



N° d'ordre : 4159

# THÈSE

*présentée à*

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

*par* **DOUTAZ Stéphane**

*pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : POLYMERES

\*\*\*\*\*

Polymérisation anionique de l'épichlorhydrine par activation du monomère.

Synthèse de (co)polymères fonctionnels et applications.

\*\*\*\*\*

Thèse dirigée par DEFFIEUX Alain

Soutenue le : 08/12/2010

Devant la commission d'examen formée de :

M <sup>me</sup> GUILLAUME S.	Chargée de recherche, Sciences Chimiques de Rennes-CNRS	Rapporteur
M. LUTZ P.	Directeur de recherche, ICS-CNRS	Rapporteur
M <sup>me</sup> AMIET M. S.	Ingénieur, DGA	Examineur
M. MASSON C.	Ingénieur, chargé de mission veille technologique, ONERA	Examineur
M. CRAMAIL H.	Professeur, LCPO-CNRS	Examineur
M. DEFFIEUX A.	Directeur de recherche, LCPO-CNRS	Examineur
M. PERUT C.	Conseiller scientifique matériaux, SNPE	Invité



# REMERCIEMENTS

Au terme de ces trois années de recherche effectuées au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, je souhaiterais tout d'abord remercier le professeur Henri CRAMAIL, directeur du LCPO, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir présidé le jury de ma thèse.

Je tiens également à remercier vivement les membres du jury pour avoir accepté de juger ces travaux de doctorat : Sophie GUILLAUME, chargé de recherche CNRS au laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes ; Pierre LUTZ, directeur de recherche CNRS à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg ; Marie-Sylvie AMIET, ingénieure à la Direction Générale de l'Armement ; Christian MASSON, ingénieur à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques ; et Christian PERUT, conseiller scientifique à la SNPE.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Alain DEFFIEUX, directeur de recherche CNRS au LCPO, pour sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces trois années.

Un grand merci à Stéphane CARLOTTI, pour m'avoir initié à la polymérisation anionique des époxydes ; à Nicolas GUIDOLIN, pour assurer le bon fonctionnement de la plateforme SEC ; à Christelle ABSALON et à Christiane VITRY du CESAMO, pour avoir réalisé les analyses MALDI-TOF de mes échantillons ; à Emmanuel IBARBOURE, pour ses conseils en DSC ; et à Michel SCHAPPACHER, pour son aide sur la synthèse des dérivés aluminiques.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres, permanents et non-permanents, du LCPO pour leur accueil chaleureux.

Enfin, un grand merci à mes parents et à mes proches pour m'avoir toujours soutenu.

Merci à tous.



# SOMMAIRE

Abréviations.....	7
Introduction générale.....	9
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	11
Chapitre 2 : Polymérisation de l'épichlorhydrine. ....	83
Chapitre 3 : Optimisation du système de polymérisation .....	103
Chapitre 4 : Synthèse de copolymères à base d'épichlorhydrine.....	177
Conclusion générale.....	225
Références.....	227
Partie expérimentale .....	237



# Abréviations

AGE : éther allyl glycidique (PAGE : poly(éther allyl glycidique))

AMMO : 3-azidométhyl-3-méthylloxétane

BAMO : 3,3-bis(azidométhyl)oxétane

BDT : 1,4-butanediyl triflate

DCH18C6 : dicyclohexano-18-crown-6

DCN : 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene

DGEBA : éther de bisphénol A diglycidique

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

DMC : catalyseur à base de cyanure bimétallique

DMSO : diméthylsulfoxyde

DSC : analyse enthalpique différentielle

ECH : épichlorhydrine (PECH : polyépichlorhydrine)

EO : oxyde d'éthylène (PEO : poly(oxyde d'éthylène))

GLYN : nitrate glycidyle (PolyGLYN : poly(nitrate glycidyle))

GPE : éther phényl glycidique

MALDI-TOF : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight

NIMMO : 3-nitratométhyl-3-méthylloxétane

NMI : 1-méthylimidazole

NOct<sub>4</sub>X : halogénure de tétraoctylammonium

PAG : poly(azoture de glycidyle)

PBHT : polybutadiène dihydroxytéléchélique

PBHTN : polybutadiène dihydroxytéléchélique nitré

POx : oxyde de propylène (PPOx : poly(oxyde de propylène))

PS : polystyrène

## Abréviations

---

R.I. : indice de réfraction

RMN : résonance magnétique nucléaire

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

*sec*-BuLi : *sec*-butyl lithium

SO : oxyde de styrène

Tg : température de transition vitreuse

tBuGE : éther *tert*-butyl glycidique (PtBuGE : poly(éther *tert*-butyl glycidique))

tBuOK : *tert*-butanolate de potassium

TBenzAl : tribenzylaluminium

TEAl : triéthylaluminium

THF : tétrahydrofurane

TiBAI : triisobutylaluminium

TnéoPAI : trinéopentylaluminium

TPPAIX : halogénure de (5,10,15,20-tétraphénylporphyrinato)aluminium

# Introduction générale

L'élaboration de matériaux issus de ressources renouvelables, comme ce peut être le cas pour de nombreux polymères, est un enjeu majeur de la chimie contemporaine. C'est pourquoi l'étude de la polymérisation des époxydes issus du glycérol, notamment l'épichlorhydrine, s'avère particulièrement intéressante, d'autant que les systèmes de polymérisation actuels de ces monomères sont limités. Parmi les polyéthers, la polyépichlorhydrine présente l'intérêt de porter des fonctions latérales réactives qui ouvrent des champs d'applications spécifiques.

Si la première oligomérisation d'un oxirane, plus précisément de l'oxyde d'éthylène, a été réalisée par Wurtz en 1863, il faudra attendre 1957 pour que la polymérisation de l'épichlorhydrine soit finalement observée par E.J. Vandenberg. Le système de catalyse organométallique utilisé permet d'obtenir des polyéthers de très fortes masses molaires, mais sans contrôle, avec un taux de conversion incomplet et un temps de polymérisation relativement long. Ces limitations n'ont pas empêché la commercialisation de la polyépichlorhydrine dès 1965 par B.F. Goodrich. En effet, la présence d'oxygène dans la chaîne principale apporte une certaine flexibilité permettant d'envisager son utilisation en tant qu'élastomère. De plus, contrairement aux élastomères couramment utilisés tel le polybutadiène, la polyépichlorhydrine ne contient pas d'insaturation ce qui lui confère une meilleure tenue au vieillissement. Ces propriétés associées à une bonne résistance à l'ozone, aux hydrocarbures, et à une excellente imperméabilité, ont permis d'utiliser ce polyéther dans des pièces moteur.

Les polyéthers peuvent également servir de précurseurs pour l'obtention de réseaux de polyuréthane. Comme nous le détaillerons plus tard, une des applications cibles de ces travaux de thèse concerne l'obtention de polyépichlorhydrine (PECH) téléchélique, notamment comme structure de base pour la synthèse du poly(azoture de glycidyle) (PAG) dihydroxytéléchélique. Ce dernier est utilisé comme liant énergétique dans les propergols, combustibles solides pour les missiles ou les fusées. La synthèse de polyépichlorhydrine dihydroxytéléchélique est actuellement réalisée par voie cationique. Cette synthèse est limitée par l'occurrence de réactions secondaires, conduisant uniquement à l'obtention de polymères de faibles masses molaires.

Les systèmes de polymérisation anionique par activation du monomère associant un halogénure de tétraalkylammonium et un trialkylaluminium, récemment développés au LCPO, permettent de polymériser des oxiranes (oxyde d'éthylène, oxyde de propylène) de manière contrôlée jusqu'à des masses molaires relativement élevées (100 000 g/mol).

L'objectif de nos travaux est l'application et l'optimisation de ces systèmes pour la synthèse de polyépichlorhydrine et de ces copolymères couvrant un large domaine de masses molaires, ainsi que l'obtention de polymères  $\alpha,\omega$  fonctionnels.

Dans une première partie, nous allons examiner les mécanismes mis en jeu dans les systèmes utilisés en polymérisation des oxiranes. Puis, nous focaliserons notre étude sur l'épichlorhydrine, en détaillant les diverses voies de polymérisation. Enfin nous nous intéresserons aux principales applications de la polyépichlorhydrine, notamment dans le domaine des polymères énergétiques.

Dans une seconde partie, nous examinerons la polymérisation de l'épichlorhydrine via un mécanisme anionique par activation du monomère.

Puis, nous discuterons de l'optimisation du système de polymérisation, principalement dans l'objectif de la synthèse de polyépichlorhydrines  $\alpha,\omega$  difonctionnelles.

Nous terminerons notre étude par la synthèse de copolymères statistiques et à blocs, associant l'épichlorhydrine à d'autres époxydes fonctionnels.

# **Chapitre 1**

## **Etude bibliographique**

## SOMMAIRE

I.	Introduction.....	13
II.	Principaux mécanismes de polymérisation des époxydes.....	14
II.1	Polymérisation cationique des époxydes .....	14
II.2	Polymérisation anionique des époxydes .....	20
II.3	Polymérisation par coordination .....	34
II.4	Polymérisation anionique avec activation du monomère .....	53
III.	De l'épichlorhydrine au poly(azoture de glycidyle) .....	59
III.1	Synthèse de l'épichlorhydrine : intérêt de son utilisation .....	59
III.2	Les voies de synthèse de la polyépichlorhydrine : Caractéristiques et limitations .....	61
III.3	Principales applications du polyépichlorhydrine .....	70
III.	Conclusion .....	81

## **I. Introduction**

La polymérisation des oxiranes peut être réalisée par voie cationique, anionique, par coordination, ou encore par activation du monomère.

Dans un premier temps, nous allons détailler les mécanismes mis en jeu dans ces différentes approches et discuterons succinctement les principales limitations propres à chacune d'elles.

Nous nous intéresserons ensuite plus spécifiquement à la synthèse de la polyépichlorhydrine (PECH). Tout d'abord, nous montrerons en quoi le monomère, l'épichlorhydrine, est une molécule d'avenir pour laquelle il est important de développer de nouvelles applications. Nous nous intéresserons ensuite aux différents systèmes capables de polymériser l'épichlorhydrine en nous concentrant principalement sur leurs caractéristiques réactionnelles (temps de polymérisation, taux de conversion) et sur les propriétés des polyéthers obtenus (masses molaires, dispersité des masses molaires).

Pour finir, nous examinerons les principales applications de la polyépichlorhydrine en détaillant spécifiquement l'utilisation qui nous intéresse dans ces travaux de thèse, à savoir le caractère énergétique des dérivés des polyépichlorhydrines.

## II. Principaux mécanismes de polymérisation des époxydes

Ceux-ci sont rassemblés en quatre grandes familles : polymérisation cationique, anionique, par coordination et via l'activation du monomère.

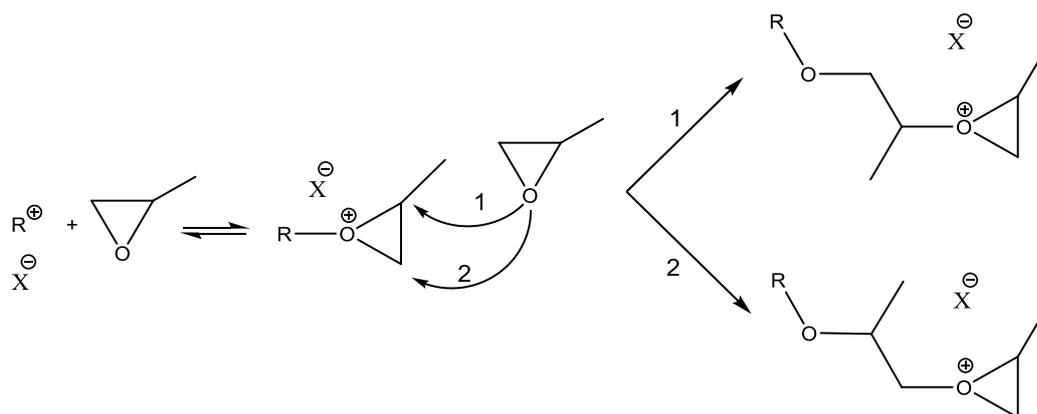
### II.1 Polymérisation cationique des époxydes

La polymérisation cationique se caractérise par la mise en jeu d'espèces actives électrophiles (amorceur ou fin de chaîne).

Les principaux composés capables d'effectuer l'étape d'amorçage sont des composés électrophiles. On peut citer les composés organométalliques tel  $\text{SnCl}_4$ <sup>1</sup> ou encore  $\text{BF}_3$ <sup>2</sup>, les acides protoniques, les halogénures inorganiques et les sels organiques.<sup>3</sup> La polymérisation des époxydes par voie cationique peut avoir lieu selon deux mécanismes distincts mais qui peuvent intervenir en même temps durant la propagation. Il s'agit des mécanismes de fin de chaîne activée et du mécanisme par activation du monomère que nous allons maintenant détailler.

#### II.1.1 Mécanisme de fin de chaîne activée

Au cours de ce mécanisme, le cation propageant est porté par la chaîne en croissance. L'étape d'amorçage correspond à l'attaque du monomère par un groupement électrophile, tel un proton, issu de l'amorceur, générant la formation d'un ion oxonium comme représenté dans le Schéma 1 pour la polymérisation de l'oxyde de propylène.<sup>4, 5</sup> L'espèce propageante est l'ion oxonium. Le mécanisme réactionnel, de type  $\text{SN}_2$ , conduit à l'inversion de configuration à chaque insertion de monomère.



*Schéma 1 : Mécanisme de polymérisation cationique par fin de chaîne activée de l'oxyde de propylène.*

Il est également intéressant de noter que l'addition est en général non régiosélective. L'insertion du monomère peut se faire indifféremment sur la liaison  $CH_2-O$  (Voie 2 du Schéma 1) ou sur la liaison  $CH(CH_3)-O$  (Voie 1 du Schéma 1), ce qui conduit à des enchaînements tête-à-tête (TT) et queue-à-queue (QQ) en plus des enchaînements réguliers tête-à-queue (TQ).

Cette addition est également non stéréorégulière, ce qui aboutit à la formation de polymères atactiques.

Une des principales limites de cette voie de polymérisation est l'occurrence très fréquente de réactions secondaires, aussi bien de transfert que de terminaison. En effet, si l'ion oxonium a une réactivité telle qu'il peut réagir avec les fonctions époxydes, qui présentent un faible caractère nucléophile, il peut également réagir avec les oxygènes des chaînes polyéthers. Ceci s'explique par le fait que le caractère basique d'un éther linéaire est plus élevé que celui d'un époxyde.<sup>6</sup> Il en résulte des réactions de rétroscission qui conduisent à la formation d'un macrocycle<sup>7</sup> (Schéma 2) et des réactions intermoléculaires qui aboutissent à la redistribution des masses molaires (Schéma 3).

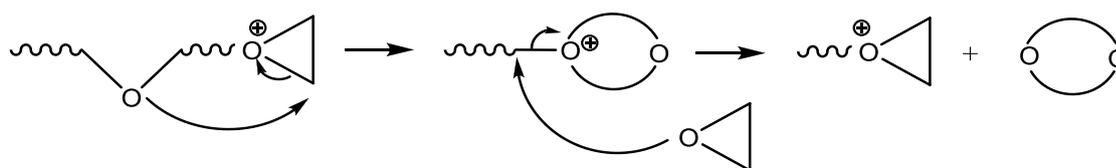


Schéma 2 : Réactions de transfert intramoléculaire lors d'une polymérisation cationique par fin de chaîne activée (rétroscission).

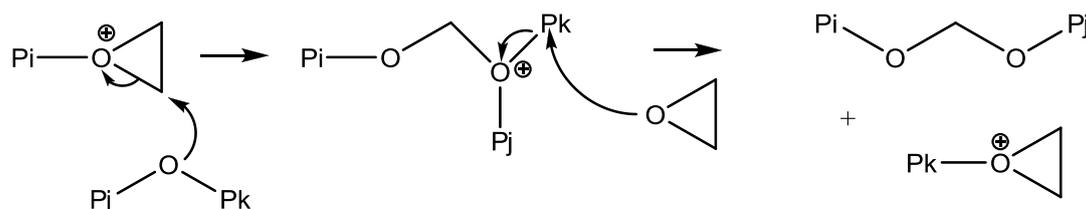


Schéma 3 : Réactions de transfert intermoléculaire lors d'une polymérisation cationique par fin de chaîne activée.

La polymérisation cationique des oxiranes conduit principalement à la formation d'oligomères et d'oligocycles avec des structures mal définies.

C'est le cas de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène (EO) par le trifluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ) où des réactions de cyclisation et de réarrangement, limitant les masses molaires des polyéthers aux alentours de 700 g/mol, sont observées.<sup>2</sup>

Dans le cadre de notre travail, il est également intéressant d'examiner la réactivité des éthers glycidiques en polymérisation cationique. Les différences de réactivité s'expliquent principalement par les effets inductifs des groupements alkyle. L'ordre de réactivité des éthers glycidiques est présenté dans la Figure 1.

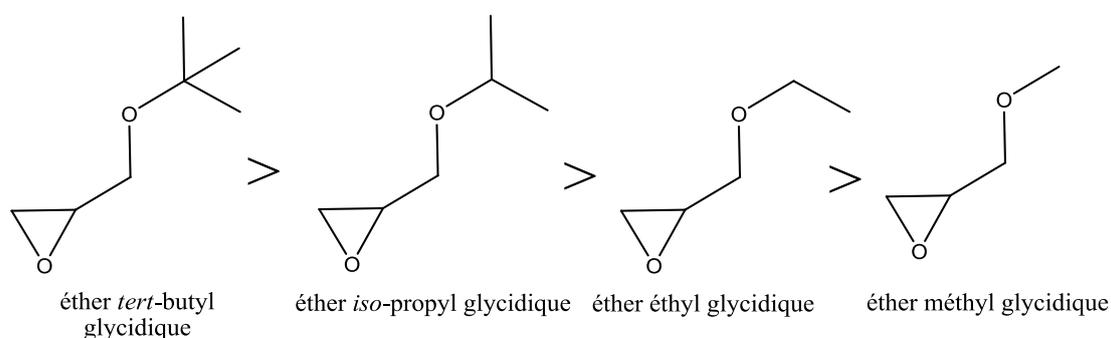


Figure 1 : Ordre de réactivité des éthers glycidiques en polymérisation cationique.

C'est l'éther glycidique portant le groupement alkyle le moins encombrant qui présente la réactivité la plus faible.<sup>8</sup>

### II.1.2 Mécanisme par activation du monomère

Comme nous venons de le voir, la polymérisation cationique conduit à de nombreuses réactions de transfert intra et intermoléculaire limitant grandement l'utilisation de cette voie.

Il existe cependant un deuxième mécanisme qui fait appel à l'activation du monomère. Celui-ci fait intervenir un acide de Brønsted en présence d'un alcool ou d'un polyol et conduit à une diminution significative de la proportion de macrocycles. Le mécanisme est représenté Schéma 4 dans le cas de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène.

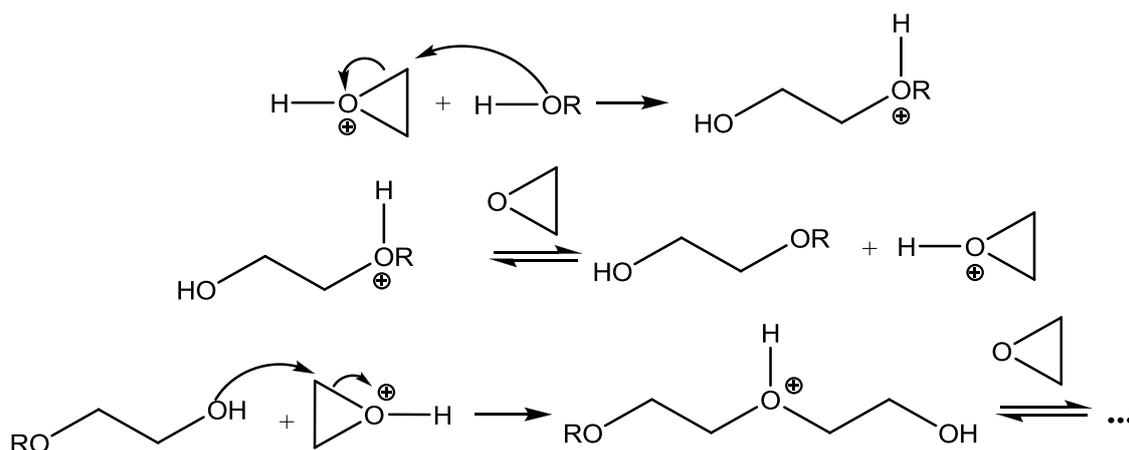
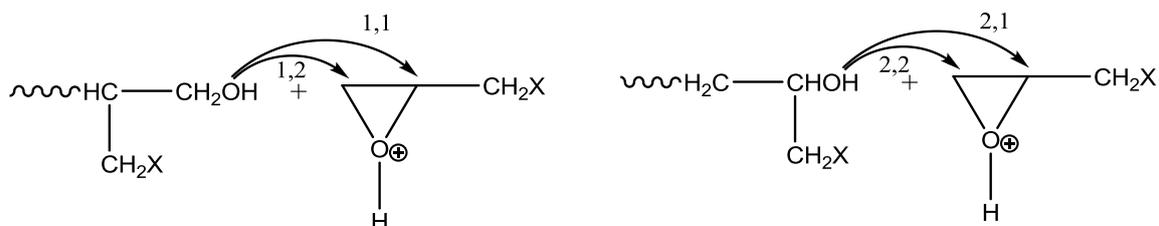


Schéma 4 : Mécanisme de polymérisation cationique avec activation du monomère de l'oxyde d'éthylène.<sup>9</sup>

Le proton généré dans le milieu réactionnel complexe l'oxygène de la fonction époxyde afin de former un ion oxonium ce qui active le cycle époxyde. L'alcool vient alors attaquer le monomère activé. L'amorçage résulte de l'addition du monomère activé sur la fonction hydroxyle de l'alcool. La propagation se poursuit par addition successive du monomère protoné sur le groupe hydroxyle de la chaîne en croissance. La fonction réactive, c'est-à-dire l'ion oxonium, n'est plus portée comme précédemment par la fin de chaîne en croissance, mais par le monomère activé.<sup>9</sup>

Le mécanisme du Schéma 4 est valable pour l'oxyde d'éthylène, mais se complique dans le cas des monomères substitués, comme l'oxyde de propylène ou encore l'épichlorhydrine. En effet, la présence de substituants sur la fonction époxyde du monomère conduit à quatre possibilités lors de l'addition. Le groupement hydroxyle de la chaîne en croissance peut provenir d'un alcool primaire (1,x) ou secondaire (2,x) et le carbone attaqué du monomère peut être le méthine (y,1) ou le méthylène (y,2) (Schéma 5).<sup>10</sup>

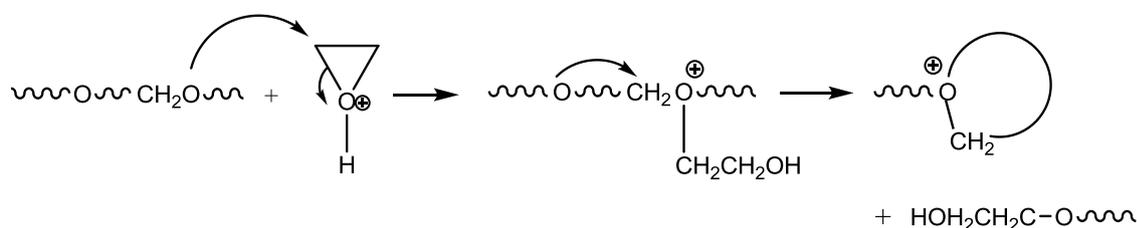


*Schéma 5 : Les quatre possibilités d'addition d'un oxirane monosubstitué dans la polymérisation cationique avec activation du monomère.*

Certaines additions peuvent être privilégiées au détriment des autres en fonction du groupement substituant sur la fonction époxyde.

Par exemple, pour l'oxyde de propylène, les quatre additions sont équiprobables malgré une certaine préférence pour les additions générant le moins de gêne stérique, c'est-à-dire les additions 1,1 et 1,2.<sup>11</sup>

L'avantage de ce type de mécanisme, est qu'il n'y a pas d'espèce chargée dans les chaînes en croissance, ce qui réduit fortement les cyclisations. Il existe néanmoins une réaction secondaire indésirable (Schéma 6) provenant de l'attaque du monomère activé par un des oxygènes d'une chaîne en croissance.<sup>12</sup>



*Schéma 6 : Réaction secondaire lors de la polymérisation cationique avec activation du monomère.*

Dans le cas des époxydes substitués, cette réaction secondaire est peu observée. Ceci s'explique par une plus grande basicité du groupement hydroxyle terminal et par l'encombrement stérique qui gêne la réaction avec une chaîne polymère.<sup>11</sup>

Une difficulté majeure de ces systèmes cationiques est que les deux mécanismes de polymérisation par fin de chaîne activée et par activation du monomère souvent coexistent et sont en compétition. Il est cependant possible de varier les conditions de polymérisation afin de favoriser le mécanisme souhaité. En effet, on peut privilégier le mécanisme par activation du monomère en respectant la condition  $[HOR]_t \gg [Monomère]_t$ . Afin de satisfaire cette condition, on peut : soit augmenter la quantité d'alcool dans le milieu réactionnel, mais dans ce cas là les masses molaires obtenues seront faibles, soit ajouter lentement le monomère au cours de la polymérisation.<sup>9</sup>

Les temps de polymérisation sont souvent longs et les masses molaires des polyéthers obtenus dépassent très rarement 5 000 g/mol.

### II.1.3 Conclusion

Dans ce type de mécanismes, l'oxanion formé présente une trop grande réactivité rendant le contrôle de la polymérisation difficile. En effet, ces polymérisations sont entachées par de nombreuses réactions secondaires limitant la synthèse des polyéthers à des faibles masses molaires. Même l'utilisation de systèmes privilégiant le mécanisme par activation du monomère, dans le but d'améliorer le contrôle de la polymérisation, ne permet pas de s'affranchir totalement des réactions secondaires.

La polymérisation par voie cationique reste mal contrôlée et est limitée à la synthèse d'oligomères.

## II.2 Polymérisation anionique des époxydes

La voie anionique est une méthode nettement plus développée pour polymériser les époxydes. Cette approche permet de mieux contrôler la polymérisation des oxiranes même si elle peut être perturbée par des réactions de transfert au monomère. Les oxiranes sont extrêmement réactifs vis-à-vis des espèces nucléophiles et, contrairement aux autres éthers cycliques de plus grande taille tel l'oxétane ou le tétrahydrofurane (THF) exclusivement polymérisables par voie cationique, les époxydes présentent l'intérêt d'être également polymérisables par voie anionique.

### II.2.1 Amorçage par les alcoolates

#### II.2.1.1 Alcoolate de métaux alcalins

Les alkyl- ou aryl-, mono- ou plurialcoolate de métaux alcalins sont capables d'amorcer la polymérisation anionique des oxiranes. La basicité de l'alcoolate utilisé a un rôle dans la vitesse d'amorçage de la polymérisation. Plus l'alcoolate est basique et plus la vitesse d'amorçage est élevée. Ces alcoolates sont le plus souvent associés à des métaux alcalins comme le sodium, le potassium ou le césium. Le lithium n'est pratiquement pas utilisé car les alcoolates de lithium sont très faiblement actifs à cause de leur forte agrégation et du caractère covalent de la liaison O-Li. Les réactions sont principalement réalisées dans des solvants aprotiques polaires ou coordinants comme le DMSO ou le THF dans lesquels les alcoolates sont moins fortement agrégés. Il est possible de réaliser également des polymérisations anioniques en masse.

La réaction d'amorçage lors de la polymérisation d'époxydes monosubstitués, tel l'oxyde de propylène, consiste en une attaque nucléophile de l'alcoolate sur le méthylène du cycle du monomère. Cette réaction entraîne la rupture de la liaison CH<sub>2</sub>-O et l'ouverture du cycle. Le mécanisme reste le même pour la propagation car l'alcoolate secondaire généré est également capable d'attaquer un nouveau monomère.

L'analyse par RMN <sup>13</sup>C, grâce aux signaux du carbone méthine, permet de déterminer non seulement la régularité des enchaînements, mais aussi la stéréochimie à partir des taux de triades isotactiques, hétérotactiques et syndiotactiques. Ce mécanisme est régiospécifique mais n'est pas stéréospécifique et les polymères obtenus sont atactiques.<sup>13</sup>

Le caractère régiospécifique conduit exclusivement à des enchaînements tête-à-queue. L'attaque nucléophile est de type  $S_N2$ , elle s'accompagne d'une inversion de configuration du carbone asymétrique. Le Schéma 7 représente la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène.

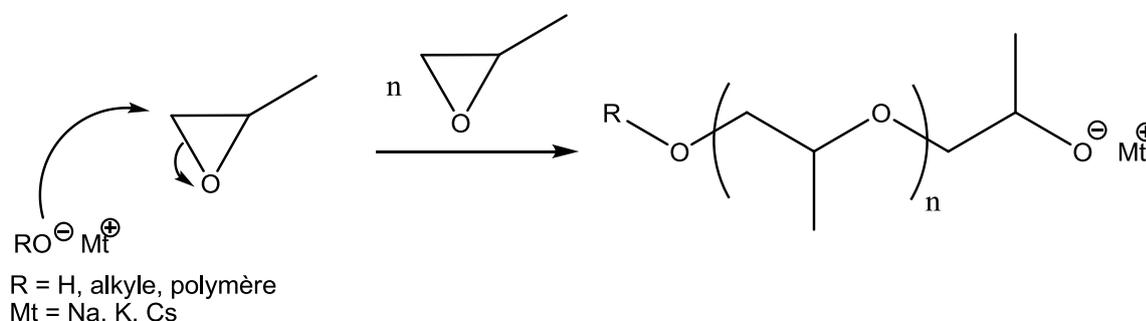


Schéma 7 : Mécanisme d'amorçage et de propagation de la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène.

Cette voie de polymérisation permet de polymériser de manière vivante l'oxyde d'éthylène en utilisant par exemple du *tert*-butanolate de potassium (tBuOK) comme amorceur dans le DMSO car il n'y a pas de réaction de transfert irréversible.<sup>14</sup>

En revanche dans le cas de la polymérisation d'époxydes substitués, comme l'oxyde de propylène<sup>14, 15</sup> ou les éthers glycidiques<sup>16, 17</sup>, ces polymérisations sont limitées par une importante réaction de transfert au monomère. Cette réaction de transfert consiste en l'abstraction d'un proton du substituant du monomère par l'oxanion, qui possède une très grande basicité. Ceci a pour conséquence de terminer la chaîne en croissance tandis qu'une nouvelle chaîne de polymère est amorcée. Le Schéma 8 illustre cette réaction de transfert dans le cas de l'oxyde de propylène.

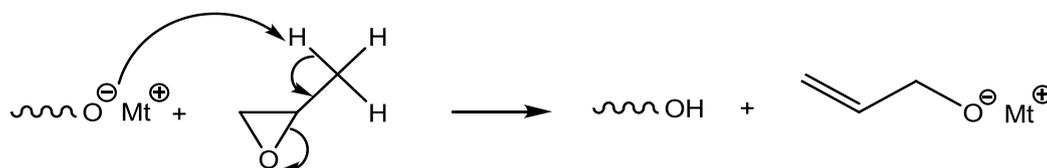
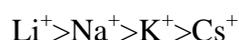


Schéma 8 : Transfert au monomère au cours de la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène.

Cette réaction de transfert au monomère dépend de plusieurs facteurs tels que la température, la concentration en catalyseur et le contre-ion mis en jeu.<sup>18</sup> Il a été montré que le transfert au monomère diminue selon le type de métal alcalin utilisé selon l'ordre suivant<sup>18</sup> :



Un autre type de réaction de transfert a été mis en évidence dans le cas de la polymérisation anionique de l'éther phényl glycidique où une partie des chaînes formées possède en tête de chaîne une espèce carbonylée. Cela s'explique par une réaction de transfert sur l'hydrogène du cycle<sup>16</sup> comme illustré sur le Schéma 9. Cette réaction pourrait également avoir lieu lors de la polymérisation de l'oxyde de propylène et de l'oxyde de styrène.

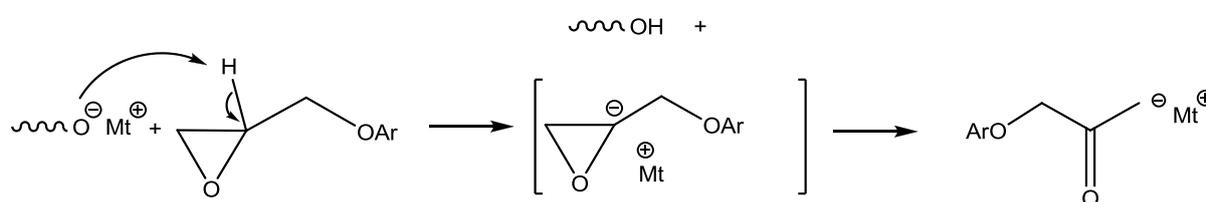
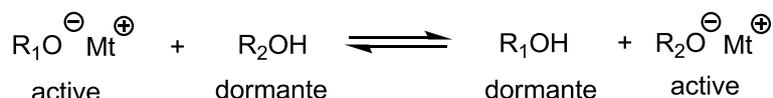


Schéma 9 : Réaction de transfert au monomère dans le cas des éthers glycidiques.<sup>16</sup>

D'autres processus de transfert peuvent également intervenir. Ainsi de l'alcool peut être introduit dans le milieu réactionnel afin d'améliorer la solubilité des alcoolates. Ceci s'effectue au détriment de l'obtention de polymères de plus fortes masses molaires.<sup>17</sup> En effet, l'alcool intervient comme agent de transfert et établit un équilibre entre espèces ioniques actives et espèces hydroxylées dormantes (Schéma 10).



R = alkyle ou polymère

Schéma 10 : Equilibre entre chaînes dormantes et chaînes actives.

Les vitesses des réactions de polymérisation anionique en présence de contre-ions alcalins sont généralement faibles. Il faut plusieurs jours pour obtenir des polyéthers de faibles masses molaires et le contrôle de la polymérisation reste limité à quelques époxydes.

On peut conclure que la polymérisation anionique faisant intervenir des alcoolates de métaux alcalins reste limitée dans le cas des oxiranes substitués à la synthèse de polyéthers de faibles masses molaires en raison des différentes réactions de transfert limitant la synthèse de polyéthers de fortes masses molaires. Seul l'oxyde d'éthylène peut être polymérisé de façon contrôlée.

### II.2.1.2 Ajout d'agents complexants

Le phénomène d'agrégation est une limitation majeure à l'utilisation de dérivés de métaux alcalins pour la polymérisation anionique des oxiranes. L'une des stratégies étudiée pour s'affranchir des problèmes d'agrégation est l'utilisation de complexants. Ils ont pour rôle de complexer le contre-ion alcalin et de le dissocier de l'oxanion propageant, ce qui influence la vitesse de polymérisation et les réactions de transfert, et permet d'accroître les masses molaires des polymères obtenus. Les deux types principaux de complexant (Figure 2), mis en jeu dans le milieu réactionnel de polymérisation, sont les cryptands et les éthers couronnes.

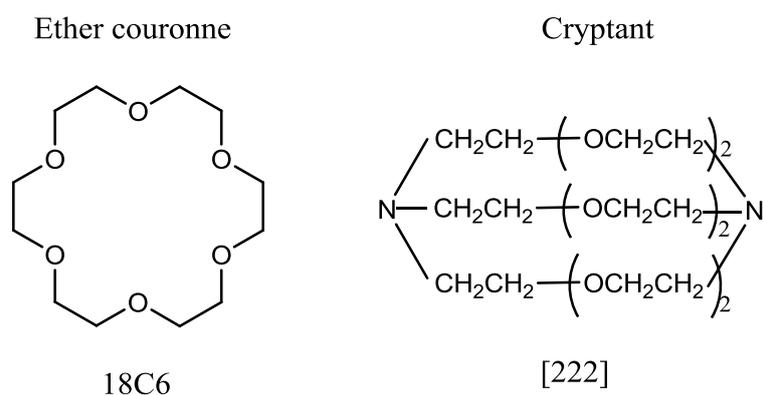


Figure 2 : Complexants de métaux alcalins.

Les éthers couronnes ont été utilisés pour la polymérisation de l'oxyde de propylène,<sup>19, 20, 21</sup> alors que les cryptands ont été utilisés principalement pour la polymérisation de l'oxyde d'éthylène.<sup>22, 23</sup>

Afin de comprendre les effets de l'agent complexant sur les cinétiques de polymérisation anionique de quelques époxydes, le Tableau 1 compare plusieurs résultats cinétiques caractéristiques.

Seuls les résultats obtenus avec le composé 18C6 sont reportés ici car c'est celui qui aujourd'hui conduit aux meilleurs résultats.

Tableau 1 : Influence de la présence d'éthers couronnes sur la cinétique de polymérisation de différents époxydes : POx,<sup>24</sup> EO,<sup>22</sup> SO,<sup>20</sup> GPE,<sup>16</sup> tBuGE.<sup>25</sup>

Monomère	Amorceur	[18C6]/[Am]	Solvant	T (°C)	t (h)	cv (%)	k <sub>p</sub> avec/k <sub>p</sub> sans
POx	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OK	1,5	Aucun	40	/	/	17
POx	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OK	1,5	Aucun	60	92	95	13
POx	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OK	1,5	Aucun	110	/	/	8
EO	PhCOOK	0,5	Aucun	40	40	25	∞
SO	PhCOOK	0,5	Aucun	60	40	90	∞
GPE	tBuOK	1	THF	25	7	81	14
tBuGE	tBuOK	1	THF	25	6	95	7
tBuGE	tBuOK	2	THF	25	6	95	13

L'ajout d'éther couronne permet d'augmenter la vitesse de polymérisation, voire même dans certains cas d'activer des systèmes inactifs comme par exemple le carboxylate de potassium pour amorcer la polymérisation de l'oxyde de styrène (SO).<sup>20</sup> Cette augmentation de la vitesse de polymérisation s'explique par une diminution des agrégats et une séparation des paires d'ions.

L'effet d'activation de l'éther couronne lors de la polymérisation dépend également du monomère. Par exemple, pour l'éther phényl glycidique (GPE), une vitesse maximale est atteinte après l'ajout d'un seul équivalent de 18C6 par rapport au tBuOK, alors que pour l'éther *tert*-butyl glycidique (tBuGE), il faut utiliser deux équivalents d'éther couronne pour obtenir une vitesse maximale.<sup>26</sup>

Pour l'oxyde de propylène, les constantes de propagation sont de 13 à 17 fois supérieures en présence d'éther couronne lorsque la température de polymérisation est inférieure à 60 °C. Le fait que l'éther couronne soit plus efficace à des températures plus basses s'explique par le fait que la complexation des cations par les 18C6 est exothermique.<sup>27</sup> Ainsi à 110 °C l'effet des éthers couronnes est deux fois plus faible qu'à 40 °C.

Pour l'oxyde d'éthylène, l'addition d'espèces complexantes n'augmente pas toujours la vitesse de polymérisation. Par exemple avec le système associant des ions potassium et le dibenzo-18C6 dans le THF, il n'y a pas d'augmentation de la vitesse de polymérisation.<sup>22</sup> Cela est dû à l'insertion de l'oxanion au sein de la cavité des complexants. De plus, il a été

montré que l'oxyde d'éthylène pouvait avoir un effet complexant dans certaines conditions, tout comme les éthers couronnes ou les cryptants.<sup>28</sup>

Après avoir examiné l'effet des éthers couronnes sur la cinétique de polymérisation, il convient de s'intéresser à leurs effets sur les masses molaires des polymères obtenus. Le Tableau 2 regroupe les différents résultats de polymérisation pour divers époxydes.

Tableau 2 : Influence de la présence d'éthers couronnes sur les masses molaires de différents polyéthers obtenus dans le THF.<sup>16, 20, 24, 25</sup>

Monomère/Amorceur/Alcool/Complexant (rapport)	T (°C)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> sans 18C6 (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> avec 18C6 (g/mol)
PO <sub>x</sub> /CH <sub>3</sub> OCCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )OK/CH <sub>3</sub> OCCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )OH/18C6 280/1/2,9/1,5	80	4 200	3 200	3 500
PO <sub>x</sub> /CH <sub>3</sub> OCCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )OK/CH <sub>3</sub> OCCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )OH/18C6 1 680/1/2,9/1,5	80	25 000	4 200	9 300
GPE/tBuOK/tBuOH/18C6 51/1/0,85/1	T.A.	4 100	5 200	4 200
tBuGE/tBuOK/18C6 25/1/1	T.A.	3 300	4 700	3 600

Dans le cas de la polymérisation de l'oxyde de propylène, on constate une augmentation de la masse molaire. Cela montre un meilleur contrôle de la polymérisation car la dissociation des paires d'ions permet un amorçage plus efficace ainsi qu'une large diminution des réactions de transfert en accord avec le fait que ces réactions secondaires ont lieu principalement avec les espèces agrégées.

En revanche, pour la polymérisation des éthers glycidiques,<sup>16</sup> on observe une diminution des masses molaires avec l'ajout d'éther couronne. Or, comme le rapport  $k_{\text{transfert}}/k_{\text{propagation}}$  reste inchangé avec l'addition d'éther couronne, il semble peu probable que cette diminution des masses molaires soit imputable à un accroissement des réactions de transfert. L'explication privilégiée est que le cation complexé interagit avec la fin de chaîne, les oxygènes, ou les cycles aromatiques des substituants.

L'addition d'un agent complexant permet d'augmenter la vitesse de polymérisation mais les masses molaires des polyéthers restent cependant très limitées.

II.2.1.3 Alcooates associés à des contre-ions volumineux

La polymérisation anionique des oxiranes amorcée par des systèmes associant des sels de phosphonium ou de phosphazène (Figure 3) à des alcools ou à des alcooates de lithium a été plus récemment décrite.

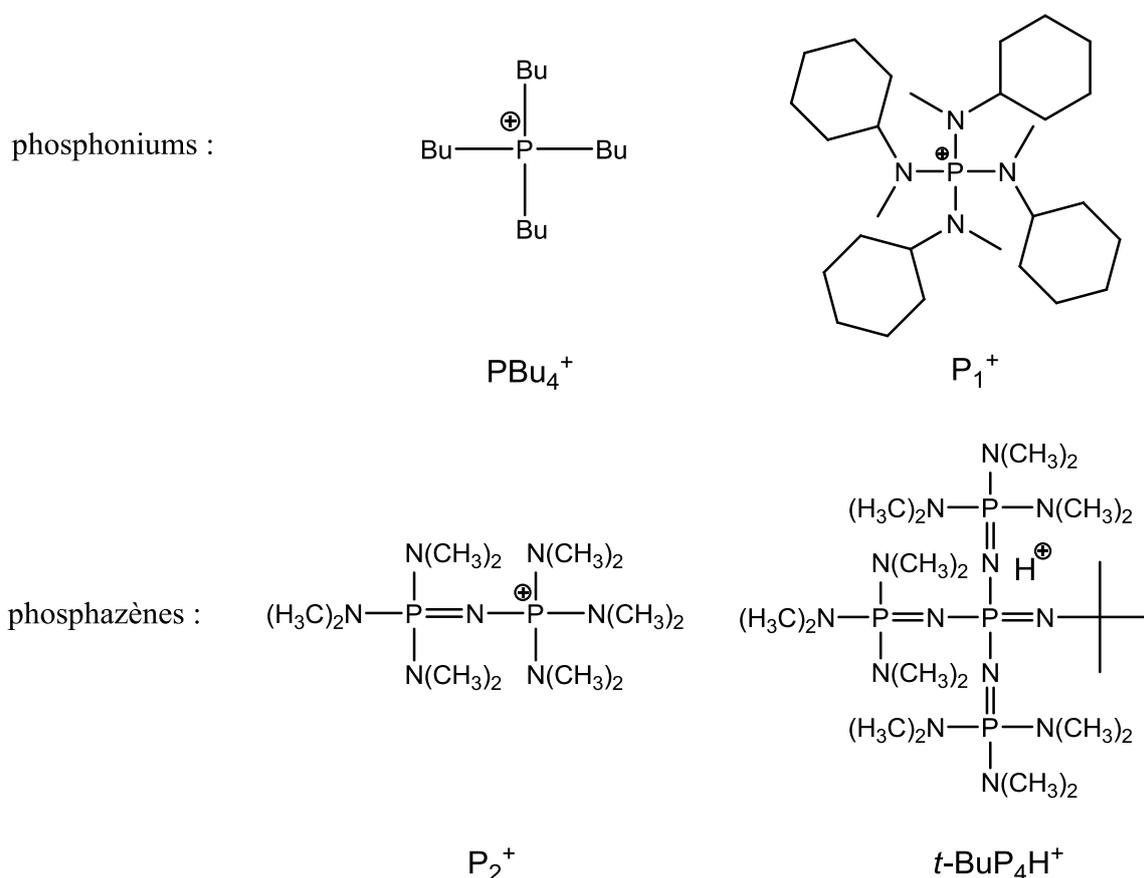


Figure 3 : Contre-ions phosphoniums et phosphazènes utilisés pour la polymérisation anionique des oxiranes.

L'utilisation de ces sels a été développée après avoir constaté que l'utilisation de contre-ions métalliques volumineux, tel le césium, permettait de réduire fortement les phénomènes d'agrégation. En effet, de par leur encombrement, ces espèces possèdent une très faible tendance à former des agrégats et des paires d'ions associés, ce qui facilite la formation d'espèces actives, comme cela est observé dans le cas des éthers couronnes.

Ainsi, dans le cas de l'oxyde d'éthylène, l'ajout de ces bases permet même l'utilisation d'amorceurs lithiés dont la forte propension à s'agréger ne permet pas de polymérisation dans les conditions classiques de la polymérisation anionique.<sup>29</sup>

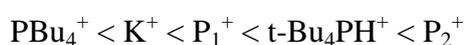
Le Tableau 3 compare les données cinétiques et les taux de doubles liaisons, issus de la réaction de transfert au monomère des polyéthers obtenus lors de la polymérisation de l'oxyde de propylène en présence de différents contre-ions.

*Tableau 3 : Polymérisation en masse à 100 °C de l'oxyde de propylène amorcée par le dipropylène glycol déprotoné à 5% en présence de différents contre-ions non métalliques.<sup>30</sup>*

Contre-ion	V <sub>p</sub> (h <sup>-1</sup> )	C=C <sup>a</sup> (mmol/kg)
PBu <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,3	27
K <sup>+</sup>	0,6	13
P <sub>1</sub> <sup>+</sup>	1,8	38
t-BuP <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	40,2	60
P <sub>2</sub> <sup>+</sup>	42,8	55

<sup>a</sup> : *taux d'insaturation résultant d'un transfert au monomère*

La vitesse de polymérisation de l'oxyde de propylène dépend du contre-ion et évolue de la manière suivante<sup>30</sup> :



On peut constater que pour deux contre-ions possédant un encombrement stérique identique comme P<sub>1</sub><sup>+</sup> et PBu<sub>4</sub><sup>+</sup>, l'utilisation de P<sub>1</sub><sup>+</sup> permet de polymériser six fois plus rapidement que lors de l'utilisation de PBu<sub>4</sub><sup>+</sup> dont la charge n'est pas délocalisée.

On observe le même comportement pour les phosphazènes dont la délocalisation est plus importante encore que celle de P<sub>1</sub><sup>+</sup>. Ils permettent d'accéder à une meilleure séparation de charge et donc à une polymérisation plus rapide.

C'est donc la délocalisation de la charge qui explique la différence de comportement entre les contre-ions.

Il existe tout de même une limitation à ces effets. Il a été montré avec les phosphoniums, que la taille des groupements, à la condition qu'ils permettent une délocalisation de la charge au-delà de cinq atomes, n'avait plus d'influence sur la vitesse de polymérisation.<sup>31</sup>

Malheureusement, l'augmentation de la vitesse de polymérisation se traduit souvent par une augmentation des réactions de transfert au monomère comme nous l'indique l'augmentation du nombre de doubles liaisons.

En conclusion, ces systèmes ne permettent pas d'accéder à des polyéthers de très fortes masses molaires et généralement seuls des oligomères sont obtenus.<sup>30, 32</sup>

## II.2.2 Amorçage par les hydrures métalliques

Une des voies de polymérisation des oxiranes qui découle des systèmes précédents est l'utilisation d'hydrures de potassium combiné avec un éther couronne. Les complexants utilisés sont le 18C6 et le dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) (Figure 4) puisqu'ils présentent la meilleure accélération de la vitesse de polymérisation. Avec ces systèmes, il est possible d'améliorer la vitesse de polymérisation jusqu'à 100 fois par rapport à la polymérisation à partir d'hydrures sans éther couronne.<sup>33</sup>

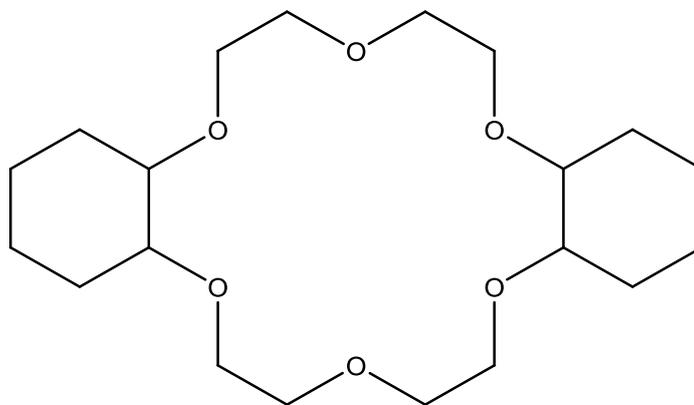


Figure 4 : DCH18C6.

Le Tableau 4 regroupe les résultats de polymérisation de différents oxiranes par KH/18C6.

*Tableau 4 : Polymérisation de différents oxiranes par KH/18C6 (1:1) (0,16 mol/L), [Monomère]= 3 mol/L, dans le THF à 25 °C, temps pour 95% de conversion.<sup>34</sup>*

Monomère	Temps (h)	Mn <sub>th</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> (g/mol)	Mw/Mn
AGE	2	2 100	9 500	1,34
tBuGE	2,5	2 400	4 150	1,04
GPE	3	2 800	7 300	1,31
POx	7	1 100	6 600	1,70
EO	8	900	37 050	1,25
SO	200	2 300	2 300	1,22

<sup>a</sup> :  $Mn_{th} = (M_{monomère} \cdot [Monomère])/[KH/18C6]$

Ces systèmes de polymérisation sont hétérogènes, ainsi les réactions d'amorçage et de propagation ont lieu à la surface de l'hydrure.<sup>35</sup> Ceci explique pourquoi la vitesse de polymérisation est dépendante de l'encombrement stérique du monomère. En effet plus le monomère est encombré, plus il lui est difficile de s'approcher de la surface de l'hydrure, comme on peut le constater sur le Tableau 4.

Cela explique également pourquoi les masses molaires obtenues sont plus grandes que celle attendues. L'utilisation d'éther couronne rend l'accès à l'hydrure difficile, diminuant l'efficacité de l'amorçage et donc augmentant les masses molaires.

L'analyse de la fonctionnalité des polymères obtenus montre que les chaînes possèdent un groupement de tête hydroxyle. Durant l'amorçage d'une nouvelle chaîne, un hydrogène est libéré.<sup>35</sup> Cela laisse à penser que des traces d'eau résiduelles dans le système réagissent avec l'hydrure pour former du dihydrogène ainsi que de l'hydroxyde de potassium, véritable amorceur de la polymérisation.

Il a été montré qu'il n'y a pas de réaction de transfert au monomère, sauf pour l'oxyde de propylène.<sup>34</sup>

### II.2.3 Amorçage par les amines tertiaires

L'utilisation d'amines tertiaires (Figure 5) pour amorcer la polymérisation anionique des époxydes est également décrite.

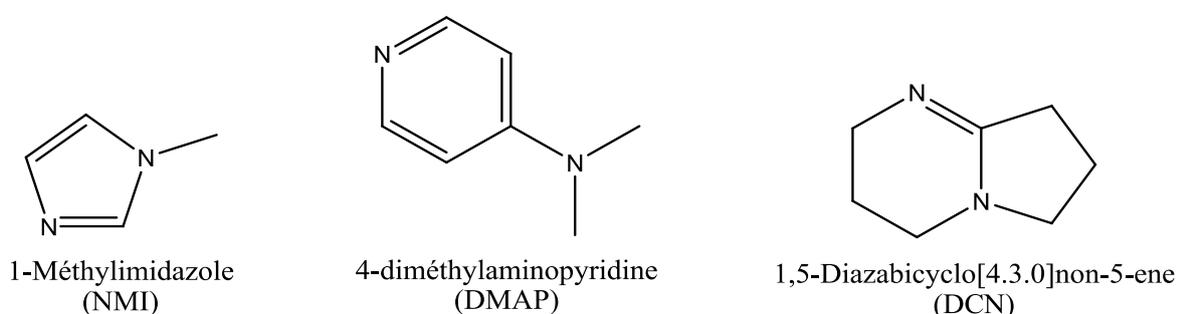


Figure 5 : Quelques amines tertiaires utilisées pour la polymérisation anionique d'oxirane.

Ces études portent sur le diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) (Figure 6) et l'éther phényl glycidique (GPE) car ce dernier peut être considéré comme le modèle du DGEBA.

