



THÈSE

Présentée à :

L'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

En vue de l'obtention du grade de :

Docteur en « Chimie Macromoléculaire »

Par

Hanbin Wang

« SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVELLES
POLYCÉTONES ALIPHATIQUES À PARTIR DES CÉTÈNES »

Soutenu le 28 novembre 2013

Devant le jury composé de :

Mme S. GUILLAUME

M. J.F. PILARD

M. J.P. COUVERCELLE

M. F. BUREL

M. N. DESILLES

Directeur de Recherche CNRS, Rapporteur Université de Rennes 1

Professeur des Universités, Rapporteur Université du Maine

Professeur des Universités, Examineur Université de Bourgogne

Professeur des Universités, Directeur de thèse INSA de Rouen

Maître de Conférences, Co-encadrant de thèse INSA de Rouen



Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces (PBS, UMR CNRS 6270) et plus particulièrement dans l'équipe de Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Rouen sous la direction du Professeur Fabrice Burel. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Sa grande culture scientifique, l'aide et le soutien qu'il m'a apportés tout au long de ce travail, resteront dans ma mémoire.

Je tiens à remercier Madame Sophie GUILLAUME, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1, et Monsieur Jean François PILARD, Professeur à l'Université du Maine, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en être rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean-Pierre COUVERCELLE, Professeur à l'Université de Bourgogne, qui m'a fait l'honneur d'exercer les fonctions de président du Jury, de participer très chaleureusement aux analyses de mes échantillons par chromatographie d'exclusion stérique dans le trichlorobenzène, et d'avoir rendu mon séjour à Dijon très agréable.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Nicolas DESILLES, Maître de Conférences à l'INSA de Rouen, pour son enthousiasme, son humanisme, sa patience contagieuse et tous les efforts qu'il a déployés pour tirer de moi le meilleur. Je tiens également à le remercier pour toutes les paroles qu'il a prononcées pour me motiver, toujours souriant pour m'encourager, me diriger, et m'aider à surmonter les difficultés pendant mon projet de thèse. Je me rends vraiment compte de la chance que j'ai eue de l'avoir comme encadrant.

Je remercie également Madame Nadège FOLLAIN, Maître de Conférences à l'Université de Rouen pour les mesures de perméabilité. Je remercie aussi Madame Isabelle DELAROCHE, Professeur agrégé à l'INSA de Rouen, pour les analyses par Diffraction des Rayons X, ainsi que Monsieur Stéphane MARCOTTE, Responsable du Laboratoire de Chimie Analytique de l'INSA de Rouen, pour les analyses par GC-MS.

Je remercie vivement tous les permanents de l'équipe pour l'aide et la sympathie qu'ils ont toujours témoignés à mon égard pendant ce travail de thèse : Monsieur Claude Bunel pour sa grande culture scientifique, son humeur, ses discussions très passionnantes sur les

cétènes ; Laurence pour son aide plus que précieuse en traduction allemand et son humanisme ; Philippe pour son humeur, et ses discussions culturelles agréables sur la Chine ; Nasreddine, pour son humeur, ses conseils pour l'utilisation des logiciels de SEC et RMN ^1H et ^{13}C ; Gaëlle pour ses formations de sécurité, ses conseils et son aide sur la technique de l'ATRP ; Daniela, pour son humanisme, toujours souriante ; Mumu pour son humanisme, son soutien, et sa cuisine fantastique ; Catherine et Jérémy (petit chlaouchi), pour tout type de commandes, livraisons (carboglance et azote liquide) et méthodes d'analyse.

Merci à l'ensemble des doctorants, post-doctorants, étudiants et stagiaires du laboratoire : Jérôme (OM) pour ses discussions animées de bureau, et bien évidemment une bière à la sortie du boulot ; Majed (grand chlaouchi) pour son délicieux Tajine tunisien, et le footing ensemble dans la forêt après le travail ; Louise (thésarde exemplaire du laboratoire) pour ses animations, sa gentillesse, et ses discussions autour de Confucius, du langage mandarin 'orage', etc. ; Martin (PSG) pour sa confidentialité, son aide, ses idées scientifiques, et ses discussions toujours agréables ; Yuhui (ma compatriote) pour sa gentillesse, son soutien adorable, et bien sûr sa très bonne cuisine 'Sichuan' avec toujours beaucoup de piment ; Faten et Ali (Futur Prix Nobel) pour ses cours en arabe, ses discussions très agréables culturelles et aussi scientifiques ; Sandra pour ses conseils de lecture ; Vincent pour sa délicieuse raclette ; Juan pour la suite des hétènes ; Charlotte, Mélanie, Samir, Issam... Je suis ravi d'avoir travaillé avec vous.

Un grand merci à mes amis chinois à Rouen qui m'ont beaucoup soutenu et accompagné tout au long de ces trois ans de thèse : Shuang Quan, Zheng Junliu, Zhao Yuhui, Gu Chao, Zhou Yiran, Wang Ting, Long Zhe, etc. Je m'excuse pour ceux que j'ai oublié de citer ici.

Enfin, j'ai une pensée et des remerciements très particuliers pour l'ensemble de ma famille en Chine qui m'a permis d'arriver jusque-là, pour m'avoir délivrer vivement leur amour, leurs croyances, leur soutien, leur tolérance, etc. Ils sont tellement loin de moi (9000 kilomètres de France), mais tellement proches de mon cœur.

France, mes dix ans

à Wang Jun et Chen Yuhua

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	5
I.1 Synthèse des polycétones aliphatiques	6
I.1.1 Polycétones issues de la copolymérisation entre le monoxyde de carbone et les oléfines	6
I.1.1.1 Les catalyseurs, du laboratoire à l'échelle industrielle	6
I.1.1.1.1 Catalyseurs à base de Nickel et Rhodium.....	6
I.1.1.1.2 Catalyseurs à base de Palladium	7
I.1.2. Polycétones issues de la polymérisation cationique des cétones	8
I.1.2.1 Introduction sur les cétones	9
I.1.2.1.1 Propriétés physiques	9
I.1.2.1.2 Dangerosité et toxicologie	10
I.1.2.1.3 Réactivité chimique.....	11
I.1.2.1.3.1 <i>Cétocétènes</i>	12
I.1.2.1.3.2 <i>Aldocétènes</i>	13
I.1.2.2 Synthèse des cétones	13
I.1.2.2.1 Déhalogénéation des halogénures d'acyle α -halogénés	13
I.1.2.2.2 Pyrolyse d'anhydrides d'acides	14
I.1.2.3 Polymérisation cationique des cétones.....	15
I.2 Propriétés et mise en œuvre des polycétones aliphatiques	19
I.2.1 Propriétés physiques et chimiques	20
I.2.1.1 Polycétones aliphatiques oléfine(s) / CO	20
I.2.1.2 Polycétones aliphatiques issues du diméthylcétène et de l'éthylcétène.....	25
I.2.2 Propriétés barrières aux gaz	27
I.2.2.1 Polycétones aliphatiques oléfine(s) / CO	27
I.2.2.2 Polycétones aliphatiques issues du diméthylcétène et de l'éthylcétène.....	29
I.3 Modification chimique des polycétones aliphatiques de type oléfine(s) / CO	32
I.4 Conclusion	34

CHAPITRE II : COPOLYMERISATION CATIONIQUE DU DIMETHYLCETENE ET DE L'ETHYLCETENE..... 40

II.1 Synthèse du diméthylcétène et de l'éthylcétène 41

II.1.1 Synthèse du diméthylcétène par déhalogénéation du bromure de 2-bromoisobutyryle (méthode de Standinger) 42

II.1.1.1 Montage 42

II.1.1.2 Utilisation de différents solvants 43

II.1.1.3 Rendement de synthèse en DMK dans l'acétate d'éthyle..... 44

II.1.1.4 Polymérisation du DMK dans l'acétate d'éthyle 45

II.1.1.5 Conclusion 46

II.1.2 Synthèse du diméthylcétène et de l'éthylcétène par pyrolyse d'anhydrides... 46

II.1.2.1 Appareillage utilisé au laboratoire 46

II.1.2.2 Synthèse séquentielle du DMK et de l'EK 47

II.1.2.2.1 Synthèse et purification 47

II.1.2.2.2 Estimation des quantités de DMK et d'EK dans le réacteur G..... 48

II.2 Copolymérisation cationique entre le diméthylcétène et l'éthylcétène 51

II.2.1 Polymérisation cationique du diméthylcétène à -78°C 52

II.2.2 Copolymérisation cationique..... 53

II.2.2.1 Résultats..... 53

II.2.2.2 Purification des polymères..... 54

II.2.2.3 Caractérisation des polymères obtenus..... 54

II.2.2.3.1 Spectroscopie IRTF-ATR..... 55

II.2.2.3.2 Analyse par RMN..... 56

II.2.2.3.2.1 Mélanges riches en DMK 56

II.2.2.3.2.2 Mélanges riches en EK 58

II.2.2.3.3 Etude des masses molaires 60

II.2.2.3.3.1 Viscosimétrie capillaire 60

II.2.2.3.3.2 Chromatographie d'exclusion stérique 61

II.2.2.3.4 Analyse thermogravimétrique (TGA) 61

II.2.2.3.5 Analyse enthalpique différentielle (DSC) 64

II.2.2.3.5.1 <i>Polymères riches en DMK</i>	64
II.2.2.3.5.2 <i>Polymères riches en EK</i>	66
II.2.2.3.6 Analyse par diffraction des rayons X	67
II.2.2.3.6.1 <i>Généralités</i>	67
II.2.2.3.6.2 <i>Polycétones purifiées</i>	67
II.3 Conclusion	70
CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE NOUVELLES ARCHITECTURES A BASE DE PDMK	73
III.1 Introduction	74
III.2 Polymérisation cationique contrôlée du diméthylcétène	75
III.2.1 Généralités	75
III.2.2 Polymérisation cationique du diméthylcétène en présence de sel	76
III.2.2.1 Synthèse	76
III.2.2.2 Caractérisation des polymères	77
III.2.2.2.1 Structure	77
III.2.2.2.2 Viscosimétrie capillaire et chromatographie d'exclusion stérique.....	78
III.2.2.2.3 Analyse thermique.....	81
III.2.2.2.4 Conclusion.....	84
III.3 Synthèse de polydiméthylcétènes étoilés	85
III.3.1 Synthèse et caractérisation de l'amorceur étoilé	86
III.3.2 Synthèse des polymères étoilés	87
III.3.2.1 Résultats	88
III.3.2.2 Caractérisation des polymères	90
III.3.2.2.1 Analyse par FTIR-ATR.....	90
III.3.2.2.2 Analyse par RMN ¹ H et ¹³ C	91
III.3.2.2.3 Hydrolyse par KOH	92
III.3.2.2.4 Analyse par viscosimétrie capillaire et CES	93
III.3.2.2.5 Analyse thermogravimétrique (TGA)	95
III.3.2.2.6 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	95
III.3.2.2.7 Analyse par diffraction des RX.....	98

III.4 Conclusion.....	99
------------------------------	-----------

<i>CHAPITRE IV : MISE EN ŒUVRE ET ETUDE DE LA PERMEABILITE A L'OXYGENE</i>	<i>102</i>
---	-------------------

IV.1 Introduction	103
--------------------------------	------------

IV.2 Mise en œuvre des polycétones.....	103
--	------------

IV.3 Mesures de perméation	105
---	------------

IV.3.1 Principe de la mesure	105
---	------------

IV.3.2 Dispositif expérimental et protocole de mesure	106
--	------------

IV.3.3 Résultats.....	107
------------------------------	------------

IV. 4 Conclusion	108
-------------------------------	------------

<i>CONCLUSION GENERALE</i>	<i>110</i>
---	-------------------

<i>ANNEXES</i>	<i>114</i>
-----------------------------	-------------------

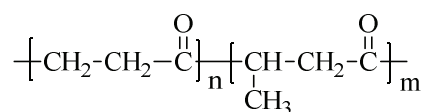
Liste des abréviations

- AB : acide butyrique
- ANB : anhydride butyrique
- AIB : acide isobutyrique
- ANIB : anhydride isobutyrique
- ATRP : polymérisation radicalaire par transfert d'atome
- BSTFA : *N,O*-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide
- CES : chromatographie d'exclusion stérique
- CPG : chromatographie en phase gazeuse
- DMF : diméthylformamide
- DMK : diméthylcétène
- DSC : analyse enthalpique différentielle
- EBIB : bromoisobutyrate d'éthyle
- EK : éthylcétène
- EtOAc : acétate d'éthyle
- GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée spectrométrie de masse
- HOMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée
- HFIP : 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
- IRTF-ATR : infrarouge à transformée de Fourier
- LUMO : orbitale moléculaire la plus basse vacante
- $[M]/[A]$: rapport de la concentration en monomère sur celle en amorceur
- $[M]/[C]$: rapport de la concentration en monomère sur celle en centre actif
- MS : spectrométrie de masse
- PDMK : polydiméthylcétène en structure polycétone
- PEK : polyéthylcétène en structure polycétone
- PMDETA : pentaméthyl-diéthylène-triamine
- PO_2 : perméabilité à l'oxygène
- RX : diffraction par rayon X
- TGA : analyse thermogravimétrique
- THF : tétrahydrofurane
- TMPCl : 2-chloro-2,4,4-triméthylpentane
- UV : ultraviolet

Introduction

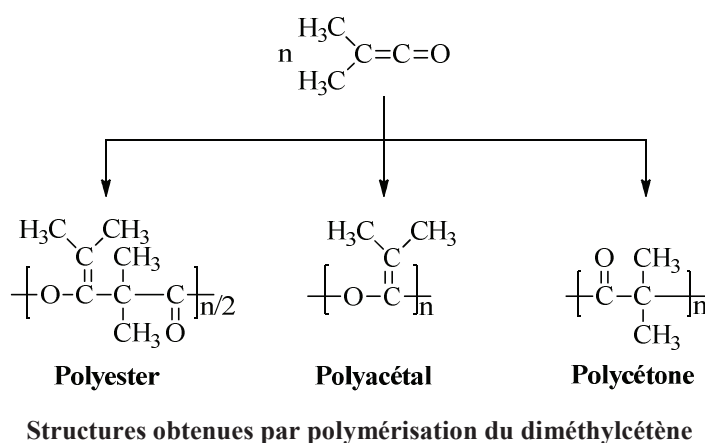
Les polycétones aliphatiques constituent une famille de polymères thermoplastiques hautes performances. En effet, la présence de groupements carbonyles polaires dans la chaîne principale leur permet d'avoir des interactions intra et intermoléculaires importantes, et par conséquent de très bonnes propriétés physico-chimiques.

Cette famille de polymères est constituée majoritairement de copolymères et de terpolymères parfaitement alternés oléfine(s) / monoxyde de carbone, comme le présente la figure suivante avec le terpolymère éthylène / propylène / CO :



Ethylène / Propylène / CO

Une autre voie de synthèse permet d'obtenir des polycétones aliphatiques, en effectuant la polymérisation des cétones. En effet, l'équipe de Matériaux Macromoléculaires du laboratoire PBS étudie, depuis plusieurs années, ces monomères particuliers. Ainsi, un céto-cétène, le diméthylcétène, a déjà fait l'objet de trois thèses soutenues en 1998, 2004 et 2009. Ces travaux ont étudié sa synthèse et sa polymérisation ionique, et ont permis de mettre en évidence que selon les conditions expérimentales utilisées, trois types de polymères peuvent être obtenus : un polyacétal, un polyester et une polycétone, cette dernière possédant une structure de polycétone aliphatique, représentés ci-dessous :



Cette polycétone présente des propriétés intéressantes qui peuvent la classer dans les polymères hautes performances, incluant (1) une température de fusion élevée ; (2) une bonne

résistance chimique face aux solvants organiques, (3) d'excellentes propriétés mécaniques (4) et de bonnes propriétés barrières à l'oxygène comparables aux matériaux actuellement utilisés dans l'industrie de l'emballage et ceci, même à un fort taux d'humidité relative (jusqu'à 95%). Ces valeurs encourageantes laissent donc envisager son utilisation dans de nombreuses applications liées aux secteurs de l'emballage. Malheureusement, ce polymère hautement cristallin possède une température de fusion élevée qui est assez proche de sa température de dégradation, et qui pose donc des difficultés de mise en œuvre.

Très récemment, le laboratoire a également étudié un aldocétène très réactif, l'éthylcétène, qui a fait l'objet d'une thèse soutenue en 2011. Dans des conditions opératoires choisies, ce cétène peut se polymériser cationiquement et donner une polycétone aliphatique, mais dont la mise en œuvre est encore plus difficile.

Un objectif majeur, si l'on souhaite pouvoir développer de manière importante les polycétones aliphatiques à base de cétènes, consiste donc à élargir la fenêtre de mise en œuvre, en conservant une température de dégradation élevée tout en diminuant de manière contrôlée la température de fusion. Ce travail de thèse s'inscrit donc dans la synthèse de nouvelles structures de polycétones aliphatiques à base de diméthylcétène, possédant des propriétés barrières aux gaz susceptibles de concurrencer les composés actuellement utilisés pour l'emballage alimentaire (PVC, PET, EVOH, etc.), et surtout de les dépasser en restant très imperméable à l'O₂ même à fort taux d'humidité.

Ce manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres. Après un premier chapitre constitué de rappels bibliographiques concernant la synthèse et les propriétés des polycétones aliphatiques, nous nous intéresserons dans le deuxième chapitre à la synthèse de deux cétènes, le diméthylcétène et l'éthylcétène, et à leur copolymérisation cationique en vue d'obtenir un copolymère statistique présentant quelques défauts structuraux et donc une température de fusion plus basse.

Le troisième chapitre s'intéressera à la synthèse de polymères à base de diméthylcétène, présentant une architecture particulière, comme une structure étoilée, toujours dans le but de moduler la température de fusion. Les propriétés seront systématiquement étudiées.

Enfin, le quatrième chapitre sera consacré à la préparation de films, à partir des nouvelles structures de polycétones décrites dans les Chapitres II et III, et à l'étude de leurs propriétés de perméation à l'oxygène à différents taux d'humidité (0%, 75% et 95%).

CHAPITRE I
BIBLIOGRAPHIE

I.1 Synthèse des polycétones aliphatiques

Les polycétones aliphatiques peuvent être synthétisées par deux méthodes :

- par copolymérisation entre le monoxyde de carbone et les oléfines
- par polymérisation cationique des cétones.

I.1.1 Polycétones issues de la copolymérisation entre le monoxyde de carbone et les oléfines

La copolymérisation alternée impliquant le monoxyde de carbone et les oléfines (éthylène, propylène, styrène) a considérablement intéressé à la fois les secteurs académique et industriel ces dernières décennies. En effet, les réactifs sont des composés bon marché et très abondants dans la nature. La synthèse s'opère via une polymérisation par coordination, en utilisant des catalyseurs de type 'Ziegler-Natta' à base de métaux de transition (**Figure I.1**).

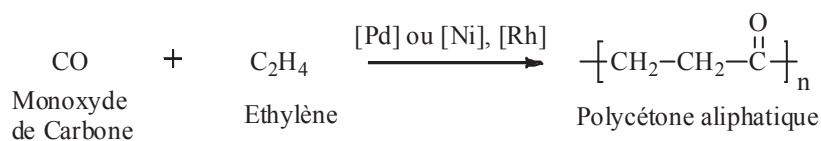


Figure I.1 : Synthèse d'une polycétone aliphatique par copolymérisation entre le monoxyde de carbone et l'éthylène en présence de métal de transition

De nombreux systèmes catalytiques ont été développés, afin de contrôler spécifiquement la structure (alternance, stéréorégularité, linéarité, etc) et la masse molaire des polycétones obtenues. La production a ainsi pu passer du secteur universitaire à l'échelle industrielle.

Dans cette partie, nous aborderons ces différents catalyseurs.

I.1.1.1 Les catalyseurs, du laboratoire à l'échelle industrielle

I.1.1.1.1 Catalyseurs à base de nickel et rhodium

Le nickel (**Figure I.2**) est le premier métal de transition qui a été utilisé en tant que catalyseur pour la copolymérisation $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{CO}$. À la fin des années 1940, Reppe et Magin¹

ont montré que l'utilisation du catalyseur $K_2Ni(CN)_4$ produit des oligomères mais également un certain nombre de sous-produits. Au début des années 1970, la société Shell² a développé un nouveau système catalytique en ajoutant un acide fort (acide trifluorométhanesulfonique, hexafluoroisopropanol), permettant ainsi d'augmenter la masse molaire du polymère, mais avec un rendement faible. De nouveaux types de catalyseurs à base de nickel, qui comportent des ligands bidentés, ont ensuite été développées³⁻⁸, comme les catalyseurs de type SHOP (Shell High Olefin Process)^{9,10}.

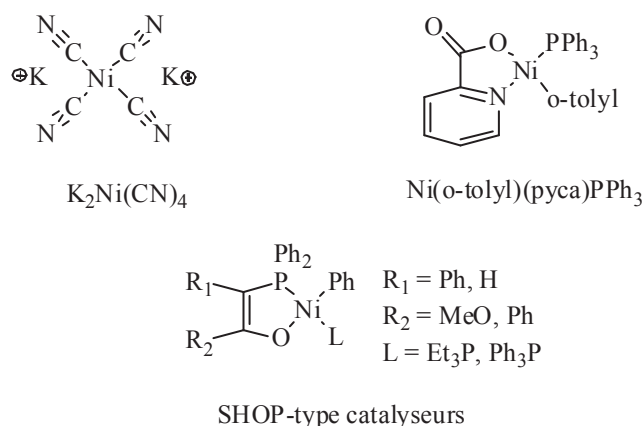


Figure I.2 : Différents catalyseurs à base de nickel

Les catalyseurs à base de rhodium ont également montré leur efficacité pour la copolymérisation alternée de l'éthylène et du monoxyde de carbone, mais les masses molaires sont relativement faibles. L'insertion de monoxyde de carbone peut être extrêmement rapide, alors que l'insertion d'éthylène dans la chaîne est relativement lente^{11,12}.

I.1.1.1.2 Catalyseurs à base de palladium

Après quelques essais peu concluants (conditions sévères, rendements faibles)¹³⁻¹⁶ les catalyseurs à base de palladium sont devenus réellement intéressants au début des années 1980, avec les travaux de Sen⁹ et Drent¹⁷.

Ainsi, Sen, en utilisant le complexe décrit sur la **Figure I.3**, a obtenu le copolymère C_2H_4 / CO à faible pression. A la même époque, Drent a utilisé avec succès le complexe de la **Figure I.4**, et obtenu un fort taux de polymérisation sous conditions douces (90°C, 4,5 MPa).

Le développement de ce type de ligands bidentés a permis d'envisager la production des copolymères oléfine / CO à l'échelle industrielle.

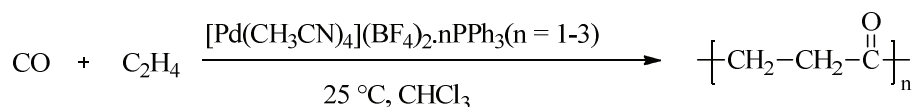


Figure I.3 : Synthèse de polycétones aliphatiques en présence de ligands phosphines monodentés

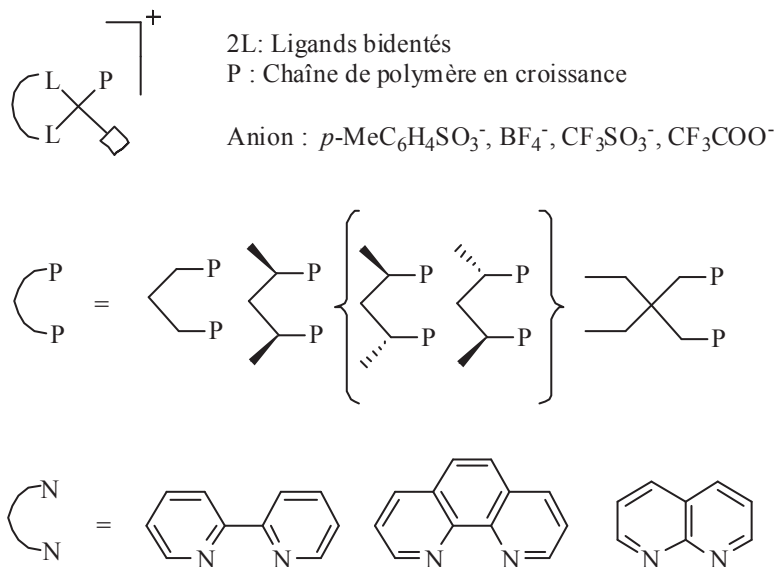


Figure I.4 : Systèmes catalytiques à base de palladium en présence de ligands bidentés et d'anion faiblement ou non-coordiné

Ainsi, le copolymère $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{CO}$, et ses dérivés comme le terpolymère $\text{C}_2\text{H}_4 / \text{C}_3\text{H}_6 / \text{CO}$, ont été développés et ont atteint des gammes industrielles comme Carilon® chez Shell¹⁸ ou Ketonex™ chez British Petroleum (qui contient 6% de propylène)^{19,20}.

I.1.2. Polycétones issues de la polymérisation cationique des cétones

La polymérisation cationique des cétones permet également d'obtenir des polycétones aliphatiques (**Figure I.5**), de structure similaire aux polycétones aliphatiques oléfine / CO.

Dans ce paragraphe, nous parlerons d'abord brièvement des propriétés physico-chimiques des cétones, et plus particulièrement du diméthylcétène et de l'éthylcétène, puis

nous aborderons les amorceurs rencontrés dans la littérature qui permettent de réaliser la polymérisation cationique des cétènes.

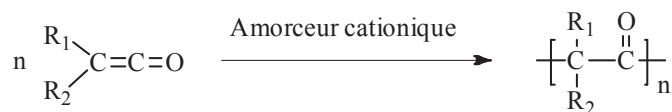


Figure I.5 : Synthèse de polycétones aliphatiques par polymérisation cationique des cétènes

I.1.2.1 Introduction sur les cétènes

Les cétènes sont des dérivés des acides carboxyliques possédant le groupe fonctionnel $C=C=O$. Ils sont étudiés depuis de nombreuses années avec la parution de plusieurs revues²¹⁻²³ et ont été scindés en deux classes (**Figure I.6**) :

- les céto-cétènes (disubstitués, exemple du diméthylcétène)
- les aldocétènes (monosubstitués, exemple de l'éthylcétène)

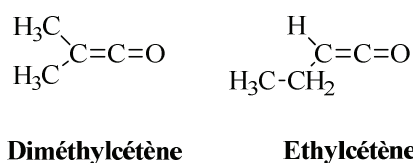


Figure I.6 : Diméthylcétène et éthylcétène

Les cétènes ont été découverts pour la première fois par H. Staudinger²⁴ en 1905 avec la préparation d'abord du diphenylcétène, puis très rapidement du diméthylcétène²⁵.

Le premier composé de la série, appelé cétène et de formule $CH_2=C=O$, est le seul de la catégorie à avoir été isolé industriellement et commercialisé, mais les cétènes jouent un rôle important dans de nombreuses réactions en synthèse organique.

I.1.2.1.1 Propriétés physiques

A température ambiante et sous pression atmosphérique, le diméthylcétène et l'éthylcétène sont des composés liquides, respectivement jaune et vert pâle^{26,27}. Selon la littérature²⁸, le moment dipolaire du diméthylcétène est plutôt faible, d'environ 1,87 Debye

dans le benzène ; ceci est dû à la contribution d'une structure de résonance (**Figure I.7**) réduisant la charge négative sur l'oxygène^{26,27,29} ; cette propriété n'a pas été étudiée dans le cas de l'éthylcétène.

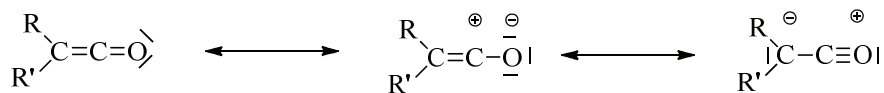


Figure I.7 : Structures de résonance des cétones

Diverses études fondamentales (RMN, IR, UV, MS) ont été réalisées sur le diméthylcétène et l'éthylcétène (**Tableau I.1**) :

<i>Composé</i>	<i>RMN ¹H (ppm)</i>	<i>RMN ¹³C (ppm)</i>	<i>IRTF ν (C=O) (cm⁻¹)</i>	<i>UV λ_{max} (nm)</i>	<i>MS</i>
DMK ³⁰⁻³³	δ (CH ₃) = 1,58	C _β = 24,2 C _α = 204,9	2120	370	70 (M ⁺ , 100), 41 (M ⁺ , C ₂ HO ⁺ ou C ₃ H ₅ ⁺ , 74)
EK ^{30, 31,34-36}	δ (CH ₃) = 1,06 δ (CH ₂) = 2,04 δ (CH) = 2,80	C _β = 18,6 C _α = 200,0	2132	335	70 (M ⁺ , 100) 55 (M ⁺ -CH ₃ , 97) 41 (M ⁺ -COH, 48)

Tableau I.1 : Caractéristiques spectroscopiques du diméthylcétène et de l'éthylcétène

I.1.2.1.2 Dangerosité et toxicologie

Le diméthylcétène et l'éthylcétène sont très sensibles à l'air, et ils réagissent très facilement avec le dioxygène pour former des peroxydes dangereusement explosifs (**Figure I.8**).

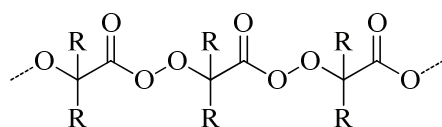


Figure I.8 : Peroxydes formés entre un cétoné et le dioxygène

Ces peroxydes³⁷⁻³⁹ ne sont stables qu'en dessous de -20°C . Au-dessus, ils se décomposent lentement et sans danger en cétone (ou aldéhyde) et en dioxyde de carbone. Leur formation peut donc être évitée en travaillant à des températures supérieures. Mais le DMK et l'EK étant peu stables à ces températures (ils dimérisent très facilement⁴⁰), l'opérateur est contraint de travailler dans la gamme de dangerosité.

D'un point de vue toxicologique, on peut se rapporter au cétène, de formule plus simple $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, dont la toxicité est comparable à celle du phosgène avec un seuil de tolérance de 0,5 ppm. En plus de son caractère irritant pour les muqueuses, son inhalation provoque des œdèmes pulmonaires même dans le cas d'une exposition de courte durée.

I.1.2.1.3 Réactivité chimique

La réactivité des cétènes est étroitement liée à leur structure électronique⁴¹ : une orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) perpendiculaire au plan, et une autre orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (LUMO) dans le plan, permettent une large gamme de réactions d'addition nucléophile et électrophile (**Figure I.9**).

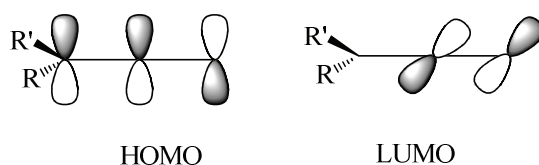


Figure I.9 : Orbitales frontières moléculaires des cétènes

Les cétènes conduisent également, de façon caractéristique, à des réactions de cycloaddition avec de nombreux composés contenant des liaisons nucléophiles de type oléfinique, carbonyle, ou azo. Ainsi, lors de réactions de cycloaddition [2+2], les cétènes peuvent réagir avec les alcènes, pour donner des cyclobutanones (Structure **1**, **Figure I.10**) avec une stéréosélectivité importante⁴²⁻⁴⁴, avec des composés cétoniques, pour donner des β -lactones (Structure **2**, **Figure I.10**) utiles dans la formation de polyesters par polymérisation par ouverture de cycle⁴⁵, ou bien avec des imines pour donner des β -lactames (Structure **3**, **Figure I.10**) qui sont intéressants dans le domaine pharmaceutique (antibiotiques comme la pénicilline⁴⁶).

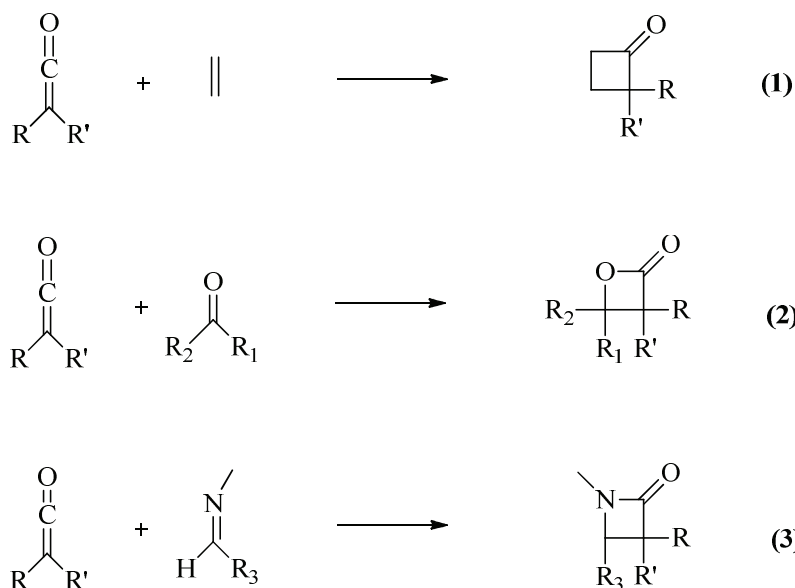


Figure I.10 : Cycloadditions [2+2] de cétones

D'autre part, les cétones peuvent s'additionner sur eux-mêmes pour conduire à la formation de dimères, trimères et polymères. La formation des polymères sera traitée dans la partie **I.1.2.3**.

I.1.2.1.3.1 Cétocétènes

Le forme symétrique du dimère du diméthylcétène, la tétraméthyl-1,3-cyclobutanedione (structure **4**, **Figure I.11**), peut-être obtenue de façon spontanée pendant le réchauffement du milieu réactionnel⁴⁷. La forme asymétrique β-lactone du diméthylcétène (structure **5**, **Figure I.11**) est en revanche obtenue en présence d'un catalyseur de type acide de Lewis ou d'un phosphite de trialkyle^{48,49}.

En présence d'un acide de Lewis à basse température (-60 à -30°C), G.F. Pregaglia⁵⁰ ont isolé un trimère cyclique (structure **6**, **Figure I.11**), la 2,2,4,4,6,6-hexaméthyl-1,3,5-cyclohexanetrione. Cette trimérisation du diméthylcétène est une réaction concurrente face à sa polymérisation amorcée en présence d'un acide de Lewis, d'autant plus que sa formation est favorisée dans les solvants peu polaires comme le toluène⁵¹.

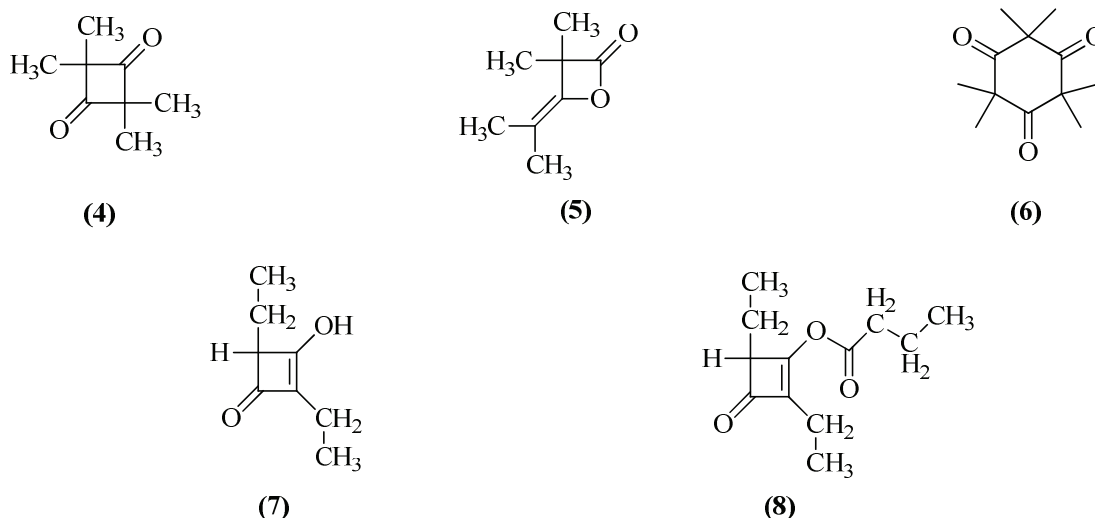


Figure I.11 : Dimères et trimères du DMK et de l'EK

I.1.2.1.3.2 Aldocétènes

Même si la dimérisation spontanée du méthylcétène conduit à la formation de son dimère asymétrique β -lactone^{52,53}, l'éthylcétène forme essentiellement la forme symétrique (structure 7, **Figure I.11**) en présence des catalyseurs AlBr_3 et / ou AlCl_3 , qui peut ensuite aboutir au trimère (structure 8, **Figure I.11**)⁴⁰.

I.1.2.2 Synthèse des cétènes

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des cétènes. Nous citerons, sans les détailler, la régénération des cétènes à partir des dimères^{54,55}, la décomposition des dérivés de l'acide malonique^{55,56}, et la déhydrohalogénéation des halogénures d'acyle⁵⁵⁻⁵⁸.

Nous nous focaliserons uniquement sur les deux méthodes utilisées dans ce travail de thèse, qui sont la déhalogénéation des halogénures d'acyle α -halogénés et la pyrolyse des anhydrides d'acides.

I.1.2.2.1 Déhalogénéation des halogénures d'acyle α -halogénés

Les cétènes ont été préparés par déhalogénéation d'un halogénure d'acyle α -halogéné au début du siècle précédent par Staudinger et Kubinsky⁵⁹, en utilisant le zinc ou la triphénylphosphine comme catalyseur. Cette méthode a déjà permis de synthétiser la majorité

des céto-cétènes, mais reste beaucoup moins efficace en termes de rendement pour les aldocétènes.

Ainsi, Norton et Smith⁶⁰ ont rapporté la synthèse du diméthylcétène (**Figure I.12**) par la déhalogénéation du bromure de 2-bromoisobutyryle en utilisant le zinc activé et l'acétate d'éthyle comme solvant. Dans ce cas, ils ont récupéré une solution de diméthylcétène dans l'acétate d'éthyle, avec un rendement satisfaisant de 46 à 54% et une teneur en diméthylcétène d'environ 10% dans l'acétate d'éthyle.

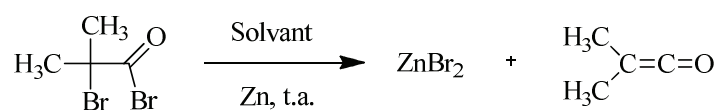


Figure I.12 : Déhalogénéation de l'halogénure d'isobutyryle α -halogéné par la méthode de Staudinger

C.C. McCarney et coll.⁶¹ ont amélioré la méthode de Staudinger en utilisant du zinc activé comme catalyseur et le THF comme solvant, sous une pression réduite de 100 mmHg (**Figure I.13**). Ainsi, l'éthylcétène a été synthétisé avec un rendement élevé compris entre 60 et 65%.

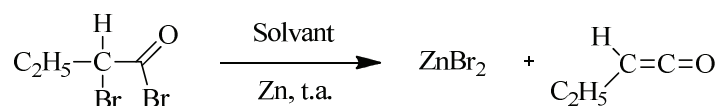


Figure I.13 : Synthèse de l'éthylcétène par la méthode de McCarney

Cette méthode a également été adaptée avec succès à la synthèse de l'éthylcétène dans d'autres solvants (THF, DME, acétate d'éthyle et acétonitrile)⁶².

I.1.2.2.2 Pyrolyse d'anhydrides d'acides

Les premières études, réalisées par Mugno et Bornengo^{63,64}, ont validé la pyrolyse de l'anhydride isobutyrique pour la production du diméthylcétène (**Figure I.14**). Les meilleures conditions opératoires (625°C et 25 mmHg) ont permis d'obtenir une conversion de 80% de l'anhydride et une pureté supérieure à 90% pour le DMK. La société Eastman Kodak⁶⁵ a alors développé un procédé et un appareillage perfectionné pour la production, le transport et la récolte du diméthylcétène en minimisant le risque d'explosion.

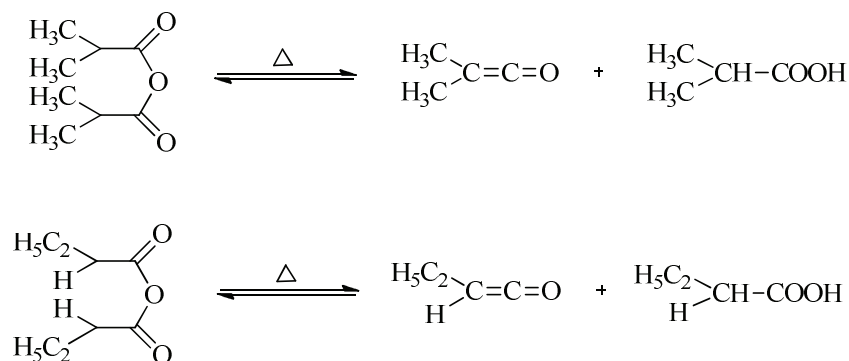


Figure I.14 : Décomposition des anhydrides isobutyrique et butyrique

Un montage semblable^{45,51,66}, développé à l'échelle du laboratoire, a permis d'obtenir un rendement maximum de pyrolyse après purification de 45%, associé à la production de 200 g de diméthylcétène extrêmement pur par essai (625°C et 40 mbar). Dans des conditions similaires (575°C et 40 mbar), la pyrolyse de l'anhydride butyrique a permis d'obtenir l'éthylcétène avec un rendement global de synthèse après purification voisin de 16 % (soit entre 10 à 30 g d'EK par essai)^{40,62}.

I.1.2.3 Polymérisation cationique des cétènes

Dès les années 1960, il apparaît qu'une ouverture sélective des doubles liaisons des cétènes est possible, et que des polymères ayant une structure régulière peuvent donc être obtenus. Les travaux de Natta et Pregaglia^{67,68} ont montré que les deux doubles liaisons du diméthylcétène peuvent être ouvertes sélectivement, avec un choix approprié d'amorceur et de solvant, afin d'obtenir trois structures différentes : polyester, polyacétal et polycétone (**Figure I.15**), la structure polycétone étant obtenue par polymérisation cationique.

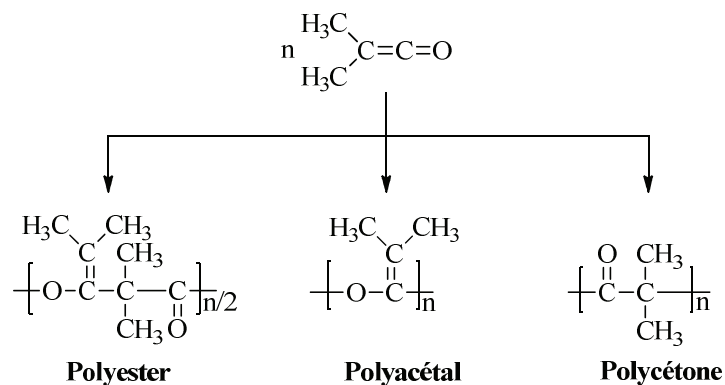


Figure I.15 : Structures obtenues par polymérisation du DMK

Dans la littérature, la polymérisation du DMK a été étudiée en détail (**Figure I.16**) : elle est généralement effectuée à basse température pour éviter la dimérisation du monomère. La forte tendance des aldocétènes à dimériser, même aux très basses températures (dès -40°C), fait que l'étude de leur polymérisation est très difficile ; un seul exemple a été rencontré pour l'éthylcétène⁴⁰.

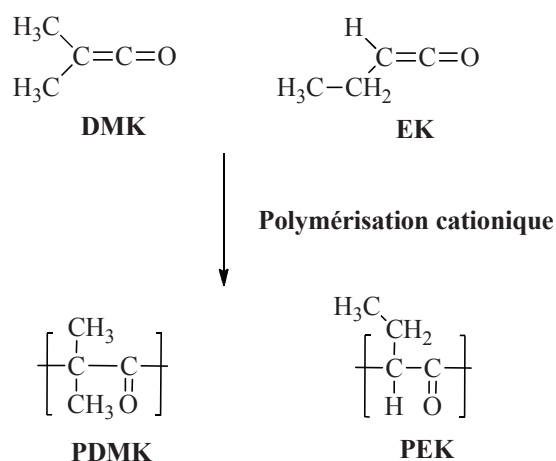


Figure I.16 : Polymérisations cationiques du DMK et de l'EK

Les amorceurs cationiques sont généralement des accepteurs d'électrons. Outre la capacité du cation de l'amorceur à activer le monomère, la réactivité des centres actifs est étroitement déterminée par la nature de l'anion associé, issu du système d'amorçage. On distingue trois catégories principales d'amorceurs cationiques :

Les acides de Bronsted : ce sont généralement des acides forts minéraux comme l'acide sulfurique H_2SO_4 , l'acide perchlorique HClO_4 , l'acide triflique $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, ou l'acide trifluoroacétique CF_3COOH . Ils se sont révélés inefficaces dans la polymérisation cationique du DMK^{51,69}, certainement car ils aboutissent à un composé inactif (**Figure I.17**).

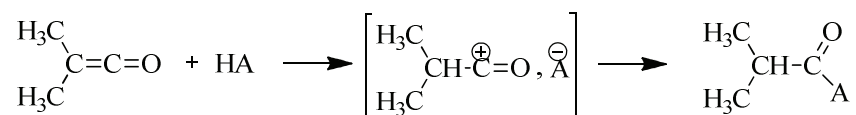


Figure I.17 : Réaction entre l'acide protique et le DMK

Les acides de Lewis : ils constituent la classe d'amorceurs cationiques la plus importante. BF_3 , AlBr_3 , AlCl_3 , TiCl_3 , SnCl_4 , ... peuvent être utilisés seuls ou en présence d'un

coamorreur, qui est généralement un acide de Bronsted faible (H_2O , CCl_3COOH , CH_3COOH ...). Dans le cas du diméthylcétène, TiCl_4 , SnCl_4 et BF_3OMe_2 se sont révélés inefficaces⁶⁹, en raison d'un complexe stable qui se forme entre le diméthylcétène et l'acide de Lewis, ce qui empêche les étapes d'amorçage et de propagation, au bénéfice de la formation du trimère cyclique (**Figure I.18**).

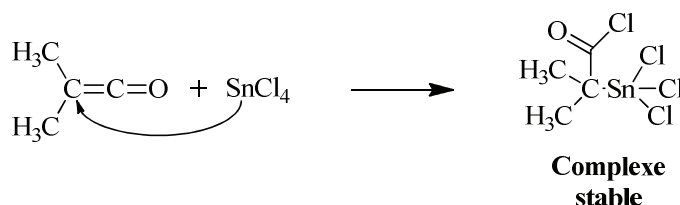


Figure I.18 : Réaction entre l'acide de Lewis et le diméthylcétène

En revanche, les acides de Lewis forts se sont montrés bien plus efficaces. Dès le début des années 1960, Pregaglia⁶⁸ a testé la polymérisation cationique du diméthylcétène en utilisant les acides de Lewis AlBr_3 et AlCl_3 . Ces halogénures d'aluminium, employés à basse température (-30 à -78°C) dans des solvants apolaires comme le toluène ou le n-heptane ou encore dans des mélanges de solvants de polarités différentes (comme le nitrobenzène et le tétrachlorure de carbone ou le toluène) favorisent la formation de polymère de structure cétone avec des rendements compris entre 6 et 33%. Egret^{51,69} a également étudié l'influence des facteurs solvant, concentration en monomère, température, et rapport M/A, sur la polymérisation cationique du diméthylcétène amorcée par AlBr_3 , AlCl_3 et $\text{AlBr}_3/\text{AlCl}_3$. Un mécanisme réactionnel a également été proposé, en fonction de la polarité du solvant.

L'éthylcétène^{40,62} a aussi été polymérisé en utilisant AlBr_3 ou AlCl_3 dans différents solvants (toluène, acétate d'éthyle, heptane et dichlorométhane), et à très basse température (-78 °C). L'analyse par RMN et IR montre une structure parfaitement polycétone sans aucun défaut polyester, et la diffraction des RX, combinée à la RMN ^{13}C , suggère une grande stéréorégularité du polymère.

Les systèmes de type Friedel-Craft : combinaison d'un acide de Lewis et d'un co-amorreur capable de générer des carbocations, ces systèmes ont été utilisés avec succès dans de nombreuses polymérisations cationiques. Ainsi, dès 1989, le cétène ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$) a été polymérisé par un système de type Friedel Craft contenant le chlorure d'éthanoyle et un acide

de Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , BF_3 , SbCl_5), à haute température (150°C). Un polymère de motif céto-énol avec des rendements compris entre 4 et 75 % a été obtenu⁷⁰. Plus récemment un système développé et breveté par la société Arkema en 2004⁷¹ est composé d'un amorceur de type acide de Lewis, d'un co-amorceur et d'un agent complexant.

Au laboratoire, ce type d'amorceur a été utilisé par Bienvenu pour la polymérisation cationique du diméthylcétène⁶⁶. Ce système comprend un amorceur, le trichlorure d'aluminium, un co-amorceur, le chlorure de tertibutyle, et un agent complexant, l'*o*-chloranyl (3,4,5,6-tétrachloro-1,2-benzoquinone) (**Figure I.19**). La polymérisation cationique du diméthylcétène a été réalisée dans un solvant peu polaire, le dichlorométhane, à différents rapports M/A et à -30°C . Un rendement de polymérisation de 43% a été obtenu.

En revanche, ce système, utilisé avec l'éthylcétène mais sans agent complexant, n'a donné qu'un rendement faible de 10%⁶².

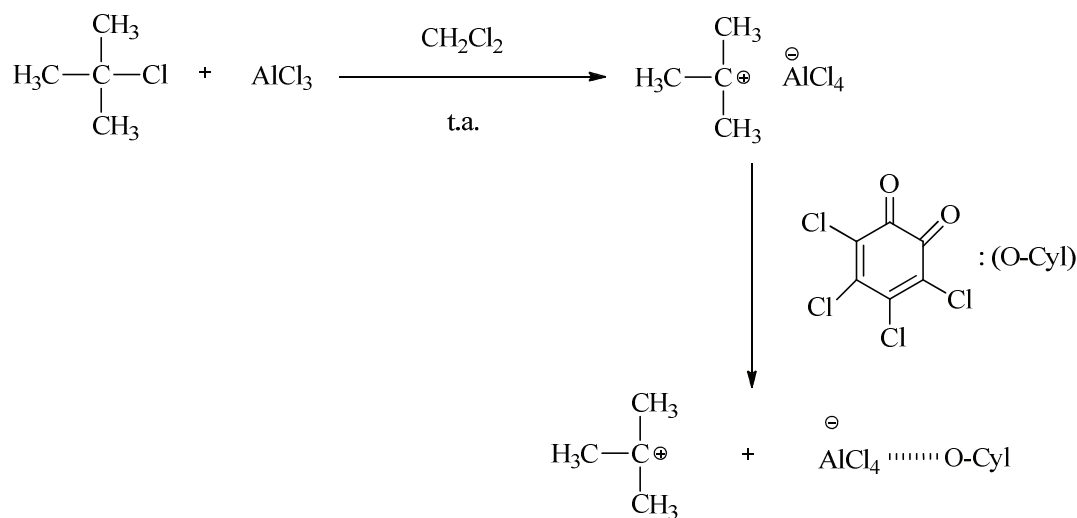


Figure I.19 : Système de Friedel-Craft breveté par la société Arkema

I.2 Propriétés et mise en œuvre des polycétones aliphatiques

Les polymères se situent en seconde position dans les matériaux utilisés par l'industrie française de l'emballage alimentaire, qui reste un secteur très dynamique et innovant en dépit des préoccupations écologiques. L'emballage est chargé de compartimenter le produit. Il va créer une barrière à l'intérieur de laquelle règneront des conditions favorables à la conservation du contenant, et qui va l'isoler des agressions extérieures. Cela se traduit concrètement par la recherche de la maîtrise de certaines propriétés, comme les échanges de gaz entre le produit et son environnement, la résistance mécanique et thermique, la neutralité vis à vis de son contenu...

L'emballage sera donc choisi en fonction d'un certain nombre de propriétés qui sont :

- la perméabilité à l'oxygène, à la vapeur d'eau, au dioxyde de carbone,
- la plage de température d'utilisation,
- le mode d'obtention (thermoformage, extrusion soufflage...).

Les polymères présentent un large éventail de propriétés de perméabilité aux gaz et sont de ce fait particulièrement intéressants pour une utilisation comme constituants actifs des emballages. En général, un polymère ne possède pas, à lui seul, toutes les propriétés requises pour une utilisation donnée, d'où l'idée de les associer. Ainsi, afin de diminuer la perméabilité aux gaz, des procédés de co-extrusion ont été mis au point, utilisant principalement trois types de polymères barrières : polyamide, EVOH (copolymère éthylène - alcool de vinyle) et PVDC (copolymère à base de chlorure de vinylidène). Ce type de matériaux multicouches est utilisé actuellement pour la préparation et la conservation des plats cuisinés, le conditionnement des légumes précuits...

Les polycétones aliphatiques réunissent un certain nombre de propriétés nécessaires à l'obtention d'un bon matériau barrière. En effet, outre leur semi-cristallinité, ces polymères présentent d'importantes interactions entre chaînes dues au groupement carbonyle polaire, ce qui implique une forte concentration en dipôles et donc un empilement relativement compact. La stabilité du squelette est ainsi renforcée, et l'emballage alimentaire apparaît naturellement comme une application potentielle de ce genre de polymères.

I.2.1 Propriétés physiques et chimiques

Ce paragraphe s'intéressera aux propriétés physico-chimiques des polycétones aliphatiques oléfine / CO, puis à celles à base de diméthylcétène et d'éthylcétène.

I.2.1.1 Polycétones aliphatiques oléfine(s) / CO

Copolymère C₂H₄ / CO : Dès 1975, Shell Chemicals^{72,73} a synthétisé les premières polycétones aliphatiques par copolymérisation, parfaitement alternée, par coordination, d'éthylène et de monoxyde de carbone. Ces deux monomères peu onéreux impliquent une chimie simple, rendant ces polycétones moins coûteuses que les autres polymères hautes performances comme les polyéthersulfones, les polysulfures de phénylène ou les polyimides. L'organisation très prononcée de ces polycétones leur confère une cristallinité et une température de fusion élevées de l'ordre de 0,3 ~ 0,4 et 255°C respectivement^{72,74}, ce qui rend leur mise en oeuvre très difficile.

