

Fonctionnalisation et réticulation de la polyallylamine par des esters boroniques

Etienne Audebeau

► **To cite this version:**

Etienne Audebeau. Fonctionnalisation et réticulation de la polyallylamine par des esters boroniques. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. pastel-00733089

HAL Id: pastel-00733089

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00733089>

Submitted on 17 Sep 2012

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

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

Fonctionnalisation et réticulation de la polyallylamine par des esters boroniques

Le travail de cette thèse consiste à mettre au point des gels stimulables à partir d'un polymère hydrosoluble simple : la polyallylamine. Nous avons choisi d'utiliser la réaction réversible entre les acides boroniques et les diols pour former les points de réticulation (esters boroniques). La formation de ces esters boroniques a été étudiée pour deux systèmes modèles composés d'acide 4-carboxyphénylboronique et de cyclopentanediol ou de glucose. La fonctionnalisation de la polyallylamine est effectuée selon deux méthodes : les fonctions phénylboroniques par une réaction d'amidification via un agent de couplage carbodiimide. Les fonctions diol par une réaction d'ouverture du cycle de la gluconolactone. Cette deuxième réaction de greffage peut être réversible à pH élevé. Les mélanges de ces deux polymères permettent la formation de gels réversibles sur une large gamme de pH ($pH > 6$). Cette efficacité de gélification, même à pH neutre, est attribuée à l'effet stabilisateur qu'exercent les fonctions amines du polymère sur les esters boroniques. Il a été également montré que les polymères greffés gluconamide peuvent facilement former des gels en présence de borax.

La réaction entre une polyamine et la gluconolactone s'avère être une méthode simple et efficace pour conférer à ce type de polymère un pouvoir viscosifiant important lorsqu'il est combiné avec des dérivés portant des fonctionnalités acides boriques ou boroniques.

Mots clés : polymères associatifs, gels, amidification, association acide phénylboronique-diol

Functionalization and cross-linking of the polyallylamine by boronate esters

The aim of this thesis is to develop smart gels from a simple water-soluble polymer, the polyallylamine. We have chosen to use the reversible reaction between boronic acids and diols as cross-linking system (formation of boronic esters). The formation of those boronic esters has been studied for two model systems: 4-carboxyphenylboronic acid and cyclopentanediol or glucose. The functionalization of the polyallylamine has been done by two methods: the phenylboronic acid functions by an amidification reaction via a coupling carbodiimide agent. The diol functions by a reaction of cycle opening of the gluconolactone. This second grafting reaction may be reversible at high pH. The mixing of both those polymer gives reversible gels on a wide range of pH ($pH > 6$). This efficacy in gelation, even at neutral pH, is attributed to a stabilizing effect of the amines of the polymer on the boronic esters. It is shown as well that the gluconamide grafted polymers can easily form gels with borax.

The reaction between a polyamine and the gluconolactone is a simple and effective method to confer to this type of polymer an important rheo thickening power when it is combined with derivatives that bear boric or boronic acids.

Keywords: associative polymers, gels, amidification, phenylboronic acid – diol association