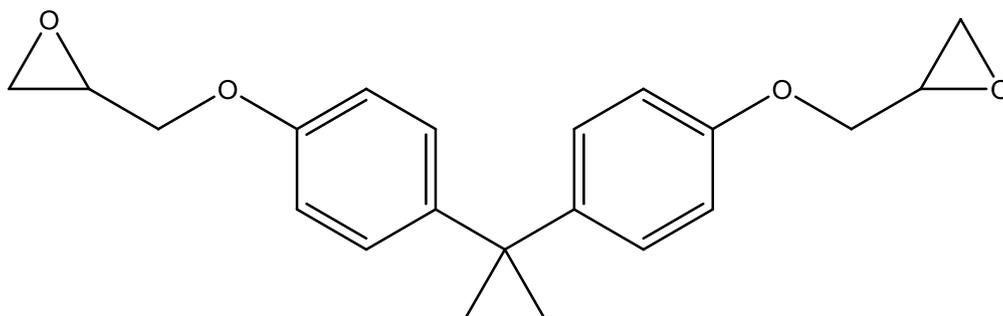


Figure 6 : DGEBA.

L'utilisation d'amine tertiaire seule permet d'obtenir des oligomères, mais il est courant d'ajouter un alcool car cela augmente la vitesse de polymérisation.<sup>36</sup>

Des fonctions hydroxyle en tête de chaînes sont observées ce qui traduit l'implication de l'alcool dans les mécanismes mis en jeu.<sup>37</sup>

Lors de l'amorçage, deux mécanismes sont généralement admis<sup>38,39</sup> :

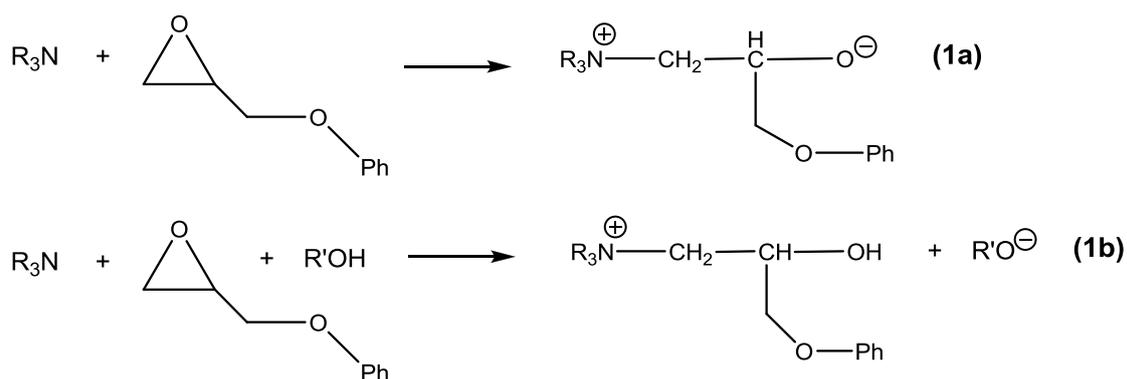


Schéma 11 : Amorçages possibles lors de la polymérisation d'époxydes en présence d'amines tertiaires.

Le zwitterion (1a), issu de l'attaque directe de l'amine sur le monomère, est considéré comme moins réactif que l'alcoolate (1b) car l'addition d'alcool dans le milieu réactionnel diminue la période d'induction de la polymérisation.

Dans les chaînes de poly(éther phényl glycidique), on constate la présence de doubles liaisons. Cela s'explique par l'existence d'une réaction de transfert au monomère.

Il a également été proposé que, lorsque la concentration en amorceur est relativement élevée, l'éther phényl glycidique est transformé en alcool allylique. Cet alcool se comporte alors comme un donneur de proton et conduit également à la formation d'une espèce amorçante, plus complexe avec un monomère et une amine (Schéma 12).<sup>38</sup>

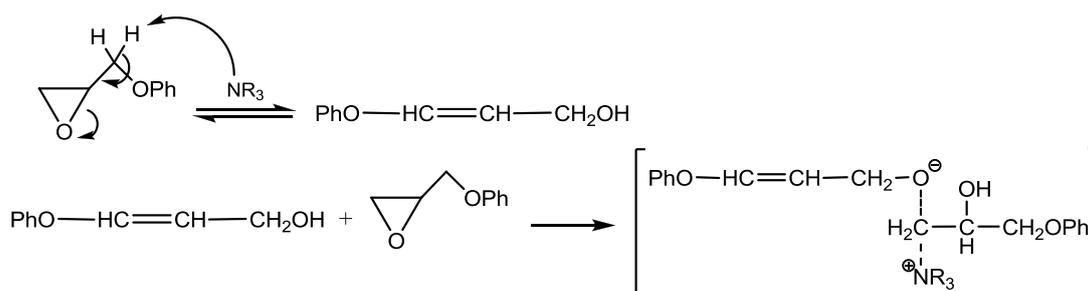


Schéma 12 : Formation d'un complexe entre un alcool allylique, un monomère et une amine.

Les dernières études montrent que l'utilisation de la DMAP seule permet un amorçage rapide.<sup>39</sup> Cela s'explique par la formation d'une structure conjuguée dans laquelle l'azote tertiaire de la DMAP présente une charge positive alors que l'azote de la fonction pyridine porte une charge négative qui peut rapidement attaquer le monomère (Schéma 13).

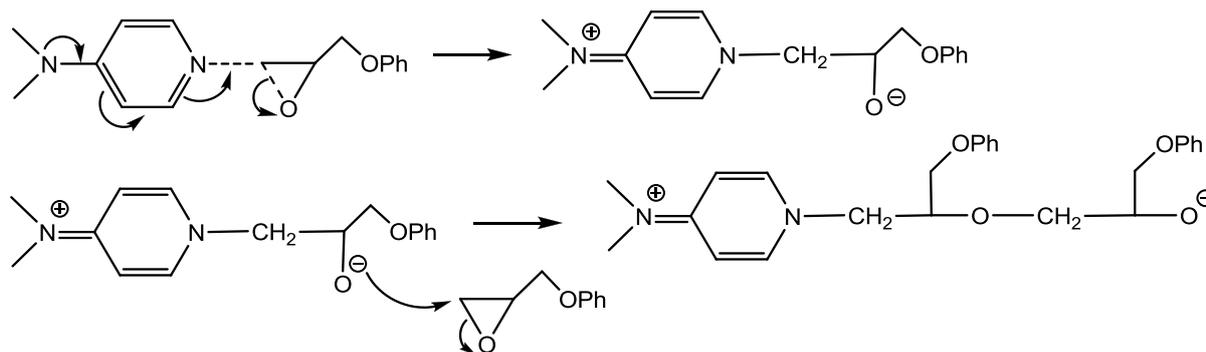


Schéma 13 : Polymérisation du GPE par la DMAP.<sup>39</sup>

Ce système permet d'obtenir des conversions complètes en 1 heure à 80 °C ou 10 minutes à 110 °C. Malheureusement, une réaction de transfert intramoléculaire représentée sur le Schéma 13 limite les masses molaires à 1 000 g/mol.

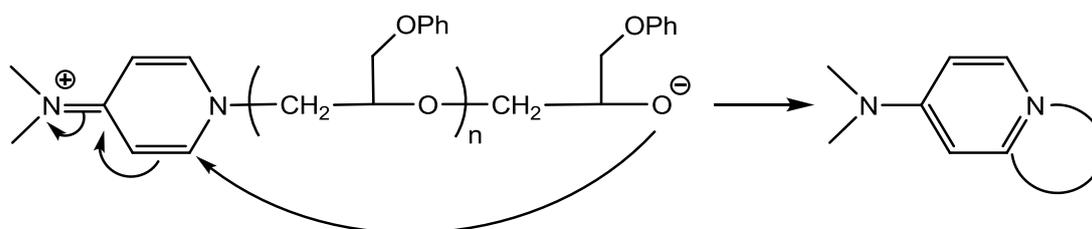


Figure 7 : Réaction de transfert intramoléculaire lors de la polymérisation du GPE par la DMAP.<sup>39</sup>

L'oxygène terminal peut attaquer un carbone en  $\alpha$  de l'azote de la pyridine conduisant à un oligomère cyclique.

Ces systèmes de polymérisation sont limités par leurs nombreuses réactions de transfert, ce qui conduit à la synthèse d'oligomères (généralement  $DP < 5$ ).

#### II.2.4 Conclusion

La synthèse de polyéthers par voie anionique est possible. Si l'on écarte le cas de l'oxyde d'éthylène, quel que soit le système utilisé, la polymérisation d'oxiranes substitués est fortement limitée par l'occurrence de nombreuses réactions secondaires, principalement celles de transfert au monomère.

L'utilisation de contre-ions volumineux ou d'agent complexant lors de l'amorçage avec un alcoolate permet de limiter ces réactions de transfert sans toutefois les supprimer.

Les autres systèmes de polymérisation, comme les hydrures ou les amines, permettent également de synthétiser des polyéthers, mais aucune amélioration n'est constatée par rapport à l'utilisation d'alcoolates.

Ces réactions de transfert ne permettent donc que l'obtention de polyéthers de faibles masses molaires.

La polymérisation anionique n'en est pas moins une voie de synthèse principalement utilisée pour l'obtention de polyéthers fonctionnels de faibles masses molaires, tels que les polyéthers dihydroxytélechéliques, précurseurs de résines polyuréthane, ou les copolymères poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène), utilisés comme tensio-actifs.

### II.3 Polymérisation par coordination

La polymérisation par voie coordinative permet la synthèse de polyéthers de forte masse molaire. Les systèmes utilisés mettent en jeu un métal portant un ou plusieurs groupes réactifs nucléophiles responsables de l'amorçage. Cette voie de polymérisation se différencie de la polymérisation anionique conventionnelle par deux points fondamentaux. Tout d'abord, les espèces actives impliquées dans le système ne sont pas ioniques car le métal est lié de façon covalente à son groupement nucléophile. Ensuite, le monomère se coordine fortement au métal, avant l'attaque nucléophile, ce qui conduit à la réaction d'ouverture de cycle.

Le Tableau 5 regroupe les principaux systèmes utilisés pour la polymérisation des époxydes.

Tableau 5 : Catalyseurs utilisés pour la polymérisation par coordination de différents époxydes.

Monomère	Catalyseurs	Réf.
POx	FeCl <sub>3</sub> /POx, ZnEt <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O, AlEt <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/pyridine, ...	15, 40, 41, 42, 43
SO	ZnEt <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	44, 45
Haloalkyloxiranes (ECH,...)	FeCl <sub>3</sub> /POx, AlEt <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O(/pyridine)	46
Aryloxyméthoxyloxiranes	Al(OR) <sub>3</sub> /ZnCl <sub>2</sub> , AlEt <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	6
Oxiranes porteurs d'acétal	ZnEt <sub>2</sub> /MeOH, ZnEt <sub>2</sub> /cyclohexanol	6
Oxiranes porteurs d'ester	AlEt <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/acétylacétone	47
Oxiranes porteurs d'organosilane ou d'organosiloxane	ZnEt <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	48
Oxiranes porteurs de nitrile	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/acétylacétone	49
2,3-Diméthoxyloxirane	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O, ZnEt <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	6
Bichlorométhoxyloxirane	Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	50
1,2-époxy cyclohexane	ZnEt <sub>2</sub> , (EtZnOMe) <sub>4</sub> , Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O, AlEt <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/acétylacétone,	51
Autres (éthyl, <i>t</i> -butyl, néopentyl, allyl, amines, sulfones, éther, amides)	ZnEt <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	6

Les catalyseurs les plus étudiés sont ceux constitués de diéthylzinc ou de triéthylaluminium, associés à un cocatalyseur dont la nature peut être très variée. Ces catalyseurs sont caractérisés par une nucléophilie modérée et une acidité de Lewis élevée, favorisant le processus coordonné par rapport au processus anionique.

Une des différences notable avec la polymérisation anionique conventionnelle est que la majorité de ces systèmes aboutit à la formation de polyéthers de forte masse molaire. Ces deux voies de synthèse visent donc des domaines d'applications différents. La voie anionique conventionnelle conduit à des polyéthers de faibles masses molaires qui seront préférentiellement utilisés en tant que précurseurs de polyuréthane ou tensio-actifs. Alors que les polyéthers obtenus par coordination, de masses molaires beaucoup plus élevées, seront utilisés dans le domaine des élastomères.

### II.3.1 Les systèmes à base de dialkylzinc

Le dialkylzinc est le plus souvent associé à des espèces protiques comme l'eau, les mono- ou polyalcools, mais il est également possible de les associer avec de l'oxygène, de l'acétone ou des amines. L'additif joue un rôle essentiel dans la réactivité des catalyseurs résultants.

Avant de détailler les mécanismes mis en jeu lors de l'utilisation de dialkyl zinc en présence d'un cocatalyseur, nous allons tout d'abord nous intéresser au cas où l'utilisation de dialkyl zinc seul présente un intérêt.

#### II.3.1.1 Utilisation du dialkyl zinc seul

Dans la plupart des cas, l'utilisation de dialkyl zinc seul, n'aboutit pas à la formation de polymère. C'est par exemple le cas avec l'oxyde de propylène.

En revanche, pour la polymérisation de l'oxyde de styrène, de l'oxyde de 1,2-cyclohexène et de l'épichlorhydrine, l'utilisation de dialkyl zinc sans cocatalyseur permet d'obtenir de meilleurs résultats.<sup>44, 51, 52</sup>

On peut conclure que le groupement présent sur l'oxirane joue un rôle important sur la polymérisation du monomère.

Nous détaillerons ultérieurement, les résultats obtenus avec le dialkyl zinc seul sur la polymérisation de l'épichlorhydrine.

II.3.1.2 Utilisation de dialkyl zinc en présence d'alcool

Un des systèmes les plus étudié est l'association de diéthyl zinc ( $ZnEt_2$ ) avec du méthanol ( $MeOH$ ). Le premier problème avec ces systèmes est de savoir quelle est l'espèce active lors de la polymérisation. La structure du complexe actif a été déterminée par diffraction des rayons X.<sup>53</sup> Il s'agit du complexe  $[Zn(OMe)_2.(EtZnOMe)_6]$ , représenté sur la Figure 8.

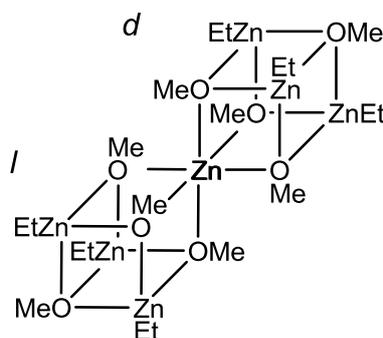


Figure 8 : Structure du complexe actif  $[Zn(OMe)_2.(EtZnOMe)_6]$ .

Le complexe actif en polymérisation est constitué de deux cubes énantiomériques dont le sommet commun est un atome de zinc.

Une étude par RMN du carbone des polymères obtenus a permis de proposer le mécanisme, présenté Schéma 14, dans le cas de la polymérisation de l'oxyde de propylène par le système  $ZnEt_2/MeOH$ .<sup>53</sup>

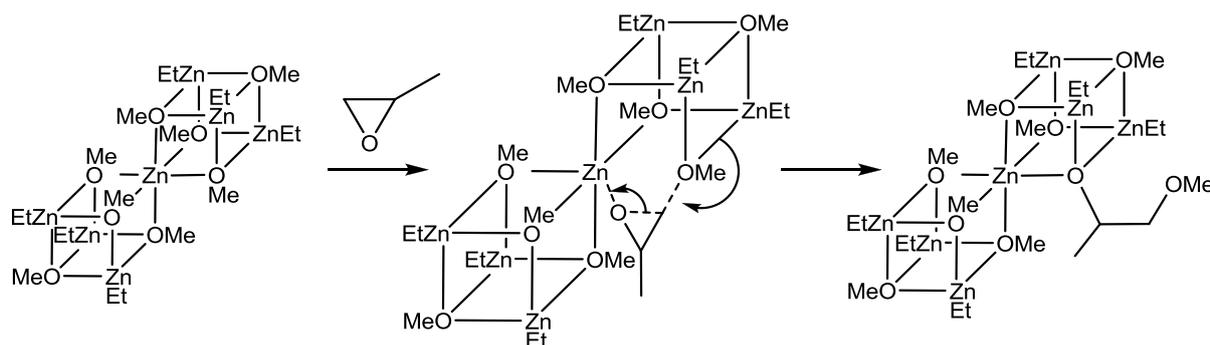


Schéma 14 : Mécanisme de polymérisation de l'oxyde de propylène amorcée par le système  $ZnEt_2/MeOH$ .

La première étape correspond à une coordination de l'atome d'oxygène de l'oxirane avec le zinc du complexe actif. Ensuite seulement, a lieu l'amorçage par l'attaque nucléophile du

méthanolate sur le carbone généralement le moins substitué du monomère. La propagation a lieu suivant le même principe.

On peut noter que si l'attaque nucléophile est conduite par un méthanolate appartenant au cube d, l'insertion du D-oxyde de propylène sera favorisée. Si en revanche il s'agit d'un site l, l'insertion du L-oxyde de propylène sera privilégiée.<sup>54</sup>

Avec ce système de polymérisation, l'évolution de la masse molaire est linéaire par rapport à la conversion, ce qui laisse à penser que cette polymérisation est vivante.<sup>55</sup>

Malgré tout, dans le cas de l'oxyde de propylène, même si l'absence de cyclisation intramoléculaire a été montrée, cela n'exclut pas la possibilité de réarrangements interchaînes conduisant à des réactions de scission (Schéma 15).<sup>56</sup>

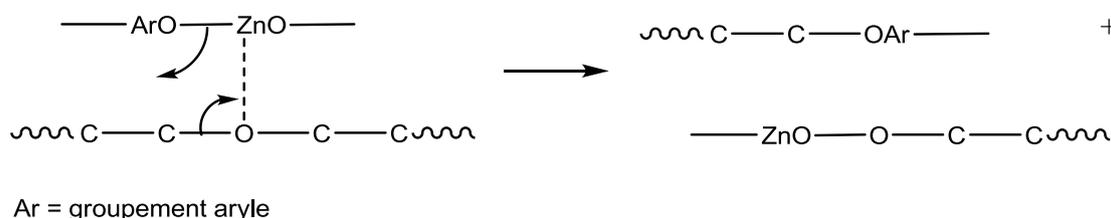


Schéma 15 : Réaction de scission des chaînes amorcées par  $ZnEt_2/Ar(OH)_n$ .

Quelques résultats de polymérisation par le système  $ZnR_2/R'OH$  sont regroupés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Quelques résultats de polymérisation par les systèmes  $ZnR_2/R'OH$ .<sup>42, 56</sup>

Catalyseur (ratio)	Monomère	T (°C)	temps	Conv. (%)	Mv de la fraction cristalline (g/mol)
$ZnEt_2/MeOH$ (1:2) <sup>a</sup>	POx	25	7 jrs	54	209 000
$ZnEt_2/pyrogallol$ (2:1) <sup>b</sup>	POx	80	8 h	85	104 500
$[Zn(OMe)_2.(EtZnOMe)_6]$	POx	80	9 jrs	91	240 000
$ZnBu_2/EtOH$ (1:1)	GPE	90	24 h	25	/

Mv : Masse viscosimétrique ; <sup>a</sup> : dans l'hexane,  $[ZnR_2] = 5 \%mol[Monomère]$  ; <sup>b</sup> : dans le dioxane,  $[ZnR_2] = 4 \%mol[Monomère]$

Comme on peut le constater Tableau 6, les temps de polymérisation sont relativement longs, pouvant aller jusqu'à plusieurs jours, pour un taux de conversion incomplet. De plus, la

dispersité des masses molaires est très élevée, comprise entre 50 et 70, ce qui est caractéristique d'un amorçage très lent et de la présence de sites de différente réactivité.

De tels systèmes conduisent à la formation de deux fractions de polymères :

- Des polymères de forte masse molaire de l'ordre 100 000 g/mol, majoritairement isotactiques. Cette population est issue d'une polymérisation où il n'y a pas de réaction de transfert, avec une efficacité d'amorçage faible. Cela est confirmé par le fait que seulement  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  moles de polymère sont obtenues à partir d'une mole de catalyseur
- La seconde population, de plus faible masse molaire, possède un degré d'isotacticité moins élevé.

### II.3.1.3 Utilisation de dialkyl zinc en présence d'eau

Il est également possible d'utiliser l'eau comme cocatalyseur avec le dialkyl zinc. Avec ce système, il est possible par exemple de polymériser l'oxyde de propylène, l'oxyde d'éthylène, l'éther phényl glycidique<sup>57</sup> ou des époxyorganosilanes<sup>48</sup>.

Comme nous allons le voir, dans ce type de complexe catalytique, c'est le rapport  $[H_2O]/[Zn]$  qui joue un rôle prépondérant. Ce rapport influence aussi bien la solubilité du catalyseur, les vitesses de polymérisation, les taux de conversion, que la proportion des deux populations de polymères obtenus.

En effet, avec ces systèmes, nous observons la présence de deux populations de masse molaire différente<sup>58</sup> :

- La population de faible masse molaire présente la particularité d'être amorphe. Elle est elle-même constituée de deux sous-populations. La première, qui correspond à des tétramères probablement cycliques, représente 80% des chaînes. La seconde possède des masses molaires un peu plus élevées mais inférieures à 5 000 g/mol.
- La population de masse molaire élevée, correspondant à des masses molaires viscosimétriques moyennes de 2 000 000 g/mol, est cristalline.

Afin de comprendre le rôle du rapport  $[H_2O]/[Zn]$  sur la polymérisation d'oxiranes, nous avons rassemblé, Tableau 7, quelques résultats caractéristiques de la polymérisation de l'oxyde de propylène par le système  $ZnEt_2/H_2O$ .

*Tableau 7 : Effet de la quantité d'eau sur la polymérisation de l'oxyde de propylène par le système  $ZnEt_2/H_2O$ , à température ambiante, dans l'hexane, durant 24 heures.*<sup>42</sup>

$[H_2O]/[ZnEt_2]$	Conversion (%)
0	0
0,25	<10
0,5	11
1	78
2	0
3	0

On constate que pour des rapports  $[H_2O]/[Zn]$  inférieurs à 1, qui constitue également une valeur limite au-delà de laquelle la précipitation d'une partie du système catalytique est observée, l'augmentation de la quantité d'eau permet d'accroître le taux de conversion.

Pour des rapports  $[H_2O]/[Zn]$  supérieurs à 1, le système n'est plus actif et ne permet pas d'obtenir de polymère.

Dans les systèmes  $ZnR_2/H_2O$ , l'espèce amorçante majoritaire, issue de la réaction entre le dialkyl zinc et l'eau, est  $EtZnOZnEt$ .<sup>58</sup>

Deux mécanismes différents sont à considérer dans la mesure où la polymérisation conduit à deux populations de stéréorégularités différentes. La fraction cristalline possède un taux d'enchaînements tête-à-queue très élevé, similaire à celui obtenu avec le système  $ZnEt_2/MeOH$ . Tandis que, pour la fraction amorphe, 60 à 80% des enchaînements seulement sont régioréguliers, ce qui est inférieur aux résultats observés avec le système  $ZnEt_2/MeOH$ . Cette population de faible masse molaire s'explique par un mécanisme de type cationique (Schéma 16).<sup>55</sup>

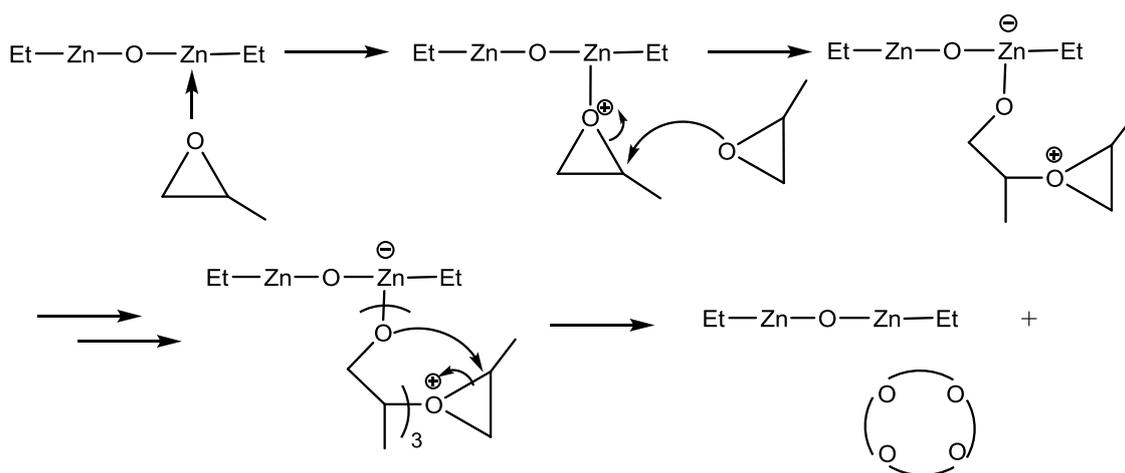


Schéma 16 : Mécanisme cationique de formation des tétramères dans le système  $ZnEt_2/H_2O$ .

Le premier monomère se coordine sur l'atome de zinc, ce qui active son attaque par une seconde molécule d'époxyde. A la quatrième insertion, une majorité de ces chaînes subit une attaque intramoléculaire aboutissant à la formation d'un tétramère cyclique.

L'obtention de polymère de forte masse molaire est due à un mécanisme par coordination du même type que celui représenté Schéma 14 pour la polymérisation avec les systèmes  $ZR_2/R'OH$ .<sup>59</sup> On peut d'ailleurs remarquer que ces espèces actives ont une longue durée de vie car l'addition fractionnée de monomère aboutit à l'augmentation linéaire de la masse molaire.<sup>58</sup>

Ce système ne semble pas présenter de réactions de transfert ou de terminaison sauf dans le cas de la mise en contact prolongée entre le polymère et le catalyseur, où il est possible d'observer des réactions de scission de chaînes comme cela est décrit Schéma 15.

### II.3.2 Les amorceurs aluminiques

D'autres systèmes catalytiques basés sur les trialkylaluminiques ( $\text{AlR}_3$ ) ont été développés pour la polymérisation des époxydes. Tout comme les dialkyl zinc, ils sont généralement utilisés en association avec un ou plusieurs cocatalyseurs. Ils conduisent à une proportion plus faible en polymère cristallin que le dialkylzinc. Le principal avantage de l'aluminium réside dans une meilleure solubilité au sein des solvants hydrocarbonés et dans une meilleure stabilité des systèmes. Ces catalyseurs ont été appliqués aux homo- et copolymérisations d'un grand nombre de monomères époxydes : l'oxyde d'éthylène, les époxydes monosubstitués par un groupement alkyle, les épihalohydrines et les éthers glycidiques.<sup>60, 61</sup>

#### II.3.2.1 Utilisation de trialkylaluminium seul

L'utilisation de trialkylaluminium seul permet de polymériser des oxiranes substitués mais de manière limitée. Par exemple, la polymérisation de l'oxyde de propylène par le triéthylaluminium à 25 °C ne permet d'obtenir qu'un taux de conversion de 40% pour un temps de réaction de 15 jours.<sup>62</sup> Les polymères obtenus possèdent deux populations distinctes :

- Une population isotactique très minoritaire, de forte masse molaire.
- Une population atactique, de plus faible masse molaire, autour de 10 000 g/mol.

La réaction d'amorçage consiste en une réaction d'alkylation des époxydes représenté Schéma 17.<sup>60</sup>

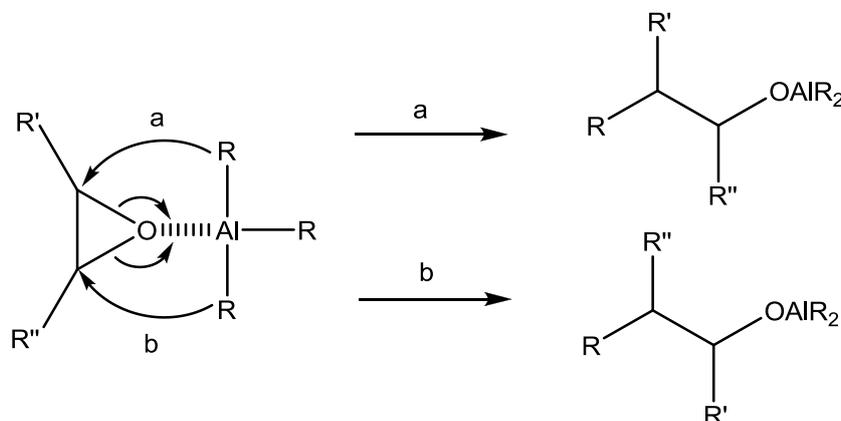


Schéma 17 : Alkylation des époxydes par les trialkylaluminiques.

Cette réaction d'addition conduit à une ouverture du cycle non stéréospécifique qui dépend du rapport entre l'aluminium et le monomère.<sup>63, 64</sup>

Cependant, la polymérisation d'oxyde de propylène avec des systèmes triéthylaluminium/eau, avec  $[TEAl]/[H_2O]$  compris entre 1 et 2, conduit à des polymères possédant les mêmes caractéristiques mais la réactivité est améliorée.<sup>43, 65</sup> Cela permet de supposer que la présence résiduelle d'eau est en fait responsable de l'activité catalytique du système. C'est ce que nous allons montrer en détaillant les systèmes associants du trialkylaluminium et de l'eau.

### II.3.2.2 Utilisation de trialkylaluminium associé à l'eau

L'utilisation du système  $AlR_3/H_2O$  aboutit à la formation de polyéthers possédant trois populations<sup>66</sup> :

- Une population isotactique de très forte masse molaire.
- Une population de faible masse molaire.
- Une population de tétramères.

La population isotactique de forte masse molaire est issue d'un mécanisme par coordination décrit Schéma 18.<sup>60</sup>

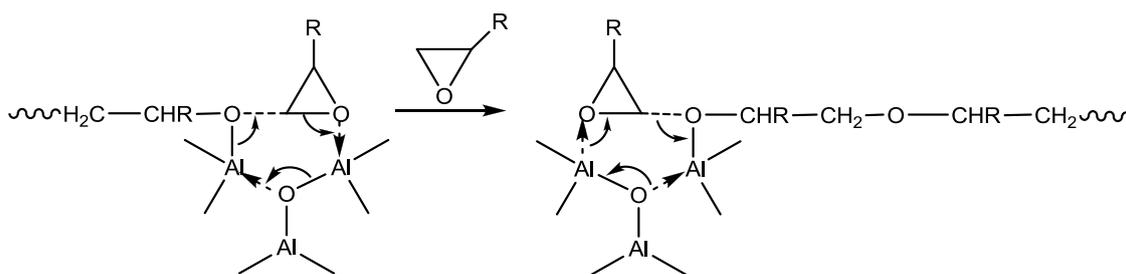


Schéma 18 : Mécanisme de la polymérisation des époxydes par le système  $AlR_3/H_2O$ .

Dans ce mécanisme, la liaison Al-O-Al est l'espèce active. L'oxygène de la fonction époxyde est coordonné sur un atome d'aluminium, puis cette même fonction subit une attaque nucléophile de la part de la chaîne en croissance. A chaque insertion de monomère, la chaîne

en croissance passe d'un atome d'aluminium à un autre. Ce mécanisme coordonné est confirmé par la grande stéréorégularité observée sur les polyéthers de forte masse molaire.

Cette population présente un caractère vivant car l'addition fractionnée de monomère aboutit à l'augmentation linéaire des masses molaires de cette population.

Les deux populations de plus faible masse molaire sont quant à elles issues d'un mécanisme cationique, représenté sur le Schéma 19.<sup>46</sup>

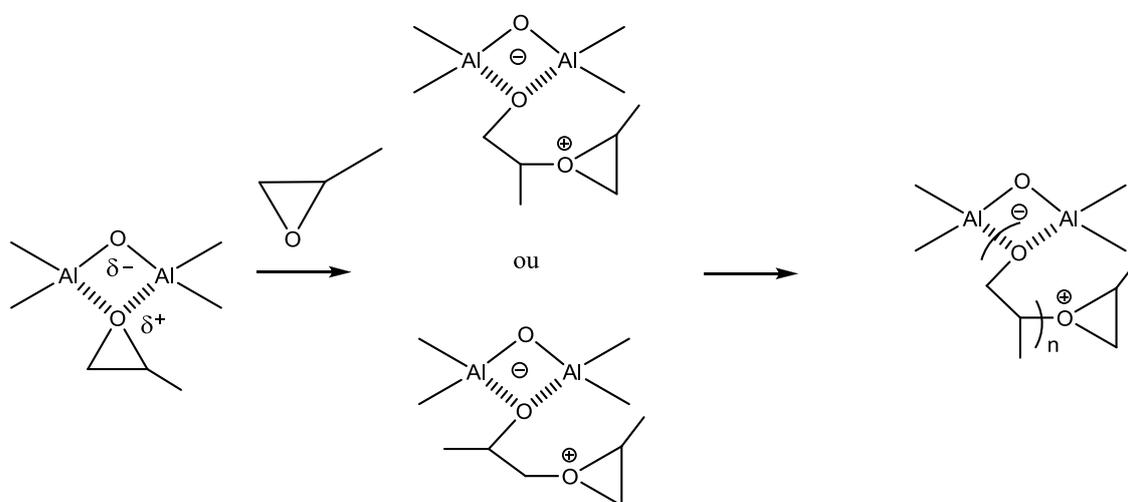


Schéma 19 : Mécanisme cationique aboutissant aux faibles masses molaires dans le système  $AlR_3/H_2O$ .

Ce mécanisme conduit à la formation de chaînes présentant des enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue, mais également à la formation de tétramères. En effet, la réaction intramoléculaire, classique en polymérisation cationique, conduit à l'obtention d'oligocyles.

### II.3.2.3 Ajout d'un complexant au système trialkylaluminium/eau

Il a été montré que l'ajout d'un complexant, comme l'acétylacétone ou encore une amine tertiaire comme la pyridine, a pour conséquence de limiter le processus cationique et donc d'augmenter la proportion de fractions cristallines.<sup>60</sup> En effet l'ajout d'un agent complexant limite la proportion de sites acides responsables du mécanisme cationique.<sup>43, 61</sup>

Nous verrons plus tard, dans le cas de la polymérisation de l'épichlorhydrine, que l'addition d'un complexant permet d'augmenter la proportion de polymère de forte masse molaire et abaisse la vitesse globale de polymérisation. En effet, d'un point de vue cinétique, la polymérisation cationique est beaucoup plus rapide que la polymérisation par coordination.

### II.3.3 Les systèmes bi- et multimétalliques

L'association de deux ou plusieurs métaux a également été étudiée dans le cadre de la polymérisation des oxiranes. Les plus connus consistent en l'utilisation combinée d'alcoolate d'aluminium et de chlorure de zinc, à des complexes  $\mu$ -oxo-bimétalliques ou encore des catalyseurs à base de cyanure bimétallique.

#### II.3.3.1 Systèmes $AlOR_3/ZnCl_2$

L'utilisation d'alcoolate d'aluminium seul permet de polymériser l'oxyde de propylène<sup>67</sup> et l'oxyde d'éthylène<sup>68</sup> mais les polymères obtenus présentent toute les caractéristiques d'une polymérisation cationique.<sup>69, 70</sup>

L'association d'alcoolate d'aluminium et de chlorure de zinc permet de polymériser l'oxyde de propylène,<sup>67</sup> l'oxyde d'éthylène<sup>68</sup> et également l'éther phényl glycidique,<sup>71</sup> mais là encore cela conduit à l'obtention de deux populations :

- Une population isotactique de forte masse molaire.
- Une population atactique de faible masse molaire.

D'un point de vue mécanistique, il a été montré que le chlorure de zinc intervient dans le mécanisme d'amorçage de la polymérisation car on retrouve du chlore en tête des chaînes polymères, mais aucun mécanisme n'a été proposé.

### II.3.3.2 Les complexes $\mu$ -oxo-bimétalliques

Les complexes  $\mu$ -oxo-bimétalliques (Figure 9), issus de la réaction de condensation entre un alcoolate et un ester métallique,<sup>72</sup> ou de l'hydrolyse d'un mélange d'alcoolates,<sup>73</sup> ont été étudiés pour leur comportement particulier en polymérisation d'oxiranes, car ils présentent une structure similaire au site actif en polymérisation par coordination.

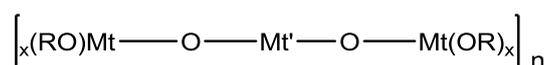


Figure 9 : Forme générale des complexes  $\mu$ -oxo-bimétalliques.

Le choix des métaux et des groupements substituants joue un rôle dans la réactivité des complexes en polymérisation des oxiranes. Par exemple la réactivité en fonction des métaux de ces complexes évolue de la manière suivante<sup>72</sup> (Figure 10) :

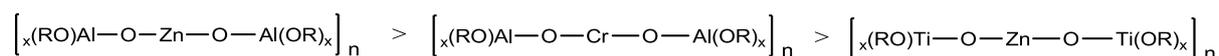
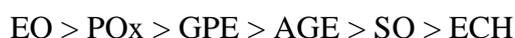


Figure 10 : Evolution de réactivité des complexes  $\mu$ -oxo-bimétalliques.

Une étude cinétique de la polymérisation de différents oxiranes par des complexes  $\mu$ -oxo-bimétalliques, issus de la condensation d'alcoolate d'aluminium avec des carboxylates de zinc, a permis de déterminer l'ordre de réactivité des oxiranes suivants<sup>74</sup> :



Ces systèmes conduisent à la formation de trois populations<sup>75</sup> :

- Une population isotactique de très forte masse molaire ( $10^6$  g/mol).
- Une population amorphe de forte masse molaire (200 000 g/mol)
- Une population d'oligomère.

Un mécanisme de polymérisation par coordination est présenté Schéma 20<sup>74</sup> :

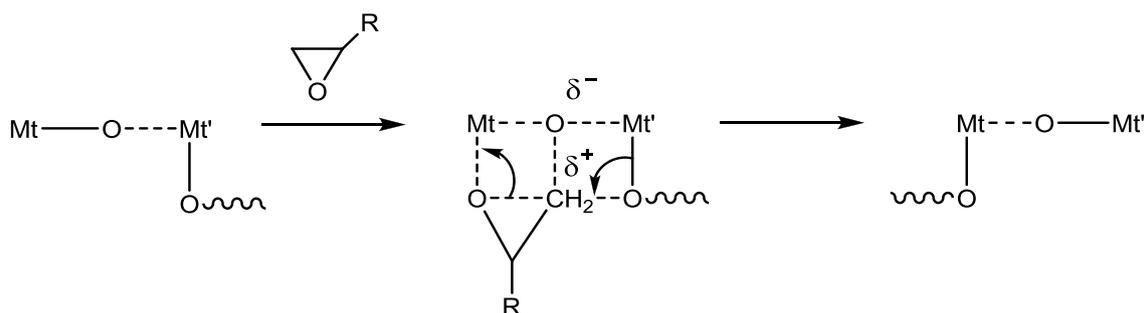


Schéma 20 : Mécanisme de polymérisation par les complexes  $\mu$ -oxo-bimétalliques.

Dans le cas des complexes  $\mu$ -oxo-bimétalliques, ce mécanisme n'est pas associé à l'obtention d'une population particulière.<sup>74</sup>

On peut noter que des travaux récents ont montré que l'ajout d'alcool permet de contrôler la synthèse d'oligomères. Ceci s'explique par l'existence d'un échange réversible entre l'alcool et les chaînes en croissance.<sup>76</sup>

### II.3.3.3 Les catalyseurs à base de cyanure bimétallique (DMC)

Les catalyseurs à base de cyanure bimétallique (DMC) sont utilisables pour la polymérisation des oxiranes à la condition d'être en présence d'un excès d'halogénure de zinc et de complexants (alcool, éther, ester).<sup>77</sup>

La Figure 11 présente un exemple d'un DMC.

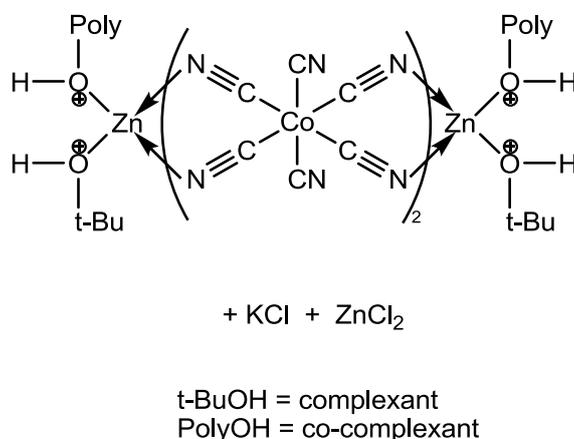


Figure 11 : Exemple de DMC.<sup>78</sup>

Ces systèmes catalytiques sont capables de contrôler la polymérisation de l'oxyde de propylène jusqu'à des masses molaires de 8 000 g/mol, en limitant fortement les réactions de transfert au monomère fréquemment observées en polymérisation anionique.<sup>78, 79</sup>

Il a été constaté que cette polymérisation nécessite l'activation du système catalytique en chauffant un mélange de DMC, d'amorceur (généralement un polyol) et une faible quantité de monomère.<sup>78</sup> Une autre particularité de ces systèmes catalytiques est l'existence d'une période d'induction dépendant de plusieurs paramètres : la température,<sup>79</sup> la nature du co-complexant,<sup>78</sup> celle de l'halogénure de zinc,<sup>80</sup> ou encore la présence de liquides ioniques tels les halogénures d'alkylimidazolium<sup>81</sup> (Figure 12).

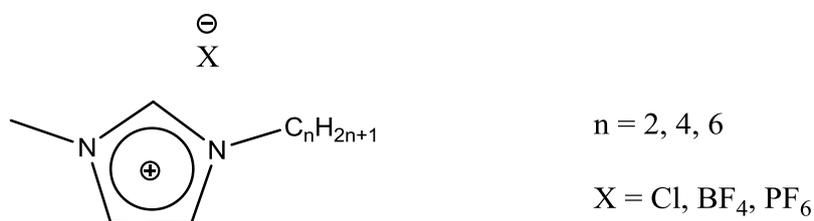


Figure 12 : Halogénure d'alkylimidazolium.

Un mécanisme de type cationique coordinant est représenté Schéma 21.

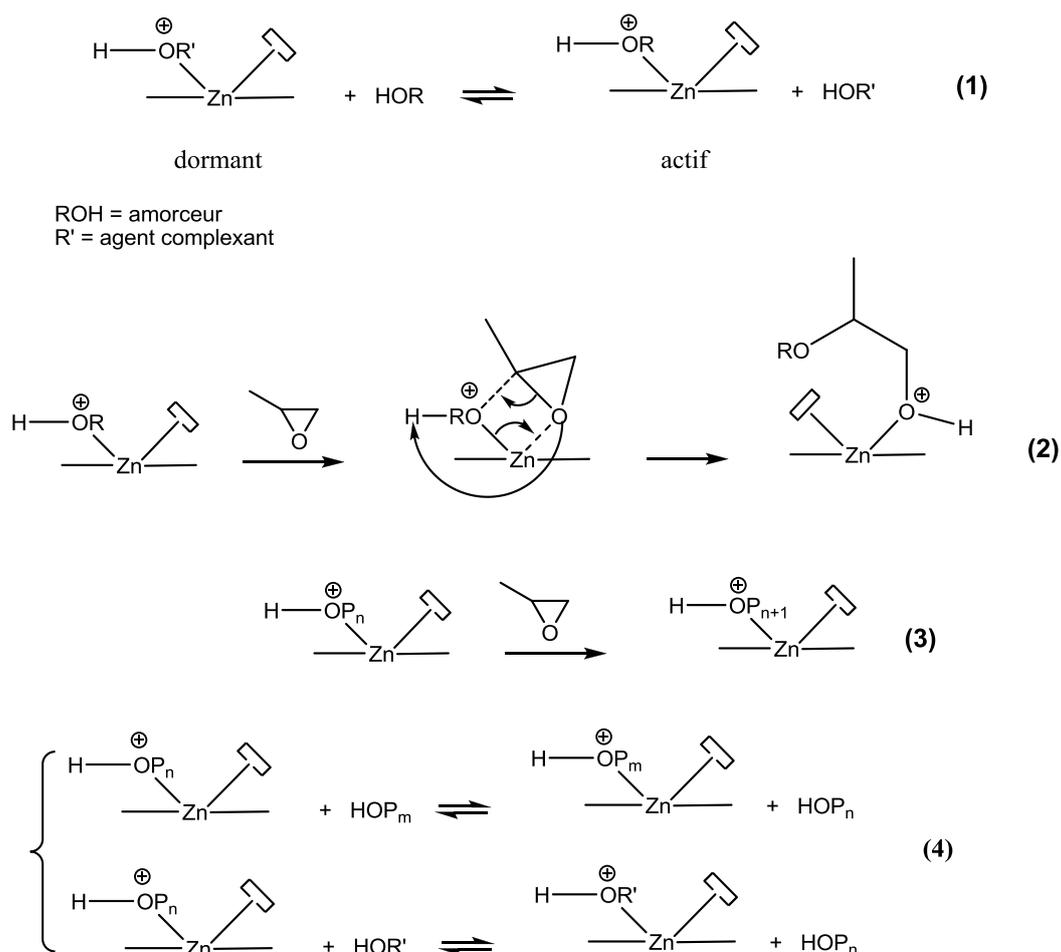


Schéma 21 : Mécanisme de la polymérisation du POx par les catalyseurs DMC.<sup>79, 80</sup>

Afin d'expliquer la période d'induction, l'existence d'un équilibre préliminaire entre espèce active et dormante a été proposé.<sup>79</sup> L'amorçage et la propagation correspondent à l'insertion du monomère par un mécanisme coordonné. Il existe également des réactions de transfert réversibles.

Ces systèmes catalytiques ont remplacé l'hydroxyde de potassium dans les applications industrielles pour la synthèse de PPOx dihydroxytéléchéliques de faible masse molaire.<sup>82, 83, 84</sup>

## II.3.4 Les porphyrines d'aluminium

### II.3.4.1 Utilisation des porphyrines d'aluminium seules

Les porphyrines d'aluminium (Figure 13) permettent de polymériser différentes familles de monomères telles que les lactones,<sup>85, 86</sup> les monomères acryliques,<sup>87</sup> mais surtout, en ce qui nous concerne, les oxiranes substitués.

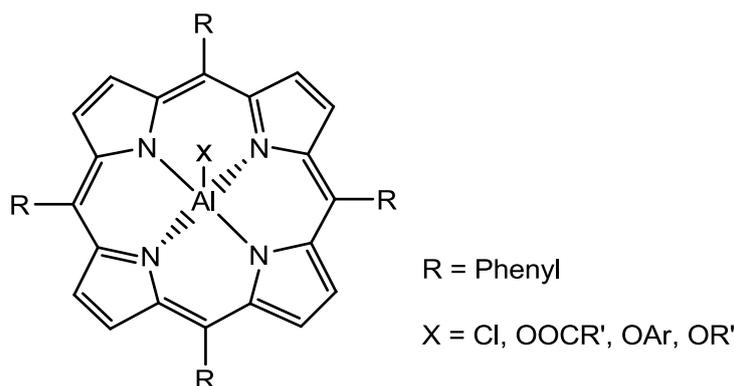


Figure 13 : Porphyrine d'aluminium (TPPAlX).

La polymérisation de l'oxyde de propylène par des porphyrines d'aluminium seules permet d'obtenir un bon accord entre masses molaires expérimentales et théoriques jusqu'à 60 000 g/mol avec une dispersité des masses molaires relativement faible (<1,5).<sup>88</sup>

De plus, la synthèse des copolymères à blocs d'oxyde de propylène est possible avec divers monomères tels l'oxyde d'éthylène, l'épichlorhydrine, l'oxyde de butylène ou même les lactones jusqu'à des masses molaires de 10 000 g/mol.<sup>85, 89, 90</sup>

Les polymères obtenus se caractérisent par des enchaînements tête-à-queue et leur tacticité dépend des groupements substituants de la porphyrine d'aluminium utilisée.<sup>88, 91</sup> De plus, il a été montré en étudiant la polymérisation de 2,3-époxybutane que l'insertion du monomère s'accompagne d'une inversion de configuration.<sup>92</sup> Cela a permis de proposer le mécanisme de polymérisation présenté Schéma 22.

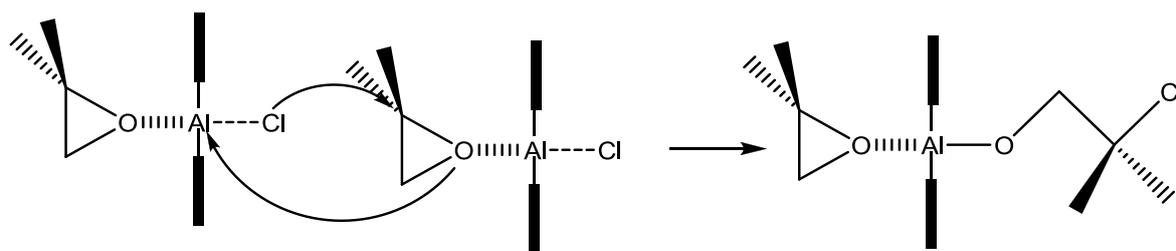


Schéma 22 : Mécanisme de polymérisation des époxydes par les porphyrines d'aluminium.

Dans un premier temps, l'oxirane est activé par une porphyrine et subit dans un second temps une attaque nucléophile.<sup>93</sup> L'insertion lors de l'amorçage s'effectue sur la liaison Al-X conduisant à la formation d'un alcoolate d'aluminium qui devient l'espèce propageante.<sup>93</sup>

Nous verrons plus tard, le comportement des porphyrines d'aluminium pour la polymérisation de l'épichlorhydrine.

#### II.3.4.2 Association de porphyrine d'aluminium et d'un composé protique

L'ajout d'un composé protique, comme par exemple un alcool ou un acide carboxylique, permet également de réaliser la polymérisation d'époxydes. Le composé protique joue le rôle d'agent de transfert réversible, permettant de contrôler les masses molaires et leurs dispersités à la condition que la constante de vitesse des réactions de transfert soient plus importantes que celles de propagation.<sup>94</sup> Ces systèmes aboutissent à une polymérisation que l'on peut qualifier de polymérisation immortelle. En effet, à chaque étape de la polymérisation, il existe un équilibre entre chaîne active et dormante, ce qui permet d'éliminer les réactions de terminaison. Les masses molaires sont contrôlées par la quantité d'amorceur et d'agent de transfert. D'ailleurs, on peut noter que les groupements présents en bout de chaînes correspondent à l'agent de transfert et à l'amorceur.<sup>95</sup> Le principe est représenté Schéma 23.

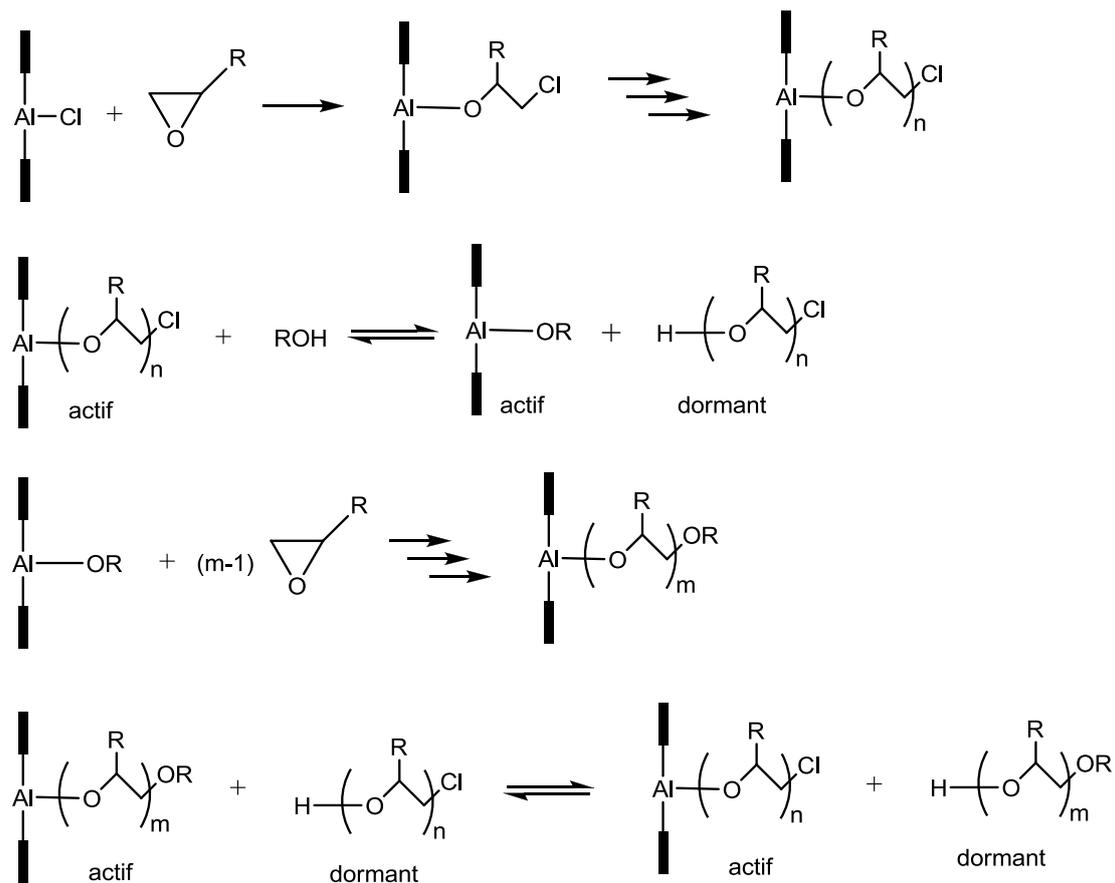


Schéma 23 : Principe de la polymérisation immortelle.

Ces systèmes n'aboutissent qu'à la formation de polyéthers de faible masse molaire et nécessitent un temps de réaction plus long que dans le cas de l'utilisation de porphyrines seules.

### II.3.5 Conclusion

Les systèmes de polymérisation par coordination permettent la formation de différentes populations de polyéthers. Cela s'explique par la coexistence de différents mécanismes, notamment un mécanisme cationique qui conduit à une population d'oligomères.

Ces systèmes nécessitent des temps de polymérisation très longs. Ils conduisent à des taux de conversion incomplets et ne permettant pas non plus le contrôle des masses molaires.