Terpolymère C₂H₄ / C₃H₆ / CO : Les sociétés BP Chemicals et Shell, au travers de leurs produits Ketonex^{TM 75} et Carilon®^{72,73} respectivement, ont alors incorporés quelques motifs propylène au sein de la structure éthylène / monoxyde de carbone. Ces unités propylène remplacent aléatoirement de l'éthylène, mais toujours de manière parfaitement alternée avec le monoxyde de carbone, ce qui donne un terpolymère ayant la structure représentée sur la **Figure I.20** :

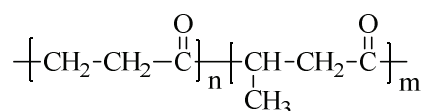


Figure I.20 : Terpolymère C₂H₄ / C₃H₆ / CO

Prenons l'exemple des terpolymères C₂H₄ / C₃H₆ / CO contenant 6% de propylène. L'insertion du groupement pendent -CH₃ dans la structure du terpolymère améliore alors nettement la mise en oeuvre^{74,76}. Ce terpolymère est un matériau opaque à l'état solide, semi-cristallin, qui possède une densité de 1,24 g/cm³ à température ambiante. Il présente une température de fusion de 220°C, et une bonne stabilité thermique jusqu'à 300°C. Sa transition vitreuse se situe aux alentours de 15°C.

Ces terpolymères ne sont solubles que dans l'hexafluoroisopropanol à température ambiante et les solvants phénoliques (*m*-crésol, etc) à haute température^{72,76,77}. Ils sont résistants aux attaques chimiques et au gonflement dans une large gamme d'environnement (les hydrocarbures, la plupart des solvants organiques, les carburants et autres liquides automobiles, les savons/détergents et les acides et bases faibles).

Ils présentent d'excellentes propriétés mécaniques⁷⁵, au même niveau que le copolymère C₂H₄ / CO, et sont très compétitifs par rapport aux polymères thermoplastiques commerciaux comme le polyoxyméthylène (POM) et le polyamide 6,6 (**Tableau I.2**). De plus, ils possèdent également d'excellentes propriétés électriques et tribologiques^{74,76}.

	T_f (°C)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'élasticité en flexion (GPa)	Résistance au choc (J/m)
Copolymère (C ₂ H ₄ / CO)	255	80	90	2,4	140
Terpolymère (C ₂ H ₄ / C ₃ H ₆ / CO)	220	60	300	1,7	140
POM	178	70	45	3,0	80
PA 6,6	255	60	100	1,0	110

Tableau I.2 : Propriétés physiques des polycétones aliphatiques

Les polycétones aliphatiques sont des thermoplastiques aisément transformables en plaques, tubes, profilés d'extrusion, qui peuvent être mis en forme également par injection-soufflage et rotomoulage. Les procédés de revêtement poudre par voie électrostatique à lit fluidisé et projection à la flamme ont également montré leur efficacité^{73,75-77}.

L'étude par diffraction des RX, réalisée par Lommerts⁷⁸ et Chatani⁷⁹, a montré l'existence de deux morphologies cristallines : une phase plus dense (densité de 1,383 g/cm⁻³) appelée alpha, et une phase moins dense (densité de 1,297 g/cm⁻³) appelée bêta. Les formes alpha et bêta possèdent une conformation orthorhombique à faces centrées, et toutes les

chaînes sont en configuration *trans*. Dans la phase alpha, les groupements carbonyles sont plus proches les uns des autres que dans la phase bêta (**Figure I.21**).

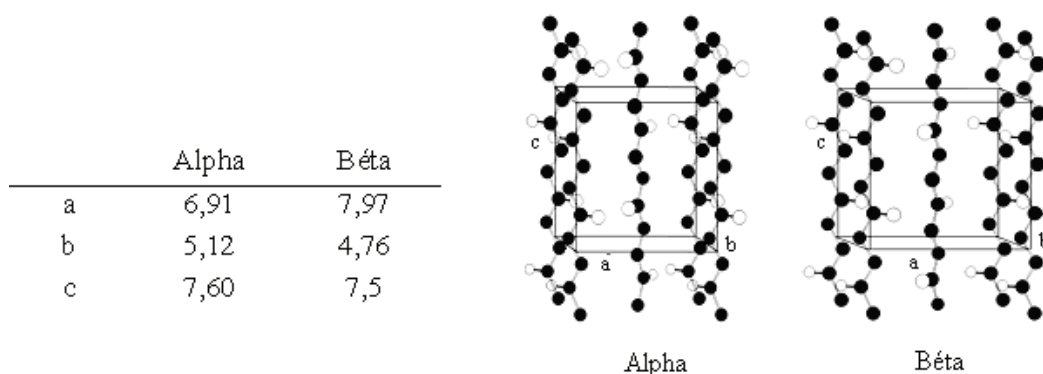


Figure I.21 : Structures cristallines alpha et bêta des polycétones aliphatiques oléfine(s) / CO

Ces deux formes alpha et bêta coexistent dans le copolymère et le terpolymère⁷⁴. Il a été établi que la phase alpha est caractéristique du copolymère C₂H₄ / CO parfaitement alterné, et qu'elle peut évoluer vers la phase bêta au dessus de 110-125°C. Dans le terpolymère, la substitution des groupements pendants de -H à -CH₃ implique une évolution de la phase alpha vers la phase bêta qui est moins dense, afin d'améliorer la stabilité. Ainsi, avec seulement 6% de propylène dans la structure chimique du terpolymère, ce dernier est alors constitué exclusivement de phase bêta^{80,81}.

Flood⁷⁴ et Waddon⁸² ont également montré l'effet de l'introduction de propylène dans différentes proportions sur les propriétés thermiques. Une diminution progressive de T_f et du taux de cristallinité lorsque le pourcentage de propylène augmente a été observée (la température de fusion peut descendre jusqu'à 205 °C avec l'ajout de 14,6 % de propylène) (**Figure I.22**).

L'influence de la nature du groupement pendent (méthyle, butyle, hexyle) sur la cristallinité du terpolymère (EPCO quand C₂H₄ / C₃H₆ / CO, EBCO quand C₂H₄ / C₄H₈ / CO et EHCO quand C₂H₄ / C₆H₁₂ / CO) a été étudiée par Bonner et Coll.⁸³ : l'enthalpie de fusion, et donc la cristallinité, diminuent lorsque la longueur du groupement pendent augmente, effet qui est d'avantage marqué pour le terpolymère EHCO (**Figure I.23**).

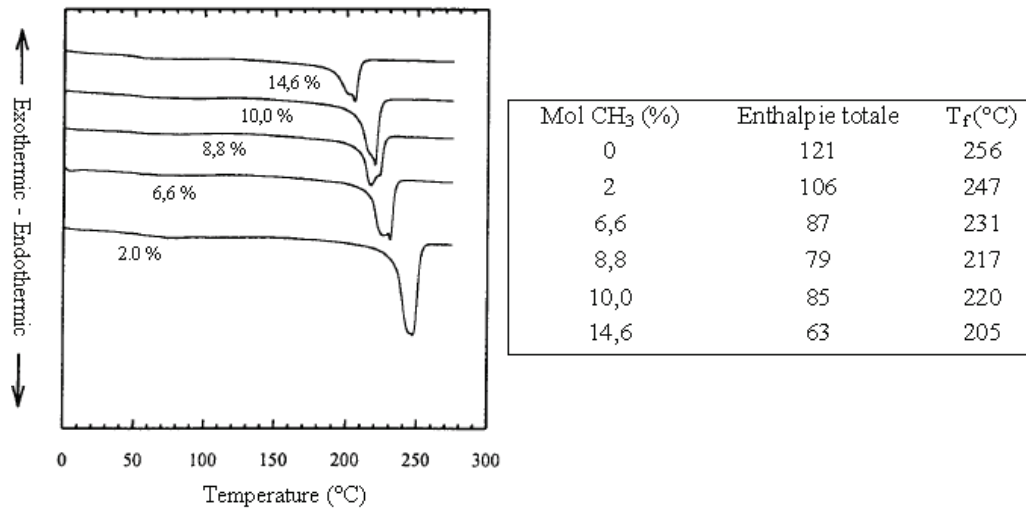


Figure I.22 : Analyse DSC du terpolymère présentant 2 ; 6,6 ; 8,8 ; 10 ou 14,6 % de propylène

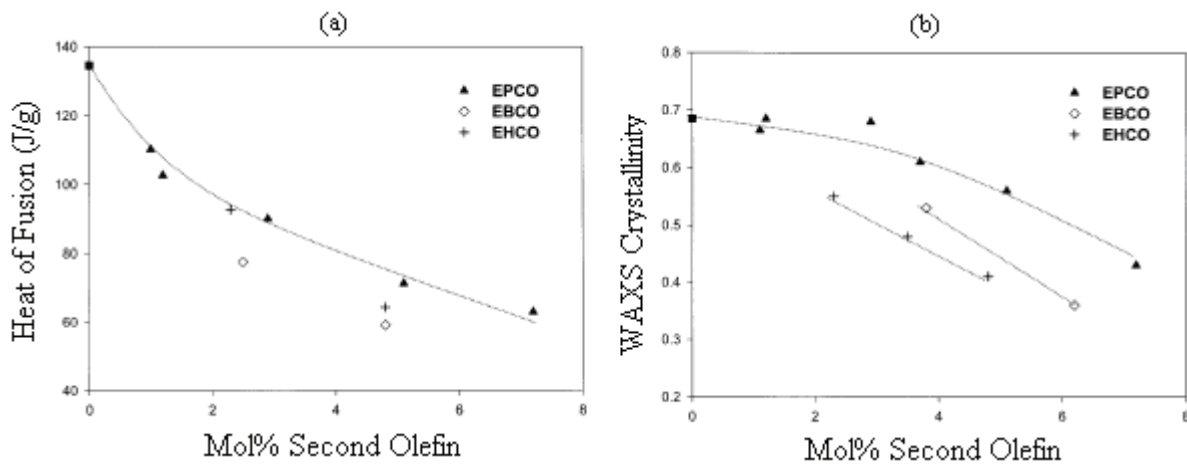
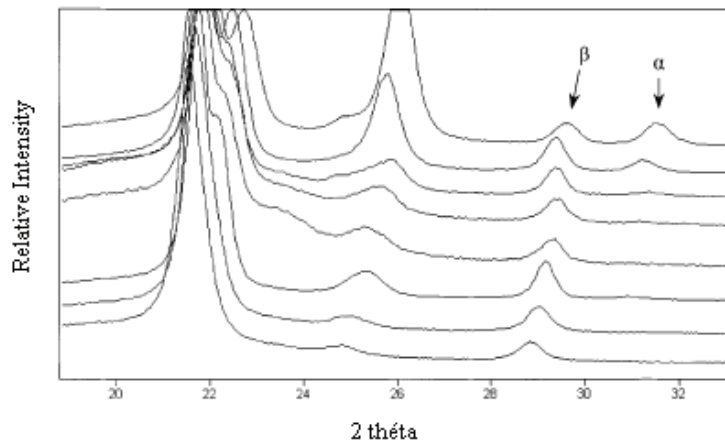


Figure I.23 : Enthalpie de fusion et cristallinité pour les terpolymères EPCO, EBCO et EHCO⁸¹

La structure cristalline de ces terpolymères a ensuite été étudiée par WAXS⁸³, qui permet de définir le pourcentage des phases alpha et bêta. La proportion en phase alpha diminue quand le pourcentage en groupements pendants augmente, d'autant plus que ce groupement pendant est long (Figure I.24).



Sample	WAXS	
	α / β	% α
ECO	1,13	53
EPCO (1,2)	0,43	30
EPCO (2,9)	0,08	8
EPCO (5,1)	< 0,01	< 1
EPCO (7,2)	0	0
EBCO (4,8)	0	0
EHCO (2,3)	0,22	18
EHCO (4,8)	0,09	8

Figure I.24 : Diffractogramme WAXS et proportions des phases α et β pour les terpolymères (de haut en bas : ECO, EPCO(1,2), EHCO(2,3), EHCO(4,8), EBCO(4,8), EPCO(2,9), EPCO(5,1), EPCO(7,2))

En parallèle, Gaymans et Coll.⁸⁴ ont également mis en évidence la modification de nombreuses propriétés mécaniques (T_g , cristallinité, module élastique, résistance au choc) selon le pourcentage de propylène, hexène et dodécène incorporé dans le terpolymère. Ainsi, la cristallinité et le module élastique chutent avec la teneur en groupement pendant, alors que la résistance au choc augmente fortement en raison d'une déformation plus importante. Le module élastique et la limite d'élasticité diminuent lorsque la longueur de la chaîne augmente (**Figure I.25**).

Il a également été montré que la cristallinité et la transition vitreuse sont indépendantes de la masse molaire du terpolymère $C_2H_4 / C_3H_6 / CO$, mais que la résistance au choc est améliorée, avec une diminution de la température de transition ductile / fragile, lorsque la masse molaire du terpolymère augmente⁸⁵.

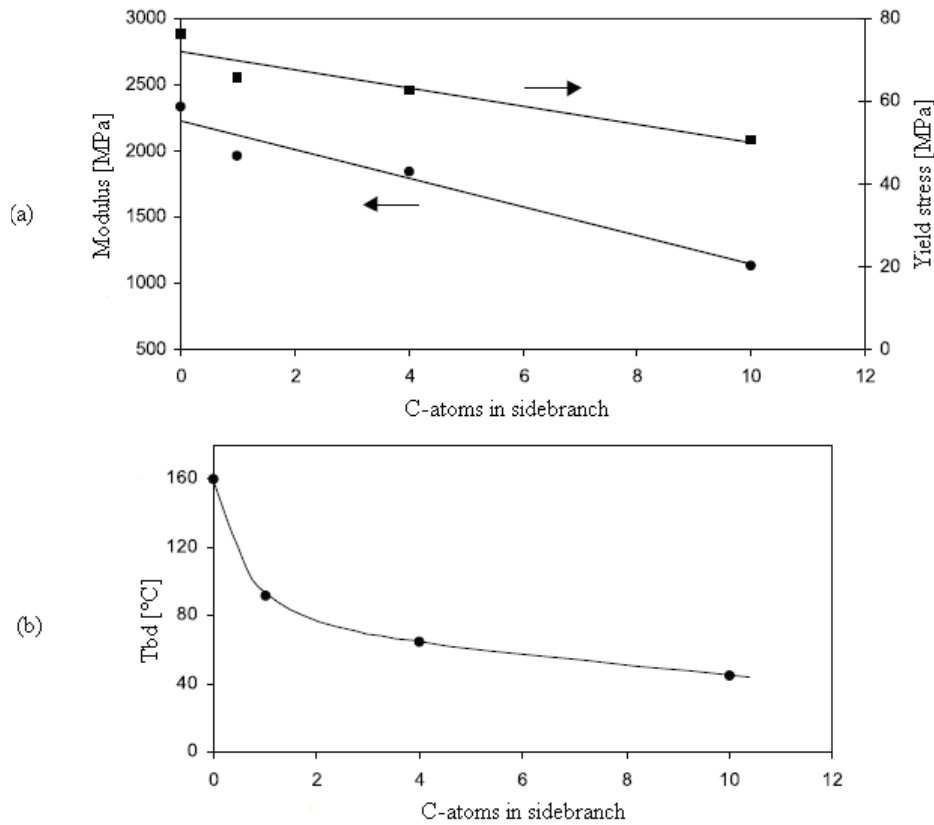


Figure I.25 : Propriétés mécaniques des terpolymères EPCO, EHCO, EDCO

(a) Module d'élasticité et contrainte seuil

(b) Température de transition ductile / fragile mesurée par SENT (Single Edge Notched Tensile)

I.2.1.2 Polycétones aliphatiques issues du diméthylcétène et de l'éthylcétène

Les polycétones issues du DMK et de l'EK sont insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels. Seuls l'hexafluoroisopropanol et le *m*-crésol à chaud ($T > 90^\circ\text{C}$) permettent de les dissoudre^{40,51}.

Dans le cas du DMK^{66,69}, les masses molaires moyennes en nombre, mesurées par chromatographie d'exclusion stérique dans le dichlorométhane, après dissolution des échantillons dans un mélange HFIP / CH_2Cl_2 , montrent des valeurs comprises entre 13 000 et 70 000 g/mol, avec des dispersités très élevées, ce qui laisse supposer la présence de microgels faussant l'analyse. Dans le cas de l'EK⁶², les analyses CES, réalisées dans l'HFIP pur, présentent des masses molaires moyennes comprises entre 14 300 et 28 200 g/mol, avec des indices de polymolécularité élevés variant de 4,2 à 10,8, posant toujours la question de la présence de microgels. Les I_p élevés peuvent également s'expliquer par la précipitation du

polymère au cours de la synthèse, qui piège les centres actifs dans des zones plus ou moins gonflées du précipité et favorisent donc la dispersité.

Les propriétés thermiques ont été mesurées par analyse enthalpique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (TGA) (**Tableau I.3**). Pour le PDMK, la température de fusion est assez élevée. Elle peut atteindre 250°C, et est accompagnée de pics de fusion secondaires à 180 et/ou 225°C, ce qui indique différentes structures cristallines au sein de la matrice polymère. La température de transition vitreuse se situe autour de 65-75 °C. Ce polymère est extrêmement stable en température, puisqu'il ne se dégrade qu'à partir de 340°C sous azote. Contrairement au PDMK, le PEK se dégrade beaucoup plus tôt, dès 210°C, en raison de la structure chimique du motif qui possède un proton acide sur le carbone en α du carbonyle^{40,62}. Sa température de fusion n'est pas mesurable en DSC, et la température de transition vitreuse est du même ordre de grandeur que le PDMK, autour de 60-75°C.

<i>Polymère</i>	<i>T_g (°C)</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>T_d (°C)</i>	<i>X_c</i>
PDMK ^{51,66,69}	65-75	155 - 185 ; 220 - 250	340	0,29 - 0,45
PEK ^{40,62}	60-75	Non mesurable	210	0,33 - 0,41

Tableau I.3 : Propriétés thermiques du PDMK et du PEK

Ganis et Temussi^{86,87} ont déterminé deux phases cristallines caractéristiques de la polycétone issu du diméthylcétène, notées alpha et bêta. La forme alpha possède une conformation orthorhombique, tandis que la forme bêta possède une conformation de type hélicoïdale (**Figure I.26**).

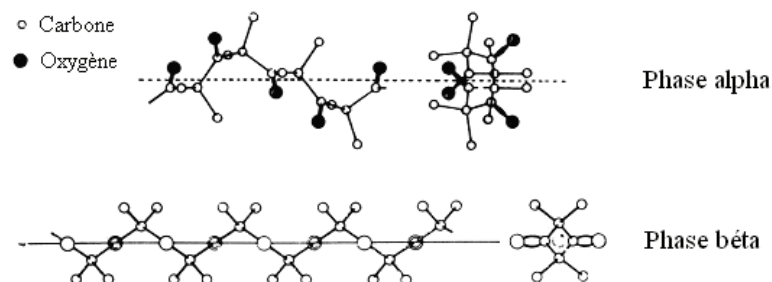


Figure I.26 : Structures cristallines alpha et bêta de la polycétone issue du DMK

L'étude par diffraction des RX des polycétones PDMK et PEK met en évidence leur structure cristalline. Pour le PDMK^{66,69}, trois raies sont présentes : une raie très intense à 17,1°, encadrée par deux autres de plus faibles intensités à 18,1° et 16,1°, conformes au modèle de structure de la phase cristalline α de Ganis et Temussi. Le PEK⁶² présente une raie principale intense à 10,8° ainsi que des raies de diffraction moins bien définies à des angles de 24,4° ; 21,6° et 18,8°. Le PEK, qui possède un carbone asymétrique dans son motif de répétition, présente une phase cristalline qui semble plus compacte, ce qui peut s'expliquer par une grande stéréorégularité du polymère et des interactions fortes entre groupements carbonyles et protons en α . La cristallinité mesurée par RX donne des valeurs autour de 0,3 - 0,4. Cet empilement efficace des chaînes de polycétones à base de cétène est d'ailleurs responsable de leurs bonnes propriétés barrière à l'oxygène, que nous discuterons dans la partie suivante.

Les propriétés mécaniques de la polycétone PDMK, étudiées par Analyse Mécanique Dynamique (DMA), montrent un module de conservation proche de 100 MPa à température ambiante, et une transition mécanique aux alentours de 50°C⁶⁶.

I.2.2 Propriétés barrières aux gaz

I.2.2.1 Polycétones aliphatiques oléfine(s) / CO

La **Figure I.27** présente les coefficients de perméabilité à l'oxygène, en fonction de l'humidité relative, pour les polycétones KetonexTM et Carilon®^{75,77}, ainsi que pour d'autres polymères utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire, comme le PET, l'EVOH (différents grades dont l'EVAL-E) ou le PA6,6.

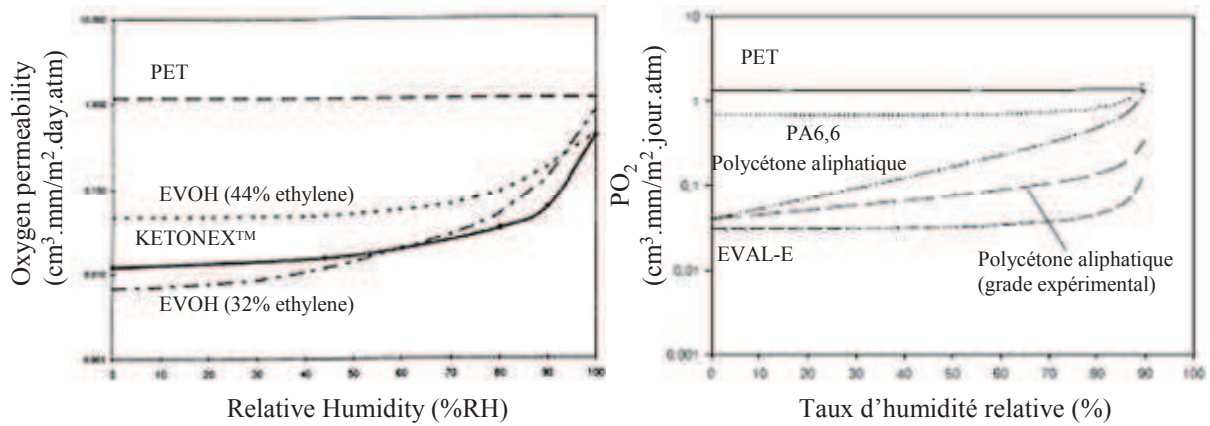


Figure I.27 : Perméabilité à l'oxygène (a) d'une polycétone Ketonex™, (b) des polycétones Carilon®, comparée à d'autres polymères barrières (PET, EVOH, PA6,6, EVAL-E)

A faible taux d'humidité relative, les terpolycétones CO / C₂H₄ / C₃H₆ Ketonex et Carilon® montrent des perméabilités à l'oxygène (PO₂) plus faibles que celles du PET et du PA6,6, et du même ordre de grandeur que celles des EVOH. A taux d'humidité élevé, tous les matériaux deviennent équivalents.

L'ensemble des données de perméabilité à l'oxygène (PO₂) des polycétones aliphatiques et des polymères utilisés largement dans l'emballage alimentaire est répertorié dans le **Tableau I.4** :

<i>Polymère</i>	<i>PO₂ à 23°C (cm³.mm/m².24h.atm)</i>		
	<i>0% HR</i>	<i>75% HR</i>	<i>90% HR</i>
PET	1,3	1,4	1,4
PA 6,6	0,7	0,78	1,8
EVOH	0,03	0,04	0,14
Carilon® et Ketonex™	0,04 ~ 0,01	0,39	1,3
Carilon® (grade expérimental)	0,04	0,12	0,36

Tableau I.4 : Perméabilité à l'oxygène de différents polymères en fonction de l'humidité relative HR

La Société BP Chemical⁸⁸ a également développé des polycétones aliphatiques de type éthylène / propylène / CO et éthylène/ hex-1-ène / CO, comportant différentes proportions en propylène et hex-1-ène. A même teneur en propylène et hex-1-ène, le terpolymère éthylène / propylène / CO possède une perméabilité toujours plus faible que son homologue contenant l'hex-1-ène. Quel que soit le taux d'humidité relative, le terpolymère éthylène / propylène / CO

est plus imperméable à l'oxygène, et l'augmentation de la proportion de propylène ou d'hex-1-ène dans le terpolymère fait diminuer la perméabilité, certainement en raison de la création de volume libre plus important par l'introduction d'un groupe pendant plus long. Il est également intéressant de noter que le terpolymère éthylène/ hex-1-ène / CO semble peu affecté par le taux d'humidité (**Tableau I.5**).

<i>Teneur en termonomère (mol %)</i>	<i>PO₂ à 23°C (cm³.mm/m².24h.atm)</i>		
	<i>0 % RH</i>	<i>75 % RH</i>	<i>90 % RH</i>
Propylène, 2,9 %	0,021	0,4	-
Propylène, 3,7 %	0,027	0,2	-
Propylène, 4,6 %	0,0079	0,055	-
Propylène, 13,6 %	0,60	3,8	-
Hex-1-ène, 3 %	0,24	0,36	0,43
Hex-1-ène, 3,5 %	0,41	0,50	0,52
Hex-1-ène, 3,9 %	0,6	0,91	1,2
Hex-1-ène, 4,8 %	1,3	1,8	-

Tableau I.5: Perméabilité à l'oxygène des terpolymères C₂H₄/ C₃H₆/ CO et C₂H₄/ C₆H₁₂/ CO

I.2.2.2 Polycétones aliphatiques issues du diméthylcétène et de l'éthylcétène

Des films de PDMK et de PEK ont pu être réalisés, au laboratoire, à l'aide d'une presse chauffante, avec plus ou moins de succès (**Figure I.28**). En effet, les films de PDMK^{66,69} sont transparents et souples, de forme circulaire et d'épaisseur homogène, alors que dans le cas du PEK⁴⁰, la préparation de film est délicate et les films sont plutôt translucides et non homogènes. Ainsi, l'image réalisée par microscopie optique d'un film de PEK montre de nombreux défauts structuraux à la surface du film, qui donc ne peut être analysé pour les propriétés barrières aux gaz.

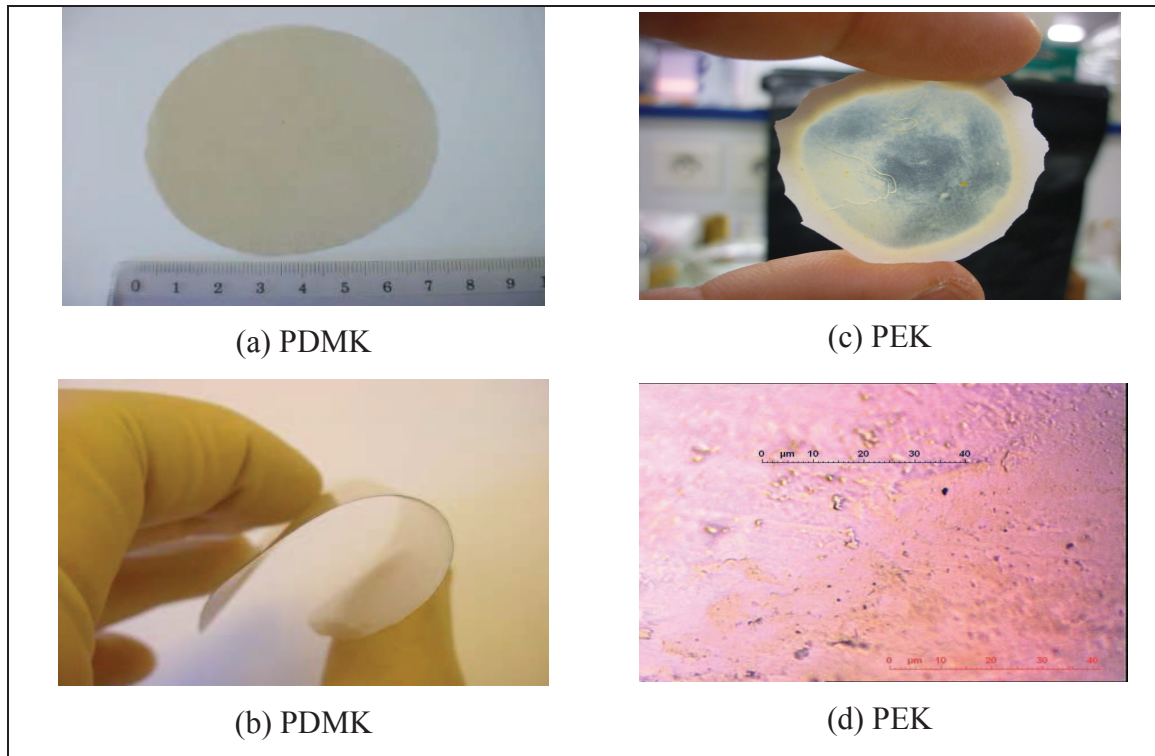


Figure I.28 : Films à base de PDMK (a) et (b) et de PEK (c) et (d, cliché microscopie)^{40,66}

La mesure de deux films (PK1 et PK2) de polycétone à base de diméthylcétène a montré que les propriétés barrières, à taux d'humidité nul, se situent entre un EVOH D (29% d'éthylène) et un EVOH E (38% d'éthylène), signe d'une haute performance vis-à-vis de l'oxygène (**Tableau I.6**).

<i>Polymère</i>	<i>PO₂ à 23°C (cm³.mm/m².24h.atm)</i>		
	<i>0% RH</i>	<i>75% RH</i>	<i>95% RH</i>
PK1 (PDMK)	<i>0,013</i>	<i>0,024</i>	-
PK2 (PDMK)	<i>0,0098</i>	<i>0,013</i>	<i>0,014</i>
EVAL-E	<i>0,018</i>	<i>0,055</i>	<i>0,15</i>
EVAL-D	<i>0,0025</i>	<i>0,035</i>	<i>0,15</i>

Tableau I.6 : Perméabilité à l'oxygène pour deux polycétone et deux EVOH à différents taux d'humidité relative⁶⁹

De plus, les polycétone issues du diméthylcétène sont très peu sensibles au taux d'humidité relative, et gardent leur faible perméabilité à l'oxygène même pour des taux de 95%, contrairement aux EVOH qui voient leurs propriétés nettement diminuer.

Cette constatation est très intéressante puisque les polycétones aliphatiques de type éthylène / propylène / CO sont sensibles à l'humidité (**Figure I.29**, **Figure I.30**).

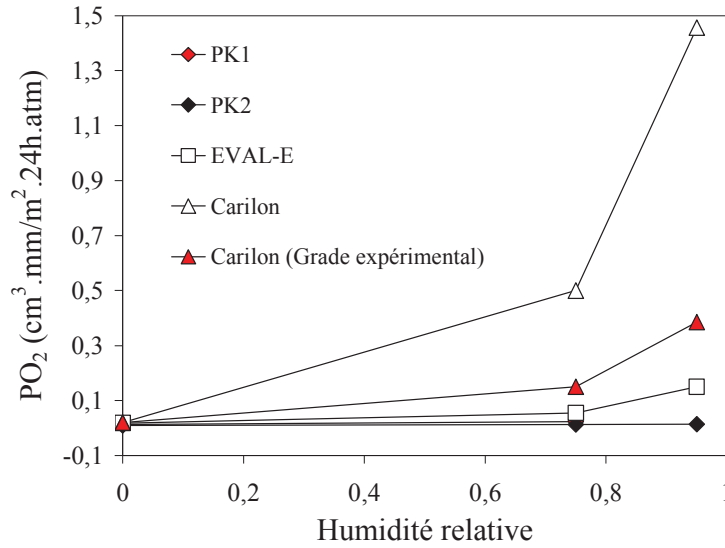


Figure I.29 : Comparaison des polycétones PDMK (PK1 et PK2) avec les terpolymères Carilon®

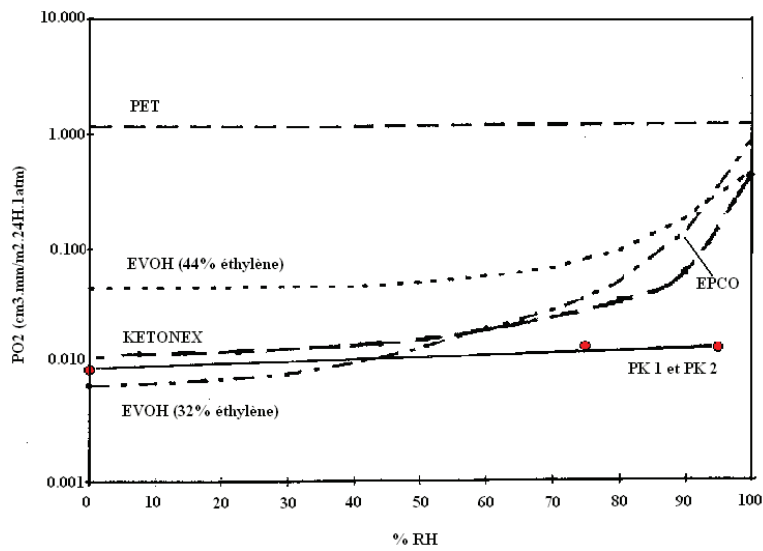


Figure I.30 : Comparaison des polycétones PDMK (PK1 et PK2) avec les terpolymères Ketonex™

I.3 Modification chimique des polycétones aliphatiques de type oléfine(s) / CO

Les polycétones aliphatiques de type oléfine(s) / CO constituent une série très intéressante de polymères en tant que matières premières pour la préparation de polymères fonctionnels. En effet, outre la fonction carbonyle en elle-même qui peut subir un certain nombre de modifications chimiques, les polymères contiennent la fonction 1,4-bicarbonyle qui est fortement réactive. Les systèmes peuvent donc aisément être transformés en une grande variété de polymères contenant des groupes fonctionnels comme les pyrroles⁸⁹, les furanes⁹⁰, les thiophènes⁹⁰, les bisphénols⁹¹, les alcools⁹², les acétals⁹³, les thiols⁹⁴, les oximes⁹⁵, les méthylènes⁹⁶, les cyanhydrines⁹⁷, etc... (Figure I.31).

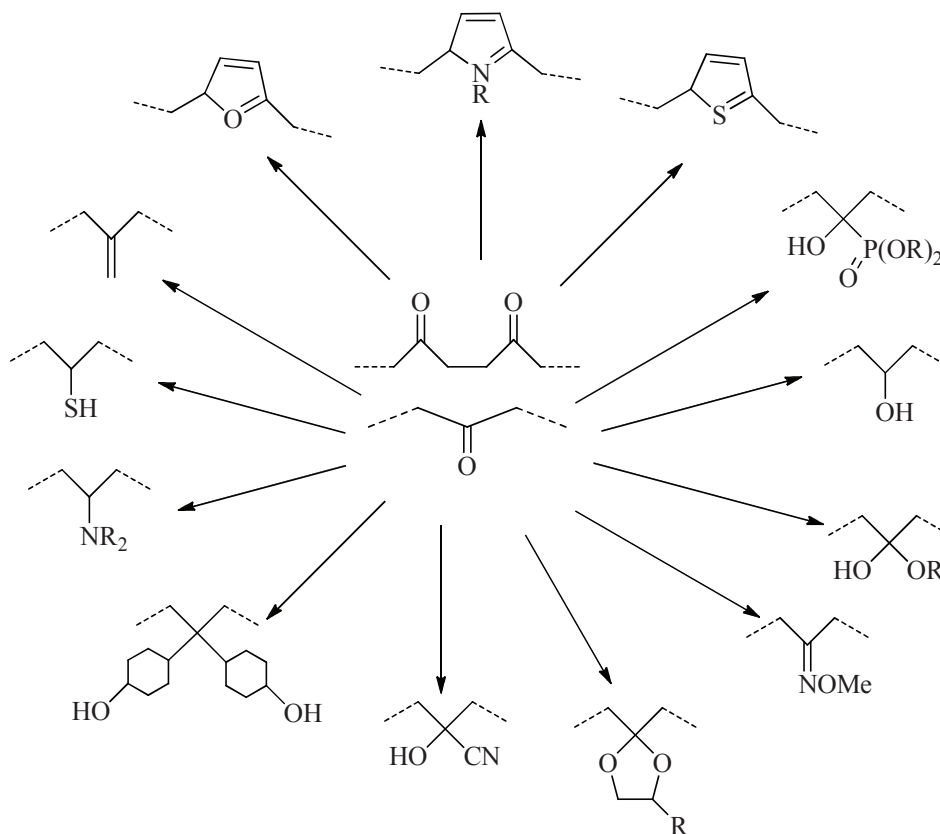


Figure I.31 : Modification chimique des polycétones aliphatiques

Parmi ces modifications, la réaction classique de Paal-Knorr, dans laquelle la fonction 1,4-bicarbonyle réagit avec une fonction amine primaire pour donner une unité pyrrole, est un des chemins les plus attirants pour la fonctionnalisation des polycétones aliphatiques. En

effet, le cycle pyrrole est un hétérocycle très important dans beaucoup de composés biologiquement actifs et de produits pharmaceutiques synthétiques. De plus, les polymères contenant la fonctionnalité amine (primaire, secondaire, and tertiaire) ont trouvé de larges applications dans divers domaines, comme agents chélatants, tensio-actifs, polyélectrolytes, vecteurs d'ADN, et polymères antibactériens.

Un exemple rapporté par Zhang et Coll.⁹⁸ montre une modification chimique de polycétones aliphatiques C_2H_4 / CO en utilisant la diamine 1,2-diaminopropane par la réaction de Paal-Knorr (**Figure I.32**). Le dérivé de ce polymère a montré des propriétés physiques très intéressantes en solution aqueuse comme la formation de micelles à bas niveau de protonation, et un comportement de polyélectrolyte à haut niveau de protonation. Cette polyamine protonée dérivée d'une polycétone aliphatique forme ainsi un tensioactif polymère qui peut être utilisé dans le domaine des colles à bois.

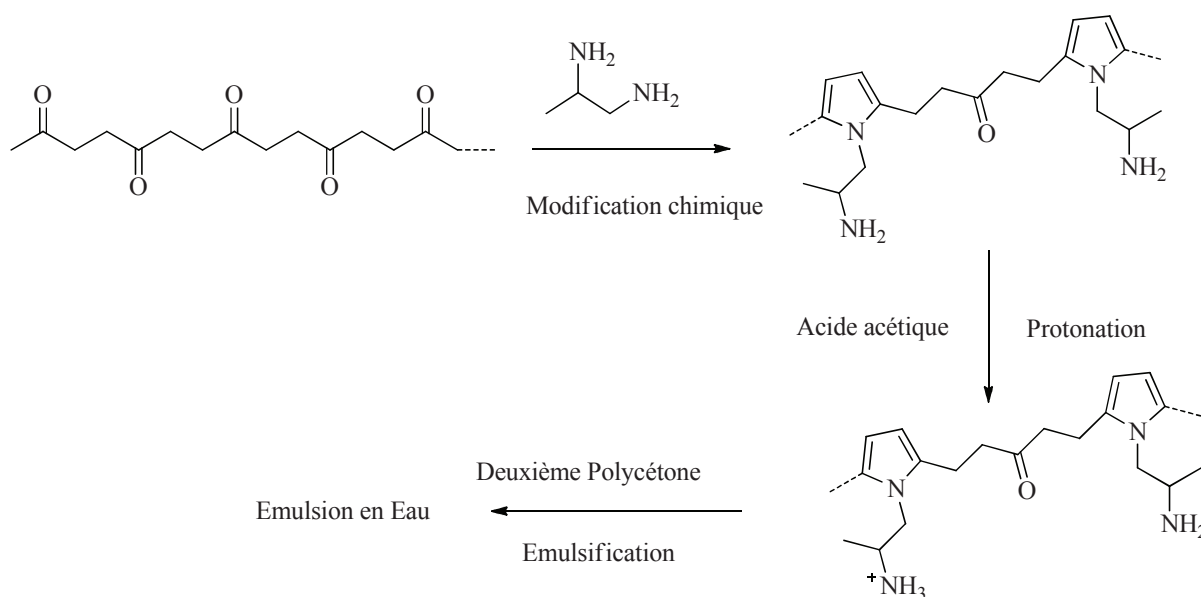


Figure I.32 : Modification chimique d'une polycétone C_2H_4 / CO par la réaction de Paal-Knorr

Ce même auteur rapporte également un nouveau polymère fonctionnel polycétone-furane⁹⁹ qui se combine de manière réversible avec un N,N' -bismaléimide par une réaction de Diels-Alder et rétro Diels-Alder (**Figure I.33**), et possède ainsi des propriétés dites auto-cicatrisantes.

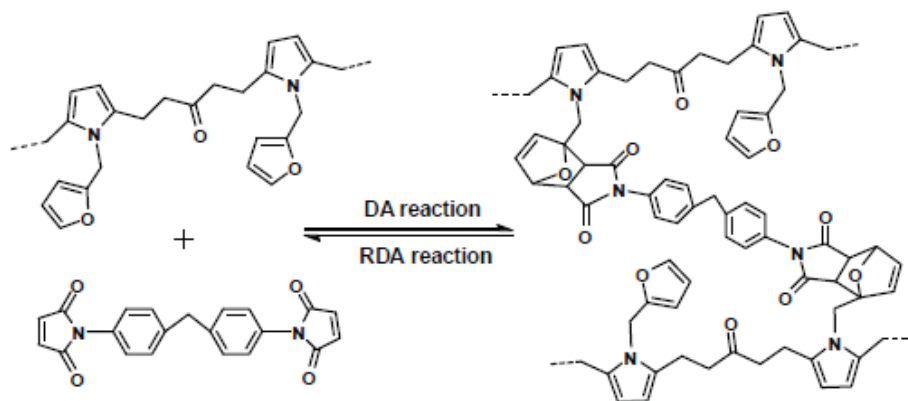


Figure I.33 : Réaction de Diels-Alder et rétro -Diels-Alder entre la polycétone-furane et le bis-maléimide

Un autre type de modification chimique qui s'avère novatrice est la réduction de la polycétone en polyalcool (**Figure I.34**) en utilisant des agents réducteurs comme NaBH_4 , LiAlH_4 , etc...¹⁰⁰ Ce nouveau polyalcool a montré une température de fusion très faible (137°C), et une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels (éthanol, méthanol, acétone, etc.).

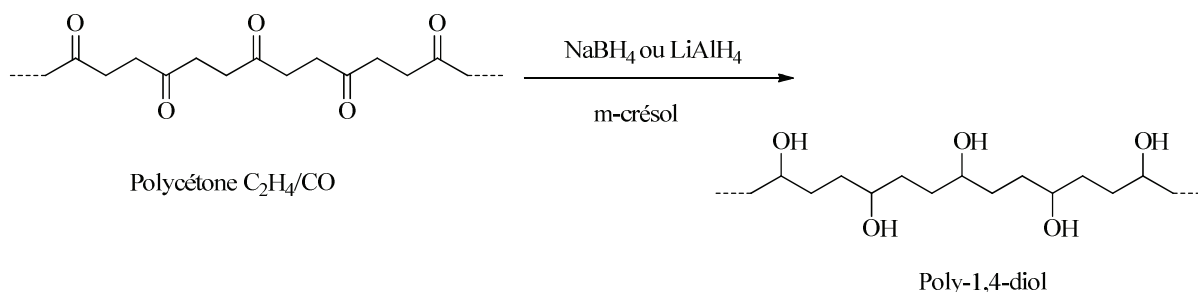


Figure I.34 : Réduction d'une polycétone aliphatique par NaBH_4 ou LiAlH_4

I.4 Conclusion

La synthèse des polycétones aliphatiques peut donc être réalisée par deux méthodes : la copolymérisation entre le monoxyde de carbone et les oléfines, grâce au développement de différents systèmes catalytiques qui ont permis leur production à l'échelle industrielle, et la polymérisation cationique des cétones, devenue une spécialité du laboratoire avec le DMK et l'EK, qui peuvent être synthétisés par pyrolyse des anhydrides d'acides ou bien par déhalogénéation d'halogénures α -halogénés avec de bons rendements.

Les polycétones aliphatiques présentent en général de très bonnes propriétés thermiques et mécaniques, en raison d'un empilement efficace des chaînes de polymères qui entraîne une cristallinité élevée. Ce réseau cristallin dense est également à l'origine de leurs bonnes propriétés barrières aux gaz, notamment au dioxygène. Un avantage majeur de la polycétone issue du diméthylcétène par rapport aux polymères issues de la copolymérisation entre le monoxyde de carbone et les oléfines, est qu'elle conserve ses très bonnes propriétés barrières même à taux d'humidité élevé ($\geq 90\%$), ce qui la place en position de tête pour une application potentielle comme l'emballage alimentaire. Son inconvénient majeur est lié à sa mise en œuvre qui est difficile, en raison d'une température de fusion élevée.

Comme pour les polycétones aliphatiques Carilon® et Ketonex™, qui ont vu leur mise en œuvre facilitée par l'insertion d'une autre oléfine comme le propylène en tant que termonomère, il semble intéressant de s'attarder sur de nouvelles polycétones à base de diméthylcétène qui combindraient de bonnes propriétés avec une mise en œuvre plus aisée, par le biais de nouvelles structures. Enfin, de telles polycétones pourraient servir de substrat à de nombreuses modifications chimiques via le groupement cétone.

Références Bibliographiques

- ¹ Reppe, W.; Magin, A., US. Pat. 2,577,208, **1951**.
- ² Shryne, T. M.; Holler, H. V., US. Pat. 3,984,388, **1976**.
- ³ Klabunde, U.; Tulip, T. H.; Roe, D. C.; Ittel, S. D., *J. Organometal. Chem.* **1987**, 334, 141.
- ⁴ Klabunde, U.; Ittel, S. D., *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 123.
- ⁵ Klabunde, U., US. Pat. 4,698,403, **1987**.
- ⁶ Driessen, B.; Green, M. J.; Keim, W., Eur. Pat. 470,759 A2, **1992**.
- ⁷ Keim, W., *Chem. Abstr.* **1992**, 116, 152623.
- ⁸ Mass, H.; Mecking, S. Z., *Naturforsch.* **1995**, 50b, 430.
- ⁹ Sen, A.; Lai, T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3520.
- ¹⁰ Drent, E.; Van Broekhoven, J. A. M.; Doyle, M. J., *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 235.
- ¹¹ Iwashita, Y.; Sakuraba, M., *Tetrahedron Lett.* **1971**, 26, 2409.
- ¹² Sen, A.; Brumbaugh, J. S., *J. Organometal. Chem.* **1985**, 279, C5.
- ¹³ Gouch, A., GB. Pat. 1,081,314, **1967**.
- ¹⁴ Fenton, D. M., US. Pat. 3,530,109, **1970**.
- ¹⁵ Belov, G. P., *Pol. Sci. Ser. B* **1998**, 3-4, 89.
- ¹⁶ Nozaki, K., US. Pat. 3,835,123, **1974**.
- ¹⁷ Drent, E., Eur. Pat. 1,219,65, 1984.
- ¹⁸ Alperowicz, N., *Chemical Week* **1995**, 25, 22.
- ¹⁹ a) Grande, J. A., *Modern Plast. Intern.* **1997**, 1, 28; b) Ash, C. E., *J. Mater. Educ.* **1994**, 16, 1; c) Medema, D.; Noordam, A., *Chemisch Magazine* March **1995**.
- ²⁰ Bonner, J. G.; Powell, A. K., *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 76, 108.
- ²¹ Satchell, D. P. N.; Satchell, R. S., *Chem. Soc. Rev.* **1975**, 4 (2), 210-50.
- ²² Seikaly, H. R.; Tidwell, T. T., *Tetrahedron* **1986**, 42 (10), 2587-613
- ²³ Zarras, P.; Vogel, O., *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16 (2-3), 173-201
- ²⁴ Staudinger, H., *Ber.* **1905**, 38, 1735-9.
- ²⁵ Staudinger, H., *Ber.* **1906**, 39, 968-71.
- ²⁶ Jenkin, A.D., *J. Chem. Soc.* **1952**, 2563-8.
- ²⁷ McCaurney, C.C.; Ward, R.S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 1600-4.
- ²⁸ Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., dans *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol 8, Wiley, New York, 45-57, **1968**
- ²⁹ Taeschler, C., *Ketenes, Ketene Dimers, and Related Substance*, 25 Juin **2010**.
- ³⁰ Master, A.P.; Sorensen, T.S.; Ziegler, T., *J. Org. Chem.* **1986**, 51 (18), 3558-9.

- ³¹ Maquestiau, A.; Flammang, R.; Pauwels, P., *Org. Mass.Spectrom.* **1983**, 18 (12), 547-52.
- ³² Duddeck, H.; Praas, H. W., *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31 (2), 182-4.
- ³³ Holroyd, R. A.; Blacet, F. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4830-4.
- ³⁴ Firl, J.; Runge, W. Z., *Naturforsch.* **1974**, 29B, 393-8.
- ³⁵ Mal'tsev, A. K.; Zuev, P. S.; Nefedov, O. M., *Izv. AKad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1985**, 957-8.
- ³⁶ Coomber, J. W.; Pitts, J. N.; Schrock, R. R., *Chem. Commun.* **1968**, (4), 190-1.
- ³⁷ Turro, N. J.; Chow, M. F.; Ito, Y., *Singlet Oxygen React. Org. Compd. Polym. [Pap. EUCHEM Conf.]* **1978**, 174-81.
- ³⁸ Staudinger, H.; Dyckerhoff, K.; Klever, H. W.; Ruzicka, L., *Ber.* **1925**, 58B, 1079-87.
- ³⁹ Houk, K. N.; Strozier, R.W.; Hall, J.A., *Tetrahedron Letters* **1974**, (11), 897-900.
- ⁴⁰ Hayki, N.; Desilles, N.; Burel, F., *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2350.
- ⁴¹ Tidwell, T.T., *Ketenes*. Wiley Interscience: New-York, **1995**, 665-5.
- ⁴² Hasek, R. H., *Encyclopedia of polymer Science and Technology*. 3ème ed.; Wiley: New-York, **1980**; Vol. 13.
- ⁴³ Brady, W. T.; Watts, R. D., *J. Org. Chem.* **1980**, 45 (17), 3525-7.
- ⁴⁴ Hodous Brian, L.; Fu Gregory, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (8), 1578-9.
- ⁴⁵ Brestaz, M.; Desilles, N.; Le, G.; Bunel, C., *J. Pol. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2011**, 49, 4129-38.
- ⁴⁶ France, S.; Weatherwax, A.; Taggi, A. E.; Lectka, T., *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37 (8), 592-600.
- ⁴⁷ Staudiner, H., *Ber.* **1906**, 39, 3062-7.
- ⁴⁸ Hasek, R. H.; Clark, R. D.; Elam, E. U. ; Martin, J. C., *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 60-4.
- ⁴⁹ Elam, E. U., *J. Org. Chem.* **1967**, 32 (1), 215-6.
- ⁵⁰ Pregaglia, G. F.; Mazzanti, G.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961**, 48, 234-6.
- ⁵¹ Egret, H.; Couvercelle, J. P.; Belleney, J.; Bunel, C., *European Polymer Journal* **2002**, 38, 1953-61.
- ⁵² Huisgen, R.; Otto, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (19), 5342-3.
- ⁵³ Woodward, R. B.; Small, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72 (3), 1297-304.
- ⁵⁴ Turro, N. J.; Leermakers, P. A.; Wilson, H. R.; Neckers, D. C.; Byers, G.W.; Vesley, G. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (12), 2613-19.
- ⁵⁵ Hanford, W. E.; Sauer, J. C., *Organic Reaction*, **1946**, 3, 108-40.
- ⁵⁶ H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta.* **1925**, 8, 306.

- ⁵⁷ Wear, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2390-1.
- ⁵⁸ Calter, M. A., *J. Org. Chem.* **1996**, 61 (23), 8006-7.
- ⁵⁹ Staudinger, H. ; Klever, H. W., *Ber.* **1908**, 41, 906-9.
- ⁶⁰ Smith, C. W.; Norton, D. G., *Org. Synt. Coll.* **1963**, 4, 348.
- ⁶¹ McCarney, C. C.; Ward, R. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 1600-4.
- ⁶² Hayki, N., Synthèse et Caractérisation de Nouveaux Polymères Obtenus à Partir de l'éthylcétène, Insa de Rouen, Rouen, **2011**.
- ⁶³ Mugno, M. ; Bornengo, M., *Chimica e l'Industria* (Milan, Italy) **1963**, 45 (10), 1216-21.
- ⁶⁴ Mugno, M.; Bornengo, M., *Chimica e l'Industria* (Milan, Italy) **1964**, 46 (1), 5-9.
- ⁶⁵ Hasek, R. H.; Elam, E.U. *Dialkyl ketenes*. GB965762, **1964**.
- ⁶⁶ Bienvenu, A., Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétés des polydiméthylcétènes et de leurs mélanges, Insa de Rouen, Rouen, **2004**.
- ⁶⁷ Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961**, 44-46, 537-49.
- ⁶⁸ Pregaglia, G. F.; Binaghi, M.; Cambini, M., *Makromol. Chem.* **1963**, 67, 10-30.
- ⁶⁹ Egret, E., Synthèse et Caractérisation des polymères du diméthylcétène. Application à la perméabilité aux gaz, Insa de Rouen, Rouen, **1998**.
- ⁷⁰ Olah, G.; Zadok, E.; Edler, R.; Adamson, D. H.; Kasha, W.; Prakash, G. K. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (25), 9123-4.
- ⁷¹ Linemann, R.; Le, G., Synthesis method for polydimethylketene by Friedel-Craft cationic polymerization of dimethylketene, FR. Pat. 2,846,660 **2004**.
- ⁷² Smaardijk, A. A.; Drent, E., *Encyclopedia of materials: Science and Technolgy*, 7194 – 7196, **2001**.
- ⁷³ Ash.C. E; Waters, D. G; Smaardijk, A. A., Proceedings of the 1995 ANTEC conference, Boston, Maccachusetts, **1995**.
- ⁷⁴ Flood, J. E.; Weinkauf, D. H.; Londa, M., in Proceeding of the 53rd Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference (ANTEC), Boston, **May 1995**, p.2319.
- ⁷⁵ Bonner, J.G.; Powell, A. K., *New Plastic's 98*, London, **21-22 janvier 1998**.
- ⁷⁶ Danforth, R. L.; Machado, J. M.; Jordaan, J. C. M., in Proceeding of the 53rd Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference (ANTEC), Boston, **May 1995**, p.2316-8.
- ⁷⁷ Weinkauf, D. H.; Kinneberg, P. A.; Ash, C. E., *SPE Antec, Tech. Papers*, 41, 2340-2344, **1995**.

