylate (Achat : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/276685?lang=fr&region=FR>)
- Produit de la réaction précédente
- DMAP (Achat : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/107700?lang=fr&region=FR>)
- Chauffe-ballon
- Support élévateur
- Dichlorométhane
- Saumure
- Epruvette Graduée
- Ampoule à décanter de 250 ou 500 mL
- Evaporateur rotatif
- Balance
- Barreau aimanté

### Polymérisation :

Dans un ballon de 500 mL, on prélève 67,7g du monomère 2 que l'on solubilise dans 67,3 mL de toluène. On fait buller le mélange avec du diazote pour éviter les réactions parasites entre l'oxygène et notre amorceur radicalaire, puis l'on ajoute 0,27g de ce dernier, l'AIBN, en prenant garde à ne pas casser l'atmosphère inerte. Le tout est chauffé à reflux à 80°C pendant une nuit à l'aide d'un chauffe-ballon sur support élévateur. Le polymère est précipité par ajout de méthanol, et filtré sur un fritté sous vide. On re-solubilise ensuite le solide obtenu dans le toluène et on le re-précipite au méthanol pour éliminer les impuretés. On obtient 62,6g de polymère, ce dernier apparaît soluble dans le toluène et le THF.



### Matériel requis :

- Ballon de 500 mL
- Monomère 6
- AIBN  
(Achat : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/441090?lang=fr&region=FR>)

- Bombonne de diazote
- Chauffe-ballon
- Support élévateur
- Toluène
- Méthanol
- Réfrigérant
- Fritté
- Pompe à vide
- Azote Liquide à verser sur le polymère pour le broyer plus facilement si besoin

Pour la caractérisation chimique :

- Spectromètre Infrarouge (Pipettes pasteur pour le prélèvement) avec logiciel intégré
- RMN (Tube à RMN + Solvant deutéré) avec logiciel intégré
- ATG avec logiciel intégré
- DSC (Capsules + Appareil) avec logiciel intégré

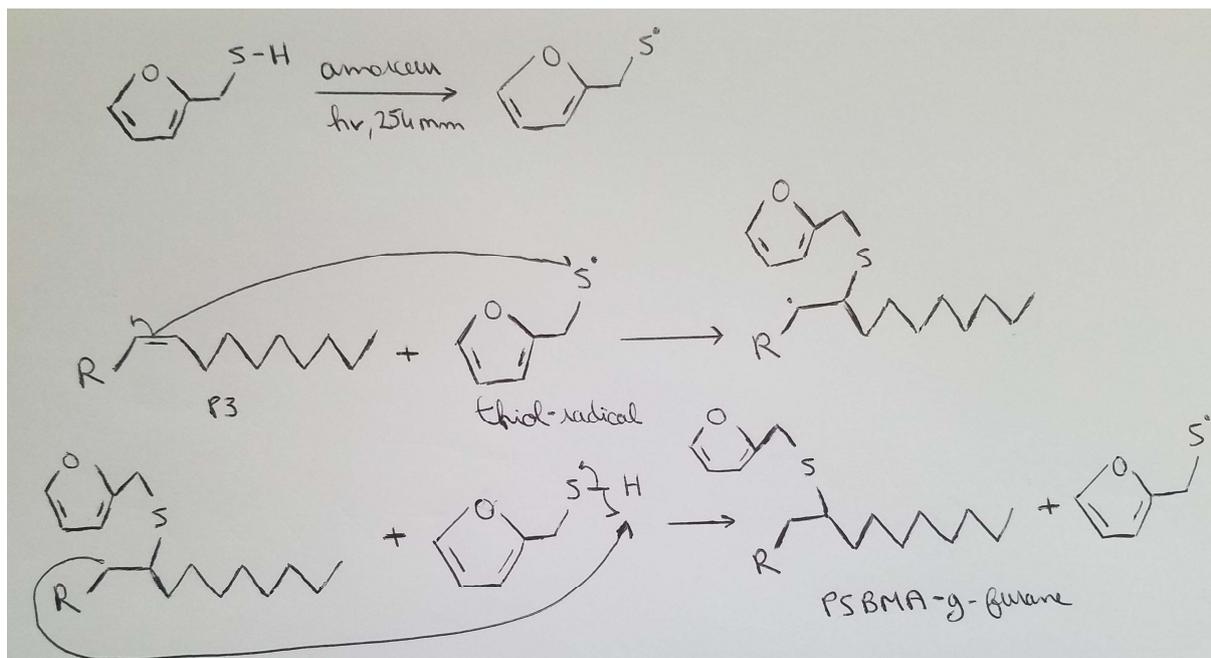
Pour la caractérisation mécanique :

On met en forme le polymère à l'aide de la presse chauffante et des éprouvettes, on le détache délicatement au scalpel puis on le fixe sur l'INSTROM afin d'effectuer les tests de tractions.

- Presse chauffante pour mettre en forme le polymère
- Éprouvettes ('Dogbone') de longueur, largeur et épaisseur connues
- Scalpel
- Machine de traction INSTROM avec cellule de force avec logiciel intégré
- Excel ou autre logiciel de traitement de données

**Thiol-ène**

Dans un ballon de 100 mL, on prélève 10g du polymère P3 dissout dans 30 mL de THF, auxquels on ajoute 20 mL de thiol fulfurylique (Furan-2-ylmethanethiol ou fulfuryl mercaptan en anglais), et 0,31g de l'amorceur réactionnel, la 1-Hydroxycyclohexyl-2-phenyl-one (1-Hydroxycyclohexyl-phenyl ketone). Le tout est laissé sous UV pendant 8 heures. Après purification par précipitation au méthanol (ou à l'eau), on obtient 8,3g de PSBAM-g-furane.



Ne pas manipuler de trop grandes quantités à cause de l'odeur du thiol utilisé. Garder de la javel à proximité et rincer tout objet rentrant en contact avec le thiol avec, afin de neutraliser au maximum l'odeur. Fermer les portes de la salle et manipuler au maximum sous la hotte. Garder les déchets dans des bidons fermés au fur et à mesure. Réaction assez déplaisante à faire à cause de l'odeur.

#### Matériel requis :

- Ballon de 100 mL
- Polymère P3
- Furan-2-ylmethanethiol (Achat : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w249300?lang=fr&region=FR>)
- 1-Hydroxycyclohexyl-phenyl ketone (Achat : <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/405612?lang=fr&region=FR>)
- Lampe UV, 254 nm, 16 W (Adapter le temps de réaction en fonction de la puissance de votre lampe.)
- Support élévateur
- THF
- Fritté
- Pompe à vide
- Méthanol

#### Caractérisation :

- Spectromètre IR
- RMN
- DSC