Leur force réside toutefois dans leur capacité à obtenir des polyéthers de forte masse molaire, ce qui en fait des systèmes de polymérisation pour la synthèse de polyéthers à caractère élastomère.

## II.4 Polymérisation anionique avec activation du monomère

Les derniers systèmes développés pour la synthèse de polyéthers sont basés sur la polymérisation anionique par activation du monomère. Ces systèmes se caractérisent par l'existence d'une liaison ionique entre l'hétéroatome et le métal du nucléophile. D'un point de vue mécanistique, l'activateur est distinct de l'amorceur, contrairement aux systèmes de coordination déjà décrits.

### II.4.1 Associations des porphyrines d'aluminium à des acides de Lewis

L'utilisation de porphyrines d'aluminium seules permet de polymériser divers oxiranes substitués de manière contrôlée jusqu'à des masses molaires relativement élevées. L'addition d'un acide de Lewis augmente de manière significative la vitesse de polymérisation tout en conservant un caractère contrôlé et vivant.<sup>96</sup> Ainsi ces systèmes permettent de réaliser la synthèse de copolymères à blocs entre l'oxyde de propylène et l'oxyde de butylène jusqu'à 10 000 g/mol.<sup>97</sup>

Les études sur ces catalyseurs ont principalement portées sur l'utilisation de l'acide de Lewis présenté Figure 14.

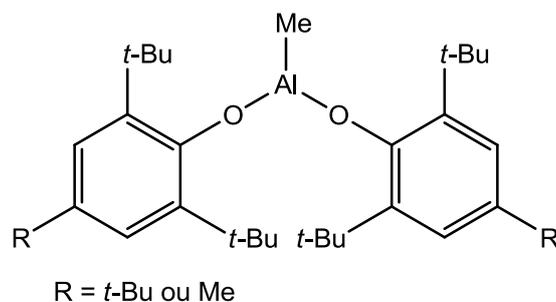


Figure 14 : Acides de Lewis utilisés en association avec les porphyrines d'aluminium pour la polymérisation des époxydes.

Un mécanisme de polymérisation de l'oxyde de propylène par l'association de porphyrine d'aluminium (TPPAIX) et du bis-(2,4,6-tri-alkylphénolate) de méthylaluminium a été proposé Schéma 24.

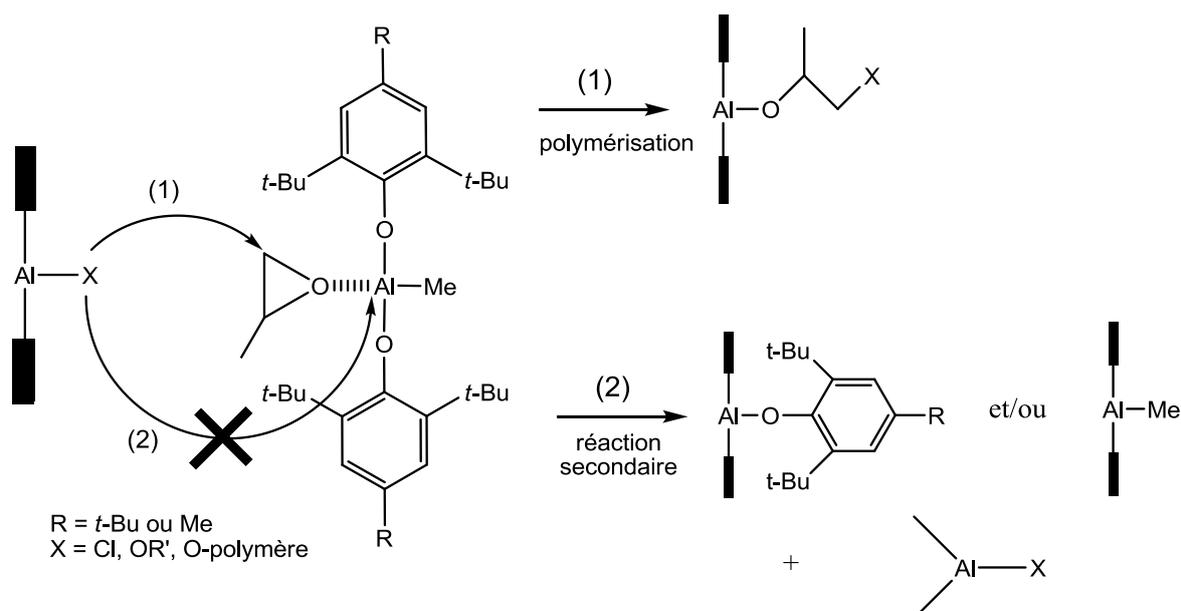


Schéma 24 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par les porphyrines en présence d'acides de Lewis encombrés.<sup>98</sup>

On constate que l'acide de Lewis doit posséder un encombrement stérique suffisant. Par exemple l'utilisation de phénolate de méthylaluminium non substitué ou de trialkylaluminium ne permet pas d'obtenir de polyéthers.<sup>98</sup> En effet, si la gêne stérique entre la porphyrine d'aluminium et l'acide de Lewis est insuffisante, la réaction secondaire (2) devient possible et conduit à la génération d'un dérivé aluminique inactif en polymérisation.

L'analyse UV des polyéthers obtenus a montré l'absence de groupements phénolate,<sup>97</sup> ce qui implique que l'acide de Lewis ne joue qu'un rôle d'activateur et non d'amorceur dans la polymérisation. Cette hypothèse est confirmée par le contrôle des masses molaires exclusivement par le rapport monomère/porphyrine d'aluminium. L'attaque nucléophile du monomère coordonné à l'acide de Lewis est réalisée par la porphyrine d'aluminium.<sup>97</sup>

#### II.4.2 Association de porphyrines d'aluminium, d'acides de Lewis et de composés protiques.

L'ajout d'un acide de Lewis au système porphyrine d'aluminium/agent protique (généralement un alcool), permet de diminuer le temps de polymérisation.<sup>99</sup> Ces systèmes aboutissent à une polymérisation immortelle accélérée.

On retrouve les mêmes mécanismes de polymérisation déjà détaillés auparavant, mais il a également été proposé, Schéma 25, une coordination entre l'acide de Lewis et l'alcool :

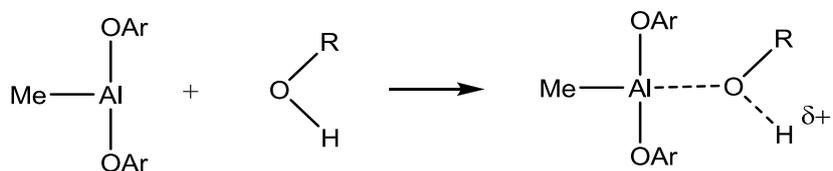


Schéma 25 : Coordination de l'acide de Lewis et de l'alcool.

Cette coordination permet d'accélérer la réaction d'échange en augmentant l'acidité de l'alcool.<sup>100</sup>

#### II.4.3 Association de sels d'ammonium et d'alcoolates d'aluminium

L'association de sels d'ammonium et d'alcoolates d'aluminium décrit par Okuda, représentée Figure 15, ayant respectivement le rôle de nucléophile et d'acide de Lewis, permet de polymériser l'oxyde de propylène.

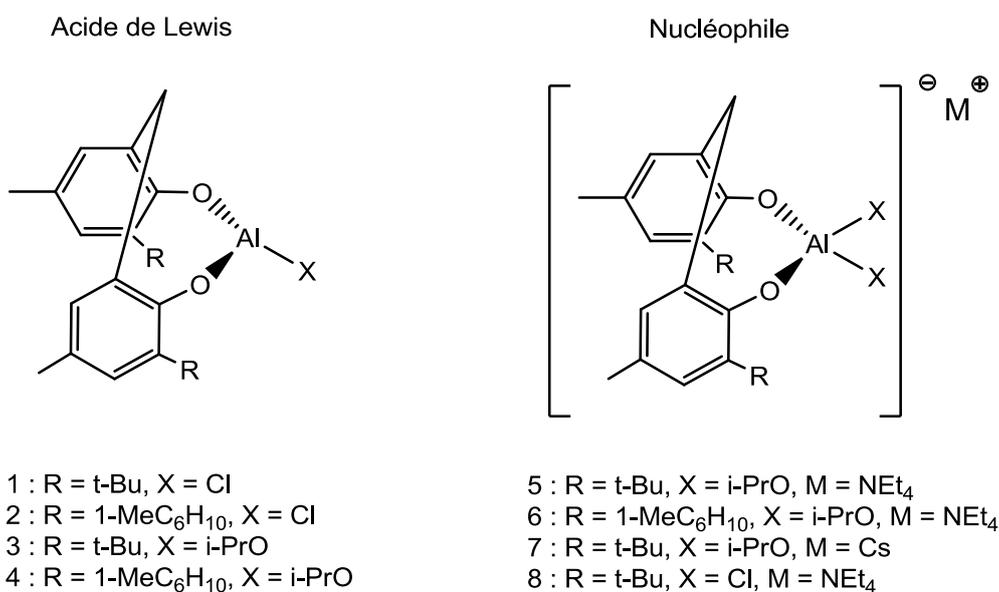


Figure 15 : Les systèmes catalytiques développés par Braune et Okuda pour la polymérisation de l'oxyde de propylène.<sup>101</sup>

Les PPOx obtenus se caractérisent par la présence exclusive d'enchaînement tête-à-queue, ce qui est en accord avec la nature anionique du mécanisme proposé Schéma 26.

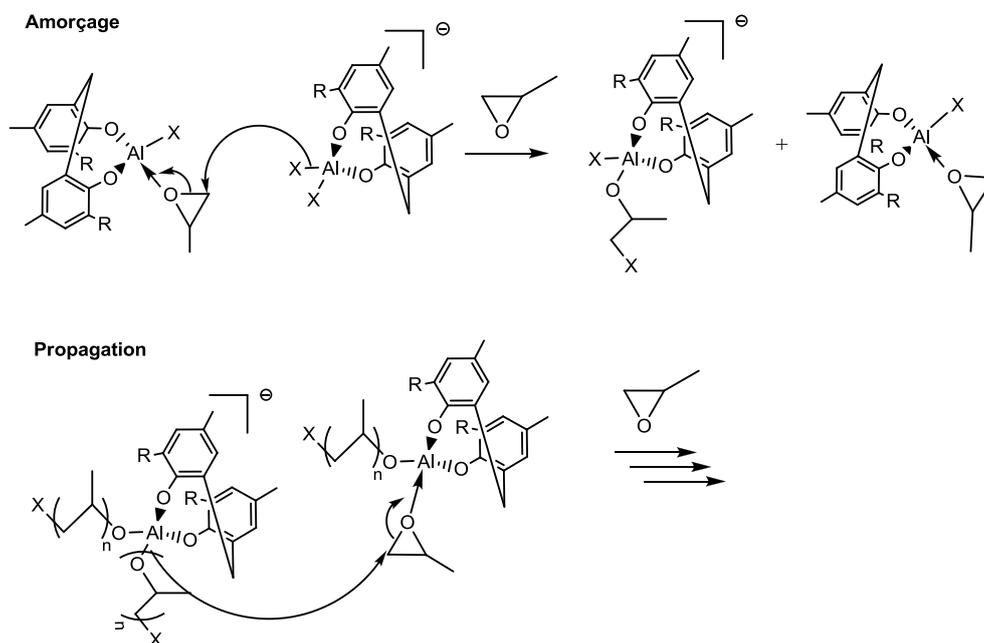


Schéma 26 : Mécanisme de la polymérisation de l'oxyde de propylène catalysée par les systèmes sel d'ammonium/alcoolate d'aluminium.

Dans ce mécanisme de polymérisation, l'oxygène de la fonction époxyde est coordonné par l'aluminium de l'acide de Lewis. Cette activation permet l'attaque nucléophile du sel d'ammonium sur le monomère activé.

Ces systèmes, dans le cas de la polymérisation de l'oxyde de propylène, sont limités à l'obtention d'oligomères ( $M_n < 4\ 000$  g/mol).

#### II.4.4 Association d'alcoolates de métaux alcalins et de trialkylaluminiums

La polymérisation de divers oxiranes, tels que l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, est également possible par l'association d'un alcoolate de métal alcalin, jouant le rôle de l'amorceur, et d'un trialkylaluminium, dont le rôle est d'activer le monomère.<sup>102, 103</sup> Ces travaux ont été conduits au LCPO, à Bordeaux.

L'étude de ces systèmes a montré la nécessité d'avoir un excès de trialkylaluminium par rapport à l'alcoolate, afin de pouvoir amorcer la polymérisation. Les polyéthers résultants présentent exclusivement des enchaînements tête-à-queue et sont purement atactiques.

Ces observations ont permis de proposer le mécanisme Schéma 27.

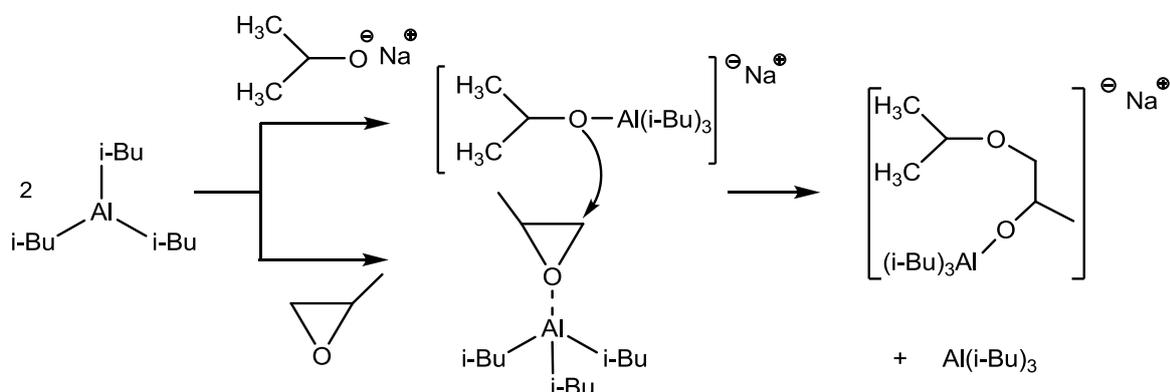


Schéma 27 : Mécanisme de polymérisation de l'oxyde de propylène par  $i\text{-PrONa}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ .<sup>102</sup>

Dans un premier temps, le trialkylaluminium se complexe avec l'alcoolate. Ensuite seulement le trialkylaluminium encore libre se coordine sur l'oxygène de la fonction époxyde du monomère. Il est donc nécessaire d'avoir un excès de trialkylaluminium par rapport à l'amorceur. Le monomère, ainsi activé, subit alors une attaque nucléophile par l'alcoolate, conduisant à l'ouverture du cycle et à la formation d'un alcoolate capable de poursuivre la polymérisation.

Une réaction de transfert à l'hydrure (Schéma 28), provenant de l'hydrogène du carbone en  $\beta$  du trialkylaluminium a été mise en évidence par MALDI-TOF :

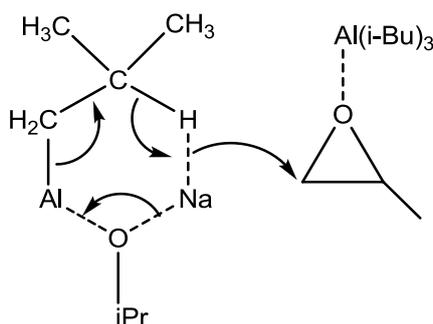


Schéma 28 : Mécanisme d'amorçage à l'hydrure lors de la polymérisation du POx par  $i\text{PrONa}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ .

Le remplacement de l'alcoolate de métal alcalin par un sel d'ammonium permet de limiter mais pas de supprimer totalement cette réaction de transfert.<sup>102</sup>

Ces systèmes sont capables de polymériser de manière contrôlée et vivante l'oxyde de propylène jusqu'à des masses molaires de 100 000 g/mol.

#### II.4.5 Conclusion

La polymérisation anionique par activation du monomère se caractérise par le rôle distinct entre l'amorceur et l'activateur.

Ces systèmes sont capables de polymériser des oxiranes substitués de manière contrôlée. Ils sont tout de même limités à la formation de polyéthers de faible masse molaire (inférieure à 10 000 g/mol), sauf dans le cas des systèmes associant un alcoolate de métal alcalin ou un sel d'ammonium et du trialkylaluminium. Nous avons donc choisi d'utiliser ces systèmes dans le cas de la polymérisation de l'épichlorhydrine.

### III. De l'épichlorhydrine au poly(azoture de glycidyle)

#### III.1 Synthèse de l'épichlorhydrine : intérêt de son utilisation

Avant de nous intéresser aux voies de polymérisation de l'épichlorhydrine et aux applications des polyéthers chlorés correspondants, nous allons tout d'abord examiner l'intérêt de l'épichlorhydrine comme matière première d'avenir.

La synthèse de l'épichlorhydrine reste, de façon prédominante, basée sur la chimie du pétrole. Il s'agit d'une réaction en plusieurs étapes dont le précurseur est le propène issu du craquage des hydrocarbures. La première étape de synthèse consiste à former le chlorure d'allyle en faisant réagir du dichlore sur le propène. Ce chlorure d'allyle est ensuite traité par de l'acide hypochloreux pour donner un mélange de dichlorohydrines, qui sont finalement converties en époxyde à l'aide d'hydroxyde de calcium (Schéma 29).<sup>104</sup>

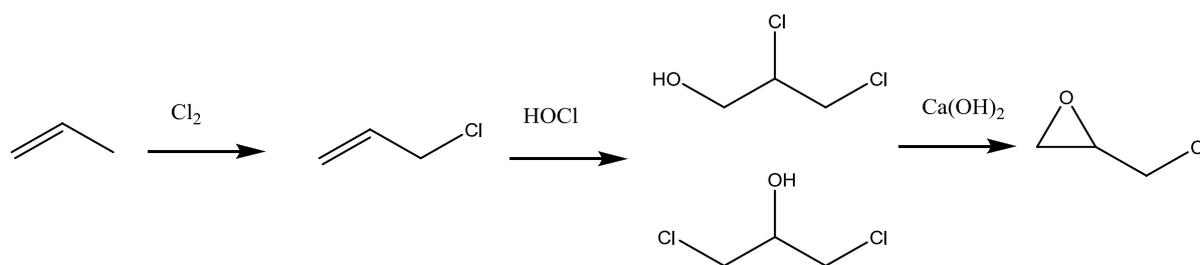


Schéma 29 : Synthèse d'épichlorhydrine par voie conventionnelle à partir de dérivés de pétrole.

Il est intéressant de noter que l'épichlorhydrine peut servir de précurseur à la formation de glycérol (Schéma 30).

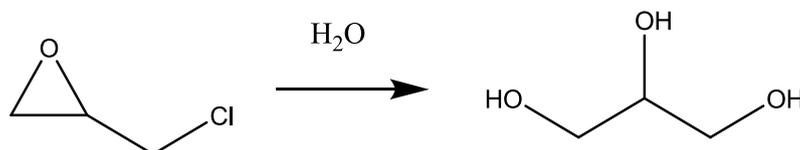
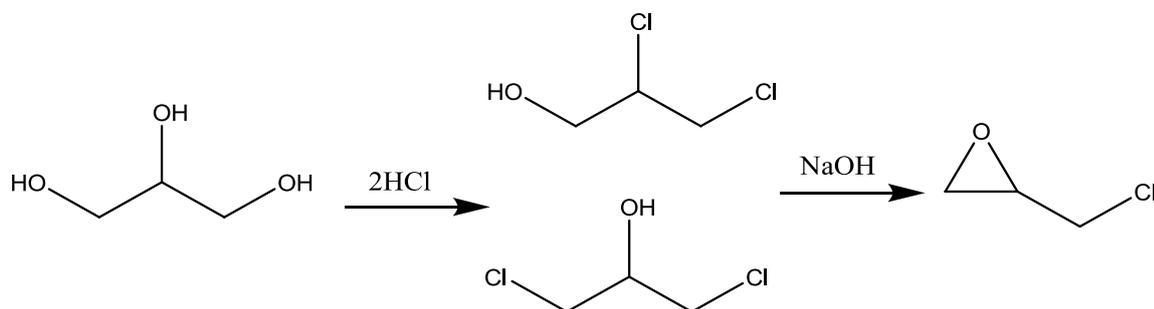


Schéma 30 : Synthèse du glycérol synthétique.

Le glycérol est un sous produit, à hauteur de 10%, lors de la synthèse de biocarburants. Cette offre en glycérol issue de ressources renouvelables a incité à la recherche de nouvelles voies

de valorisation. La synthèse d'épichlorhydrine à partir du glycérol (Schéma 31) est une des applications importantes. Elle est basée sur la réaction inverse à celle précédemment citée.<sup>105</sup>



*Schéma 31 : Nouveau procédé de synthèse de l'épichlorhydrine à partir du glycérol.*

Des études ont montré que dans l'étape d'époxydation, le 1,3-dichloro-2-propanol est plus réactif que son isomère le 1,2-dichloropropanol. Or, dans la voie de synthèse par le glycérol, la proportion de 1,3-dichloro-2-propanol est plus importante que dans le cas de la chloration du propène ce qui rend cette voie de synthèse économiquement viable.<sup>106</sup>

### III.2 Les voies de synthèse de la polyépichlorhydrine : Caractéristiques et limitations

Nous venons de voir que la quantité d'épichlorhydrine disponible augmente tout en s'inscrivant dans un processus de développement durable. Il convient de s'intéresser à l'utilisation qui peut être faite de cette molécule. L'une des applications est la synthèse de polymères, c'est pourquoi nous allons maintenant détailler les différentes voies de synthèse de ces polymères en nous focalisant sur les principales caractéristiques et limitations des divers systèmes existants.

#### III.2.1 Polymérisation par voie cationique

##### III.2.1.1 Acides de Lewis seuls

Une des voies de synthèse de la PECH est la polymérisation cationique. Les premiers essais ont été réalisés avec des acides de Lewis tel que  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4$  ou encore  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ .<sup>107</sup> Les résultats de polymérisation sont regroupés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Polymérisation de l'ECH à 5 °C dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  par des acides de Lewis.<sup>107</sup>

Amorceur	Temps (h)	Cv (%)	$\text{Mn}_{\text{exp}}$ (g/mol)
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	4	98	480
$\text{SnCl}_4$	3	75	570
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	7	2	360

Comme on peut le constater, les masses molaires des polymères obtenus sont très faibles, suggérant un mécanisme de fin de chaînes activées, conduisant à des réactions de transfert intramoléculaire, responsables de la formation prépondérante d'oligomères cycliques.

##### III.2.1.2 Acide de Lewis/alcool

Des études ont montrées que l'addition d'un alcool de faible masse molaire (par exemple du 1,4-butanediol) favorise le mécanisme par activation du monomère.<sup>108, 109, 110</sup> Afin de favoriser le mécanisme par activation du monomère il est possible d'ajouter l'épichlorhydrine lentement au cours de la polymérisation.<sup>9</sup>

Les résultats de polymérisation de l'ECH par le système acide de Lewis/1,4-butanediol sont rassemblés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Polymérisation d'ECH, dans le  $CH_2Cl_2$  par les systèmes acide de Lewis / 1,4-butanediol.<sup>110</sup>

Amorceur	Alcool	T (°C)	Temps (h)	Cv (%)	Mn <sub>exp</sub> (g/mol)	Mw/Mn
BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O	1,4-butanediol	65	> 1	n.c.	2 060	1,41
SnCl <sub>4</sub>	1,4-butanediol	30	8	40	1 750	3,55

Une des particularités de l'épichlorohydrine est la présence d'un groupement chlorométhyle. Ce groupement chlorométhyle a une influence lors de l'attaque nucléophile dans le cas du mécanisme par activation du monomère. En effet, lors de l'étape de propagation les additions sur le carbone le moins substitué sont favorisées malgré la présence du chlore qui possède un effet électronique.<sup>111</sup> Sur le Schéma 32, les attaques 1,2 et 2,2 sont donc favorisées.

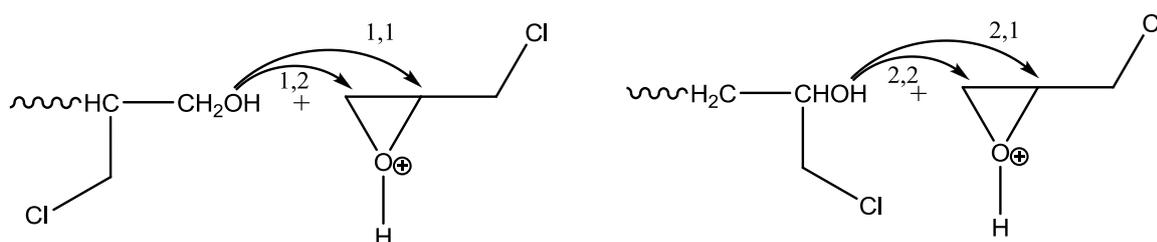


Schéma 32 : Attaques nucléophiles possibles sur l'ECH lors du mécanisme cationique par activation du monomère.

Ce système permet d'augmenter la masse molaire des PECH obtenues même si celle-ci reste très limitée.

### III.2.1.3 Utilisation de 1,4-butanediyl triflate

Une des voies de synthèse de PECH téléchélique utilise le 1,4-butanediyl triflate (BDT) (Figure 16).<sup>112</sup>

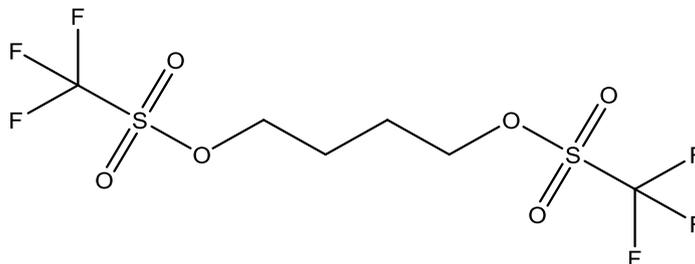


Figure 16 : 1,4-butanediyl triflate.

Ce système d'amorçage de la polymérisation permet d'obtenir des polyépichlorhydrines dihydroxytéléchéliques si l'on traite le polymère avec du 1,4-butanediol.

Le Tableau 10 regroupe les résultats obtenus avec le BDT pour la polymérisation de l'ECH.

Tableau 10 : Polymérisation de l'ECH par le BDT.<sup>112</sup>

[BDT]/[ECH]	T (°C)	Temps (h)	Conv. (%)	M <sub>n</sub> <sub>exp</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1/10	40	17	40	6 400	1,5
1/10	25	24	50	6 900	nc
1/20	25	17	20	15 000	nc

On constate que ce système permet d'obtenir des PECH dihydroxytéléchéliques possédant des masses molaires jusqu'à 15 000 g/mol, mais il existe encore des limitations en termes de contrôle de la masse molaire et de rendement (<50%) de la polymérisation.

### III.2.1.4 Conclusion sur la polymérisation cationique de l'ECH

La principale limite de la polymérisation cationique est l'obtention de masses molaires faibles. Cette voie de synthèse présente tout de même l'intérêt de permettre la synthèse de polymères dihydroxytéléchéliques lorsque le mécanisme par activation du monomère est favorisé (absence de réaction de transfert).

### III.2.2 Polymérisation anionique

La polymérisation de l'épichlorhydrine n'est pas possible par voie anionique conventionnelle, car la réaction de l'espèce propageante nucléophile sur le groupement chlorométhyle du monomère est prépondérante par rapport à l'ouverture du cycle.

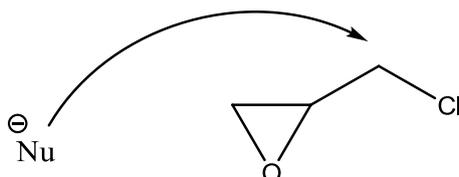


Schéma 33 : Attaque nucléophile possible sur l'ECH.

### III.2.3 Polymérisation par coordination

#### III.2.3.1 Association de trialkylaluminium et d'eau

C'est en 1957 que Vandenberg a synthétisé pour la première fois la polyépichlorhydrine (PECH) en utilisant un système à base de catalyseurs par coordination utilisé pour les éthers vinyliques.<sup>113</sup> Ce système de polymérisation conduit à la formation de PECH possédant deux populations de masse molaire différente :

- Une population de forte masse molaire résultant d'un mécanisme de coordination proposé par Vandenberg.<sup>60</sup> Cette population présente un fort caractère d'isotacticité.
- Une seconde population de faible masse molaire, formée par un mécanisme cationique par fin de chaînes activées. La présence de nombreuses réactions de transfert et de terminaison permet d'expliquer les faibles masses molaires des polymères obtenus.

Le Tableau 11 présente les données caractéristiques de la polymérisation de l'épichlorhydrine par le système Et<sub>3</sub>Al/H<sub>2</sub>O.

Tableau 11 : Polymérisation de l'ECH par  $Et_3Al/H_2O$  dans l'hexane pendant 6 heures ( $[Al]/[ECH]=2,5\%$ ).<sup>43</sup>

Conv. (%)	Apparence du polymère	Fraction crist. (%)
77,2	huile	0,55

Ce système permet d'obtenir des PECH de masses molaires moyennes en quelques heures mais présente l'inconvénient de ne pas conduire à des conversions quantitatives. De plus il n'y a aucun contrôle sur les masses molaires obtenues et il y a coexistence de deux populations de polymères.

### III.2.3.2 Le système trialkylaluminium/eau/pyridine

Afin de limiter la population de faible masse molaire, l'introduction d'une amine tertiaire a été examinée. En effet, la présence d'une amine tertiaire, comme la pyridine, permet de limiter l'intervention d'un mécanisme cationique. Cela s'explique par la capacité des amines tertiaires à stabiliser les sites acides responsables de la création des espèces cationiques.<sup>43, 61</sup>

Le Tableau 12 résume les résultats obtenus lors de la polymérisation de l'épichlorhydrine par le système  $Et_3Al/H_2O$ /pyridine.

Tableau 12 : Polymérisation de l'ECH par  $Et_3Al/H_2O$ /pyridine dans l'hexane à 50 °C pendant 6 heures ( $[Al]/[ECH]=2,5\%$ ).<sup>43</sup>

$[pyridine]/[Al]$	Conv. (%)	Apparence du polymère	Fraction crist. (%)
0,1	17,8	élastomère	15,4
0,2	5,74	solide	40,6
0,3	3,67	solide	41,4

En comparant le Tableau 11 et le Tableau 12 on constate que la fraction cristalline a significativement augmentée. En parallèle, une diminution des vitesses de polymérisation est observée, ce qui est en accord avec le fait que le mécanisme par coordination est plus lent que le mécanisme cationique.

Ce système présente tout de même des limites, car il n'y a toujours aucun contrôle de la masse molaire des polymères et les deux populations demeurent présentes.

### III.2.3.3 Porphyrines d'aluminium

L'utilisation de porphyrines d'aluminium s'est révélée intéressante pour la synthèse de poly(oxyde de propylène) (PPOx). En effet il est possible d'atteindre des PPOx de masses molaires de 70 000 g/mol avec un bon contrôle de la polymérisation ( $M_w/M_n < 1,5$ ).<sup>89</sup>

C'est pourquoi la TPPAlCl a été testée pour la polymérisation de l'ECH (Tableau 13).

*Tableau 13 : Polymérisation d'ECH par TPPAlCl, dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, à température ambiante en masse.<sup>89</sup>*

Temps (jours)	Conversion (%)	Mn <sub>exp</sub> (g/mol)
3	80	37 000

Ce système, même s'il permet d'atteindre une masse molaire relativement élevée, conduit à une conversion incomplète et nécessite un temps de réaction très long.

Il est tout de même possible de synthétiser des copolymères statistiques PPOx-PECH avec une masse molaire de 10 000 g/mol.<sup>90</sup> Il est intéressant de souligner que l'ECH est l'époxyle qui possède la plus faible réactivité par rapport à l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène et le 2,3 cis-époxybutane.

### III.2.3.4 Porphyrine d'aluminium/composé protique

Pour rappel le composé protique joue le rôle d'agent de transfert réversible qui conduit à qualifier ces réactions d'immortelles.

La synthèse de PECH, par le système TPPAlCl/MeOH en masse, conduit à des polyéthers ayant des masses molaires faibles, limitées par la quantité d'alcool introduite (Tableau 14).

Tableau 14 : Polymérisation d'ECH par le système TPPAlCl/MeOH, en masse, à température ambiante.<sup>90</sup>

[ECH]/[TPPAICl]/[MeOH]	Temps (h)	Conversion (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> (g/mol)	Mw/Mn
200/4/1	50	100	3 700	2 060	1,13
200/9/1	4	90	1 700	1 050	1,08
200/9/1	48	100	1 850	1 500	1,04
500/24/1	24	70	1 300	850	1,08
500/24/1	96	100	1 850	1 400	1,06
1 000/49/1	21	100	1 850	1 400	1,09

### III.2.3.5 Dialkyl zinc (seul et en présence d'eau)

Les résultats des essais de polymérisation de l'épichlorhydrine avec le diphenyl zinc, seul et en présence d'eau, sont présentés Tableau 15.<sup>52</sup>

Tableau 15 : Polymérisation de l'ECH avec ZnPh<sub>2</sub> dans le benzène pendant 31 jours à 120°C.

Catalyseur	Conv. (%)	[η] (dl/g)
ZnPh <sub>2</sub>	74	0,04
ZnPh <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O (1:1)	11	0,05

La polymérisation atteint de meilleurs taux de conversion sans cocatalyseur. Le temps de polymérisation est extrêmement long pour au final obtenir un polymère de faible masse molaire avec un taux de conversion limité. La présence du groupement chlorométhyle par la combinaison d'effets inductifs et de l'encombrement stérique perturbe donc fortement la polymérisation.<sup>52</sup>

### III.2.3.6 Les complexes bimétalliques

- Les complexes μ-oxo-bimétalliques

L'utilisation de complexes μ-oxo-bimétalliques, issus de la condensation d'alcoolates d'aluminium avec des carboxylates de zinc, pour la polymérisation de l'épichlorhydrine a montré que ces systèmes sont quasiment inactifs. La réaction a un temps de demi-réaction de plus de 4 jours.<sup>74</sup>

- $R_2Alacac-H_2O-ZnR_2$

L'association d'un dialkyl aluminium acétylacétone ( $R_2Alacac$ ) (Figure 17) avec du dialkyl zinc et de l'eau permet de polymériser l'épichlorhydrine.<sup>114</sup>

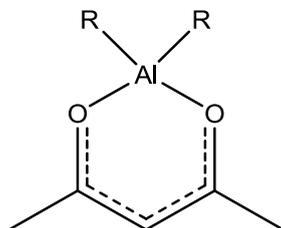


Figure 17 :  $R_2Alacac$ .

Là encore, les principales limitations de ce système concernent le temps de réaction long, de l'ordre de 24 heures, et le rendement de polymérisation limité à 45%.

Ce système permet la copolymérisation de l'ECH avec l'oxyde de propylène (POx) et l'allyl glycidyl éther (AGE) jusqu'à des taux de conversion de l'ordre de 50% pour un temps de réaction de 20 heures. L'ordre de réactivité des monomères est le suivant :



- $Mt(acac)_n-Al(i-Bu)_3-H_2O$

Une variante du système précédent a été introduite par Hsieh en 1971. Il s'agit de l'association de  $Al(i-Bu)_3$ , d'eau et de  $Zn(acac)$ . Avec ce système, il est possible de copolymériser l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'éther allyl glycidique et l'épichlorhydrine.<sup>116</sup>

Ce système a ensuite été amélioré en remplaçant le zinc par des terres rares. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 16.<sup>117</sup>

*Tableau 16 : Polymérisation de l'ECH par  $Mt(acac)_3/Al(i-Bu)_3/H_2O$  (0,25/2/1) à 80 °C pendant 2 heures dans le toluène.<sup>117</sup>*

Terre rare	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	Y
Cv (%)	30	43	51	53	21	55	57	60	60
Mv (kg/mol)	1 070	980	1 650	1 090	790	860	960	880	980

Ces systèmes permettent d'obtenir des PECH de très forte masse molaire en des temps courts, mais les conversions restent toujours incomplètes.

### III.2.4 Conclusion

La polymérisation par coordination de l'épichlorhydrine est dédiée principalement à la synthèse de polymères de forte masse molaire, mais les taux de conversions incomplets obtenus restent une limitation majeure.

### III.3 Principales applications du polyépichlorhydrine

#### III.3.1 Domaine automobile

La polyépichlorhydrine de forte masse molaire possède les caractéristiques pour être utilisé en tant qu'élastomère ( $T_g = -22\text{ °C}$ ). Ses principaux atouts sont une bonne résistance à la température, une bonne imperméabilité aux gaz et une bonne résistance aux hydrocarbures.<sup>118</sup> Un point important à souligner est que la PECH possède une imperméabilité à l'air, à  $25\text{ °C}$ , 42 fois plus importante que le caoutchouc naturel.<sup>118</sup>

Ces propriétés rendent la PECH utilisable dans le domaine automobile et plus particulièrement pour la fabrication de pièces moteur.

#### III.3.2 Electrolytes

La PECH et les copolymères PECH-PEO sont actuellement étudiés pour la fabrication d'électrolytes. Cela s'explique par la combinaison de plusieurs propriétés intéressantes pour l'application visée, d'une part, une bonne conductivité à température ambiante et d'autre part, une bonne résistance thermique. Des études ont d'ailleurs montré que du PECH-PEO dopé par  $\text{LiClO}_4$  présente d'excellentes propriétés de conduction.<sup>119, 120, 121</sup>

#### III.3.3 Précurseurs pour d'autres polymères

La présence d'un atome de chlore rendant possible des réactions de substitutions, fait de la PECH un précurseur pour la synthèse de divers polymères porteurs de groupes latéraux fonctionnels ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NR}_2$ , etc...) utilisables dans plusieurs domaines d'applications :

- Résines échangeuses d'ions

Dans le domaine des résines échangeuses d'ions, la réaction de PECH avec des diamines conduit à la formation d'un réseau polyéther-polyamine.<sup>122, 123, 124</sup>

Il a été également indiqué qu'une PECH réticulée dont les groupements chlorométhyle ont été substitués par des groupements contenant du soufre conduit à des résines utilisables pour l'adsorption de mercure.<sup>125</sup>

- Synthèse de polymères photosensibles

Nishikubo a effectué la substitution du chlore par des groupements phthalimide, 2-thiobenzoxazole ou 2-thiobenzothiazolephthalyl. Les polymères obtenus présentent de bonnes propriétés pour des applications photolithographiques.<sup>126</sup>

- Autres

La synthèse de polymères halogénés est également possible. Par exemple, la polyiodohydrine peut être obtenue en substituant le chlore par l'iode.<sup>127</sup> En revanche la substitution par le fluor est plus limitée, seulement 50% des chlores peuvent être substitués.<sup>128</sup>

### III.3.4 Polymères énergétiques

Une des applications du PECH qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de ces travaux de thèse est son utilisation en tant que précurseur du poly(azoture de glycidyle) (PAG). Le PAG est un prépolymère énergétique utilisé en tant que liant dans les propergols composites, c'est-à-dire en tant qu'ingrédient dans le combustible de propulsion des missiles et fusées. Il faut savoir que les propergols composites sont constitués d'un oxydant (généralement du perchlorate d'ammonium, de sodium ou de potassium), d'un réducteur métallique (des particules d'aluminium) et d'un liant polymère possédant une fonctionnalité supérieure à deux afin de former un réseau tridimensionnel lors de la réaction de réticulation avec des molécules de di- ou triisocyanate, permettant d'assurer la stabilité structurelle de l'ensemble.

Le prépolymère le plus souvent utilisé est le polybutadiène dihydroxytélchélique (PBHT) (Figure 18) car, une fois réticulé, il possède d'excellentes propriétés mécaniques et physiques. L'inconvénient de ce prépolymère est qu'il est peu énergétique, ce qui entraîne une diminution des propriétés de propulsion du système.

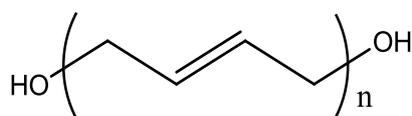


Figure 18 : PBHT.

Afin d'améliorer l'efficacité des propergols composites, une des approches envisagées est de remplacer le PBHT par un prépolymère capable de fournir plus d'énergie lors de la combustion de l'ergol. Nous présentons ci-après un résumé des différents polymères énergétiques dihydroxytélchéliques existants.

#### III.3.4.1 Le polybutadiène dihydroxytélchélique nitré (PBHTN)

Une des solutions pour obtenir un polymère énergétique est de modifier chimiquement un polymère commercial, par exemple le PBHT, afin de lui ajouter des groupements énergétiques comme le nitrate. La voie de modification privilégiée est l'époxydation d'une partie des doubles liaisons présentes dans la chaîne du PBHT, puis de réaliser la nitration des fonctions époxyde (Schéma 34).<sup>129</sup>

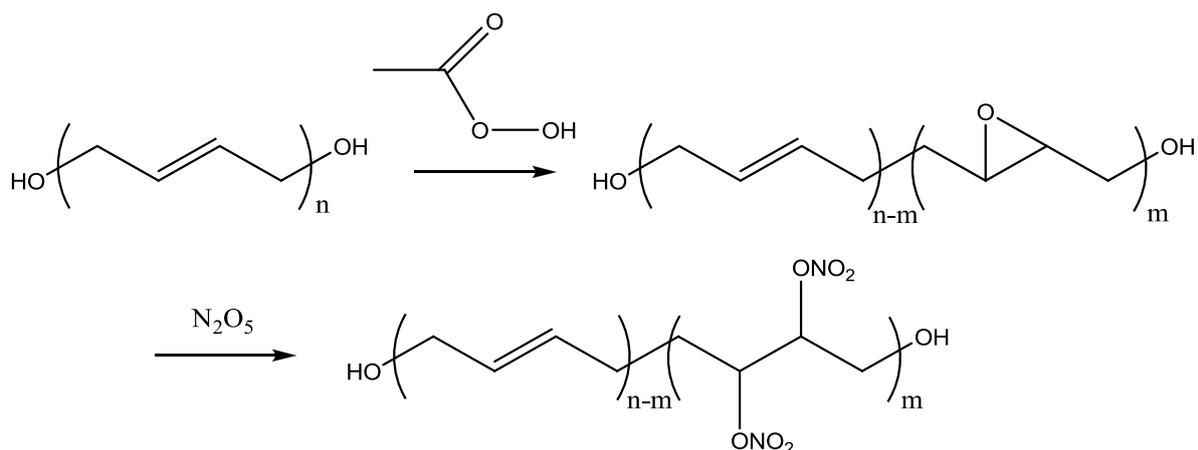


Schéma 34 : Synthèse du PBHTN.

Afin d'obtenir un bon compromis entre les propriétés mécaniques et les propriétés énergétiques, le pourcentage de fonctions nitrées est limité à 10%.

Les propriétés du PBHTN nitré à 10% sont regroupées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Propriétés du PBHTN nitré à 10%.

PBHTN	
Tg	-58 °C
Mn	4 000 g/mol
Fonctionnalité en alcool	2 - 3
Enthalpie d'explosion calculée	nc

Ces polymères restent limités par la faible proportion de fonctions nitrées pouvant être incorporées.

### III.3.4.2 Le polynitrate de glycidyle (polyGLYN)

Dans la même famille des poly(oxirane)s, il existe le poly(nitrate de glycidyle) (polyGLYN) représenté Figure 19.

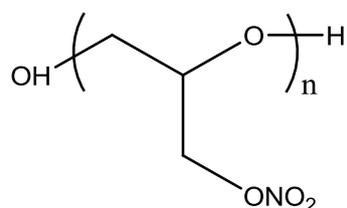


Figure 19 : PolyGLYN.

Ce polymère est obtenu par polymérisation du nitrate de glycidyle. La première difficulté consiste à synthétiser le monomère de manière sécurisée. En effet il s'agit de réaliser une nitration sur du glycidol. Durant cette réaction de nitration, il est possible de former de la nitroglycérine (Schéma 35), ce qui peut conduire à l'explosion du milieu réactionnel.<sup>130</sup>

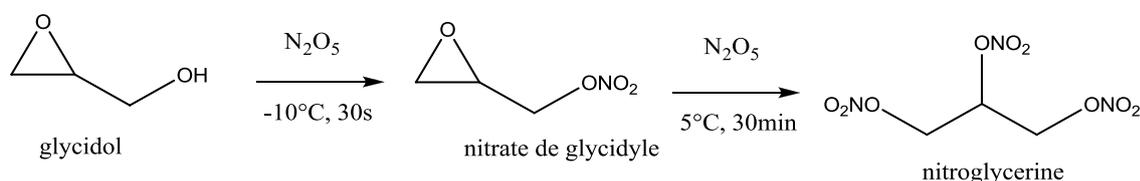


Schéma 35 : Synthèse du nitrate de glycidyle.

L'obtention du polyGLYN est réalisée par polymérisation cationique. Les catalyseurs de polymérisation des oxiranes ont été testés tels le BF<sub>3</sub>, le SnCl<sub>4</sub> ou encore le triéthylxonium hexafluorophosphate (TEOP) avec préférentiellement un diol comme amorceur. Cependant, même en se plaçant dans les conditions d'un mécanisme par activation du monomère, la fonctionnalité en alcool reste faible. Cela conduit à des prépolymères qui, une fois réticulés, présentent de faibles propriétés mécaniques.<sup>131</sup>

Afin d'obtenir des prépolymères avec une fonctionnalité acceptable pour l'application, l'acide tétrafluoroborique utilisé comme catalyseur avec un diol de faible masse molaire, tel l'éthylène glycol, apparaît être le meilleur système.<sup>130</sup>

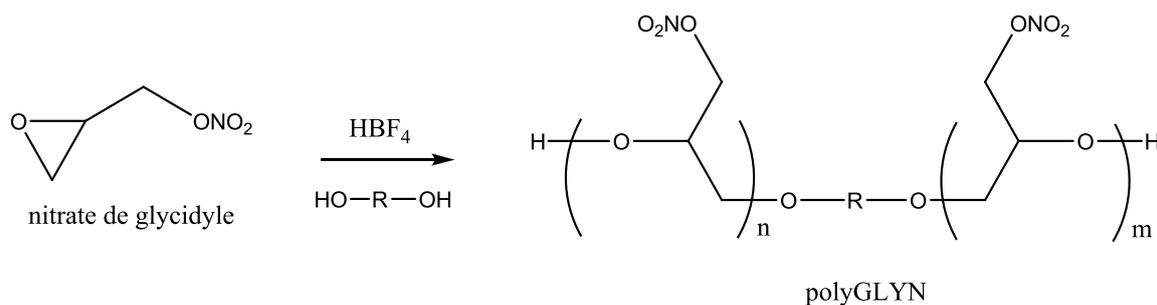


Schéma 36 : Synthèse du polyGLYN.

Comme toute polymérisation cationique, il faut ajouter lentement le monomère au cours de la réaction afin d'éviter le mécanisme de fin de chaîne activée. En effet celui-ci conduit à des réactions de cyclisation nuisant à la fonctionnalité en alcool du polymère final.

Les masses molaires des polymères obtenus sont comprises entre 500 et 3 500 g/mol. Le calcul de l'enthalpie d'explosion place le polyGLYN comme un des prépolymères les plus énergétiques (Tableau 18).<sup>130</sup>

Tableau 18 : Récapitulatif des propriétés du polyGLYN

polyGLYN	
Tg	-35 °C
Mn	500 – 3 500 g/mol
Fonctionnalité en alcool	2 - 3
Enthalpie d'explosion calculée	2 661 kJ/kg

La limitation principale de cette voie réside dans l'instabilité du monomère.

### III.3.4.3 Les polyoxétanes énergétiques

La première polymérisation de l'oxétane a été réalisée en 1956 en présence de  $\text{BF}_3$  comme amorceur. Il s'agit d'un mécanisme de polymérisation cationique qui aboutit à la formation d'une proportion importante de macrocycles.<sup>132</sup>

Ce qui nous intéresse plus particulièrement dans le contexte de cette étude, ce sont les polyoxétanes énergétiques suivant le poly(3-nitratomethyl-3-methyl oxétane) (polyNIMMO), le poly(3-azidomethyl-3-methyl oxétane) (polyAMMO) et le poly(3,3-bis(azidomethyl) oxétane) (polyBAMMO) représentés sur le Figure 20.

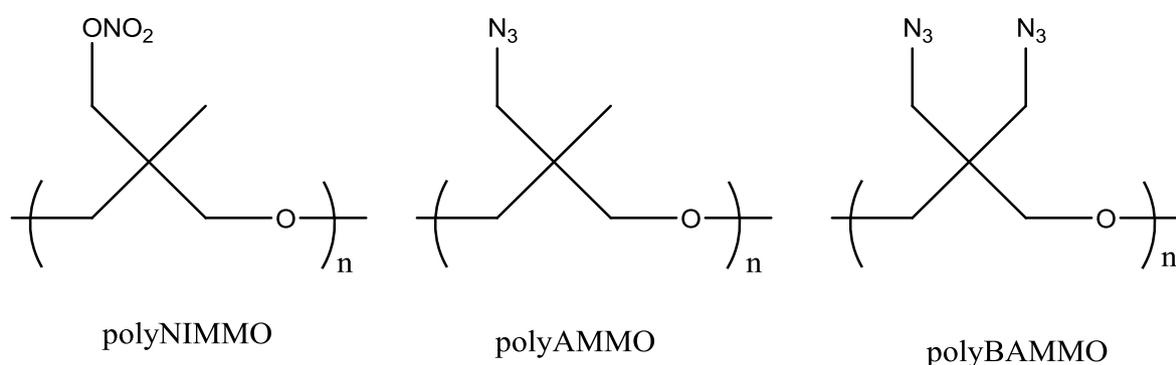


Figure 20 : Polyoxétanes énergétiques.

Ces trois polymères peuvent être obtenus directement en polymérisant leurs monomères respectifs (Figure 21).

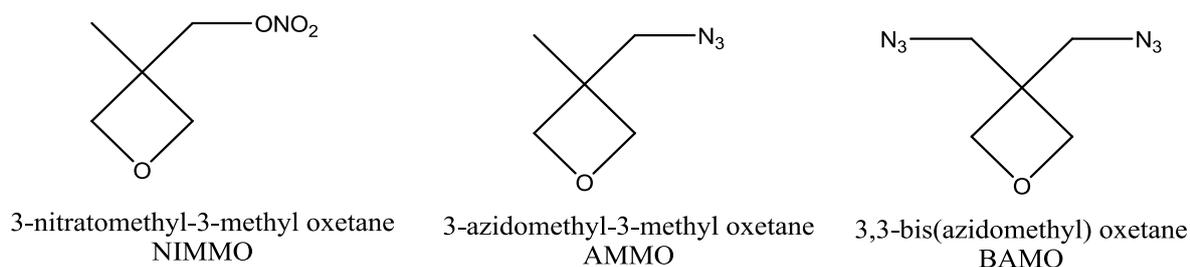


Figure 21 : Monomères des poly(oxétane) énergétiques.

Ces monomères sont assez instables, c'est pourquoi d'autres voies de synthèse ont été développées. C'est notamment le cas pour le polyAMMO et le polyBAMMO, où une stratégie de synthèse similaire à celle utilisée pour le PAG a été mise en place. Il s'agit de polymériser

des oxétanes substitués avec des groupements facilement azidables comme le chlore, le brome<sup>133</sup> ou le tosyl.<sup>134</sup>

La polymérisation la plus utilisée pour ces monomères fait appel à un mécanisme cationique. Le système le plus communément employé consiste en l'association d'un diol comme amorceur (généralement le 1,4-butanediol) et d'un catalyseur ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ou  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ).<sup>135, 136, 137</sup> (Schéma 37)

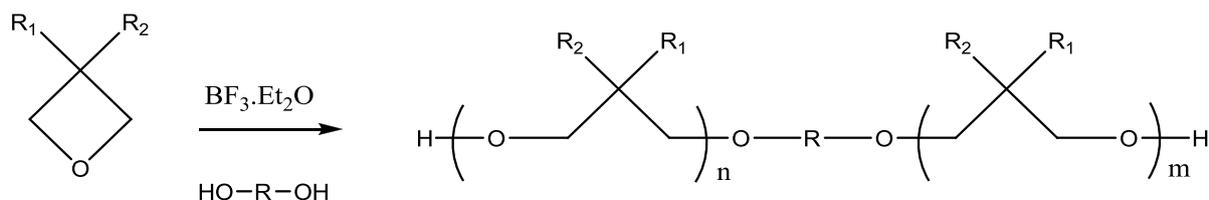


Schéma 37 : Polymérisation de polyoxétanes.

Contrairement au polyAMMO et au polyNIMMO, le polyBAMO est un solide présentant une température de fusion élevée ( $T_f = 61 \text{ °C}$ ).<sup>129</sup> C'est pourquoi, il est intéressant de l'utiliser en tant que comonomère. Par exemple, il est possible de synthétiser des copolymères à partir de AMMO et de BAMO<sup>138</sup> ou encore entre le NIMMO et le BAMO.<sup>139</sup>

Il existe également des copolymères PAG-polyBAMO. Ils sont synthétisés par polymérisation d'ECH et de 3,3-bischlorométhyl oxétane, puis par azidation des chlores.<sup>133, 140</sup>

Le Tableau 19 rassemble les propriétés des polyoxétanes énergétiques.