- ⁷⁸ Chatani, Y.; Takizawa, T.; Murahashi, S.; Sakata, Y.; Nishimura, Y., *J. Polym. Sci.* **1961**, 55, 811-9.
- ⁷⁹ Lommerts, B. J.; Klop, E. A.; Aerts, J., *J. Polym. Sci.* **1993**, 31, 1319-30.
- ⁸⁰ Waddon, A. J.; Karttunen, N. R.; Lesser, A. J., *Macromolecules* **1999**, 32, 423-8.
- ⁸¹ Ohsawa, O.; Lee, K. H.; Kim, B. S.; Lee, S.; Kim, I. S.; *Polymer*, **2010**, 51, 2007-12.
- ⁸² Waddon, A. J. ; Karttunen, N. R., *Macromolecules* **2002**, 35, 4003-8.
- ⁸³ Lagaron, L. M.; Vickers, M. E.; Powell, A. K.; Bonner, J. G., *Polymer* **2002**, 43, 1877-86.
- ⁸⁴ Zuiderduin, W. C. J.; Homminga, D. S.; Huétink, J.; Gaymans, R. J., *Polymer* **2005**, 46, 1921-34.
- ⁸⁵ Zuiderduin, W. C. J.; Homminga, D. S.; Huétink, J.; Gaymans, R. J., *Polymer* **2003**, 44, 6361-70.
- ⁸⁶ Tanis, P.; Templier, P. A., *Eur. Polym. J.* **1966**, 2, 401-411.
- ⁸⁷ Bassi, W.; Ganis, P.; Templier, P. A., *J. Polym. Sci.* **1967**, Part C, 16, 2867-2876.
- ⁸⁸ Powell, A. K., GB. Pat. 9,802,036, **1997**.
- ⁸⁹ Kioovsky, T. E.; Kromer, R. C., US. Pat. 3,979,374, **1976**.
- ⁹⁰ Jiang, Z.; Sanganeria, S.; Sen, A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1994**, 32, 841.
- ⁹¹ Fitko, C. W.; Ravve, A., US. Pat. 3,317,472, **1967**.
- ⁹² Drent, E., US. Pat. 5,071,926, **1991**.
- ⁹³ Green, M. J.; Lucy, A. R.; Lu, S.; Paton, R. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2063.
- ⁹⁴ Scott, S. L.; Del, W., US. Pat. 2,495,293, **1950**.
- ⁹⁵ Lu, S.; Paton, R. M.; Green, M. J.; Lucy, A. R., *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 1285.
- ⁹⁶ Khansawai, P.; Paton, R. M.; Reed, D., *Chem. Commun.* **1999**, 1297.
- ⁹⁷ Nozaki, N.; Kosaka, N.; Grabner, V. M.; Hiyama, T., *Macromolecules* **2001**, 34, 6167.
- ⁹⁸ Zhang, Y.; Broekhuis, A. A.; Stuart, M. C. A.; Picchioni, F., *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 262.
- ⁹⁹ Zhang, Y.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F., *Macromolecules* **2009**, 42, 1906-12.
- ¹⁰⁰ Lommerts, B. J.; Sikkema, D. J., *Macromolecules* **2000**, 33, 7950-54.

CHAPITRE II

COPOLYMERISATION CATIONIQUE DU DIMETHYLCETENE ET DE L'ETHYLCETENE

Le diméthylcétène (DMK) et l'éthylcétène (EK) ont déjà été polymérisés, individuellement, au laboratoire. Ce chapitre va s'intéresser à la copolymérisation entre le DMK et l'EK, dans le but d'obtenir un copolymère statistique à prédominance PDMK mais contenant quelques motifs PEK censés apporter du désordre dans la structure cristalline du PDMK, permettant ainsi de moduler, à la baisse, la cristallinité et la température de fusion du copolymère obtenu.

II.1 Synthèse du diméthylcétène et de l'éthylcétène

La première étape logique dans ce processus est donc de synthétiser les monomères DMK et EK. Le laboratoire a déjà développé des compétences dans ce domaine, au travers de deux types spécifiques de montage : (1) la déhalogénéation du bromure de 2-bromobutyryle en utilisant le zinc (méthode de Staudinger) a permis de synthétiser l'éthylcétène, (2) la pyrolyse de l'anhydride isobutyrique ou butyrique a permis d'obtenir le diméthylcétène et l'éthylcétène respectivement. Alors que la première méthode présente l'avantage de travailler sur des petites quantités de cétènes, elle possède néanmoins un inconvénient : le solvant utilisé pour la synthèse du cétène est le même que celui mis en jeu lors de la polymérisation, et peu de choix sont possibles si l'on souhaite pouvoir synthétiser le cétène avec un rendement satisfaisant. Quant à la deuxième méthode, elle implique un montage très particulier qui nécessite beaucoup de préparation, ce qui limite considérablement la fréquence des synthèses réalisables, et n'est donc pas, a priori, adaptée pour faire de nombreux essais de mise au point.

Nous nous sommes donc dans un premier temps concentrés sur la déhalogénéation des bromures d'acyle α -bromés. En effet, lors de travaux précédents au laboratoire (thèse de Hayki¹), l'éthylcétène a été synthétisé par la méthode de Staudinger dans différents solvants, puis polymérisé cationiquement à -78°C avec succès pour donner la structure polycétone avec un rendement de 50%. Etant donné ce résultat intéressant sur l'EK et donc prometteur pour le DMK, nous avons étudié la synthèse du diméthylcétène selon cette méthode, déjà décrite dans la littérature^{2,3} mais jamais testée au laboratoire.

II.1.1 Synthèse du diméthylcétène par déhalogénéation du bromure de 2-bromoisobutyryle (méthode de Staudinger)

Pour rappel, la synthèse du diméthylcétène par déhalogénéation du bromure de 2-bromoisobutyryle est réalisée en présence de zinc suivant l'équation ci-dessous (**Figure II.1**) :

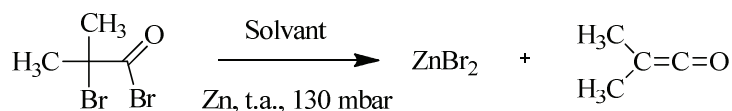


Figure II.1 : Déhalogénéation du bromure de 2-bromoisobutyryle par le zinc

II.1.1.1 Montage

Le montage utilisé pour la synthèse du diméthylcétène est identique en tous points à celui déjà utilisé au laboratoire pour la synthèse de l'éthylcétène (**Annexe 1**). Il est composé de deux parties détaillées sur la **Figure II.2** :

- Le réacteur de synthèse (A) dans lequel les réactifs de départ sont introduits ;
- Le réacteur de polymérisation (B) préalablement refroidi dans l'azote liquide (-196°C) pour piéger le diméthylcétène.

Avant la manipulation, l'étanchéité de l'ensemble du montage est testée sous 50 mbar. En effet, le DMK formant des peroxydes explosifs en présence d'oxygène, il est impératif de s'assurer qu'aucune entrée d'air n'est possible. Dans le réacteur (A), une suspension de poudre de zinc activé est préparée initialement à pression atmosphérique sous azote ultra pur (qualité alphagaz 2). A 130 mbar, on introduit lentement dans le réacteur (A) un mélange binaire contenant le bromure de 2-bromoisobutyryle et le solvant choisi avec le rapport v/v = 1/3 : la formation du diméthylcétène est détectée par la présence d'un bouillonnement assez fort, signe que sous pression réduite, le diméthylcétène est codistillé immédiatement avec le solvant, et finalement piégé dans le réacteur (B) qui est refroidi à l'azote liquide à -196°C et qui sert ultérieurement pour sa polymérisation.

Les deux réacteurs (A) et (B) sont ensuite isolés l'un par rapport à l'autre. Le contenu du réacteur (A) est neutralisé très lentement par ajout d'un excès d'éthanol, qui réagit sur le

bromure d'isobutyryle résiduel et le diméthylcétène qui n'aurait pas été entraîné, pour donner les esters correspondants. Le réacteur (B) est alors réchauffé à la température de polymérisation souhaitée : la solution se colore en jaune, couleur caractéristique du diméthylcétène.

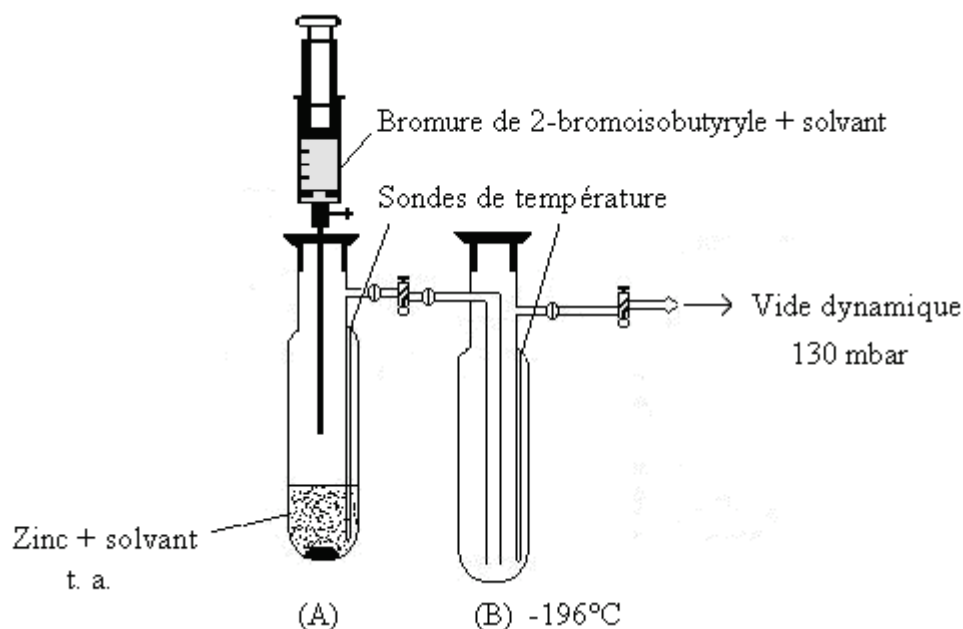


Figure II.2 : Montage utilisé lors de la synthèse du DMK par la méthode de Staudinger

II.1.1.2 Utilisation de différents solvants

Nous avons utilisé les solvants suivants :

- l'acétate d'éthyle et l'éther diéthylique, car ces deux solvants sont utilisés largement dans la littérature pour la formation des cétènes avec de bons rendements compris entre 40 et 80% ;
- le dichlorométhane, car ce solvant permet, par polymérisation cationique du DMK, de former préférentiellement la structure polycétone ;
- le décane et le nitrobenzène, car ces deux solvants, en raison de leurs températures d'ébullition élevées, peuvent conduire à la distillation du diméthylcétène seul, via un équilibre d'absorption-désorption du cétène au contact du solvant dans le réacteur (A).

Malheureusement, l'utilisation du dichlorométhane, du décane et du nitrobenzène ne conduisent pas à la formation du diméthylcétène, probablement en raison d'un mauvais

mouillage du zinc. L'utilisation de l'éther diéthylique aboutit à une réaction totalement incontrôlable : la formation du DMK s'accompagne d'un bouillonnement très violent et imprévisible. Etant donnée la dangerosité de la manipulation, nous avons abandonné ce solvant. Enfin, seul l'acétate d'éthyle a permis de générer le DMK de façon douce et contrôlée : nous avons donc choisi de l'utiliser par la suite pour la synthèse et la polymérisation du diméthylcétène.

II.1.1.3 Rendement de synthèse en DMK dans l'acétate d'éthyle

Le rendement de formation du DMK dans l'acétate d'éthyle a été déterminé en couplant différentes techniques mises au point lors de la thèse de N. Hayki, à savoir l'utilisation d'une sonde UV-visible qui permet de mesurer directement in situ l'absorbance de la solution de DMK dans l'acétate d'éthyle, un bilan massique, et un dosage potentiométrique en retour (**Annexe 1**). L'ensemble des résultats obtenus par le dosage potentiométrique est représenté sur le **Tableau II.1**. Un très bon rendement d'environ 80% est obtenu.

<i>Essai n°</i>	<i>n_{dibromo} (mmol)</i>	<i>n_{DMK} (mmol)</i>	<i>Rdt (%)</i>
4	60,9	49,7	82
5	54,7	36,2	66
8	78,9	66,8	85
9	80,1	65,5	82

Tableau II.1 : Dosage du diméthylcétène par la méthode potentiométrique

Ces valeurs permettent ensuite, couplées à la mesure de l'absorbance du milieu réactionnel, de tracer la courbe d'étalonnage présentée **Figure II.3**. Enfin, la réalisation d'un bilan massique permet d'en déduire précisément la quantité de DMK formé, en général aux alentours de 3 à 5 g.

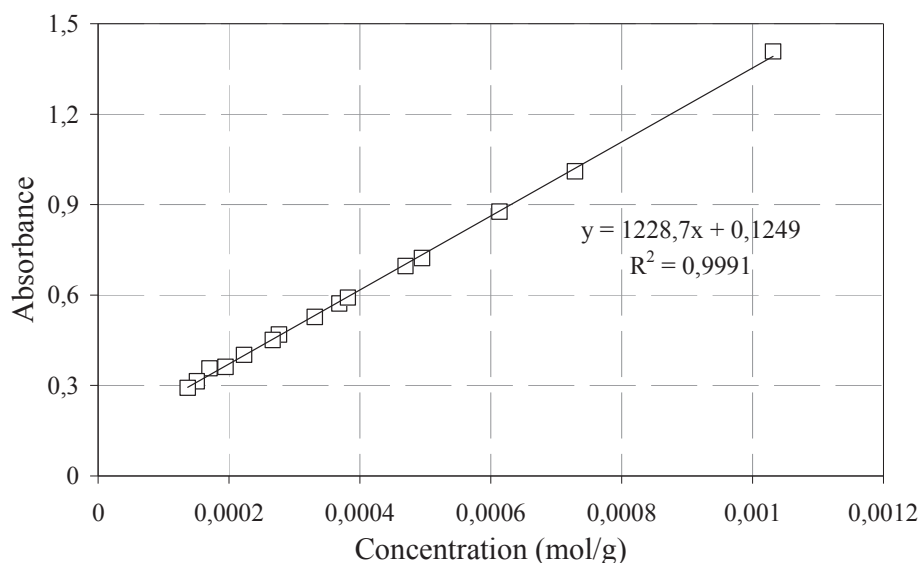


Figure II.3 : Etalonnage de la sonde UV-Visible dans l'acétate d'éthyle à 377 nm

II.1.1.4 Polymérisation du DMK dans l'acétate d'éthyle

Il est important de rappeler que le but final est de copolymériser le DMK et l'EK. Or, les travaux précédents ont montré que la dimérisation de l'éthylcétène est favorisée à des températures supérieures à -40°C , et nous avons établi que le DMK est beaucoup plus stable et ne commence à dimériser qu'à partir de 0°C (perte de 30% en 15 heures). Nous nous sommes donc placés à -78°C pour étudier la polymérisation cationique du DMK en utilisant un amorceur acide de Lewis AlBr_3 , avec un rapport M/A= 100, et une durée de réaction de 15 heures. Le rendement de formation de la polycétone PDMK est alors vraiment faible ($\leq 2,4\%$, essais n°1, 2, 3 **Tableau II.2**), le produit principal étant le trimère cyclique (structure vérifiée par IR, RMN, DSC, TGA et GC-MS).

<i>Essai n°</i>	<i>Amorceur</i>	<i>Solvant</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Rdt (%)^a</i>
1, 2, 3, 10, 11	AlBr_3	EtOAc	-78, -40 et -20	0,3 – 2,4
13	$\text{AlBr}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	EtOAc	-20	0,3
14, 16	AlBr_3	EtOAc/ CH_2Cl_2 (m/m = 1/3)	-20	2,5

(a) : Calcul du rendement selon $\text{Rdt} = 100\% * m_{\text{polymère}} / m_{\text{DMK}}$ mesuré par sonde UV

Tableau II.2 : Polymérisation du DMK dans l'acétate d'éthyle

Dans le but de favoriser la formation de polycétone par rapport au trimère cyclique, certains facteurs importants comme la température, la concentration, l'amorceur et le solvant ont été étudiés attentivement. Augmenter la température jusqu'à -40 et -20°C dans les essais n° 10 et 11 n'améliore pas le rendement par rapport à -78°C. L'utilisation comme amorceur d'un système de Friedel-Craft (essai n°13) favorise toujours la formation du trimère cyclique. Enfin, l'ajout de dichlorométhane à l'acétate d'éthyle (essais n°14 et 16) aboutit toujours à un rendement final en polymère très faible.

II.1.1.5 Conclusion

Nous n'avons donc pas réussi à synthétiser la polycétone avec un rendement satisfaisant dans l'acétate d'éthyle, alors que la polycétone de l'EK était obtenue avec un rendement de 26% dans ce solvant. Ceci est probablement dû à la réactivité beaucoup plus faible du DMK par rapport à l'EK, ce qui favorise sa trimérisation. Nous avons donc dû nous tourner vers une autre méthode de synthèse du DMK.

II.1.2 Synthèse du diméthylcétène et de l'éthylcétène par pyrolyse d'anhydrides

Largement développée au laboratoire pour le diméthylcétène puis pour l'éthylcétène, la synthèse des cétènes par pyrolyse des anhydrides correspondants permet d'obtenir ces monomères avec une bonne pureté, et surtout de les utiliser ensuite avec n'importe quel solvant.

II.1.2.1 Appareillage utilisé au laboratoire

L'appareillage présent au laboratoire est composé de trois grandes parties (**Figure II.4, Annexe 2**) :

- synthèse des cétènes par pyrolyse d'anhydrides correspondants
- purification des cétènes
- polymérisation.

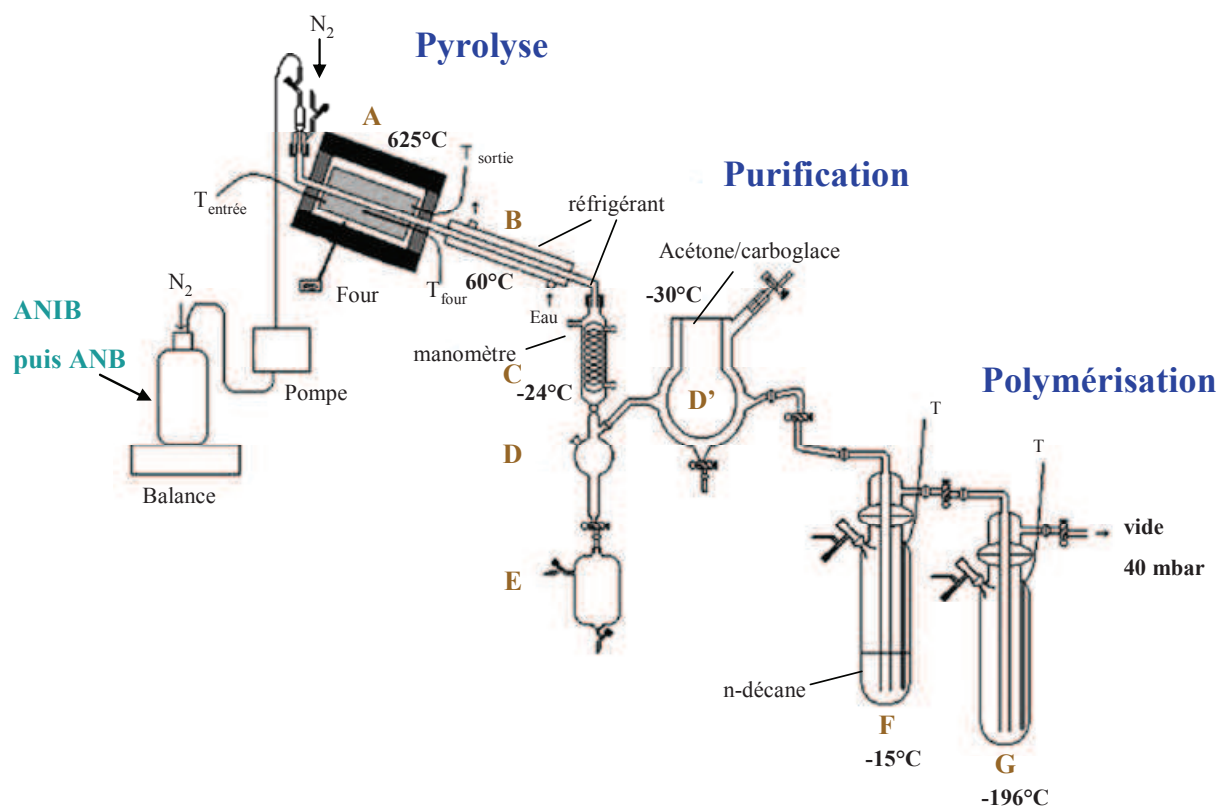


Figure II.4 : Montage de synthèse, purification et polymérisation des cétones par pyrolyse des anhydrides isobutyrique ANIB ou butyrique ANB

Cette méthode de synthèse des cétones fait intervenir un montage nettement plus complexe qui demande une préparation particulière. Les conditions opératoires ont été optimisées lors de travaux antérieurs et nous n'avons donc pas cherché à les améliorer.

II.1.2.2 Synthèse séquentielle du DMK et de l'EK

II.1.2.2.1 Synthèse et purification

Avant chaque manipulation, le montage est mis sous pression réduite (vide statique de $4 \cdot 10^{-2}$ mbar) pendant une nuit afin de vérifier son étanchéité. Pendant le craquage, le montage est maintenu sous pression réduite d'azote (vide dynamique de 40 mbar) à l'aide d'un régulateur sur lequel est montée une électrovanne. L'azote utilisé est de qualité alphagaz 2 certifiant des taux en dioxygène et en eau inférieurs respectivement à 0,1 et 0,5 ppm, et un débitmètre à azote permet un réglage facile du débit d'azote introduit dans le montage, qui a été fixé à $0,11 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Dans une première étape, l'anhydride isobutyrique est introduit dans le four A chauffé préalablement à 625°C, avec un débit régulier d'environ 250 g/h, grâce à une pompe doseuse. La décomposition thermique de l'anhydride isobutyrique conduit alors à la formation du diméthylcétène et de l'acide isobutyrique (**Figure II.5**). Après des étapes de condensation en B (60°C) et C (-24°C) puis de purification en D' (-30°C) et F (décane à -15°C), la majeure partie des impuretés (acide isobutyrique et anhydride non réagit) est éliminée. Enfin, le diméthylcétène pur est piégé dans le réacteur G qui est refroidit dans l'azote liquide à -196°C. Dans une seconde étape, l'anhydride butyrique (ANB) est introduit au niveau du four A. L'éthylcétène parcourt le montage de la même manière que le diméthylcétène, puis est piégé pur dans le même réacteur.

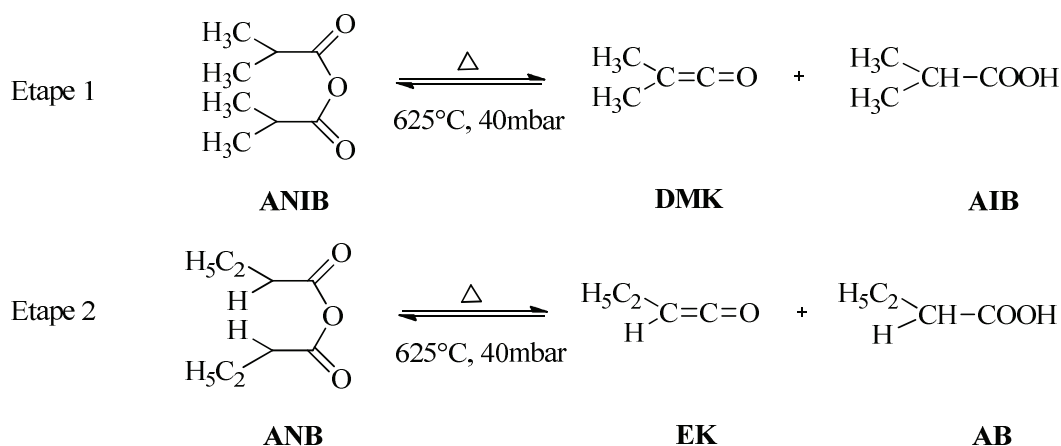


Figure II.5 : Synthèse du DMK et de l'EK par pyrolyse des anhydrides

Avant de réaliser la copolymérisation, le réacteur G est remis à pression atmosphérique, à la température voulue, et le solvant et l'amorceur sont ajoutés (**Annexe 3**).

II.1.2.2.2 Estimation des quantités de DMK et d'EK dans le réacteur G

La quantité de chaque cétène présent dans le réacteur est très difficile à déterminer. En effet, en raison de la dangerosité des cétènes qui forment des peroxydes explosifs en présence d'oxygène et qui sont des composés très toxiques, il n'est pas envisageable de réaliser des prélèvements dans le réacteur. Nous avons donc utilisé comme estimation de la proportion DMK / EK dans le réacteur, la quantité de chaque cétène formé avant l'étape de purification en D'. Pour cela, les deux méthodes déjà mises au point séparément pour chaque cétène sont utilisées : (1) un bilan massique ; (2) l'analyse du résidu de craquage en CPG (**Annexe 4**)^{1,4,5}.

La première méthode consiste à peser le résidu de craquage récupéré en D puis en E, qui contient l'anhydride non réagit et l'acide correspondant, en considérant que seuls les cétènes passent dans la suite du montage. L'ensemble des résultats est présenté dans le **Tableau II.3**.

Essai n°	ANIB (g)	ANB (g)	Estimation par bilan massique en D			
			DMK (g)	EK (g)	% DMK	% EK
30	100	100	30,6	12,1	72	28
31	100	100	32,1	11,2	74	26
32	100	30	35,6	6,2	85	15
35	30	300	8,5	55,5	13	87

Tableau II.3 : Estimation de la quantité de DMK et d'EK issus du craquage, par bilan massique

La deuxième méthode consiste en l'analyse de ces prélèvements en CPG. En effet, la détermination de la quantité d'acide récupéré en D permet d'en déduire directement la quantité de cétène formé. L'ensemble des résultats est présenté dans le **Tableau II.4**.

Essai n°	ANIB (g)	ANB (g)	Estimation par analyse CPG			
			DMK (g)	EK (g)	% DMK	% EK
31	100	100	28,6	16,7	63	37
32	100	30	29,7	5,6	84	16
35	30	300	8,9	51,5	15	85

Tableau II.4 : Estimation de la quantité de DMK et d'EK issus du craquage, par analyse en CPG

Ces deux méthodes donnent donc des résultats très proches (**Figure II.6**) et la proportion en DMK, en sortie de craquage, varie de 13 à 85%.

Après les étapes de purification en D' et F, le DMK et l'EK sont entraînés purs dans le réacteur G où a lieu la polymérisation. La quantité totale de cétènes disponibles pour la copolymérisation a été estimée en effectuant un bilan massique sur toutes les pièces du montage, après neutralisation à l'éthanol. Ainsi, environ 13% en moyenne des masses d'anhydrides utilisés se retrouvent sous forme de cétènes dans le réacteur G, ce qui représente

un rendement global de synthèse moyen, incluant le craquage et la purification, de 29%, soit de 26 à 43 g de cétènes selon les manipulations (**Figure II.7**).

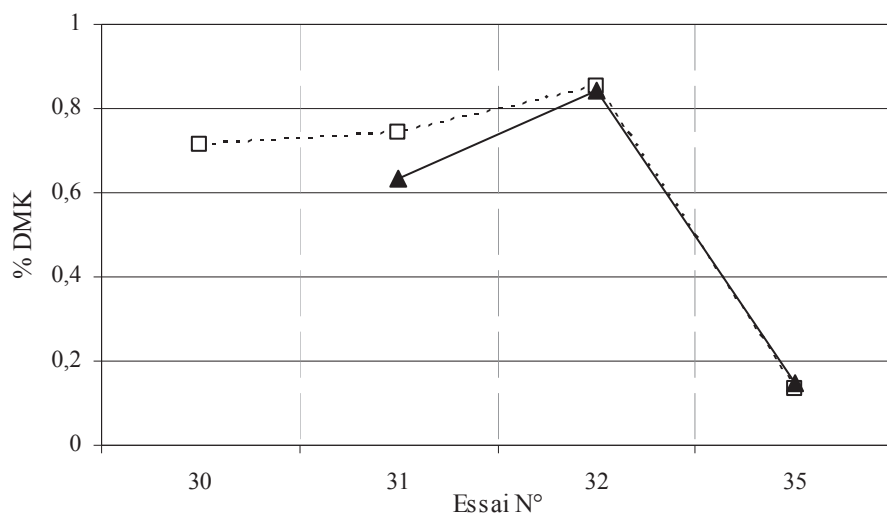


Figure II.6 : Comparaison des méthodes par bilan massique (□) et analyse CPG (▲)

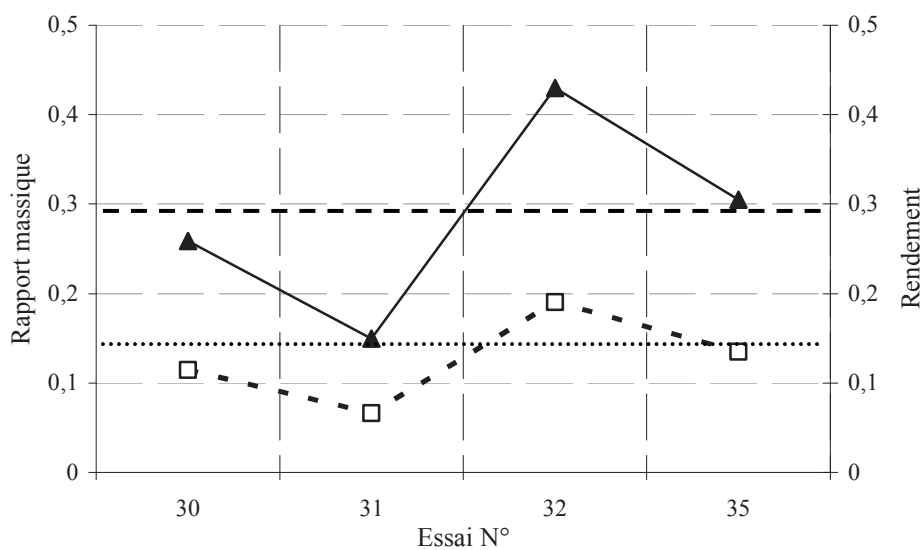


Figure II.7 : Masse de cétènes dans le réacteur G rapportée à la masse totale d'anhydrides introduits (□), et rendement global de synthèse (▲)

Cette quantité totale de cétènes est ensuite utilisée pour prévoir les quantités de solvant et d'amorceur à ajouter lors de la polymérisation.

II.2 Copolymérisation cationique entre le diméthylcétène et l'éthylcétène

Les polymérisations cationiques du diméthylcétène et de l'éthylcétène ont déjà été réalisées individuellement au laboratoire lors de travaux précédents.^{1,4,6-8} Différentes conditions (solvant, température, amorceur) ont été testées, et les meilleurs rendements en polymère ont été obtenus selon les conditions mentionnées dans le **Tableau II.5**.

<i>Monomère</i>	<i>[M] (mol/L)</i>	<i>Amorceur</i>	<i>Solvant</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Rendement (%)</i>
DMK ^{4,6,7}	3	AlBr ₃	Toluène	-30	55
			CH ₂ Cl ₂		50
EK ^{1,8}			Toluène	-78	49 à 57
			CH ₂ Cl ₂		38

Tableau II.5 : Polymérisations cationiques individuelles du DMK et de l'EK

Les conditions opératoires permettant d'obtenir un polymère à partir de l'EK imposent de travailler à -78°C dans le toluène ou CH₂Cl₂, température qui n'est mentionnée qu'une seule fois dans la littérature⁹ pour la polymérisation cationique du diméthylcétène, et n'a jamais été utilisée au laboratoire jusqu'à présent.

II.2.1 Polymérisation cationique du diméthylcétène à -78°C

La première étape a donc été de vérifier que le DMK se polymérise effectivement à -78°C dans les deux solvants cités précédemment (**Tableau II.6**).

<i>Essai n°</i>	<i>Solvant</i>	<i>m_{polymère} (g)</i>	<i>Rendement (%)</i>
26	CH ₂ Cl ₂	1,2	5
28		11,5	38
29	Toluène	13,5	39

Tableau II.6 : Polymérisation cationique du diméthylcétène à -78°C

Ces essais nous montrent que la polymérisation du DMK à très basse température (-78°C) dans le toluène ou le dichlorométhane s'effectue avec un rendement intéressant. Cela permet donc d'envisager la copolymérisation du DMK et de l'EK dans les mêmes conditions que l'EK.

Le polymère obtenu suite à l'essai n°29 a été caractérisé par deux techniques : IRTF-ATR et RMN ^1H et ^{13}C (**Figure II.8**). Ces analyses présentent la bande caractéristique de la vibration du carbonyle du DMK à 1670 cm^{-1} , et tous les signaux caractéristiques de la structure polycétone en RMN ^1H et ^{13}C ; aucun signal correspondant à des défauts ester au sein des chaînes de polymère n'a pu être détecté en RMN ^{13}C ($\delta_{\text{C=O}} = 176\text{ ppm}$).

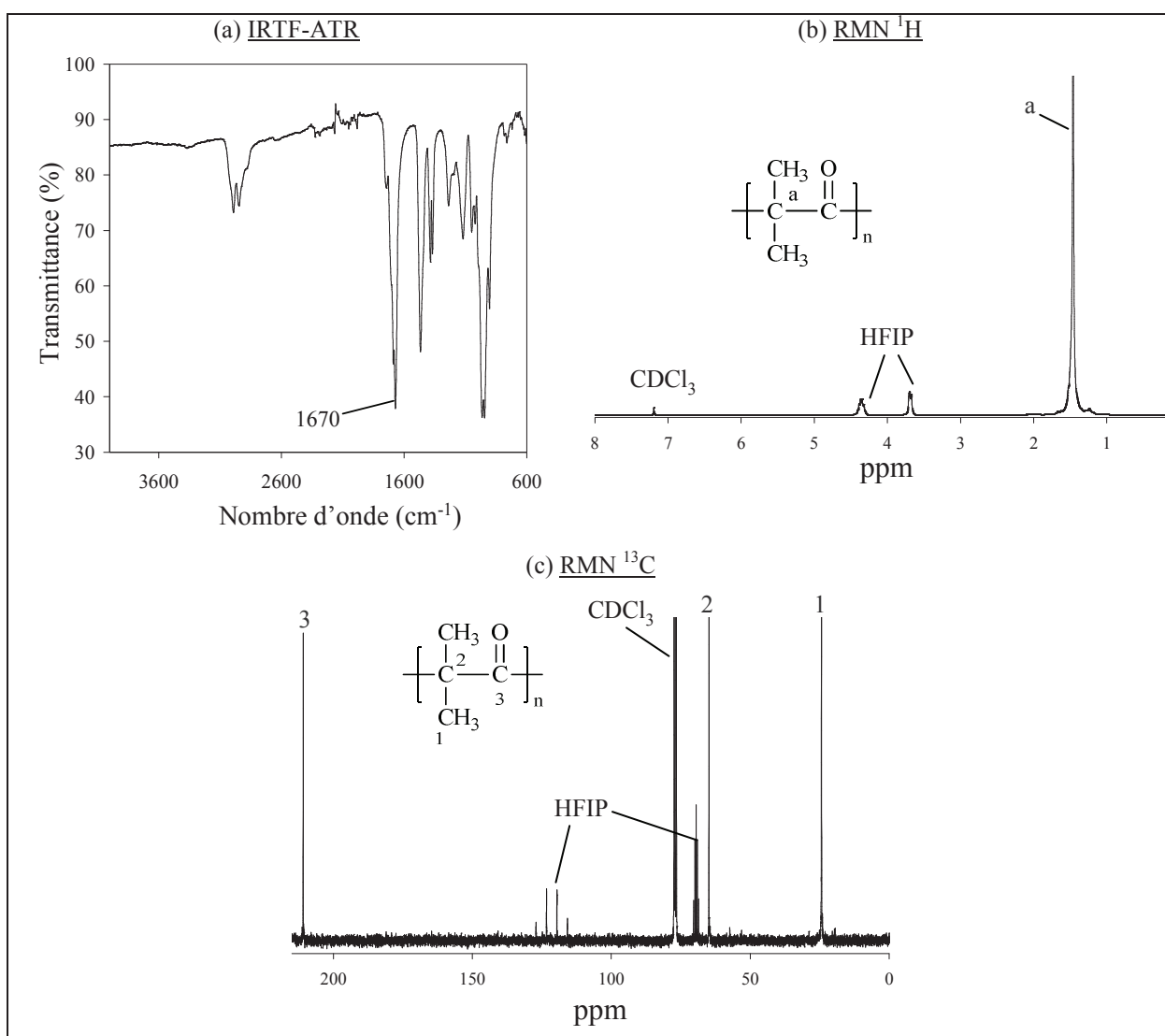


Figure II.8 : Caractérisation du polymère (essai n°29) par IRTF-ATR (a) et RMN ^1H 300 MHz (b) et ^{13}C 75 MHz (c), dans $\text{CDCl}_3/\text{HFIP}$, à 25°C

Les conditions opératoires mentionnées précédemment permettent donc bien d'obtenir sélectivement la structure polycétone PDMK.

II.2.2 Copolymérisation cationique

II.2.2.1 Résultats

La copolymérisation entre le diméthylcétène et l'éthylcétène a été réalisée à -78°C , en présence d' AlBr_3 , dans le toluène. La proportion entre les deux cétènes a été estimée selon la méthode du bilan massique expliquée précédemment. L'ensemble des résultats est présenté dans le **Tableau II.7**.

<i>Essai n°</i>	<i>[DMK]₀ / [EK]₀</i>	<i>m_{polymère} (g)</i>	<i>Rendement brut (%)</i>
30	72 / 28	10,3	46
31	74 / 26	6,5	38
32	85 / 15	7,5	30
35	13 / 87	23,5	42

Tableau II.7 : Copolymérisation cationique du DMK et de l'EK amorcée par AlBr_3 dans le toluène à -78°C , $[\text{M}]/[\text{A}] = 100$, $[\text{cétènes}] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$

Dans tous les essais, la concentration en cétènes a été fixée à 3 mol.L^{-1} avec un rapport $[\text{M}]_0 / [\text{A}]_0$ de 100, ces conditions ayant été considérées comme optimales pour la polymérisation de l'EK et du DMK dans les travaux précédents réalisés au laboratoire^{1,4,8}. Les deux cétènes sont bien miscibles et de couleur jaune citron, le milieu est homogène. La température interne du réacteur de polymérisation a été suivie grâce à un thermocouple, et l'introduction de l'amorceur s'accompagne systématiquement d'une exothermie d'environ 10°C répartie sur une minute. Le polymère formé pendant la réaction finit par précipiter : au bout de 20 heures de réaction, le mélange réactionnel a complètement pris en masse, imposant l'arrêt de l'agitation.

Le rendement en polymère précipité semble peu influencé par la proportion DMK / EK, et se situe entre 30 et 46%.

II.2.2.2 Purification des polymères

Les travaux précédents ont montré que la polymérisation cationique du DMK peut aussi conduire, dans différentes proportions selon les conditions de température, solvant et amorceur, à une structure polyester^{4,6,7}. Les structures cétones du DMK et de l'EK sont insolubles dans les solvants organiques usuels tandis que le polyester et les produits de faibles masses molaires (dimères, trimères, oligomères, etc.) sont solubles dans le toluène : nous avons donc utilisé le toluène pour purifier les polymères par extraction au soxhlet. Ce traitement durant 48 heures a permis d'obtenir des pourcentages en polymères purifiés variant entre 88 et 93%, ce qui donne des rendements en polymère purifié allant de 26 à 39%. Ces résultats sont rassemblés dans le **Tableau III.8**. L'extrait au toluène conduit à une huile visqueuse jaune après évaporation du solvant d'extraction, qui contient essentiellement les dimères, trimères et oligomères cétoniques (**Annexe 5**).

<i>Essai n°</i>	<i>[DMK]₀ / [EK]₀</i>	<i>% Purifié</i>	<i>% Extrait</i>	<i>Rendement en polymère purifié (%)</i>
30	72 / 28	87	13	39
31	74 / 26	91	9	35
32	85 / 15	88	12	26
35	13 / 87	93	7	39

Tableau II.8 : Purification des polymères par extraction au soxhlet

II.2.2.3 Caractérisation des polymères obtenus

Cette caractérisation a pour objectif d'une part, de vérifier que le DMK et l'EK réagissent pour former les enchaînements polycétone adéquats, et d'autre part de déterminer si le polymère obtenu est bien un copolymère ou un simple mélange d'homopolymères (**Figure II.9**) :

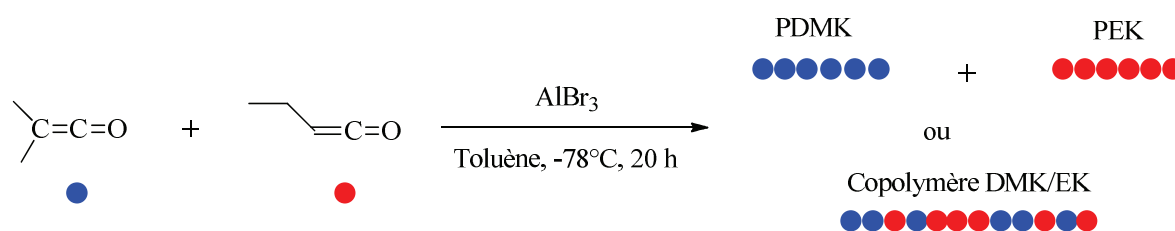


Figure II.9 : Copolymérisation cationique du DMK et de l'EK

Tous les polymères synthétisés, préalablement purifiés puis séchés sous vide pendant 48 heures, ont été analysés pour déterminer leur structure (IRTF-ATR, RMN), évaluer leurs masses molaires (viscosimétrie capillaire et CES) et certaines propriétés physiques par le biais d'analyses TGA, DSC et diffraction des RX (**Annexe 4**).

II.2.2.3.1 Spectroscopie IRTF-ATR

La spectroscopie IR doit permettre, a priori, de différencier le PDMK et le PEK, dont les carbonyles ont des signaux légèrement différents, à 1670 cm^{-1} et 1713 cm^{-1} respectivement.

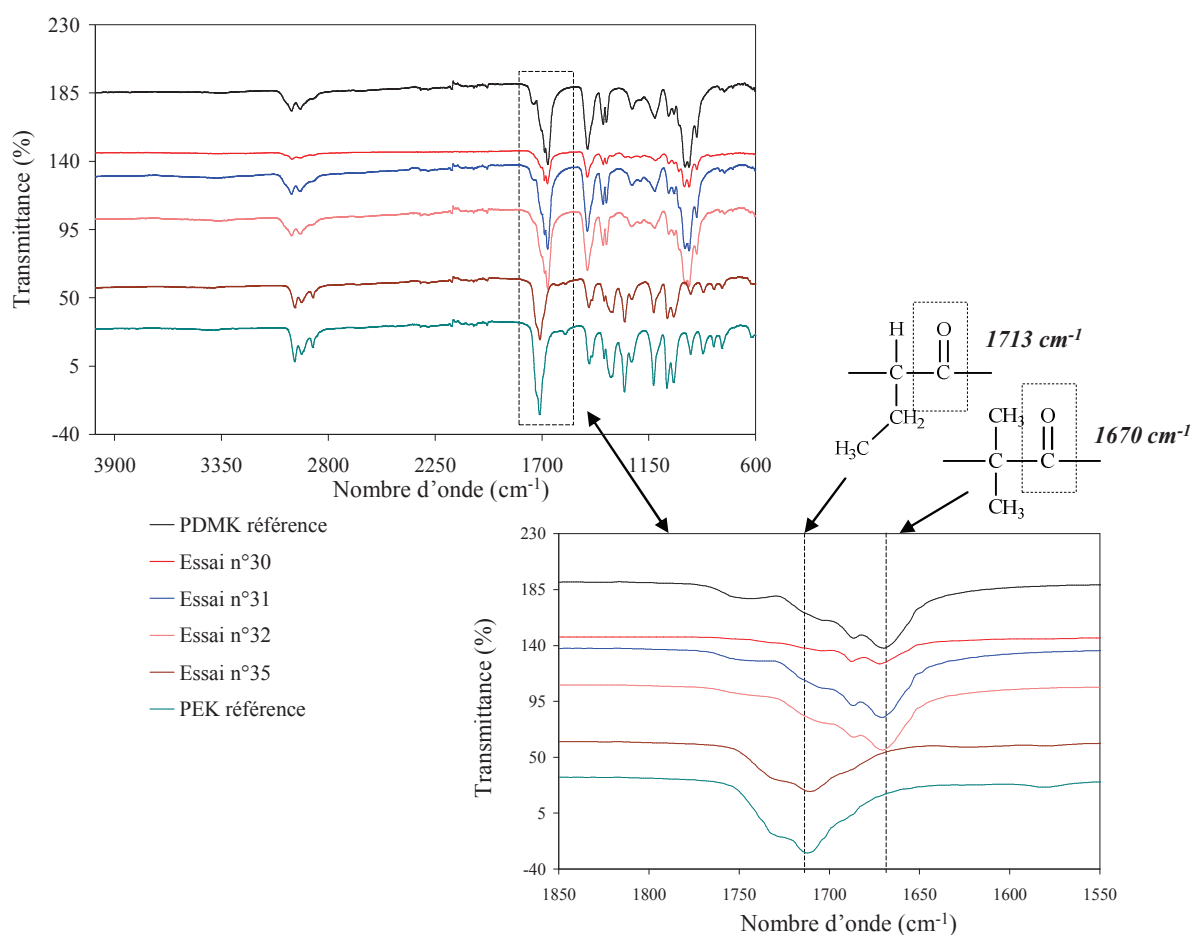


Figure II.10 : Spectres IRTF-ATR des polymères purifiés

Ainsi, il apparaît, sur la **Figure II.10**, que les polymères des essais 30, 31 et 32, issus de mélanges riches en DMK, présentent uniquement la vibration à 1670 cm^{-1} , caractéristique du PDMK, alors que ceux issus de mélanges riches en EK présentent seulement le signal à

1713 cm^{-1} , caractéristique de la présence de motifs EK. L'identification et la quantification de chacun des deux motifs reste donc difficile par cette technique.

II.2.2.3.2 Analyse par RMN

Les polycétones aliphatiques étant des polymères insolubles dans les solvants organiques usuels, les polymères ont été mis en suspension dans CDCl_3 , puis dissous grâce à l'ajout d'un minimum d'hexafluoroisopropanol (HFIP), avant d'être analysés par RMN ^1H et ^{13}C . Selon les travaux précédents^{1,4,6-8}, il est aisé de différencier les structures polycétone du DMK et de l'EK par RMN ^1H et ^{13}C (Tableau II.9).

<i>Polycétone</i>	<i>RMN ^1H (ppm)</i>	<i>RMN ^{13}C (ppm)</i>
PDMK ^{4,6,7}	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ 1,56	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ 65,5 24,1 213,4
PEK ^{1,8}	$ \begin{array}{c} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_3\text{C} \end{array} $ 4,37 1,84 0,97	$ \begin{array}{c} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_3\text{C} \end{array} $ 66 12,1 21,7 204,5

Tableau II.9 : Déplacements chimiques caractéristiques en RMN ^1H 300 MHz et ^{13}C 75 MHz pour le PDMK et le PEK, dans $\text{CDCl}_3/\text{HFIP}$, à 25°C

Deux comportements différents ont été observés selon que le polymère soit formé à partir d'un mélange initial riche en DMK ou en EK.

II.2.2.3.2.1 Mélanges riches en DMK

Pour les trois polymères concernés (essais n°30, 31 et 32), le spectre RMN ^1H (Figure II.11, exemple de l'essai n°30) nous révèle un singulet à 1,53 ppm caractéristique des protons du groupement méthyle du PDMK, et un très faible signal détecté à 0,83 ppm qui correspondrait au groupement méthyle du PEK, même s'il est un peu décalé par rapport au PEK seul, observé à 0,97 ppm. Des simulations RMN réalisées grâce au logiciel ChemDraw Ultra[®] ne nous ont pas permis d'expliquer ce décalage (Annexe 6). Les signaux du CH_2 et du CH , beaucoup moins intenses, ne sont pas observés.

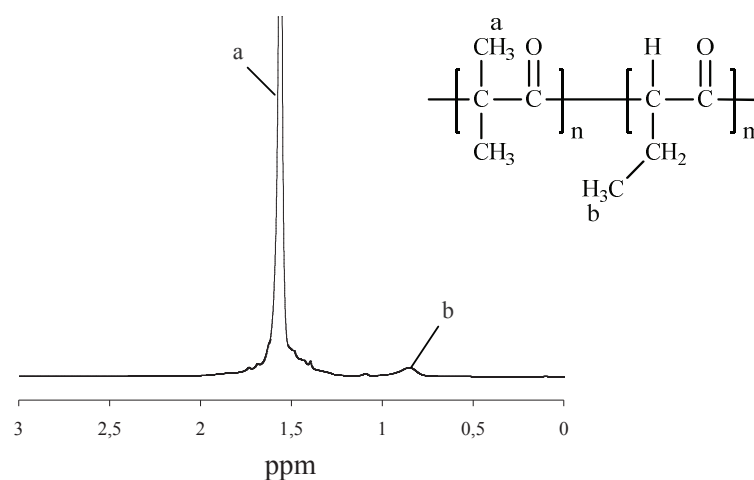


Figure II.11 : Spectre RMN ^1H du polymère purifié (essai n°30) à 600 MHz, dans $\text{CDCl}_3/\text{HFIP}$, à 25°C

Les intégrations qui correspondent à ces signaux, présentées dans le **Tableau II.10**, permettent alors de calculer le pourcentage de chaque motif présent dans le polymère, à savoir 9%, 4% et 7% d'EK respectivement pour les essais 30, 31 et 32.

<i>Proton</i>	<i>Déplacement (ppm)</i>	<i>Intégration (essai n°30)</i>	<i>Intégration (essai n°31)</i>	<i>Intégration (essai n°32)</i>
b	0,83	3,00	3,00	3,00
a	1,53	54,7	153,1	84,3

Tableau II.10 : Déplacements chimiques et intégrations pour les essais n°30, 31 et 32

L'analyse RMN ^{13}C montre majoritairement la présence de PDMK, via le signal caractéristique du carbonyle à 212 ppm, mais également un signal de faible amplitude à 204 ppm qui correspond au PEK (**Figure II.12**, exemple de l'essai n°30). Deux pics intermédiaires sont tout juste discernables, qui pourraient correspondre aux carbonyles d'unités EK et DMK adjacentes. Des simulations RMN (ChemDraw Ultra[®]) confirment que ces unités adjacentes possèdent des déplacements chimiques situés entre les valeurs correspondants aux homopolymères (**Annexe 6**). Sans être catégorique, la RMN tend donc à montrer la présence d'une légère incorporation d'EK dans une structure majoritairement PDMK.

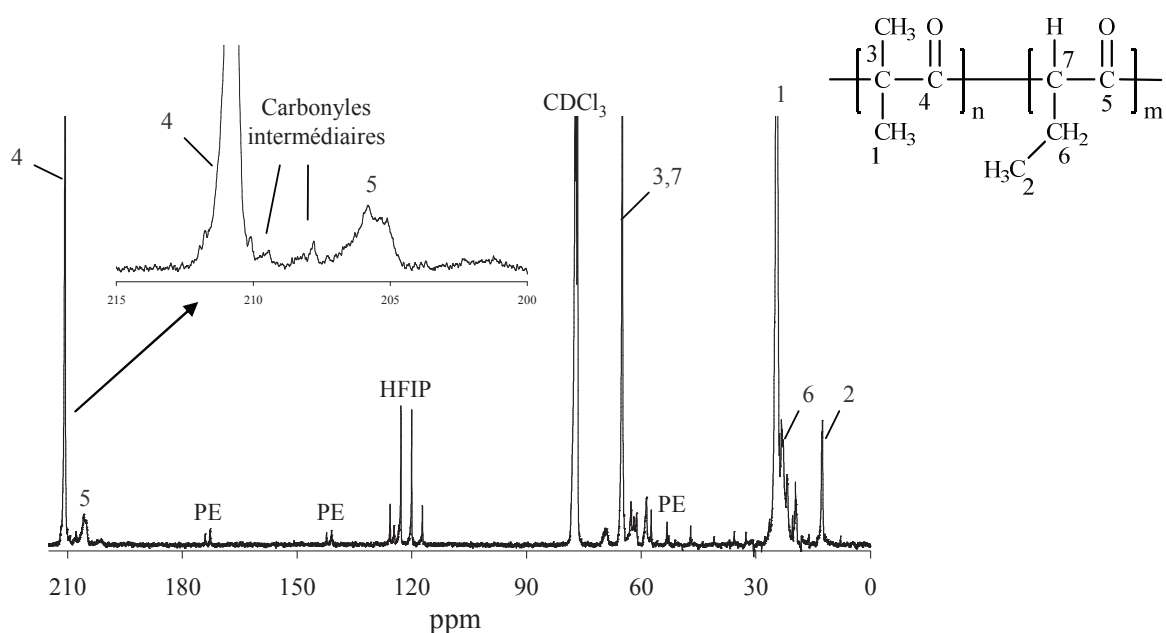


Figure II.12 : RMN ^{13}C du polymère purifié (essai n°30) à 75 MHz, dans $\text{CDCl}_3/\text{HFIP}$, à 25°C

II.2.2.3.2.2 Mélange riche en EK

Le polymère issu du mélange riche en EK (essai n°35) présente un spectre RMN ^1H (Figure II.13) possédant majoritairement les signaux caractéristiques du PEK (0,97 ppm, CH_3 ; 1,84 ppm, CH_2 ; 4,36 ppm, CH), mais également un signal de faible intensité à 1,53 ppm qui correspond aux groupements méthyle du PDMK. Les signaux intermédiaires, situés entre 0,97 et 1,53 ppm, n'ont pu être identifiés, même à l'aide de simulations RMN, et sont donc le signe d'une structure plus complexe (Annexe 6).

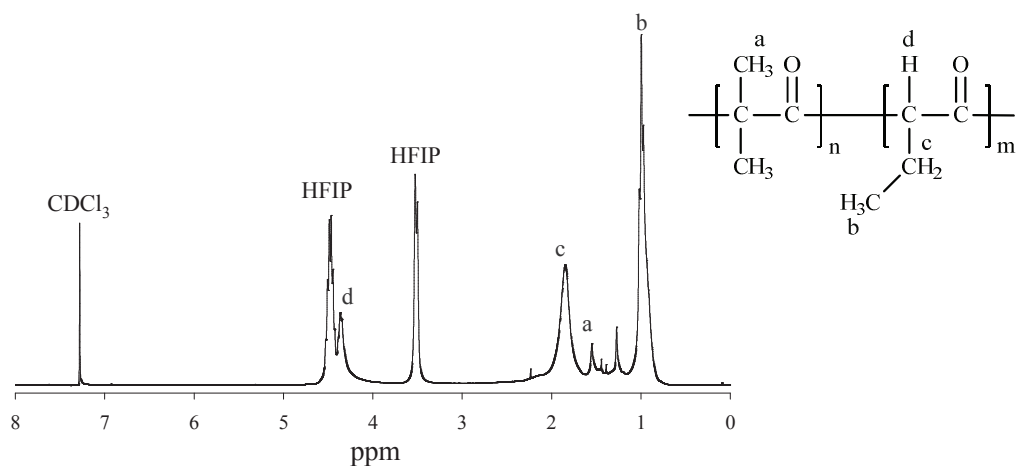


Figure II.13 : RMN ^1H du polymère purifié (essai n°35) à 300 MHz, dans $\text{CDCl}_3/\text{HFIP}$, à 25°C

Les intégrations qui correspondent à ces signaux sont présentées dans le **Tableau II.11**. Nous obtenons alors 95% d'EK.