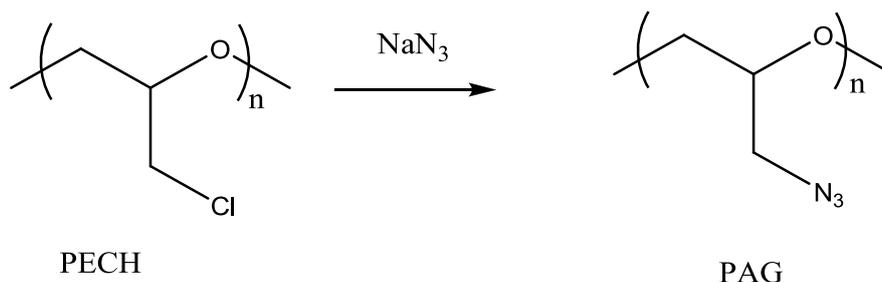
Tableau 19 : Propriétés des polyoxétanes énergétiques.

	polyNIMMO	polyAMMO	polyBAMMO
Tg (Tf)	-30 °C		-39 °C (61 °C)
Mn	12 500 g/mol	7 500 g/mol	7 000 g/mol
Fonctionnalité en alcool	2 - 3	2	2
Enthalpie d'explosion calculée	818 kJ/kg	nc	nc

Les polyoxétanes énergétiques possèdent de bonnes propriétés, la limitation vient principalement de la disponibilité commerciale des monomères.

## III.3.4.4 Le polyazoture de glycidyle (PAG)

Le polymère énergétique qui nous intéresse dans ces travaux de thèse est le PAG. Il a été synthétisé pour la première fois en 1972 par Vandenberg en effectuant une substitution nucléophile des atomes de chlore pendants d'un polyépichlorhydrine-triol par de l'azoture de sodium.<sup>141</sup> Cette réaction de substitution présente l'avantage de ne pas changer la fonctionnalité en alcool des chaînes polymères (Schéma 38).



*Schéma 38 : Synthèse du PAG.*

Cette azidation a lieu généralement dans le diméthylformamide (DMF), mais elle peut également être effectuée dans d'autres solvants organiques<sup>142</sup> et aqueux.<sup>143</sup> Une étude a également montré que la présence d'un sel, comme le chlorure de lithium ou du chlorure de méthyltriocylammonium, pour la réaction de substitution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), permettait d'accélérer l'azidation.<sup>144</sup>

Il est important de noter que l'azoture de glycidyle n'est pas assez réactif pour polymériser dans les mêmes conditions que l'épichlorhydrine, c'est pourquoi le PAG est synthétisé par modification chimique de la polyépichlorhydrine.<sup>145</sup>

Ce qui se rapproche le plus d'une synthèse directe de PAG consiste à faire réagir de l'épichlorhydrine en présence d'azoture de sodium et d'un amorceur diol dans du DMF. Ceci aboutit seulement à la formation d'oligomères de masse molaire de 500 g/mol, ce qui les destine à une application en tant que plastifiants ( $T_g = -72$  °C) plutôt que comme précurseur de réseau polyuréthane.<sup>146</sup>

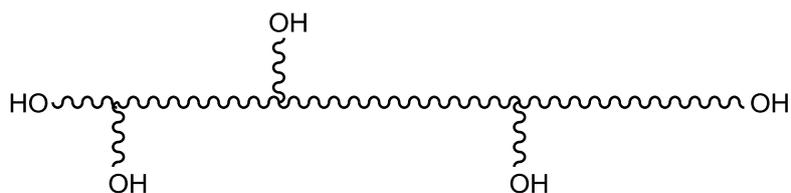
La méthode de synthèse des PECH, précurseurs des PAG, est la voie cationique, car elle permet d'obtenir des fonctions alcool terminales, ce qui est primordial pour la réaction de réticulation. Les systèmes catalytiques les plus utilisés sont obtenus par l'association du  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  avec un polyol. Le polyol peut par exemple être du glycérol dans le cas de la

première synthèse de Vandenberg<sup>141</sup>, ou encore du 1,4 butanediol ou de l'éthylène glycol. Il est donc possible d'optimiser la PECH en fonction des propriétés attendues pour le PAG final. Par exemple, il est possible de modifier la longueur des chaînes en jouant sur le rapport initial entre la quantité d'amorceur et de monomère, d'augmenter la fonctionnalité en choisissant un amorceur triol plutôt que diol. Le fait d'utiliser un mécanisme cationique limite les masses molaires à 4 000 g/mol et oblige à ajouter goutte à goutte le monomère afin de favoriser le mécanisme d'activation du monomère, ce qui rend la synthèse relativement longue.

Il existe également une autre méthode de synthèse originale de PAG qui consiste, dans une même étape, à azider et à fractionner des chaînes de PECH de très forte masse molaire (de l'ordre de 500 000 à 5 000 000 g/mol), à l'aide d'azoture de sodium et d'épichlorhydrine dans un solvant organique comme le DMSO. Le mécanisme proposé est le suivant<sup>147</sup> :

1. Azidation et dégradation de PECH de forte masse molaire par action combinée de la température et de l'azoture de sodium.
2. Polymérisation et azidation simultanées de l'ECH par l'azoture de sodium afin de former des chaînes de PAG de faible masse molaire (environ 500 g/mol).
3. Réaction de transfert de chaînes des PAG de faible masse molaire sur la PECH de forte masse molaire en cours de dégradation.

Cela aboutit à des PAG ayant la structure représentée sur la Figure 22.



*Figure 22 : Structure des PAG synthétisés par dégradation et azidation simultanée de PECH*

La masse molaire des PAG obtenue est modulable de 500 à 40 000 g/mol. Il en est de même avec la fonctionnalité en alcool qui peut être comprise entre 2 et 10.

Les propriétés du PAG sont résumées dans le Tableau 20.

*Tableau 20 : Récapitulatif des principales propriétés du PAG*

Voie de synthèse	Cationique	Dégradation
Tg	-45 °C	-55 °C
Mn	500 - 4 000 g/mol	500 - 40 000 g/mol
Fonctionnalité en alcool	2 - 3	2 - 10
Enthalpie d'explosion calculée	2 500 kJ/kg	

Des calculs ont été réalisés afin de quantifier l'énergie contenue dans ce polymère. L'enthalpie d'explosion théorique est de 2 500 kJ/kg, ce qui en fait un des polymères les plus énergétiques.<sup>130</sup>

#### **IV. Conclusion**

Les propriétés du poly(azoture de glycidyle) sont très intéressantes pour des applications dans le domaine de la propulsion. Dans ce contexte, la synthèse de polyépichlorhydrine dihydroxytélechéliques de manière contrôlée est importante.

Les systèmes actuels ne permettent pas d'avoir un contrôle complet de la synthèse de PECH. En effet, les systèmes cationiques aboutissent à la formation de PECH dihydroxytélechélique de masse molaire de 5 000 g/mol maximum. La polymérisation par coordination permet de synthétiser des polyépichlorhydrines de très forte masse molaire mais en l'absence totale de contrôle, ce qui limite grandement son utilisation.

La polymérisation anionique par activation du monomère de l'épichlorhydrine représente donc une voie prometteuse encore inexploitée aujourd'hui.



## **Chapitre 2**

# **Polymérisation de l'épichlorhydrine**

## SOMMAIRE

I.	Introduction.....	85
II.	Homopolymérisation de l'épichlorhydrine par le système NOct <sub>4</sub> Br/TiBAI .....	86
II.1	Etude de la polymérisation de l'épichlorhydrine.....	86
II.2	Etude cinétique.....	89
II.3	Analyse par RMN du proton de la polyépichlorhydrine .....	91
II.4	Etude de la réaction d'amorçage.....	92
II.5	Etude de la microstructure de la PECH par RMN du carbone .....	99
II.6	Propriétés thermomécaniques .....	100
II.7	Mécanisme proposé pour la polymérisation de l'épichlorhydrine	101
III.	Conclusion .....	101

## I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons pu constater que la polymérisation de l'épichlorhydrine (ECH) reste difficile à contrôler. Les systèmes existants présentent de nombreuses faiblesses et limites, ce qui constitue un frein pour la synthèse et l'utilisation des polymères correspondants.

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un système mettant en jeu la polymérisation anionique par activation du monomère afin de réaliser la polymérisation de manière contrôlée de l'épichlorhydrine. Cette approche est basée sur les travaux réalisés au sein du LCPO par C. Billouard. Celui-ci a mis au point des systèmes d'amorçage, associant des sels d'ammonium ( $\text{NR}_4\text{X}$ ) et des trialkylaluminium ( $\text{AlR}_3$ ), permettant de polymériser de manière contrôlée différents oxiranes tel l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène. D'autres travaux ont montré que ces systèmes permettent de polymériser, dans une certaine mesure, l'oxétane.<sup>148</sup>

Dans ce chapitre nous étudierons le comportement du système  $\text{NR}_4\text{X}/\text{AlR}_3$  lors de la polymérisation de l'épichlorhydrine.

## II. Homopolymérisation de l'épichlorhydrine par le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI

De part sa structure proche de l'oxyde de propylène, l'épichlorhydrine est un candidat potentiel pour la polymérisation anionique par activation du monomère, basée sur l'utilisation du système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI.

### II.1 Etude de la polymérisation de l'épichlorhydrine

La présence du groupement chlorométhyle rend la polymérisation anionique de l'épichlorhydrine impossible. En effet ce groupement chlorométhyle peut, non seulement réagir avec des nucléophiles ou des bases fortes, mais également conduire à des interactions avec l'acide de Lewis. La plus faible nucléophilie des centres actifs générés avec le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI pouvait laisser espérer la limitation de ces réactions secondaires. Nous avons poursuivi et complété les premiers essais réalisés au LCPO.<sup>149</sup> Le Tableau 21 rassemble les différents essais de polymérisation de l'épichlorhydrine avec ce système.

Tableau 21 : Polymérisation de l'épichlorhydrine amorcée par NOct<sub>4</sub>Br en présence de TiBAI (toluène, [ECH] = 3 M, T = - 30 °C).

[TiBAI] / [NOct <sub>4</sub> Br]	Durée (h)	Conversion (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
0	24	0	/	/	/
1	24	0	/	/	/
1,5	2,3	100	10 000	9 400	1.14
1,5	2	100	20 000	20 200	1.17
2,6	2,5	100	25 000	20 800	1.08
2,7	6	100	50 000	52 000	1.13
5.4	8	100	100 000	83 500	1.23

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

La conversion en polymère est calculée de manière gravimétrique après évaporation des composés volatiles (solvant et monomère résiduel). La masse de polymère est ensuite comparée à la masse de monomère initialement introduite dans le milieu réactionnel.

Le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI permet la polymérisation de l'épichlorhydrine de manière quantitative, à la condition que le rapport TiBAI/NOct<sub>4</sub>Br soit strictement supérieur à 1. Cela s'explique par la formation préférentielle du complexe entre le sel d'ammonium et l'acide de

Lewis (Figure 23). Seul l'excès de dérivé aluminique par rapport à la stœchiométrie 1:1 participe donc à l'activation du monomère.

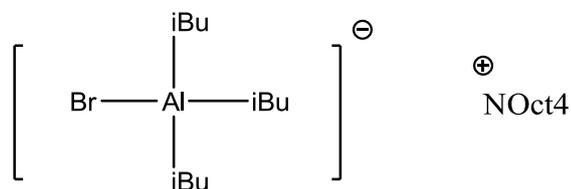


Figure 23 : Complexe  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$ .

Il convient de s'intéresser à la concordance entre la masse molaire théorique et la masse molaire expérimentale des polymères obtenus. Les masses molaires théoriques ( $M_{n_{th}}$ ) sont calculées en considérant que l'amorçage est quantitatif, c'est-à-dire que chaque molécule d'amorceur, ici le  $\text{NOct}_4\text{Br}$  donne naissance à une chaîne de polymère. Cela permet donc de définir

$$M_{n_{th}} = \frac{[ECH]}{[\text{NOct}_4\text{Br}]} M_{ECH}$$

Les masses molaires expérimentales ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le tétrahydrofurane (THF), en se basant sur une calibration avec des étalons polystyrène (PS).

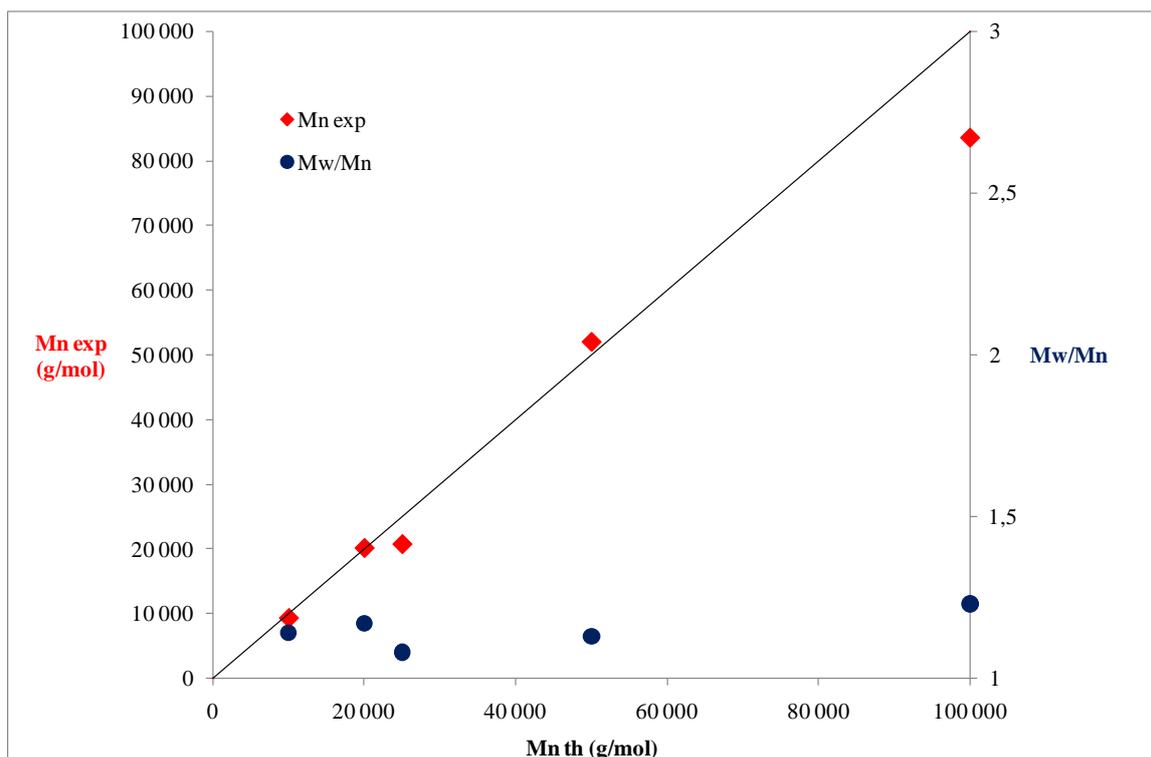


Figure 24 : Evolution de la masse molaire expérimentale en fonction de la masse molaire théorique de PECH amorcée par  $\text{NOct}_4\text{Br}$  en présence de  $\text{TiBAI}$ .

Sur la Figure 24 on observe une très bonne concordance entre les masses molaires théoriques calculées et les masses molaires expérimentales déterminées par SEC. D'autre part la distribution des masses molaires des PECH obtenues est étroite ( $< 1,1$ ). On peut en conclure que ce système permet de contrôler la polymérisation de l'épichlorhydrine. Ceci est en partie confirmé par l'obtention d'un polymère de masse molaire expérimentale de 52 000 g/mol pour une masse molaire théorique de 50 000 g/mol. Pour des masses molaires supérieures, un léger écart est observé (83 000 g/mol expérimentale pour 100 000 g/mol théorique), suggérant l'intervention possible mais limitée de réactions de transfert. Par ailleurs, on note que la polymérisation de l'épichlorhydrine est beaucoup plus rapide qu'avec la plupart des systèmes catalytiques décrits, et ne nécessite que quelques heures à  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  pour atteindre un taux de conversion de 100% (moins de 8 heures pour une masse expérimentale de 83 000 g/mol).

## II.2 Etude cinétique

Une étude cinétique de la polymérisation de l'épichlorhydrine a été précédemment réalisée par A. Labbé par dilatométrie (Figure 25).<sup>149</sup>

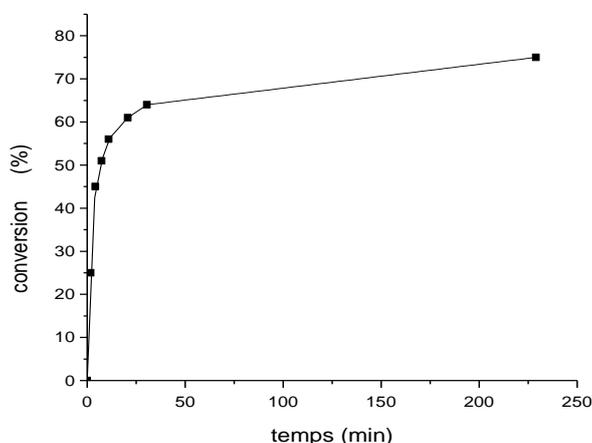


Figure 25 : Conversion =  $f(\text{temps})$  pour la polymérisation de l'ECH amorcée par  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$  (1/1,5), à 0 °C dans le toluène,  $[\text{NOct}_4\text{Br}] = 9,3 \text{ mM}$ ,  $[\text{ECH}] = 3\text{M}$ .

L'étude cinétique (Figure 25) montre que l'évolution de la conversion en fonction du temps reflète un comportement particulier, déjà observé avec d'autres époxydes en polymérisation anionique activée. La vitesse initiale est très élevée, puis un net ralentissement est observable autour de 60-70% de conversion sans que cela n'empêche d'atteindre une conversion complète dans la majeure partie des cas.

Afin d'avoir des informations complémentaires sur ce mode de polymérisation de l'épichlorhydrine, l'évolution de la masse molaire expérimentale des PECH en fonction de la conversion a également été étudiée (Figure 26).

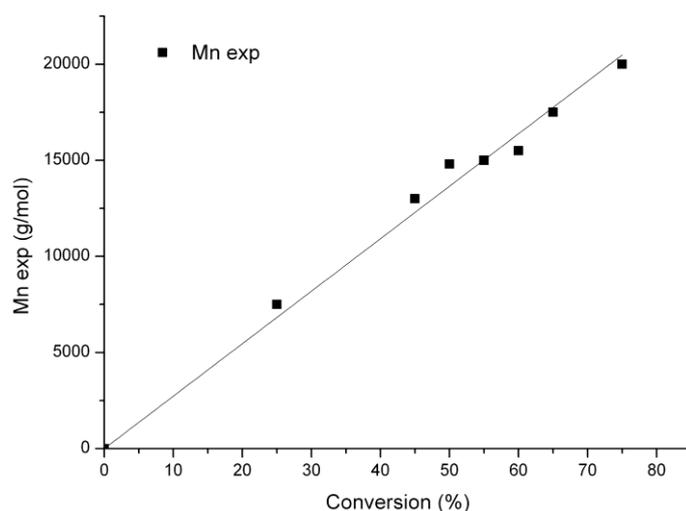


Figure 26 : Evolution de la masse molaire expérimentale en fonction de la conversion pour la polymérisation de l'ECH amorcée par  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$  (1/1,5), à 0 °C dans le toluène,  $[\text{NOct}_4\text{Br}] = 9,3 \text{ mM}$ ,  $[\text{ECH}] = 3\text{M}$ .

Ces études ont été réalisées en polymérisant l'épichlorhydrine dans les mêmes conditions et en désactivant le milieu réactionnel par addition d'éthanol dégazé pour différents temps de polymérisation.

Comme le montre la Figure 26, la masse molaire expérimentale de la PECH évolue linéairement en fonction de la conversion en ECH.

Nous avons également remarqué (Tableau 21) que, plus des masses molaires élevées sont visées, plus le rapport  $[\text{TiBAI}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$  doit être augmenté afin d'atteindre une conversion complète, sinon la réaction s'arrête avant consommation totale du monomère. Ces deux observations peuvent s'expliquer par la compétition entre deux complexes. Le premier, entre le TiBAI et le monomère libre, conduit à l'activation de l'épichlorhydrine. Le second, entre le TiBAI et les oxygènes du polyéther formé (Schéma 39), rend indisponible l'aluminique pour l'activation souhaitée.

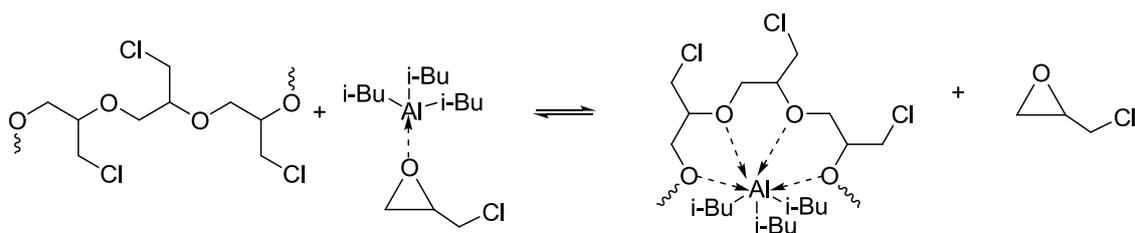


Schéma 39 : Complexe entre les oxygènes du polymère et le TiBAI.

On peut conclure de cette première étude que le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI permet de polymériser l'ECH de façon relativement contrôlée dans des conditions expérimentales similaires à celles de l'EO et du POx.

Le groupement chlorométhyle ne perturbe donc pas le système catalytique et n'altère pas la stabilité des centres actifs propageants. Il est toutefois nécessaire de travailler avec un excès de TiBAI car la formation du complexe amorçant est prédominante sur celui mettant en jeu l'aluminique et le monomère. L'excès de TiBAI qui est libre permet de former un complexe avec le monomère seul générant ainsi un monomère activé.

Il est possible de comparer la vitesse de polymérisation de l'épichlorhydrine à celle de l'oxyde de propylène (Tableau 22) en se basant sur le calcul des constantes de vitesse de polymérisation ( $k_p$ ). Cette constante présente l'intérêt de ne pas prendre en compte l'influence de l'activateur.

Tableau 22 : Calcul des constantes de vitesse de polymérisation  $k_p$  pour l'épichlorhydrine et l'oxyde de propylène ( $[Monomère]=3M$ ,  $M_n=30\ 000\ g/mol$ , toluène,  $T=0\ ^\circ C$ ).

Monomère	$\frac{[Monomère]}{[NOct_4Br]}$	Pente <sup>a</sup> de conv. = f(t)	$k_p[M^*]$ (min <sup>-1</sup> )	$k_p$ (L.mol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
ECH	316	10,5	3 300	700 000
POx	526	3,5	1 800	650 000

<sup>a</sup> : Calculée pour les 40 premiers pourcents de conversion.

Les résultats du Tableau 22 montrent que les deux monomères possèdent des réactivités très proches.

### II.3 Analyse par RMN du proton de la polyépichlorhydrine

Pour nous assurer de la structure du polymère obtenu, nous avons analysé par RMN <sup>1</sup>H (Figure 27) une PECH de masse molaire de 10 000 g/mol amorcée par NOct<sub>4</sub>Br en présence de TiBAI.

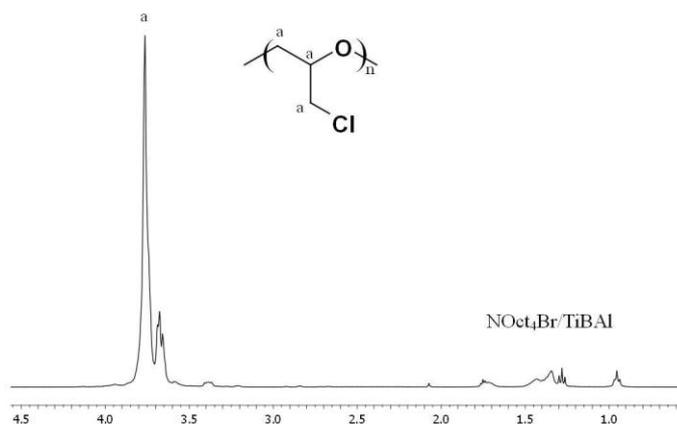


Figure 27 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  de la PECH dans le  $\text{CDCl}_3$ .

Les pics situés aux alentours de 3,6 ppm sont attribuables aux protons du monomère ouvert.

Les pics situés entre 0,5 et 2,0 ppm correspondent à des résidus du système amorçant.

Nous n'observons aucun pic pouvant être issu d'une quelconque réaction de transfert. Mais cette analyse est insuffisante pour conclure sur les mécanismes mis en jeu durant la polymérisation. Nous avons donc étudié la réaction d'amorçage.

#### II.4 Etude de la réaction d'amorçage

Dans le but de contrôler la fonctionnalité des extrémités de chaînes, nous nous sommes intéressés à la réaction d'amorçage. Pour cela, nous avons réalisé une analyse de désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI-TOF) qui permet de déterminer précisément les masses molaires des chaînes de polymères. Il est ainsi possible de calculer le degré de polymérisation des chaînes polymère, mais également de remonter à la masse molaire des groupements terminaux.

Dans le cas présent, nous connaissons déjà le groupement terminal de la chaîne, il s'agit d'un groupement hydroxyle issu de la réaction de terminaison par un hydrogène de la fonction alcool (Schéma 40).

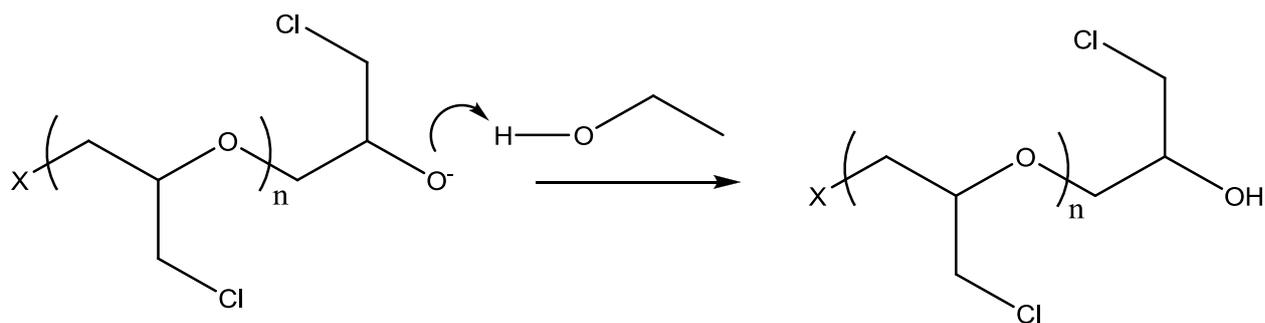


Schéma 40 : Réaction de terminaison par un alcool.

Il devient en général possible, par cette technique, de déterminer le groupement initial qui résulte de l'amorçage.

Cette voie d'analyse présente toutefois des limitations, notamment de n'être utilisable que pour des macromolécules de masses molaires inférieures à 5 000 g/mol.

Nous avons effectué une première analyse MALDI-TOF sur une PECH de masse molaire expérimentale de 2 900 g/mol obtenue avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$  (Figure 28).

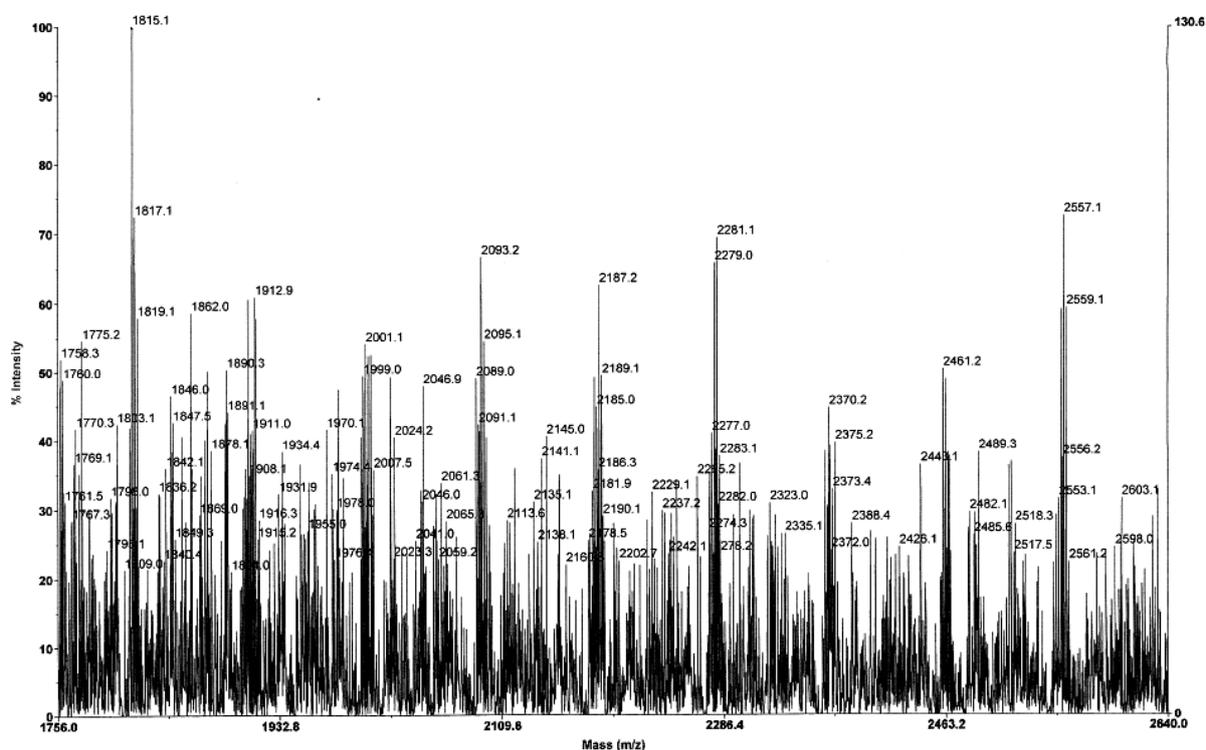


Figure 28 : Spectre MALDI TOF d'une PECH de 2 900 g/mol. Polymérisation amorcée par un mélange  $[\text{TiBAI}]/[\text{NOct}_4\text{Br}] = 1,3$  durant 1 h à  $-30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ECH}] = 1\text{ M}$  et  $[\text{NOct}_4\text{Br}] = 0,17\text{ M}$  (ionisation au sodium).

Malheureusement comme nous le montre le spectre présenté Figure 28, l'analyse MALDI-TOF de la PECH est rendue difficilement exploitable en raison de la présence tout le long de la chaîne de groupement chlorométhyle. Le chlore possède en effet deux isotopes : le  $^{35}\text{Cl}$  présent à 75% et le  $^{37}\text{Cl}$  présent à 25%, conduisant à une multiplication des masses. Le spectre obtenu est très complexe car les pics correspondants à des chaînes de même  $\text{DP}_n$  ont des masses différentes.

Nous avons tout de même tenté de tirer des informations sur le polymère synthétisé en se basant sur les pics les plus intenses.

$$\Delta 1 = 2001,1 - 1912,9 = 88,2 \text{ g/mol}$$

$$\Delta 2 = 2093,2 - 2001,1 = 92,1 \text{ g/mol}$$

$$\Delta 3 = 2187,2 - 2093,2 = 94,0 \text{ g/mol}$$

$$\Delta 4 = 2281,1 - 2187,2 = 93,9 \text{ g/mol}$$

$$\Delta 5 = 2370,2 - 2281,1 = 89,1 \text{ g/mol}$$

$$\Delta 6 = 2451,2 - 2370,2 = 81,0 \text{ g/mol}$$

$$\Delta 7 = 2557,1 - 2451,2 = 105,9 \text{ g/mol}$$

Nous constatons que l'écart entre les pics les plus intenses n'est pas constant mais est tout de même relativement proche dans l'ensemble de la masse de l'unité monomère ECH qui est de 92,54 g/mol.

Dans le but d'affiner cette analyse du spectre MALDI-TOF obtenu, nous pouvons calculer une masse molaire moyenne de l'unité monomère ECH en se basant sur la proportion des isotopes du chlore.

$$m_{\text{ECHmoy}} = 0,75 \times 92,54 + 0,25 \times 94,54 = 93,04 \text{ g/mol.}$$

Si on considère une PECH avec un degré de polymérisation de 24, amorcé par le brome, nous aboutissons à :

$$m = 24 \times m_{\text{ECHmoy}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}$$

$$m = 24 \times 93,04 + 22,99 + 1,01 + 79,90$$

$$m = 2\,336,86 \text{ g/mol}$$

Cette masse ne correspond pas. Idem si l'amorçage est issu d'un hydrure :

$$m = 24 \times m_{\text{ECH}_{\text{moy}}} + m_{\text{Na}} + 2 \times m_{\text{H}}$$

$$m = 24 \times 93,04 + 22,99 + 2,02$$

$$m = 2257,97 \text{ g/mol}$$

Une explication pourrait être une déchloration d'un ou plusieurs motifs, notamment lors du traitement MALDI-TOF.

Comme il est difficile de caractériser le processus d'amorçage des chaînes de PECH directement, nous avons choisi de réaliser la synthèse de PPOx dans les mêmes conditions expérimentales afin d'étudier l'amorçage de la polymérisation avec ce système. En effet nous avons déjà indiqué que le système  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$  permet de contrôler la polymérisation de l'épichlorhydrine et de l'oxyde de propylène dans des conditions similaires.

Une analyse MALDI TOF d'un PPOx de faibles masses molaires obtenue avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br} / \text{TiBAI}$  a été réalisée (Figure 29).

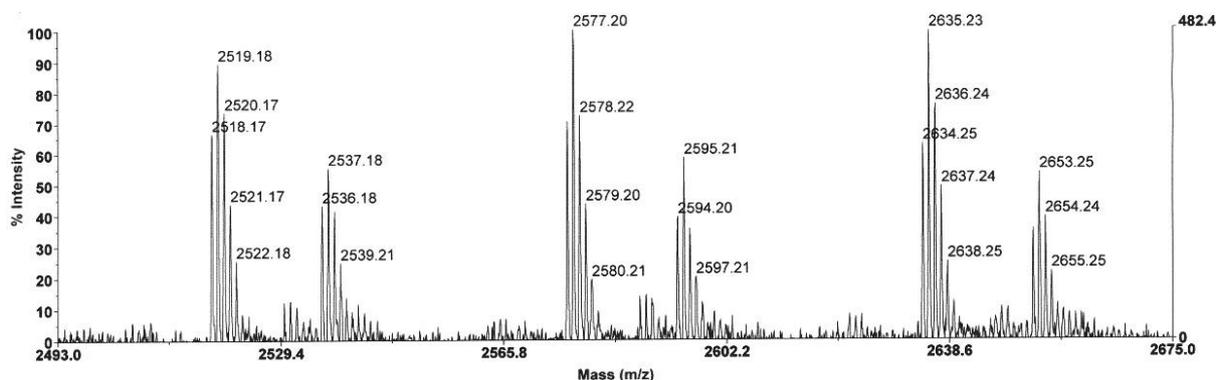


Figure 29 : Spectre MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu avec le mélange  $[\text{TiBAI}]/[\text{NOct}_4\text{Br}] = 1,3$  durant 1 h à 0 °C,  $[\text{POx}] = 1\text{M}$  et  $[\text{NOct}_4\text{Br}] = 0,17\text{ M}$  (ionisation au sodium).

L'analyse MALDI-TOF montre la présence de deux populations ayant des groupements distincts en tête de chaîne, à savoir (Figure 30) :

- Un atome de Brome

$$P1 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}$$

- Une insaturation due à l'élimination du brome durant l'analyse MALDI-TOF

$$P2 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}}$$

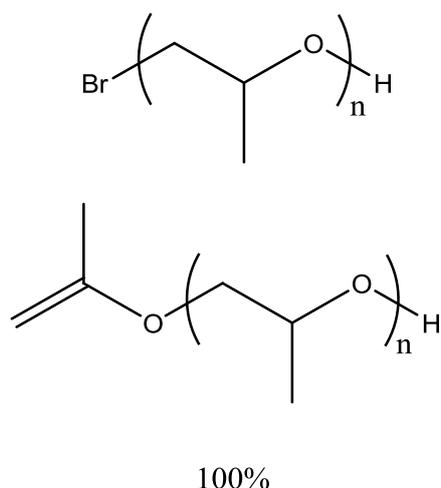


Figure 30 : Structures des PPOx obtenus par le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$ .

Le problème des composés bromés est leur instabilité durant la phase d'ionisation de l'analyse MALDI-TOF (Schéma 41). Le brome est susceptible d'être éliminé ce qui peut apporter une confusion dans l'attribution des groupements amorçants.

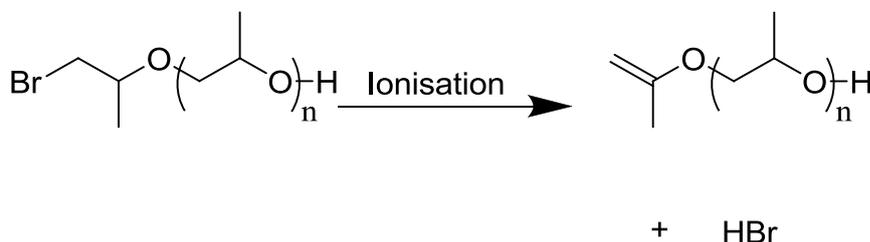


Schéma 41 : Instabilité du brome durant l'ionisation.

Notons que la masse molaire relative à la débromation est seulement différente de 2 g/mol de celle correspondant à un amorçage par un hydrure (Figure 31).

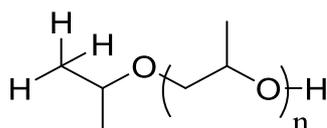


Figure 31 : PPOx amorcé par un hydrure.

L'analyse MALDI-TOF d'un PPOx de faible masse molaire, obtenu dans les mêmes conditions, mais en utilisant le système NOct<sub>4</sub>Cl/TiBAI est présenté Figure 32.<sup>149</sup>

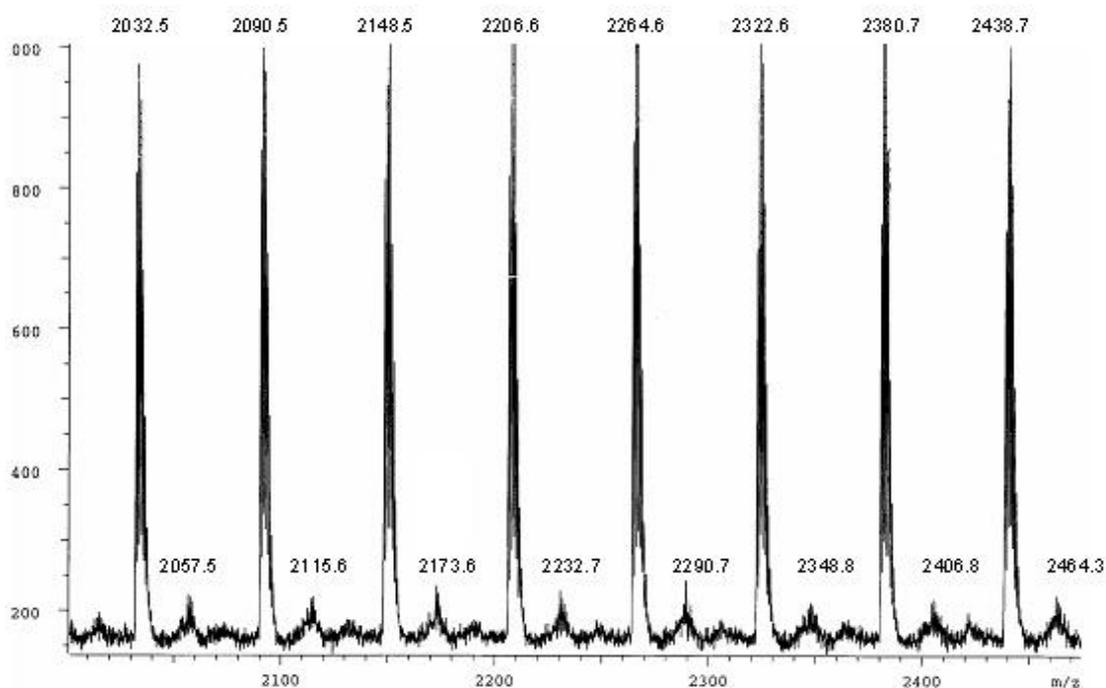


Figure 32 : Spectre MALDI TOF d'un PPOx de 3 200 g/mol obtenu par un mélange [TiBAI]/[NOct<sub>4</sub>Cl] = 1,3 durant 1 h à 0 °C, [POx] = 1 M et [NOct<sub>4</sub>Cl] = 0,17 M (ionisation au sodium).

La différence est due au fait que le chlore est moins susceptible de s'éliminer que le brome durant l'analyse MALDI-TOF.

Les résultats obtenus montrent la présence également de deux populations possédant en tête de chaîne les groupements suivants (Figure 33) :

- Un atome de chlore

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_H + m_{Na} + m_{Cl}$$

- Un atome d'hydrogène

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_H + m_{Na} + m_H$$

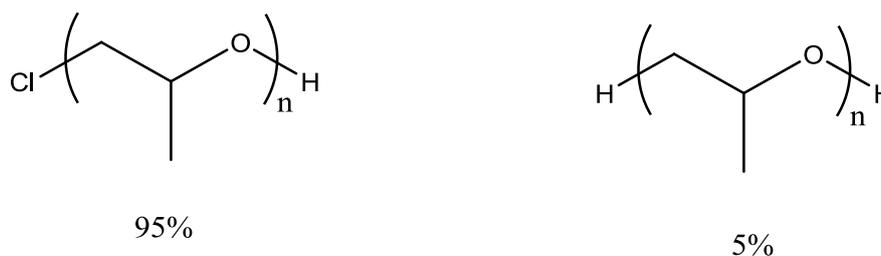


Figure 33 : Structures des PPOx obtenus avec le système NOct<sub>4</sub>Cl/TiBAI.

Le Schéma 42 présente les deux types d'amorçage possibles de la polymérisation de l'oxyde de propylène conduisant aux structures observées.

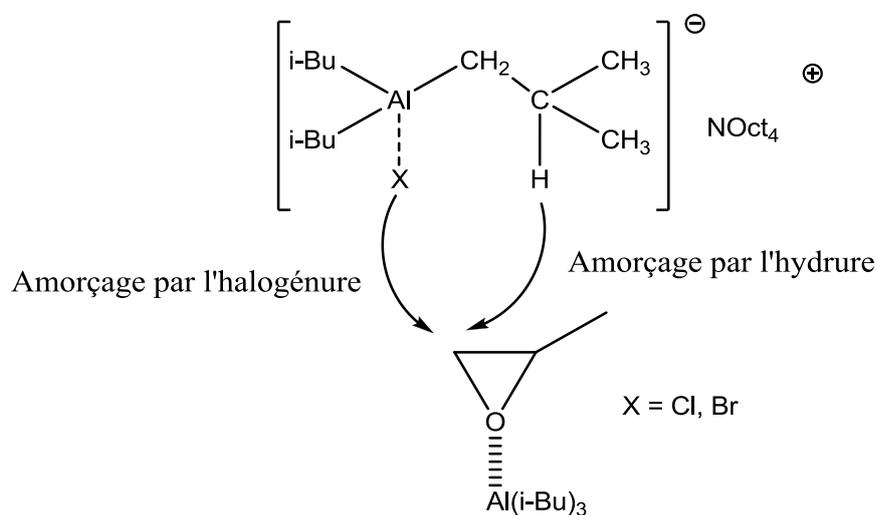


Schéma 42 : Amorcages possibles lors de la polymérisation du POx par NOct<sub>4</sub>X/TiBAI.

Il est important de noter qu'aucune réaction de transfert au monomère n'est observée, comme cela est souvent le cas dans les systèmes de polymérisation anionique conventionnels. Il est donc possible de réduire au minimum ce type de réactions de transfert.

## II.5 Etude de la microstructure de la PECH par RMN du carbone

Afin de déterminer la régiosélectivité et la microstructure de la PECH synthétisée, nous avons réalisé une analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 34).

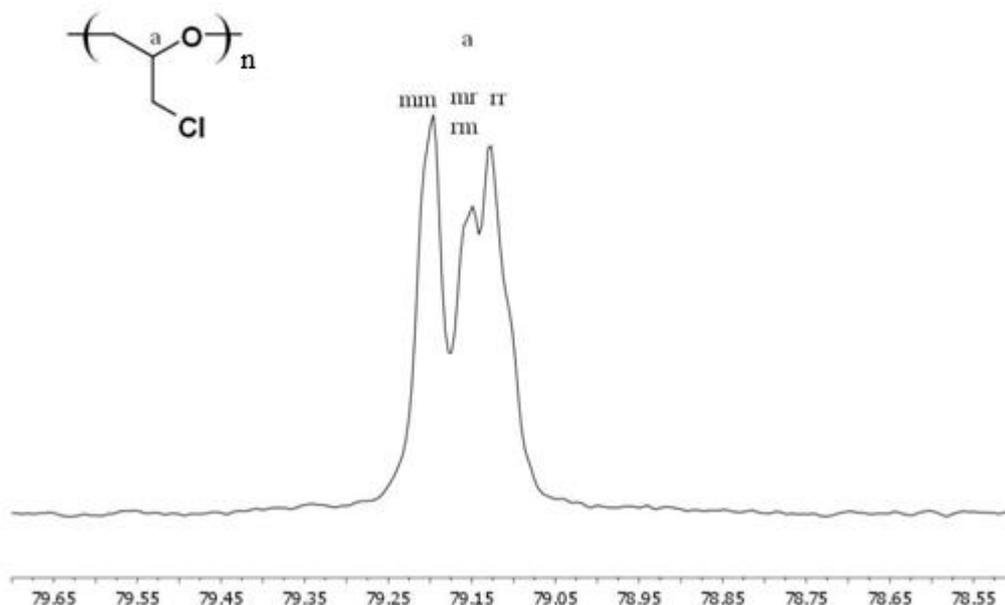


Figure 34 : Zoom d'un spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de PECH obtenue avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAL}$ .

On peut noter, lors d'une première interprétation, qu'il n'y a qu'un seul pic pour le CH du motif principal de la PECH à 79,2 ppm. Il n'y a pas de signaux secondaires dans les régions situées au-delà de 79,4 ppm et en deçà de 79,0 ppm. Ces régions correspondent aux enchaînements tête-à-tête (TT) et queue-à-queue (QQ). Dans notre cas, leur absence montre que la PECH est uniquement composée d'enchaînements tête-à-queue (TQ). On peut en déduire que la PECH est parfaitement régiorégulière. Ceci permet de confirmer le caractère anionique de la propagation, car dans un mécanisme de propagation anionique l'ouverture de l'époxyde se fait uniquement par une attaque nucléophile sur le carbone le moins substitué de l'oxirane, ce qui a abouti à un polymère possédant exclusivement des enchaînements TQ.

Une analyse plus poussée de la multiplicité du pic du CH du motif principal de la PECH permet de remonter à la stéréorégularité du polymère. Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  montre que les triades isotactiques (mm), hétérotactiques (rm et mr) et syndiotactiques (rr) sont d'intensités

équivalentes, même s'il est possible d'observer une très légère prédominance des triades isotactiques. Ceci indique que le polymère ne présente pas de stéréorégularité particulière. Autrement dit, les PECH obtenues sont atactiques.

La polyépichlorhydrine synthétisée par le système  $\text{NOCT}_4\text{Br/TiBAI}$  présente une structure régiorégulière atactique.

## II.6 Propriétés thermomécaniques

Nous avons effectué une analyse enthalpique différentielle (DSC) sur une PECH de 10 000 g/mol afin de déterminer son comportement thermique (Figure 35).

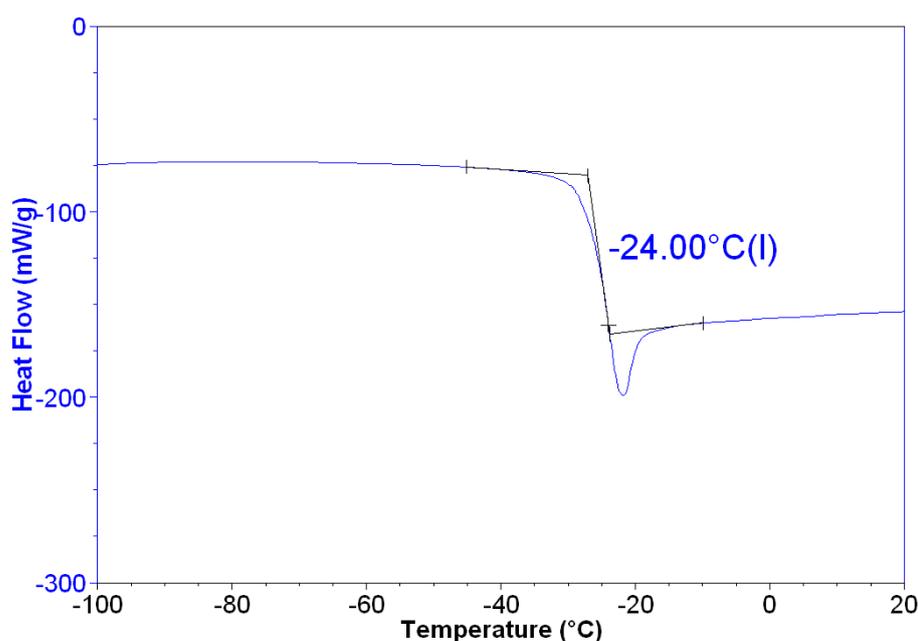


Figure 35 : Analyse DSC d'une PECH de 10 000g/mol.  
Vitesse de montée en température 10 °C/min.

Le PECH présente une température de transition vitreuse à -24 °C. Cette température est en bon accord avec les données issues de la littérature.

De plus, on n'observe aucun pic de fusion ou de cristallisation indiquant une PECH totalement amorphe, ce qui est en accord avec le caractère atactique des chaînes. Elle se

comportera donc comme un matériau visco-élastique à température ambiante, c'est ce qui est requis pour avoir un élastomère une fois le polymère réticulé.

## II.7 Mécanisme proposé pour la polymérisation de l'épichlorhydrine

Cette étude de la polymérisation de l'épichlorhydrine par le système  $\text{NOct}_4\text{X}/\text{TiBAI}$  nous permet de proposer le mécanisme réactionnel suivant (Schéma 43) :

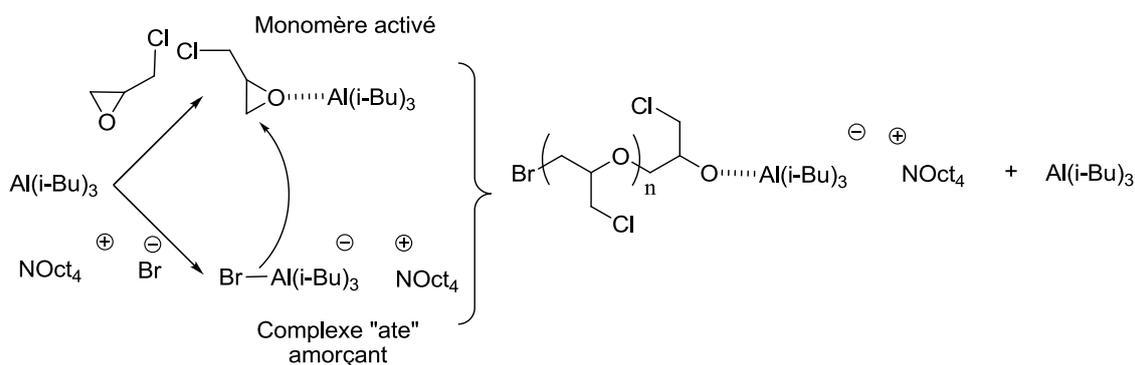


Schéma 43 : Mécanisme de polymérisation de l'ECH par  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$ .

Dans un premier temps, l'acide de Lewis forme un complexe de stœchiométrie 1:1 avec le sel d'ammonium. L'acide de Lewis restant forme un second complexe qui active le monomère. Cela permet de rendre possible l'attaque nucléophile de l'halogénure sur le carbone le moins substitué du monomère activé. L'acide de Lewis est ensuite libéré ce qui lui permet d'activer une autre molécule de monomère. L'oxanion issu de l'ouverture de cycle devient l'espèce propageante de la polymérisation.

## III. Conclusion

Le système  $\text{NOct}_4\text{X}/\text{TiBAI}$  permet de polymériser de manière contrôlée l'épichlorhydrine et d'obtenir des PECH jusqu'à des masses molaires de 83 000 g/mol. Les polymérisations sont réalisées en quelques heures à basse température. Ce système est donc tout à fait adapté à la synthèse de PECH dans un large domaine de masses molaires.



## **Chapitre 3**

# **Optimisation du système de polymérisation**

## SOMMAIRE

I.	Optimisation de l'acide de Lewis .....	105
I.1	Introduction .....	105
I.2	Synthèse des dérivés aluminiques.....	105
I.3	Etude des interactions entre les dérivés aluminiques et le diéthyl éther par RMN du proton .....	109
I.3.1	Etude des déplacements des protons du carbone en $\alpha$ du diéthyl éther .....	110
I.3.2	Etude des déplacements des protons du carbone en $\alpha$ de l'acide de Lewis .....	113
I.4	Polymérisation d'oxiranes en présence de tribenzylaluminium ...	117
I.5	Polymérisation en présence de trinéopentylaluminium .....	119
I.5.1	Polymérisation de l'oxyde de propylène .....	119
I.5.2	Polymérisation de l'épichlorhydrine. ....	129
I.5.3	Polymérisation de l'oxyde d'éthylène par <i>sec</i> -BuLi/TnéoPAI.....	134
II.	Influence de la nature de l'amorceur .....	139
II.1	Utilisation de sels d'ammonium chiraux .....	139
II.2	Utilisation d'alcoolate de Barium .....	143
II.3	Amorçage par un anion fonctionnel.....	147
II.3.1	Sels alcalins de triméthylsilanolate (MtOSiMe <sub>3</sub> ) .....	147
II.3.2	Utilisation de sels d'ammonium.....	161
II.3.3	Préparation de sels d'ammonium .....	163

## I. Optimisation de l'acide de Lewis

### I.1 Introduction

Comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, le dérivé aluminique joue un rôle prépondérant dans le contrôle de la polymérisation. En effet, dans le mécanisme proposé, l'activateur influe sur le comportement général du système aussi bien par sa structure que par son acidité. Afin de réduire les réactions secondaires observées, notamment lors de l'amorçage, deux stratégies sont envisageables.

La première consiste à trouver le bon compromis dans le pouvoir d'activation du dérivé aluminique. En effet, un activateur pas assez actif sera incapable de permettre la réaction d'ouverture de cycle, s'il est trop actif cela conduira à des réactions indésirables.

La seconde se focalise plus sur la structure du dérivé aluminique, car quelle que soit la nature de l'amorceur utilisé, un alcoolate de métaux alcalins ou un halogénure de sels d'alkyl ammonium, il subsiste une réaction secondaire d'amorçage par l'hydrure issue de l'hydrogène du carbone en  $\beta$  de l'aluminium. Afin de s'affranchir de cette réaction, l'utilisation d'aluminique ne possédant pas d'hydrogène sur le carbone en  $\beta$  de l'aluminium pourrait être intéressante.

Nous nous sommes intéressés à la préparation de tels dérivés aluminiques dans le but de mieux comprendre le comportement du dérivé aluminique et minimiser les réactions secondaires durant la polymérisation d'oxiranes.

### I.2 Synthèse des dérivés aluminiques

Des dérivés aluminiques portant des groupements néopentyle et benzyle (Figure 36) ont été retenus dans cet objectif.

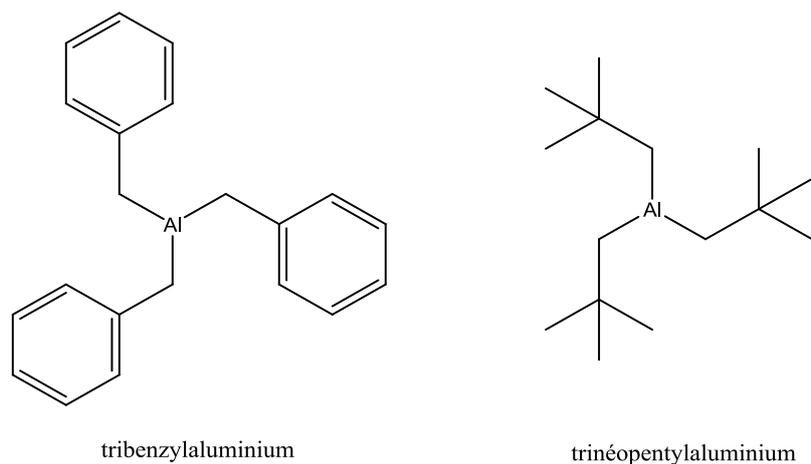


Figure 36 : Dérivés aluminiques ne possédant pas d'hydrogène sur le carbone en  $\beta$  de l'aluminium.

Nous nous sommes basés sur les travaux de Beachley qui décrit la synthèse de trineopentylaluminium à partir du chlorure de néopentyle.<sup>150</sup>

La synthèse est réalisée en deux étapes (Schéma 44).

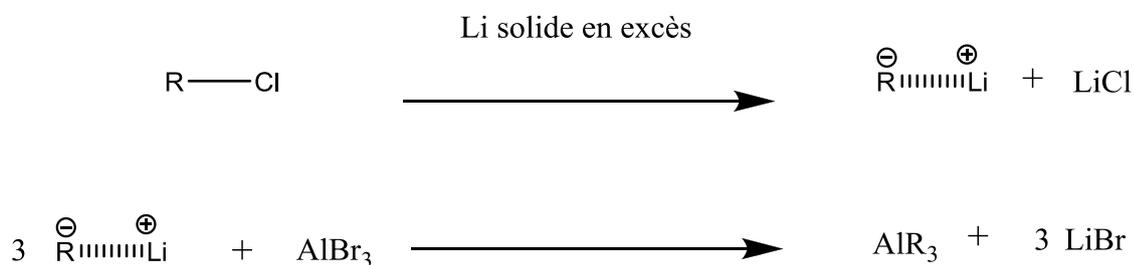


Schéma 44 : Mécanisme de synthèse des dérivés aluminiques.

Premièrement, le chlorure d'alkyle subit une lithiation en présence d'un excès de lithium solide dans une solution d'heptane, pendant 36 heures à température ambiante. L'alkyle de lithium est ensuite isolé du lithium résiduel et du chlorure de lithium généré par filtration sur un fritté G4 (pores de 10 à 16 microns) sous atmosphère inerte.

Ensuite, la solution d'alkyl lithium est ajoutée goutte à goutte à une suspension de tribromure d'aluminium ( $\text{AlBr}_3$ ) dans l'heptane à 0 °C jusqu'à l'obtention d'un mélange

stœchiométrique. La réaction se poursuit pendant 5 heures à température ambiante. A la fin de la réaction, le solvant est retiré par distillation sous vide. Finalement, le trialkyle d'aluminium est isolé du bromure de lithium par une distillation sous vide secondaire ( $10^{-5}$  bar) en chauffant le mélange à 120 °C et en refroidissant le ballon de récupération à la température de l'azote liquide (-195 °C) pendant 4 heures.

La pureté du trinéopentylaluminium (TnéoPAI) synthétisé par ce mode opératoire a été vérifiée par analyse RMN du proton (Figure 37).

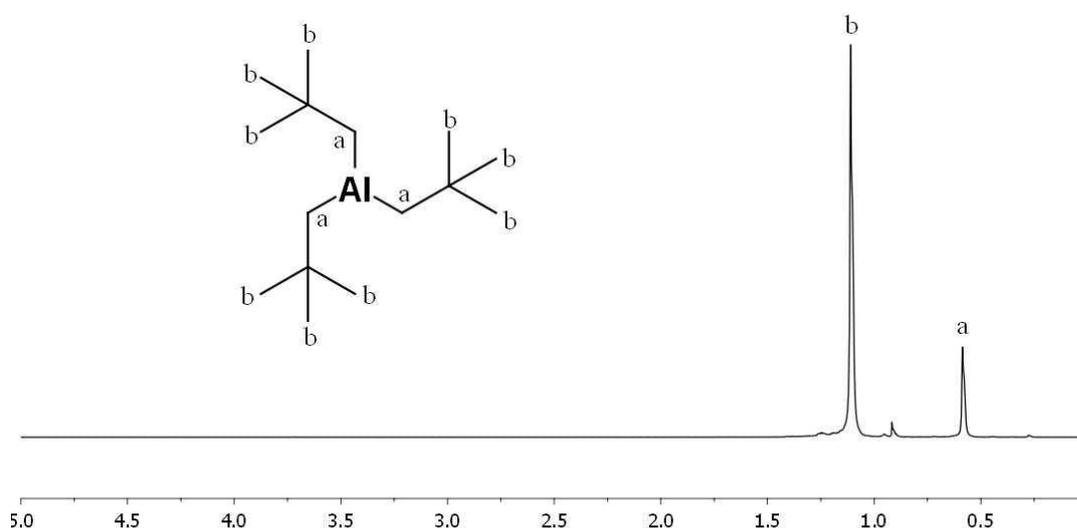


Figure 37 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du trinéopentylaluminium après purification dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Pour la synthèse du tribenzylaluminium (TBenzAl), il a fallu adapter le mode opératoire car lors de la réaction de substitution entre le tribromure d'aluminium et le benzyl lithium dans l'heptane, nous avons obtenu un produit insoluble et irrécupérable. Pour pallier ce phénomène, nous avons réalisé la substitution dans le diéthyl éther afin de remédier aux problèmes de solubilité. Après la réaction, l'éther est retiré sous vide dynamique à 45 °C pendant 12 heures. Pour finir le TBenzAl est distillé sous vide secondaire en chauffant à 120 °C et en refroidissant le ballon de récupération à -195 °C pendant 4 heures.

L'analyse RMN du proton du tribenzylaluminium après purification (Figure 38) montre que l'acide de Lewis est bien celui attendu.

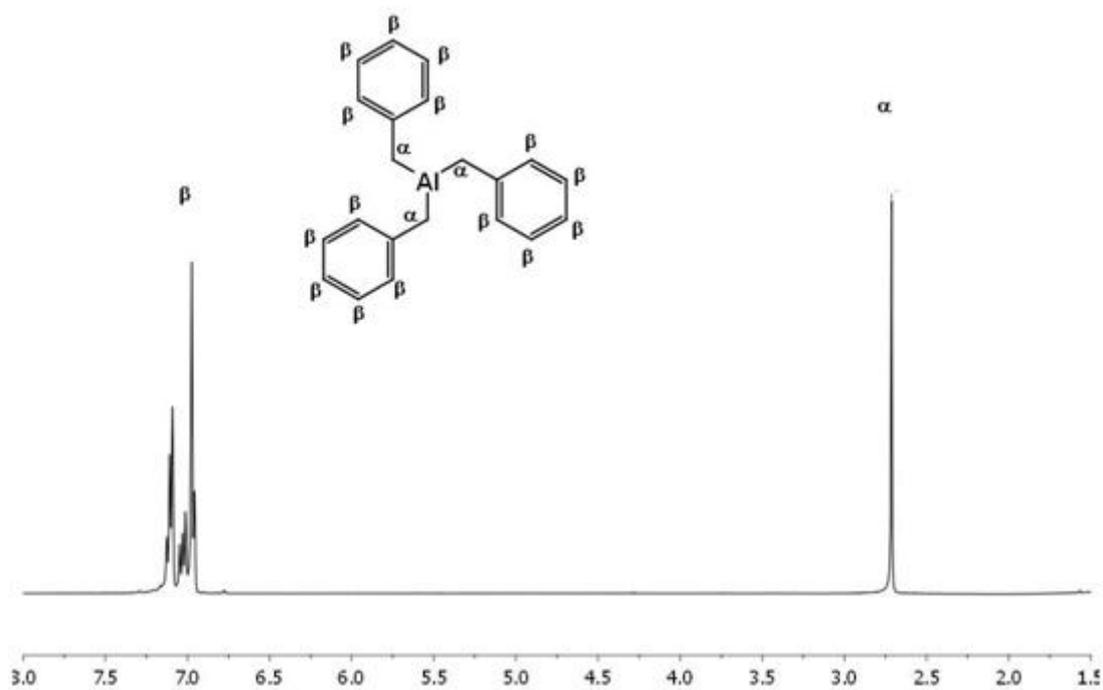


Figure 38 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du tribenzylaluminium après purification dans  $\text{C}_7\text{D}_8$ .

### I.3 Etude des interactions entre les dérivés aluminiques et le diéthyl éther par RMN du proton

Afin de comparer le pouvoir complexant des acides de Lewis synthétisés vis-à-vis des fonctions éther par rapport au triisobutylaluminium (TiBAI), nous avons réalisé une étude par RMN du proton des interactions entre le diéthyl éther et les composés aluminiques. Le diéthyl éther est utilisé en tant que molécule modèle pour les oxiranes. En effet, la mise en présence d'un trialkylaluminium et d'un oxirane génère des réactions secondaires qui perturbent l'analyse des déplacements chimiques.

Cette étude RMN a été réalisée en milieu inerte dans des tubes étanches dits d'Young avec comme solvant le toluène-d8 pour être dans les mêmes conditions expérimentales que lors des polymérisations.

- Trinéopentylaluminium/diéthyl éther (TnéoPAI/Et<sub>2</sub>O)

Notre première étude a été réalisée avec le couple TnéoPAI/Et<sub>2</sub>O. Les déplacements chimiques (Figure 39) du diéthyl éther et du dérivé aluminique ont été déterminés pour différents rapports des composants.

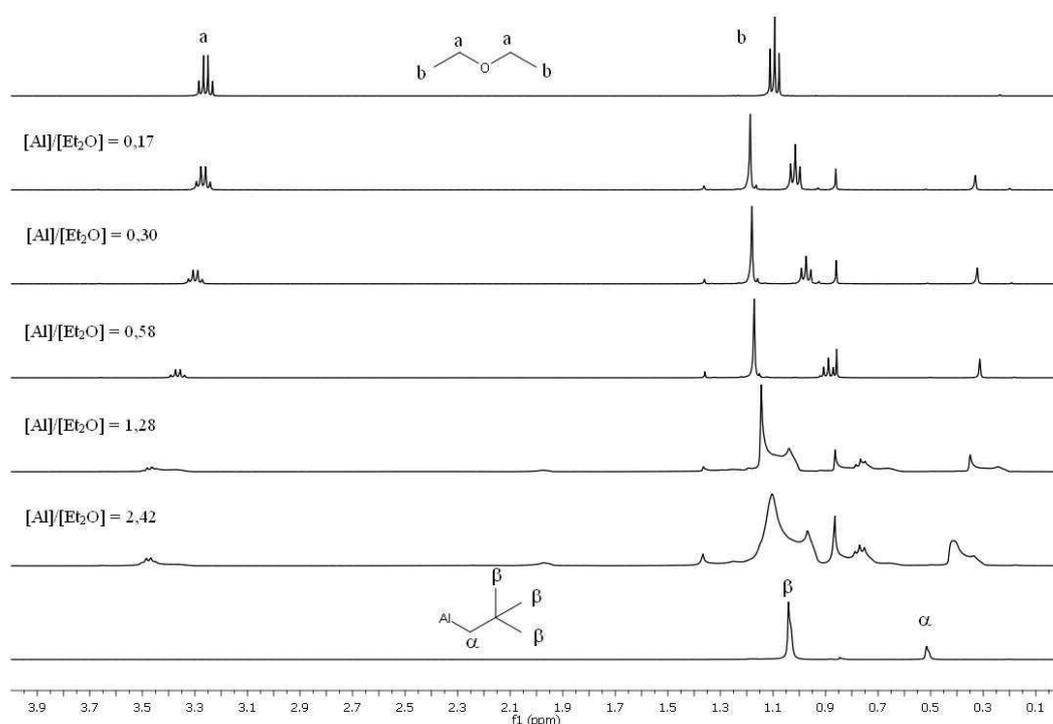


Figure 39 : Etude RMN <sup>1</sup>H des interactions entre le diéthyl éther et TnéoPAI pour différents rapports dans le toluène-d8 à température ambiante.

- Tribenzylaluminium/diéthyl éther (TBenzAl/Et<sub>2</sub>O)

Nous nous sommes ensuite intéressés aux déplacements chimiques du TBenzAl et du diéthyl éther introduit à différents rapports molaires. (Figure 40)

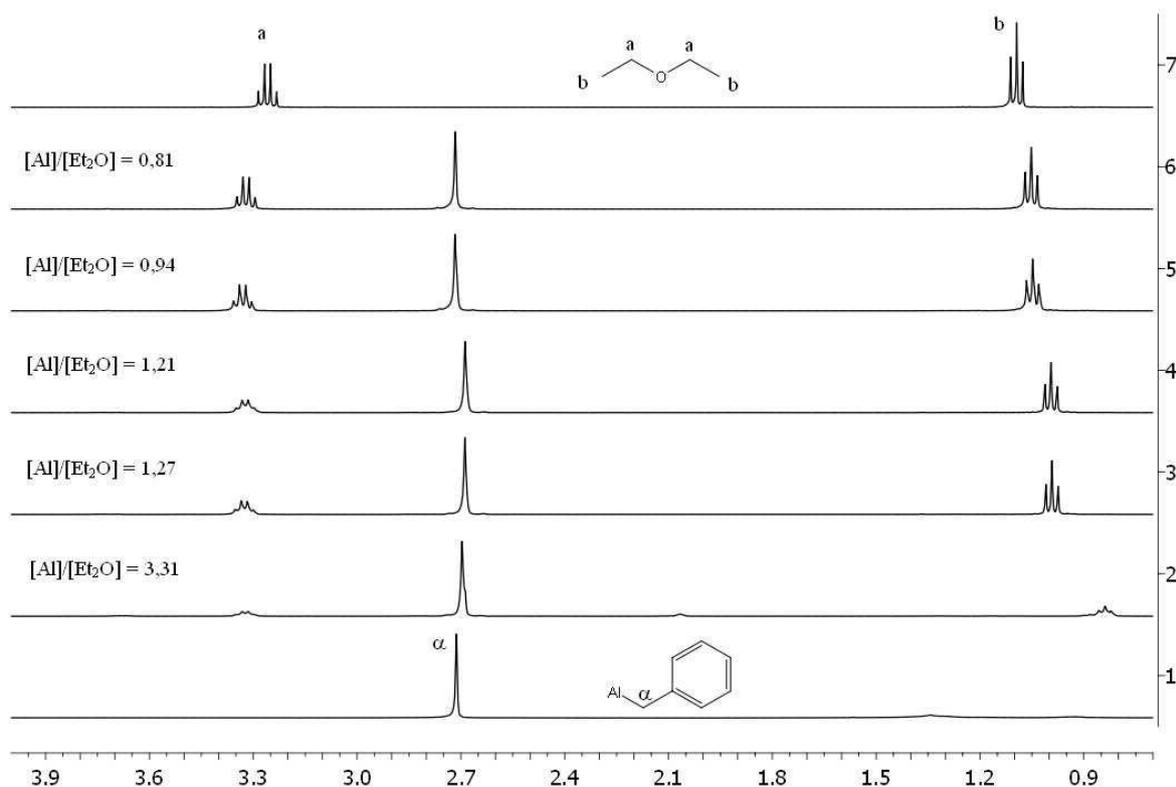


Figure 40 : Etude RMN <sup>1</sup>H des interactions entre le diéthyl éther et TBenzAl pour différents rapports dans le toluène-d<sub>8</sub> à température ambiante.

### I.3.1 Etude des déplacements des protons du carbone en α du diéthyl éther

Dans le mécanisme de polymérisation proposé, le dérivé aluminique active le monomère par son interaction avec l'oxygène présent sur la fonction époxyde. La complexation entre le dérivé aluminique et le diéthyl éther est basée sur le même principe d'interaction entre l'oxygène et l'aluminium comme représenté Figure 41.

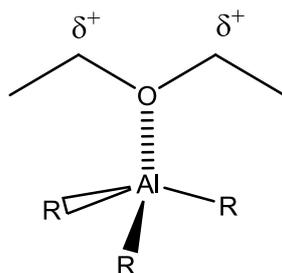


Figure 41 : Complexe entre un dérivé aluminique et le diéthyl éther.

Cette complexation conduit à un appauvrissement électronique des carbones en  $\alpha$  de l'oxygène du diéthyl éther. La Figure 42 regroupe les différences des déplacements chimiques des  $\text{CH}_2$  du diéthyl éther en fonction du rapport entre l'aluminique et le diéthyl éther.

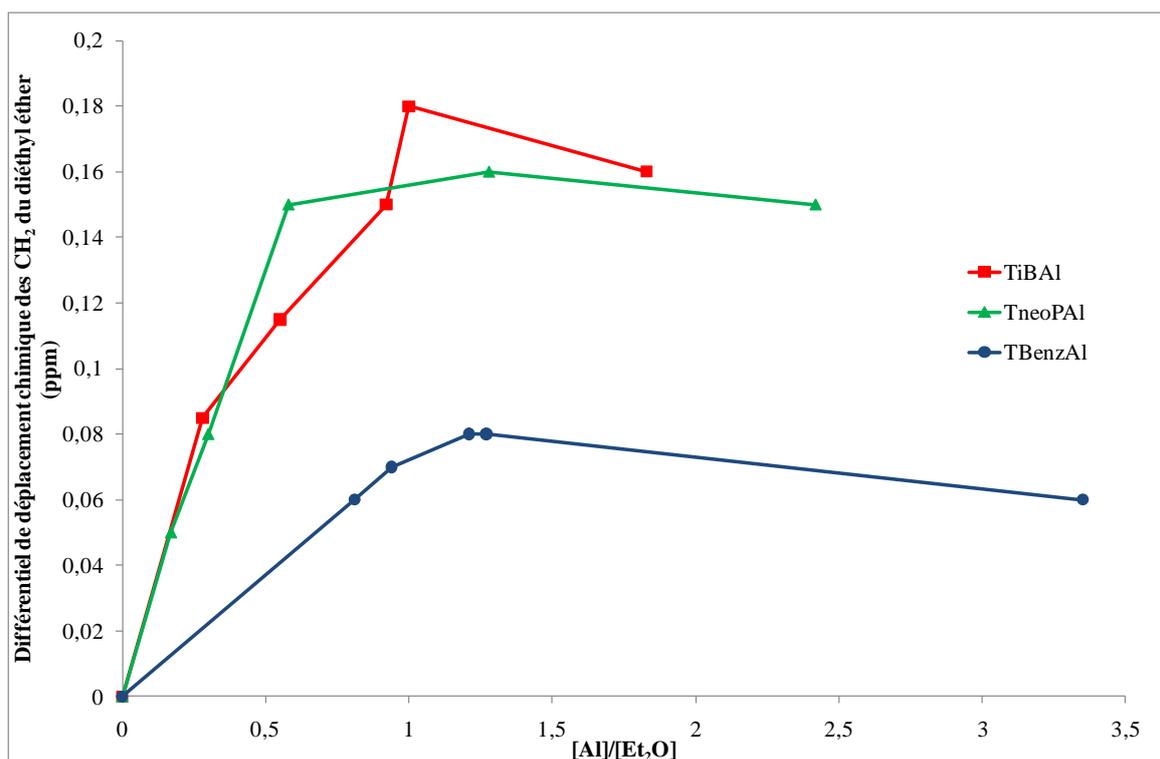


Figure 42 : Evolution des déplacements chimiques des protons des carbones en  $\alpha$  de l' $\text{Et}_2\text{O}$  sous l'action des dérivés aluminiques dans le toluène- $d_8$  à température ambiante.

Cette étude permet de montrer dans un première temps que pour un rapport  $[\text{Al}]/[\text{Et}_2\text{O}]$  inférieur à 1, l'augmentation de la quantité de dérivé aluminique a pour conséquence d'augmenter la différence des déplacements chimiques des protons du carbone en  $\alpha$  du

diéther. Cela traduit bien l'affaiblissement de la densité électronique de l'éther par complexation avec le dérivé aluminique. Plus la proportion de dérivés aluminiques est importante, plus le nombre de molécules de diéther complexé augmente également.

Ensuite pour un rapport  $[Al]/[Et_2O]$  égal à 1, les trois dérivés aluminiques présentent un maximum du différentiel des déplacements chimiques, ce qui est en faveur de l'existence d'un complexe stable 1:1 entre le dérivé aluminique et le diéther. Cela montre que la nature des groupements présents sur l'aluminium n'a pas d'influence sur la formation du complexe. On peut tout de même remarquer que l'intensité des déplacements chimiques et donc le pouvoir coordinant des dérivés aluminiques évolue suivant l'ordre croissant suivant :



Le déplacement pour le complexe 1:1 est plus de deux fois inférieur pour le tribenzylaluminium que pour le triisobutylaluminium. Or, si l'on raisonne en termes d'effet inductif, les groupements phényle possèdent un effet inductif attracteur plus important que les groupements isobutyle. Donc l'acidité du TBenzAl devrait être supérieure à celle du TiBAI et conduire à une interaction plus forte entre l'oxygène et l'aluminium. Ceci devrait se traduire par une délocalisation plus importante des électrons sur le carbone en  $\alpha$  de l'oxygène du diéther. Ce n'est pas le cas ici, et l'on doit prendre en compte un effet supplémentaire du groupement phényle interagissant avec le diéther, ce qui limite le déplacement chimique des  $CH_2(\alpha)O$ .

Le TnéoPAI a une structure plus similaire au TiBAI, c'est probablement pourquoi la différence de comportement entre les deux dérivés aluminiques est moindre. On peut noter d'après notre étude que le TnéoPAI possède un pouvoir coordinant légèrement plus faible que le TiBAI.

Finalement, pour des rapports  $[Al]/[Et_2O]$  supérieurs à 1, on constate que les déplacements chimiques ont tendance à diminuer lors de l'ajout de dérivé aluminique. Cette observation pourrait s'expliquer par des phénomènes d'agrégation entre les molécules d'aluminiques présentes en excès par rapport au diéther dans le toluène- $d_8$ .

Pour les dérivés aluminiques possédant des groupements alkyle c'est l'encombrement stérique qui influe sur l'agrégation. L'acide de Lewis qui possède les substituants les moins volumineux, c'est-à-dire le TiBAI, montre une propension plus grande à s'agréger que le TnéoPAI.

Ainsi la tendance des dérivés aluminiques à former des agrégats dans le toluène évolue de la manière suivante :



Ceci peut avoir un impact sur la tendance à former des complexes entre le diéthyl éther et le dérivé aluminique ainsi que sur leur stabilité.

### I.3.2 Etude des déplacements des protons du carbone en $\alpha$ de l'acide de Lewis

Lors de la formation du complexe entre le dérivé aluminique et le diéthyl éther, on s'attend à une augmentation de la densité électronique sur les carbones en  $\alpha$  de l'aluminium (Figure 43).

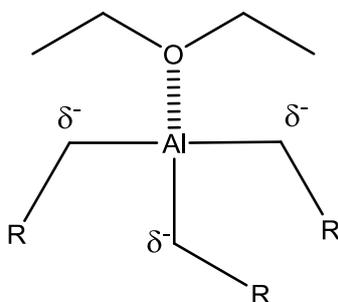


Figure 43 : Effet du complexe entre  $\text{AlR}_3$  et  $\text{Et}_2\text{O}$  sur les protons en  $\alpha$  de l'aluminium du dérivé aluminique.

C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à la différence entre les déplacements chimiques des protons sur le carbone en  $\alpha$  de l'aluminium du dérivé aluminique seul et en présence de diéthyl éther (Figure 44).

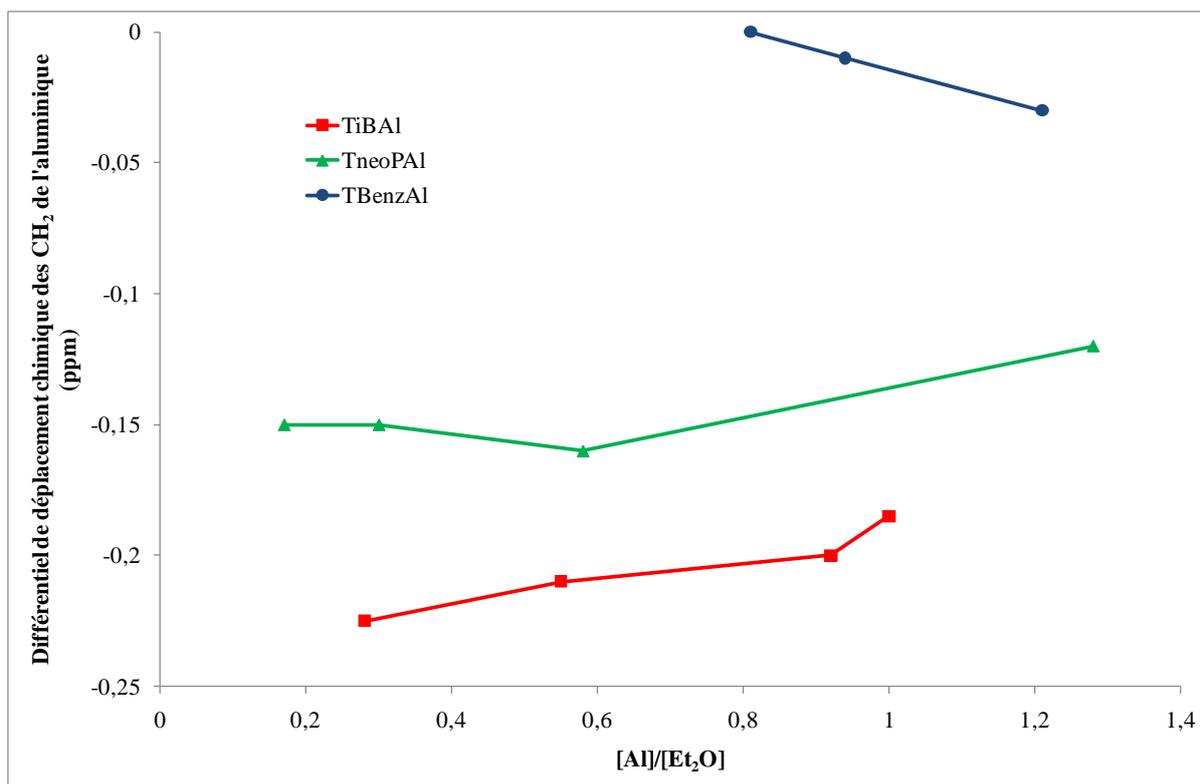


Figure 44 : Evolution des déplacements chimiques des protons des carbones en  $\alpha$  de l'aluminium sous l'action de la complexation avec l'éther dans le toluène-d<sub>8</sub> à température ambiante.

La densité électronique des protons sur le carbone en  $\alpha$  de l'aluminium est bien augmentée par l'effet de la complexation avec l' $Et_2O$ .

Dans un premier temps, on peut remarquer que le déplacement chimique du proton du carbone en  $\alpha$  de l'aluminium évolue de la manière suivante :



Cela est en accord avec la stabilisation apportée par les groupements substituants.

Dans un second temps, lorsque l'on s'intéresse à l'évolution du différentiel du déplacement chimique en fonction de la quantité d'aluminium, on constate qu'il y a une différence de comportement entre les dérivés aluminiques alkyle et phényle. L'explication réside peut-être dans la solubilité des dérivés aluminiques dans le toluène.

Il est également possible d'obtenir des informations sur la nature du complexe formé en s'intéressant plus précisément à l'allure des signaux des  $\text{CH}_2$  de l'aluminium. On observe une différence de comportement entre les trialkylaluminiums et le tribenzylaluminium.

Pour les trialkylaluminiums il y a une différence entre l'allure du signal RMN pour un rapport  $[\text{Al}]/[\text{Et}_2\text{O}]$  inférieur à 1 et pour le signal obtenu avec un rapport  $[\text{Al}]/[\text{Et}_2\text{O}]$  supérieur à 1 (Figure 45).

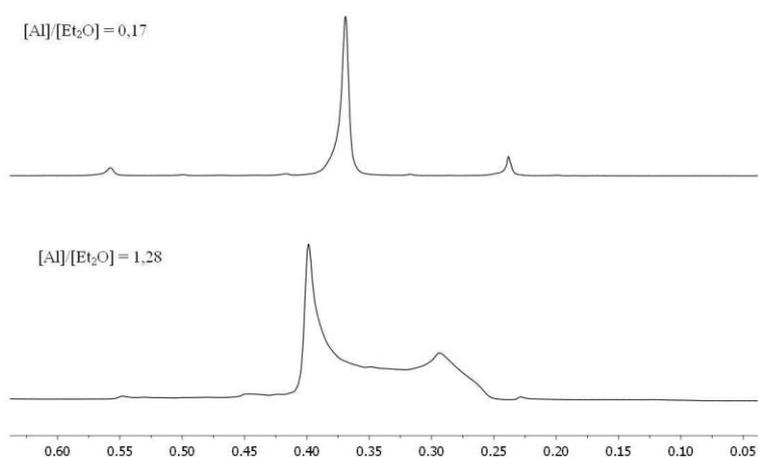
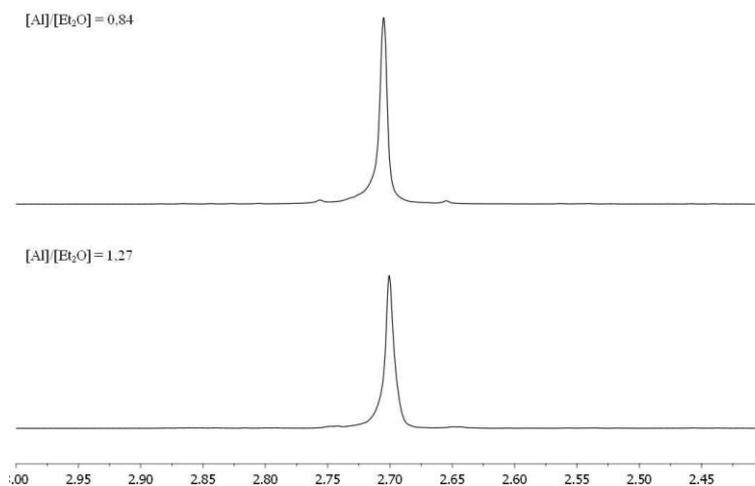


Figure 45 : Allure du signal de  $\text{CH}_2(\alpha)\text{Al}$  des spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus pour différents rapports de  $[\text{TnéoPAI}]/[\text{Et}_2\text{O}]$  dans le toluène- $d_8$ .

On observe pour les mélanges où le trialkylaluminium est en défaut par rapport à l'éther un signal unique et bien défini des  $\text{CH}_2(\alpha)\text{Al}$ . Alors que pour les mélanges où l'éther est en excès par rapport à l'acide de Lewis, le signal se dédouble et est mal défini. Cela tend à montrer que l'échange est lent entre le trialkylaluminium complexé avec l'éther et le trialkylaluminium libre, ce qui traduit une certaine stabilité cinétique du complexe.

Pour le tribenzylaluminium, le signal reste défini quel que soit le rapport molaire entre l'acide de Lewis et le diéthyl éther (Figure 46).



*Figure 46 : Allure du signal de  $\text{CH}_2(\alpha)\text{Al}$  des spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus pour différents rapports de  $[\text{TBenzAl}]/[\text{Et}_2\text{O}]$  dans le toluène- $d_8$ .*

Cela montre que l'échange est rapide entre la forme complexée et la forme non complexée.

#### I.4 Polymérisation d'oxiranes en présence de tribenzylaluminium

Nous avons testé le TBenzAl en tant qu'activateur associé au  $\text{NOct}_4\text{Br}$ . Pour cela nous avons réalisé des essais de polymérisation de l'oxyde de propylène dans les mêmes conditions qu'avec le TiBAI. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Polymérisation d'oxyde de propylène amorcée par  $\text{NOct}_4\text{Br}$ , activée par TBenzAl. ( $[\text{POx}] = 2 \text{ M}$ ,  $T_{\text{amorçage}} = -30 \text{ }^\circ\text{C}$ , dans le toluène pendant 15 heures.).

$[\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$	Conv (%)	$\text{Mn}_{\text{th}}$ (g/mol)	$\text{Mn}_{\text{exp}}$ (g/mol)	Mw/Mn
2	0	5 000	/	/
3	0	5 000	/	/

Le système bromure de tetraoctylammonium/tribenzylaluminium n'est pas capable de polymériser l'oxyde de propylène. Le TBenzAl lors de sa complexation avec l'oxyde de propylène n'active pas suffisamment le carbone en  $\alpha$  de l'oxygène. Il existe pour ce dérivé des interactions entre les cycles aromatiques et le monomère qui augmentent la densité électronique, ce qui rendrait l'attaque nucléophile plus difficile. (Schéma 45).

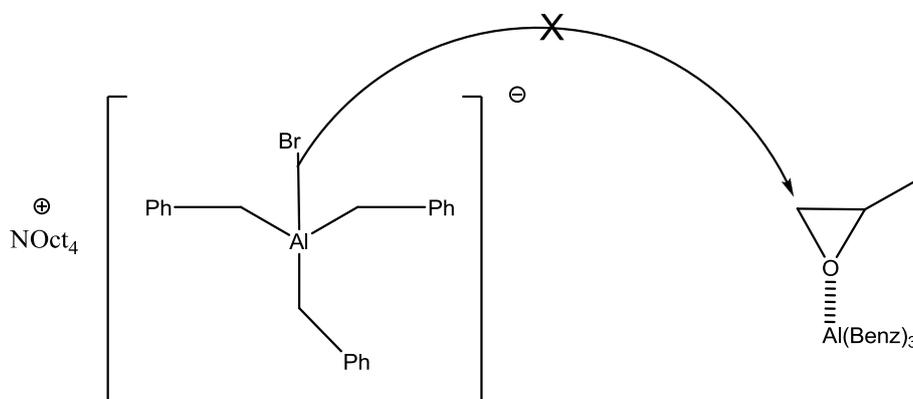


Schéma 45 : Amorçage rendu impossible par le trop faible pouvoir coordinant du TBenzAl.

Afin de vérifier que l'absence de polymérisation est due à la présence des groupements benzyle sur le dérivé aluminique, nous avons utilisé un mélange de TBenzAl et de TiBAI, afin de générer du benzyldiisobutylaluminium (BenzDiBAI) par échange des groupements substituants (Schéma 46). A cette fin, les deux solutions de dérivés aluminiques à 1 mol/L dans le toluène sont mélangées dans un rapport  $[\text{TiBAI}]/[\text{TBenzAl}] = 2/1$ .

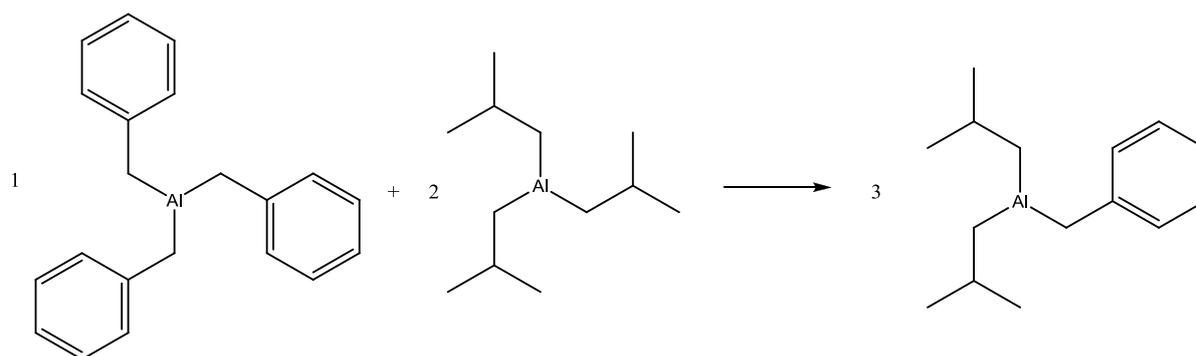


Schéma 46 : Principe de l'échange des groupements substituants des dérivés aluminiques pour la synthèse du benzyldiisobutylaluminium.

Le BenzDiBAI ainsi généré est utilisé dans les mêmes conditions expérimentales afin de polymériser l'oxyde de propylène. Il est important de noter que nous avons pris la précaution supplémentaire d'être en défaut de TiBAI par rapport au NOct<sub>4</sub>Br lors des essais de polymérisation afin de ne pas avoir une activation uniquement due au TiBAI. (Tableau 24).

Tableau 24 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par le système NOct<sub>4</sub>Br/BenzDiBAI ([POx]=2 M, T<sub>amorçage</sub>=-30 °C dans le toluène pendant 15 heures).

[Al]/[NOct <sub>4</sub> Br]	[TiBAI]/[NOct <sub>4</sub> Br]	Conv (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
1,4	0,93	85	4 250	3 500	1,27

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

Le BenzDiBAI est capable d'activer la polymérisation de l'oxyde de propylène mais la conversion est incomplète avec une dispersité des masses molaires relativement large. La présence des groupements benzyle a bien un effet néfaste sur l'activation de la polymérisation des oxiranes.

## I.5 Polymérisation en présence de trinéopentylaluminium

Le trinéopentylaluminium a montré un pouvoir coordinant légèrement plus faible que le TiBAI tout en présentant l'intérêt de ne pas posséder d'hydrogène sur le carbone en  $\beta$  de l'aluminium. Il semble être un bon candidat pour son utilisation en tant qu'activateur de la polymérisation contrôlée d'oxiranes. C'est pourquoi, nous avons étudié dans un premier temps la polymérisation de l'oxyde de propylène par le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI.

### I.5.1 Polymérisation de l'oxyde de propylène

#### I.5.1.1 Contrôle de la polymérisation

Les essais de polymérisation de l'oxyde de propylène par le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI sont regroupés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Polymérisation de POx par le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI ([POx]=2 M,  $T_{\text{amorçage}}=-30$  °C, dans le toluène pendant 12 heures).

[TnéoPAI]/[NOct <sub>4</sub> Br]	Conv (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
0	0	10 000	/	/
1,5	100	10 000	9 300	1,12
2,5	100	30 000	32 700	1,26
3,6	100	50 000	47 000	1,56

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

L'association de NOct<sub>4</sub>Br et de TnéoPAI permet la polymérisation complète en quelques heures de l'oxyde de propylène. Un excès de TnéoPAI par rapport au NOct<sub>4</sub>Br est nécessaire. Cela confirme la formation prédominante du complexe entre le sel d'ammonium et le dérivé aluminique, car en absence de monomère activé par le TnéoPAI, l'amorçage nucléophile ne peut pas avoir lieu.

Comme dans la polymérisation activée par le TiBAI, il est nécessaire d'augmenter la proportion de TnéoPAI lorsque l'on vise des polymères de plus fortes masses molaires afin d'obtenir une conversion complète. Cela s'explique encore par l'intervention d'une

compétition entre la complexation du monomère et les oxygènes présents sur les chaînes en croissance du polyéther.

La Figure 47 regroupe les chromatogrammes des PPOx obtenus avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TnéoPAI}$ .

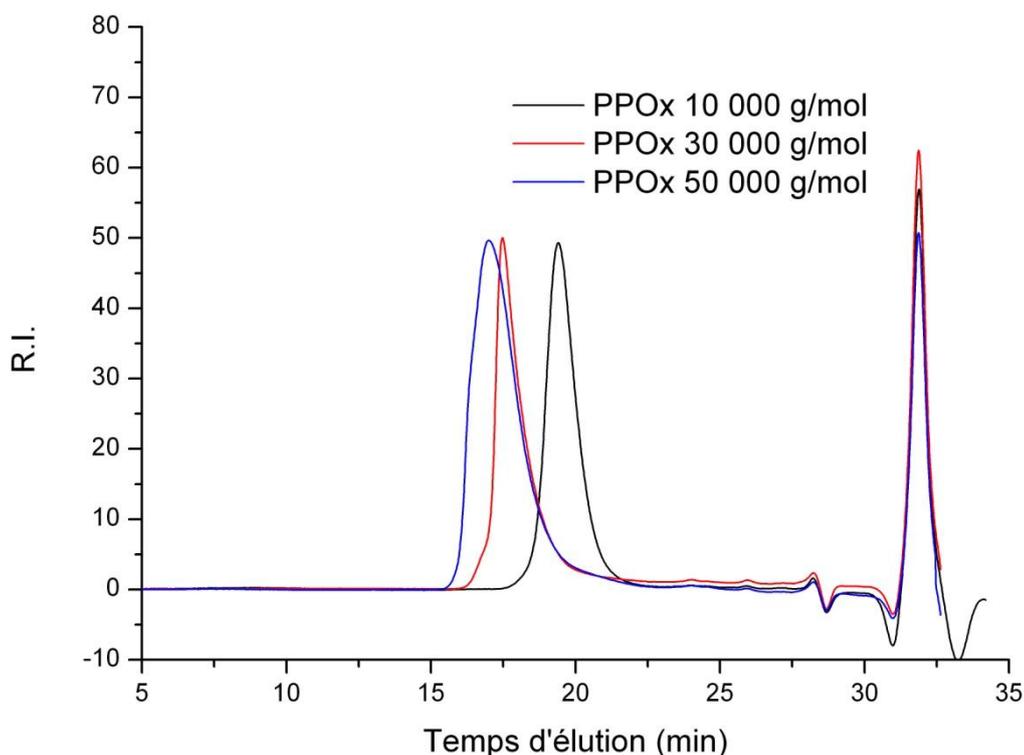


Figure 47 : Chromatogrammes d'exclusion stérique des PPOx obtenus par le système  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TnéoPAI}$  (solvant THF 1 mL/min, 40 °C, détecteur R.I.).

Ces chromatogrammes mettent en avant non seulement l'augmentation des masses molaires des PPOx en fonction du rapport initial  $[\text{POx}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$ , mais aussi l'accroissement de la dispersité des masses molaires pour les polyéthers de fortes masses molaires. Cela peut être le signe de l'intervention de réactions secondaires.

Cela n'empêche pas d'avoir un bon accord entre les masses molaires théoriques et les masses molaires expérimentales (Figure 48).

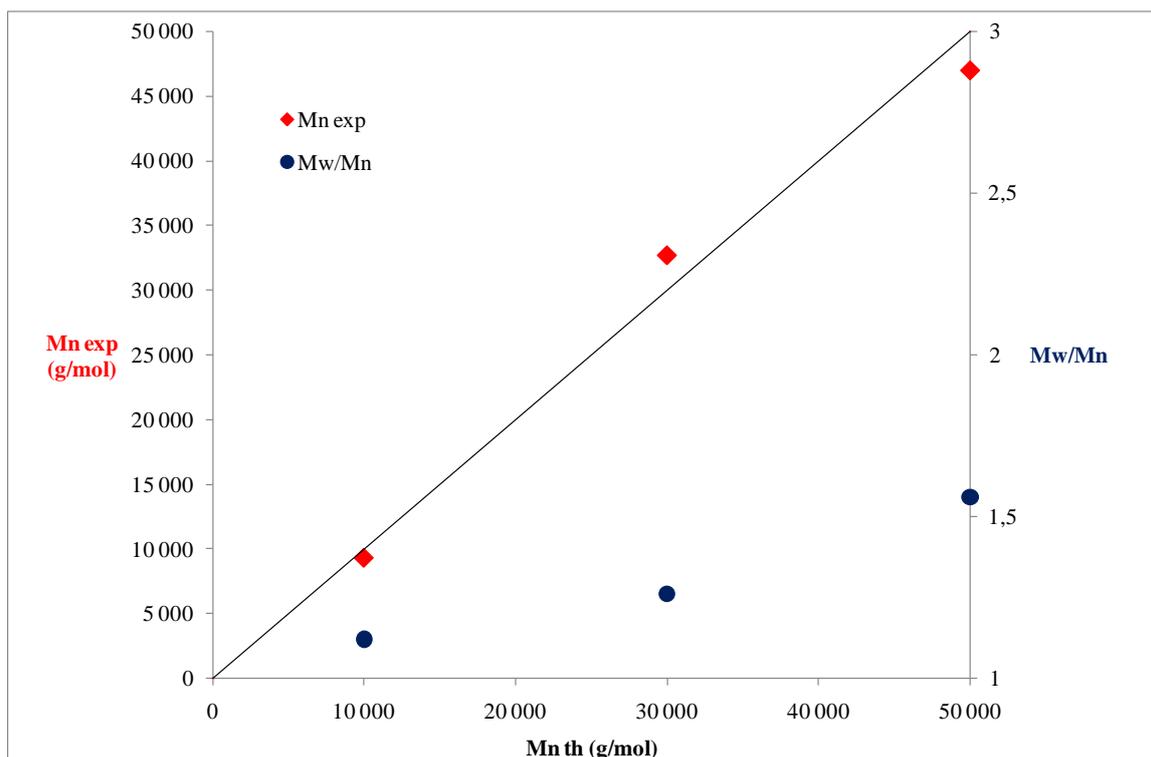


Figure 48 : Evolution des masses molaires expérimentales en fonction des masses molaires théoriques des PPOx obtenus par le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI.

L'utilisation du système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI permet donc d'obtenir une polymérisation contrôlée de l'oxyde de propylène jusqu'à des masses molaires de 50 000 g/mol. Ce système montre tout de même certaines limites dans la synthèse de polymère de fortes masses molaires.

#### I.5.1.2 Etude cinétique

L'étude de complexation du TnéoPAI avec le diéthyl éther a montré que ce dérivé aluminique présentait une capacité à activer légèrement inférieure au TiBAI. Afin de vérifier la plus faible activation du TnéoPAI, nous avons réalisé une étude cinétique de la polymérisation de l'oxyde de propylène par dilatométrie à 0 °C dans le toluène en présence du système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI (Figure 49), dans des conditions identiques à celles utilisées avec le TiBAI.

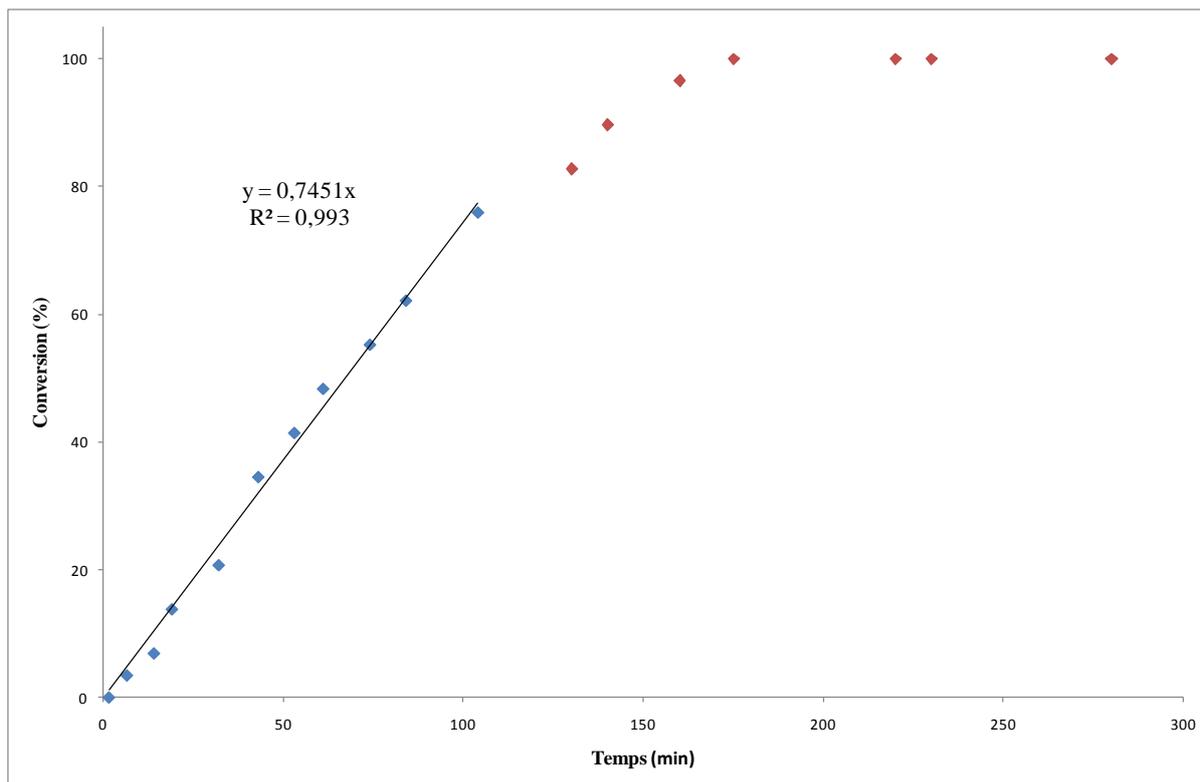


Figure 49 : Cinétique de polymérisation de POx avec le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI. ([TnéoPAI]/[NOct<sub>4</sub>Br]=1,3 [POx]=1 M, Mn<sub>th</sub>=10 000 g/mol à 0 °C dans le toluène).

On constate que jusqu'à des taux élevés (75%) la conversion du monomère évolue de manière linéaire par rapport au temps de polymérisation, ce qui est caractéristique d'une propagation d'ordre 0 en monomère. Ceci signifie que seul le monomère activé subit l'attaque nucléophile. La nécessité d'être en excès de dérivé aluminique par rapport au sel d'ammonium vient d'ailleurs confirmer cet ordre 0 en monomère.

La vitesse de polymérisation ( $V_p$ ) de ce système peut s'écrire :

$$V_p = k_p \cdot [M^*] \cdot [\text{Amorceur}]_0$$

où :  $k_p$  est la constante de la vitesse de propagation

$[M^*]$  est la concentration en oxyde de propylène activé par TnéoPAI.

$[\text{Amorceur}]_0$  est la concentration initiale d'amorceur, c'est-à-dire en NOct<sub>4</sub>Br.

Or la concentration en POx activé peut être considérée comme étant égale à la concentration en dérivé aluminique diminuée de la concentration en amorceur, car la formation du complexe «ate» entre ces deux espèces est prépondérante dans le milieu réactionnel.

$$[M^*] = [TnéoPAI]_0 - [Amorceur]_0$$

Donc

$$V_p = k_p ([TnéoPAI]_0 - [NOct_4Br]_0) [NOct_4Br]_0$$

De plus

$$V_p = - \frac{dM}{dt} = \text{pente de la régression linéaire} \cdot [POx]_0$$

Ce qui permet d'écrire

$$k_p = \frac{\text{pente de la régression linéaire} \cdot \frac{[POx]_0}{[NOct_4Br]_0}}{[TnéoPAI]_0 - [NOct_4Br]_0}$$

D'où

$$k_p = 70\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

$$\text{et } t_{1/2} = 60 \text{ min}$$

Remarque : On peut tout de même noter que la concentration en monomère activé est sûrement légèrement surévaluée car l'acide de Lewis est également capable de se complexer sur les oxygènes des chaînes en croissance. C'est pourquoi, pour des taux de conversion élevés, la concentration en monomère activé doit être définie comme :

$$[M^*] = [TnéoPAI]_0 - [Amorceur]_0 - [TnéoPAI]_{\text{oxygènes du PPOx}}$$

Le Tableau 26 compare les données cinétiques obtenues par les systèmes NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI et NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI pour la polymérisation de l'oxyde de propylène dans les mêmes conditions expérimentales.

Tableau 26 : Comparaison des données cinétiques du TiBAI et du TnéoPAI pour la polymérisation de l'oxyde de propylène ( $[Al]/[NOct_4Br]=1,3$  à  $0\text{ }^\circ\text{C}$  dans le toluène).

Acide de Lewis	$k_p$ ( $L.mol^{-1}.min^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
TiBAI	550 000	2,50
TnéoPAI	70 000	60

On constate que la vitesse de polymérisation avec le TnéoPAI est huit fois plus lente qu'avec le TiBAI à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Cela reste tout de même raisonnable car le temps de demi-réaction est d'une heure, ce qui est tout de même rapide comparé à d'autres systèmes de polymérisation des oxiranes.

Le TnéoPAI est donc moins activant que le TiBAI, ce qui laisse à penser que le système possède une réactivité plus pondérée, limitant ainsi les réactions de transfert. C'est ce que nous allons examiner en identifiant les groupements présents en extrémité des chaînes PPOx.