<i>Proton</i>	<i>Déplacement (ppm)</i>	<i>Intégrations</i>
a	1,53	6,00
b	0,97	62,5
c	1,84	38,75
d	4,36	19,38

Tableau II.11 : Déplacements et intégrations pour l'essai n°35

L'analyse RMN ^{13}C de l'essai n°35 (**Figure II.14**) montre uniquement la présence de PEK. Aucun pic correspondant à la structure cétone du DMK n'a été observé, certainement en raison de sa trop faible présence.

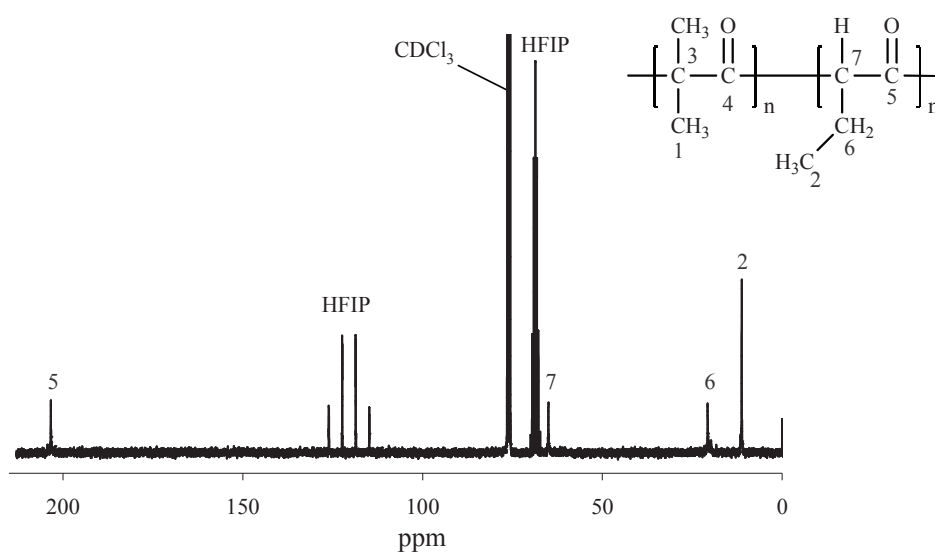


Figure II.14 : RMN ^{13}C du polymère purifié (essai n°35) à 75 MHz, dans $\text{CDCl}_3/\text{HFIP}$, à 25°C

En résumé, les spectres RMN ^1H nous permettent d'en déduire les proportions des motifs DMK et EK dans les polymères synthétisés (**Tableau II.12**). Ces analyses RMN, sans être catégoriques, nous amènent également à penser que ces synthèses auraient abouti, au moins en partie, à des copolymères DMK / EK.

<i>Essai n°</i>	<i>[DMK]₀ / [EK]₀</i>	<i>[DMK] / [EK] dans polymère</i>
30	72 / 28	91 / 9
31	74 / 26	96 / 4
32	85 / 15	93 / 7
35	13 / 87	5 / 95

Tableau II.12 : Proportions du mélange initial de monomères, et proportions des unités DMK et EK dans les polymères obtenus

II.2.2.3.3 Etude des masses molaires

II.2.2.3.3.1 Viscosimétrie capillaire

En raison d'une très mauvaise solubilité des polymères synthétisés dans les solvants organiques usuels comme le THF et le dichlorométhane (solvants utilisés pour les CES au laboratoire), et d'une bonne solubilisation uniquement dans le *m*-crésol à $T > 50^{\circ}\text{C}$, nous nous sommes tournés vers la viscosimétrie capillaire en solution à 50°C , à une concentration de 5 mg/mL (**Tableau II.13**).

<i>DMK / EK dans polymère</i>	<i>91 / 9</i>	<i>96 / 4</i>	<i>93 / 7</i>	<i>5 / 95</i>
$[\eta]_{\text{inh}}$ (dL/g)	1,6	1,7	1,6	Peu soluble

Tableau II.13 : Viscosité inhérente des polymères à 5 mg/mL dans le *m*-crésol à 50°C

Les polymères des essais n°30, 31 et 32 présentent tous une viscosité inhérente voisine de 1,6 dL/g, ce qui laisse penser qu'ils ont des masses molaires voisines, alors que le polymère de l'essai 35 n'a pu être caractérisé car partiellement insoluble. Ce comportement tend à rappeler celui du PDMK, parfaitement soluble dans ces conditions, pour les essais 30, 31 et 32, et celui observé pour le PEK, peu soluble dans les mêmes conditions¹.

Les essais 30, 31 et 32 étant totalement solubles, il paraît peu probable qu'ils contiennent des chaînes de PEK indépendantes, et nous sommes donc certainement en présence de copolymères, comme le laissait penser l'analyse RMN.

II.2.2.3.3.2 Chromatographie d'exclusion stérique

Ces analyses ont été réalisées dans le trichlorobenzène à 150°C (étalonnage PS) (**Annexe 7**). Les solutions obtenues sont parfaitement limpides et peu colorées. Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre (\overline{Mn}) et en poids (\overline{Mw}) ainsi que les indices de polymolécularité, sont présentés dans le **Tableau II.14**.

<i>Essai n°</i>	<i>DMK / EK dans polymère</i>	\overline{Mn} (g/mol)	\overline{Mw} (g/mol)	<i>Ip</i>
30	91 / 9	9800	62500	6,4
31	96 / 4	9500	54100	5,7
32	93 / 7	6300	34000	5,4
35	5 / 95	1800	2600	1,4

Tableau II.14 : Masses molaires moyennes obtenues par CES dans le TCB

Aucune relation n'a pu être établie entre les masses molaires moyennes et le rendement de polymérisation. Les polymères riches en DMK (essai n°30, 31 et 32) présentent des \overline{Mn} compris entre 6300 et 9800 g.mol⁻¹, avec des *Ip* élevés variant de 5,4 à 6,4, témoins de probables réactions de transfert ou conséquences de la précipitation du polymère au cours de la synthèse. Le polymère riche en EK (essai n°35) donne une masse molaire de 1800 g.mol⁻¹, et un *Ip* faible de 1,4. Cette faible polydispersité pourrait être due à la dégradation des chaînes de polymères pendant la solubilisation (60 minutes à 150°C), qui provoquerait des scissions de chaîne et donc une diminution de \overline{Mn} et de l'indice de polydispersité. En effet, le PEK seul semblerait se dégrader dans ces conditions d'analyse (la solution devient jaune foncé).

II.2.2.3.4 Analyse thermogravimétrique (TGA)

La **Figure II.15** représente les courbes de dégradation thermique des polymères purifiés pour tous les essais, en comparant avec le comportement des homopolymères PDMK et PEK.

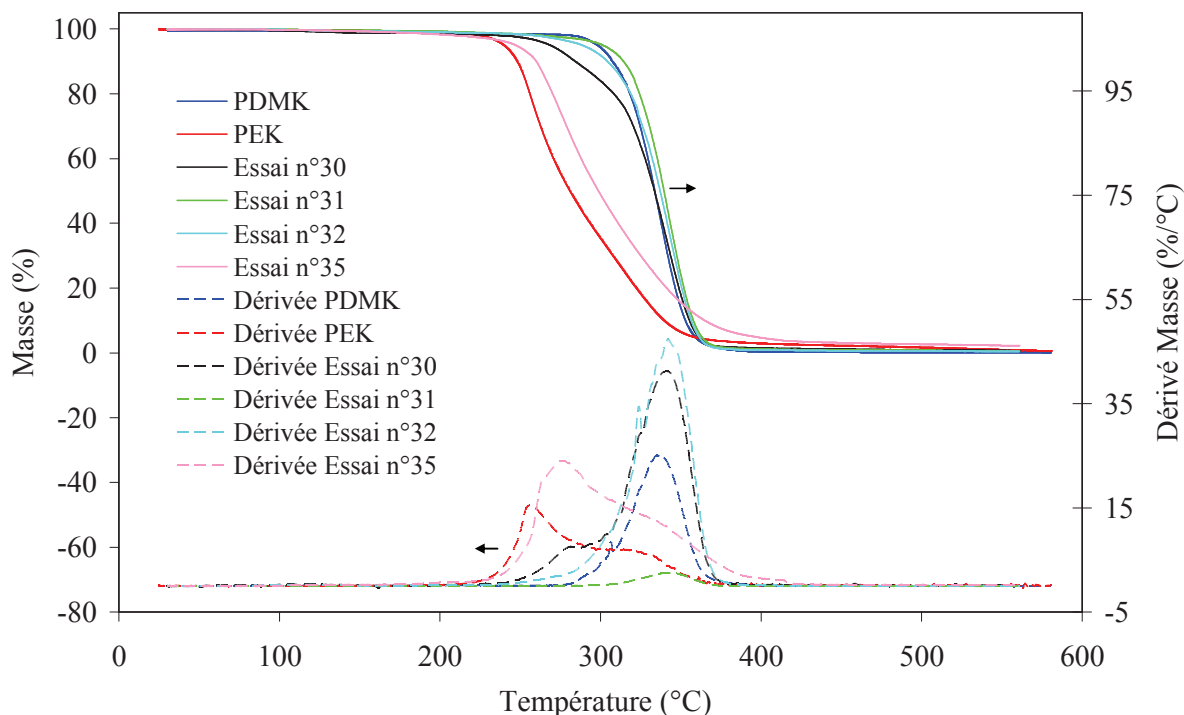


Figure II.15 : Courbes thermogravimétriques des polycétones purifiées

Les essais n°31 et 32 présentent un comportement analogue au PDMK, à savoir une dégradation brutale à 340°C (maximum de la courbe dérivée). La faible teneur en EK, calculée par RMN, ne semble donc pas influencer la bonne stabilité thermique du copolymère.

L'essai n°35 (riche en EK) a une stabilité thermique très semblable à celle du PEK, à savoir stable jusqu'à 250°C puis perte de masse brutale vers 280°C, indiquant une dégradation totale.

Quant à l'essai n°30 (DMK/EK = 91/9 dans le polymère), il présente un comportement intermédiaire, avec une bonne stabilité thermique suivi d'une dégradation progressive mais lente à partir de 250°C, puis brutale à 340°C.

L'analyse des essais 30, 31 et 32 montrent ainsi que la stabilité thermique est moins bonne dès 9% d'EK dans le copolymère.

Des isothermes réalisées à 200°C ont confirmé ces observations (**Figure II.16**) :

- un comportement similaire au PDMK avec une perte de masse relativement faible en 900 min pour les essais n°31 et 32
- l'essai n°35 se rapproche du PEK avec une perte de masse rapide et importante
- l'essai n°30 est intermédiaire.

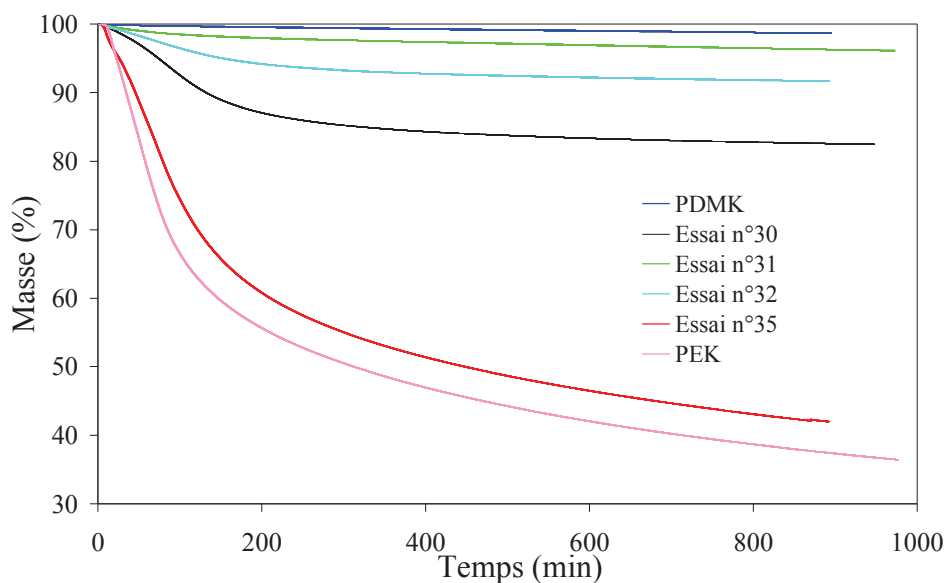


Figure II.16 : Isothermes à 200°C de dégradation thermique des copolycétones

En résumé, la stabilité thermique du copolymère décroît fortement dès que la proportion en EK dépasse quelques pourcents.

Négligeant la très faible dégradation du PDMK à 200°C et prenant en compte la perte de masse du PEK obtenue en 900 min (63,5 %) ainsi que celles mesurées au même temps pour les différents copolymères synthétisés, nous avons alors calculé le pourcentage d'unités EK que doit contenir le copolymère pour aboutir à une dégradation similaire (**Tableau II.15**). Nous pouvons alors remarquer une bonne corrélation (sauf pour l'essai n°30) entre ces résultats et les analyses RMN.

<i>Essai n°</i>	<i>DMK / EK dans polymère</i>	<i>Perte de masse (%)</i>	<i>% EK par TGA isotherme</i>	<i>% EK par RMN ¹H</i>
30	91 / 9	17,6	26	9
31	96 / 4	3,9	4	4
32	93 / 7	8,3	11	7
35	5 / 95	58,0	88	95
PDMK	100 / 0	1,3	/	/
PEK	0 / 100	63,5	/	/

Tableau II.15 : Pertes de masses mesurées à 900 min en isotherme à 200°C, et détermination du pourcentage d'EK correspondant

III.2.2.3.5 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Compte-tenu de la différence de tenue thermique observée entre les polymères riches en DMK et celui riche en EK, les analyses ont été divisées en deux catégories distinctes respectant la température maximum d'utilisation déterminée par TGA.

II.2.2.3.5.1 *Polymères riches en DMK*

Les analyses DSC ont été réalisées sous azote en effectuant trois cycles de 30°C à 265°C :

- une première rampe de température à 20°C.min⁻¹,
- un refroidissement à 5°C.min⁻¹,
- une seconde rampe de température à 20°C.min⁻¹.

L'ensemble des résultats est présenté dans le **Tableau II.16**. Nous pouvons observer que les essais n°30 et 32 donnent des résultats quasiment identiques (**Figure II.17**, exemple de l'essai n°30), à savoir :

- trois endothermes de fusion à 189, 223-224 et 242-248°C lors de la première rampe, identiques à ceux observés pour le PDMK^{4,6,7}
- un exotherme de recristallisation à 160-162°C lors du refroidissement, à une température plus faible que pour le PDMK, qui a lieu à 210°C
- un seul endotherme à 186-187°C, avec disparition de ceux à 223-224°C et 242-248°C, lors de la deuxième rampe de chauffage. Il semblerait donc que l'introduction de motifs EK dans la chaîne PDMK, à hauteur de 9% et 7% pour les essais 30 et 32 respectivement, modifierait la recristallisation du copolymère.

Essai n°	1 ^{er} passage			2 ^{ème} passage			
	T _f	ΔH _f		T _c	T _f	ΔH _f	
		détail	total			détail	total
30	189 / 224 / 242	10,7 / 6,2 / 8,6	25,5	162	186	33,3	33,3
31	186 / 223 / 248	8,5 / 7,3 / 10,2	26	186	173 / 229	8,6 / 47,4	56,0
32	189 / 224 / 242	11,0 / 6,0 / 7,0	24	160	187	31,5	31,5

Tableau II.16 : Analyse des thermogrammes DSC des polymères purifiés (1^{er} et 2^{ème} cycles)

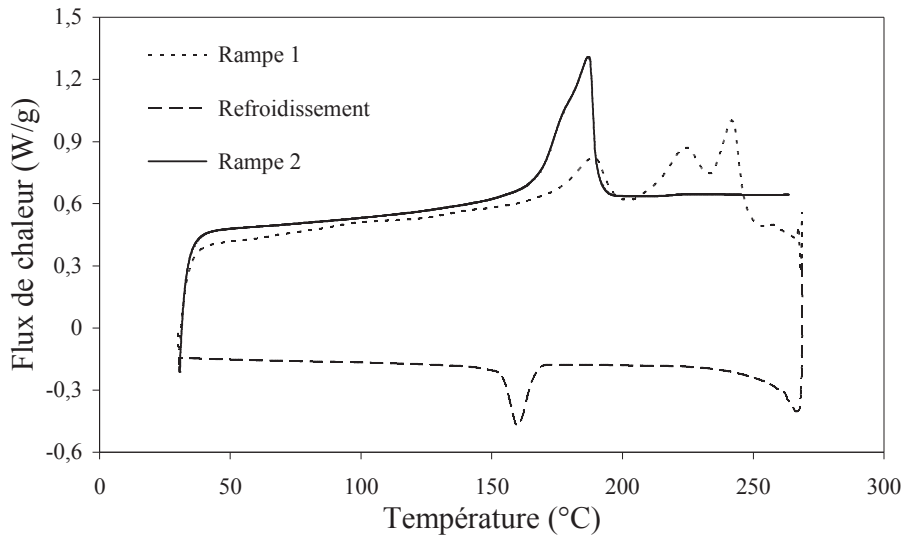


Figure II.17 : Thermogramme DSC de la polycétone purifiée de l'essai n°30

Un mélange physique contenant les mêmes proportions que l'essai n°30 (9% de PEK et 91% de PDMK) a été réalisé, puis étudié en DSC (**Figure II.18**). Nous pouvons observer que cet échantillon conserve la température de fusion à environ 220°C, avec un endotherme très marqué au deuxième chauffage. Ceci contraste fortement avec le comportement thermique de l'essai n°30, ce qui tend à montrer que le polymère obtenu n'est pas simplement un mélange physique entre les homopolymères PDMK et PEK. Le même comportement est observé pour l'essai n°32.

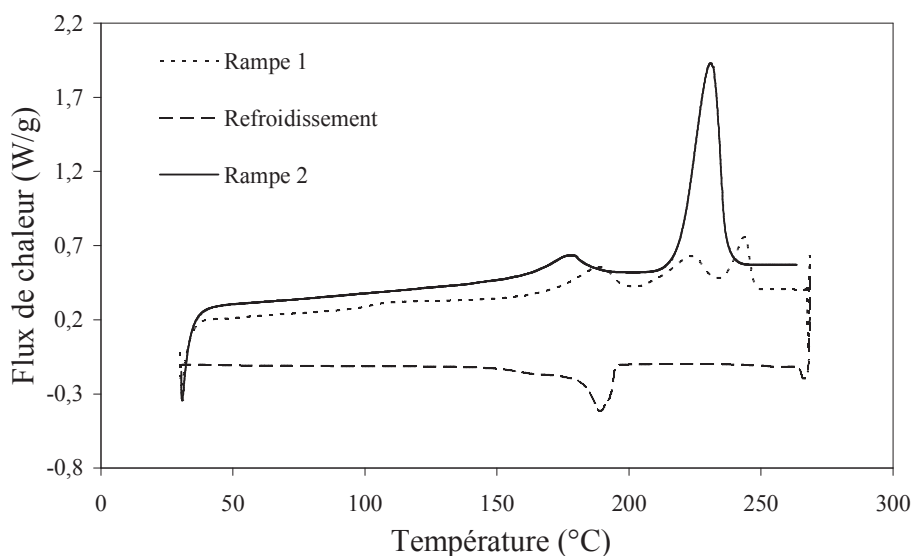


Figure II.18 : Thermogramme DSC du mélange physique 9% PEK + 91% PDMK

En revanche, l'essai n°31, qui correspond à seulement 4% d'EK, présente un comportement typique du PDMK. La teneur en EK est certainement insuffisante pour avoir un effet sur la cristallisation du copolymère.

III.2.2.3.5.2 Polymère riche en EK

Ce polymère a été analysé sous azote en effectuant trois cycles de -50°C à 200°C :

- une première rampe de température à 20°C.min⁻¹,
- un refroidissement à 5°C.min⁻¹,
- une seconde rampe de température à 20°C.min⁻¹.

Il montre un comportement similaire au PEK^{1,8} (**Figure II.19**) : une transition vitreuse est observée à 77°C lors de la deuxième rampe, et aucun endotherme de recristallisation ni de fusion n'a pu être observé. La proportion en unités PDMK, estimée à 5%, n'est donc pas suffisante pour entraîner une cristallinité dans l'échantillon.

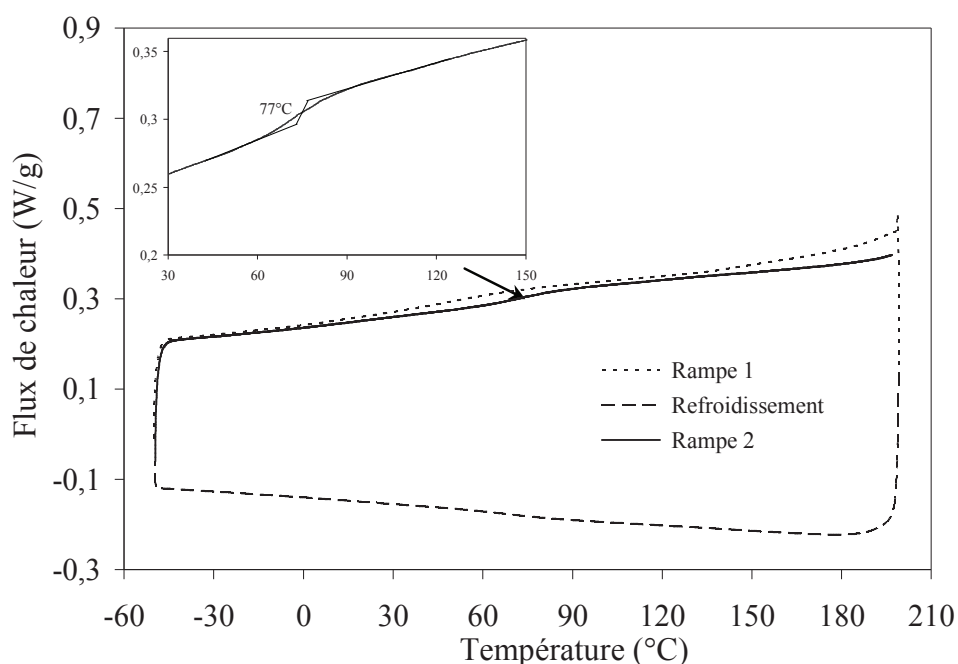


Figure II.19 : Thermogramme DSC de la polycétone purifiée de l'essai n° 35

III.2.2.3.6 Analyse par diffraction des rayons XIII.2.2.3.6.1 *Généralités*

Deux techniques sont communément utilisées pour l'étude des polymères : la méthode Debye-Scherrer en chambre plane et la diffractométrie à compteur, qui a été employée dans cette étude. Les enregistrements caractéristiques d'un échantillon cristallin et d'un échantillon amorphe sont représentés sur la **Figure II.20**.

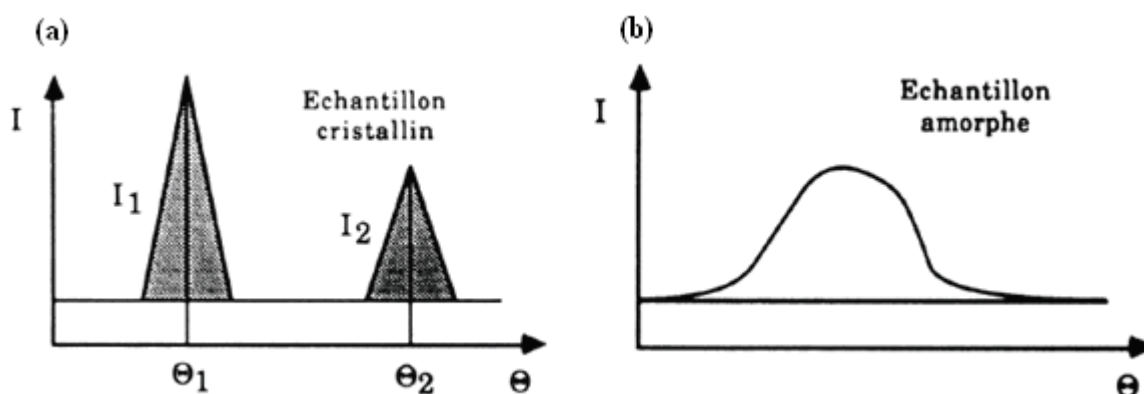


Figure II.20 : Enregistrement d'un échantillon cristallin (a) et d'un échantillon amorphe (b)

Les zones cristallines se caractérisent par des pics intenses et fins. La zone amorphe se traduit par un pic très étalé, au sommet en général arrondi (« halo amorphe »). Les raies cristallines n'émergent pas d'un fond continu de faible intensité mais se superposent au halo amorphe et il est nécessaire de déconvoluer les enveloppes des parties amorphes et cristallines pour accéder au taux de cristallinité X_c . Néanmoins, les valeurs calculées ne sont qu'indicatives, car par diffraction des rayons X, les zones amorphes et cristallines n'ont pas le même coefficient de réponse.

III.2.2.3.6.2 *Polycétones purifiées*

Les essais n°30, 31 et 32 donnent des diffractogrammes identiques. A titre d'exemple, le polymère issu de l'essai n°30 (**Figure II.21**) présente deux raies à 16,5° et 17,4°, qui sont plutôt proches des raies typiques du PDMK (16,1° ; 17,1° et 18,1°) et très différentes du PEK (une raie principale intense à 10,8°).

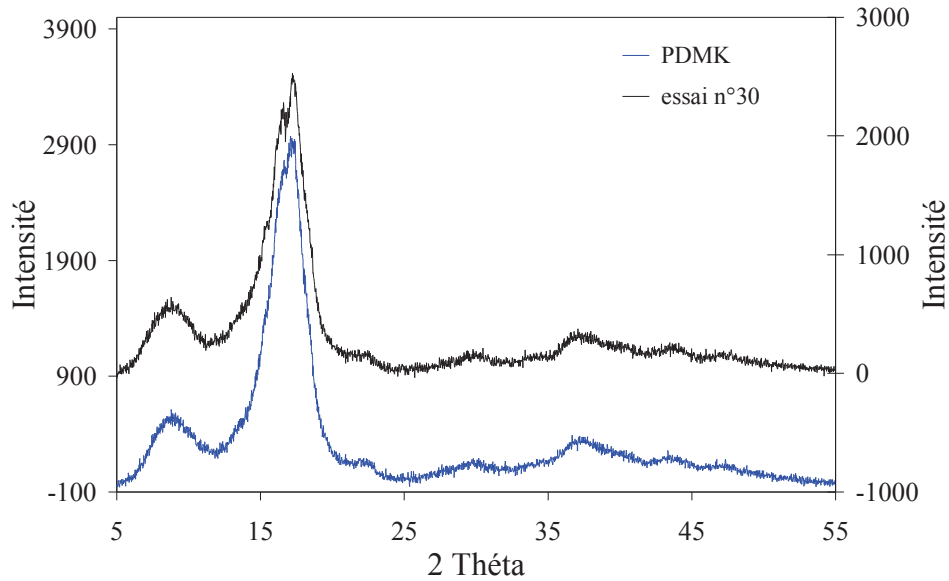


Figure II.21 : Diffractogramme RX de l'essai n°30 (non chauffé)

En revanche, le polymère purifié de l'essai n°35 (Figure II.22) présente une raie principale intense à $12,8^\circ$, ainsi que des raies de diffraction moins bien définies à des angles de $7,1^\circ$; $18,3^\circ$; $21,9^\circ$; $25,7^\circ$; $28,4^\circ$, donnant ainsi des résultats très similaires au PEK.

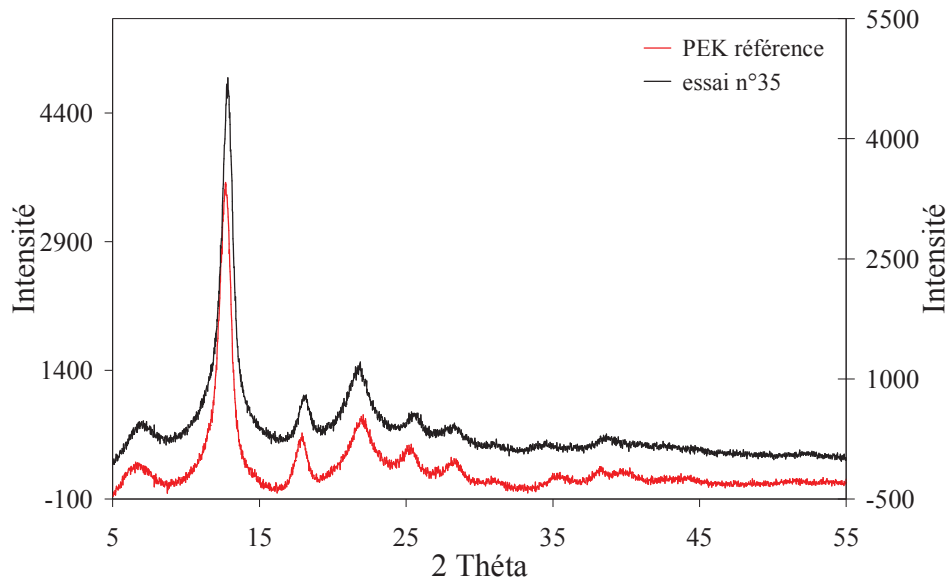


Figure II.22 : Diffractogramme RX de l'essai n°35

La déconvolution des diffractogrammes RX grâce au logiciel PeakFitTM, (Figure II.23, exemple de l'essai n°30) permet alors de calculer un taux de cristallinité, à partir des

aires des différentes gaussiennes et en définissant un pic cristallin comme un pic ayant une largeur à mi-hauteur inférieure à 2,5 degrés, selon la formule :

$$X_c = \frac{\sum \text{Aires pics cristallins}}{\sum \text{Aires pics cristallins} + \sum \text{Aires pics phase amorphe}}$$

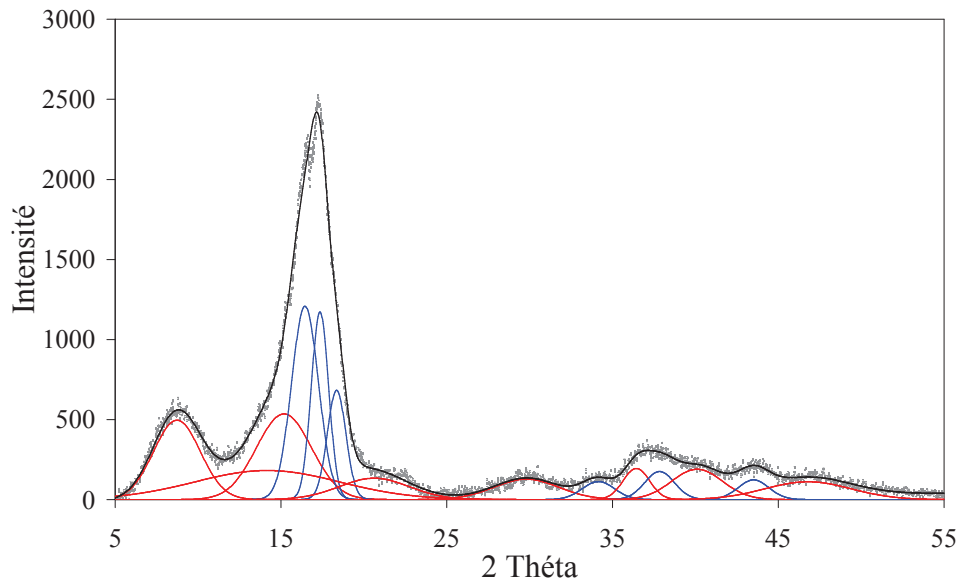


Figure II.23 : Déconvolution du diffractogramme RX de la polycétone de l'essai n° 30 (**Bleu** : Phase Cristalline, **Rouge** : Phase amorphe)

Ces valeurs restent des estimations du taux de cristallinité, fortement dépendantes du nombre de pics gaussiens utilisés pour modéliser le spectre expérimental. Il convient donc de placer un nombre suffisant mais sans excès de gaussiennes en fonction de l'allure générale du diffractogramme. Un nombre insuffisant de pics conduit à un coefficient de corrélation s'éloignant de 1, tandis qu'un surnombre de ces gaussiennes entraîne irrémédiablement une chute du taux de cristallinité. Conserver la même méthode de déconvolution pour les différents échantillons d'un même produit constitue le moyen le plus sûr de pouvoir faire des comparaisons entre les valeurs des X_c par la suite.

A partir du traitement mathématique mentionné ci-dessus, nous avons pu calculer les taux de cristallinité des polycétones purifiées. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le **Tableau II.17**.

<i>Essai n°</i>	<i>DMK / EK dans polymère</i>	<i>Taux de cristallinité Xc (%)</i>
30	91 / 9	43
31	96 / 4	45
32	93 / 7	33
35	5 / 95	28

Tableau II.17 : Estimation du taux de cristallinité des polycétones purifiées

Les polymères synthétisés ont des taux de cristallinité compris entre 28 et 45%, qui sont proches de ceux du PDMK (29 à 45%)^{4,6} et du PEK (28 et 41%)¹. La haute cristallinité mesurée montre un empilement efficace des chaînes dans le copolymère, ce qui est souvent rencontré pour les polycétones aliphatiques et est responsable de leurs bonnes propriétés barrières à l'oxygène.

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé deux cétènes, le diméthylcétène et l'éthylcétène, puis essayé de les copolymériser cationiquement, dans le but d'obtenir un copolymère aléatoire DMK/EK présentant une température de fusion plus faible que celle du PDMK tout en conservant une stabilité thermique élevée.

La première partie de ce chapitre a permis d'étudier la synthèse du DMK par déhalogénéation du bromure de 2-bromoisobutyryle par le zinc, méthode qui a fait ses preuves pour l'éthylcétène dans l'acétate d'éthyle mais qui n'avait jamais été testée au laboratoire pour le diméthylcétène. En revanche, cette méthode impose d'effectuer la polymérisation dans le solvant de synthèse, et le rendement de polymérisation étant très faible dans l'acétate d'éthyle, elle a été abandonnée au profit de la pyrolyse séquentielle des anhydrides isobutyrique et butyrique.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, la copolymérisation entre le DMK et l'EK a été réalisée à -78°C, en présence d'AlBr₃, dans le toluène. En variant la proportion entre les deux cétènes, des polymères ont été obtenus avec des rendements satisfaisants allant de 26 à 39%.

La structure de ces polymères a été étudiée par IRTF-ATR et RMN (^1H et ^{13}C), l'objectif étant de déterminer si les polymères obtenus étaient bien des copolymères ou de simples mélanges d'homopolymères. La spectroscopie IRTF-ATR ne s'est pas révélée efficace. En revanche, la spectroscopie RMN nous a amené à penser que ces synthèses auraient abouti, au moins en partie, à des copolymères DMK/EK. De plus, la RMN ^1H a permis de quantifier la proportion en unités éthylcétène dans le copolymère, à savoir de 4% à 95%. Néanmoins, quelques signaux non attribués sont le signe d'une structure plus complexe. L'analyse par CES nous a montré que la masse molaire des copolymères obtenus est comprise entre 1800 et 9800 g/mol, avec un indice de polydispersité en masse de 1,4 à 6,4.

Les propriétés thermiques de ces polymères ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (TGA) et analyse enthalpique différentielle (DSC). Alors que les copolymères possédant une large majorité d'unités DMK ou EK ont présenté un comportement similaire au PDMK et au PEK respectivement, il est apparu que certaines compositions présentaient un comportement intéressant. En effet, des proportions en motifs EK de 7 et 9% ont permis d'obtenir des copolymères avec un seul endotherme de fusion à 185°C lors d'une deuxième rampe de chauffage, alors que le PDMK présente systématiquement des fusions à 189, 223 et 245°C environ. La stabilité thermique du copolymère à 7% d'EK s'est également révélée très bonne et similaire à celle du PDMK.

L'analyse par diffraction des RX a montré que tous ces polymères étaient semi-cristallins, avec des taux de cristallinité compris entre 28 et 45%.

Le copolymère DMK/EK contenant 7% d'unités éthylcétène (essai n°32) présente donc, même si sa structure n'a pu être identifiée sans ambiguïté, une stabilité thermique très intéressante, combinée à une température de fusion plus faible que le PDMK, tout en ayant une cristallinité importante de 33%. La possibilité de faire des films à partir de ce copolymère, puis de les étudier en perméation aux gaz, sera discutée dans le Chapitre IV.

Références Bibliographiques

- ¹ Hayki, N., Synthèse et Caractérisation de Nouveaux Polymères Obtenus à Partir de l'éthylcétène, Insa de Rouen, Rouen, **2011**.
- ² Staudinger, H. ; Klever, H. W., *Ber.* **1908**, 41, 906-9.
- ³ Smith, C. W.; Norton, D. G., *Org. Synt. Coll.* **1963**, 4, 348.
- ⁴ Bienvenu, A., Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétés des polydiméthylcétènes et de leurs mélanges. Insa de Rouen, Rouen, **2004**.
- ⁵ Brestaz, M., Synthèse et caractérisation de polyesters à base de diméthylcétène et de composés carbonylés, Insa de Rouen, Rouen, **2009**.
- ⁶ Egret, E., Synthèse et Caractérisation des polymères du diméthylcétène. Application à la perméabilité aux gaz. Insa de Rouen, Rouen, **1998**.
- ⁷ Egret, H.; Couvercelle, J. P.; Belleney, J.; Bunel, C., *European Polymer Journal* **2002**, 38, 1953-1961.
- ⁸ Hayki, N.; Desilles, N.; Burel, F., *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 2350.
- ⁹ Montecatini Societa Generale per L'Industria Miniraria E Chimica. GB. Pat. 893,308, 1960.

CHAPITRE III

SYNTHESE DE NOUVELLES ARCHITECTURES A BASE DE PDMK

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, avant de nous intéresser à la synthèse d'architectures particulières, nous avons tenté de mieux contrôler la polymérisation cationique du diméthylcétène. En effet, la polymérisation cationique des cétones est difficile à maîtriser en raison de la haute réactivité de l'ion carbénium, qui fait que la propagation est souvent accompagnée de terminaisons ou de réactions de transfert. Ainsi, la polymérisation cationique contrôlée des cétones n'a jamais été rapportée dans la littérature. Comme l'on souhaite s'intéresser à la synthèse d'architectures particulières, un pré-requis nécessaire nous a semblé être l'étude du contrôle de cette polymérisation, ce qui fait l'objet de ce début de chapitre.

La première étape de l'ensemble des manipulations a consisté à synthétiser le diméthylcétène. Pour cela, la méthode et le montage présentés dans le chapitre précédent ont été utilisés. Ainsi, le DMK a été formé avec un rendement total, après purification, de 51% (**Figure III.1**), ce qui correspond à des masses de monomère d'environ 25 g.

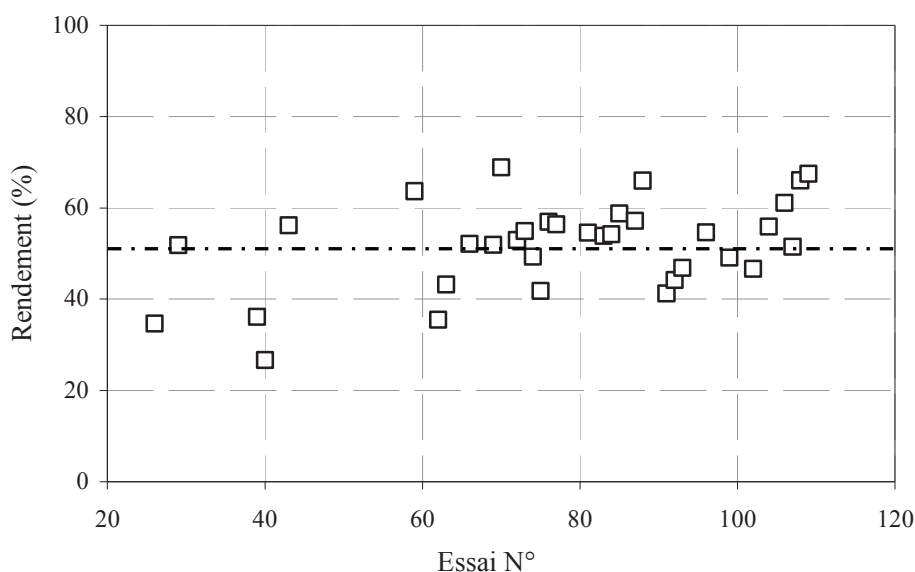


Figure III.1 : Rendement global de synthèse du DMK, calculé par bilan massique

III.2 Polymérisation cationique contrôlée du diméthylcétène

III.2.1 Généralités

Certains systèmes catalytiques permettant de réaliser la polymérisation cationique vivante d'alcènes ont déjà été publiés. Ces systèmes sont basés sur un équilibre entre l'espèce active (l'ion carbénium) et l'espèce dormante (**Figure III.2**) :

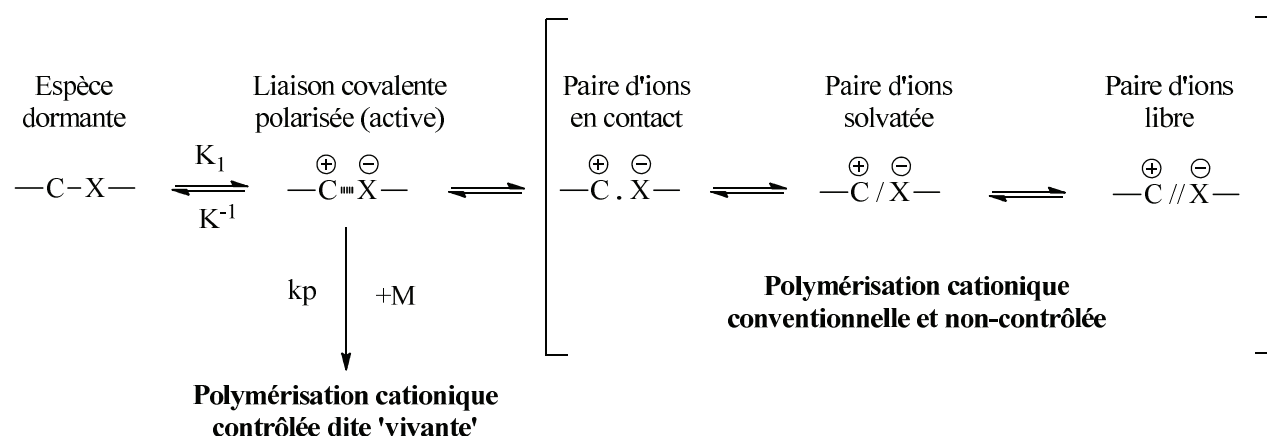


Figure III.2 : Espèces dormantes et actives dans la polymérisation cationique vivante des alcènes

<i>Monomère</i>	<i>Amorceur</i>	<i>Sel</i>
Ether vinylique ^{1,2}	HI / Acide de Lewis (SnCl ₄ , TiCl ₄ , EtAlCl ₂)	nBu ₄ N ⁺ Y ⁻ et nBu ₄ P ⁺ Y ⁻ (avec Y ⁻ = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻)
Styrène ^{3,4}	(1-chloroéthyl)benzène / Acide de Lewis (SnCl ₄ , SnBr ₄ , EtAlCl ₂)	nBu ₄ N ⁺ Y ⁻ (avec Y ⁻ = I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻)
Isobutène ⁵	TMPCl (2-chloro-2,4,4-triméthylpentane)/ TiCl ₄	nBu ₄ N ⁺ Cl ⁻
N-Vinylcarbazole ⁶	HI	nBu ₄ N ⁺ I ⁻

Tableau III.1 : Polymérisation cationique vivante d'alcènes en présence de sels

Selon Matyjaszewski et Coll³, la durée de vie et la réactivité d'un ion carbénium peut être réduite par addition d'un sel qui va former une espèce dormante peu réactive permettant de contrôler efficacement la vitesse de propagation de la polymérisation. Cet effet de sel a déjà été démontré et utilisé avec succès dans la polymérisation cationique vivante de monomères comme l'éther vinylique^{1,2}, le styrène^{3,4}, l'isobutène⁵, et le *N*-vinylcarbazole⁶ (**Tableau III.1**).

Dans cette partie, nous présentons l'effet du sel bromure de tétrabutylammonium sur la polymérisation cationique du diméthylcétène, en utilisant AlBr_3 comme amorceur (**Figure III.3**).

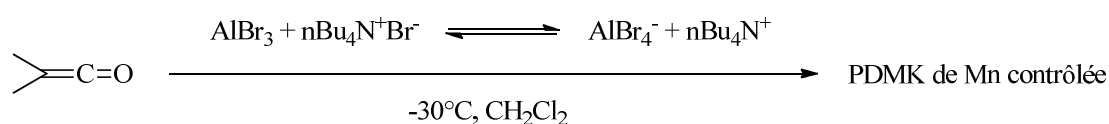


Figure III.3 : Polymérisation cationique du DMK en présence de sel

III.2.2 Polymérisation cationique du diméthylcétène en présence de sel

III.2.2.1 Synthèse

Le système d'amorçage (AlBr_3 et $\text{nBu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ à la stœchiométrie) est préparé dans le dichlorométhane, puis injecté dans le réacteur contenant le DMK dans le dichlorométhane à -30°C . Différents rapports monomère / centre actif (500, 200, 100, 50 et 20) ont été utilisés, et la durée de polymérisation est toujours fixée à 20 heures. Les résultats obtenus sont systématiquement comparés au système sans sel, dans les mêmes conditions de concentration, solvant, amorceur et température (**Tableau III.2**). Les polymères sont toujours purifiés par extraction au soxhlet dans le toluène.

L'introduction du système d'amorçage se traduit systématiquement par une exothermie plus faible lorsque l'on opère en présence de sel, ce qui est le témoin d'un amorçage plus lent. Le rendement en polymère précipité brut est légèrement inférieur en présence de sel, mais reste du même ordre de grandeur si l'on s'intéresse au polymère purifié : les réactions secondaires semblent donc diminuées.

Essai n°	DMK / AlBr ₃ / nBu ₄ N ⁺ Br ⁻	Rendement	
		Brut (%)	Purifié (%)
<i>Système sans sel</i>			
84	50 / 1 / 0	32	23
88	100 / 1 / 0	26	21
85	200 / 1 / 0	37	28
93	500 / 1 / 0	9	8
<i>Système avec sel</i>			
87	20 / 1 / 1	12	10
81	50 / 1 / 1	40	31
77	100 / 1 / 1	14	12
83	200 / 1 / 1	26	24
92	500 / 1 / 1	7	6

Tableau III.2 : Synthèse du PDMK avec ou sans sel

III.2.2.2 Caractérisation des polymères

III.2.2.2.1 Structure

La structure parfaitement polycétone, sans défauts polyester, des polymères purifiés a été vérifiée en RMN ¹H et ¹³C (Figure III.4, exemple de l'essai n°87).

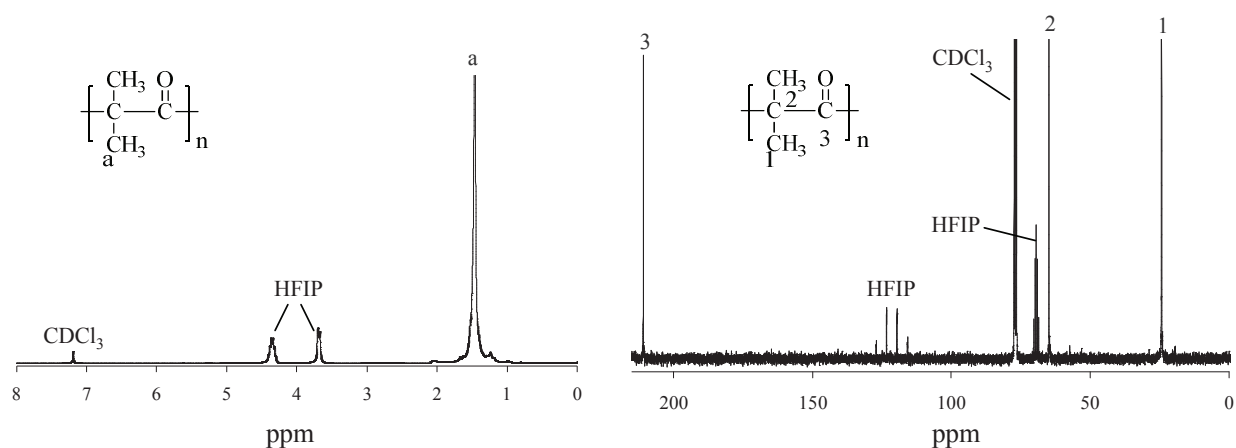


Figure III.4 : Spectres RMN ¹H (a) et ¹³C (b) du polymère purifié (essai n°87) à 300 MHz, dans CDCl₃/HFIP, à 25°C

III.2.2.2.2 Viscosimétrie capillaire et chromatographie d'exclusion stérique

La viscosité inhérente des polycétones synthétisées avec ou sans sel a été mesurée par viscosimétrie capillaire en solution, avec une concentration de 5 mg/mL dans le *m*-crésol à 50°C, et les masses molaires ont été déterminées, en équivalent polystyrène, par chromatographie d'exclusion stérique dans le trichlorobenzène à 150°C (**Tableau III.3**) (**Annexe 7**).

<i>Essai n°</i>	<i>M/C</i>	\overline{Mn} <i>théorique</i>	\overline{Mn} <i>CES</i>	<i>Ip</i>	<i>Viscosité inhérente</i> (<i>dL/g</i>)
<i>Système sans sel</i>					
84	50	3 500	16 000	3,1	1,5
88	100	7 000	22 700	3,7	1,6
85	200	14 000	26 000	2,6	3,6
93	500	35 000	31 700	7,5	3,2
<i>Système avec sel</i>					
87	20	1 400	20 200	4,2	1,2
81	50	3 500	25 000	4,2	1,6
77	100	7 000	30 600	9,4	3,3
83	200	14 000	23 000	2,6	3,7
92	500	35 000	50 500	3,3	4,9

Tableau III.3 : Viscosité inhérente des polycétones synthétisées avec ou sans sel, concentration 5mg/mL dans le *m*-crésol à 50°C, et CES dans le trichlorobenzène à 150°C

D'une manière générale, nous pouvons remarquer que, avec ou sans sel, la viscosité inhérente et la masse molaire moyenne en nombre augmentent avec le rapport *M / C* (sauf l'essai n°83 qui ne donne pas une valeur de \overline{Mn} cohérente). L'évolution de \overline{Mn}_{CES} en fonction de $\overline{Mn}_{théorique}$ (calculé par $\overline{Mn}_{théorique} = M_{motif} \times \frac{M}{C}$) présente même une forte tendance linéaire (**Figure III.5**), indiquant que la longueur des chaînes formées dépend directement du rapport *M / C* initial, que l'on soit en présence de sel ou non. En revanche, nous pouvons observer que pour un rapport *M / C* donné, la viscosité inhérente et \overline{Mn} sont plus élevés en présence de sel, ce qui tend à montrer que le sel favorise la réaction de propagation en limitant la terminaison et le transfert, conduisant à de plus longues chaînes, même si les indices de

polymolécularité restent élevés. Nous avons alors voulu étudier la dépendance de la viscosité à la masse molaire du polymère, par le biais de la relation de Mark-Houwink $\eta = kM^a$.

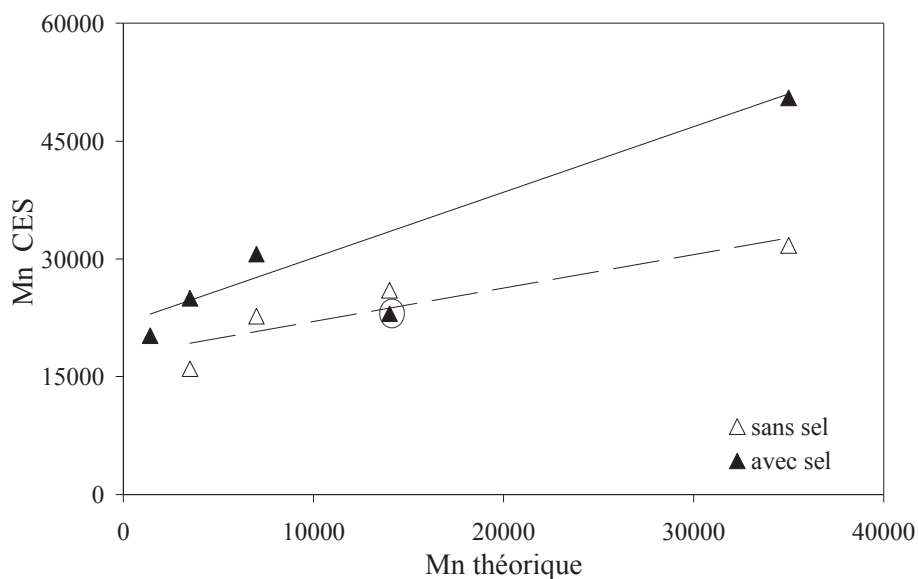


Figure III.5 : Relation entre Mn théorique et Mn CES (l'essai 83 peu cohérent est entouré)

Dans un premier temps, nous avons tracé l'évolution de la viscosité inhérente en fonction de la concentration pour un PDMK (essai n°88) (**Figure III.6**).

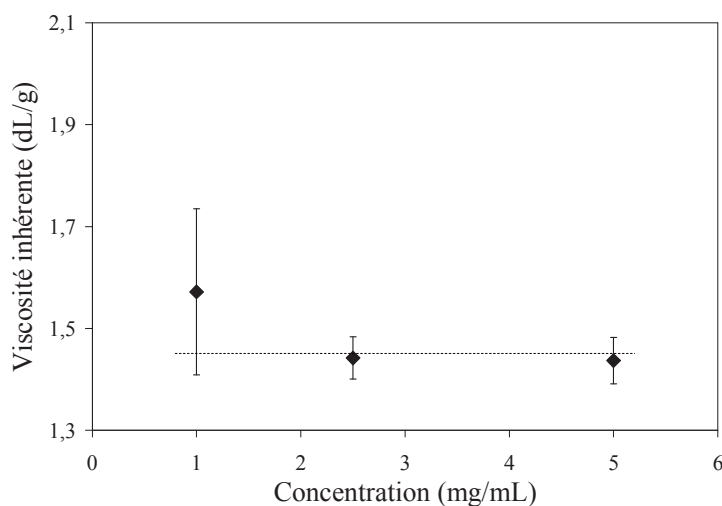


Figure III.6 : Viscosité inhérente en fonction de la concentration dans le *m*-crésol à 50°C (essai n°88)

Nous pouvons remarquer que la viscosité inhérente ne varie pas en fonction de la concentration, et que donc la valeur mesurée pour une concentration de 5 mg/mL correspond

à l'extrapolation à concentration nulle, qui est en soi la viscosité intrinsèque utilisée dans la relation de Mark-Houwink. Nous pouvons donc assimiler nos valeurs de viscosité inhérente aux viscosités intrinsèques.