### I.5.1.3 Etude de l'amorçage.

Une des limites de l'utilisation de TiBAI est l'occurrence d'une réaction de transfert d'hydrure provenant de l'hydrogène du carbone en  $\beta$  du groupement isobutyle. Un des intérêts du TnéoPAI est qu'il ne possède pas d'hydrure en  $\beta$  capable de perturber la réaction de polymérisation. Nous avons réalisé une analyse MALDI-TOF d'un PPOx de  $5\ 000\text{ g/mol}$  obtenu par le système  $NOct_4Cl/TnéoPAI$  (Figure 50).

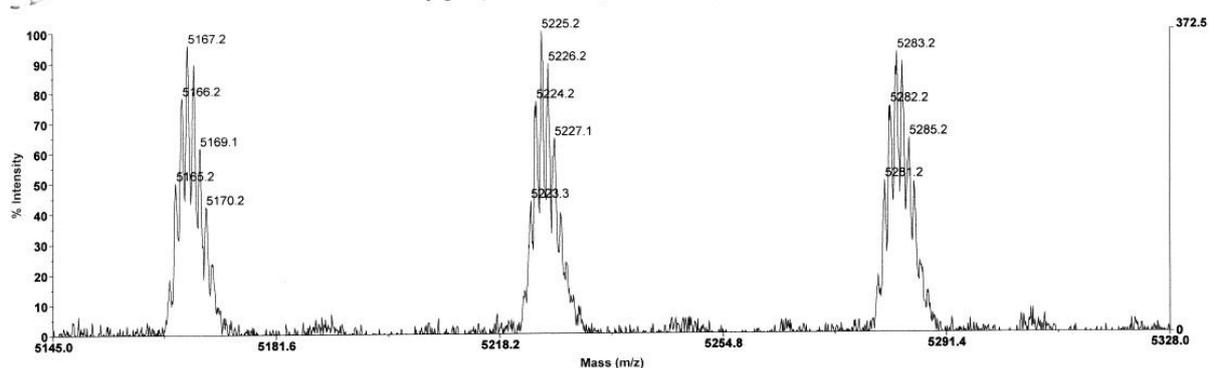


Figure 50 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de  $5\ 000\text{ g/mol}$  obtenu par le système  $NOct_4Cl/TnéoPAI$ . (ionisé au sodium).

Le spectre MALDI-TOF présente une seule population de polymère dont la différence entre les pics correspond à la masse de l'unité monomère, l'oxyde de propylène

$$\Delta_{pic} = 5\,283,2 - 5\,225,2 = 5\,225,2 - 5\,167,2, \text{ etc...}$$

$$\Delta_{pic} = 58 \text{ g/mol} = \text{masse unité monomère de l'oxyde de propylène.}$$

Le groupement en tête du PPOx correspond à un (Figure 51) :

- Chlorure

$$PI = n \cdot m_{POx} + m_H + m_{Cl} + M_{Na}$$

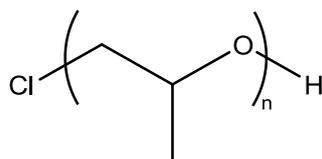


Figure 51 : Structure des PPOx obtenus avec le système NOct<sub>4</sub>Cl/TnéoPAI.

Le groupement chlore est issu du chlorure de tetraoctylammonium utilisé comme amorceur, ce qui nous permet de proposer le mécanisme suivant (Schéma 47) pour la réaction d'amorçage de la polymérisation de l'oxyde de propylène avec le système NOct<sub>4</sub>Cl/TnéoPAI.

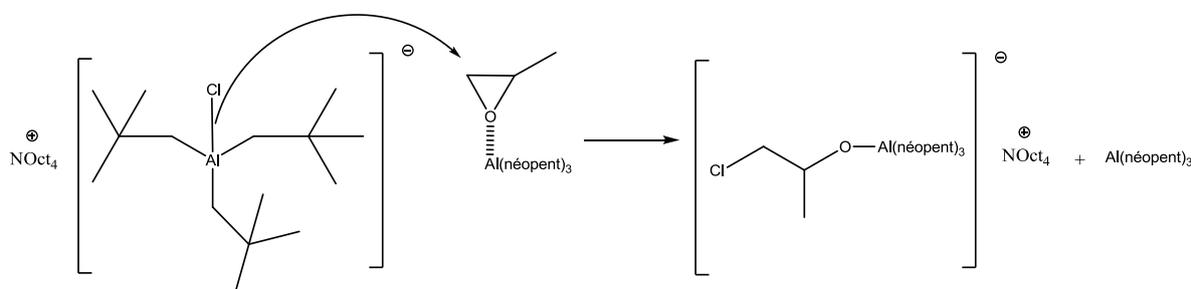


Schéma 47 : Amorçage de la polymérisation de l'oxyde de propylène par le système NOct<sub>4</sub>Cl/TnéoPAI.

Ce système présente l'intérêt de conduire à des polyéthers exclusivement amorcés par l'halogénure issu du sel d'ammonium. Il n'y a plus de réaction de transfert à l'hydruure comme cela peut encore être observé avec le TiBAI.

I.5.1.4 Etude de la microstructure

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu durant la polymérisation, nous avons réalisé une analyse RMN du carbone d'un PPOx de 20 000 g/mol obtenu par le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI (Figure 52).

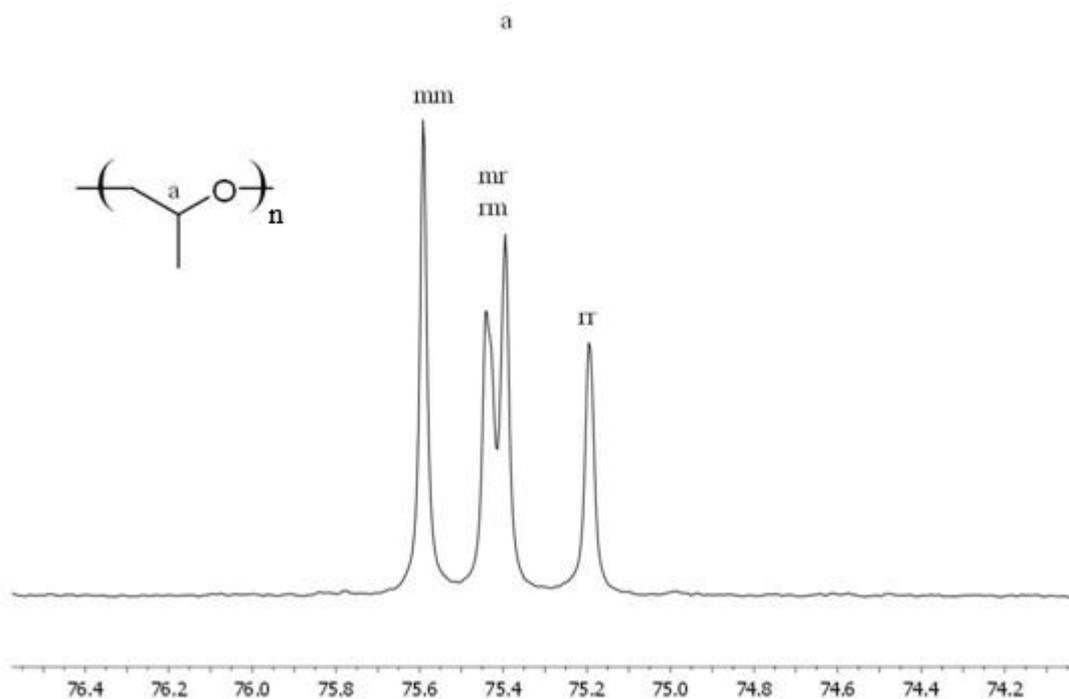


Figure 52 : RMN <sup>13</sup>C d'un PPOx obtenu par le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI.

Nous nous sommes intéressés aux pics du CH du polyéther car leurs analyses permettent de déterminer :

- D'une part, la stéréospécificité de la réaction de polymérisation. En effet, le signal du CH se présente sous la forme d'un triplet, chaque pic correspond à une triade. La proportion de triades isotactiques (mm), hétérotactiques (mr et rm) et syndiotactiques (rr) permet de déterminer la tacticité du polymère. Dans notre cas, la proportion de triades isotactiques, hétérotactiques et syndiotactiques est respectivement égale à 30, 50 et 20 % ce qui correspond à un polymère atactique comme observé avec le TiBAI. La réaction de polymérisation n'est donc pas stéréospécifique.

- D'autre part, la régiosélectivité de la polymérisation. Toujours en se focalisant sur les pics du CH, on constate qu'il n'y a pas de pics secondaires caractéristiques d'enchaînements tête-à-tête et situés au-delà de 75,6 ppm, et d'enchaînements queue-à-queue en deçà de 75 ppm. Il n'y a que des enchaînements tête-à-queue observés dans le PPOx obtenu.

De cette étude de la microstructure du polymère, on peut déduire que le mécanisme de propagation est anionique. L'ouverture de cycle de l'oxyde de propylène se fait par une attaque nucléophile sur le carbone le moins encombré de l'époxyde (Schéma 48).

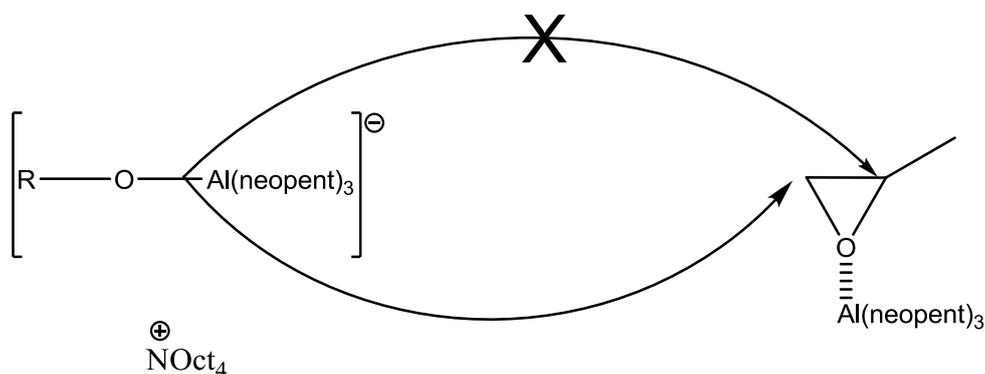


Schéma 48 : Attaque nucléophile de l'oxanion de la chaîne en croissance sur l'oxyde de propylène activé par TnéoPAL.

#### I.5.1.5 Mécanisme

L'étude cinétique de la polymérisation et de la structure des PPOx obtenus, nous permet de proposer un mécanisme réactionnel présenté Schéma 49.

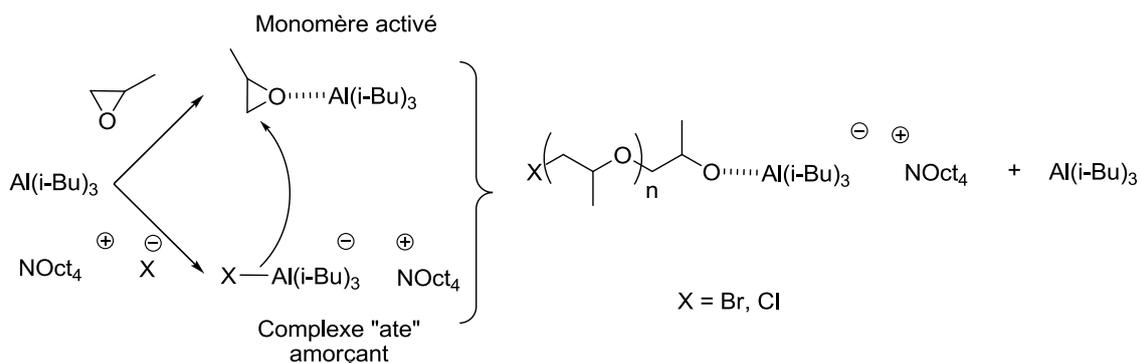


Schéma 49 : Mécanisme de polymérisation de POx par NOct<sub>4</sub>X/TnéoPAL.

La polymérisation de l'oxyde de propylène est rapide et contrôlée jusqu'à au moins des masses molaires de 50 000 g/mol. L'amorçage est exclusivement réalisé par l'halogénure du sel d'ammonium, il n'y a plus de réaction de transfert à l'hydrure. Ce système semble présenter quelques limitations pour la synthèse de polymères de fortes masses molaires, en raison de la complexation compétitive de l'aluminique avec les éthers de la chaîne polymère.

## I.5.2 Polymérisation de l'épichlorhydrine

Nous venons de montrer que le TnéoPAI est un remplaçant intéressant du TiBAI pour la synthèse de polyéther. Ce dérivé aluminique présente tout de même une activation inférieure au TiBAI, ce qui pourrait être préjudiciable à la polymérisation de l'épichlorhydrine, du fait de la présence du groupement chlorométhyle. Nous avons réalisé une étude du comportement du système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI pour la polymérisation de l'épichlorhydrine.

## I.5.2.1 Contrôle de la polymérisation

Des essais de polymérisation de l'épichlorhydrine ont été effectués dans des conditions expérimentales similaires à celle de l'oxyde de propylène. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Polymérisation de l'épichlorhydrine par le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI ([ECH]=2 M, T<sub>amorçage</sub>= -30 °C dans le toluène).

[Al]/[NOct <sub>4</sub> Br]	Temps (h)	Conv (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
0	6	0	10 000	/	/
2	6	100	20 000	17 300	1,72
2,5	6	100	30 000	30 600	1,37
3,6	16	100	50 000	50 400	1,63

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

La polymérisation de l'épichlorhydrine est relativement rapide et complète, ne nécessitant que quelques heures à basse température (-30 °C). Les conditions de polymérisation sont les mêmes que pour l'oxyde de propylène : être en excès de dérivé aluminique par rapport au sel d'ammonium car la formation du complexe "ate" amorçant est prépondérante. Pour obtenir des conversions complètes lors de la synthèse de polymères de plus fortes masses molaires, il est également nécessaire d'augmenter la proportion d'acide de Lewis en raison de la complexation du TnéoPAI par les oxygènes des chaînes de polyéthers.

La Figure 53 regroupe les chromatogrammes d'exclusion stérique des PECH obtenues avec le système NOct<sub>4</sub>Br/TnéoPAI.

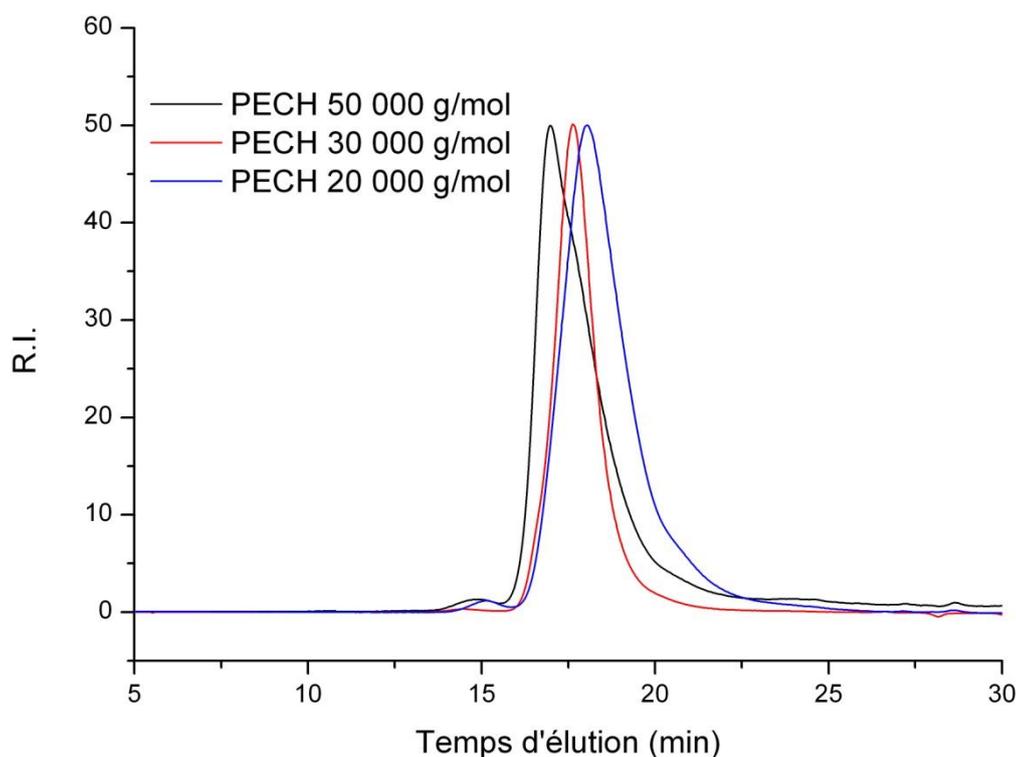


Figure 53 : Chromatogrammes d'exclusion stérique des PECH obtenues par le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TnéoPAI}$  (solvant THF 1 mL/min, 40 °C, détecteur R.I.).

La dispersité des masses molaires est relativement large. On observe toutefois la présence d'un pic de forte masse molaire mais de faible intensité lors de certaines polymérisations. Nous n'avons pas pu déterminer la cause exacte de l'apparition de cette population de plus forte masse molaire, mais nous pensons que cela peut être dû à la présence d'impuretés protiques dans le milieu réactionnel conduisant à la formation d'espèces aluminiques actives en polymérisation par coordination.

Mais cela n'affecte pas sensiblement l'accord entre les masses molaires théoriques et les masses molaires expérimentales, comme on peut le constater sur la Figure 54.

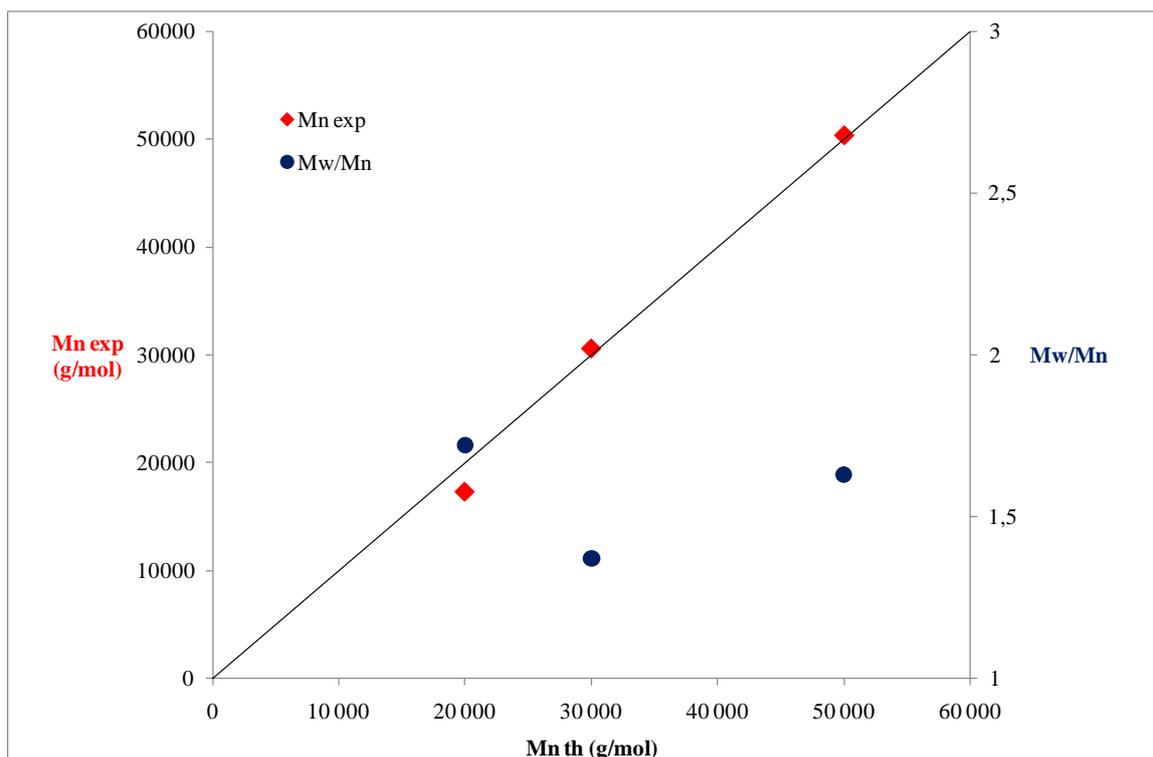


Figure 54 : Evolution de la masse molaire expérimentale en fonction de la masse molaire théorique des PECH obtenues par le système  $NOct_4Br/TnéoPAI$ .

Nous pouvons en conclure que la polymérisation de l'épichlorhydrine par  $NOct_4Br/TnéoPAI$  est tout de même contrôlée même si le système semble plus sensible à la présence d'impuretés.

#### I.5.2.2 Etude de la microstructure

Une analyse RMN du carbone a été réalisée sur une PECH synthétisée par le système  $NOct_4Br/TnéoPAI$  (Figure 55) afin de déterminer la microstructure du polymère et vérifier le mécanisme de polymérisation. Nous nous sommes intéressés aux pics du CH de la chaîne polymère.

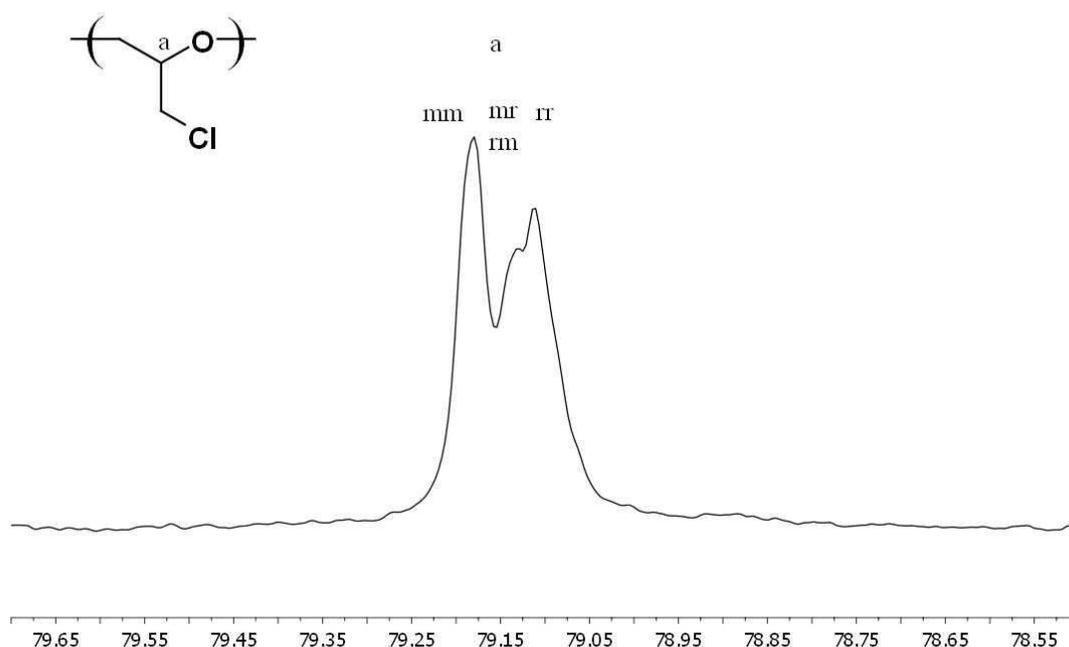


Figure 55 : Analyse RMN  $^{13}\text{C}$  d'une PECH de 50 000 g/mol obtenue avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TnéoPAL}$ .

Cette étude RMN  $^{13}\text{C}$  montre que :

- Le signal du CH est un multiplet situé à 79,10 ppm, il n'y a pas d'autres pics situés au dessus de 79,3 et en dessous de 79,0, régions correspondant respectivement à des enchainements tête-à-tête et des enchainements queue-à-queue. L'enchaînement des unités d'épichlorhydrine est donc exclusivement tête-à-queue, ce qui confirme un mécanisme d'ouverture de cycle anionique. La présence d'un groupement chlorométhyle ne perturbe pas le mécanisme.
- Chaque pic du triplet correspond à une triade isotactique (mm), hétérotactique (rm et mr) et syndiotactique qui sont d'intensité respective 25, 50 et 25%. Cela est caractéristique d'un polymère purement atactique.

Le mécanisme de propagation est donc le même que dans le cas de la polymérisation de l'oxyde de propylène. Nous avons une attaque nucléophile de la chaîne en croissance sur le carbone le moins substitué de l'épichlorhydrine, ce qui conduit à l'ouverture du cycle.

I.5.2.3 Mécanisme

Nous n'avons pas pu vérifier l'amorçage de la polymérisation de l'épichlorhydrine, car l'analyse de la PECH est rendue impossible en MALDI-TOF par la présence des atomes de chlore des unités monomères. Le comportement de la polymérisation de l'épichlorhydrine étant similaire à celui de l'oxyde de propylène avec le même système, nous supposons que l'amorçage est lui aussi effectué par l'halogénure du sel d'ammonium.

L'étude de la polymérisation de l'épichlorhydrine par le système  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TnéoPAI}$  nous permet de proposer le mécanisme suivant (Schéma 50) :

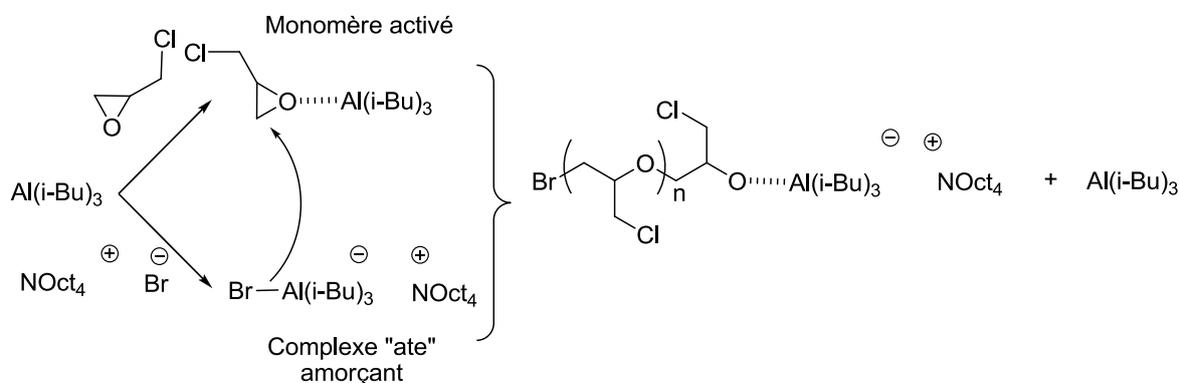


Schéma 50 : Mécanisme de polymérisation de l'ECH par  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TnéoPAI}$ .

I.5.3 Polymérisation de l'oxyde d'éthylène par *sec*-BuLi/TnéoPAI

Une des polymérisations anioniques les plus connues est la synthèse de polystyrène (PS) amorcé par le *sec*-butyl lithium (*sec*-BuLi). Dans le cas des oxiranes, cet amorçage ne peut pas être utilisé car l'ouverture de cycle génère une espèce non active qui est R-O-Li. Virginie Rejsek a montré durant sa thèse que l'activation de l'oxyde d'éthylène par l'ajout de trialkylaluminium à un système lithié permettait de polymériser l'oxyde d'éthylène. L'intérêt d'un tel système est d'être capable de synthétiser directement des copolymères à blocs PS-*b*-PEO, sans avoir à changer de contre-ion.

## I.5.3.1 Objectifs et résultats précédents. (Thèse Virginie Rejsek)

Avant d'étudier la synthèse de copolymères à blocs PS-*b*-PEO, une étude a été réalisée par V. Rejsek sur l'homopolymérisation de l'oxyde d'éthylène par le système *sec*-BuLi/TiBAI. Les résultats de polymérisations sont regroupés dans le Tableau 28.<sup>151</sup>

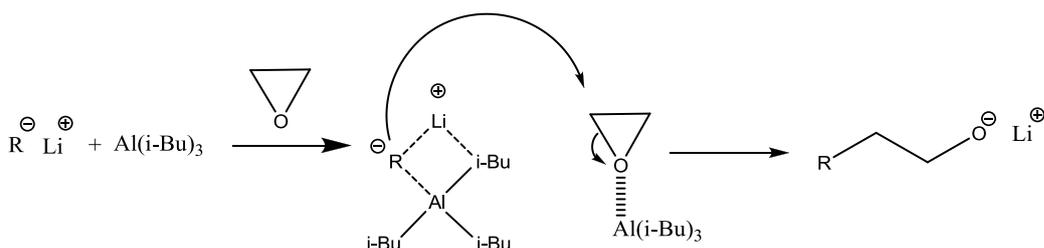
Tableau 28 : Polymérisation de l'oxyde d'éthylène amorcée par le complexe *sec*-BuLi/TiBAI (25 °C, toluène, 4 h).

[TiBAI]/ [ <i>sec</i> -BuLi]	Conversion (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
4	100	3 000	2 400	1,1
4	100	10 000	7 000	1,2

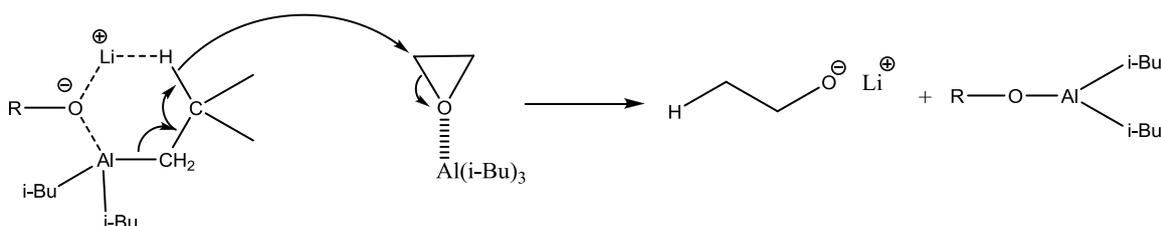
<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

L'homopolymérisation de l'EO est donc possible mais reste limitée à de faibles masses molaires. L'analyse MALDI-TOF a montré que l'amorçage fait intervenir trois groupements différents (Schéma 51).

Amorçage par l'alkyle de l'organolithien



Amorçage par l'hydruure du TiBAI



Amorçage par le groupement isobutyle du TiBAI

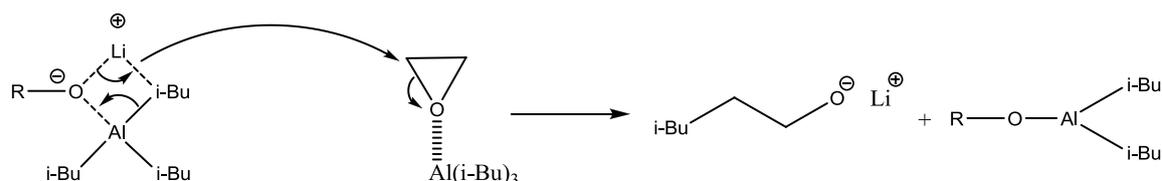


Schéma 51 : Les différents amorçages lors de la polymérisation de l'EO avec le système RLi/TiBAI.

Lors de la synthèse des copolymères à blocs PS-*b*-PEO, le réamorçage des chaînes PSLi reste limité à 80%. Cela s'explique par les réactions de transfert qui ont lieu avec le TiBAI, car lors de l'amorçage d'une chaîne par l'hydruure ou par le groupement isobutyle, il y a génération de ROAl(i-Bu)<sub>2</sub> inactif pour la polymérisation.

### I.5.3.2 Homopolymérisation de l'oxyde d'éthylène par *sec*-BuLi / TnéoPAI

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation du TnéoPAI comme activateur de la polymérisation car il présente une réactivité moindre et n'a pas d'hydrogène sur le carbone en β de l'aluminium. Il semblait pour cela être un bon candidat pour obtenir des PEO dans des conditions conduisant à moins de réactions secondaires. Les résultats des essais de polymérisation ont été regroupés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Polymérisation de l'EO amorcée par le complexe *sec*-BuLi/TnéoPAI (25 °C, toluène, 12 h, [EO]=2 M).

[TnéoPAI]/ [ <i>s</i> -BuLi]	Conversion (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
4	100	3 000	3 000	1,09
4	20	3 000	1 600	1,06
6	30	4 500	1 800	1,06

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

Pour l'obtention de PEO de faibles masses molaires le TnéoPAI semble être actif et se comporte comme le TiBAI. La dispersité des masses molaires est faible et l'accord entre les masses molaires théoriques, calculées en considérant le *sec*-BuLi comme l'amorceur de la polymérisation, et les masses molaires expérimentales déterminées par SEC, sont bonnes.

Mais le TnéoPAI a un effet limité lors de la synthèse de polymères de plus fortes masses molaires. La conversion de l'oxyde d'éthylène est incomplète même lorsque l'on augmente la proportion de dérivé aluminique dans le milieu réactionnel.

Afin de déterminer si l'utilisation de TnéoPAI permet de réduire les réactions secondaires, nous avons réalisé une analyse MALDI-TOF d'un PEO de 3 000 g/mol obtenu avec le système *sec*-BuLi/TnéoPAI (Figure 56).

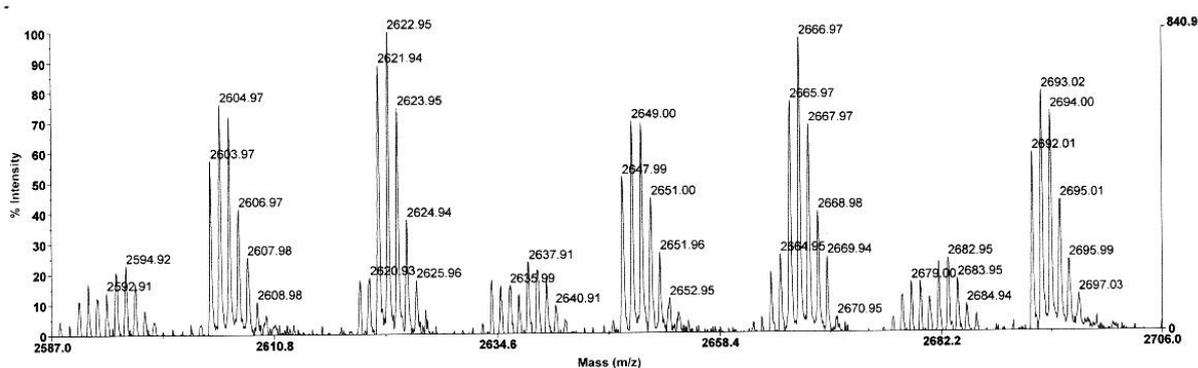


Figure 56 : Spectre MALDI-TOF d'un PEO de 3 000 g/mol obtenu avec le système *sec*-BuLi/TnéoPAI (ionisation au sodium).

On constate que les chaînes de PEO synthétisées présentent également trois groupements en tant qu'amorceur.

$$\Delta 1 = 2\ 667 - 2\ 623 = 44\ \text{g/mol}$$

$$\Delta 2 = 2\ 649 - 2\ 605 = 44\ \text{g/mol} \quad \Delta 1 = \Delta 2 = \Delta 3 = \text{masse molaire de l'oxyde d'éthylène}$$

$$\Delta 3 = 2\ 638 - 2\ 595 = 43\ \text{g/mol}$$

L'étude des masses molaires montre que les PEO synthétisés possèdent en tête de chaîne les groupements suivants (Figure 57) :

- Un hydrogène

$$P1 = n \cdot m_{\text{EO}} + m_{\text{H}} + m_{\text{H}} + m_{\text{Na}}$$

- Un groupement néopentyle

$$P2 = n \cdot m_{\text{EO}} + m_{\text{H}} + m_{\text{néopentyl}} + m_{\text{Na}}$$

- Un groupement *sec*-butyle

$$P3 = n \cdot m_{\text{EO}} + m_{\text{H}} + m_{\text{sec-Butyl}} + m_{\text{Na}}$$

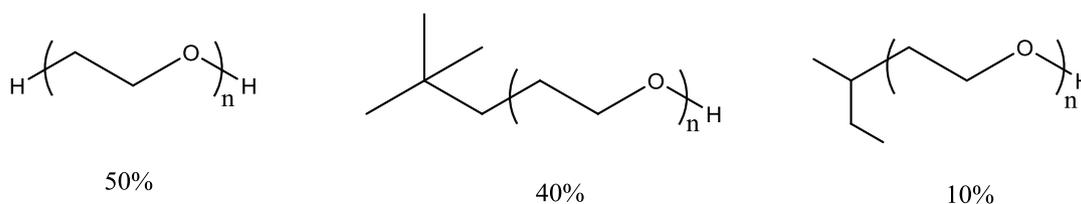
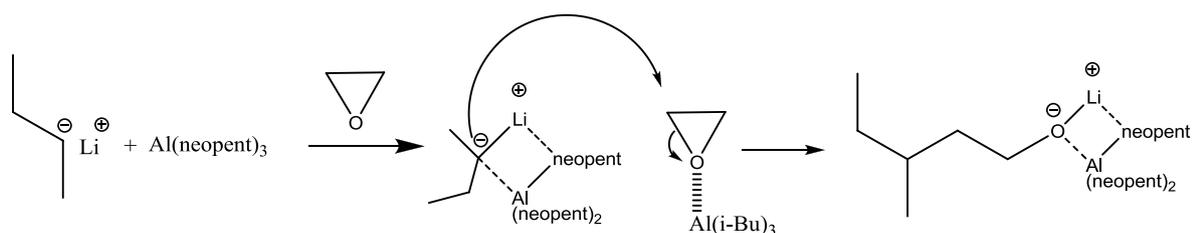


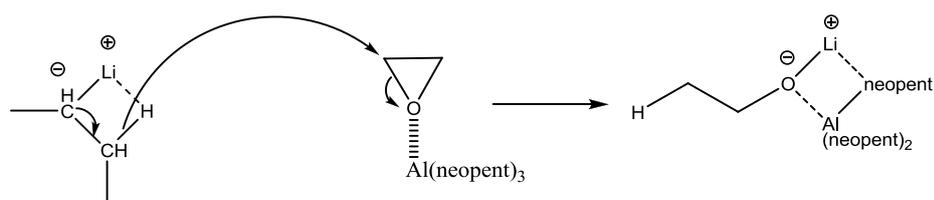
Figure 57 : Amorceurs des PEO synthétisés par *sec*-BuLi/TnéoPAL.

Les réactions d'amorçage par le *sec*-butyle et le néopentyle sont issues des mêmes types de mécanisme qu'avec le système *sec*-BuLi/TiBAI. En revanche, l'amorçage à l'hydrure ne peut pas provenir d'une réaction de transfert de l'hydrogène présent sur le carbone en  $\beta$  de l'aluminium. Le seul hydrogène capable d'amorcer une chaîne se trouve être celui présent sur le carbone en  $\alpha$  du *sec*-butyle du *sec*-BuLi (Schéma 52).

Amorçage par l'alkyle de l'organolithien



Amorçage par l'hydruure de l'organolithien



Amorçage par le groupement néopentyle du TnéoPAI

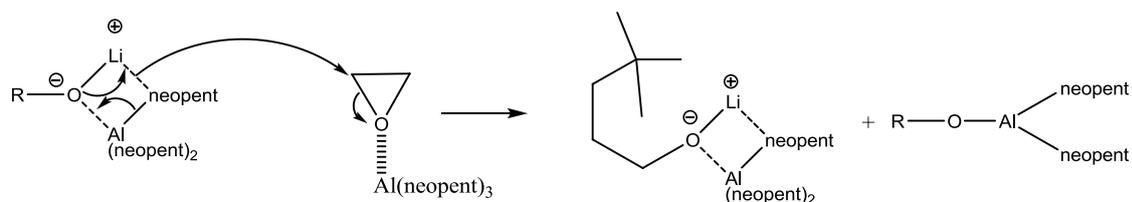


Schéma 52 : Les différents amorçages lors de la polymérisation de l'EO avec le système *sec-BuLi/TnéoPAI*.

Si l'on peut envisager de remplacer le *sec-BuLi* par un composé différent, sans hydrogène en  $\beta$ , la présence d'un groupement néopentyle en tête de chaîne montre que la suppression de l'hydrogène en  $\beta$  n'est pas une solution suffisante.

Comme nous venons de le voir, l'utilisation de TnéoPAI ne permet pas de s'affranchir des réactions de transfert. Le remplacement du TiBAI par le TnéoPAI pour la synthèse de copolymères à blocs PS-*b*-PEO ne devrait pas permettre d'améliorer la proportion du réamorçage.

## II. Influence de la nature de l'amorceur

Après avoir examiné l'influence du dérivé aluminique dans le but de réduire les réactions de transfert lors de l'amorçage, nous avons étudié l'influence de la nature du sel utilisé en tant qu'amorceur, sur l'efficacité de l'amorçage et sur la structure des polymères. L'objectif principal est de synthétiser des polyéthers dihydroxytélechéliques afin de les utiliser comme précurseurs de résines polyuréthane.

### II.1 Utilisation de sels d'ammonium chiraux

Avant de s'intéresser à l'amorçage de polyéthers par des groupements fonctionnels, nous avons étudié l'utilisation de sels d'ammonium chiraux afin de voir s'il était possible d'obtenir un effet sur la tacticité des polyéthers.

- Bromure de (-)-N-Benzyl-N-méthyléphédrinium

L'asymétrie autour du contre-ion ammonium, ainsi que la présence d'un hydroxyle en  $\alpha$  d'un carbone asymétrique sur lequel pourrait se fixer l'aluminique nous ont paru des paramètres susceptibles d'influer sur la tacticité des chaînes.

Pour cela nous avons réalisé des polymérisations d'oxyde de propylène en utilisant le bromure de (-)-N-Benzyl-N-méthyléphédrinium (Figure 58) et le TiBAL.

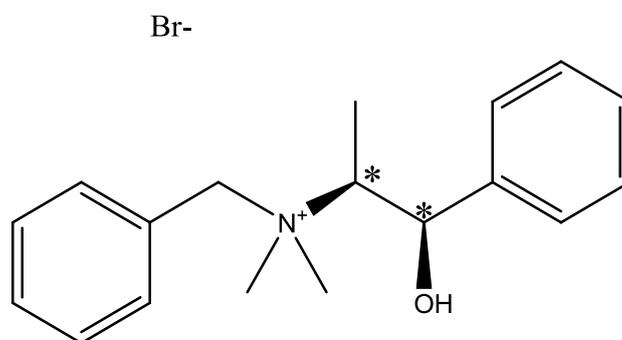


Figure 58 : Bromure de (-)-N-Benzyl-N-méthyléphédrinium.

Les résultats des polymérisations sont regroupés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par le système Bromure de (-)-N-Benzyl-N-méthyléphédrinium/TiBAI ( $T_{\text{amorçage}} = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans le toluène).

[Al]/[Amorceur]	Temps (h)	Conv. (%)	$Mn_{\text{th}}$ (g/mol)	$Mn_{\text{exp}}$ (g/mol)	Mw/Mn
1,5	17	100%	10 000	18 500	1,67

Il est possible de polymériser de manière complète l'oxyde de propylène avec ce sel d'ammonium chiral mais l'accord entre les masses molaires théoriques et les masses molaires expérimentales est moins bon que dans le cas de l'utilisation de  $\text{NOct}_4\text{Br}$ . De plus, la dispersité des masses molaires est également supérieure, ce qui permet de supposer l'existence de réactions secondaires.

Afin de voir l'effet sur la tacticité du polymère obtenu, une analyse RMN du carbone a été réalisée (Figure 59).

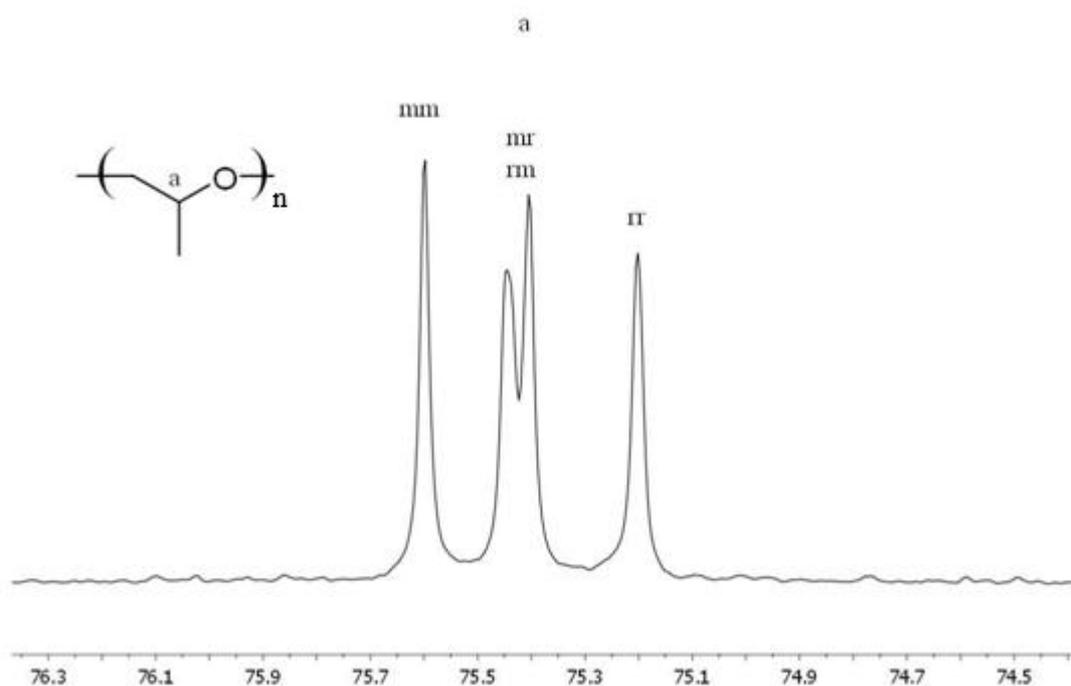


Figure 59 : Analyse RMN  $^{13}\text{C}$  d'un PPOx obtenu avec le système Bromure de (-)-N-Benzyl-N-méthyléphédrinium/TiBAI.

Le triplet à 75,4 ppm correspond au signal du CH du PPOx. Chaque pic représente la proportion de triades isotactiques (mm) hétérotactiques (mr et rm) et syndiotactiques (rr).

Dans le cas présent, la proportion est respectivement de 25, 50 et 25%, ce qui correspond à un PPOx atactique.

On constate également qu'il n'y a pas de pics au delà de 75,6 ppm et en deçà de 75 ppm, pics caractéristiques des enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue. Le PPOx synthétisé présente donc exclusivement des enchaînements d'unités d'oxyde de propylène tête-à-queue.

La chiralité du cation du sel d'ammonium n'a donc pas d'effet sur le mécanisme de polymérisation de l'oxyde de propylène. Le cation du sel d'ammonium reste donc dans son rôle de contre-ion du complexe amorçant ( $\text{Br-Al}(i\text{-Bu})_3^-$ ) puis du complexe propageant ( $\text{RO-Al}(i\text{-Bu})_3^-$ ).

- Bromure de (11bR)-(-)-4,4-Dibutyl-4,5-dihydro-2,6-bis(3,4,5-trifluorophenyl)-3H-dinaphth[2,1-c:1',2'-e]azepinium

Dans la même optique, des polymérisations ont été réalisées avec le bromure de (11bR)-(-)-4,4-Dibutyl-4,5-dihydro-2,6-bis(3,4,5-trifluorophenyl)-3H-dinaphth[2,1-c:1',2'-e]azepinium (Figure 60).

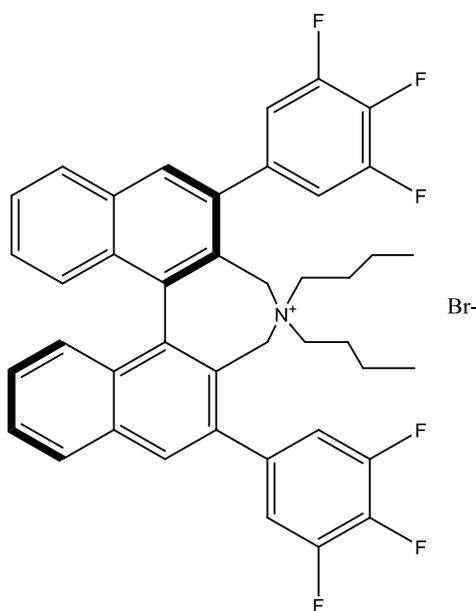


Figure 60 : Bromure de (11bR)-(-)-4,4-Dibutyl-4,5-dihydro-2,6-bis(3,4,5-trifluorophenyl)-3H-dinaphth[2,1-c:1',2'-e]azepinium.

Les résultats de polymérisation de l'oxyde de propylène avec ce sel d'ammonium chiral et le TiBAI sont regroupés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Polymérisation de POx avec le système Bromure de (11bR)-(-)-4,4-Dibutyl-4,5-dihydro-2,6-bis(3,4,5-trifluorophenyl)-3H-dinaphth[2,1-c:1',2'-e]azepinium / TiBAI ([POx]=1 M,  $T_{\text{amorçage}}=-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans le toluène).

[Al]/[Amorceur]	Temps (h)	Conv. (%)	$M_{n_{\text{th}}}$ (g/mol)	$M_{n_{\text{exp}}}$ (g/mol)	Mw/Mn
1,5	22h	25%	10 000	803 000	2,92
2,1	18h	15%	25 000	442 000	1,78

La polymérisation est incomplète et non contrôlée. Ces résultats ne semblent pas mettre en cause la structure du sel d'ammonium, mais plutôt sa pureté. En effet la présence de fluor sur le sel d'ammonium ne devrait pas gêner le système de polymérisation car la polymérisation des éthers cycliques fluorés a été réalisée avec succès (Figure 61).<sup>148</sup>

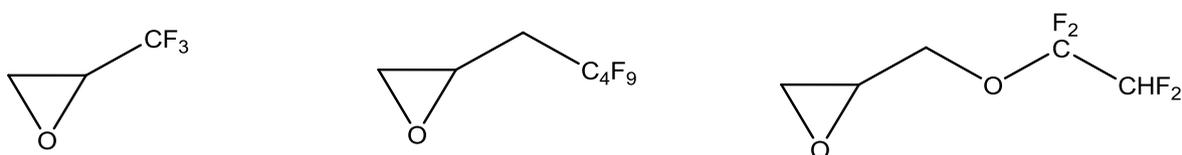


Figure 61 : Ethers cycliques fluorés polymérisables par  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$ .<sup>148</sup>

La purification de ce sel d'ammonium a été la même que celle effectuée sur les autres sels d'ammonium utilisés durant cette thèse, mais la polymérisation se comporte comme le système TiBAI/eau.

## II.2 Utilisation d'alcoolate de Barium

La polymérisation de l'oxyde de propylène amorcée par un alcoolate de métal alcalin et activée par le TiBAI conduit à des réactions de transfert plus conséquentes qu'avec les sels d'ammonium.<sup>102</sup> Afin de réduire l'occurrence de ces réactions secondaires avec les métaux alcalins, nous avons étudié le comportement d'un alcoolate de barium, le 2-éthylhexan-1-olate de Barium (Figure 62), en tant qu'amorceur.

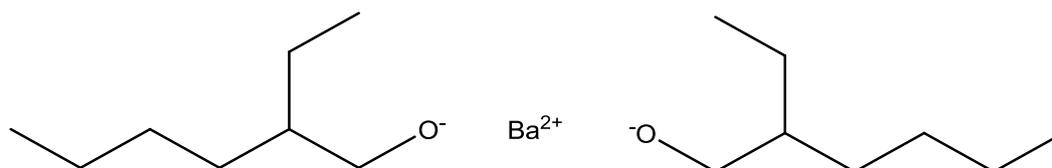


Figure 62 : 2-éthylhexan-1-olate de Barium.

Les résultats de polymérisation de l'oxyde de propylène par le système 2-éthylhexan-1-olate de Barium/TiBAI sont regroupés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Polymérisation de POx par le système  $Ba(2\text{-éthylhexan-1-olate})_2/TiBAI$  ( $[POx]=3M$ ,  $T_{\text{amorçage}}=-30\text{ }^{\circ}C$  dans le toluène pendant 15 heures).

[Al]/[Amorceur]	Conv. (%)	$Mn_{th}$ (g/mol)	$Mn_{exp}$ (g/mol)	Mw/Mn
3	0	5 000	/	/
8	100	5 000	3 000	1,33
8	100	10 000	11 400	1,43

L'utilisation du 2-éthylhexan-1-olate de Barium comme amorceur de la polymérisation de l'oxyde de propylène nécessite un large excès de TiBAI afin d'aboutir à une conversion complète en quelques heures.

En revanche, les masses molaires expérimentales respectent les masses molaires théoriques visées. Dans nos calculs des masses molaires théoriques, nous avons considéré que l'alcoolate était l'amorceur, donc le degré de polymérisation est égal au rapport de la quantité de monomère sur la quantité d'alcoolate.

La distribution des masses molaires est relativement large, ce qui laisse à penser que la polymérisation n'est pas totalement contrôlée.

De plus amples informations sur l'amorçage ont été obtenues en réalisant une analyse MALDI-TOF sur un PPOx de faibles masses molaires synthétisés avec ce système (Figure 63).

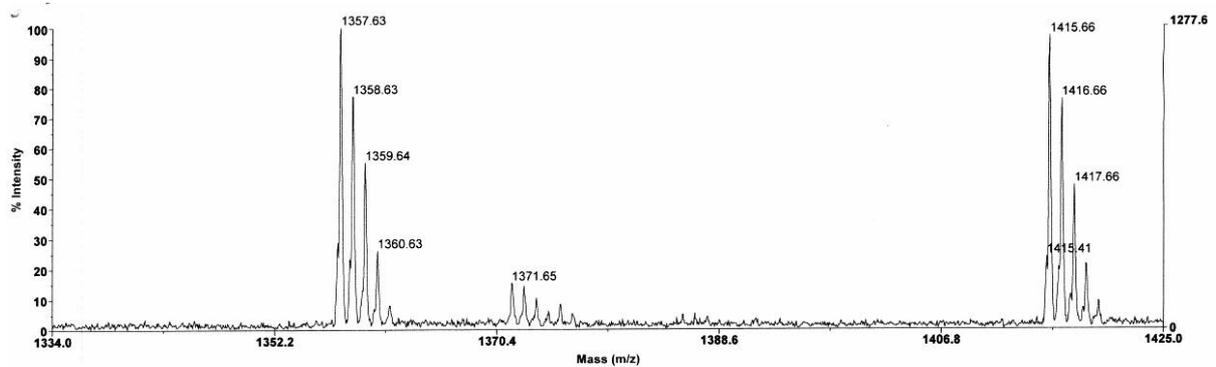


Figure 63 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx obtenu par le système  $Ba(2\text{-éthylhexan-1-olate})_2/TiBAI$  (ionisé au sodium).