Nous avons alors tracé \ln (viscosité inhérente) en fonction de $\ln(\overline{Mn}_{\text{théorique}})$ ou de $\ln(\overline{Mn}_{\text{CES}})$, sur les **Figure III.7** et **Figure III.8** pour les systèmes avec et sans sel.

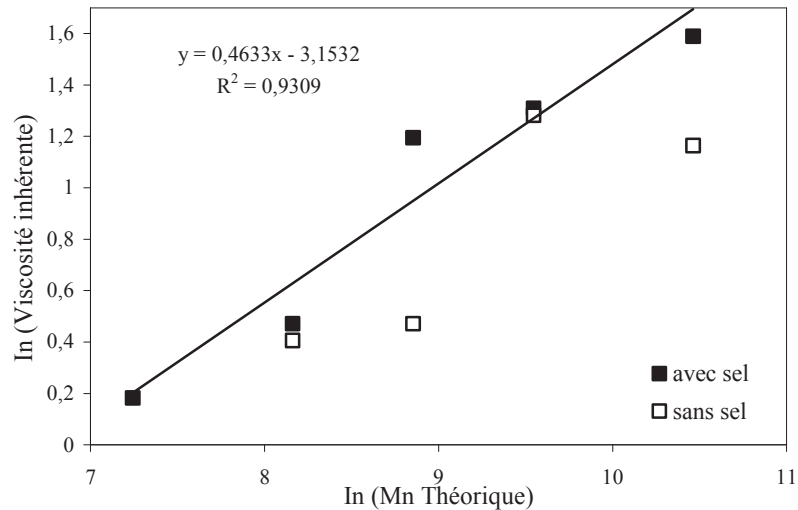


Figure III.7 : Evolution de \ln (viscosité inhérente) en fonction de $\ln(\overline{Mn}_{\text{théorique}})$ pour système avec sel (■) et système sans sel (□)

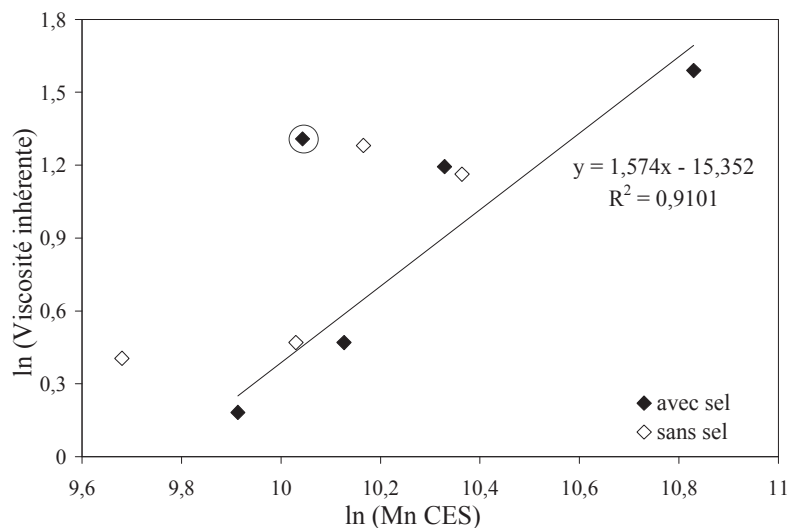


Figure III.8 : Evolution de \ln (viscosité inhérente) en fonction de $\ln(\overline{Mn}_{\text{CES}})$ pour système avec sel (◆) et sans sel (◇) (l'essai 83 peu cohérent est entouré)

Nous pouvons remarquer une tendance linéaire pour le système d'amorçage avec sel, ce qui permet de calculer l'exposant de Mark-Houwink, défini par $\eta = kM^a$ et correspondant donc à la pente des courbes précédentes :

- $a = 0,46$ si l'on utilise la masse molaire théorique définie par le rapport M / C , soit des conditions très proches du solvant θ
- $a = 1,57$ si l'on utilise la masse molaire moyenne en nombre mesurée par CES et exprimée en équivalents PS.

Compte tenu de ces résultats, il est néanmoins difficile de définir la qualité des interactions polymère-solvant.

III.2.2.2.3 Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique donne exactement le même comportement pour tous les essais (**Figure III.9**), à savoir une stabilité thermique très bonne jusqu'à 300°C, avec une vitesse maximum de dégradation aux alentours de 340°C. Ni le rapport monomère / centre actif ni la présence de sel ne modifient ce comportement.

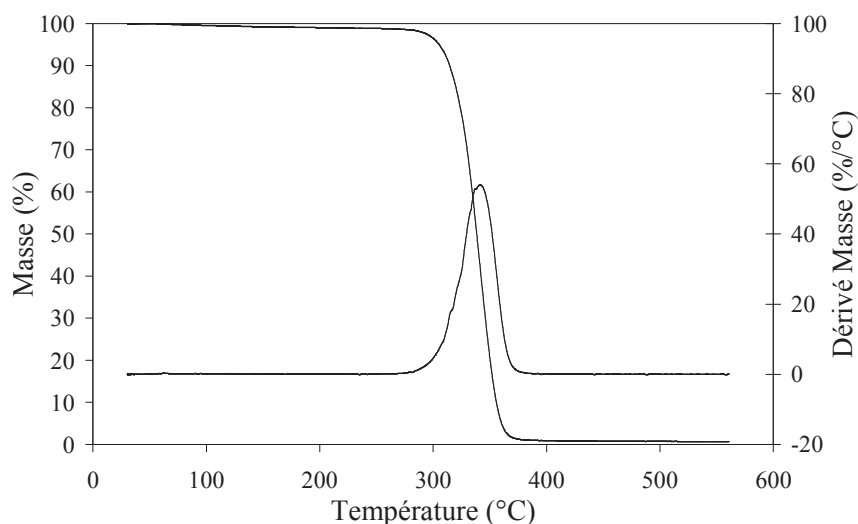


Figure III.9 : Courbe thermogravimétrique du polymère purifié (essai n°87)

La **Figure III.10** présente les thermogrammes DSC obtenus pour les polymères synthétisés en présence de sel. La première rampe de température, peu exploitable, est volontairement omise. Les données numériques sont compilées dans le **Tableau III.4**.

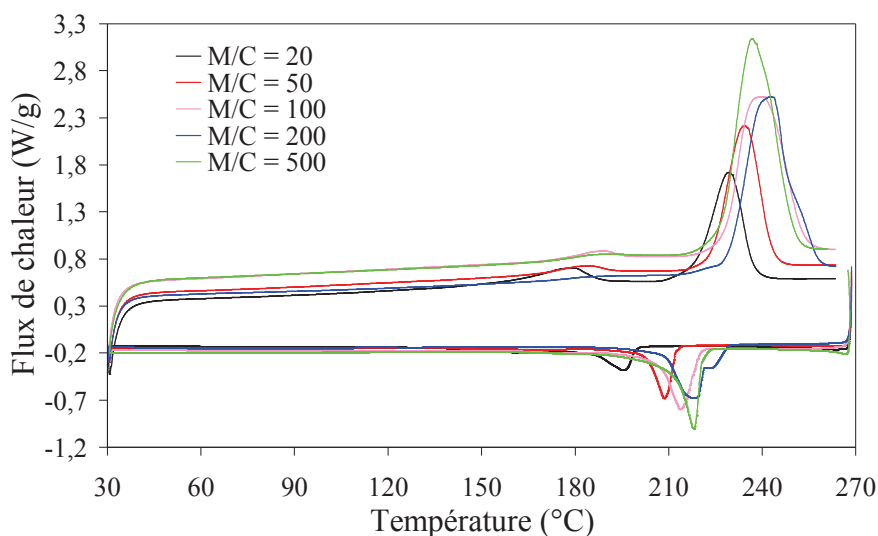


Figure III.10 : Thermogrammes DSC des polymères synthétisés en présence de sel

Essai n°	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	
			détail	total
87 (M/C = 20)	164/ 195	178 / 229	10,6 / 42,4	53,0
81 (M/C = 50)	209	182 / 234	3,7 / 56,6	60,3
77 (M/C = 100)	214	187 / 240	4 / 85,9	89,9
83 (M/C = 200)	218	242	91,7	91,7
92 (M/C = 500)	218	188 / 237	2,3 / 100,8	103,1

Tableau III.4 : Températures et enthalpies de fusion des polycétones synthétisées en présence de sel

Nous pouvons remarquer que la température de fusion de l'endotherme majoritaire et la température de cristallisation augmentent globalement quand le rapport M / C augmente. Ceci est plutôt logique puisque la température de fusion est connue pour augmenter lorsque la longueur des chaînes augmente, puisque les défauts que constituent les extrémités de chaîne sont alors moins nombreux.

Il est également notable que l'enthalpie totale de fusion augmente de manière importante quand le rapport M / C augmente, passant de 53,0 à 103,1 J.g⁻¹ lorsque M / C varie de 20 à 500, ce qui est incontestablement le témoin d'une cristallinité qui dépend directement de la quantité d'amorceur introduit.

Les mêmes évolutions sont retrouvées lorsque les synthèses sont réalisées sans sel, mais les résultats sont moins convaincants (**Figure III.11** et **Tableau III.5**). Notamment en ce qui concerne l'enthalpie de fusion totale, qui progresse quand le rapport M / C augmente, mais de manière beaucoup moins marquée, et sans réel lien avec la valeur de ce rapport.

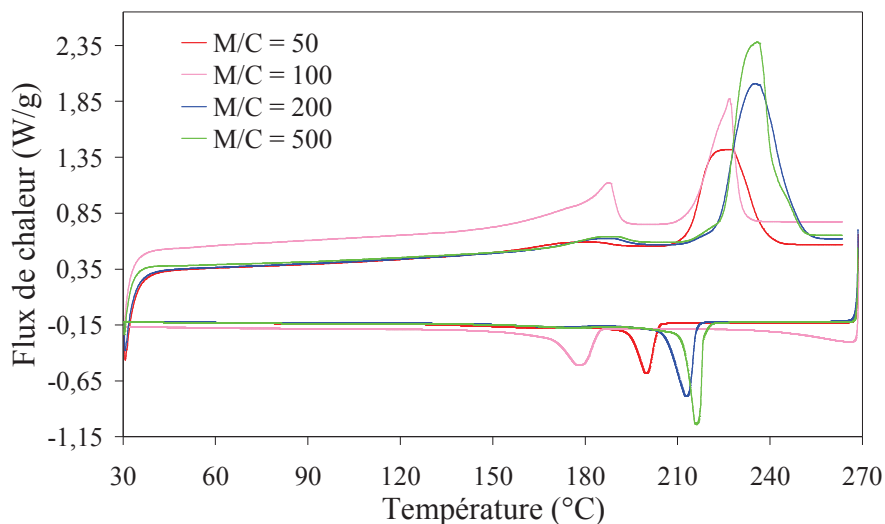


Figure III.11 : Thermogrammes DSC des polymères synthétisés sans sel

Essai n°	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	
			détail	total
84 (M/C = 50)	200	174 / 226	5,4 / 45,1	50,5
88 (M/C = 100)	180	188 / 227	18,0 / 34,6	52,6
85 (M/C = 200)	213	185 / 235	5,7 / 71,7	77,4
93 (M/C = 500)	216	185 / 236	4,5 / 72,6	77,1

Tableau III.5 : Températures et enthalpies de fusion des polycétones synthétisées sans sel

La **Figure III.12** permet alors de résumer l'influence du sel sur la dépendance entre enthalpie de fusion et rapport M / C. On peut notamment remarquer que pour un rapport M / C donné, le polymère synthétisé en présence de sel est systématiquement bien plus cristallin que son homologue obtenu sans sel. On peut donc penser que l'ajout de sel permet d'obtenir des masses molaires plus importantes, en raison de réactions de transfert et de terminaison limitées.

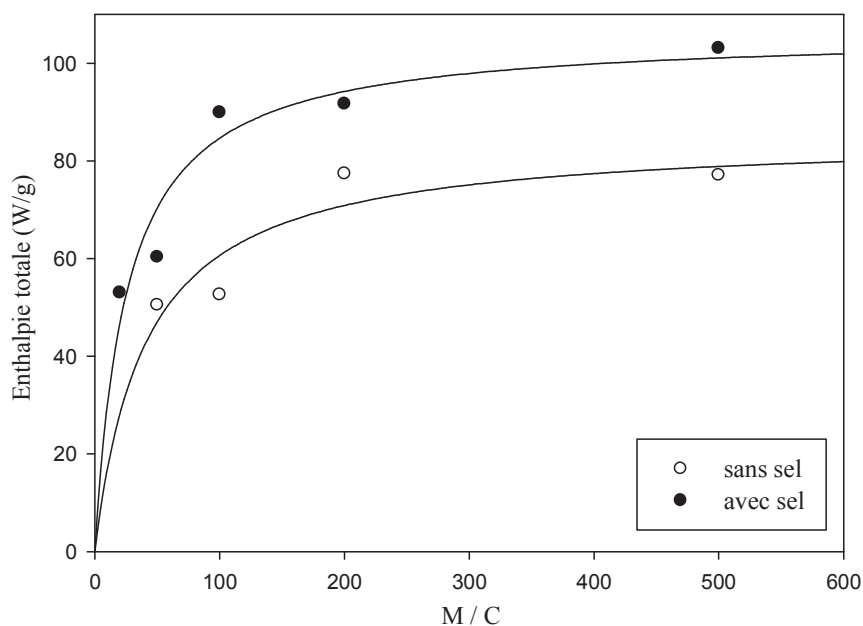


Figure III.12 : Enthalpie de fusion totale en fonction du rapport M / C, pour les polymères synthétisés avec ou sans sel

III.2.2.2.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons testé la polymérisation cationique du diméthylcétène en utilisant $AlBr_3$ en présence du sel $nBu_4N^+Br^-$. Les caractérisations réalisées montrent qu'à rapport M / C constant, les PDMK synthétisés en présence de sel possèdent une cristallinité, une température de fusion, une viscosité inhérente, et des masses molaires moyennes supérieures à ceux réalisés sans sel, prouvant un meilleur contrôle de la masse molaire du polymère obtenu en fonction du rapport M / C initial, et que donc les réactions de transfert et / ou de terminaison sont moins nombreuses.

III.3 Synthèse de polydiméthylcétènes étoilés

Un système catalytique, constitué d'un acide de Lewis, d'un co-amorceur et d'un agent complexant, a déjà été breveté par la société Arkema pour la synthèse des polycétones issues du diméthylcétène⁷. Ce système, basé sur un amorceur de type Friedel-Craft, montre qu'il est possible d'amorcer la polymérisation cationique du DMK à partir d'un carbocation. L'utilisation d'un système similaire, constitué d'un halogénure, le chlorure de tertio-butyle, et d'un acide de Lewis, AlBr_3 , dans le toluène ou le dichlorométhane, a permis d'obtenir de bons rendements en PDMK (**Tableau III.6**).

<i>Essai n°</i>	<i>Solvant</i>	<i>T (°C)</i>	<i>m_{polymère} (g)</i>	<i>Rdt (%)</i>
39	Toluène	-78	4,1	25
40	CH_2Cl_2	-78	5,4	45
43	CH_2Cl_2	-30	12,0	48

Tableau III.6 : Polymérisation cationique du DMK en utilisant le système de Friedel-Craft $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{AlBr}_3$ avec $[\text{M}]_0 / [\text{A}]_0 = 100$, $[\text{DMK}] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$

Les trois essais effectués montrent l'efficacité de cet amorceur, la polymérisation étant réalisée avec un meilleur rendement dans le dichlorométhane à -30°C .

Ce résultat nous conforte donc dans la recherche de nouvelles architectures de PDMK en utilisant un amorceur de Friedel-Craft. Ainsi, une petite molécule multifonctionnelle en halogène, ou un pré-polymère possédant un atome halogéné en extrémité de chaîne, jouant le rôle de macro-amorceur, permettraient, en présence d'un acide de Lewis, de générer des carbocations et d'obtenir certaines structures particulières, comme un copolymère bloc ou un polymère étoilé (**Figure III.13**). En effet, cette dernière architecture devrait permettre, en introduisant des défauts structuraux dans les chaînes de PDMK, de moduler la température de fusion.

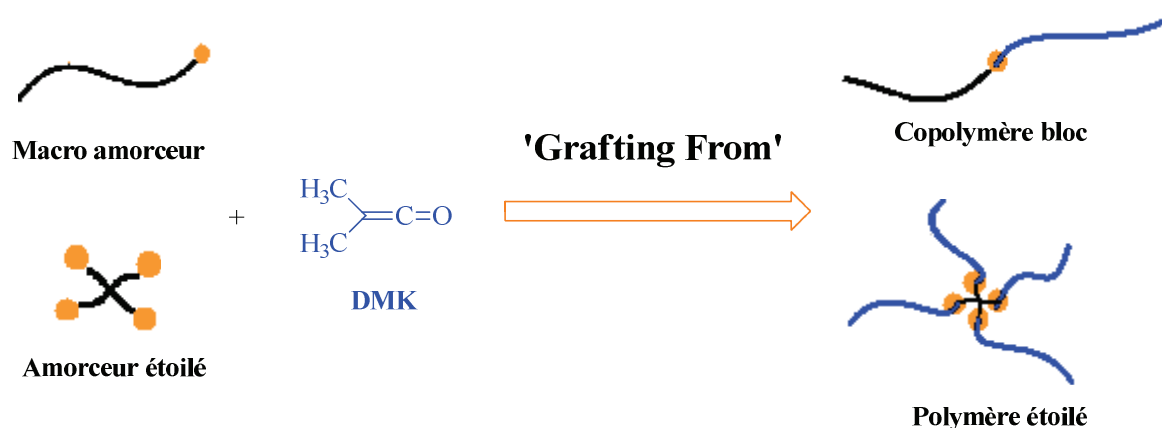


Figure III.13 : Synthèse de nouvelles structures de polycétones du DMK

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats concernant l'obtention d'un polymère étoilé, réalisé par polymérisation cationique du diméthylcétène amorcé par un système de Friedel-Craft, en utilisant un amorceur étoilé préalablement synthétisé au laboratoire.

III.3.1 Synthèse et caractérisation de l'amorceur étoilé

La synthèse de l'amorceur étoilé a été réalisée par une réaction d'estérification entre le pentaérythritol et le bromure de 2-bromo isobutyryle, en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane à température ambiante⁸ (Figure III.14).

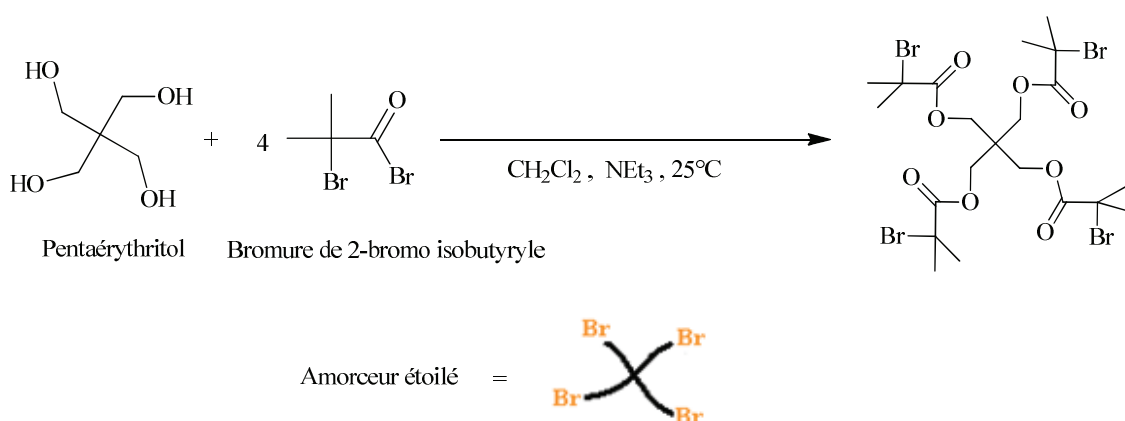


Figure III.14 : Synthèse de l'amorceur étoilé à extrémités bromées

Le solide obtenu est ensuite purifié par recristallisation dans un mélange méthanol / éther (v/v = 1/10), puis séché sous vide à 50°C pendant 48 heures. L'amorceur est obtenu avec un rendement de 33% après purification, totalement en adéquation avec les 30% mentionnées dans la littérature⁹, et sa structure a été parfaitement identifiée par RMN ¹H et ¹³C (**Figure III.15**, **Tableau III.7**).

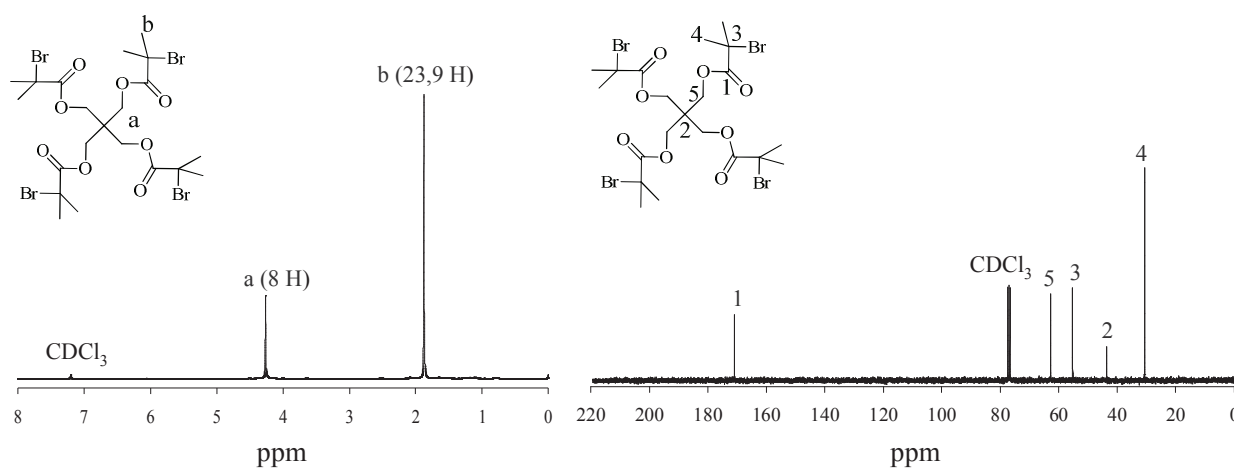


Figure III.15 : Analyse en RMN ¹H et ¹³C de l'amorceur étoilé

	H_a	H_b	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Déplacement chimique (ppm)	1,94	4,33	170,9	43,6	55,2	30,6	62,9

Tableau III.7 : Déplacements chimiques correspondants à la Figure III.15

III.3.2 Synthèse des polymères étoilés

L'utilisation de cet amorceur étoilé a pour but d'obtenir un PDMK possédant quatre branches (**Figure III.16**). Nous étudierons également l'influence du sel, utilisé dans un paragraphe précédent, sur la polymérisation.

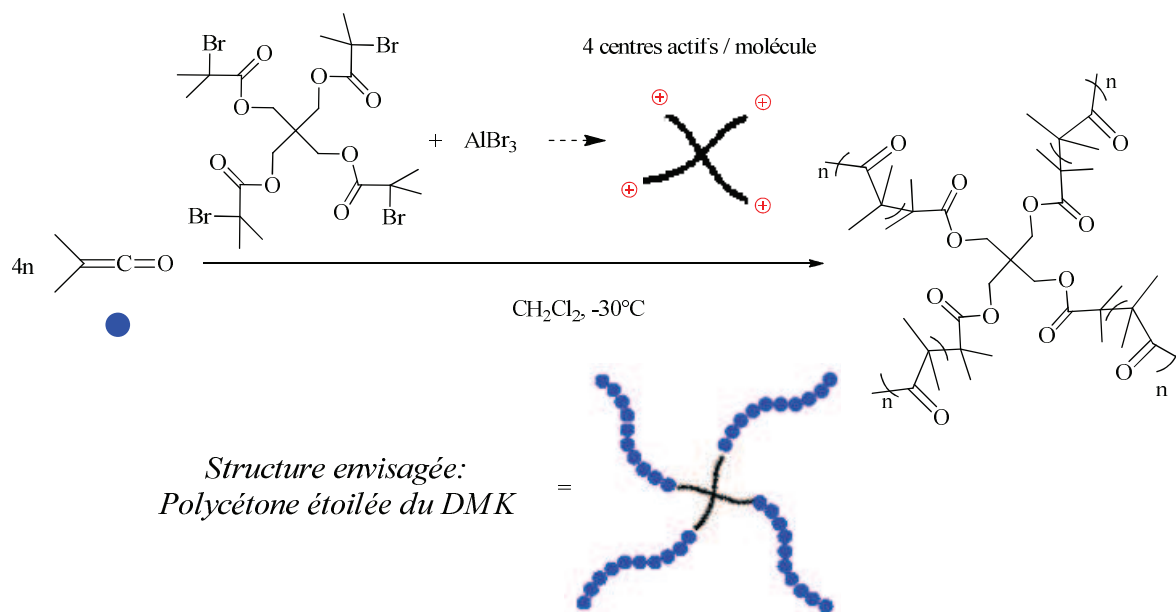


Figure III.16 : Synthèse du polymère étoilé

III.3.2.1 Résultats

L'ensemble des synthèses est consigné dans le **Tableau III.8**.

Essai <i>n</i> ^o	DMK (g)	DMK / AlBr ₃ / amorceur étoilé / Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	Rdt (%)	
			brut	purifié
<i>Sans sel</i>				
104	25	20 / 1 / 0,25 / 0	10	6
107	46	100 / 1 / 0,25 / 0	20	10
108	59		25	20
70	31		44	32
73	24		46	39
<i>Avec sel</i>				
102	21	20 / 1 / 0,25 / 1	23	20
99	22	50 / 1 / 0,25 / 1	40	25
96	24	100 / 1 / 0,25 / 1	25	20

Tableau III.8 : Synthèse du polymère étoilé dans le dichlorométhane à -30°C pendant 20 heures, avec
[DMK] = 3 mol.L⁻¹

Dans un premier temps, l'amorceur étoilé a été utilisé sans sel, avec un rapport M / C égal à 100 (essais n°70 et 73). L'amorceur a été préparé en ajoutant une solution d'AlBr₃ dans le dichlorométhane à 0,25 mol.L⁻¹ dans un pilulier contenant le précurseur étoilé en solution dans le dichlorométhane à 0,25 mol.L⁻¹. Ce mélange devient alors jaune clair. L'introduction de l'amorceur dans le réacteur de polymérisation s'est accompagnée d'une exothermie de 8°C, et le milieu se colore en jaune orange. Après 20 h de polymérisation, le milieu réactionnel a complètement pris en masse, imposant l'arrêt de l'agitation magnétique. Après purification par extraction au soxhlet (toluène), un polymère a été obtenu avec un rendement de 32 à 39%.

L'essai n°107 a été l'occasion de tester la production d'une plus grande quantité de polymère. Malheureusement, la forte exothermie observée (40°C), malgré l'utilisation d'azote liquide pour refroidir le réacteur, a fait chuter le rendement en polymère précipité, en raison des réactions secondaires comme la dimérisation et la trimérisation qui sont favorisées avec la température. Le fait d'ajouter l'amorceur par portions plus petites dans l'essai n°108, en limitant l'exothermie à 10°C, a permis de retrouver un rendement intéressant de 20% en polymère purifié, même s'il reste bien inférieur aux synthèses réalisées sur de plus petites quantités de cétène. La réaction de polymérisation étant lente, nous avons considéré que cette modification opératoire ne devait pas changer le rapport M / C visé au départ.

Le rendement très faible obtenu pour l'essai n°104 (6%) s'explique par la quantité d'amorceur introduite dans le réacteur. En effet, travailler avec un rapport M / C égal à 20 a entraîné une exothermie très importante, la température augmentant dans le réacteur jusqu'à 25°C. Ces conditions sont donc à éviter.

Nous avons ensuite combiné l'amorceur étoilé et le sel qui a précédemment montré son intérêt pour contrôler la polymérisation du diméthylcétène, dans le but d'obtenir un polymère étoilé possédant des longueurs de chaînes bien définies. Le système catalytique est préparé à la stœchiométrie entre AlBr₃, l'amorceur étoilé et le sel, en variant le rapport [Monomère] / [Centre-Actif]. L'exothermie est systématiquement plus faible, et le rendement en polymère purifié varie entre 20 et 25%.

Les meilleures conditions, en termes de rendement en polymère précipité purifié, sont donc obtenues en travaillant sur des masses de DMK de l'ordre de 25 g, avec un rapport M / C de 100, sans sel.

III.3.2.2 Caractérisation des polymères

III.3.2.2.1 Analyse par IRTF-ATR

L'ensemble des polymères synthétisés en présence d'amorceur étoilé présente le même spectre infrarouge, présenté **Figure III.17** pour l'essai n°70. Outre la bande caractéristique du PDMK de forte intensité à 1670 cm^{-1} , une faible bande à 1745 cm^{-1} est observée. Mais il est difficile de l'attribuer à la fonction ester de l'amorceur étoilé, car il a déjà été observé sur des chaînes de PDMK linéaires que les défauts ester pouvant être présents au sein des chaînes possèdent une bande de vibration au même nombre d'onde^{10,11}. Pour identifier la structure étoilée des polymères obtenus, la caractérisation en RMN ^1H et ^{13}C a donc été réalisée.

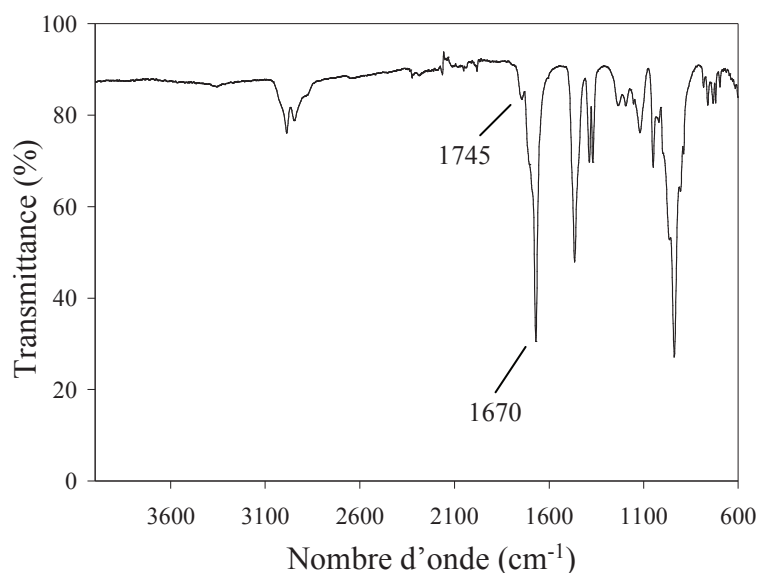


Figure III.17 : Spectre Infrarouge du polymère purifié (essai n°70)

III.3.2.2.2 Analyse par RMN ^1H et ^{13}C

Le spectre RMN ^1H (**Figure III.18**, exemple de l'essai n°104), nous révèle, outre les signaux caractéristiques du PDMK, un singulet mal résolu à 4,02 ppm attribué aux deux protons CH_2 des méthylènes du cœur étoilé. Les intégrations correspondant à ces signaux, présentées dans le **Tableau III.9**, montrent la présence d'un cœur (8 protons) pour environ 17 motifs DMK (6 protons par motif, soit 102 protons), ce qui permet d'estimer que, statistiquement, environ 4 motifs de DMK sont présents dans chaque branche de la structure étoilée, pour un rapport $M / C = 20$, ce qui donnerait une masse molaire de $1532 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

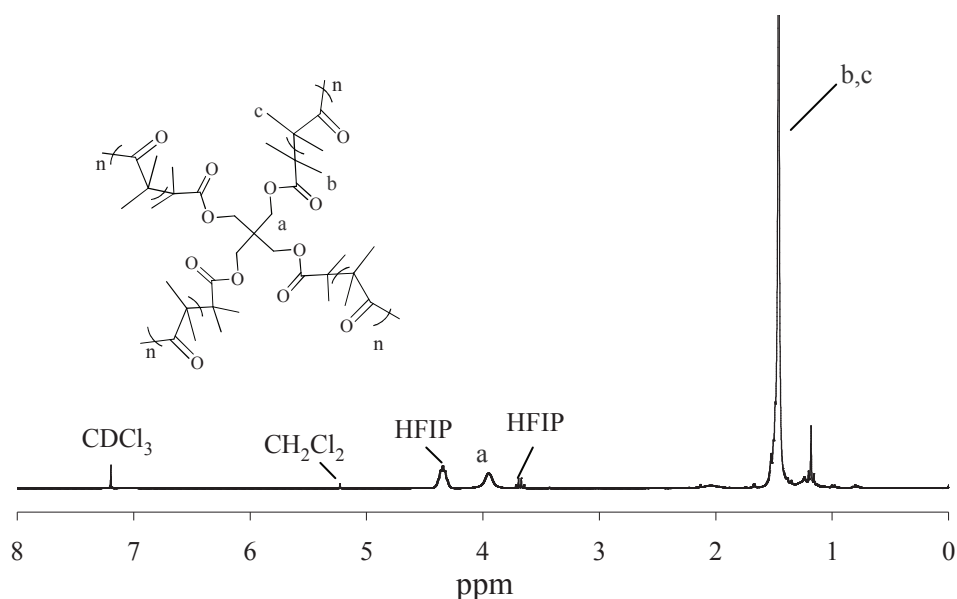


Figure III.18 : Spectre RMN ^1H du polymère purifié (essai n°104)

<i>Proton</i>	<i>Déplacement (ppm)</i>	<i>Intégration</i>
a	4,02	8,00
b, c	1,53	101,50

Tableau III.9 : Déplacements chimiques et intégrations correspondants à la Figure III.18

L'analyse par RMN ^{13}C (**Figure III.19**) montre également les pics caractéristiques de la structure étoilée du PDMK, notamment les carbonés C4, C5, C6, C7 et C8 qui correspondent à l'amorceur. Quelques signaux non identifiés sont également présents vers 20 ppm.

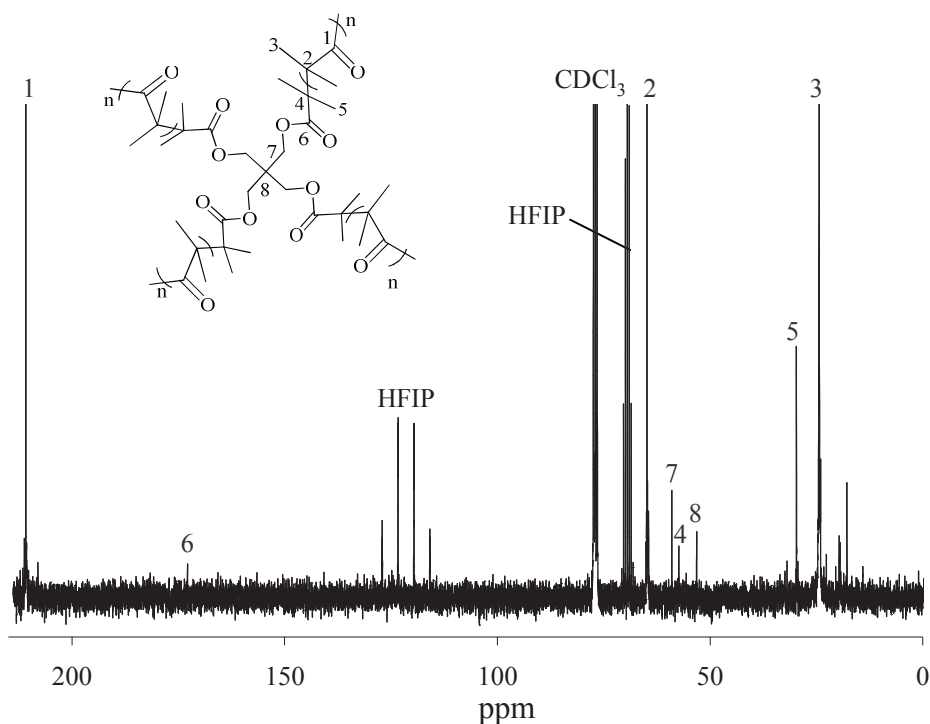


Figure III.19 : Spectre RMN ^{13}C du polymère purifié (essai n°104)

La caractérisation des autres essais révèle uniquement la présence de chaînes PDMK, aucun signal correspondant au cœur étoilé n'a pu être mis en évidence en raison de la longueur de chaîne qui fait que la limite de détection de la RMN est atteinte.

III.3.2.2.3 Hydrolyse par KOH

Afin de valider la structure étoilée du polymère obtenu, des essais d'hydrolyse (**Figure III.20**), en utilisant KOH dans le *m*-crésol, ont été réalisés (**Annexe 8**) :

- pendant 24h à 50°C
- pendant 96h à 90°C.

Le pentaérythritol formé devrait donc être détecté, après silylation, par GC-MS. Malheureusement, même l'analyse de l'hydrolysate de l'amorceur étoilé initial n'a pas permis de détecter le pentaérythritol silylé, ce qui nous amène à dire que les conditions d'hydrolyse mentionnées précédemment ne sont pas adaptées. En effet, le *m*-crésol, seul solvant du polymère, réagit certainement avec KOH, ce qui consomme inutilement le réactif d'hydrolyse (**Figure III.21**).

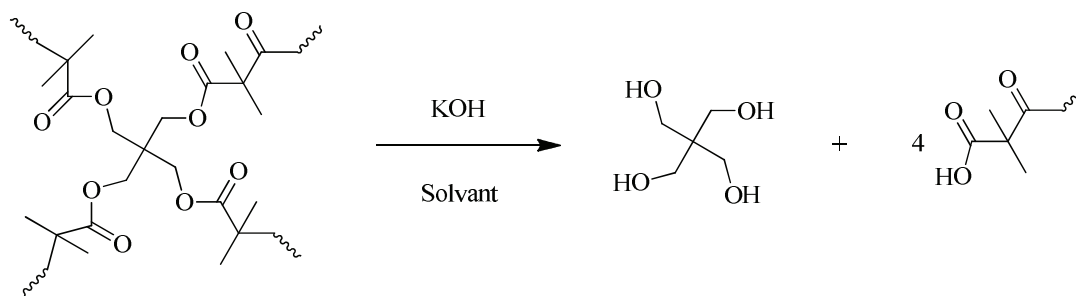


Figure III.20 : Hydrolyse du polymère étoilé



Figure III.21 : Réaction de KOH avec le m-crésol

III.3.2.2.4 Analyse par viscosimétrie capillaire et CES

Les mesures de viscosité, réalisées dans le m-crésol à 50°C à 5 mg/mL, et de chromatographie d'exclusion stérique dans le trichlorobenzène à 150°C, sont présentées dans le **Tableau III.10** (Annexe 7).

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les valeurs de \overline{Mn}_{CES} ne suivent pas du tout le rapport M / C initial, que l'on travaille en présence de sel ou non. De plus, ces valeurs ne sont pas non plus cohérentes avec les viscosités inhérentes. Les analyses CES possèdent un signal qui est souvent faible, certainement en raison d'un indice de réfraction du polymère proche de celui du solvant utilisé. La détection réfractométrique est donc peu aisée.

Il apparaît que la viscosité inhérente dans les essais avec sel est plus élevée au même rapport M / C , prouvant l'effet du sel sur l'augmentation des masses molaires (**Figure III.22**). L'évolution est également linéaire, ce qui montre que le sel serait bien efficace pour contrôler la masse molaire du polymère étoilé en fonction du rapport M / C initial. Cependant, alors que l'on attendait des valeurs de l'exposant a de Mark-Houwink similaires, ces résultats donnent un exposant égal à 0,70, donc relativement différent de celui obtenu pour le PDMK linéaire avec sel (III.2.2.2.2).

Essai n°	M/C	Viscosité inhérente (dL/g)	\overline{Mn} théorique	\overline{Mn} CES	Ip
Système sans sel					
104	20	0,49	5600	13000	3,5
107	100	0,84	28000	24900	3,7
108		1,2		13800	3,8
70		1,7		/	/
73		1,7		27300	4,1
Système avec sel					
102	20	1,0	5600	20500	3
99	50	2,4	14000	9400	4,2
96	100	2,9	28000	17300	4,3

Tableau III. 10 : Viscosités inhérentes mesurées dans le m-crésol à 50°C, et masses molaires moyennes obtenues par CES dans le trichlorobenzène à 150°C, pour les polymères étoilés purifiés

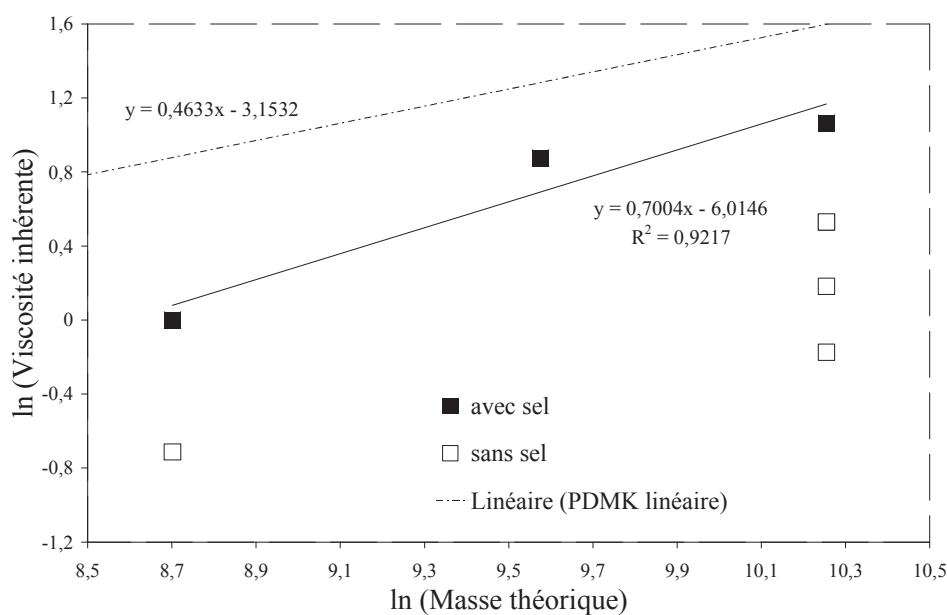


Figure III.22 : ln (viscosité inhérente) en fonction de ln (Mn théorique) pour les systèmes $AlBr_3$ + amorceur étoilé (□) et $AlBr_3$ + amorceur étoilé + sel (■)

Dans les essais sans sel, la mesure nous révèle des valeurs très dispersées même à rapport M / C constant, comprises entre 0,84 et 1,7, sauf dans l'essai n°104 pour lequel une viscosité plus faible de 0,49 a été mesurée. En effet, l'analyse RMN a montré que ce polymère

possède seulement 4 motifs de DMK dans chaque branche, donc une longueur de chaîne relativement courte.

Enfin, sur la base des \overline{Mn} théorique, les polymères étoilés possèdent tous des viscosités inhérentes inférieures aux PDMK linéaires.

III.3.2.2.5 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Quel que soit l'essai considéré, le comportement en TGA est parfaitement identique à celui du PDMK linéaire, à savoir une bonne tenue thermique jusqu'à 300°C (**Figure III.23**).

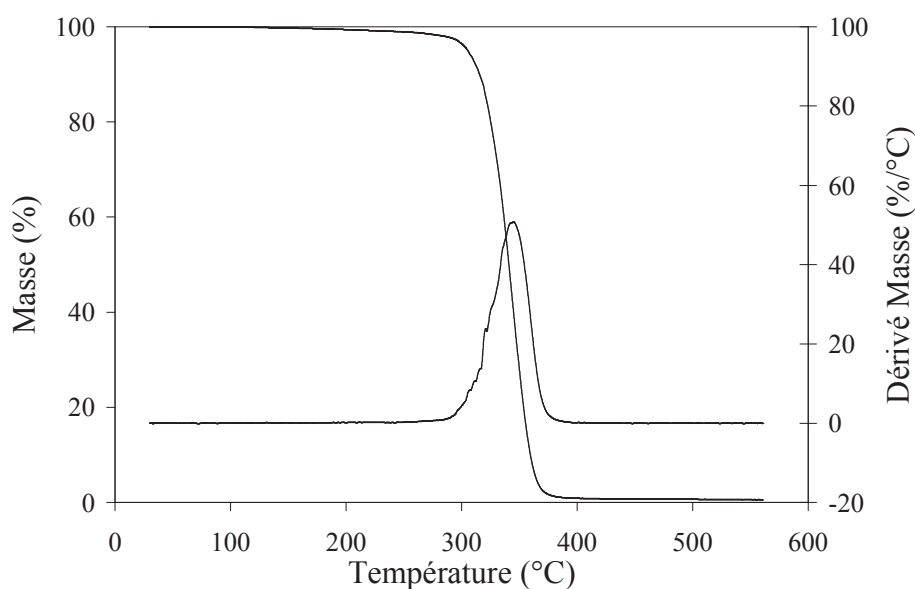


Figure III.23 : Courbe thermogravimétrique du polymère purifié (essai n°70)

III.3.2.2.6 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, les thermogrammes du polymère purifié synthétisé lors de l'essai n°70 sont représentés sur la **Figure III.24**. Lors de la première montée en température, nous pouvons observer que ce polymère présente deux endothermes importants à 180 et 240°C. En revanche, après un refroidissement à 5°C/min, il possède presque exclusivement une température de fusion de 180°C. Ceci contraste fortement

avec le comportement de la polycétone linéaire du DMK qui possède systématiquement une fusion aux alentours de 225°C.

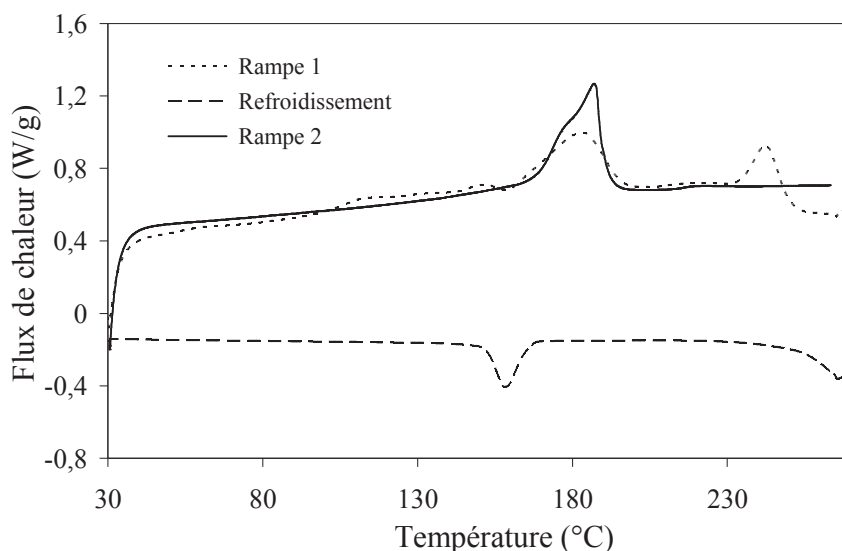


Figure III.24 : Thermogramme DSC du polymère purifié de l'essai n° 70

Le **Tableau III.11** compile l'ensemble des résultats obtenus avec les différents essais réalisés sans sel.

<i>Essai n°</i>	<i>DSC (2^{ème} passage)</i>			
	<i>T_c (°C)</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>ΔH_f (J/g)</i>	
			<i>détail</i>	<i>total</i>
104 (M/C = 20)	177	178 / 229	22,1 / 23,8	45,9
70 (M/C = 100)	159	178 / 187	23,9	23,9
73 (M/C = 100)	163	183 / 222	27,8 / 1,9	29,7
107 (M/C = 100)	149	166 / 180	25,8	25,8
108 (M/C = 100)	162	187 / 221	34,6 / 1,6	36,2

Tableau III.11 : Résultats DSC pour les polymères purifiés, 2^{ème} rampe de chauffage

Tous les polymères obtenus, sauf l'essai n°104, présentent systématiquement une fusion majoritaire à 180°C, accompagnée parfois d'un endotherme de très faible enthalpie à 225°C. L'enthalpie totale de fusion est proche de 30 J/g, ce qui est plus faible que pour un PDMK linéaire (50 J/g en moyenne), indiquant une diminution de cristallinité liée aux défauts

structuraux engendrés par la présence du cœur étoilé. Les résultats sont peu reproductibles pour un même rapport M / C, montrant un faible contrôle de la polymérisation étoilée en absence de sel. Combinés à la bonne tenue thermique observée en TGA, ces résultats sont très intéressants puisqu'ils permettent d'élargir la fenêtre de mise en œuvre de ce type de polycétones aliphatiques. Reste à étudier l'influence de la cristallinité plus faible sur les propriétés barrières (Chapitre IV).

En revanche, l'utilisation de sel donne des résultats différents (**Figure III.25** et **Tableau III.12**). En effet, ces polymères retrouvent une température de fusion élevée supérieure à 225°C, sauf pour l'essai n°102 réalisé avec un rapport M/C = 20. La présence de sel, en favorisant la propagation, permet certainement d'avoir des étoiles avec des bras plus longs ; le cœur est donc moins présent par rapport aux bras linéaires, ce qui n'est plus suffisant pour gêner la cristallisation. Ainsi, l'enthalpie de fusion est plus élevée avec sel à même rapport M/C. Le sel n'est donc intéressant que pour le rapport M/C = 20.

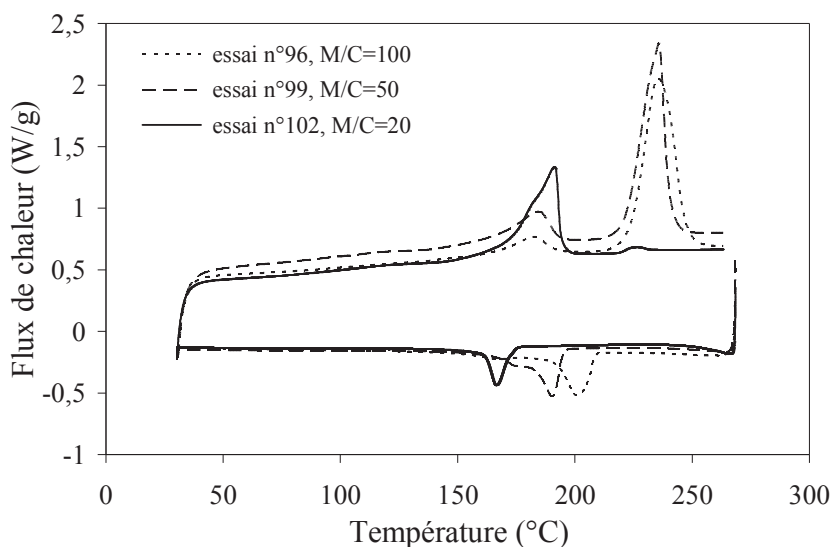


Figure III.25 : Thermogrammes DSC des polymères synthétisés en présence de sel

<i>Essai n°</i>	<i>DSC (2^{ème} passage)</i>			
	T_c	T_f	ΔH_f	
			<i>détail</i>	<i>total</i>
102 (M/C = 20)	166	191 / 225	34,5 / 1,2	35,7
99 (M/C = 50)	174 / 190	184 / 235	15,9 / 56,4	72,3
96 (M/C = 100)	168 / 200	182 / 236	9,2 / 64,2	73,4

Tableau III.12 : Résultats DSC des polymères avec sel correspondant à la Figure III.24

III.3.2.2.7 Analyse par diffraction des RX

Tous les produits étoilés ont été analysés par diffraction des RX (**Figure II.26**). Outre les raies typiques du PDMK, une raie assez large à $9,2^\circ$ a été observée.

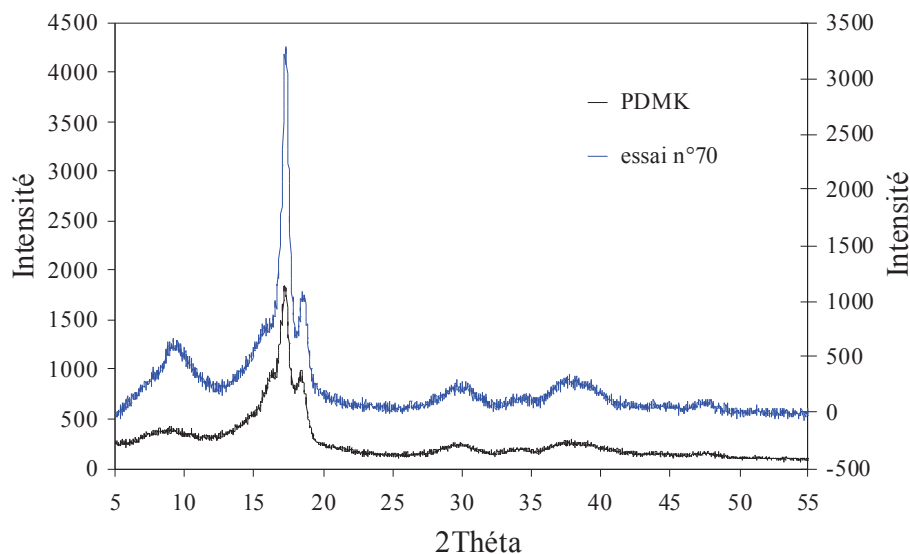


Figure III.26 : Diffractogramme RX de l'essai n°70 comparé au PDMK référence

Le taux de cristallinité des polymères étoilés (**Tableau III.13**) varie de 27 à 36%, ce qui est légèrement plus faible que le PDMK référence (28 à 43%). Ceci est en accord avec les enthalpies de fusion mesurées par DSC, et confirme l'effet de la structure étoilée sur la cristallinité.

<i>Essai n°</i>	<i>Taux de cristallinité Xc (%)</i>
70	27
73	29
96	33
99	27
102	31
104	36
108	36

Tableau III.13 : Estimation du taux de cristallinité des polycétones étoilées purifiées

III.4 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons testé la synthèse du PDMK amorcée par AlBr_3 en présence du sel $\text{nBu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, afin d'obtenir un meilleur contrôle de la polymérisation cationique du diméthylcétène. Les analyses en RMN ^1H et ^{13}C nous révèlent une structure parfaitement cétone, sans aucun défaut ester. Les PDMK obtenus avec sel possèdent des viscosités inhérentes, des masses molaires moyennes en nombre, des températures et des enthalpies de fusion supérieures à leurs homologues de même rapport M/C obtenus sans sel. L'utilisation de ce sel semble donc favoriser la propagation au détriment des réactions de transfert et/ou de terminaison. La bonne linéarité obtenue, en présence de sel, entre \ln (viscosité inhérente) et \ln (masse théorique) nous montre également un bon contrôle de la masse molaire du polymère en fonction du rapport M / C initial.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'objectif premier de ce chapitre, à savoir la synthèse d'architectures particulières à base de PDMK. Pour cela, un système de Friedel-Craft constitué d' AlBr_3 et d'un composé étoilé à extrémités bromées, censé aboutir à un amorceur étoilé possédant 4 carbocations par molécule, a été utilisé, avec ou sans sel. Le composé étoilé, synthétisé puis purifié au laboratoire, a été entièrement caractérisé et identifié. Même si la structure du polymère étoilé n'a pu être clairement identifiée, en raison de la limite de détection de la RMN et de conditions d'hydrolyse inadaptées, que pour le rapport M / C = 20, un certain nombre d'analyses montrent que la

structure obtenue est bien différente du PDMK linéaire. Ainsi, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) atteste que les polymères obtenus sans sel présentent exclusivement un seul endotherme de fusion à 180°C, totalement différent du comportement thermique typique du PDMK linéaire. A cela s'ajoute la bonne tenue thermique du polymère étoilé, comparable à son homologue linéaire. Un objectif est donc atteint, nous avons réussi à obtenir une architecture particulière de PDMK, en étoile, qui possède une température de fusion plus basse tout en conservant une température de dégradation élevée.

Néanmoins, l'utilisation du sel sur ce système n'est pas intéressante si l'on souhaite diminuer la température de fusion. Même si elle permet un bon contrôle de la longueur de chaîne en fonction du rapport M / C initial, elle s'accompagne également d'une augmentation de la longueur des branches de l'étoile, ce qui se traduit par une cristallisation similaire au PDMK linéaire, et donc une température de fusion élevée.

La prochaine étape consiste donc à faire des films avec ce polymère étoilé, dans le but de mesurer ses propriétés en perméation à l'oxygène.

Références Bibliographiques

- ¹ Nuyken, O.; Kröner, H.; Anchtner, S., *Polymer Bulletin* **1990**, 24, 513-519.
- ² Kamigaito, M.; Maeda, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., *Macromolecules* **1993**, 26, 1643-1649.
- ³ Lin, C.H.; Xiang, J.S; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **1993**, 26, 2785-2790.
- ⁴ Ishihama, Y.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., *Polymer Bulletin* **1990**, 24, 201-206.
- ⁵ Pernecker, T.; Kennedy, J. P., *Polymer Bulletin* **1991**, 26, 305-312.
- ⁶ Sawamoto, M.; Fujimori, J.; Higashimura, T., *Macromolecules* **1987**, 20, 916-920.
- ⁷ Linemann, R.; Le, G., Synthesis method for polydimethylketene by Friedel-Craft cationic polymerization of dimethylketene, FR. Pat. 2,846,660, **2004**.
- ⁸ Lecolley, F.; Waterson, C.; Carmichael, A.J.; Mantovani, G.; Harrisson, S.; Chappell, H.; Limer, A.; Williams, P.; Ohno, K.; Haddleton, D. M., *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2689-2695.
- ⁹ Tang, X.; Gao, L. C. ; Han, N. F. ; Fan, X.; Zhou, Q. F., *J. Pol Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 3342-3348.
- ¹⁰ Egret, E., Synthèse et Caractérisation des polymères du diméthylcétène. Application à la perméabilité aux gaz, Insa de Rouen, Rouen, **1998**.
- ¹¹ Bienvenu, A., Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétés des polydiméthylcétènes et de leurs mélanges, Insa de Rouen, Rouen, **2004**.

CHAPITRE IV

MISE EN ŒUVRE ET ETUDE DE LA PERMEABILITE A L'OXYGENE

IV.1 Introduction

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, l'imperméabilité aux gaz tels que le dioxygène, le dioxyde de carbone ou bien encore la vapeur d'eau est une propriété très importante, qui permet de conserver les aliments sur une longue durée. Lors des travaux précédents réalisés au laboratoire, le PDMK a montré de très bonnes propriétés barrières à l'oxygène même à taux d'humidité élevé, ce qui en fait un candidat de choix dans le secteur de l'emballage alimentaire. Néanmoins, la préparation de films reste délicate en raison d'une température de fusion élevée de 225°C qui laisse une fenêtre de mise en œuvre étroite.^{1,2}

Les Chapitres II et III ont mis en évidence deux nouvelles structures de polycétones, possédant une température de fusion basse d'environ 180°C :

- un copolymère linéaire 93%DMK / 7%EK (essai n°32)
- un PDMK étoilé M/C = 100 (essai n°108, sans sel).

Dans ce chapitre, nous présenterons donc la préparation de films à partir du copolymère et du PDMK étoilé, puis les mesures de perméation réalisées au sein du laboratoire PBS par N. Follain.

IV.2 Mise en œuvre des polycétones

Une méthode simple permettant de préparer des films de polymères est l'évaporation de solvant, qui consiste à dissoudre un polymère dans un bon solvant puis à placer cette solution dans un moule en téflon et à laisser évaporer lentement le solvant.

Au laboratoire, des essais de préparation de films par évaporation de solvant ont déjà été réalisés pour le PDMK par H. Egret¹ et A. Bienvenu², et pour le PEK par N. Hayki³, dans l'HFIP à température ambiante et dans le *m*-crésol à chaud, seuls solvants connus des polycétones. Malheureusement, aucun film de bonne qualité n'a pu être obtenu.

Le seul moyen disponible au laboratoire pour la préparation de films de polycétone est la compression par presse chauffante (**Figure IV.1**). Après de nombreux essais réalisés en modifiant la température des plateaux, la pression exercée ainsi que la durée, la quantité de

produit, ou bien encore la nature des matériaux utilisés comme moule, des films de PDMK de qualité ont pu être réalisés en effectuant une double compression à 225°C entre des feuilles d'aluminium². Concernant le PEK, sa faible stabilité thermique (dégradation à partir de 210°C) limite la température de compression, si bien que les films obtenus après de nombreux essais sont translucides, non homogènes, durs et cassants.

Dans un premier temps, nous avons donc suivi le protocole expérimental développé par A. Bienvenu². La compression s'effectue directement sur la poudre de polymère après un séchage sous vide à 50°C pendant une nuit. De nombreux essais ont été réalisés en faisant varier la température des plateaux entre 200 et 250°C, la pression exercée entre 250 kg et 5 tonnes, et le temps de maintien entre 30 secondes et 5 min.

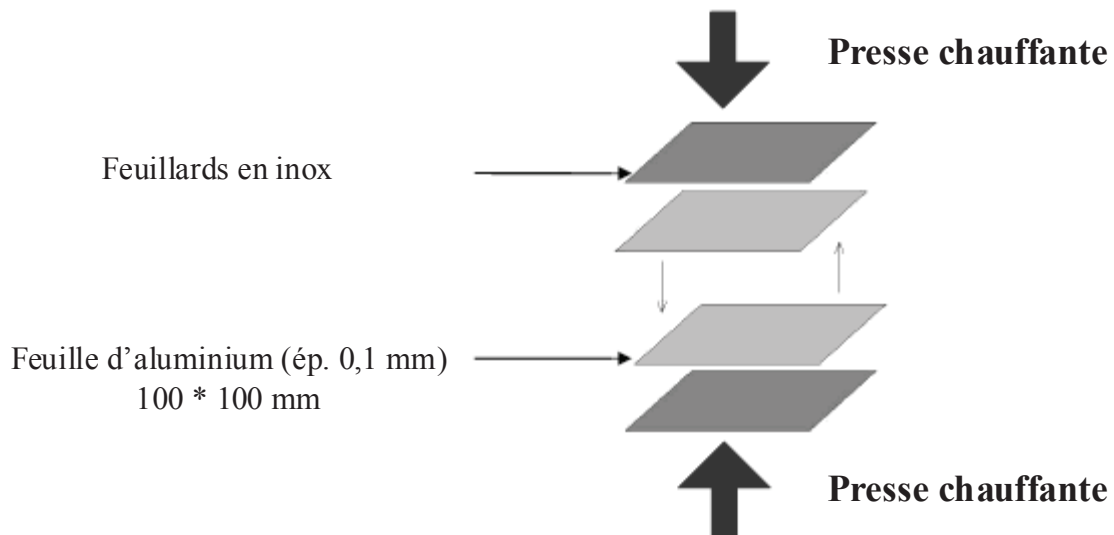


Figure IV.1 : Préparation de films de polycétone par compression

Après de nombreux essais, une méthode de préparation de films de polycétone, reproductible, a été validée à partir d'une quantité de 400 mg de produit purifié et une température de plateaux fixée à 200°C.

Le protocole final est alors divisé en 3 étapes :

- 0 kg pendant 60 secondes
- 250 kg pendant 60 secondes
- 500 kg pendant 60 secondes

Le système film / feuilles d'aluminium est ensuite trempé dans un bain d'eau à température ambiante. Le film se détache alors facilement de l'aluminium ; il est pratiquement circulaire, transparent et faiblement coloré, de dimensions suffisantes pour permettre les mesures de perméation (**Figure IV.2**).

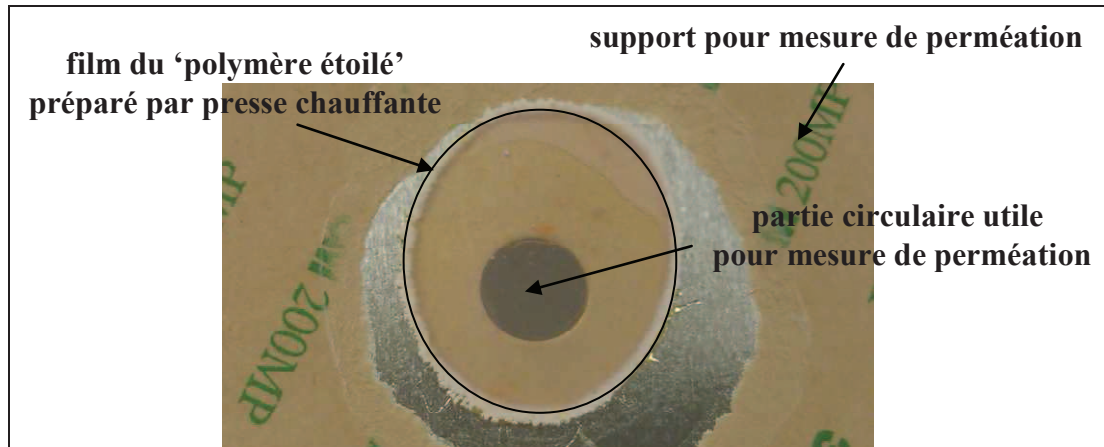


Figure IV.2 : Film de PDMK étoilé (essai n°108) préparé par presse chauffante

IV.3 Mesures de perméation

Les propriétés de transport des petites molécules à travers un film polymère dense sont régies par le processus de « dissolution-diffusion ».

IV.3.1 Principe de la mesure

Un film de polymère est placé dans une cellule de mesure composée de deux compartiments ; le compartiment amont correspond à la phase source et le compartiment aval à la phase réceptrice. On impose de part et d'autre du film des conditions aux limites telles que l'activité du perméant à l'aval du film reste négligeable devant celle maintenue constante à l'amont du film. Il en résulte alors un transfert de matière par diffusion dans le film, obéissant aux lois de Fick en trois étapes successives^{4,5} (**Figure IV.3**) :

- à l'interface amont du film, une première étape de dissolution des molécules
- une deuxième étape de diffusion des molécules au sein du film
- à l'interface aval du film, une dernière étape de désorption des molécules. On détermine ainsi la quantité de perméant à l'aval du film polymère.

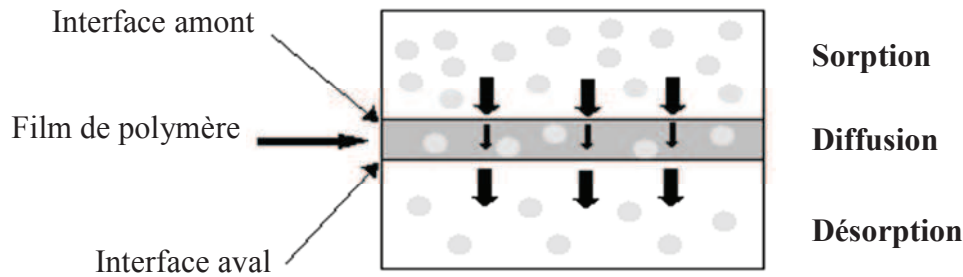


Figure IV.3 : Principe de "dissolution-diffusion" à travers un film de polymère dense

IV.3.2 Dispositif expérimental et protocole de mesure

La perméation au dioxygène a été réalisée à l'aide d'un OX-TRAN Model 2/21 (*Mocon*[®], U.S.A.). Les films de polymère d'une surface spécifique de 1 cm² sont collés à l'aide d'une colle thermodurcissable sur un support en aluminium puis positionnés dans la cellule de mesure. Au préalable à toute mesure, les deux cellules de mesure sont balayées par un gaz exempt de perméant (mélange N₂/H₂ 95% / 5%, Air Liquide) pour éliminer toute trace de dioxygène et d'humidité résiduelle. Puis, après une étape de conditionnement de 24 heures, un flux de dioxygène à débit constant (20 cm³.min⁻¹) est mis en place dans le compartiment amont des deux cellules de mesure (**Figure IV.4**) avec un flux de gaz de balayage (10 cm³.min⁻¹) dans le compartiment aval à une température constante de 23 °C sous une pression de 760 mmHg. On détermine dans le compartiment aval le taux de transmission de dioxygène (*OTR* pour Oxygen Transmission Rate), correspondant à la quantité de dioxygène s'accumulant, à l'aide d'un capteur de dioxygène dit ultrabasse trace (*COULOX*[®]). La perméabilité P_{O_2} (en Barrer ou 10⁻¹⁰ cm³_(STP).cm.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹) est ensuite calculée selon l'équation (1) :

$$P_{O_2} = \frac{OTR \times L}{\Delta p} = 0,1375 \times OTR \times L \quad \text{equation (1)}$$

où L représente l'épaisseur du film (en cm), Δp la différence de pression de part et d'autre du film de polymère (en cmHg) et *OTR* le taux de dioxygène transmis (en cm³.m⁻².jour⁻¹).

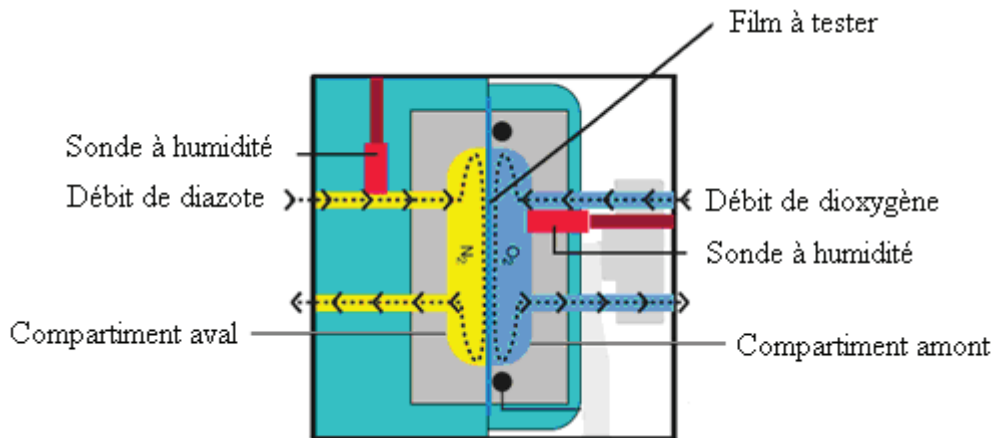


Figure IV.4 : Dispositif de perméation dite ultrabasse trace

Le dispositif est muni de sondes pour mesurer l'humidité au sein des compartiments de chaque cellule de mesure, d'un réservoir d'eau ainsi qu'un régulateur d'humidité relative pour permettre une mesure de perméation au dioxygène en présence d'humidité contrôlée. Trois pourcentages en humidité ont été testés (0%, 75% et 95% HR) et ajustés à partir de la pression d'entrée des gaz.

IV.3.3 Résultats

Les mesures ont été réalisées sur les deux échantillons qui présentent un comportement intéressant au niveau de leurs propriétés thermiques :

- le copolymère linéaire 93%DMK / 7%EK (essai n°32)
- le polymère étoilé M/C = 100 (essai n°108, sans sel).

Les résultats sont systématiquement comparés aux PDMK linéaires synthétisés dans les travaux d'H. Egret et A. Bienvenu, ainsi qu'à certains polymères utilisés dans l'emballage alimentaire (**Tableau IV.1**).

Nous pouvons remarquer essentiellement deux phénomènes :

- les perméabilités au dioxygène du PDMK étoilé et du copolymère ne sont pas affectées par le taux d'humidité relative (même valeur à 95, 75 et 0% HR)
- les valeurs du coefficient de perméabilité sont certes plus élevées que le PDMK linéaire, mais restent, à taux d'humidité élevé, nettement inférieures aux polycétones aliphatiques EPCO et aux matériaux classiquement utilisés dans l'emballage alimentaire.

<i>Polymère</i>	<i>Perméabilité à O₂ à 23°C (cm³.mm/m².24h.atm)</i>		
	<i>0% HR</i>	<i>75% HR</i>	<i>95% HR</i>
PDMK linéaire ¹	0,0098	0,013	0,014
PDMK étoilé (essai n°108)	0,022	0,022	0,022
Copolymère DMK/EK (essai n°32)	0,028	0,026	0,023
EVAL-E ⁶	0,018	0,055	0,15
EVAL-D ⁶	0,0025	0,035	0,15
Carilon® et Ketonex ^{TM 6,7}	0,04 ~ 0,01	0,39	1,3 ^a
PET ⁶	1,3	1,4	1,4 ^a

Tableau IV.1 : Coefficients de perméabilité à l'oxygène, à humidité relative HR = 0, 75 et 95%, des films de PDMK linéaire, étoilé, copolymère et des polymères utilisés pour l'emballage alimentaire

(^a : mesure à 90% HR)

IV.4 Conclusion

La mise en œuvre de la polycétone étoilée et d'un copolymère DMK-EK a été réalisée par compression sur une presse chauffante à 200°C. Les films obtenus sont transparents, homogènes et faiblement colorés. Les mesures de perméation à l'oxygène nous révèlent que ces polymères possèdent de très bonnes propriétés barrières en milieu humide, certes en deçà du PDMK linéaire, mais supérieures aux polymères utilisés actuellement dans le domaine de l'emballage alimentaire. Couplé à des températures de fusion plus faibles que le PDMK linéaire, ces nouvelles polycétone constituent donc une bonne alternative aux polymères actuels.

Références Bibliographiques

- ¹ Egret, E., Synthèse et Caractérisation des polymères du diméthylcétène. Application à la perméabilité aux gaz. Insa de Rouen, Rouen, **1998**.
- ² Bienvenu, A., Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétés des polydiméthylcétènes et de leurs mélanges. Insa de Rouen, Rouen, **2004**.
- ³ Hayki, N., Synthèse et Caractérisation de Nouveaux Polymères Obtenus à Partir de l'éthylcétène, Insa de Rouen, Rouen, **2011**.
- ⁴ Kamaruddin, H. D; Korros, W., "Some observations about the application of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures", *Journal of Membrane Science*, **1997**, 135, 147-159.
- ⁵ Fick, A., "Über Diffusion", *Annales de Physique et de Chimie, Poggendorff 94*, **1855**, 59-86.
- ⁶ Weinkauf, D. H.; Kinneberg, P. A.; Ash, C. E., *SPE Antec, Tech. Papers*, 41, 2340-2344, **1995**.
- ⁷ Bonner, J.G.; Powell, A. K., *New Plastic's 98*, London, **21-22 janvier 1998**.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était la synthèse de nouvelles architectures de polycétones aliphatiques à base de diméthylcétène, possédant une température de fusion plus basse, tout en conservant une température de dégradation élevée, afin d'élargir la fenêtre de mise en œuvre. En effet, le polydiméthylcétène possède de très bonnes performances en perméation à l'oxygène même à fort taux d'humidité, mais présente l'inconvénient majeur d'avoir une température de fusion élevée, proche de sa dégradation, synonyme d'une mise en œuvre délicate.

La première stratégie envisagée a été la synthèse d'un copolymère aléatoire entre le diméthylcétène et l'éthylcétène, par voie cationique à -78°C . La synthèse du diméthylcétène par la méthode de Staudinger ne permettant pas d'effectuer sa polymérisation avec de bons rendements, nous nous sommes alors tournés vers la pyrolyse séquentielle des anhydrides isobutyrique et butyrique, qui permet de synthétiser le diméthylcétène puis l'éthylcétène pur, puis de les polymériser avec de bons rendements. Ainsi, l'amorçage par AlBr_3 a permis d'obtenir des copolymères avec des rendements compris entre 26 et 39% et des masses molaires moyennes en nombre entre 1800 et 9800 g/mol. La proportion en unités éthylcétène, déterminée par RMN ^1H , est comprise entre 4 et 95%. L'analyse RMN nous a également amené à penser que ces synthèses auraient abouti, au moins en partie, à des copolymères DMK/EK, même si ceci n'a pu être prouvé sans ambiguïté. L'analyse thermique nous montre que les copolymères possédant une large majorité d'unités DMK (4% EK) ou EK (95% EK) présentent un comportement similaire au PDMK et au PEK respectivement. Néanmoins, pour des compositions intermédiaires, notamment 7% d'EK, un comportement très intéressant a été observé : un seul endotherme de fusion à environ 180°C et une bonne stabilité thermique similaire à celle du PDMK ($T_{\text{dégradation}} = 300^{\circ}\text{C}$) nous montrent que ce copolymère peut être un candidat de choix.

La deuxième stratégie utilisée a consisté à utiliser un amorceur de Friedel-Craft particulier, afin d'obtenir un PDMK possédant une architecture étoilée. Nous espérons ainsi, en introduisant des défauts structuraux, diminuer la température de fusion du polymère. Nous avons alors voulu, au préalable, voir si la polymérisation cationique du diméthylcétène pouvait s'effectuer de manière plus contrôlée, via l'ajout d'un sel ($\text{nBu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$) dans le milieu. Les analyses réalisées (viscosimétrie capillaire, chromatographie d'exclusion stérique, et analyse enthalpique différentielle) nous révèlent que l'ajout de sel permet effectivement d'obtenir des viscosités inhérentes, des masses molaires moyennes en nombre, des

températures et des enthalpies de fusion supérieures aux homologues de même rapport M/C obtenus sans sel, et que donc il permet de favoriser la propagation au détriment des réactions de transfert et/ou de terminaison. La bonne linéarité obtenue entre \ln (viscosité inhérente) et \ln (masse théorique) nous montre un bon contrôle de la masse molaire du polymère en fonction du rapport M/C initial. La synthèse d'un polydiméthylcétène étoilé a ensuite été étudiée en présence ou non de sel. Des polymères ont été obtenus avec des rendements compris entre 6 et 39% et des masses molaires moyennes en nombre entre 9400 et 27300 g/mol. Même si la structure étoilée de ces polymères n'a pu être pleinement prouvée, en raison de la limite de détection de la RMN et de conditions d'hydrolyse inadaptées, l'analyse enthalpique différentielle nous révèle que les polymères réalisés sans sel présentent un seul endotherme de fusion vers 180°C, ce qui amène à penser qu'une structure différente du PDMK linéaire a été obtenue. De plus, l'analyse thermogravimétrique nous montre que ces PDMK étoilés présentent une bonne tenue thermique jusqu'à 300°C. Cette structure étoilée permet donc bien d'obtenir une fenêtre de mise en œuvre plus large. Néanmoins, l'utilisation du sel n'est alors plus intéressante, puisqu'en favorisant la propagation, la présence du cœur étoilé devient négligeable par rapport à la longueur des bras, redonnant alors des caractéristiques thermiques similaires au PDMK linéaire.

Enfin, l'objectif final étant d'obtenir des polymères fortement imperméables au dioxygène même à taux d'humidité élevé, nous avons préparé des films, par compression sur presse chauffante, à partir du PDMK étoilé et du copolymère. Les résultats obtenus en perméation nous révèlent que la perméabilité au dioxygène de ces polymères, même si elle est légèrement supérieure à celle mesurée pour un PDMK linéaire, n'est pas affecté par le taux d'humidité (jusqu'à 95% HR), et classe même ces polymères au dessus des polymères utilisés actuellement dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Les perspectives envisagées pour ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, il faudrait pouvoir identifier sans équivoque les structures copolymère statistique et polymère étoilé. Ainsi, des analyses RMN plus poussées et des conditions d'hydrolyse à définir pourraient le permettre.

D'autres architectures à base de PDMK peuvent également être synthétisées. Nous pouvons envisager un copolymère statistique diméthylcétène / diéthylcétène, ce dernier pouvant être synthétisé par la pyrolyse de l'anhydride 2-éthylbutyrique, composé très cher à l'achat mais qui a été synthétisé au laboratoire à moindre coût. L'utilisation de deux

cétocétènes, de réactivité a priori similaire, devrait permettre un meilleur contrôle du polymère obtenu. L'effet du groupement pendant CH_3CH_2- du motif DEK devrait également générer des défauts de structure, permettant d'abaisser la température de fusion et d'améliorer la mise en œuvre.

Nous pouvons également envisager une architecture particulière de type copolymère bloc. Ainsi, la technique ATRP permettrait d'obtenir un macro-amorceur possédant un atome de brome en extrémité (PS-Br par exemple), ce dernier donnant, en présence d'un acide de Lewis, des carbocations amorçant la polymérisation cationique du diméthylcétène. Ce type de copolymère bloc donnerait certainement des propriétés très particulières, que ce soit au niveau des propriétés thermiques ou de la solubilité par exemple.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Synthèse et polymérisation par la méthode de Staudinger

Annexe 2 : Synthèse et polymérisation par pyrolyse

Annexe 3 : Préparation des amorceurs et solvants

Annexe 4 : Méthodes d'analyse

Annexe 5 : Filtrat de la copolymérisation DMK/EK

Annexe 6 : Simulation RMN par ChemDraw Ultra[®]

Annexe 7 : Chromatographie d'exclusion stérique dans le TCB à 150°C

Annexe 8 : Hydrolyse par KOH

Annexe 9 : Réactifs utilisés

SYNTHESE DU DIMETHYLCETENE PAR LA METHODE DE STAUDINGER

Les vapeurs de diméthylcétène sont nocives et irritantes. Les opérations décrites ci-après sont donc effectuées sous hotte ventilée et impérativement avec le port d'une blouse, de gants et de lunettes. De plus, en raison du risque d'explosion dû à la formation de peroxydes explosifs en présence de dioxygène, le travail derrière un écran en polycarbonate est impératif.

Avant de commencer la manipulation, le montage est séché à l'étuve (100°C), puis assemblé par des rodages sphériques et maintenu par des pinces. Les solvants utilisés sont séchés, distillés et testés au Karl Fisher, afin d'éviter la présence de traces d'eau qui non seulement réagissent avec le diméthylcétène et inhibent la polymérisation, mais également sont dangereuses en présence d'acide de Lewis comme AlBr_3 , amorceur utilisé pour la polymérisation cationique.

La poudre de zinc utilisée dans la réaction est lavée par une solution d'acide chlorhydrique 5%, puis rincée à l'eau, au méthanol et à l'éther diéthylique. Le métal est ensuite séché à l'étuve à 40°C pendant une nuit. Après ce traitement, le zinc doit être utilisé rapidement (24 heures au maximum).

Le montage utilisé est composé de deux réacteurs (**Figure 1**). Dans le réacteur (**A**), on place une quantité précise de poudre de zinc (12,89 g, 197 mmol) (3 équivalents par rapport au bromure de 2-bromo isobutyryle) puis le montage est mis sous pression réduite (50 mbar) quelques heures à l'aide d'un régulateur (sur lequel est montée une électrovanne) afin de vérifier son étanchéité (verrerie et rodage).

En début de manipulation, on remet le montage à pression atmosphérique par une entrée d'azote de qualité alphagaz 2. On refroidit le réacteur (**B**) par de l'azote liquide à -196°C. On introduit le solvant (39,41 g, 42,7 mL) dans le réacteur (**A**) grâce à une seringue étanche aux gaz, puis on laisse sous agitation pendant 20 min pour bien mouiller le zinc. Lorsque les températures sont stables (20 et -196°C dans (**A**) et (**B**) respectivement), on met sous vide le montage (130 mbar dans le cas de l'acétate d'éthyle, 40 mbar pour le décane et le nitrobenzène, 500 mbar pour l'éther, et 150 mbar pour le dichlorométhane), puis on introduit

goutte à goutte le bromure de 2-bromo isobutyryle (12,83 g, 55,8 mmol) déjà dilué dans le solvant (25,4 g, 27,5 mL) à une concentration moyenne de 2 mol.L^{-1} . Dès que l'ajout commence, le mélange réactionnel se met à bouillonner, avec une augmentation de température dans le réacteur (A) de l'ordre de 5 à 10°C . Le diméthylcétène formé dans le réacteur est immédiatement distillé par entraînement à la vapeur et piégé dans le réacteur (B). La température de ce dernier augmente de -196 à -80°C , elle doit être surveillée en permanence pour éviter la dimérisation du diméthylcétène.

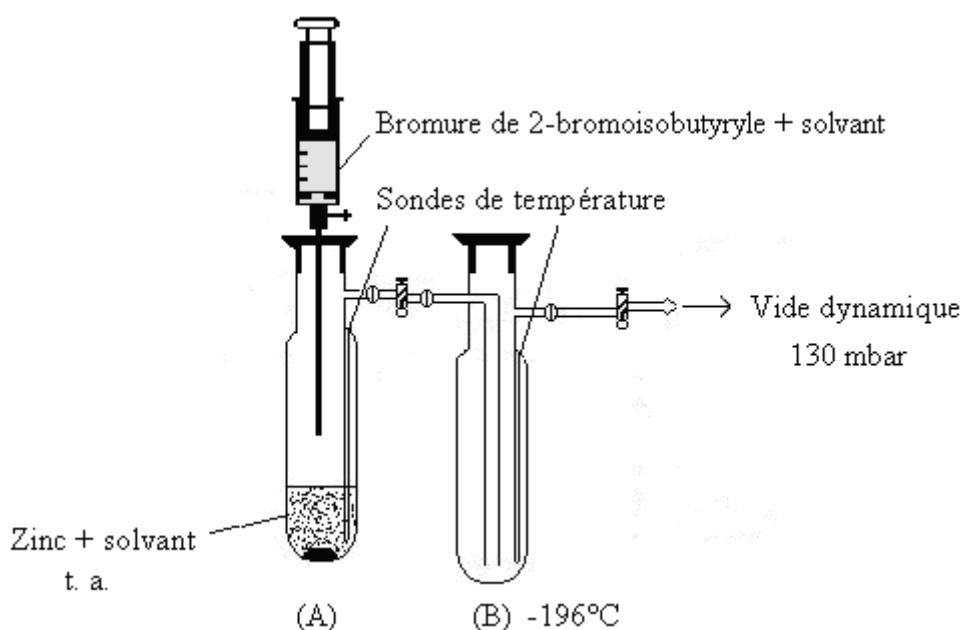


Figure 1 : Montage de synthèse du diméthylcétène par la méthode de Staudinger

Après l'ajout du bromure de 2-bromo isobutyryle, le vide est maintenu pendant 5 à 10 minutes, puis les deux réacteurs sont remis à pression atmosphérique par une entrée d'azote. On isole ensuite les deux réacteurs (A) et (B). Le contenu du réacteur (A) est alors neutralisé très lentement par ajout d'un excès d'éthanol, qui réagit sur le bromure de 2-bromo isobutyryle résiduel et le diméthylcétène qui n'aurait pas été entraîné pour donner les esters correspondants.

POLYMERISATION DU DIMETHYLCETENE OBTENU PAR LA METHODE DE STAUDINGER

Le diméthylcétène synthétisé par la méthode de Staudinger (4,04 g, 57,8 mmol) est obtenu directement dans le solvant utilisé pour sa synthèse. Le réacteur de polymérisation contenant le diméthylcétène est isolé, et remis à pression atmosphérique par de l'azote alphasgaz 2, puis réchauffé à la température souhaitée. Une fois la température intérieure du réacteur stabilisée, une quantité précise d'amorceur (0,15 g, 0,578 mmol dans 1,2 mL de solvant) est ajoutée en surveillant l'exothermie de la réaction. Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation à basse température pendant une nuit. Un précipité se forme dans le réacteur, puis une petite quantité d'éthanol, juste nécessaire pour neutraliser le cétène non réagit, est ajoutée. Le précipité est directement filtré sur fritté n°4, puis lavé par de l'éthanol et séché sous vide. Le filtrat de synthèse est également séché sous vide.

Conditions de polymérisation : Amorceur : AlBr_3

Solvant : acétate d'éthyle, acétate d'éthyle / CH_2Cl_2

Température : -20°C , -40°C et -78°C

$[\text{M}] / [\text{A}] = 100$

$[\text{M}] = 0,6 \text{ à } 0,9 \text{ mol.L}^{-1}$

Durée : 20 heures

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DU DMK DANS L'ACETATE D'ETHYLE

a. Mesure de l'absorbance du milieu

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV Cary 100 de Varian, entre 200 et 500 nm à une vitesse de $150 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Figure 2**). La présence d'un coupleur pour fibres optiques (**Figure 3**, image a) sur cet appareil permet d'utiliser une sonde UV-visible Hellma (**Figure 3**, image b), qui permet d'acheminer le faisceau au sein même du réacteur. Ainsi, la concentration en éthylcétène peut être suivie en fonction du temps, via la mesure *in situ* et en continu de l'absorbance du milieu, sans avoir à effectuer le moindre prélèvement.

Cette sonde est entièrement en quartz et ne craint donc pas d'être immergée dans des solvants organiques. Elle peut être utilisée à très basse température (-196°C), et sous pression réduite. Le parcours optique est de 1 mm (**Figure 3**, image c).



Figure 2 : Spectromètre UV-visible Cary 100 Varian

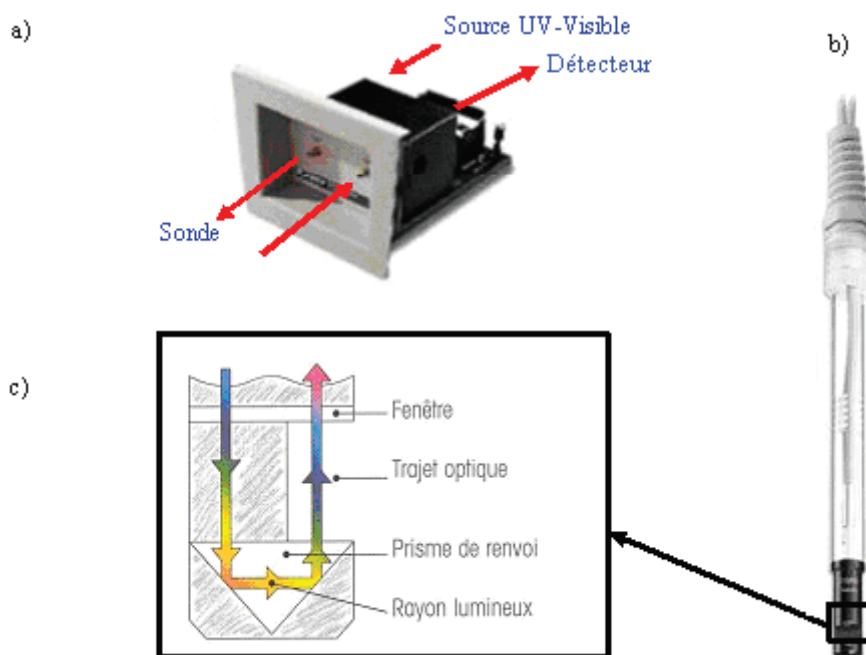


Figure 3 : Sonde UV-visible

Pour établir la courbe d'étalonnage du DMK dans l'acétate d'éthyle, nous avons mesuré l'absorbance de la solution récupérée dans le réacteur (B) à $\lambda = 377$ nm à différentes concentrations, en effectuant des dilutions successives (Figure 4).

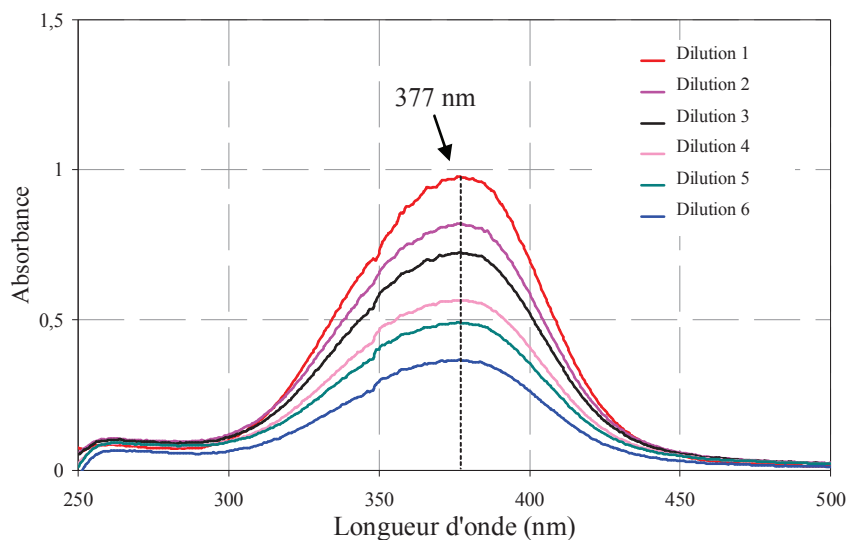


Figure 4 : Mesure d'absorbance pour différentes concentrations en DMK dans l'acétate d'éthyle

b. Détermination de la quantité de DMK formé par dosage potentiométrique

Afin de relier l'absorbance mesurée à la concentration en DMK, des dosages en retour ont été réalisés. Une fois le diméthylcétène piégé dans le réacteur de polymérisation, sa température est ramenée à -40°C . Puis un excès d'aniline fraîchement distillée (1,5 équivalent par rapport au bromure de 2-bromo isobutyryle) est ajouté. Le milieu est laissé sous agitation à basse température pendant 30 min. En fin de réaction, le mélange réactionnel est mis à température ambiante. Ce mélange contenant un excès d'aniline est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique préparé dans l'isopropanol à une concentration de 1 mol.L^{-1} , par potentiométrie.

Ce dosage a été effectué à l'aide d'un titrateur automatique T50 A Terminal de Mettler-Toledo. Cet appareil est équipé (**Figure 5**) :

- d'un terminal de contrôle à écran tactile
- d'un stand automatique RONDOLINO à 10 positions avec agitation à hélice
- d'une burette de 10 mL et d'un agitateur magnétique.

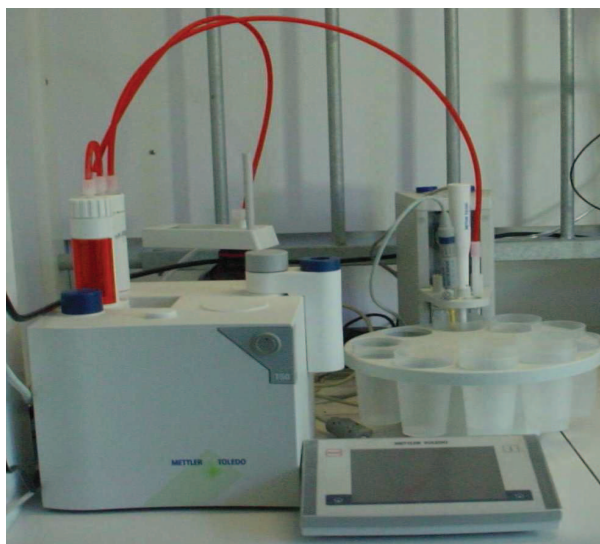


Figure 5 : Titrateur automatique T50 A Terminal

L'électrode de mesure est une électrode d'argent, et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Le volume équivalent obtenu à partir de la courbe d.d.p. = $f(V_{\text{HCl}} \text{ versé})$ est facilement déterminé par la méthode des tangentes.

Exemple correspondant à l'essai n°4 (Chapitre II) :

n (dibromo) à 100% = 60,9 mmol

n (aniline) = 97,1 mmol

$V_{\text{éq}}$ = 47,4 mL

A l'équivalence :

n (HCl) = n (aniline excès) = $C \cdot V_{\text{éq}}$ = 47,4 mmol

n (DMK) = n (aniline réagi) = n (aniline) – n (aniline excès)
 = 97,1 – 47,4 = 49,7 mmol

Rendement = (49,7/60,9)*100 = 82%

c. Courbe d'étalonnage

La concentration en DMK, donnée par le dosage potentiométrique, couplée à l'absorbance mesurée à 377 nm à chaque dilution permet alors de tracer une courbe d'étalonnage, linéaire sur la gamme considérée, représentée sur la **Figure 6** : $A = 1228,7C + 0,1249$

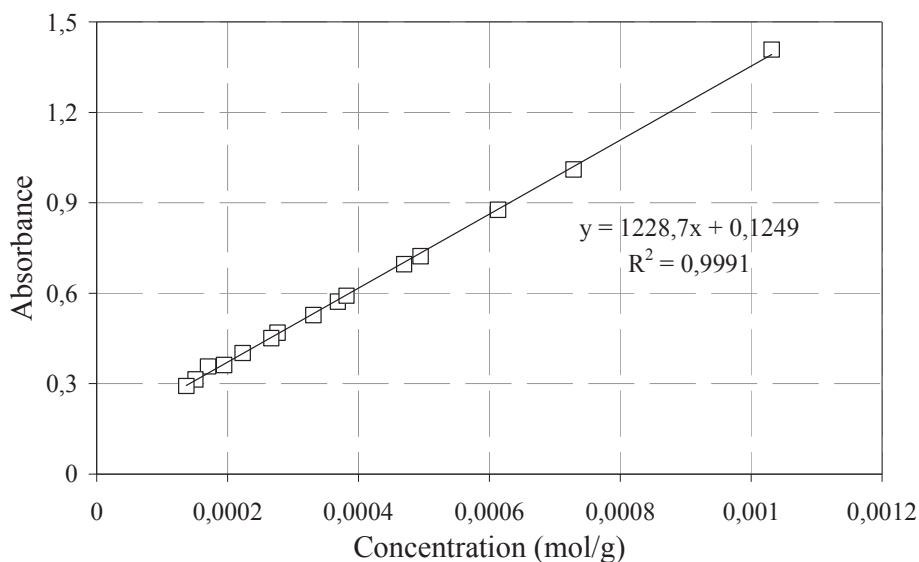


Figure 6 : Droite d'étalonnage du DMK dans l'acétate d'éthyle

SYNTHÈSE DES CETÈNES PAR PYROLYSE DES ANHYDRIDES CORRESPONDANTS

L'appareillage utilisé au laboratoire est composé de trois grandes parties (**Figure 7**) :

- synthèse du DMK et de l'EK par pyrolyse des anhydrides correspondants
- purification du DMK puis de l'EK à travers un solvant
- copolymérisation cationique du DMK et de l'EK, ou polymérisation du DMK.

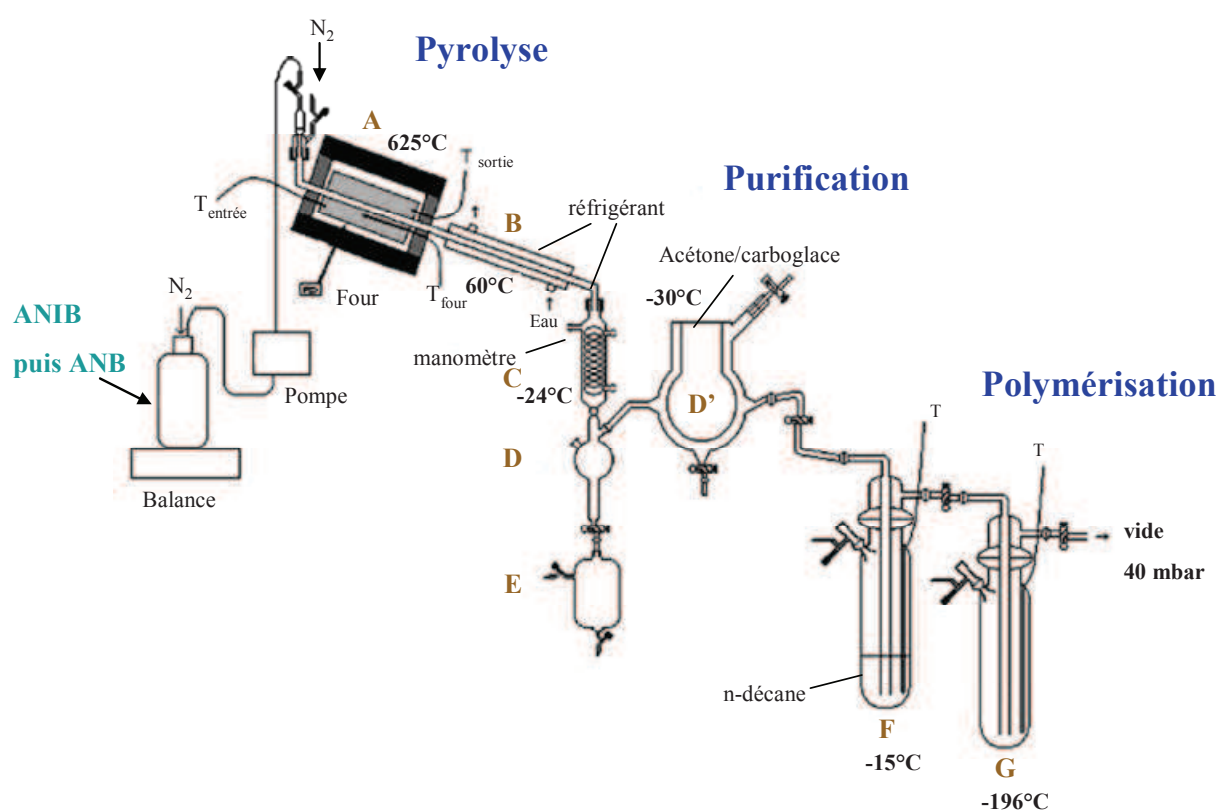


Figure 7 : Synthèse des cétènes par pyrolyse de l'ANIB puis de l'ANB

J-1 : La veille de la pyrolyse, l'ensemble du montage (déjà séché à l'étuve à 100°C pendant 24 heures) est mis sous vide statique ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar) d'une pompe à palette afin d'éliminer les traces d'eau et de dioxygène.

J : Le jour de la manipulation, on alimente en liquide caloporteur les réfrigérants **B** (60°C) et **C** (-24°C). Le four est mis en chauffe à 625°C à l'aide des résistances électriques reliées à un boîtier PID pour réguler la température T_{four} à 5 degrés près. La bouteille

d'anhydride isobutyrique est d'abord mise sous gaz inerte et placée sur une balance. Lorsque toutes les températures sont stabilisées, on met le montage sous vide contrôlé à l'aide d'une électrovanne (40 mbar). Puis on introduit, par dépression, une quantité donnée de solvant (*n*-décane) dans le piège **F**. Grâce à de l'azote liquide et des bains acétone/carboglace, on refroidit le Dewar **D'** et le piège **F** respectivement à -30°C et -15°C ainsi que le réacteur **G** à -196°C . On fixe ensuite, grâce à un débitmètre, le débit d'azote de qualité alphagaz 2 à $0,11\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Lorsque les températures sont de nouveau stables, on règle le débit d'ANIB à environ 250 g/h à l'aide d'une pompe doseuse. L'acide isobutyrique issu de la réaction et l'anhydride n'ayant pas réagi sont récupérés par condensation en **D** et **D'**. Au cours du craquage, ces mélanges en **D** sont soutirés en **E** après avoir mis ces mêmes récupérateurs sous vide. Le diméthylcétène, plus volatil, est entraîné dans le reste du montage. Dans le piège **F**, le DMK sous forme gazeuse bulle dans le *n*-décane (environ 10 à 15 g). Une petite quantité de cétène est alors dissous dans ce solvant de purification, le reste étant entraîné dans la suite du montage et piégé dans le réacteur de polymérisation **G**.

Quand la quantité voulue d'anhydride isobutyrique (100 g) a été pyrolysée, la bouteille est remplacée par une autre contenant l'anhydride butyrique, en maintenant les mêmes conditions que précédemment (masse d'anhydride butyrique pyrolysée = 100 g). L'acide butyrique issu du craquage et l'anhydride n'ayant pas réagi sont récupérés par condensation en **D** et **D'**, et l'éthylcétène, plus volatil, est entraîné dans la suite du montage.

Une fois la pyrolyse terminée, toutes les pièces sont isolées par la fermeture des robinets. Le four, les réfrigérants et les récupérateurs **D** et **D'** sont d'abord remis sous azote à pression atmosphérique, le four et les deux réfrigérants **B** et **C** sont éteints, et l'on neutralise le DMK et l'EK restant en **D'** par un ajout lent d'éthanol. On remet ensuite le piège **F** à pression atmosphérique, le contenu de ce piège de coloration jaune est enfin neutralisé par un ajout lent d'éthanol qui s'accompagne d'une exothermie et de la décoloration du mélange.

POLYMERISATION CATIONIQUE DES CETENES

Les cétènes synthétisés (22,97 g, 328 mmol) par pyrolyse ont été isolés dans le réacteur de polymérisation **G** refroidi dans l'azote liquide à -196°C . Le réacteur est ramené à pression atmosphérique par ajout d'azote alphasgaz 2, et à la température de polymérisation souhaitée à l'aide d'un bain acétone-carboglacé. Le solvant (109 mL) est introduit par l'intermédiaire d'un septum, afin d'attendre la concentration en monomère voulue. Quant la température du réacteur **H** est stabilisée, une quantité précise d'amorceur (0,88 g, 3,28 mmol dans 6,6 mL de solvant) est introduite, en surveillant l'exothermie de la réaction. Enfin, on laisse le réacteur sous agitation pendant une nuit (20 heures). Un minimum d'éthanol absolu est ajouté au système afin de neutraliser l'amorceur restant et le monomère n'ayant pas réagi. L'ensemble des conditions de la polymérisation cationique des cétènes est représenté dans le **Tableau 1**.

La récupération et la purification du polymère s'effectuent de la même manière que précédemment.

<i>Amorceurs utilisés</i>	AlBr ₃ AlBr ₃ + (CH ₃) ₃ CCl AlBr ₃ + amorceur étoilé AlBr ₃ + Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻ AlBr ₃ + amorceur étoilé + Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻
<i>Solvants</i>	Toluène ; Dichlorométhane
<i>Température</i>	-78°C et -30°C
<i>[M] / [C]</i>	20 à 500
<i>[M]</i>	3 mol.L ⁻¹
<i>Durée de polymérisation</i>	20 heures

Tableau 1 : Conditions des polymérisations cationiques des cétènes

PREPARATION DES AMORCEURS

Les amorceurs utilisés pour les polymérisations cationiques des cétènes sont des composés sensibles à l'air et à l'humidité. Ils sont conservés dans des piluliers sertis par des septums et parafilmés, à l'abri de la lumière (emballés dans une feuille d'aluminium).

a. Amorceur étoilé

1,62 g (11,8 mmol) de pentaérythritol sont introduits dans un ballon de 250 mL. Sous flux d'azote alphasgaz 2 sont ajoutés 60 mL de THF anhydre et 10 mL de triéthylamine à l'aide d'une seringue étanche aux gaz. Une solution contenant 14,87 g (66,1 mmol) de bromure de 2-bromoisobutyryle et 12 mL de THF est ajoutée très lentement dans le ballon, qui est refroidit dans un bain eau/glacé.

La phase organique est extraite puis lavée successivement avec de l'eau (150 mL), une solution saturée de NaHCO_3 (150 mL), de l'eau (150 mL), puis séchée avec Na_2SO_4 . Après passage à l'évaporateur rotatif, un solide jaune (3,5 g) est récupéré. Ce solide est finalement purifié 2 fois par recristallisation dans un mélange éther de pétrole / éthanol (v/v = 3/1), et donne un solide blanc brillant (2,75 g), avec un rendement global de 33 % après purification.

Ce solide blanc est ensuite séché sous vide à 50°C pendant 48 heures, pour éliminer les dernières traces de solvant.

b. Acide de Lewis (AlBr_3)

L'acide de Lewis AlBr_3 est le principal amorceur utilisé dans la polymérisation cationique des cétènes. Il est tout d'abord purifié par distillation sur copeaux d'aluminium et sous pression réduite (150°C, 10 mbar), puis conditionné sous atmosphère inerte dans des piluliers sertis.

Les différents systèmes d'amorceurs cationiques utilisés pour la synthèse des polycétones sont rassemblés dans le **Tableau 2**.

<i>Solvant</i>	<i>Amorceur</i>	<i>Concentration (mol/L)</i>
CH ₂ Cl ₂ = 4,6 g	AlBr ₃ = 0,95 g (CH ₃) ₃ CCl = 0,33 g	1,00
Toluène = 4,7 g	AlBr ₃ = 1,45 g	1,00
CH ₂ Cl ₂ = 5,1 g	AlBr ₃ = 0,52 g	0,50
CH ₂ Cl ₂ = 8,71 g	AlBr ₃ = 1,06 g Amorceur étoilé = 0,68 g	0,60
CH ₂ Cl ₂ = 42,9 g	AlBr ₃ = 1,65 g Amorceur étoilé = 1,12 g Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻ = 2,00 g	0,19
CH ₂ Cl ₂ = 13,95 g	AlBr ₃ = 0,94 g Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻ = 1,16 g	0,33

Tableau 2 : Préparation des différents amorceurs

PREPARATION DES SOLVANTS

a. Purification

L'importante réactivité des cétènes, plus spécifiquement avec l'eau, nous oblige à employer des solvants très purs. Ainsi, tous les solvants utilisés pour la polymérisation sont purifiés par distillation (**Tableau 3**).