L'amorçage peut être effectué par trois ou quatre groupements distincts qui correspondent à (Figure 64) :

- Un allyloxy ou isobutyle

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{allyloxy} = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{isobutyle}$$

- Un hydrogène

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_H$$

- 2-éthylhexan-1-olate

$$P3 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{C8H17O}$$

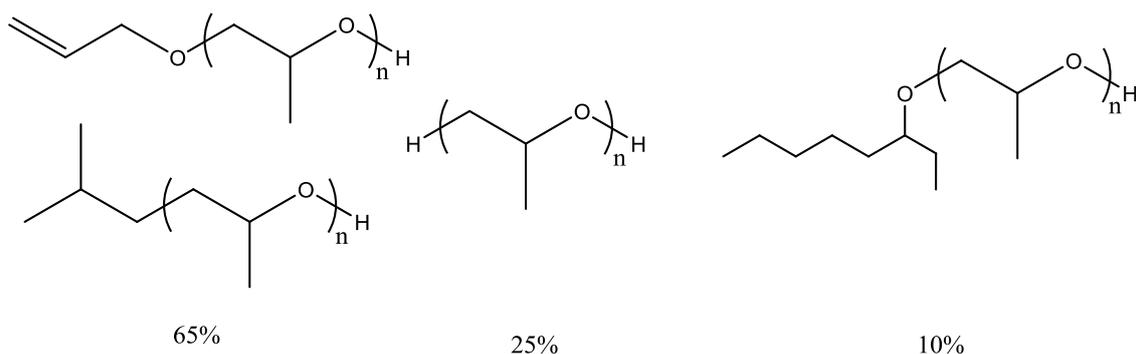


Figure 64 : Structures des PPOx synthétisés par  $Ba(2\text{-éthylhexan-1-olate})_2/TiBAI$ .

L'amorçage est majoritairement dû à un groupement de 57 g/mol présent en tête des PPOx, qui peut être attribué à un amorçage par l'isobutyle du TiBAI ou à une réaction de transfert au monomère. Une autre partie de l'amorçage est due à l'hydrogène du carbone en  $\beta$  du TiBAI. Enfin, l'amorçage par l'alcoolate est minoritaire. Les mécanismes des différents amorçages sont illustrés dans le Schéma 53.

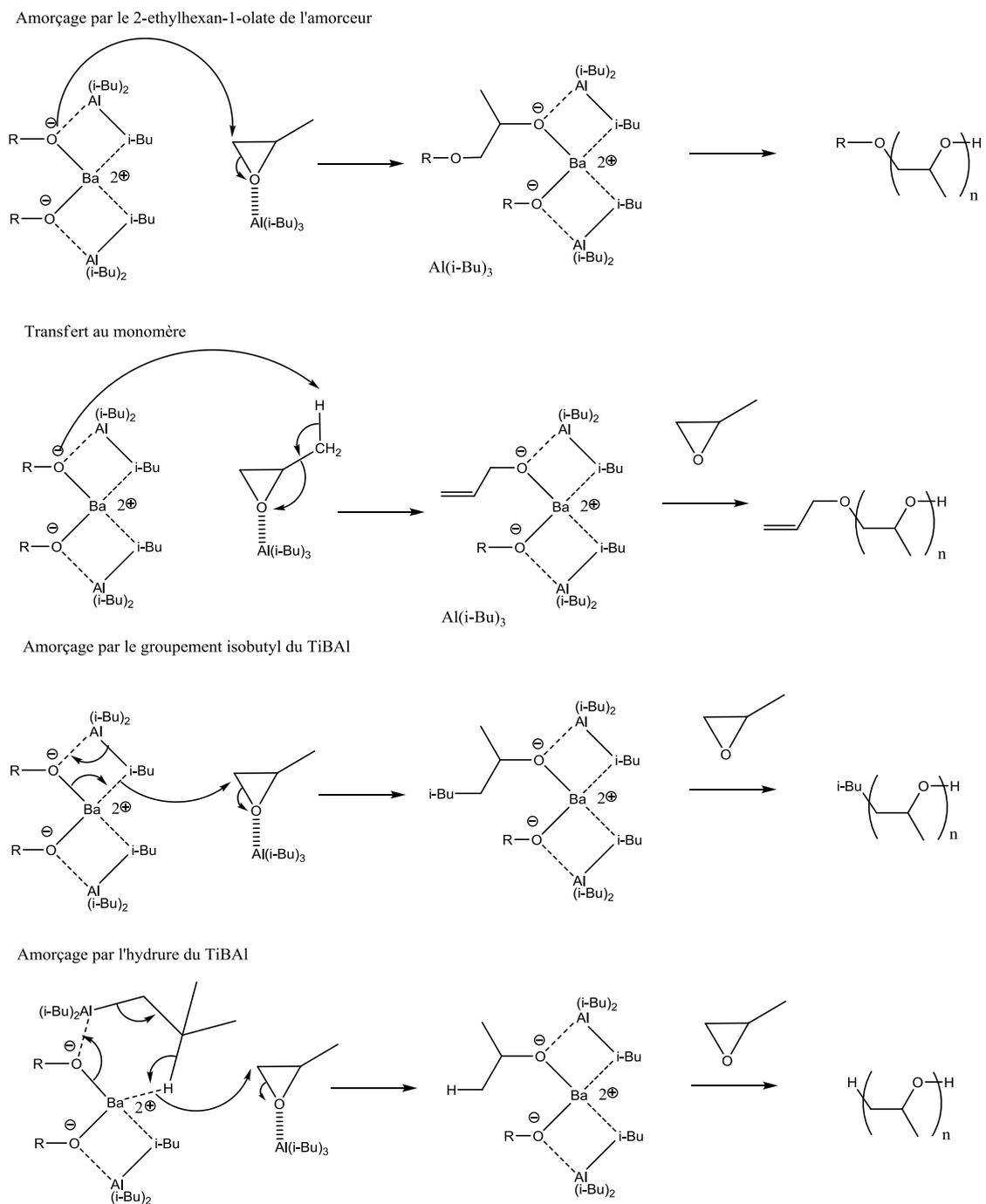


Schéma 53 : Amorçages possibles lors de la polymérisation d'oxyde de propylène par le système  $Ba(2\text{-éthylhexan-1-olate})_2/TiBAI$ .

L'utilisation de barium en tant que contre-ion de l'amorceur n'apporte aucune amélioration et les réactions secondaires restent largement prépondérantes.

### II.3 Amorçage par un anion fonctionnel

La fonctionnalisation des extrémités de chaînes est un point important dans la synthèse des polymères, car cela permet de déboucher sur de nouvelles applications des polyéthers. La synthèse de polyéthers dihydroxytélchéliques nous a particulièrement intéressés car ils permettent d'être utilisés en tant que précurseurs pour la formation de réseaux polyuréthane. L'amorçage de la polymérisation de l'oxyde de propylène a donc été étudié avec différents amorceurs. L'oxyde de propylène a été utilisé car les PPOx obtenus sont analysables en MALDI-TOF, ce qui n'est pas le cas avec la PECH.

#### II.3.1 Sels alcalins de triméthylsilanolate (MtOSiMe<sub>3</sub>)

Le contrôle de l'amorçage de la polymérisation des éthers par le triméthylsilanolate est une voie intéressante pour la synthèse de polyéthers dihydroxytélchéliques. En effet, l'éther de triméthylsilyle formé lors de l'amorçage présente l'intérêt de pouvoir être facilement transformé en alcool en milieu acide (Schéma 54) ou en milieu basique (Schéma 55).<sup>152, 153</sup>

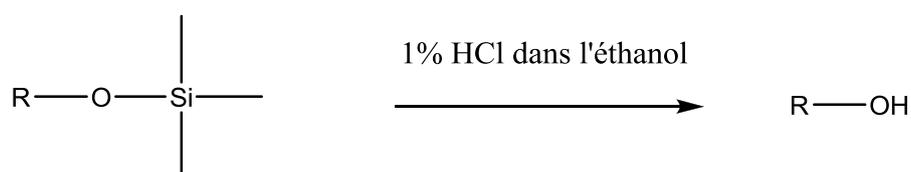


Schéma 54 : Déprotection acide d'un éther de triméthylsilyle en alcool.

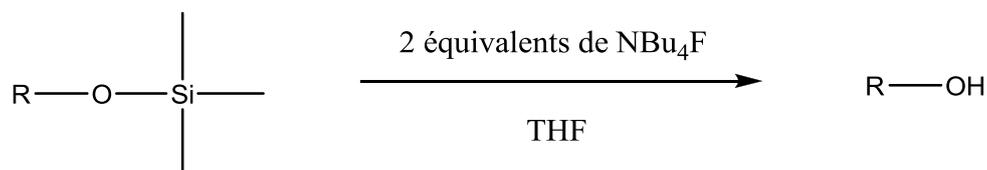


Schéma 55 : Déprotection basique d'un éther de triméthylsilyle en alcool.

Il a déjà été montré que les alcoolates de métaux alcalins sont capables de polymériser les oxiranes, même si le contrôle de la réaction d'amorçage est relativement limité et conduit à quelques réactions secondaires.<sup>102</sup> C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au comportement des sels alcalins de triméthylsilanolate (Figure 65) afin de vérifier la réactivité

du triméthylsilanolate en polymérisation et par la même occasion déterminer les mécanismes d'amorçage mis en jeu.

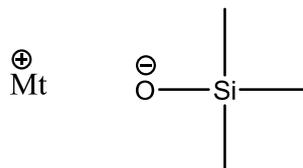


Figure 65 : Sels alcalins de triméthylsilanolate.

### II.3.1.1 Influence du contre ion

Nous nous sommes intéressés à l'influence du cation alcalin sur la polymérisation de l'oxyde de propylène. Le lithium a été écarté de cette étude car il est connu pour présenter des problèmes d'agrégation et une très faible réactivité.

Le triméthylsilanolate de potassium ( $\text{KOSiMe}_3$ ) et le triméthylsilanolate de sodium ( $\text{NaOSiMe}_3$ ) ont été testé avec le TiBAI en polymérisation de l'oxyde de propylène (Tableau 33).

Tableau 33 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par  $\text{MtOSiMe}_3/\text{TiBAI}$ .  
( $[\text{POx}] = 2 \text{ M}$  dans le toluène,  $T_{\text{amorçage}} = -30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Contre-ion	[Al]/[Amorceur]	Temps (h)	Conv. (%)	$\text{Mn}_{\text{th}}$ (g/mol)	$\text{Mn}_{\text{exp}}$ (g/mol)	Mw/Mn
$\text{K}^+$	2	16	0	3 000	/	/
	4	16	100	3 000	10 000	1,18
$\text{Na}^+$	2	16	0	3 000	/	/
	4	16	100	3 000	4 200	1,11

La polymérisation atteint une conversion complète en quelques heures même s'il est nécessaire d'être en large excès de TiBAI par rapport à l'amorceur. On se retrouve dans les conditions expérimentales déjà observées par C. Billouard pour la polymérisation de l'oxyde de propylène par les systèmes alcoolate de sel alcalin/TiBAI.<sup>102</sup>

On constate que l'accord entre les masses molaires théoriques et expérimentales est relativement bon dans le cas du  $\text{NaOSiMe}_3$ , ce qui n'est pas le cas pour le  $\text{KOSiMe}_3$  où les masses molaires expérimentales sont bien supérieures à celles visées. De plus, la dispersité

des masses molaires est également plus grande dans le cas où le contre-ion est le potassium. Tout cela laisse à penser que la polymérisation de l'oxyde de propylène est nettement moins contrôlée lors de l'utilisation de  $\text{KOSiMe}_3$  et a une proportion plus importante de réactions secondaires.

Afin de déterminer les groupements présents en tête des polyéthers, des analyses MALDI-TOF des polyéthers de faibles masses molaires synthétisées par  $\text{KOSiMe}_3$  (Figure 66) et par  $\text{NaOSiMe}_3$  (Figure 68) ont été réalisées.

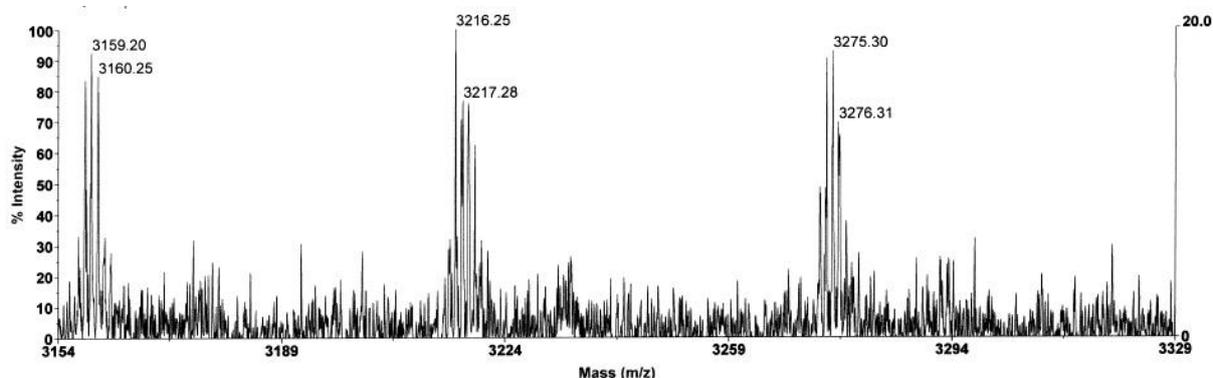


Figure 66 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu avec  $\text{KOSiMe}_3/\text{TiBAL}$ . (ionisation au sodium)

Comme on pouvait le prévoir avec le système  $\text{KOSiMe}_3/\text{TiBAL}$ , les deux (ou trois) groupements prédominants en tête de chaîne sont le fait de réactions secondaires (Figure 67) :

- Un allyloxy ou un isobutyle

$$P1 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{allyloxy}} = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{isobutyle}}$$

- Un hydrogène

$$P2 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{H}}$$

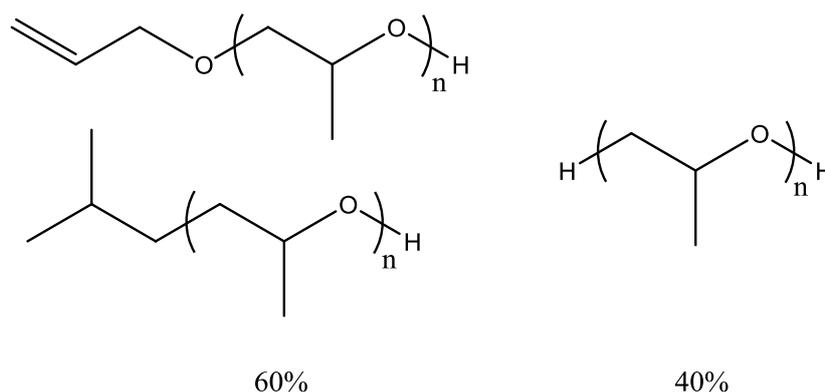


Figure 67 : Structures des PPOx synthétisés par  $KOSiMe_3/TiBAI$  dans le toluène.

L'amorçage par l'hydrure est issu de l'hydrogène présent sur le carbone en  $\beta$  du TiBAI. La deuxième population est attribuable aussi bien à un amorçage par le groupement isobutyle du TiBAI que par la réaction de transfert au monomère.

Il n'y a aucune trace d'un amorçage au triméthylsilanolate. Le potassium de triméthylsilanolate combiné au TiBAI n'aboutit qu'à des amorçages par des réactions secondaires. Il n'y a donc aucun contrôle de l'amorçage par ce système.

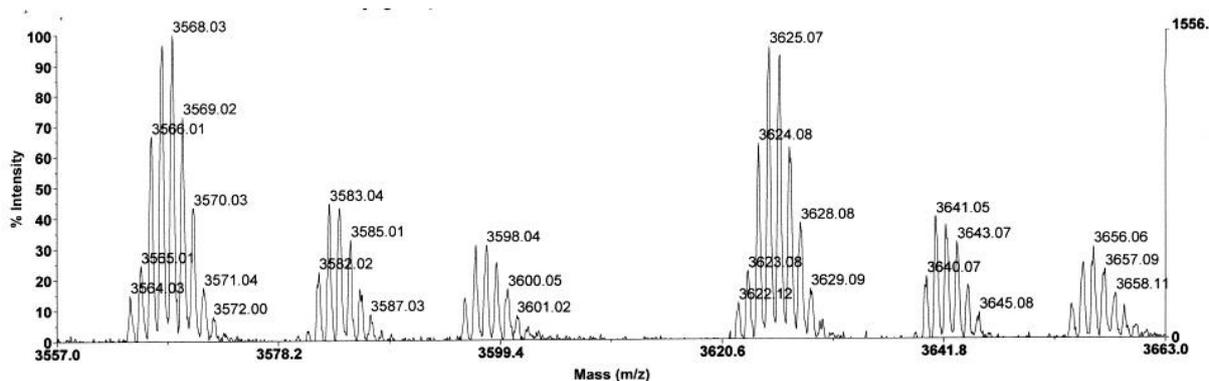


Figure 68 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu avec  $NaOSiMe_3/TiBAI$  (ionisation au sodium).

Les polyéthers obtenus avec  $NaOSiMe_3/TiBAI$  présentent quatre populations ayant des têtes de chaînes différentes (Figure 69) :

- Hydrogène

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_H$$

- Allyloxy ou isobutyle

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{allyloxy} = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{isobutyle}$$

- Hydroxyle

$$P3 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{OH}$$

- OSiMe<sub>3</sub>

$$P4 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{OSiMe3}$$

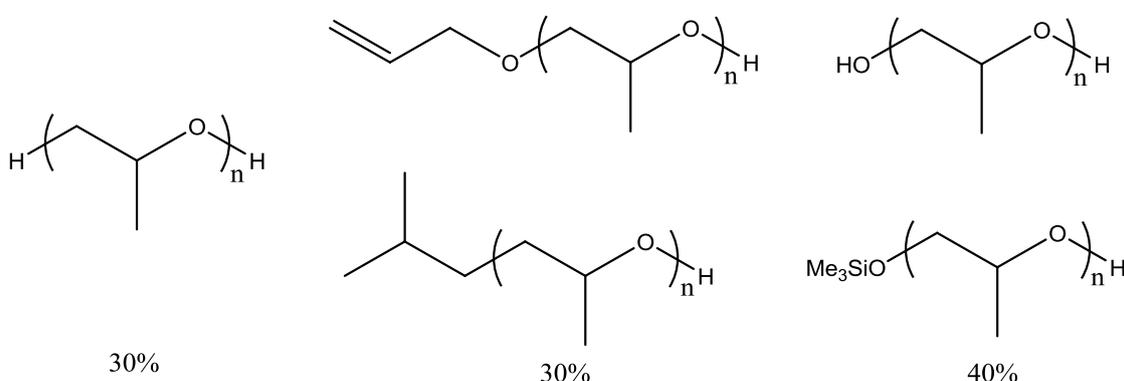


Figure 69 : Structures des PPOx synthétisés par NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAL dans le toluène.

La présence d'un groupement alcool en tête de chaîne s'explique par la fragilité de l'éther de silyle qui lors de l'ionisation est transformé en alcool (Schéma 56).

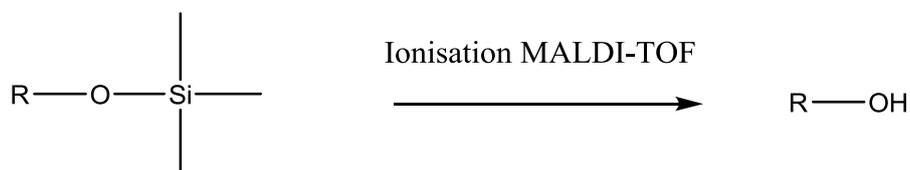


Schéma 56 : Réaction sur l'éther de silyle lors de l'ionisation en MALDI-TOF.

Le sodium permet de mieux contrôler l'amorçage de la polymérisation car même si l'analyse MALDI-TOF ne permet pas de quantifier précisément la proportion de chaque population, on constate tout de même que l'amorçage à l'hydruure et par l'isobutyle et/ou l'allyloxy est

significativement réduit au profit de l'amorçage souhaité, c'est-à-dire au triméthylsilanolate. Nous avons continué l'étude sur NaOSiMe<sub>3</sub>, car c'est le sel alcalin de triméthylsilanolate qui présentait les meilleurs résultats en polymérisation de l'oxyde de propylène.

### II.3.1.2 Influence du solvant

Le solvant a un effet non négligeable en polymérisation anionique car il joue un rôle sur les espèces actives en dissociant plus ou moins les paires d'ions, cation alcalin et oxanion.

De plus, les sels alcalins de triméthylsilanolate présentent une dissolution incomplète dans le toluène, ce qui peut perturber le contrôle de la polymérisation.

C'est pourquoi nous avons étudié l'influence du solvant sur la polymérisation de l'oxyde de propylène par le triméthylsilanolate de sodium.

Les résultats des essais de polymérisations réalisés dans divers solvants ont été regroupés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAI  
(*T*<sub>amorçage</sub> = -30 °C pendant 16 heures).

Solvant	[Al]/[Amorceur]	[POx] (mol/L)	Conv. (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> (g/mol)	Mw/Mn
toluène	2	2	0	3 000	/	/
	4	2	100	3 000	4 200	1,11
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	2	100	5 000	9 600	1,09
En masse	2	/	100	5 000	7 900	1,07
	2	/	100	10 000	10 200	1,19

On constate que l'excès d'aluminique est moins important pour atteindre des polymérisations complètes dans le dichlorométhane ou en masse par rapport au toluène. L'amorceur, ainsi que l'espèce propageante, sont mieux solvatés dans ces conditions, ce qui permet de faciliter la polymérisation.

Dans le dichlorométhane, les masses molaires expérimentales sont tout de même relativement élevées par rapport aux masses molaires théoriques, indiquant que le contrôle n'est pas optimal, alors que la distribution des masses molaires est relativement faible.

Pour la polymérisation en masse, l'accord entre masses molaires théoriques et expérimentales est bon avec une dispersité des masses molaires faibles. Cela peut paraître inattendu, car normalement avec ce type de systèmes pour lesquels on observe des réactions de transfert au monomère, une augmentation de la concentration devrait aboutir à une augmentation des réactions de transfert et donc une perte du contrôle de la polymérisation.

Les polyéthers ont été analysés en MALDI-TOF afin d'avoir des informations plus précises sur les mécanismes mis en jeu durant la polymérisation. La Figure 70 correspond à l'analyse MALDI-TOF d'un PPOx de faible masse molaire synthétisé par NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAI dans le dichlorométhane.

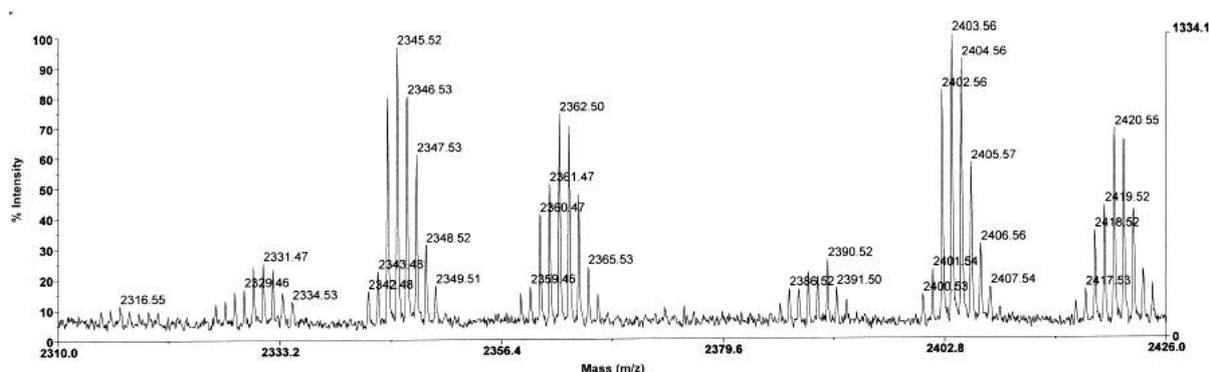


Figure 70 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu avec NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAI dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ionisation au sodium).

L'amorçage du PPOx dans le dichlorométhane fait intervenir trois ou quatre groupements (Figure 71) :

- Allyloxy ou isobutyle

$$P1 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{allyloxy}} = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{isobutyle}} \text{ (ionisation au sodium)}$$

$$P1' = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{K}} + m_{\text{H}} + m_{\text{allyloxy}} = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{K}} + m_{\text{H}} + m_{\text{isobutyle}} \text{ (ionisation au potassium)}$$

- Hydrogène

$$P2 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{H}} \text{ (ionisation au sodium)}$$

$$P2' = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{K}} + m_{\text{H}} + m_{\text{H}} \text{ (ionisation au potassium)}$$

- OSiMe<sub>3</sub>

$$P3 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{OSiMe_3} \text{ (ionisation au sodium)}$$

$$P3' = n \cdot m_{POx} + m_K + m_H + m_{OSiMe_3} \text{ (ionisation au potassium)}$$

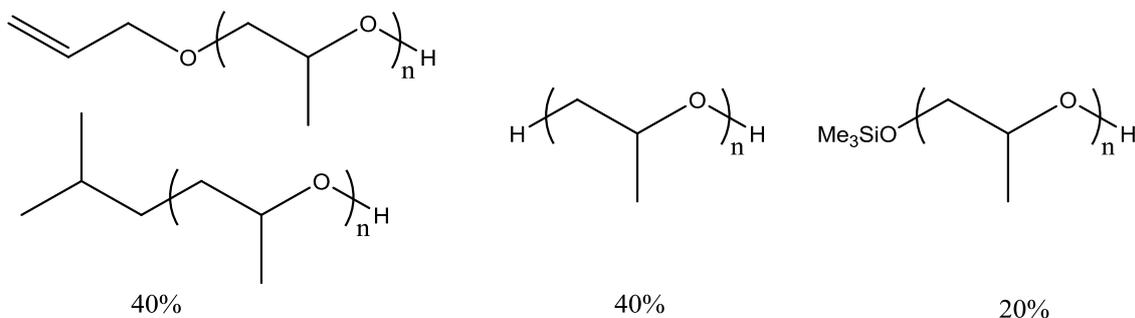


Figure 71 : Amorceurs des PPOx synthétisés par NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAI dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

On constate que les pics de l'analyse MALDI-TOF sont dédoublés par la présence d'une ionisation au sodium et au potassium. La présence de potassium est due aux conditions d'analyse de l'échantillon.

En ce qui concerne l'utilisation de dichlorométhane, on constate que cela ne permet pas de diminuer la proportion de réactions secondaires malgré le fait qu'il soit possible d'aboutir à des polymérisations complètes avec un apport moindre en dérivé aluminique. Les réactions secondaires ont la même origine que dans le cas de la polymérisation dans le toluène.

L'analyse MALDI-TOF d'un PPOx de faibles masses molaires synthétisé en masse par NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAI a été réalisée (Figure 72).

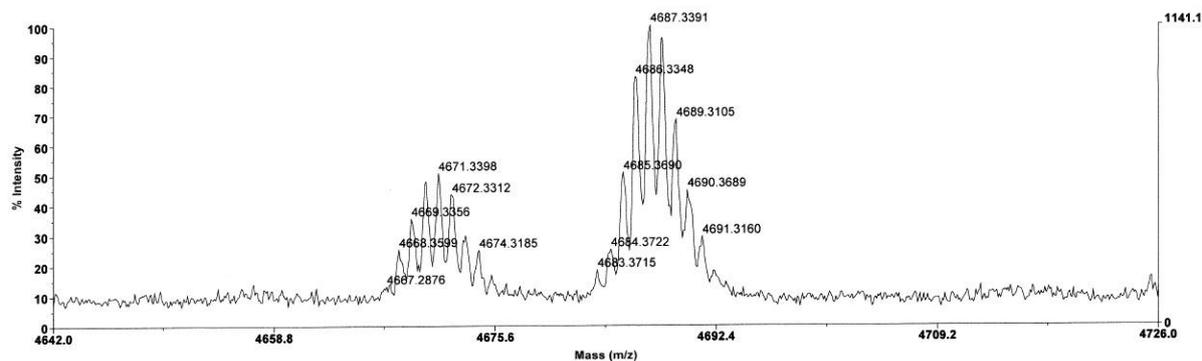


Figure 72 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu avec NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAI en masse (ionisation au sodium).

En polymérisation en masse, les groupements amorçants sont (Figure 73) :

- Hydroxy

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{OH}$$

- Hydrogène

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_H$$

- Allyloxy ou isobutyle

$$P3 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{allyloxy} = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{isobutyle}$$

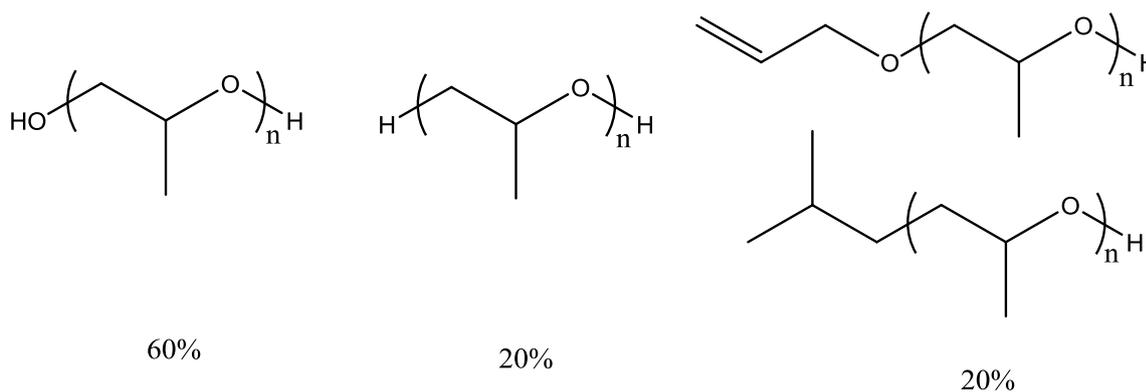


Figure 73 : Structures des PPOx synthétisés par NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAI en masse.

On constate que la polymérisation en masse permet d'augmenter nettement la réaction d'amorçage au triméthylsilanolate (estimé à 60%). Malheureusement, les autres réactions secondaires sont toujours présentes.

La polymérisation de l'oxyde de propylène par NaOSiMe<sub>3</sub>/TiBAI dans divers solvants est possible avec un relativement bon contrôle sur la masse molaire. En revanche l'amorçage est toujours entaché par des réactions secondaires qu'il n'est pas possible de totalement supprimer.

### II.3.1.3 Influence de l'acide de Lewis

L'activateur utilisé jusqu'à présent était le TiBAI, or celui-ci présente une grande réactivité, ce qui favorise les réactions secondaires. Il est en outre, de par sa structure, capable de générer un amorçage à l'hydrure. Ainsi afin d'optimiser le contrôle de l'amorçage, nous avons comparé la polymérisation de l'oxyde de propylène amorcé par le triméthylsilanolate de sodium (NaOSiMe<sub>3</sub>) associé au trihéxylaluminium (THAl) et au trinéopentylaluminium (TnéoPAI).

Les résultats des polymérisations sont regroupés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Polymérisation de l'oxyde de propylène amorcée par NaOSiMe<sub>3</sub> avec divers dérivés aluminiques. ([POx]=2 M, toluène, T<sub>amorçage</sub> = -30 °C pendant 12 heures).

AlR <sub>3</sub>	[Al]/[Amorceur]	Conv. (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> (g/mol)	Mw/Mn
TiBAI	2	0	3 000	/	/
	4	100	3 000	4 200	1,11
THAl	2	0	3 000	/	/
	4	100	3 000	2 900	1,12
TnéoPAI	2	0	3 000	/	/
	4	65	3 000	1 000	1,07
	6	100	3 000	1 600	1,13

Le TnéoPAI nécessite d'être en plus large excès par rapport au THAl ou au TiBAI afin d'atteindre une polymérisation complète. De plus, les masses molaires expérimentales sont plus faibles que celles attendues. Même si la dispersité des masses molaires est étroite, la polymérisation est perturbée par des réactions secondaires.

En revanche le contrôle des masses molaires de la polymérisation activée par le THAl semble meilleur.

L'identification des groupements présents en tête des chaînes polyéthers synthétisées par NaOSiMe<sub>3</sub>/THAl a été effectuée par analyse MALDI-TOF (Figure 74).

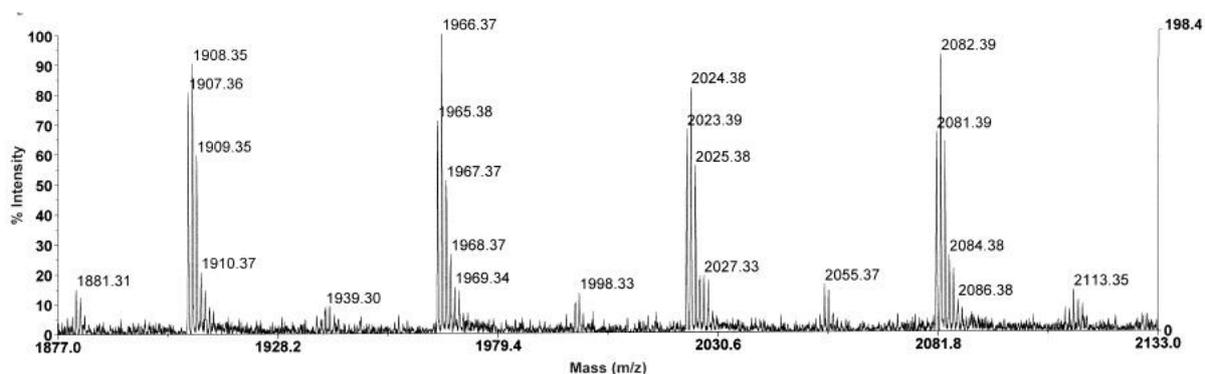


Figure 74 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenue avec NaOSiMe<sub>3</sub>/THAl (ionisation au sodium).

L'utilisation de THAl aboutit à la formation de polyéthers présentant deux populations en tête de chaînes (Figure 75) :

- Hexyle

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{Hexyl}$$

- Allyloxy

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{allyloxy}$$

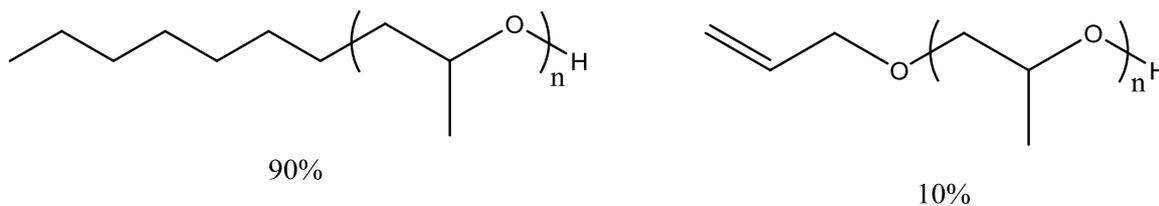


Figure 75 : Structures des PPOx obtenus par NaOSiMe<sub>3</sub>/THAl.

On constate qu'il n'y a aucune population attribuable à un amorçage par le triméthylsilanolate. La majorité de l'amorçage fait appel au groupement hexyle de l'aluminique. Le pic minoritaire est attribuable au groupement allyloxy issu de la réaction de transfert à l'oxyde de propylène.

L'utilisation du THAl n'apporte aucun avantage par rapport au TiBAI, car la réaction d'amorçage prépondérante est effectuée par le groupement alkyle du dérivé aluminique.

La Figure 76 correspond à l'analyse MALDI-TOF d'un PPOx de faible masse molaire obtenu par le système NaOSiMe<sub>3</sub>/TnéoPAL.

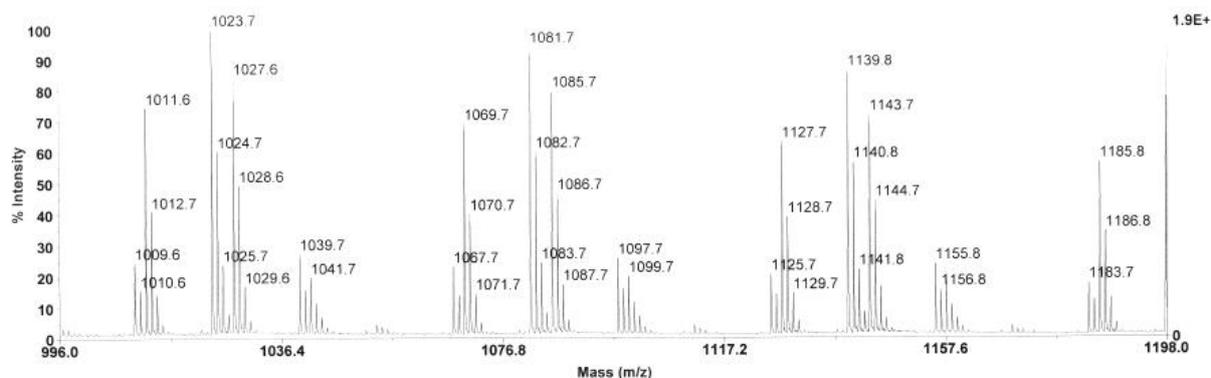


Figure 76 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu avec NaOSiMe<sub>3</sub>/TnéoPAL (ionisation au sodium).

Les quatre groupements présents en tête des PPOx synthétisés par NaOSiMe<sub>3</sub>/TnéoPAL sont (Figure 77) :

- Néopentyle

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{néopentyle}$$

- Hydroxyle

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{OH}$$

- Allyloxy

$$P3 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{allyloxy}$$

- OSiMe<sub>3</sub>

$$P4 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{OSiMe_3}$$

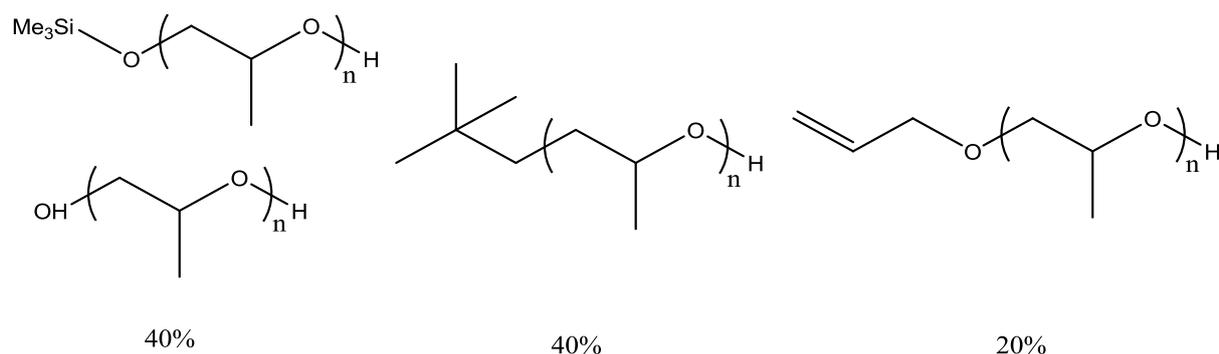


Figure 77 : Structures des PPOx obtenus par NaOSiMe<sub>3</sub>/TnéoPAL.

La présence du groupement alcool correspond à l'amorçage voulu, car le triméthylsilyle s'hydrolyse lors de l'ionisation pendant l'analyse MALDI-TOF. Le groupement néopentyle provient du dérivé aluminique. La présence du groupement allyloxy est due à la réaction de transfert sur le monomère.

L'utilisation du TnéoPAL apporte une amélioration toute relative dans le contrôle de la polymérisation par rapport au TiBAL. En effet, il n'y a plus d'amorçage par l'hydruide du groupement alkyle du dérivé aluminique, mais en contre partie l'amorçage par le groupement alkyle lui-même est plus important dans le cas du TnéoPAL.

De plus, il faut rappeler qu'il est nécessaire d'augmenter la quantité de TnéoPAL et que l'accord entre les masses molaires théoriques et expérimentales n'est pas optimal comparé à ce qui est obtenu avec le TiBAL.

#### II.3.1.4 Conclusion

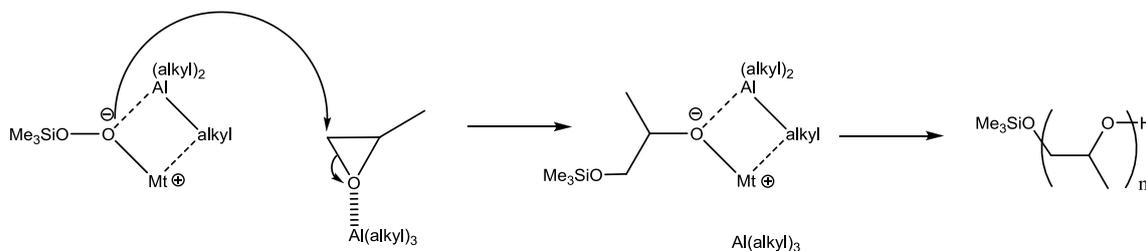
L'utilisation d'un système MtOSiMe<sub>3</sub>/AlR<sub>3</sub> permet d'aboutir en quelques heures à la polymérisation complète de l'oxyde de propylène, même si le rapport aluminique sur sel alcalin de triméthylsilanolate doit être supérieur à 1, et la réaction n'est pas totalement contrôlée.

La principale limitation concerne les réactions secondaires qui ont lieu lors de l'amorçage quelles que soient les conditions expérimentales. En effet cette approche, c'est-à-dire l'utilisation de triméthylsilanolate de sodium, ne permet pas d'obtenir de manière quantitative

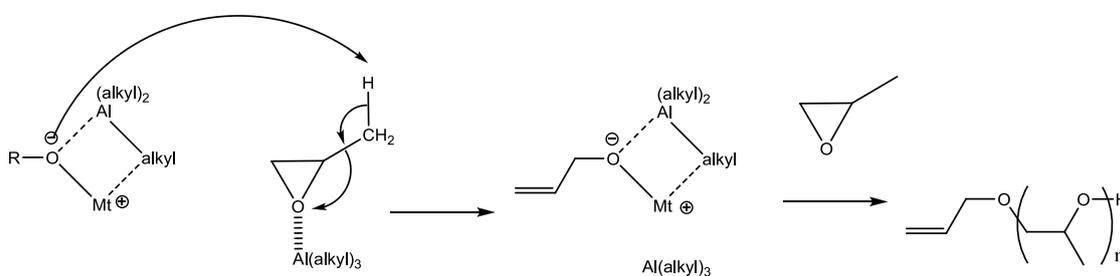
des polyéthers possédant une fonction alcool protégée ou non en tête des chaînes. La fonctionnalité en hydroxyle des chaînes est au maximum de 1,6.

Le Schéma 57 récapitule l'ensemble des mécanismes d'amorçage lors de la polymérisation de l'oxyde de propylène avec le système  $MtOSiMe_3/AIR_3$ .

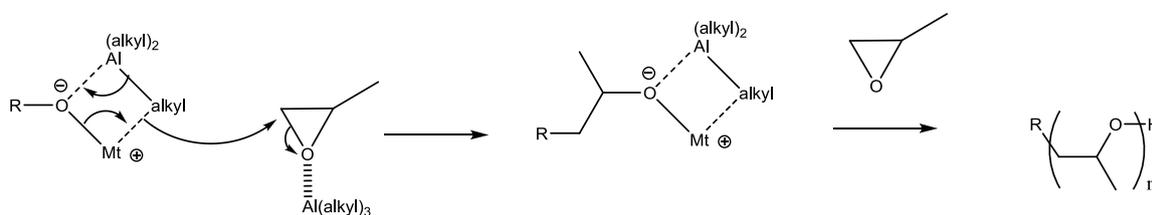
Amorçage par le triméthylsilanolate



Transfert au monomère



Amorçage par le groupement alkyle de l'aluminique



Amorçage par transfert d'hydrure

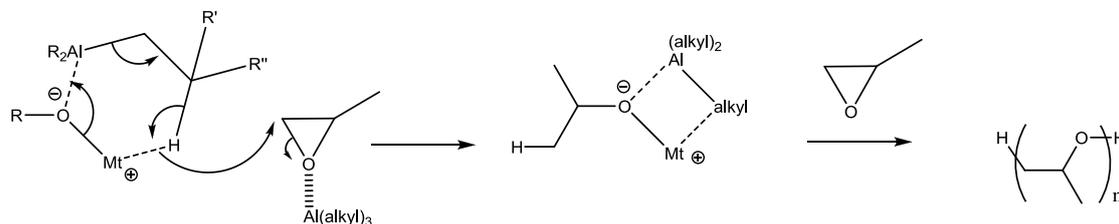


Schéma 57 : Mécanismes mis en jeu durant la polymérisation de l'oxyde de propylène par le système  $MtOSiMe_3/AIR_3$ .

### II.3.2 Utilisation de sels d'ammonium

Afin d'obtenir des groupements fonctionnels en tête des chaînes polyéther, il est nécessaire de contrôler l'étape d'amorçage. Pour cela, l'utilisation de tétraalkylammonium comme contre-ion semble être une voie plus appropriée, car contrairement aux métaux alcalins, la proportion de réactions secondaires est fortement réduite. Ceci nous a conduits à préparer et tester différents sels d'ammonium fonctionnels.

#### II.3.2.1 Malonodialdéhyde de tétrabutylammonium

L'utilisation du malonodialdéhyde de tétrabutylammonium (Figure 78) permet d'introduire en tête une fonction aldéhyde.

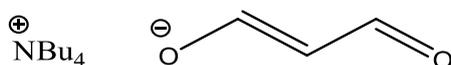


Figure 78 : Malonodialdéhyde de tétrabutylammonium.

Cette fonction aldéhyde peut ensuite être réduite par  $\text{LiAlH}_4$  en alcool (Schéma 58).



Schéma 58 : Réduction d'une fonction aldéhyde en alcool par  $\text{LiAlH}_4$ .

Les résultats des essais de polymérisation de l'oxyde de propylène par le système malonodialdéhyde de tétrabutylammonium/TiBAI sont regroupés dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par le système malonodialdéhyde de tétrabutylammonium/TiBAI ( $[\text{POx}] = 1 \text{ M}$  dans le toluène,  $T_{\text{amorçage}} = -30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

[Al]/[Amorceur]	Temps (h)	Conv. (%)	$M_{n\text{th}}$ (g/mol)	$M_{n\text{exp}}$ (g/mol)	Mw/Mn
1,5	16	100%	5 000	7 300	1,19
2,0	16	100%	10 000	10 800	1,34

On observe un bon accord entre les masses molaires théoriques et expérimentales, ainsi qu'une dispersité des masses molaires relativement faible, ce qui laisse à penser que la polymérisation est contrôlée.

Une analyse MALDI-TOF a été réalisée sur un PPOx de 5 000 g/mol dans le but de déterminer le contrôle de l'amorçage (Figure 79).

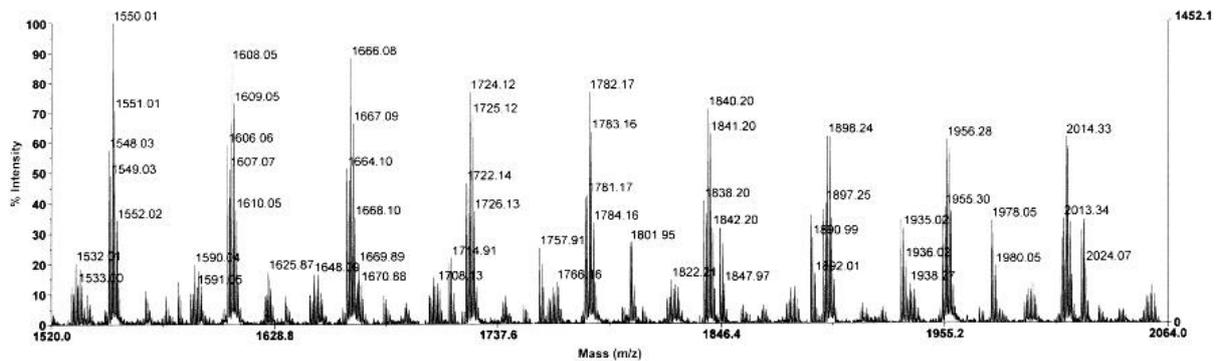


Figure 79 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 5 000 g/mol obtenu par le système malonodialdéhyde de tetrabutylammonium /TiBAL (ionisation au sodium).

Les polyéthers possèdent deux ou trois groupements amorçants (Figure 80) :

- Un hydrogène

$$P1' = n \cdot m_{POx} + m_K + m_H + m_H \text{ (ionisation au potassium)}$$

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_H \text{ (ionisation au sodium)}$$

- Un groupement isobutyle ou allyloxy

$$P2' = n \cdot m_{POx} + m_K + m_H + m_{allyloxy} = n \cdot m_{POx} + m_K + m_H + m_{isobutyle} \text{ (ionisation au potassium)}$$

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{allyloxy} = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{isobutyle} \text{ (ionisation au sodium)}$$

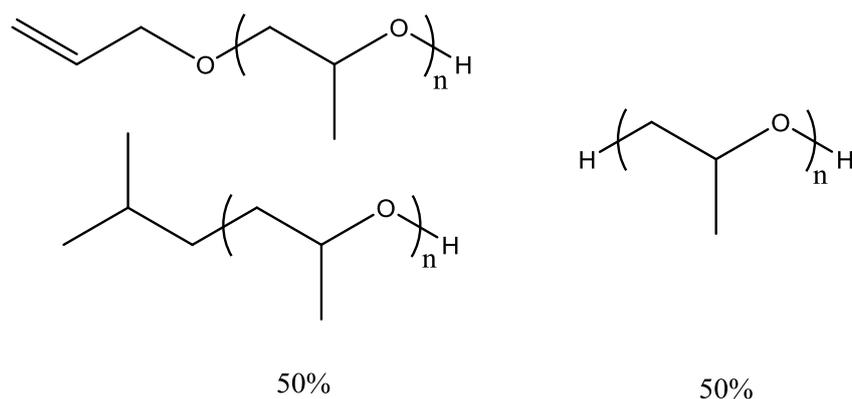


Figure 80 : Structures des PPOx obtenus par le système malonodialdéhyde de tetrabutylammonium/TiBAI.

Le malonodialdéhyde n'est pas présent en tant que groupement amorçant. Les réactions d'amorçage sont exclusivement dues aux réactions secondaires, c'est-à-dire l'amorçage par l'hydrure du carbone en  $\beta$  du dérivé aluminique, le transfert au monomère et/ou l'amorçage par le groupement isobutyle du TiBAI.

L'absence d'amorçage par le malonodialdéhyde pourrait être due à la délocalisation de la charge de l'anion (Schéma 59), ce qui rend sa nucléophilie trop faible pour amorcer l'ouverture du cycle.

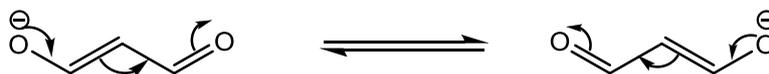


Schéma 59 : Délocalisation de la charge du malonodialdéhyde.

### II.3.2.2 Préparation de sels d'ammonium

#### II.3.2.2.1 Principe de la synthèse de sels d'ammonium

Certains sels d'ammonium ne sont pas disponibles commercialement, c'est pourquoi nous avons tenté de les synthétiser. Leur synthèse est basée sur l'échange qui s'opère entre halogénure et alcoolate (Schéma 60).

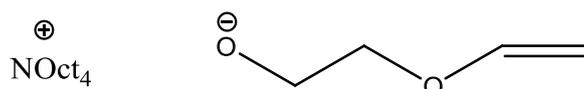


*Schéma 60 : Synthèse de sel d'ammonium par échange halogénure/alcoolate.*

Le moteur de cette réaction est la précipitation du sel de bromure de sodium (NaBr), qui est ensuite éliminé par filtration. Le sel d'ammonium doit être soluble dans le toluène. C'est la voie que nous avons exploré dans le cas de trois sels d'ammonium possédant un anion fonctionnel. Afin de vérifier si l'échange a bien lieu, nous nous baserons sur les analyses MALDI-TOF des polyéthers obtenus.

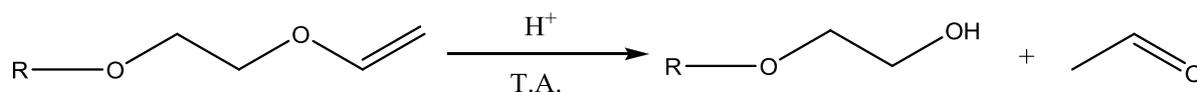
#### II.3.2.2.2 2-(vinyloxy)éthanolate de tétraoctylammonium

La préparation du 2-(vinyloxy)éthanolate de tétraoctylammonium (Figure 81) est réalisé sur le principe présenté précédemment.



*Figure 81 : 2-(vinyloxy)éthanolate de tétraoctylammonium.*

Cet amorceur permet d'introduire en début de chaîne une fonction 2-(vinyloxy)éthanolate facilement hydrolysable en alcool en milieu acide<sup>154</sup> (Schéma 61).