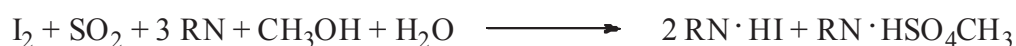
<i>Solvant</i>	<i>Purification</i>
CH ₂ Cl ₂	Séchage sur CaCl ₂ pendant une nuit sous agitation, puis distillation à pression atmosphérique
Toluène	Séchage sur Sodium activé pendant une nuit sous agitation, puis distillation à pression réduite en chauffant (120°C, 40 mbar)
Décane	Séchage sur sodium activé pendant une nuit sous agitation, puis distillation à pression réduite en chauffant (135°C, 20 mbar)

Tableau 3 : Purification des solvants par distillation

Le solvant purifié est ensuite transféré dans des piluliers contenant du tamis moléculaire 4Å, ces derniers étant purgés par de l'azote alphagaz 2 avant d'être sertis et parafilmés, puis conservés à l'abri de la lumière.

b. Karl – Fischer

Le taux d'humidité des solvants est également vérifié, le jour de la polymérisation, à l'aide d'un coulomètre KF 684 de marque metrohm. Le titrage coulométrique utilisé sur cet appareil est une variante de la méthode classique de dosage de l'eau au Karl Fisher. On peut résumer les différents réactions ayant lieu à partir de l'équation suivante dans laquelle RN représente une base utilisée comme tampon :



D'après cette équation une quantité de diiode transforme une quantité équivalente en eau. L'avantage de cette méthode réside dans la production directe de diiode dans l'électrolyte

par voie électrochimique. Il y a entre la charge électrique et la quantité de diiode produite une relation strictement quantitative qui permet de doser l'iode avec une extrême précision.

L'appareil est composé d'une cellule de mesure contenant un anolyte (Hydranal® Coulomat-A) et dans lequel plongent une électrode génératrice et une électrode indicatrice. La première est creuse et contient un catholyte (Hydranal® Coulomat-C). Les deux électrolytes sont séparés par un diaphragme en céramique enserré entre deux treillis de platine. L'extrémité de l'électrode indicatrice est quant à elle constituée de deux petites pointes de platine. Un courant alternatif d'intensité constante est fourni à l'électrode. Il produit une tension alternative entre les électrodes indicatrices. Cette tension diminue de façon considérable en présence de diiode libre.

Conditions d'analyse :

On rince la seringue d'échantillonnage trois fois à l'éthanol puis à nouveau trois fois avec le solvant à tester. On injecte rapidement à travers un septum 100 μ L de solvant et on lance l'analyse. Le résultat est donné en μ g d'eau dans les 100 μ L injectés ou bien en ppm. L'incertitude sur la mesure est de $\pm 5 \mu$ g.

Suivant les solvants analysés, les taux d'humidité sont compris entre 0 et 20 ppm et restent dans tous les cas inférieurs à la valeur maximale fixée à 40 ppm.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

Les analyses sont réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse Varian 3400 équipé d'une colonne semi-capillaire de bore et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Caractéristiques de la colonne Phenomenex ZB-5 / BP 1 / 1,0 :

Ø = 0,32 mm, longueur = 30 m

Phase stationnaire : polydiméthylsiloxane (non polaire)

Epaisseur de film : 0,25 µm

Revêtement : polyimide

Conditions d'analyse :

Gaz vecteur : hélium alphagaz

Température injecteur : 250°C

Température détecteur : 300°C

Pression de gaz vecteur : 1,0 psi

0,2 µl injecté (injecteur split)

L'étalonnage par des solutions de différents composés dans des proportions connues permet de déterminer les coefficients de réponse de chacune des espèces pour le détecteur utilisé. L'aire des pics, complétée de la masse de sous-produits récupérés, permet alors d'avoir accès à la composition massique en anhydride et en acide du mélange soutiré.

Suivi du craquage de l'ANB et/ou ANIB :

Programmation en température :

- de 40°C à 60°C avec une montée de 2°C.min⁻¹

- de 60°C à 300°C avec une montée de 20°C. min⁻¹

Temps de rétention de l'ensemble des produits analysés en CPG :

- t_R (éthanol) = 1,6 min

- t_R (AB) = 2,8 min

- t_R (AIB) = 3,0 min

- t_R (ANB) = 5,0 min

- t_R (ANIB) = 5,4 min

Sur la **Figure 8** sont représentés les temps de rétention des acides et anhydrides AB, AIB, ANB et ANIB.

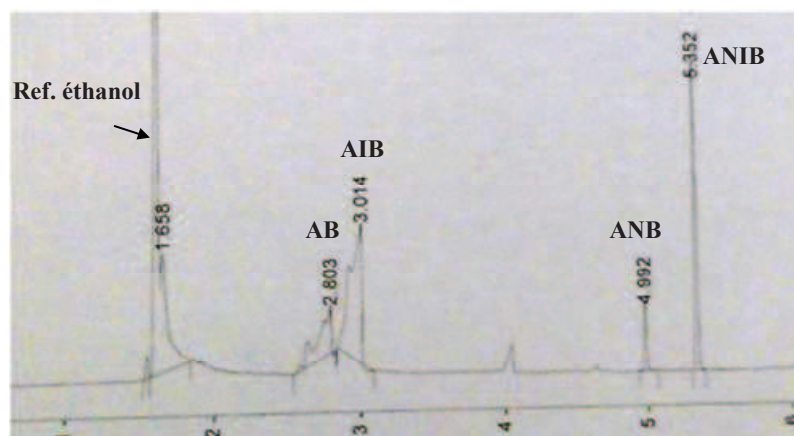


Figure 8 : CPG d'un mélange constitué d'AB, AIB, ANB et ANIB

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (GC-MS)

Les analyses sont réalisées sur un chromatographe Varian 3900, équipé d'un injecteur on-column, d'une colonne capillaire (HP-5(5% phényl) de 30 m, de diamètre interne 0,25 mm et d'épaisseur de film 0,25 μm) couplée à un spectromètre de masse à trappe d'ion Saturn 2000 ($T = 150^\circ\text{C}$, ligne de transfert = 250°C , manifold = 50°C).

L'identification des produits a été réalisée par comparaison des spectres de masse avec la bibliothèque de spectres du NIST (National Institute of science and Technology) NIST02.

Conditions d'analyse pour le pentaérythritol :

- T injecteur : 250°C en mode splitless
- Volume injection : 1 μL
- Débit hélium : 1 mL/min
- Programmation en température : 130°C pendant 2 min puis montée de $6^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 250°C puis montée de $25^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 300°C , isotherme pendant 10 min
- Temps de rétention du pentaérythritol silylé : 17,6 min

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

L'appareil utilisé est un appareil TA Instruments DSC Q2000 (**Figure 9**). Le schéma du système est donné **Figure 10**. Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure de la différence des flux de chaleur échangés entre l'échantillon, la référence, et l'extérieur.



Figure 9 : Appareil DSC Q2000

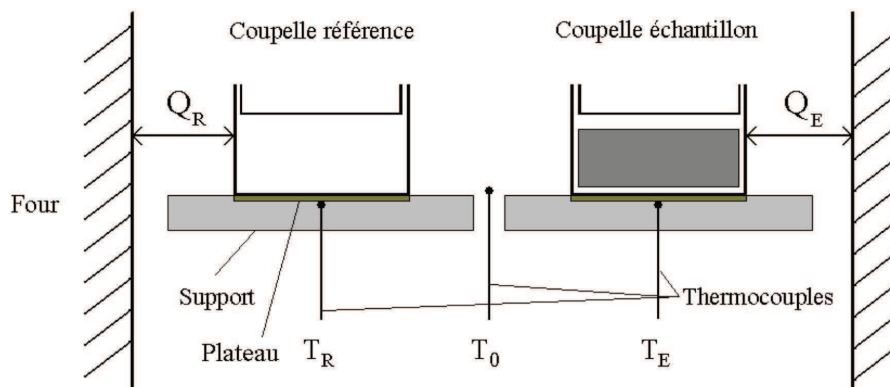


Figure 10 : Principe de l'appareil DSC utilisé

Lorsque le four subit une rampe linéaire ascendante ou descendante en température, les températures T_E de l'échantillon et T_R de la référence sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en dessous des plateaux supportant les coupelles. La température T_0 du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre les deux coupelles. Les flux de chaleur

Q_R et Q_E échangés entre le four et respectivement la référence et l'échantillon sont ainsi calculés. Le signal tracé en sortie est obtenu par la différence des flux de chaleur Q_R et Q_E entre l'échantillon et la référence.

Le refroidissement du bloc est assuré par un système permettant d'atteindre -80°C . L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec pour standard l'indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$).

Conditions d'analyse :

Toutes les analyses ont été réalisées sous azote (50 mL.min^{-1}) avec des prises d'essai variant de 6 à 15 mg. Les programmations en température utilisées sont :

- Pour les polycétones du DMK :

- une montée de 30°C à $+265^\circ\text{C}$ à $20^\circ\text{C.min}^{-1}$;
- une descente de $+265^\circ\text{C}$ à 30°C à 5°C.min^{-1} ;
- une montée de 30°C à $+265^\circ\text{C}$ à $20^\circ\text{C.min}^{-1}$.

- Pour les polycétones contenant l'EK (essai n° 35) :

- une montée de -50°C à $+200^\circ\text{C}$ à $20^\circ\text{C.min}^{-1}$;
- une descente de $+200^\circ\text{C}$ à -50°C à 5°C.min^{-1} ;
- une montée de -50°C à $+200^\circ\text{C}$ à $20^\circ\text{C.min}^{-1}$.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA)

Un appareil TA Instrument Q500 a été utilisé (**Figure 11**). Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température.

La microbalance est capable de détecter une variation de $0,1 \mu\text{g}$ pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans une coupelle en platine et le fléau maintient le plateau en équilibre via un courant proportionnel à la masse supportée.

La température est régulée entre 30°C et 1000°C avec des montées en température

jusqu'à $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Un thermocouple à proximité de l'échantillon assure un suivi de la température et régule la puissance de chauffage. L'étalonnage a été effectué avec du nickel dont le point de Curie est de 358°C .



Figure 11 : Appareil TGA Q500

Conditions d'analyse :

Toutes les analyses ont été réalisées entre 30 et 600°C avec une vitesse de montée en température fixée à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous azote ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), avec des prises d'essai variant de 5 à 15 mg .

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les spectres IRTF ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum 2000 muni d'un système ATR (Attenuated Total Reflection) monoréflexion (type MKII, Specac).

Les produits bruts et purifiés sont placés sur une platine comportant une cellule carrée en diamant de 2 mm de côté. Une vis réglable en hauteur permet de maintenir la poudre contre la cellule de mesure.

Une mesure à blanc de l'air est effectuée avant chaque analyse. Une dizaine de scans est réalisée de 4000 à 600 cm^{-1} pour chaque spectre IRTF.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ^1H et ^{13}C

Les spectres RMN du proton et du carbone ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RMN Bruker 300 MHz. Les échantillons sont préparés dans le chloroforme deutérié, auquel est ajoutée une très faible quantité d'HFIP afin de permettre la solubilisation du polymère.

CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE (CES)

Les échantillons à analyser sont composés d'environ 75 mg de polymère directement solubilisés dans 15 mL de trichlorobenzène pendant 1 heure à 150°C, et sont ensuite filtrés à chaud (0,5 μm). Les masses molaires moyennes M_n et M_w ont été mesurées en équivalents polystyrène, dans le trichlorobenzène, à 150°C avec un appareil Agilent PL-GPC200 (**Figure 12**). Ces analyses ont été effectuées à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) par le Professeur Jean-Pierre Couvercelle.



Figure 12 : Appareillage PL-GPC200

Conditions expérimentales :

- Solvant : TCB (trichlorobenzène)
- Débit : 1 mL.min⁻¹
- Température des colonnes : 150 °C
- Deux colonnes Olexis PLGel (L=650 nm)
- Concentration des échantillons : 5 g.L⁻¹
- Volume d'injection: 100 μL
- Détection réfractométrique à 150°C
- Etalonnage PS

DIFFRACTION DES RAYONS X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D5000 monté avec un détecteur à scintillation (**Figure 13**). L'appareil est équipé d'une anticathode au cobalt avec filtre de fer ($K_{\alpha 1}$ radiation: 1,78897 Å, $K_{\alpha 2}$ radiation: 1,79285 Å) et présente une géométrie de type $-\theta / -\theta$. Les analyses sont effectuées à 40 kV, et 40 mA, avec un pas de $\sim 0.02^\circ$ et un temps de comptage de 5 secondes par pas sur une plage angulaire de 5 à 55° en 2θ .

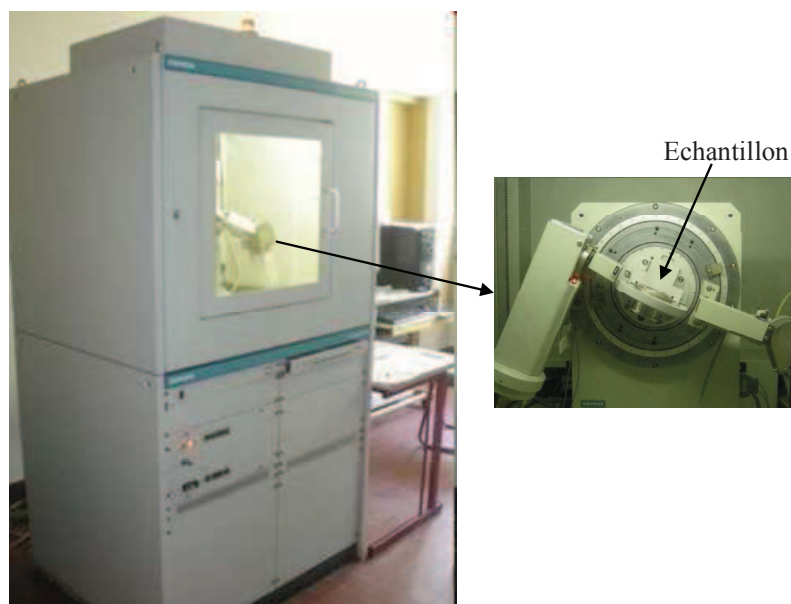


Figure 13 : Diffractomètre Siemens D5000

Déconvolution des spectres de diffraction

À partir d'un diffractogramme des rayons X, il est possible d'estimer le taux de cristallinité du matériau analysé. En effet, en utilisant le principe décrit par N.S. Murthy¹, le spectre peut être déconvolué en pics fins représentant la phase cristalline du polymère et en pics très larges et de faibles intensités symbolisant la partie amorphe du matériau. La superposition de l'ensemble doit permettre de modéliser au mieux la courbe expérimentale.

Nous avons utilisé un logiciel mathématique (PeakFit™) afin de mettre en œuvre ces déconvolutions. Sur chaque diffractogramme, une ligne de base linéaire à partir de deux

¹ Murthy, N. S.; Minor, H., *Polymer* **1990**, 31, 996-1002.

points a été définie. Un lissage du spectre a ensuite été effectué avant de commencer le positionnement d'un nombre défini de pics de type gaussien pour modéliser le diffractogramme. Le logiciel ajuste ensuite automatiquement la position et la hauteur des gaussiennes afin de se superposer au mieux à la courbe expérimentale. Un coefficient de corrélation permet d'apprécier la précision de la déconvolution.

PRESSE CHAUFFANTE

La poudre de polycétone est thermocompressée à l'aide d'une presse de compression Carver 2697 (10 t) (**Figure 14**). ~400 mg de polymère sont placés entre deux feuilles d'aluminium épaisses (~100 μm), elles-mêmes placées deux feuillets en inox. Le protocole suivant est alors utilisé :

- 0 kg pendant 60 secondes
- 250 kg pendant 60 secondes
- 500 kg pendant 60 secondes

Ceci permet d'obtenir des films de polymère avec une épaisseur comprise entre 350 et 500 μm .



Figure 14 : Presse de compression Carver 2697

ANALYSE VISCOSIMETRIQUE

L'analyse viscosimétrique a été réalisée dans le *m*-crésol à 50°C, en utilisant un appareillage Lauda Proline PV 15 représenté sur la **Figure 15**. Tous les échantillons de concentration 5 mg/mL ont été préparés préalablement avec 125 mg de polymère dissous dans 25 mL de *m*-crésol, à 90°C pendant une nuit (20 heures). La viscosité inhérente, où *c* représente la concentration, *t*₀ le temps d'écoulement du solvant et *t*₁ celui de la solution de polymère, a été calculée selon l'équation :

$$\text{Viscosité inhérente} = (1/c) * \ln(t_1/t_0)$$

Conditions d'analyses :

- Température : 50°C
- Solvant : *m*-crésol
- Concentration : 5 mg/ml
- Tube capillaire : Ubbelohde type II
- Constante du capillaire : 0,1006
- 3 pré-mesures + 9 mesures



Figure 15 : Appareillage Lauda Proline PV 15

MESURES DE PERMEATION

Les mesures de perméation différentielle au dioxygène ont été réalisées au laboratoire PBS, dans l'équipe MPBM par Nadège Follain, en utilisant un OX-TRAN Model 2/21 de la société Mocon[®] (U.S.A.). Cet appareil dispose d'un détecteur coulométrique dit ultrabasse trace COULOX[®] pour tester des matériaux fortement barrières au dioxygène. Deux cellules de mesure, composées chacune de deux compartiments (dénommés chambre extérieure et chambre intérieure) séparées par l'échantillon, peuvent fonctionner indépendamment l'une de l'autre (**Figure 16**). Tout d'abord chaque cellule est balayée par un gaz inerte constitué d'un mélange de diazote (95%) et de dihydrogène (5%) afin d'éliminer toute trace de dioxygène. Puis, un flux constant de dioxygène est appliqué dans les chambres extérieures des deux cellules. Enfin, le dioxygène ayant traversé le film est détecté dans les chambres intérieures des cellules par le capteur ultrabasse trace.

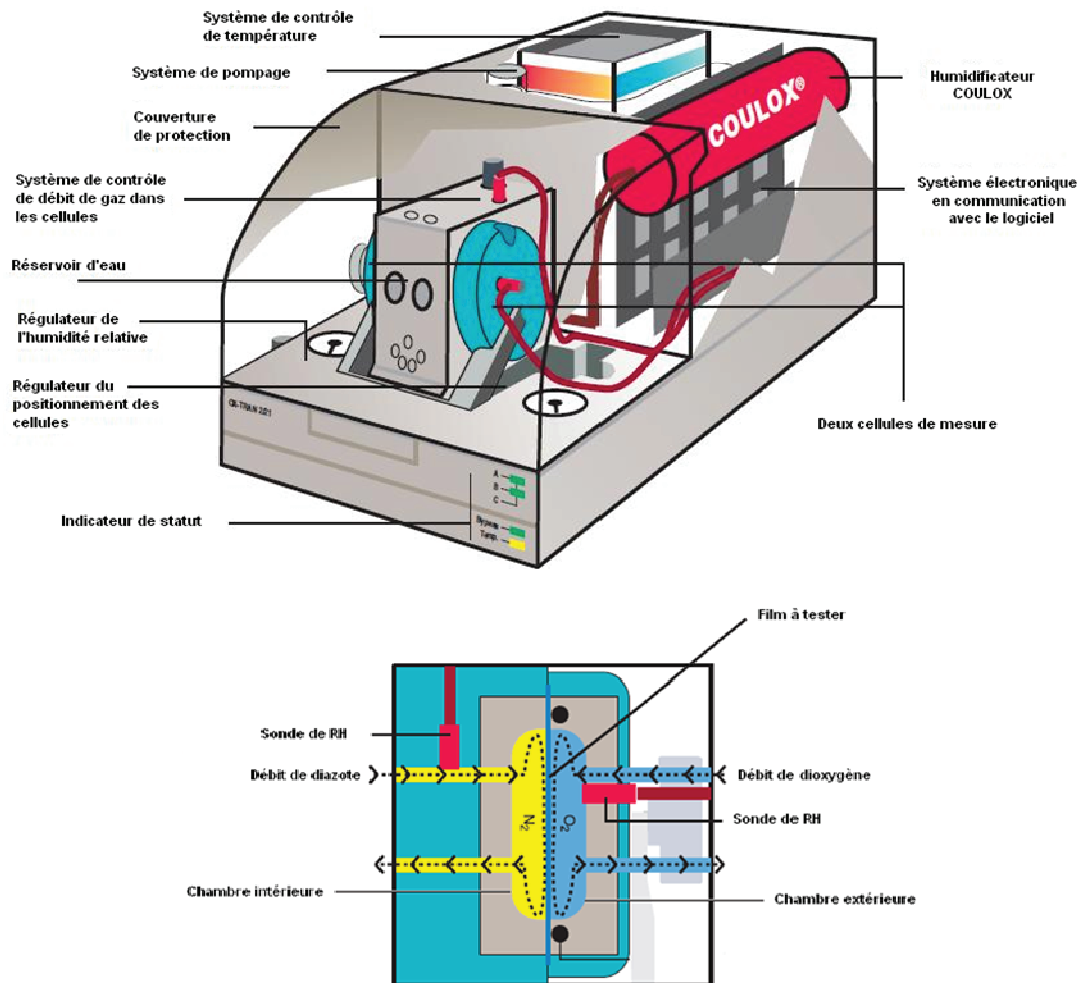


Figure 16 : Schéma du dispositif de perméation au dioxygène

Protocole de mesure

Le film à tester est collé à l'aide d'une colle thermodurcissable sur un support en aluminium d'une surface de 5 cm². Après séchage, le support est placé dans la cellule de mesure. Le débit du gaz de balayage est ajusté à 10 cm³.min⁻¹ et celui de dioxygène à 20 cm³.min⁻¹, tandis que la température et la pression sont fixées respectivement à 23°C et 76 cmHg. Préalablement à la mesure, une étape de conditionnement de 24 h est réalisée afin de stabiliser la valeur de la perméabilité au temps zéro. La mesure en tant que telle commence après application d'un flux de dioxygène et se termine une fois l'équilibre atteint.

Exploitation des mesures

Le taux de dioxygène transmis noté *OTR* (Oxygen Transmission Rate) est donné par l'appareil. Il permet de calculer le coefficient de perméabilité au dioxygène exprimé en unité Barrer :

$$P_{O_2} = \frac{OTR.L}{\Delta p} = 0,1375.OTR.L$$

où *L* est l'épaisseur du film en cm, Δp la différence de pression de part et d'autre du film analysé en cmHg et *OTR* exprimé en cm³.m⁻².jour⁻¹. Le facteur 0,1375 permet de prendre en compte les conditions standards de température et de pression (STP) et ainsi de convertir les résultats en unité Barrer.

Le filtrat obtenu à l'issue de la copolymérisation cationique entre le diméthylcétène et l'éthylcétène a été analysé par RMN ^1H . Différents dimères et/ou trimères ont été identifiés (**Figure 17**, **Tableau 4**, **Tableau 5**).

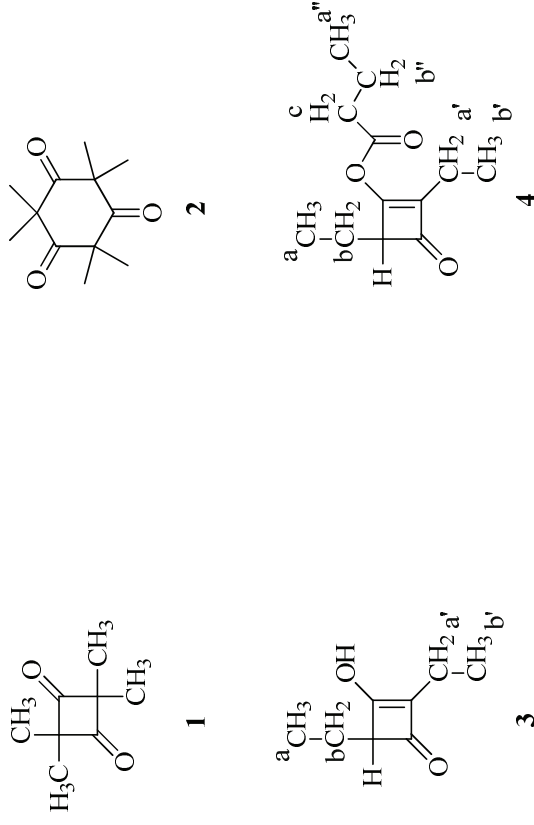


Figure 17 : Dimères et trimères du DMK et de l'EK

Caractérisation	1	2	3	4
RMN ^1H	$\frac{\text{CH}_3}{\text{H}}$ (1,31 ppm)	$\frac{\text{CH}_3}{\text{H}}$ (1,37 ppm)	$\frac{\text{CH}_2}{\text{H}}$ (b, 1,6 ppm ; b', 1,9 ppm) $\frac{\text{CH}_3}{\text{H}}$ (a, 0,85 ppm ; a', 0,95 ppm) (3,05 ppm)	$\frac{\text{CH}_2}{\text{H}}$ (b, 1,65 ppm ; b', 2,15 ppm ; b'', 1,85 ppm ; c, 2,3 ppm) $\frac{\text{CH}_3}{\text{H}}$ (a, a'', 0,75 ppm et a', 0,85 ppm) (3,2 ppm)

Tableau 4 : RMN ^1H des dimères et trimères correspondant à la Figure 18

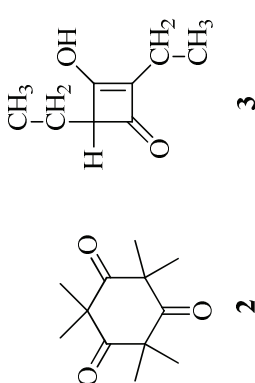
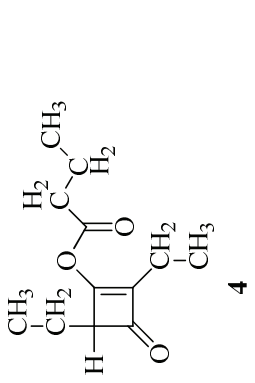
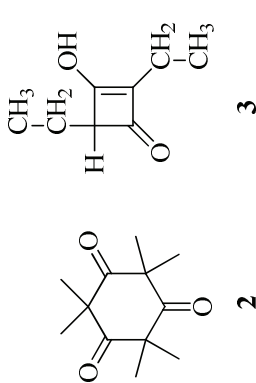
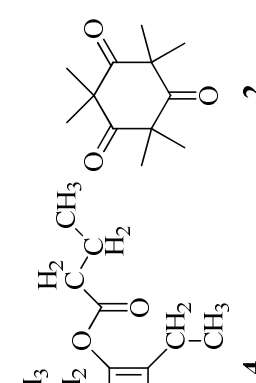
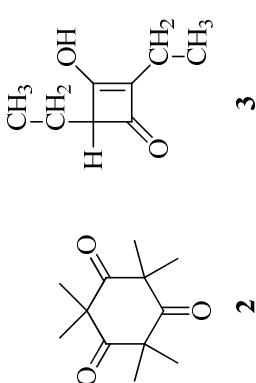
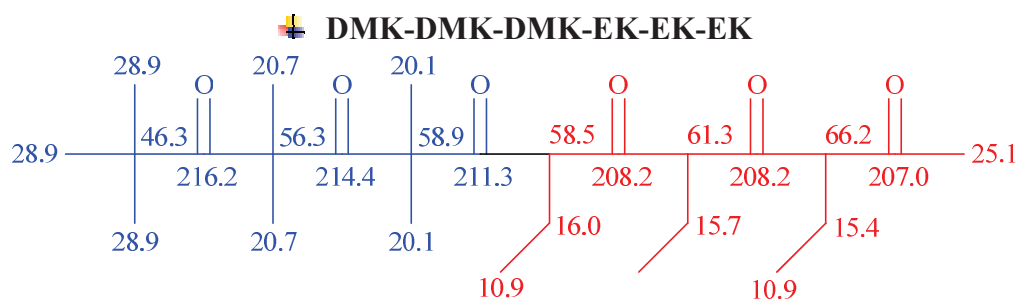
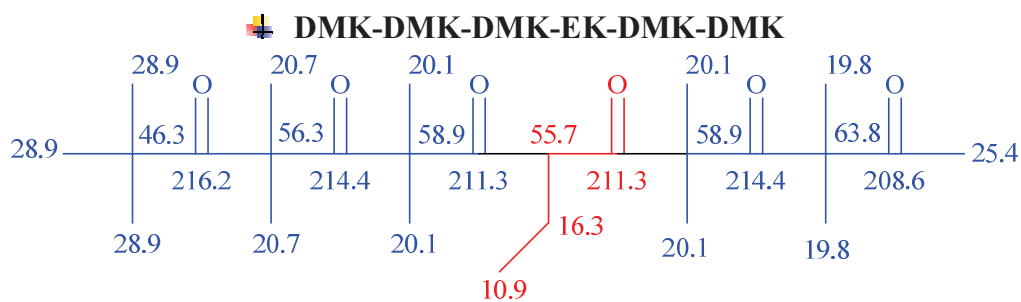
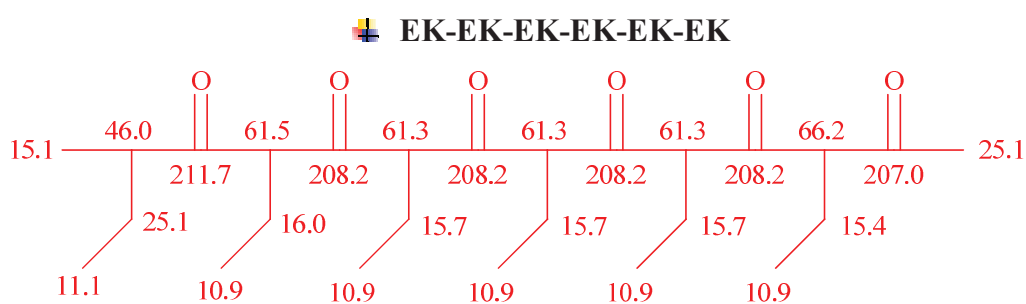
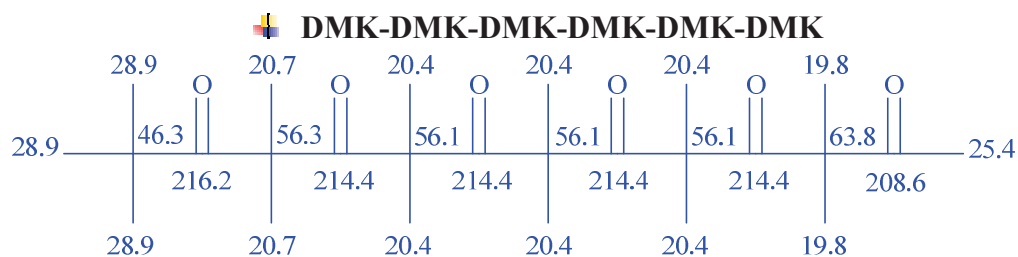
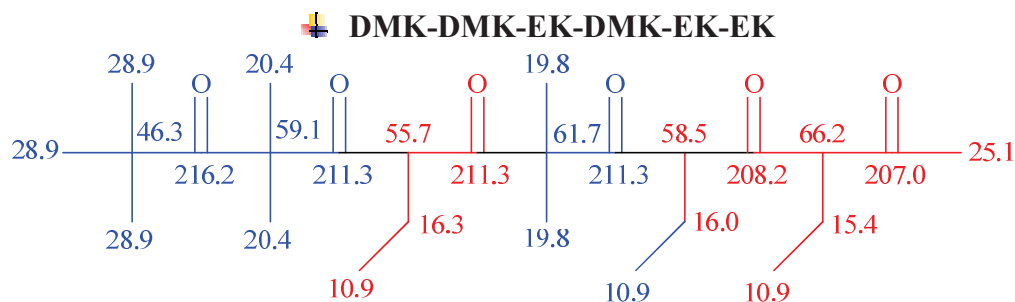
N° essai	Filtrat de copolymérisation	N° essai	Filtrat de copolymérisation
30		35	
31		37	
32			

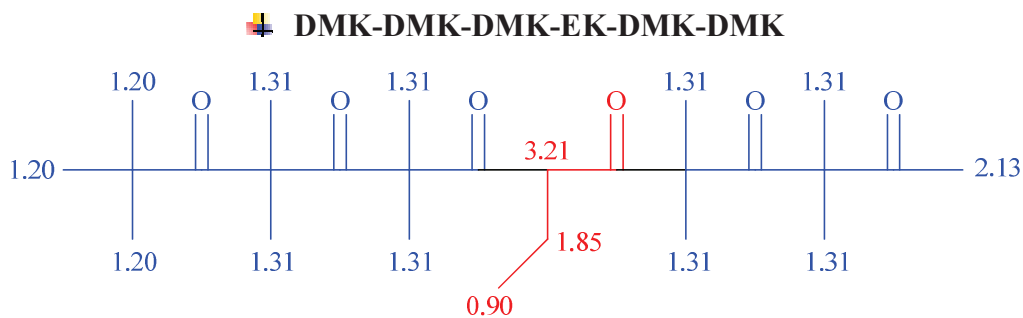
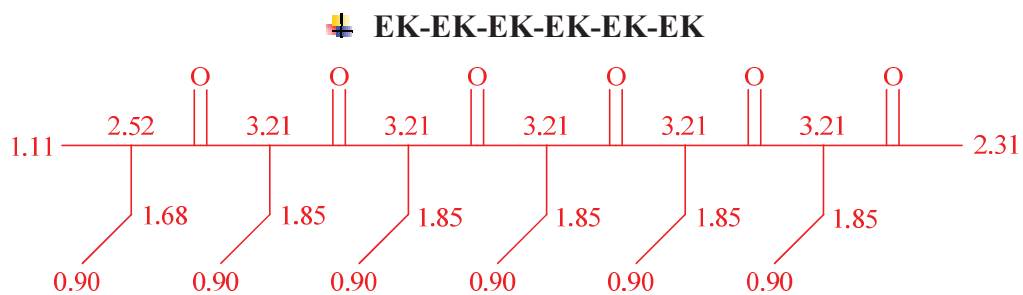
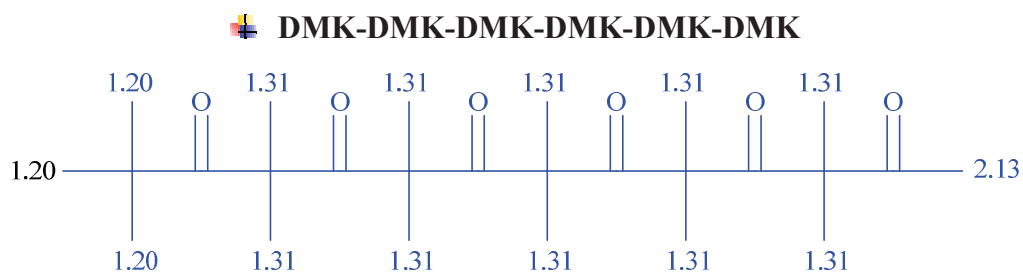
Tableau 5: Composition des filtrats de copolymérisation DMK/EK

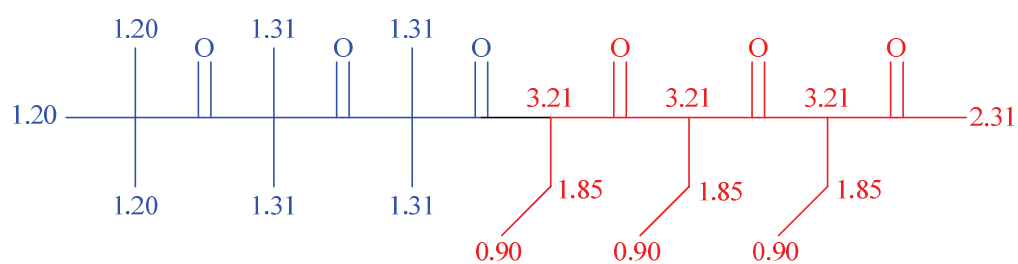
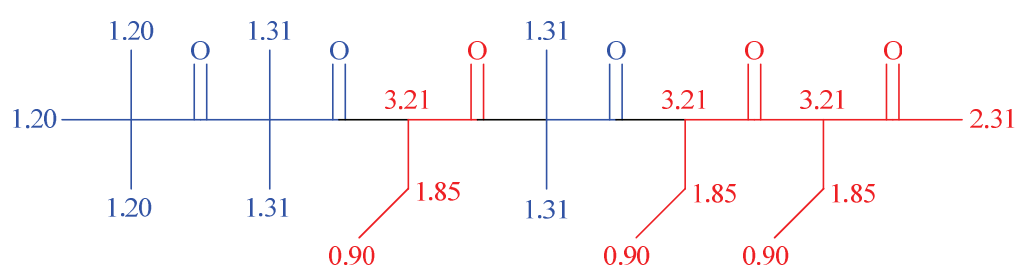
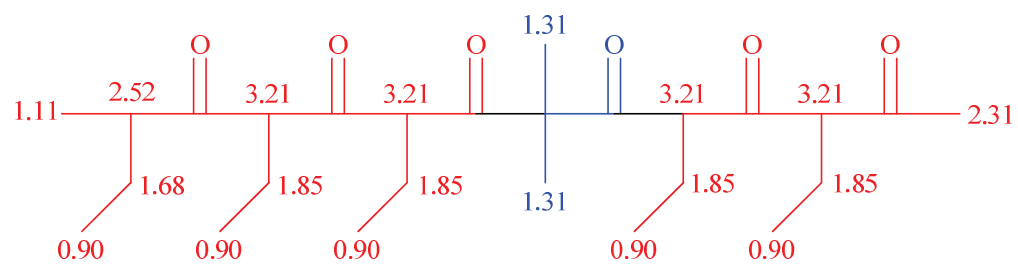
1. Simulation ^{13}C , réalisée par ChemDraw Ultra®, des copolymères DMK / EK (à comparer avec la Figure II.12)

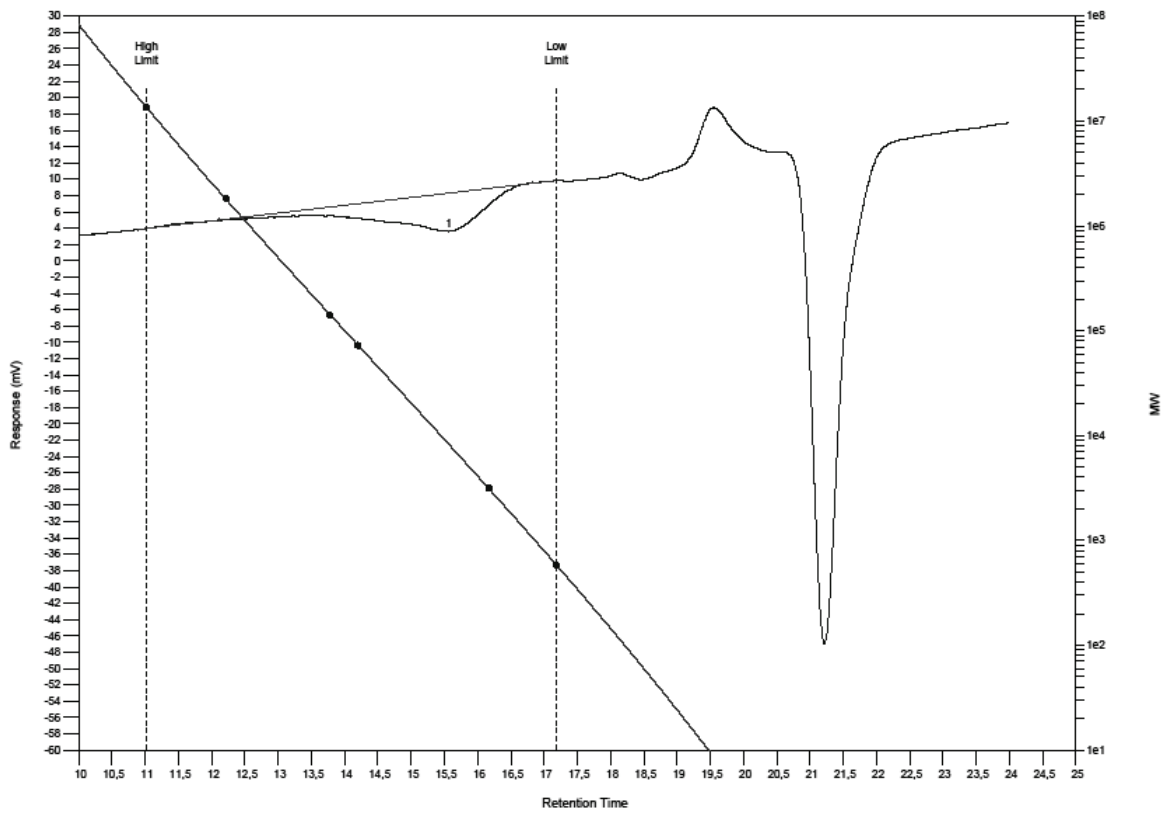




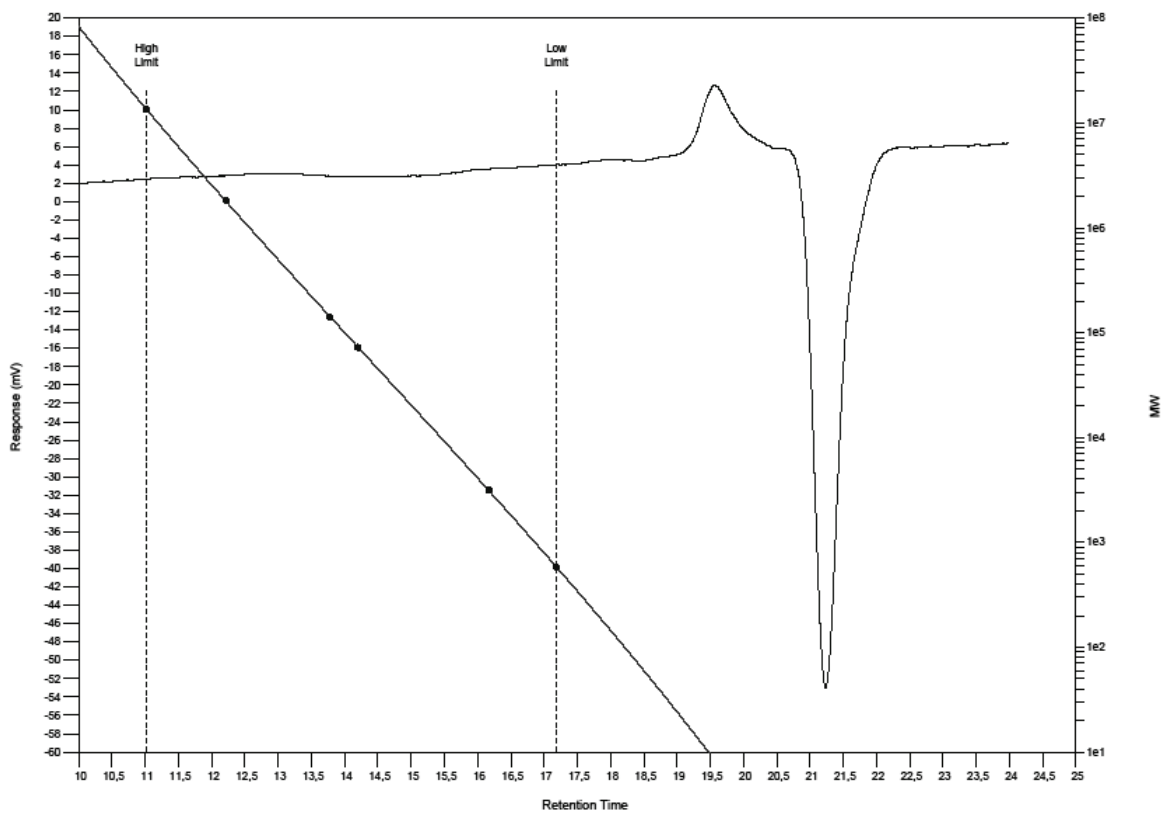
2. Simulation ^1H , réalisée par ChemDraw Ultra®, des copolymères DMK / EK (à comparer avec la Figure II.11)



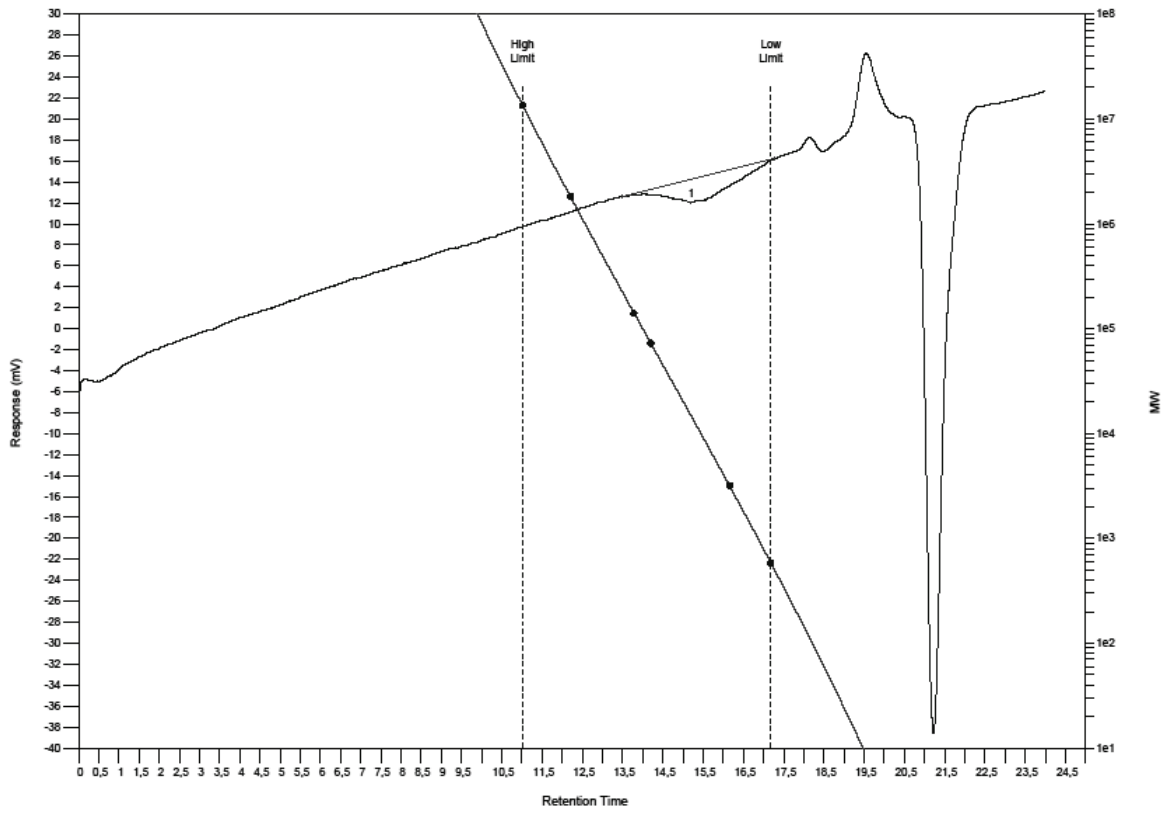
DMK-DMK-DMK-EK-EK-EK**DMK-DMK-EK-DMK-EK-EK****EK-EK-DMK-EK-EK-EK**

(a) Copolymérisation cationique entre le diméthylcétène et l'éthylcétène

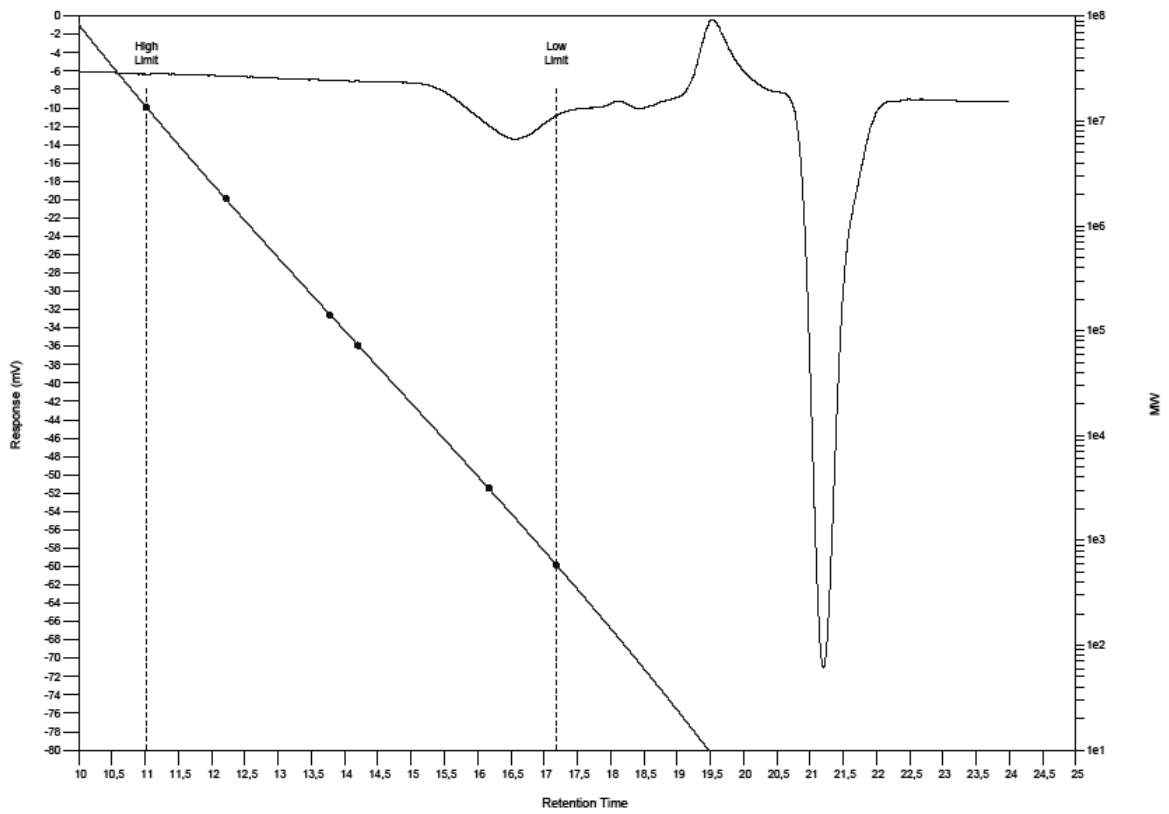
essai n°30



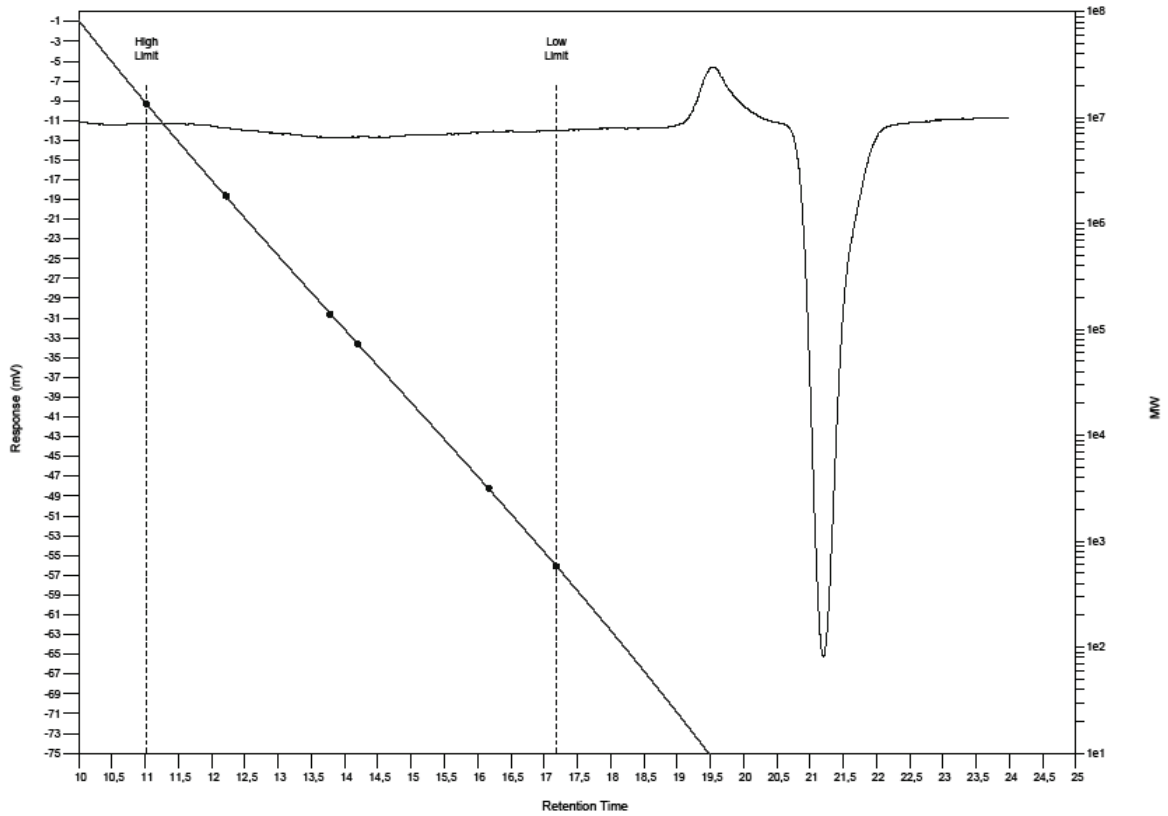
essai n°31



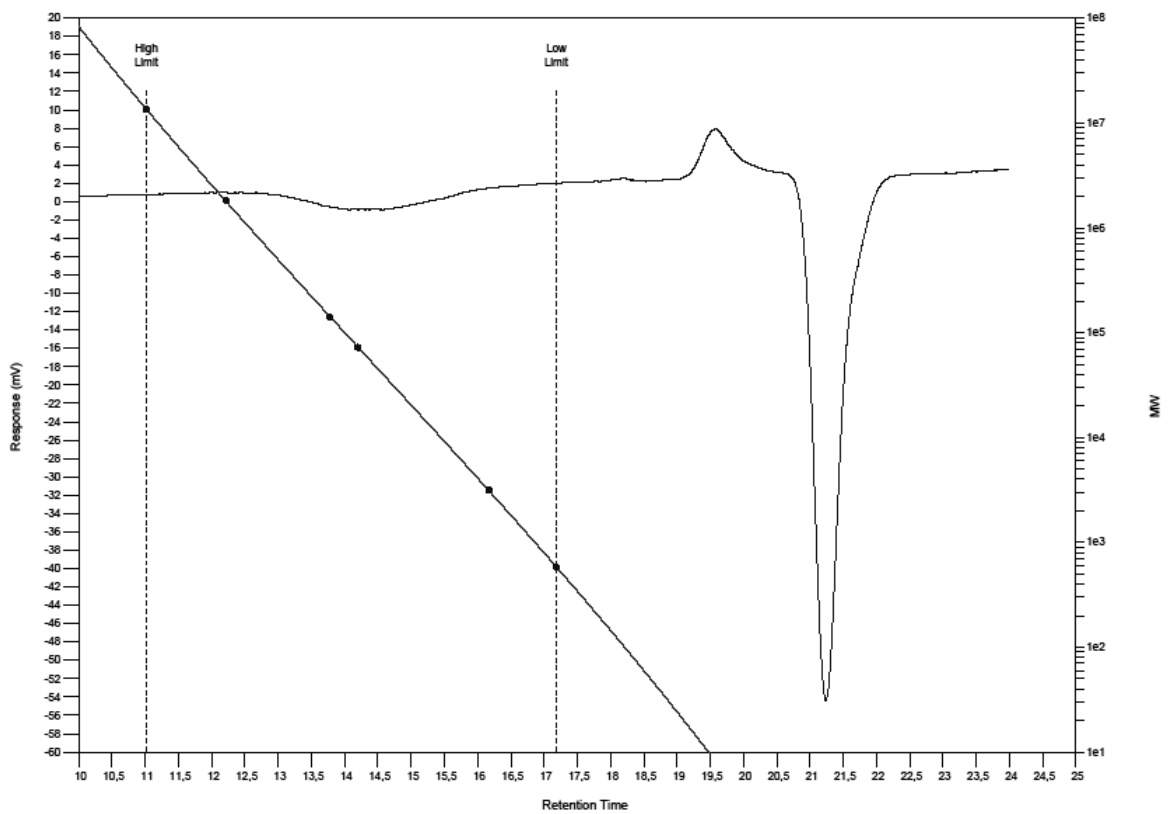
essai n°32



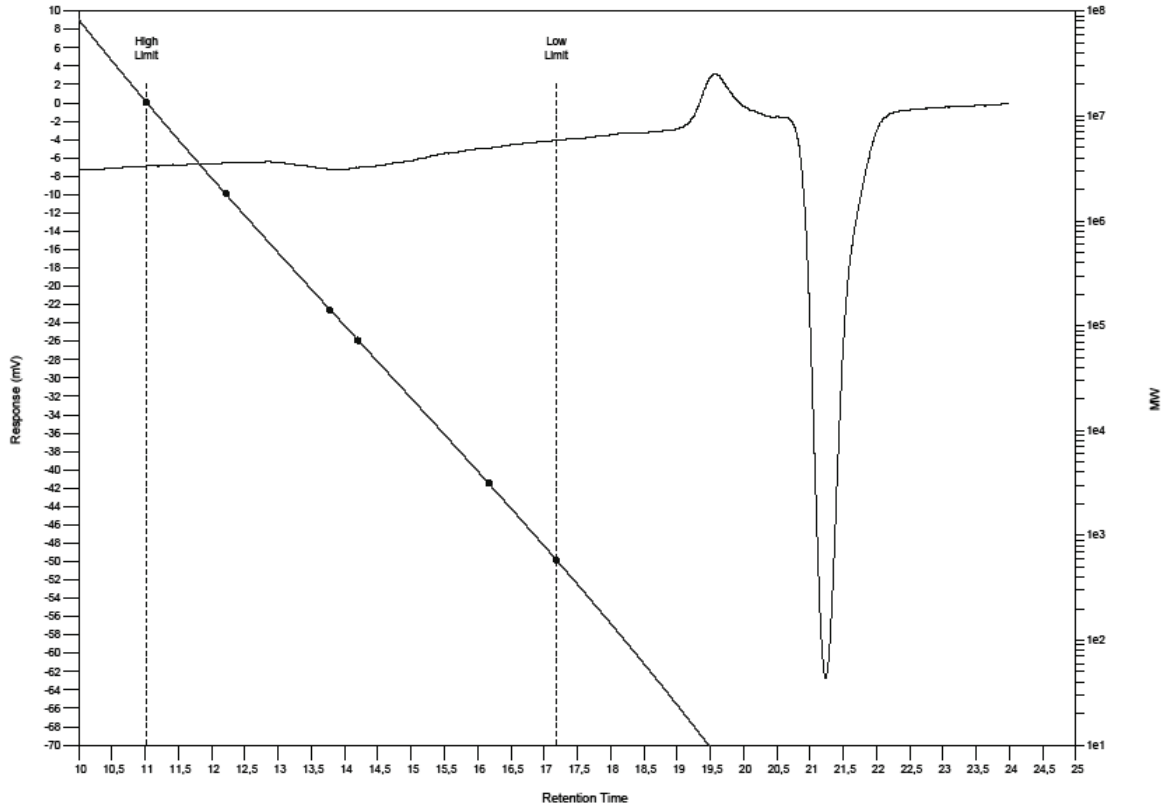
essai n°35

(b) Polymérisation cationique du diméthylcétène en présence de sel

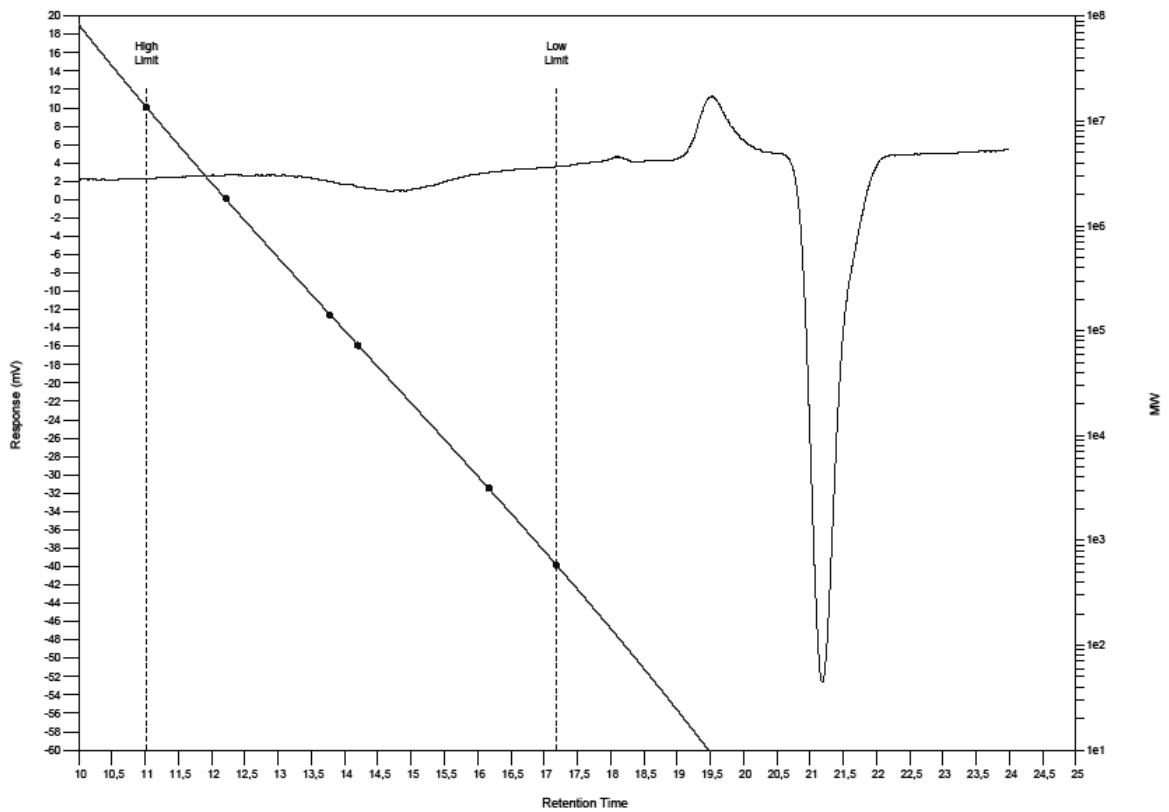
essai n°77



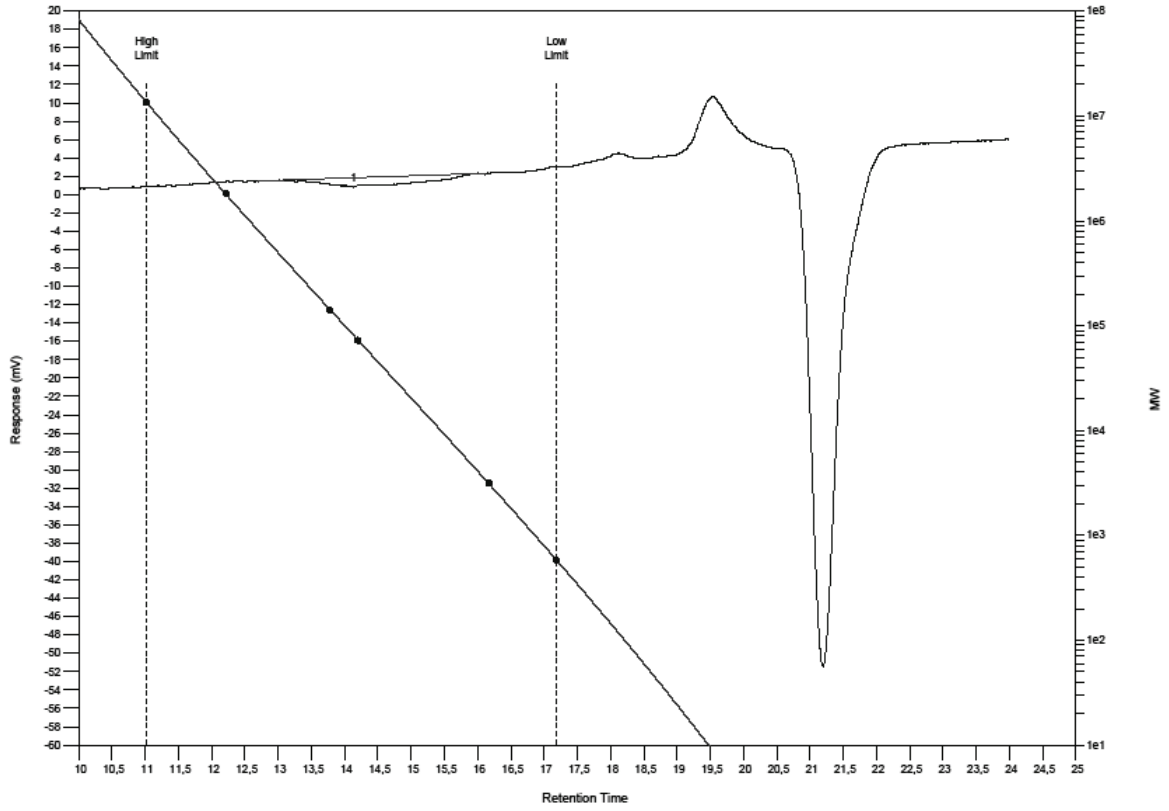
essai n°81



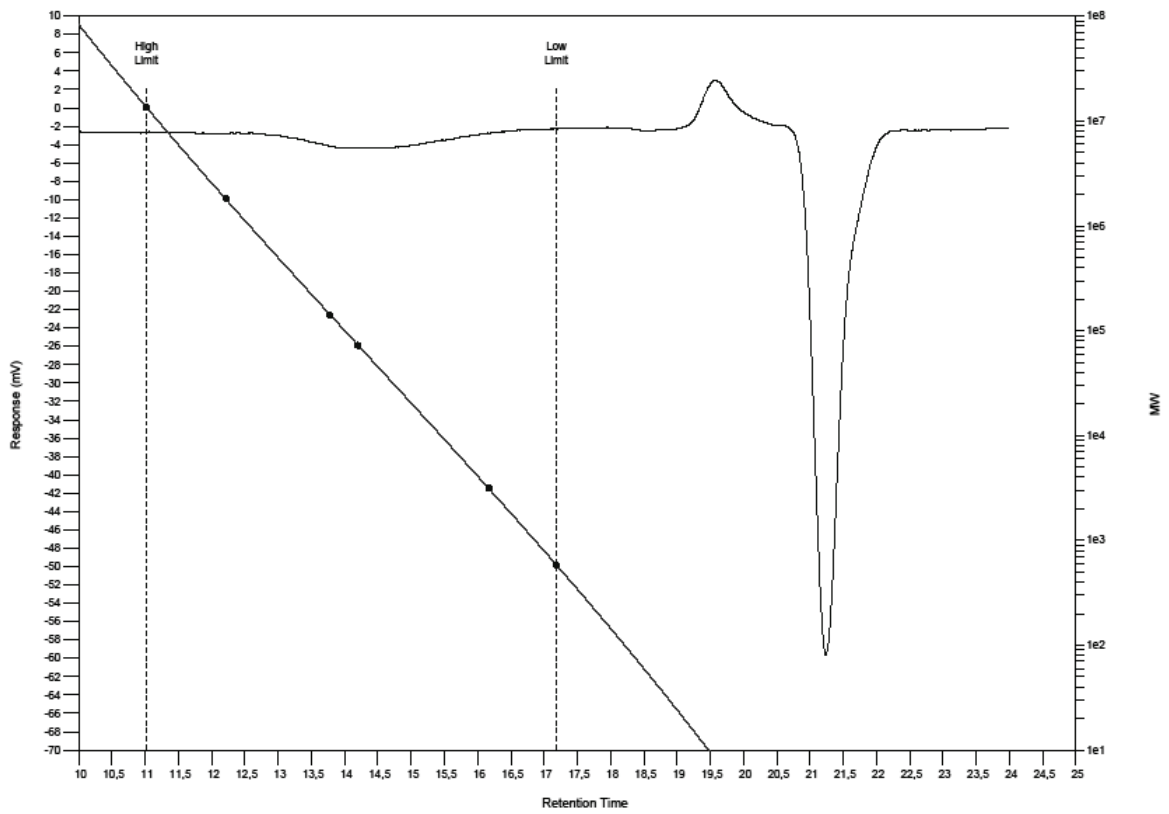
essai n°83



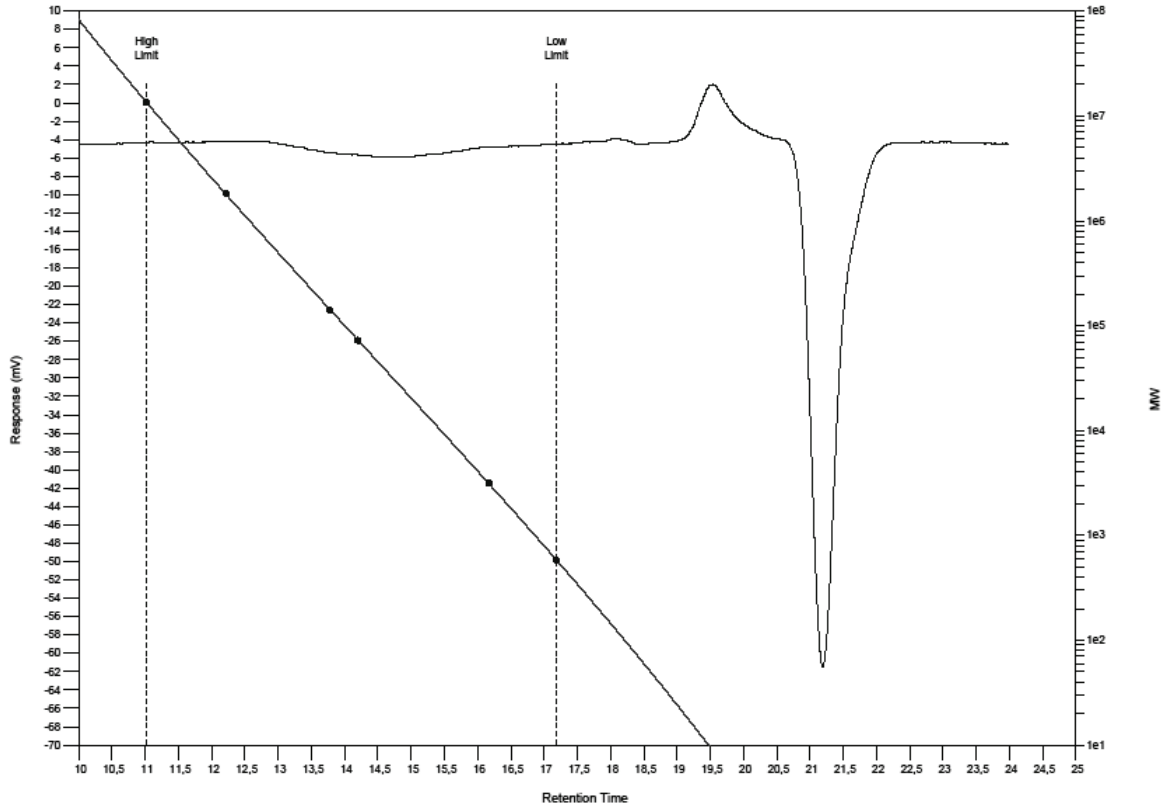
essai n°84



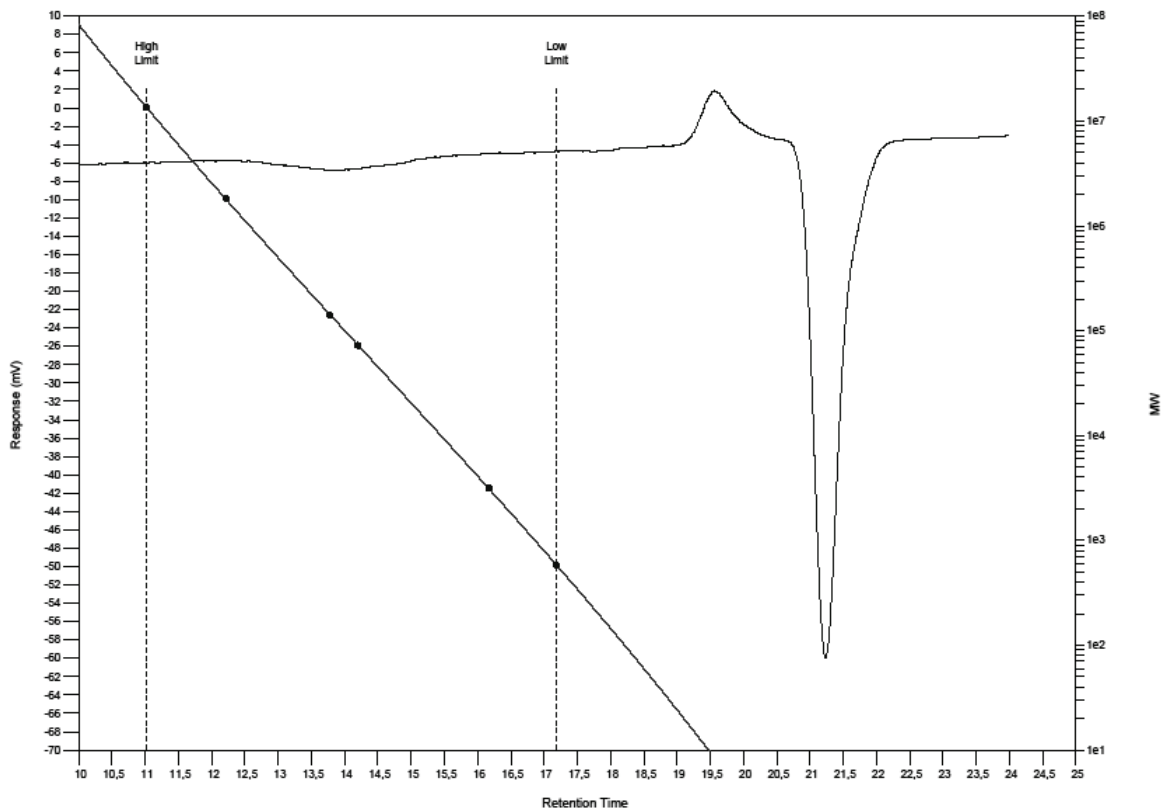
essai n°85



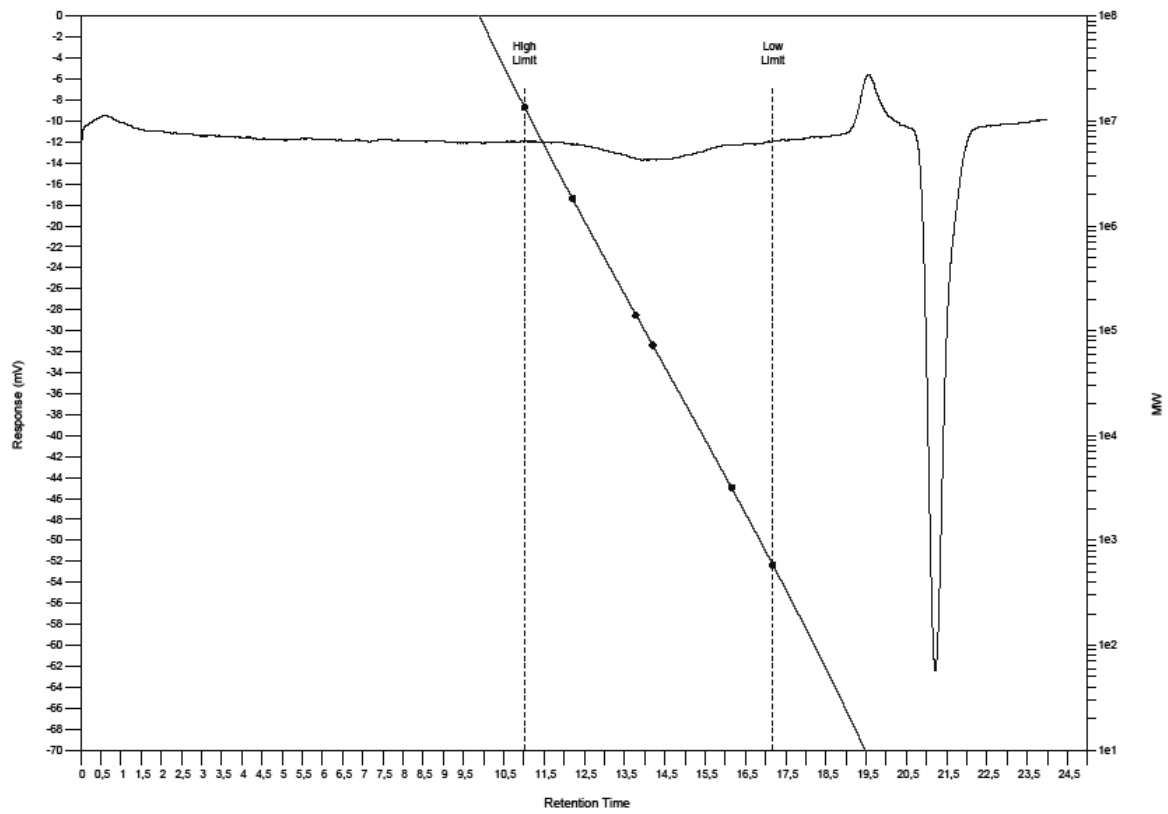
essai n°87



essai n°88

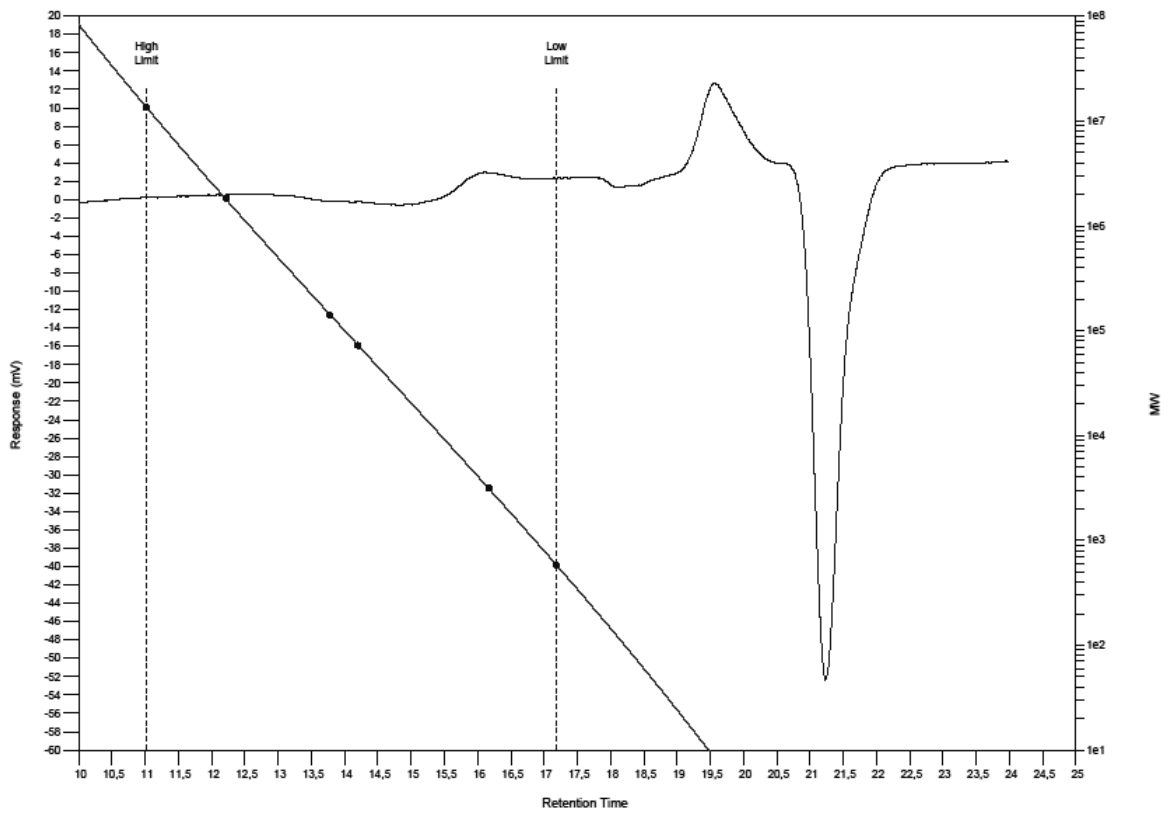


essai n°92

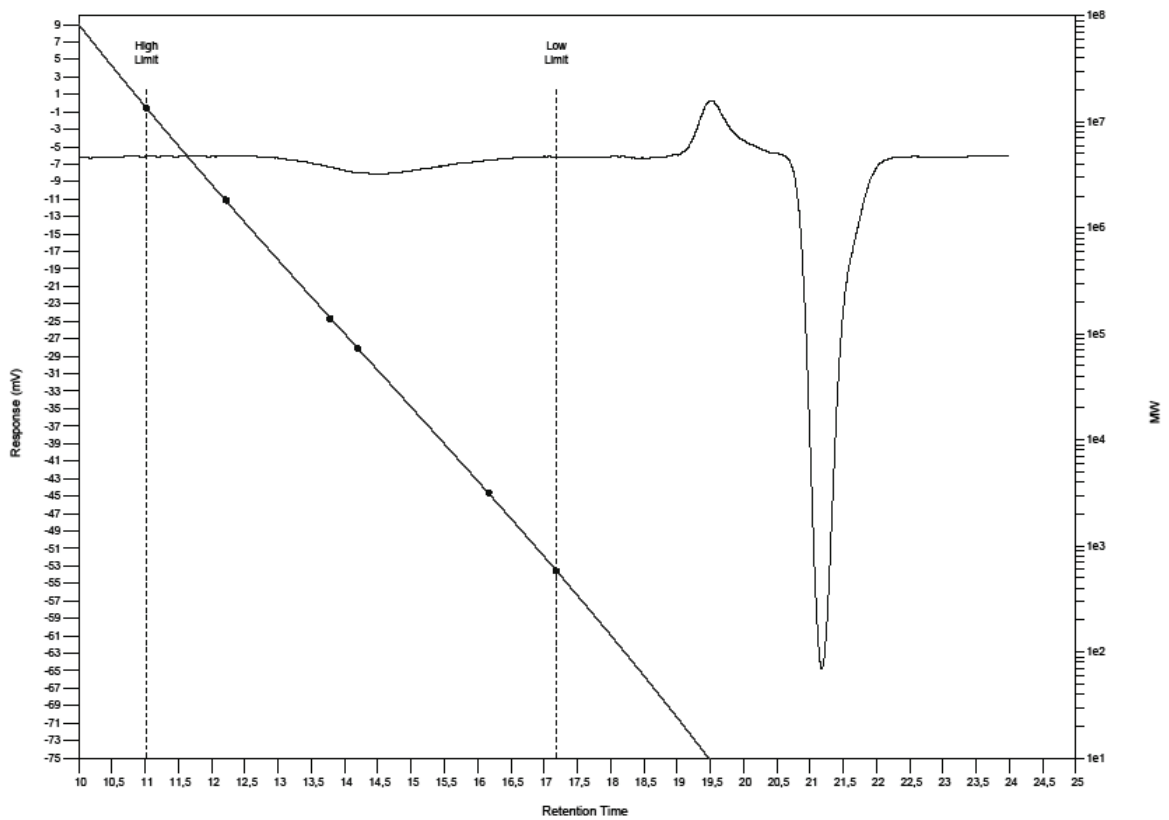


essai n°93

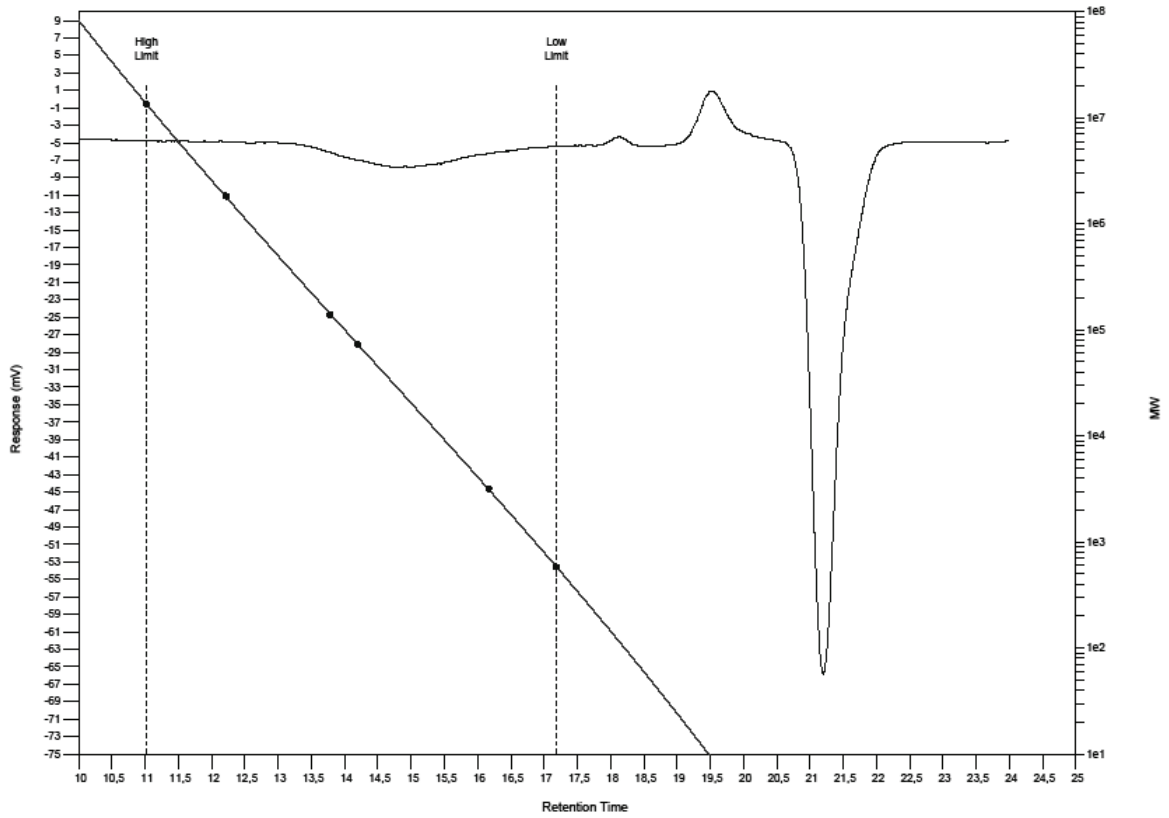
(c) Polydiméthylcétènes étoilés



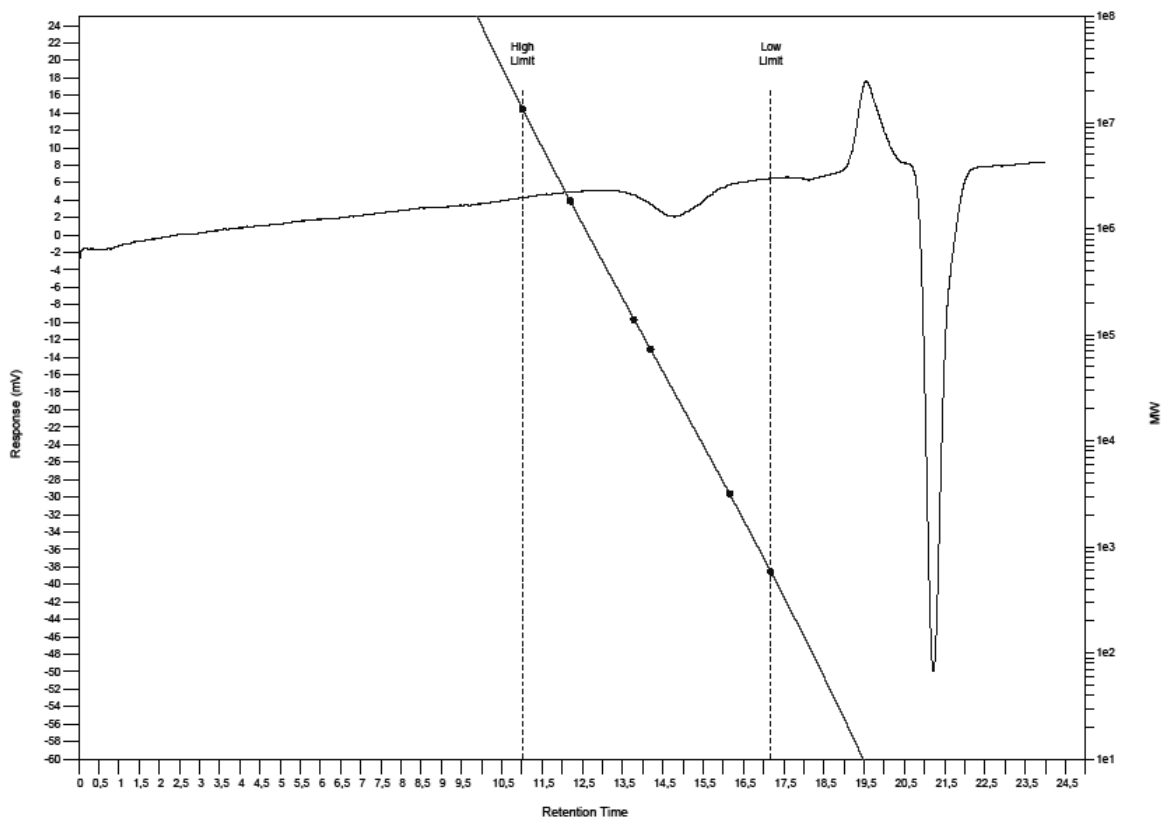
essai n°73



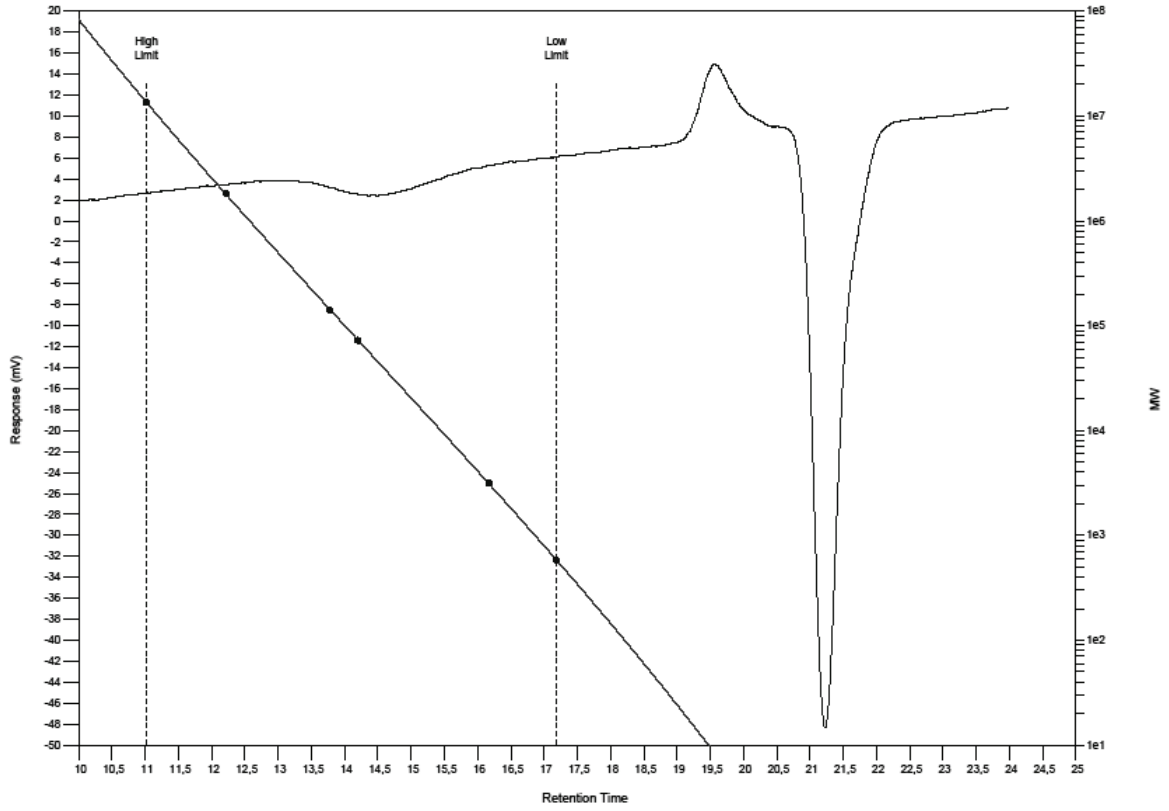
essai n°96



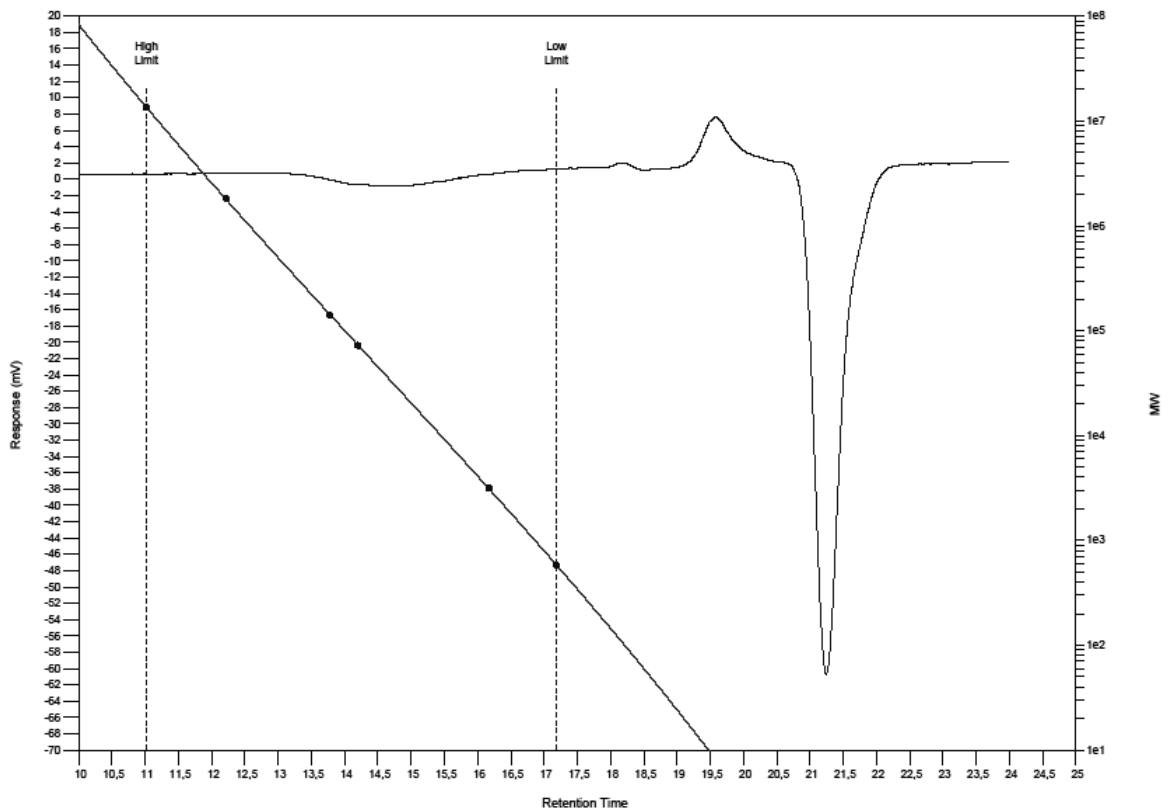
essai n°99



essai n°104



essai n°107




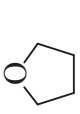
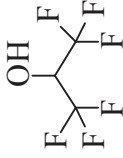
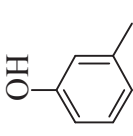
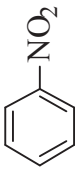

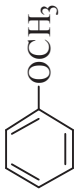

essai n°108

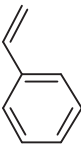
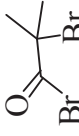
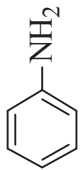

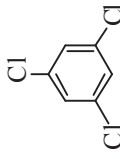
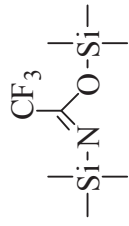
Hydrolyse du polymère étoilé par KOH










Essai n° 80 : Le polymère obtenu à l'essai n°70 (1,25 g) est dissout dans le *m*-crésol (50 mL) à 90°C pendant 2 heures. Puis une solution contenant KOH (0,75 g) et 15 mL de *m*-crésol, additionnés de quelques gouttes de méthanol, est ajoutée. Le milieu est laissé sous agitation pendant 24 h à 90°C, puis 2 mL d'HCl 5% sont introduits pour neutraliser le milieu, qui est ensuite concentré à l'évaporateur rotatif, puis précipité dans du méthanol. Ce précipité blanc est filtré sur fritté n°4, lavé au méthanol, puis séché sous vide à 50°C pendant 48 heures.

Le filtrat de précipitation est récupéré puis concentré à l'évaporateur rotatif. 1 mL de ce filtrat est alors transféré dans un vial avec bouchon, puis mis sous flux d'azote alphasgaz 2 afin d'évaporer le maximum de solvants. Ensuite 100 µL de BSTFA et 100 µL de pyridine sont introduits. Le vial est ensuite porté dans une étuve à 60°C pendant 1 heure, puis 1 mL de CH₂Cl₂ est ajouté. Enfin, 1 µL est injecté dans l'appareil GC-MS.

Nom	Formule	Dangerosité	M (g.mol ⁻¹)	Tf (°C)	Téb (°C)	d (g.cm ⁻³)	Risques (R)	Sécurité (S)
Ethylcétène			70,08					
Diméthylcétène			70,08					
Anhydride Butyrique		C	158,19	-75	195-199	0,963	34	26-36/37/39-45
Anhydride Isobutyrique		C	158,19	-56	182	0,954	21/22-34	26/36/37/39/45
Acide butyrique		Xn C	88,11	-7,9	163,5	0,959	21/22-34-36	37/38
Acide isobutyrique		Xn	88,11	-47	153-154	0,95	21/22	36/37
<i>n</i> -décane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	Xn	142,29	-30	174	0,73	10-65	13-23-62
Ethanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	F	46,07	-117,3	78,5	0,7893	11	7-16
Acétone	CH ₃ -CO-CH ₃	F	58,1	-95	56	0,8	11	2-9-16-23-33
Toluène		F Xn	92,1	-95	111	0,87	11-38-48/20-63-65-67	2-36/37-46-62
Hydroxyde de potassium	KOH	C	56,11	-	361	-	22-35	26-36/37/39-45
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Xn	84,93	-97	40	1,325	40	23-24/25-36/37
Sodium	Na	F C	22,99	97,8	882,9	0,97	14/15-34	8-43-45
Méthanol	CH ₃ -OH	T F	32,34	-98	64,7	0,7910	11/23/24/25/39	7/16/36/37/45
Ether diéthylique		F+, Xn	74,12	-116	34,6	0,714	12-19-22	9-16-29-33

Nom	Formule	Dangerosité	M (g.mol ⁻¹)	Tf (°C)	Téb (°C)	d (g.cm ⁻³)	Risques	Sécurité
Triéthylamine		F C	101,19	-115	88,8	0,726	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45
Tétrahydrofurane (THF)		F Xi	72,11	-108,5	65-67	0,889	11-19-36/37	16-29-33
1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol		C	168,05	-3,3	58,2	1,596	20/22-34-41	26-36/37/39-45
<i>m</i> -crésol		T	108,14	11	202,8	1,034	20-24/25-34	36/37-39-45
Chloroforme deutérié	CDCl ₃	Xn	119,37	-64	62	1,47	22-38-40-48/20/22	2-36/37
Nitrobenzène		T N	123,11	5-6	210-211	1,196	23/24/25-40-48/23/24-51/53-62	28-36/37-45-61
Zinc	Zn	F N	65,40	419,52	907	-	15-17-50/53	(2)-43-46-60-61
Pyridine		Xn F	79,09	-41,15	115,35	0,98	11-20/21/22	(2)-26-28
Bromure de tétra-n-butylammonium	nBuN ⁺ Br ⁻	Xi	322,37	102-106	-	-	36/37/38	26/36
Anisole		-	108,14	-37	154	-	10	-
Pentaérythritol		Xi	32,55	-	250	1,385	36/37/38	26/37/39

Nom	Formule	Dangerosité	M (g.mol ⁻¹)	Tf (°C)	Téb (°C)	d (g.cm ⁻³)	Risques	Sécurité
Styrène		Xn Xi	104,15	-31	145-146	0,906	10/20/36/38	25
Bromure de 2-bromoisobutyle		C	229,90				22/34	25/36/37/39
Aniline		N T	93,13	-6	184	1,022	23- 25/40/41/43/48	26/27/36/37/39/ 45/46/61/63
Bromure de cuivre (I)	CuBr	Xn Xi	143,45	504	/	/	36/37/38	22/26/28
N,N,N',N'',N'''-penta méthyl-diéthyl-étri-amine (PMDETA)		T	173,3	-20	198	0,83	22/24/34	26/36/37/39/45
1,3,5-Trichlorobenzène (TCB)		Xn Xi	181,45	56-60	208	/	20/21/22/36/37/38 /52/53	26/36/61
N,O- bis(triméthylsilyl)trifluoro acétamide (BSTFA)		C	257,40	-10	45-50	/	10/34	16/26/36/37/39 /45

	N Dangereux pour l'environnement		C Corrosif		E Explosif
	T Toxique T+ Très Toxique		F F+ Facilement Inflammable Extrêmement Inflammable		R Radioactif
	O Comburant		Xn Xi Nocif Irritant		B Danger Biologique

Liste des phrases de risque (Phrases R)

R1	Explosif à l'état sec	R33	Danger d'effets cumulatifs
R2	Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition	R34	Provoque des brûlures
R3	Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition	R35	Provoque de graves brûlures
R4	Forme des composés métalliques explosifs très sensibles	R36	Irritant pour les yeux
R5	Danger d'explosion sous l'action de la chaleur	R37	Irritant pour les voies respiratoires
R6	Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air	R38	Irritant pour la peau
R7	Peut provoquer un incendie	R39	Danger d'effets irréversibles très graves
R8	Favorise l'inflammation des matières combustibles	R40	Effet cancérigène suspecté : preuves insuffisantes
R9	Peut exploser en mélange avec des matières combustibles	R41	Risques de lésions oculaires graves
R10	Inflammable	R42	Peut entraîner une sensibilisation par inhalation
R11	Facilement inflammable	R43	Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau
R12	Extrêmement inflammable	R44	Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée
R14	Réagit violemment au contact de l'eau	R45	Peut provoquer le cancer
R15	Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables	R46	Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires
R16	Peut exploser en mélange avec des substances	R48	Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée
R17	Spontanément inflammable à l'air	R49	Peut provoquer le cancer par inhalation
R18	Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur- air	R50	Très toxique pour les organismes aquatiques
R19	Inflammable / explosif peut former des peroxydes explosifs	R51	Toxique pour les organismes aquatiques
R20	Nocif par inhalation	R52	Nocif pour les organismes aquatiques
R21	Nocif par contact avec la peau	R53	Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
R22	Nocif en cas d'ingestion	R54	Toxique pour la flore
R23	Toxique par inhalation	R55	Toxique pour la faune
R24	Toxique par contact avec la peau	R56	Toxique pour les organismes du sol
R25	Toxique en cas d'ingestion	R57	Toxique pour les abeilles
R26	Très toxique par inhalation	R58	Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement
R27	Très toxique par contact avec la peau	R59	Dangereux pour la couche d'ozone
R28	Très toxique en cas d'ingestion	R60	Peut altérer la fertilité
R29	Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques	R61	Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant

R30	Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation		
R31	Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique	R62	Risque possible d'altération de la fertilité
R32	Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique	R63	Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant
R65	Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.	R64	Risque possible pour les bébés nourris au lait
R66	L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.	R67	L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges
		R68	Possibilité d'effets irréversibles

Liste des conseils de prudence (Phrases S)

S1	Conserver sous clé	S33	Eviter l'accumulation des charges électrostatiques
S2	Conserver hors de la portée des enfants	S35	Ne se débarrasser de ce produit et de son récipient qu'en prenant toutes précautions d'usage
S3	Conserver dans un endroit frais	S36	Porter un vêtement de protection approprié
S4	Conserver à l'écart de tout local d'habitation	S37	Porter des gants appropriés
S5	Conserver sous ... (liquide approprié à spécifier par le fabricant)	S38	En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié
S6	Conserver sous ... (gaz inerte à spécifier par le fabricant)	S39	Porter un appareil de protection des yeux / du visage
S7	Conserver le récipient bien fermé	S40	Pour nettoyer le sol ou les objets souillés par ce produit, utiliser (à préciser par le fabricant)
S8	Conserver le récipient à l'abri de l'humidité	S41	En cas d'incendie et/ou d'explosion, ne pas respirer les fumées
S9	Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé	S42	Pendant les fumigations / pulvérisations, porter un appareil respiratoire approprié (termes appropriés à indiquer par le fabricant)
S12	Ne pas fermer hermétiquement le récipient	S43	En cas d'incendie, utiliser ... (moyens d'extinction à préciser par le fabricant. Si l'eau augmente les risques, ajouter "Ne jamais utiliser d'eau")
S13	Conserver à l'écart des aliments et boissons, y compris ceux pour animaux	S45	En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)
S14	Conserver à l'écart des ... (matières incompatibles à indiquer par le fabricant)	S46	En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette
S15	Conserver à l'écart de la chaleur	S47	Conserver à une température ne dépassant pas ... °C (à préciser par le fabricant)
S16	Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer	S48	Maintenir humide avec ... (moyen approprié à préciser par le fabricant)
S17	Tenir à l'écart des matières combustibles	S49	Conserver uniquement dans le récipient d'origine
S18	Manipuler et ouvrir le récipient avec prudence	S50	Ne pas mélanger avec ... (à spécifier par le fabricant)
S20	Ne pas manger et ne pas boire pendant l'utilisation	S51	Utiliser seulement dans des zones bien ventilées

S21	Ne pas fumer pendant l'utilisation	S52	Ne pas utiliser sur de grandes surfaces dans les locaux habités
S22	Ne pas respirer les poussières	S53	Eviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation
S23	Ne pas respirer les gaz / vapeurs / fumées / aérosols (termes appropriés à indiquer par le fabricant)	S56	Eliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte de déchets dangereux ou spéciaux
S24	Eviter le contact avec la peau	S57	Utiliser un récipient approprié pour éviter toute contamination du milieu ambiant
S25	Eviter le contact avec les yeux	S59	Consulter le fabricant / fournisseur pour des informations relatives à la récupération / au recyclage
S26	En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste	S60	Eliminer le produit et le récipient comme un déchet dangereux
S27	Enlever immédiatement out vêtement souillé ou éclaboussé	S61	Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales / la fiche de données de sécurité
S28	Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment (produits appropriés à indiquer par le fabricant)	S62	En cas d'ingestion, ne pas faire vomir : consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette
S29	Ne pas jeter les résidus à l'égout	S63	En cas d'accident par inhalation, transporter la victime hors de la zone contaminée et la garder au repos
S30	Ne jamais verser de l'eau dans ce produit	S64	En cas d'ingestion, rincer la bouche avec de l'eau (seulement si la personne est consciente).

Résumé

L'objectif de cette étude est de synthétiser de nouvelles architectures de polycétones aliphatiques à base de cétones, possédant une température de fusion plus basse que le polydiméthylcétène, tout en conservant une température de dégradation élevée, afin d'élargir sa fenêtre de mise en œuvre.

La synthèse du diméthylcétène et / ou de l'éthylcétène a été réalisée par pyrolyse de l'anhydride isobutyrique et/ou butyrique à 625°C sous 40 mbar.

Un copolymère statistique a été d'abord synthétisé par copolymérisation entre le diméthylcétène et l'éthylcétène, par voie cationique à -78°C ; ensuite en utilisant un amorceur de Friedel-Craft, un polydiméthylcétène possédant une architecture étoilée a été obtenu. Ces deux polymères ont permis d'atteindre l'objectif initialement fixé : ils présentent un endotherme de fusion à environ 180°C, une bonne stabilité thermique similaire à celle du polydiméthylcétène ($T_{\text{dégradation}} = 300^{\circ}\text{C}$), et en particulier, de très bonnes propriétés barrières à l'oxygène en milieu humide (jusqu'à 95% HR).

Mots clés : cétones, diméthylcétène, éthylcétène, polymérisation cationique, polycétone, propriétés thermiques, perméabilité

Abstract

The objective of this study is to synthesize new architectures of ketene-based aliphatic polyketones, having a lower melting temperature than polydimethylketene, while maintaining a high degradation temperature, in order to widen the processing window.

The synthesis of dimethylketene and / or ethylketene was succeeded by the pyrolysis of isobutyric and / or butyric anhydride at 625°C under 40 mbar.

A random copolymer was first synthesized by the cationic copolymerization between dimethylketene and ethylketene, at -78 ° C; then using a Friedel-Craft initiator, a star-shaped polydimethylketene was obtained. These two polymers have reached the initial goal of this study: they possess a melting endotherm at about 180°C, a good thermal stability similar to polydimethylketene ($T_{\text{degradation}} = 300^{\circ}\text{C}$), and in particular, excellent oxygen barrier properties in wet atmosphere (up to 95% RH).

Keywords: ketenes, dimethylketene, ethylketene, cationic polymerization, polyketone, thermal properties, permeability

Equipe de Matériaux Macromoléculaires
UMR 6270 CNRS Polymères, Biopolymères, Surfaces (PBS)
INSA de Rouen
BP 08 – Avenue de l'Université
76800 Saint-Etienne-du-Rouvray