*Schéma 61 : Hydrolyse du 2-(vinyloxy)éthanolate.*

Les résultats obtenus lors de la synthèse de PPOx de faibles masses molaires sont regroupés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par le mélange 2-(vinylxy)éthanolate de sodium et bromure de tétraoctylammonium/TiBAL  
([POx]=1 M dans le toluène,  $T_{\text{amorçage}} = -30\text{ °C}$ )

[Al]/[Amorceur]	Temps (h)	Conv. (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> (g/mol)	Mw/Mn
1,5	19	100%	3 000	3 000	1,06

Afin de savoir quelles sont les espèces mises en jeu lors de l'amorçage, une analyse MALDI-TOF a été réalisée sur un PPOx de 3 000 g/mol préparé dans ces conditions (Figure 82).

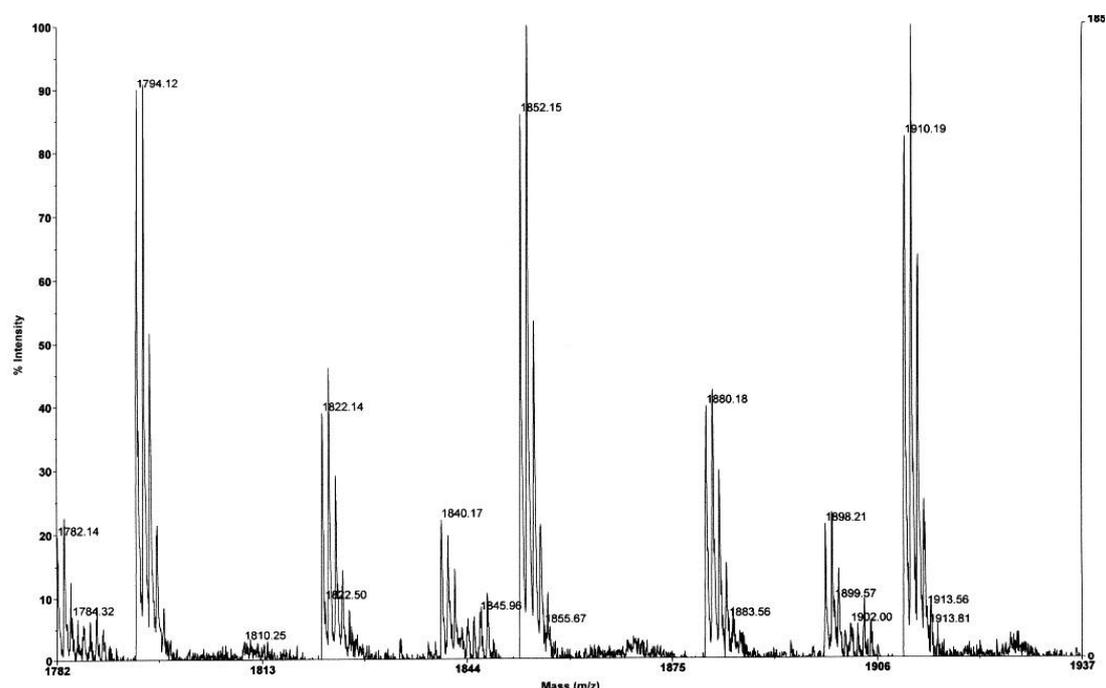


Figure 82 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu par le mélange de 2-(vinylxy)éthanolate de sodium et bromure de tétraoctylammonium/TiBAL (ionisation au sodium).

L'analyse MALDI-TOF montre la présence de trois populations en tête des chaînes de PPOx synthétisées.

- 2-(vinylxy)éthanolate

$$P1 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{2\text{-(vinylxy)éthanolate}}$$

- Insaturation due à l'élimination du brome durant l'ionisation en MALDI-TOF

$$P2 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}}$$

- Brome

$$P3 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}$$

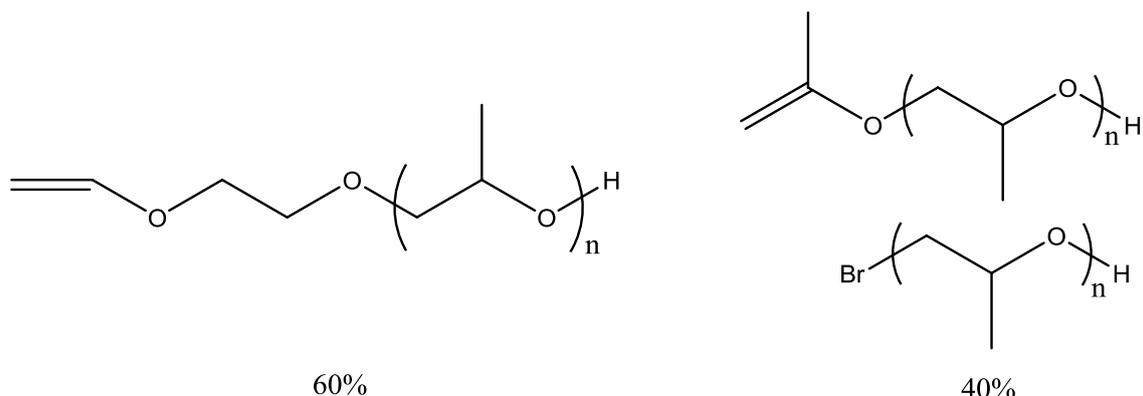


Figure 83 : Structures des PPOx obtenus par le mélange 2-(vinyloxy)éthanolate de sodium et bromure de tétraoctylammonium/TiBAI

L'amorçage est réalisé par le 2-(vinyloxy)éthanolate et par le bromure. Cela signifie que durant la synthèse du sel d'ammonium, l'échange n'est pas total. Il n'a pas été possible d'obtenir un meilleur taux d'échange.

#### II.3.2.2.3 Prop-2-yn-1-olate de tétraoctylammonium

Dans la même optique nous nous sommes intéressés à l'utilisation du prop-2-yn-1-olate de tétraoctylammonium (Figure 84).

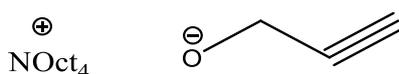


Figure 84 : Prop-2-yn-1-olate de tétraoctylammonium.

Cela permet d'introduire en tête de chaîne une fonction alcyne pouvant être utilisée par exemple pour réaliser des réactions de couplages par chimie «click» sur des fonctions azides par cycloaddition de Huisgen (Schéma 62).<sup>155</sup>

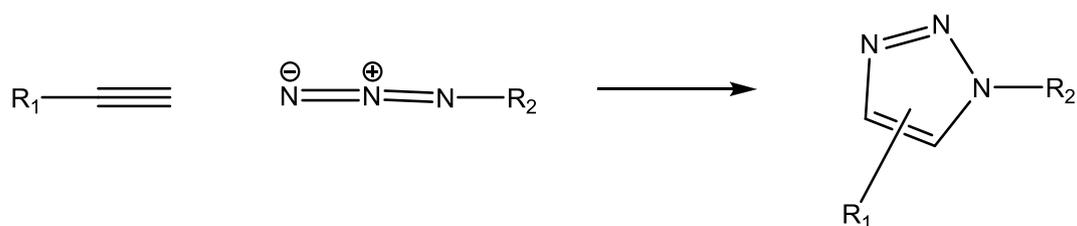


Schéma 62 : Cycloaddition de Huisgen.

Nous avons testé l'utilisation d'un mélange prop-2-yn-1-olate de sodium/bromure de tétraoctylammonium pour la synthèse de PPOx. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par le mélange de prop-2-yn-1-olate de sodium et de bromure de tétraoctylammonium/TiBAI  
([PPOx]=1 M dans le toluène,  $T_{\text{amorçage}} = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

[Al]/[Amorceur]	Temps (h)	Conv. (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> (g/mol)	Mw/Mn
1,5	18	100%	3 000	2 900	1,07

Dans ce cas encore, le système conduit à un contrôle des masses molaires des PPOx. Les masses molaires théoriques et expérimentales sont en bon accord et la dispersité des masses molaires est relativement faible, ce qui laisse supposer un bon contrôle de la polymérisation.

Les groupements terminaux des PPOx synthétisés ont été déterminés à l'aide d'une analyse MALDI-TOF (Figure 85).

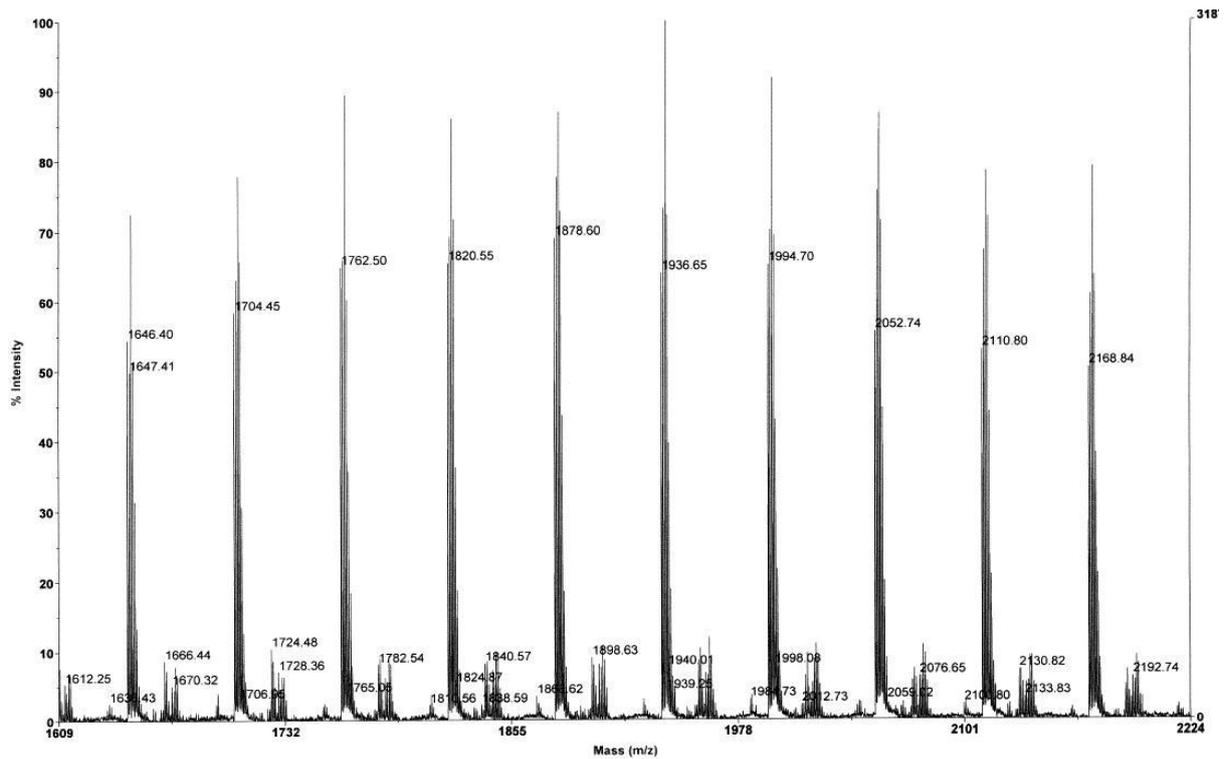


Figure 85 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu par le système propargylate de tétraoctylammonium/TiBAI (ionisation au sodium)

Avec ce mélange amorçant, deux populations correspondant à deux groupements présents en tête des polyéthers apparaissent (Figure 86) :

- Prop-2-yn-1-olate

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{Prop-2-yn-1-olate}$$

- Brome

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{Br}$$

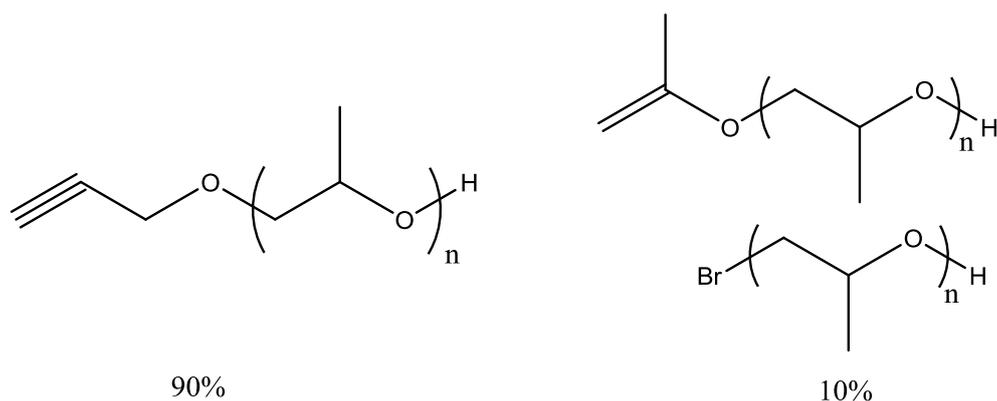


Figure 86: Structures des PPOx obtenus par le mélange de prop-2-yn-1-olate de sodium et de bromure de tétraoctylammonium/TiBAL.

Dans ce cas, l'amorçage est presque exclusivement réalisé par l'alcoolate. Cela s'explique par un meilleur taux d'échange entre l'halogénure et le prop-2-yn-1-olate qu'entre l'halogénure et le 2-(vinyloxy)éthanolate.

Cette voie permet de synthétiser des chaînes polyéthers  $\omega$ -hydroxylés possédant une fonction alcyne en tête de chaîne.

#### II.3.2.2.4 Triméthylsilanolate de tétraoctylammonium (NOct<sub>4</sub>OSiMe<sub>3</sub>)

Nous avons également étudié la possibilité de préparer le triméthylsilanolate de tétraoctylammonium par réaction d'échange à partir des sels alcalins de triméthylsilanolate et à utiliser les produits résultants en tant qu'amorceur de la polymérisation de l'oxyde de propylène. Le but étant encore d'introduire une fonction alcool protégée en utilisant un silanolate d'ammonium plutôt qu'un silanolate alcalin peu efficace.

##### a. Influence du métal alcalin

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du métal (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) sur l'échange avec le bromure de tétraoctylammonium, dans le toluène.

Le Tableau 39 regroupe les résultats de polymérisation de l'oxyde de propylène avec le mélange de NOct<sub>4</sub>Br et divers alcoolates de métaux alcalins/TiBAL.

Tableau 39 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par le mélange triméthylsilanolate de métal alcalin/bromure de tétraoctylammonium/TiBAL  
 ([POx]=1 M,  $T_{\text{amorçage}}=-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , toluène, 16 heures)

Contre-ion initial avant échange	[Al]/[Amorceur]	Conv. (%)	$M_{n_{th}}$ (g/mol)	$M_{n_{exp}}$ (g/mol)	Mw/Mn
Li <sup>+</sup>	1,5	100	3 000	6 300	1,06
Li <sup>+</sup>	1,5	100	10 000	14 500	1,08
Na <sup>+</sup>	2	100	3 000	5 800	1,06

Quel que soit le métal alcalin utilisé, le sel d'ammonium résultant permet d'obtenir, en association avec le TiBAL une dispersité des masses molaires étroite.

Les réactions d'amorçage des PPOx synthétisés par le mélange entre LiOSiMe<sub>3</sub> et NOct<sub>4</sub>Br, ont été déterminées par MALDI-TOF (Figure 87).

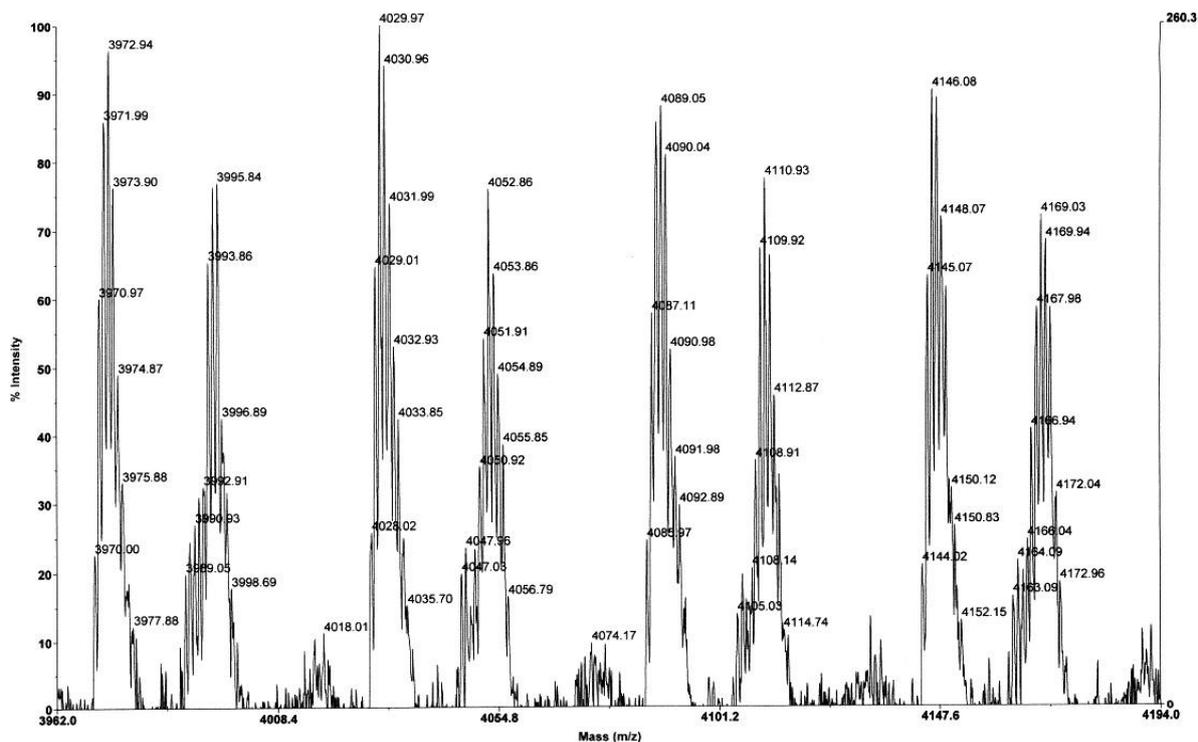


Figure 87 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 5 000 g/mol obtenu avec le mélange de LiOSiMe<sub>3</sub> et NOct<sub>4</sub>Br/TiBAL (ionisation au sodium).

Le spectre MALDI-TOF montre à nouveau la présence de deux populations (Figure 88) :

- Brome

$$P1 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}$$

- Insaturation due à l'élimination du brome durant l'analyse MALDI-TOF

$$P2 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}}$$

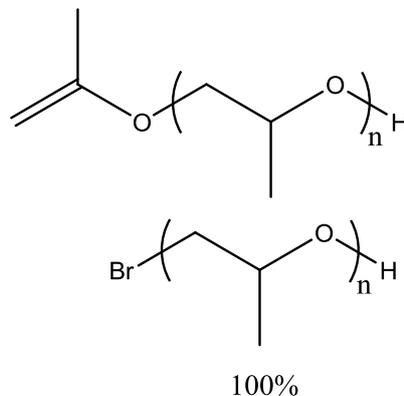


Figure 88 : Structure des PPOx obtenus avec le système  $\text{NOct}_4\text{OSiMe}_3/\text{TiBAL}(\text{Li})$ .

L'amorçage est exclusivement dû au bromure. On peut en conclure que l'échange n'a pas lieu entre le bromure et le triméthylsilanolate de lithium dans le toluène.

La Figure 89 correspond au spectre MALDI-TOF d'un PPOx synthétisé à partir du mélange entre  $\text{NaOSiMe}_3$  et  $\text{NOct}_4\text{Br}$  dans le toluène.

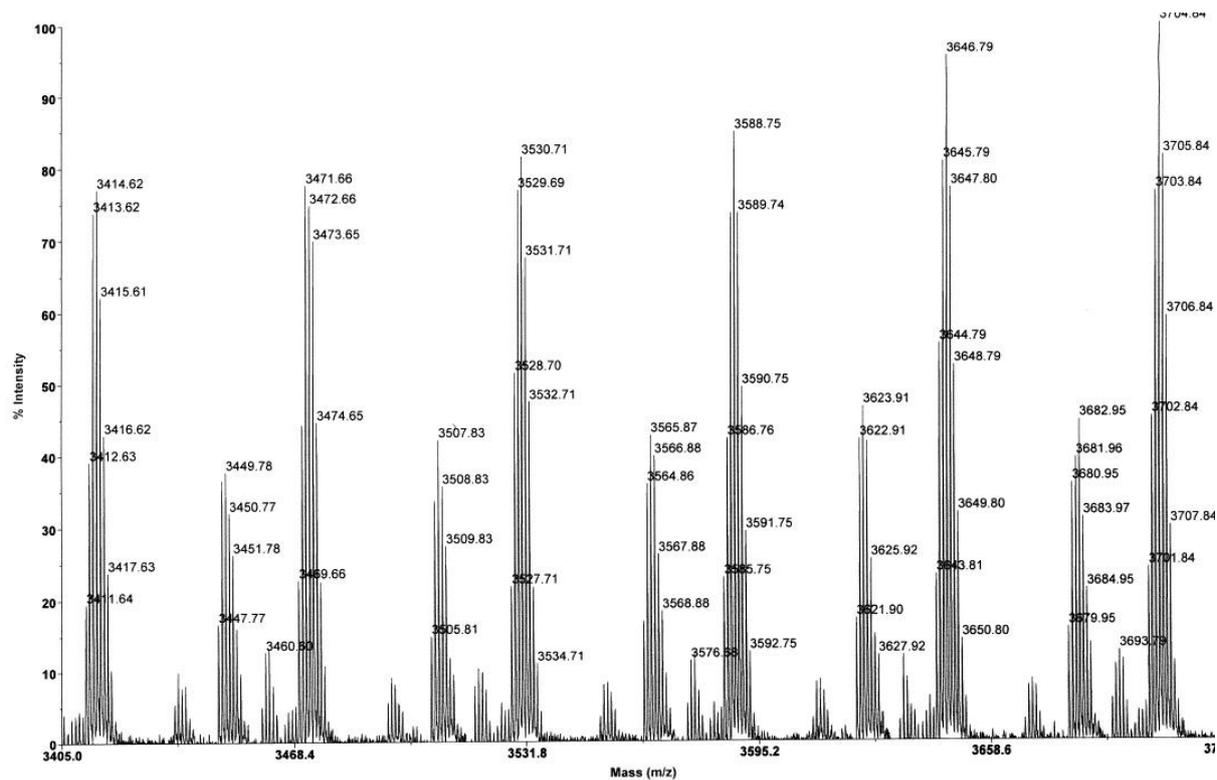


Figure 89 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu avec le mélange entre  $\text{NaOSiMe}_3$  et  $\text{NOct}_4\text{Br}$  dans le toluène/ $\text{TiBAL}$  (ionisation au sodium).

On retrouve les deux mêmes populations en tête des chaînes PPOx (Figure 90) :

- Brome.

$$P1 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}$$

- Insaturation due à l'élimination du brome durant l'analyse.

$$P2 = n \cdot m_{\text{POx}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} + m_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}}$$

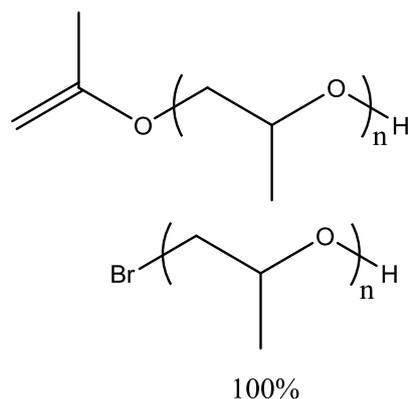


Figure 90 : Structure des PPOx obtenus avec le mélange entre  $\text{NaOSiMe}_3$  et  $\text{NOct}_4\text{Br}$  dans le toluène/ $\text{TiBAL}$ .

Là encore l'amorçage est exclusivement dû au bromure, la synthèse du  $\text{NOct}_4\text{OSiMe}_3$  n'a pas lieu dans le toluène.

#### b. Influence du solvant sur l'échange

L'échange entre les sels alcalins de triméthylsilanolate n'ayant pas lieu dans le toluène, nous avons tenté de voir si l'efficacité de l'échange entre le  $\text{NaOSiMe}_3$  et le  $\text{NOct}_4\text{Br}$  pouvait être améliorée dans le dichlorométhane.

Pour cela nous avons réalisé, selon le même principe, des polymérisations de l'oxyde de propylène dans un solvant de polarité différente (Tableau 40).

Tableau 40 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par le mélange entre  $\text{NaOSiMe}_3$  et  $\text{NOct}_4\text{Br}$  dans différents solvants/ $\text{TiBAL}$  ( $[\text{POx}] = 1 \text{ M}$ ,  $T_{\text{amorçage}} = -30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 16 heures)

Solvant	$[\text{Al}]/[\text{Amorceur}]$	Conv. (%)	$\text{Mn}_{\text{th}}$ (g/mol)	$\text{Mn}_{\text{exp}}$ (g/mol)	Mw/Mn
Toluène	2	100	3 000	5 800	1,06
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,5	100	5 000	3 500	1,15

La polymérisation est complète dans les deux cas en quelques heures, mais on peut noter que le contrôle de la polymérisation semble être moins bon avec le mélange dans le dichlorométhane.

Une analyse MALDI-TOF d'un PPOx obtenu avec le mélange entre NaOSiMe<sub>3</sub> et NOct<sub>4</sub>Br dans le dichlorométhane a été réalisée (Figure 91).

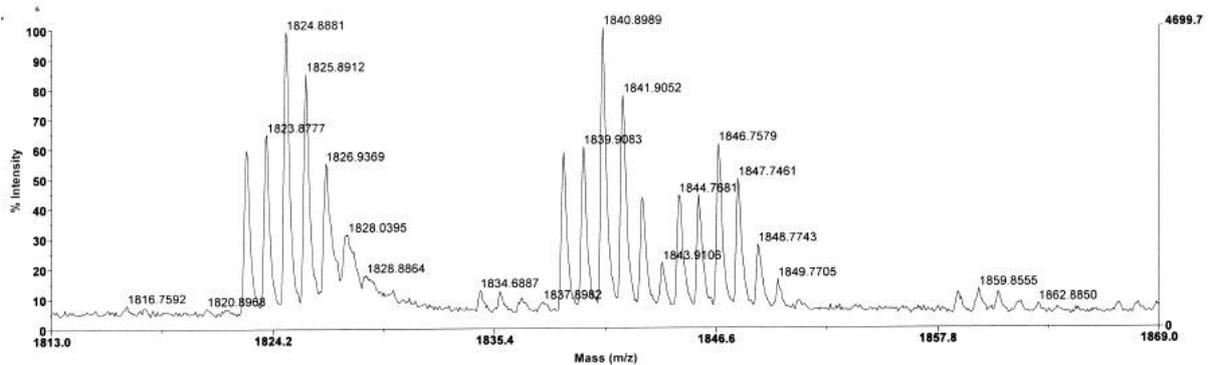


Figure 91 : Analyse MALDI-TOF d'un PPOx de 3 000 g/mol obtenu avec le mélange entre NaOSiMe<sub>3</sub> et NOct<sub>4</sub>Br dans le dichlorométhane/TiBAI (ionisation au sodium).

Les groupements en tête des polyéthers sont (Figure 92) :

- Brome

$$P1 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{Br}$$

- Insaturation due à l'élimination du brome durant l'ionisation en MALDI-TOF

$$P2 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{C_3H_5O}$$

- Hydroxy

$$P3 = n \cdot m_{POx} + m_{Na} + m_H + m_{OH}$$

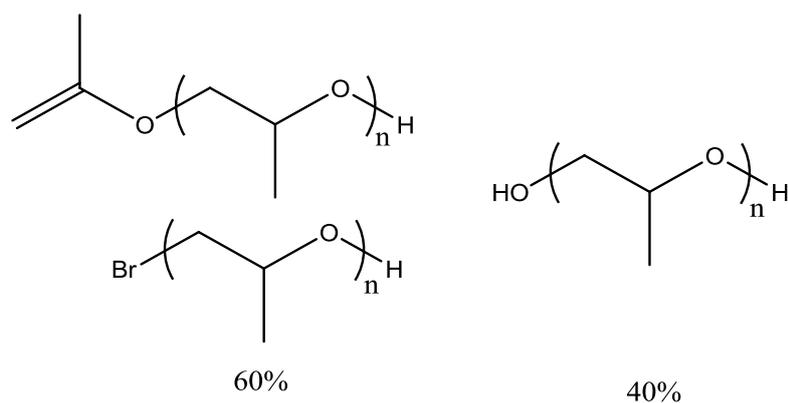


Figure 92 : Structure des PPOx obtenus avec le mélange entre  $\text{NaOSiMe}_3$  et  $\text{NOct}_4\text{Br}$  dans le dichlorométhane/TiBAL.

L'amorçage majoritaire est à nouveau réalisé par le bromure, mais la présence d'une fonction alcool en tête de chaînes des PPOx montre qu'il y a également amorçage par le triméthylsilanolate. Pour rappel, le triméthylsilanolate s'hydrolyse durant la phase d'ionisation en MALDI-TOF.

La synthèse du triméthylsilanolate de tétraocylammonium par échange est donc meilleure dans le dichlorométhane mais reste incomplète ce qui ne permet pas d'améliorer la fonctionnalité des PPOx correspondants.

### II.3.2.3 Conclusion

Dans un premier temps, l'étude de nouveaux dérivés aluminiques a permis d'optimiser la fonctionnalisation des polyéthers  $\alpha$ -halogéno,  $\omega$ -hydroxy téléchéliques. En effet, l'association de trinéopentayluminium et d'halogénure de tétraoctylammonium permet d'avoir un amorçage exclusif par l'halogénure. Il n'y a plus de transfert à l'hydrure comme cela est le cas avec le système NOct<sub>4</sub>X/TiBAI.

Dans un second temps, l'étude de divers amorceurs a permis d'introduire divers groupements fonctionnels en tête de chaîne. Le contre-ion joue un rôle prépondérant dans le contrôle de la réaction d'amorçage. En effet, l'utilisation de métaux alcalins (lithium, sodium, potassium) ou d'un métal alcalino-terreux (barium) ne permet pas de supprimer complètement les réactions de transfert. Il est tout de même possible de réaliser la synthèse de polyéthers avec une fonctionnalité de 1,6 en alcool. Afin de diminuer encore l'occurrence de ces réactions de transfert, nous nous sommes intéressés à la synthèse de sels d'ammonium, possédant un anion capable d'introduire un groupement fonctionnel. Cependant, cette approche est limitée du fait de l'échange incomplet et d'un amorçage par le bromure d'ammonium résiduel.

Le Tableau 41 regroupe les fonctionnalités des polyéthers obtenus avec les systèmes étudiés.

*Tableau 41 : Récapitulatif de la fonctionnalité des polyéthers obtenus avec les systèmes étudiés.*

Amorçage désiré	Système	Fonctionnalité
Halogène (Br, Cl)	NOct <sub>4</sub> X/TiBAI	0,95 en halogène/ 1 en alcool
	NOct <sub>4</sub> X/TnéoPAI	1 en halogène / 1 en alcool
-OR	Ba(2-éthylhexan-1-olate) <sub>2</sub> /TiBAI	0,1 en alcoolate / 1 en alcool
	NOct <sub>4</sub> (2-(vinyloxy)étholate)/TiBAI	0,6 en 2-(vinyloxy)éthanolate / 1 en alcool
	NOct <sub>4</sub> (prop-2-yn-1-olate)/TiBAI	0,9 en alcyne / 1 en alcool
-OH	NaOSiMe <sub>3</sub> /TiBAI	1,6 en alcool
	NOct <sub>4</sub> (OSiMe <sub>3</sub> )/TiBAI	1,4 en alcool

## **Chapitre 4**

# **Synthèse de copolymères à base d'épichlorhydrine**

## SOMMAIRE

I.	Introduction.....	179
II.	Copolymérisation avec l'oxyde de propylène.....	180
II.1	Homopolymérisation de l'oxyde de propylène (C. Billouard) .....	180
II.2	Copolymères statistiques (V. Rejsek).....	181
II.3	Copolymères à blocs .....	185
III.	Copolymérisation avec l'éther <i>tert</i> -butyl glycidique .....	190
III.1	Homopolymérisation de l'éther <i>tert</i> -butyl glycidique (M. Gervais). .....	191
III.2	Copolymérisation statistique.....	192
III.3	Copolymères à blocs .....	198
IV.	Copolymérisation avec l'éther allyl glycidique .....	204
IV.1	Homopolymérisation de l'éther allyl glycidique .....	205
IV.2	Copolymérisation statistique.....	212
IV.3	Copolymères à blocs .....	218
V.	Conclusion .....	223

## I. Introduction

Nous avons montré que le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$  permet de polymériser l'épichlorhydrine de façon contrôlée. Il est intéressant d'examiner les possibilités de synthétiser des copolymères à base d'épichlorhydrine. La littérature montre la préparation de divers copolymères tels  $\text{PEO-}s\text{-PECH}$ ,  $\text{PPOx-}b\text{-PECH}$ ,  $\text{PECH-}s\text{-PEO-}s\text{-poly(éther allyl glycidique)}$ ,  $\text{PECH-}s\text{-poly(glycidol)}$ .<sup>89, 93</sup>

Deux voies principales sont utilisées pour accéder à ces copolymères : la polymérisation cationique et la polymérisation anionique par coordination.

La polymérisation cationique a lieu en présence de  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ , et permet de synthétiser des copolymères à base d'épichlorhydrine. Les principales limitations sont l'obtention de copolymère de faibles masses molaires avec un taux de conversion faible.

La polymérisation anionique par coordination a lieu en présence de systèmes catalytiques dérivés des catalyseurs de Vandenberg. Cette voie permet de synthétiser des copolymères statistiques associant épichlorhydrine, oxyde d'éthylène, oxyde de propylène et éther allyl glycidique. Les copolymères ont des masses molaires comprises entre 100 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.<sup>60, 61</sup> Les limites principales de ces systèmes sont une dispersité importante des masses molaires, avec une distribution souvent bimodale, et l'impossibilité de contrôler les masses molaires.

## II. Copolymérisation avec l'oxyde de propylène

### II.1 Homopolymérisation de l'oxyde de propylène (C. Billouard)

Pour rappel, le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI a été utilisé pour la première fois en polymérisation de l'oxyde de propylène par C. Billouard au LCPO.<sup>102</sup> Ces résultats de polymérisations sont regroupés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Homopolymérisation de l'oxyde de propylène par le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI ([POx]=4 M dans le toluène).

[TiBAI]/[NOct <sub>4</sub> Br]	T (°C)	Temps (h)	Conv. (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
1	0	24	0	30 000	/	/
1,5	0	2	100	20 000	17 500	1,20
2,6	0	2,5	100	30 000	29 100	1,15

<sup>a</sup> : Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

Le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI permet d'obtenir de manière complète et rapide la polymérisation de l'oxyde de propylène. De plus, le bon accord entre masses molaires théoriques et expérimentales montre le contrôle de la polymérisation dans ces conditions expérimentales.

Une étude plus poussée de la polymérisation de l'oxyde de propylène par ce système, montre que la polymérisation reste contrôlée pour des masses molaires jusqu'à 150 000 g/mol.<sup>156</sup> Le caractère vivant a également été montré par l'ajout successif de monomère durant la polymérisation.

L'oxyde de propylène est un oxirane modèle pour la synthèse de copolymère avec l'épichlorhydrine par le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI.

## II.2 Copolymères statistiques (V. Rejsek)

V. Rejsek s'est intéressée à l'application possible du système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI pour la synthèse de copolymères statistiques PECH-*s*-PPOx.<sup>151</sup>

Afin de déterminer si la copolymérisation de ces deux monomères est compatible avec l'obtention de copolymères statistiques, il est intéressant de rappeler les vitesses de polymérisation de l'épichlorhydrine et de l'oxyde de propylène avec le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI (Tableau 43).<sup>149</sup>

Tableau 43 : Comparaison des constantes de vitesses de polymérisation pour POx et ECH, ([Monomère] = 3 M, Mn<sub>th</sub> = 30 000 g/mol, dans le toluène).

Monomère	[Monomère]/ [NOct <sub>4</sub> Br]	T (°C)	Pente <sup>a</sup> de conv. = f(t)	k <sub>p</sub> [M*] (min <sup>-1</sup> )	k <sub>p</sub> (l.mol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
POx	526	0	3,5	1 800	650 000
ECH	316	0	10,5	3 300	700 000

<sup>a</sup> : calculée pour les 40 premiers pourcents de conversion.

On peut voir que ces deux monomères possèdent une réactivité similaire en homopolymérisation en présence du système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI.

Le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI semble donc adapté à la copolymérisation statistique de l'épichlorhydrine et de l'oxyde de propylène.

### II.2.1 Contrôle des masses molaires en copolymérisation

Les polymérisations anioniques par activation du monomère de l'épichlorhydrine et de l'oxyde de propylène ont été réalisées dans des conditions expérimentales relativement similaires. Les copolymérisations sont effectuées dans des conditions proches de leur homopolymérisation, à savoir à -30 °C, ce qui permet de s'affranchir des réactions de transfert et de terminaison.

Les données regroupées dans le Tableau 44 montrent un bon contrôle des masses molaires des copolymères. Une bonne corrélation entre masses molaires théoriques et masses molaires obtenues expérimentalement par SEC est observée. La dispersité des masses molaires est

également faible, ce qui confirme une copolymérisation sans processus de transfert et de terminaison.

Tableau 44 : Copolymérisation statistique de l'ECH et de l'POx (toluène,  $T_{\text{amorçage}} = -30\text{ °C}$ , durée = 2 heures,  $[TiBAI]/[NOct_4Br] = 1,5$ , conversion = 100%).

[POx] / [ECH]	[NOct <sub>4</sub> Br] (mmol/L)	[ECH + POx] (mol/L)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
50/50	9,3	1,4	12 000	11 000	1,10
50/50	8,5	2,5	20 000	22 000	1,09
50/50	9,7	2,1	16 000	16 000	1.20

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

## II.2.2 Rapports de réactivité

Afin d'appréhender la répartition des unités ECH et POx dans les chaînes, les rapports de réactivité des comonomères ont été déterminés. Pour cela une approche quantitative basée sur la méthode de Kelen-Tüdös a été utilisée.

Expérimentalement, cela consiste à réaliser plusieurs réactions de copolymérisation en partant de différentes compositions initiales en comonomères. Les polymérisations ont été réalisées dans le toluène à une température de 0 °C et arrêtées à des taux de conversion inférieurs à 10% afin de pouvoir s'affranchir de l'influence de la variation de la composition en comonomères.

La méthode de Kelen-Tüdös utilise le rapport des concentrations des deux monomères au temps initial de la réaction  $[M1]/[M2]$  noté  $x$ , et le rapport du nombre d'unités monomères respectifs dans le polymère noté  $y$ , à une conversion faible, c'est-à-dire inférieure à 10%. Le rapport  $y$  est déterminé en utilisant la RMN du proton.

La connaissance de ces deux rapports nous permet de calculer trois paramètres.

$$F = \frac{x^2}{y} \quad G = \frac{x(y-1)}{y} \quad \text{et } \alpha = \left(\frac{F_{\min}}{F_{\max}}\right)^{1/2}$$

A l'aide de  $F$ ,  $G$  et  $\alpha$  il est possible de déterminer pour chaque expérience de copolymérisations les variables suivantes :

$$\varepsilon = \frac{F}{\alpha + F} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{G}{\alpha + F}$$

Les valeurs du rapport de réactivité du monomère 1 (noté  $r_1$ ) et le rapport de réactivité du monomère 2 (noté  $r_2$ ) sont déterminées graphiquement sur la droite  $\eta = f(\varepsilon)$ .

$$r_1 = f \quad \text{pour} \quad (\varepsilon = 1)$$

$$r_2 = -\alpha.f \quad \text{pour} \quad (\varepsilon = 0)$$

Dans le cas présent, nous avons obtenu<sup>151</sup> :

$$r_{POx} = \frac{k_{POx-POx}}{k_{POx-ECH}} = 1,2$$

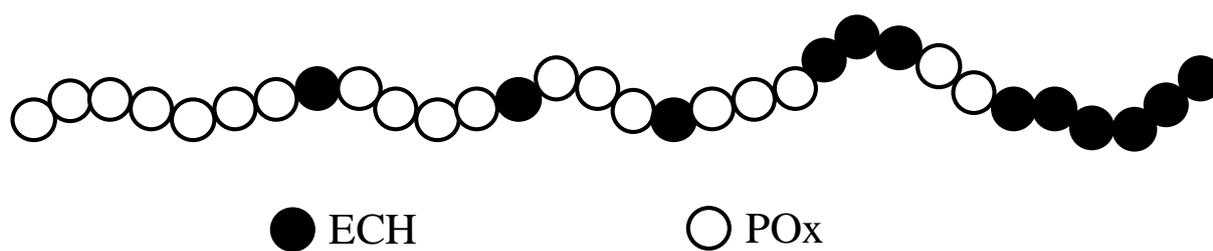
$$r_{ECH} = \frac{k_{ECH-ECH}}{k_{ECH-POx}} = 0,16$$

Ces résultats sont proches des valeurs de la littérature pour l'épichlorhydrine et l'oxyde de propylène avec d'autres systèmes catalytiques. En effet la copolymérisation POx/ECH par un mécanisme anionique coordonné en présence d'un système  $i\text{-Bu}_3\text{Al-H}_3\text{PO}_4\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  donne les valeurs suivantes<sup>157</sup> :

$$r_{POx} = 2,75 \quad \text{et} \quad r_{ECH} = 0,11$$

Ceci montre que la réactivité de l'oxyde de propylène est légèrement supérieure à celle de l'épichlorhydrine. Lors de la copolymérisation, la chaîne propageante que ce soit  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}^-$  ou  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}^-$  a tendance à incorporer plus facilement une unité oxyde de propylène qu'épichlorhydrine.

On peut conclure que, dans les conditions d'une polymérisation sans réaction de transfert les copolymères statistiques ECH/POx sont des copolymères à tendance gradient où l'oxyde de propylène prédomine en tête de chaîne et où l'épichlorhydrine s'incorpore plutôt en fin de chaîne, lorsque le POx est partiellement consommé (Figure 93).



*Figure 93 : Schéma d'un copolymère à gradient PPOx-PECH.*

## II.3 Copolymères à blocs

### II.3.1 Contrôle de la polymérisation

Le système  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$  permet la polymérisation vivante des oxiranes. C'est pourquoi, plusieurs essais de synthèse de copolymères à bloc  $\text{PO}_x/\text{ECH}$  ont été réalisés dans les mêmes conditions de réactions. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Copolymérisation séquentielle de l' $\text{PO}_x$  et de l' $\text{ECH}$  par  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$  (toluène, 1 heure par monomère,  $T = -30^\circ\text{C}$ , conversion = 100%, réamorçage > 95 %).

Ordre d'addition des monomères	[ $\text{NOct}_4\text{Br}$ ] (mmol/L)	[Al] / [ $\text{NOct}_4\text{Br}$ ]	$\text{Mn}_{\text{th}}$ (g/mol)		$\text{Mn}_{\text{exp}}^a$ (g/mol)	$\text{Mw}/\text{Mn}^a$
			1 <sup>er</sup> bloc	2 <sup>ème</sup> bloc		
ECH/ $\text{PO}_x$	15,0	1,5	5 000	10 000	14 700	1,47
ECH/ $\text{PO}_x$	15,0	1,5	5 000	15 000	21 000	1,36
ECH/ $\text{PO}_x$	11,3	2,0	10 000	20 000	29 000	1,29

<sup>a</sup> : Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

Comme nous pouvions l'espérer en fonction des données précédentes sur la base des masses molaires des copolymères obtenus, la copolymérisation séquentielle des deux monomères s'effectue sans réaction de transfert ou de terminaison notable.

La superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (Figure 94) montre que la distribution des masses molaires est cependant plus large que dans le cas de l'homopolymérisation ou encore de la copolymérisation statistique  $\text{ECH}/\text{PO}_x$ . Nous pouvons attribuer cela, au moins en partie, à la sensibilité du système à la présence de la moindre trace d'impuretés, telles que l'eau ou l'oxygène, qui peuvent être introduits lors de l'ajout du second monomère. Le fait même de rajouter le monomère en deux temps expose à la pollution du milieu réactionnel malgré toutes les précautions prises.

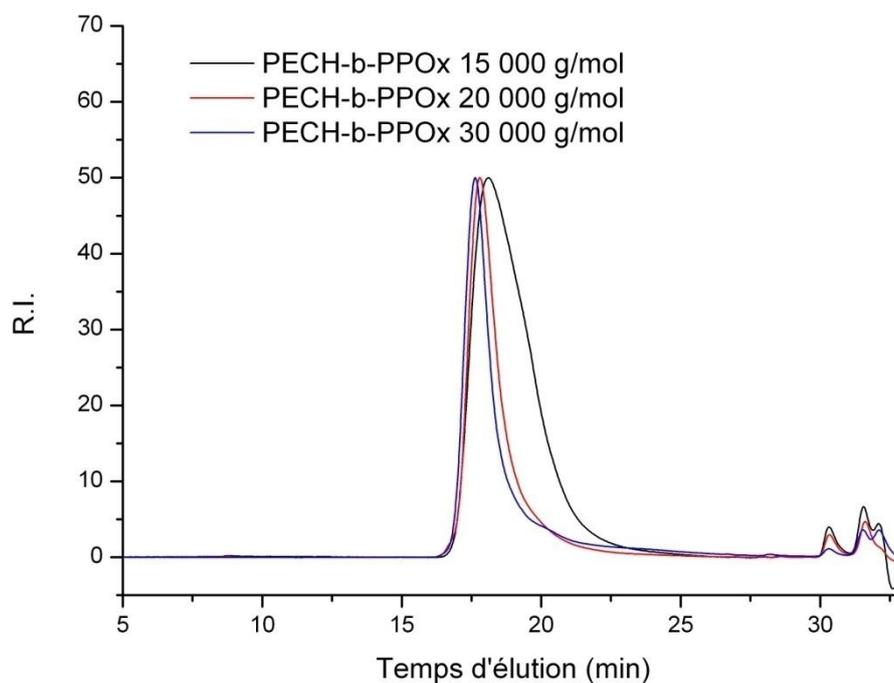


Figure 94 : Chromatogrammes d'exclusion stérique des PECH-b-PPOx obtenus par le système  $NOct_4Br/TiBAI$  (solvant THF 1mL/min, 40 °C, détecteur R.I.).

Cependant cela n'empêche pas d'observer une bonne concordance entre les masses molaires théoriques du copolymère dibloc et les valeurs expérimentales, comme on peut le voir sur la Figure 95. La copolymérisation à blocs de l'oxyde de propylène et de l'épichlorhydrine est donc sous contrôle.

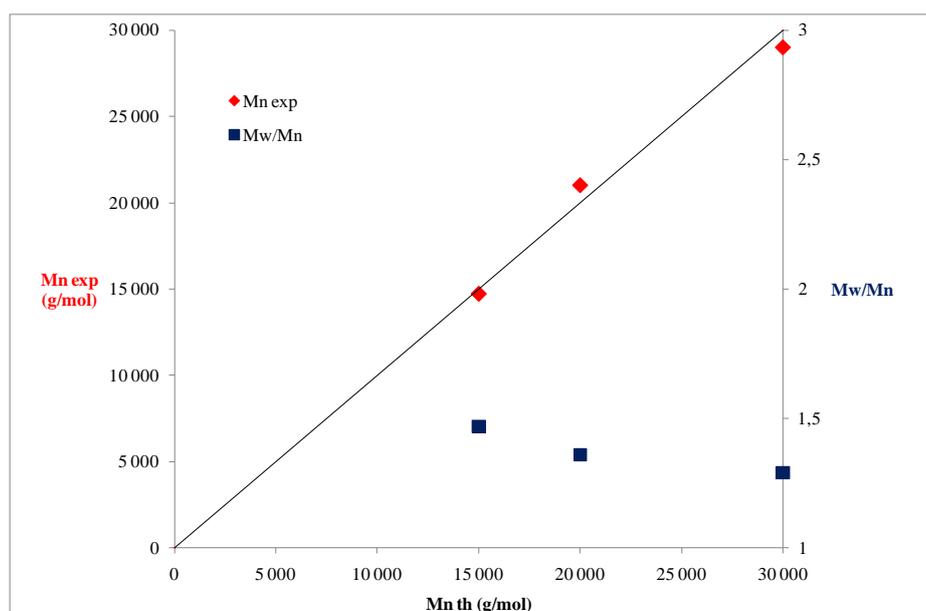


Figure 95 : Evolution des masses molaires expérimentales en fonction des masses molaires théoriques des PECH-b-PPOx obtenus par le système  $NOct_4Br/TiBAI$ .

### II.3.2 Réamorçage du second bloc

Il était important de vérifier que le réamorçage conduisant à la formation du second bloc est proche du quantitatif. La superposition des tracés SEC correspondant à la formation du premier bloc et du copolymère dibloc (l'expérience 2 du Tableau 45) est présentée Figure 96.

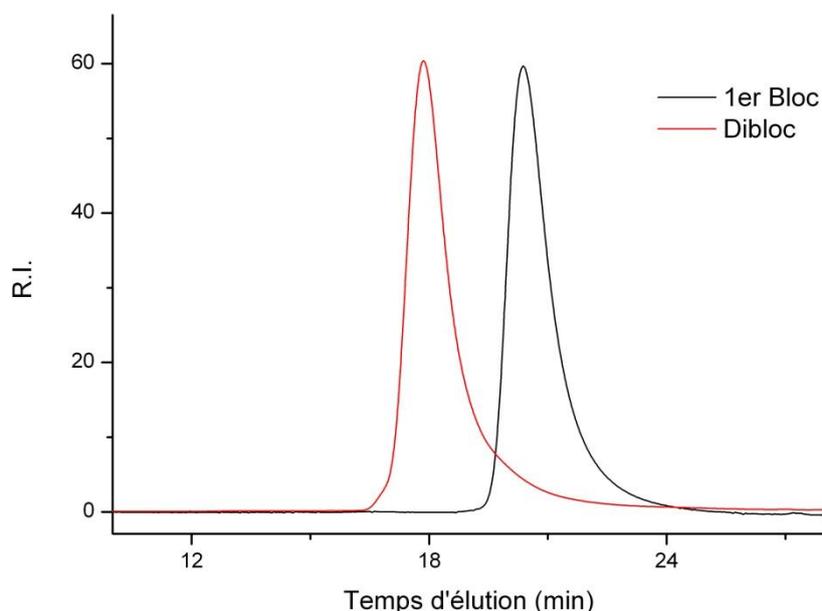


Figure 96 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des deux étapes de la polymérisation du PECH(5K)-b-PPOx(15K).

On n'observe aucune trace d'un second pic sur le chromatogramme d'exclusion stérique correspondant au premier bloc dans le copolymère dibloc, ce qui permet de conclure que le réamorçage du second bloc est quantitatif.

### II.3.3 Analyse par RMN du proton des copolymères obtenus

Afin de vérifier que tout le monomère introduit dans le milieu réactionnel a été incorporé dans le copolymère à blocs, nous avons réalisé une analyse RMN  $^1\text{H}$  du copolymère PECH-*b*-PPOx de 20 000 g/mol (Figure 97).

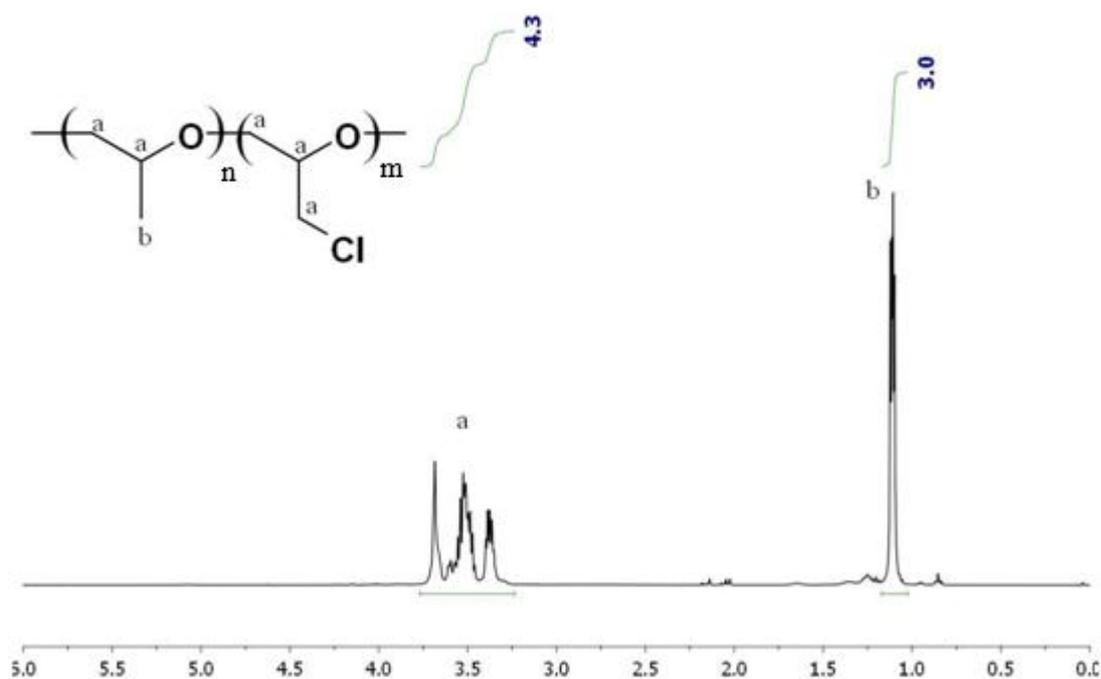


Figure 97 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un PECH(5K)-b-PPOx(15K) obtenu avec le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI.

La proportion de monomère initiale  $[\text{ECH}]/[\text{POx}]_{\text{initial}}$  est de 20/80.

Les calculs réalisés d'après les intégrations donnent un rapport d'unités monomères  $[\text{ECH}]/[\text{POx}]_{\text{incorporé}}$  de 20/80, ce qui permet de confirmer l'incorporation totale des monomères dans le copolymère à blocs.

### II.3.4 Propriété thermomécanique

Une analyse enthalpique différentielle a été réalisée sur les copolymères à blocs obtenus (Figure 98)

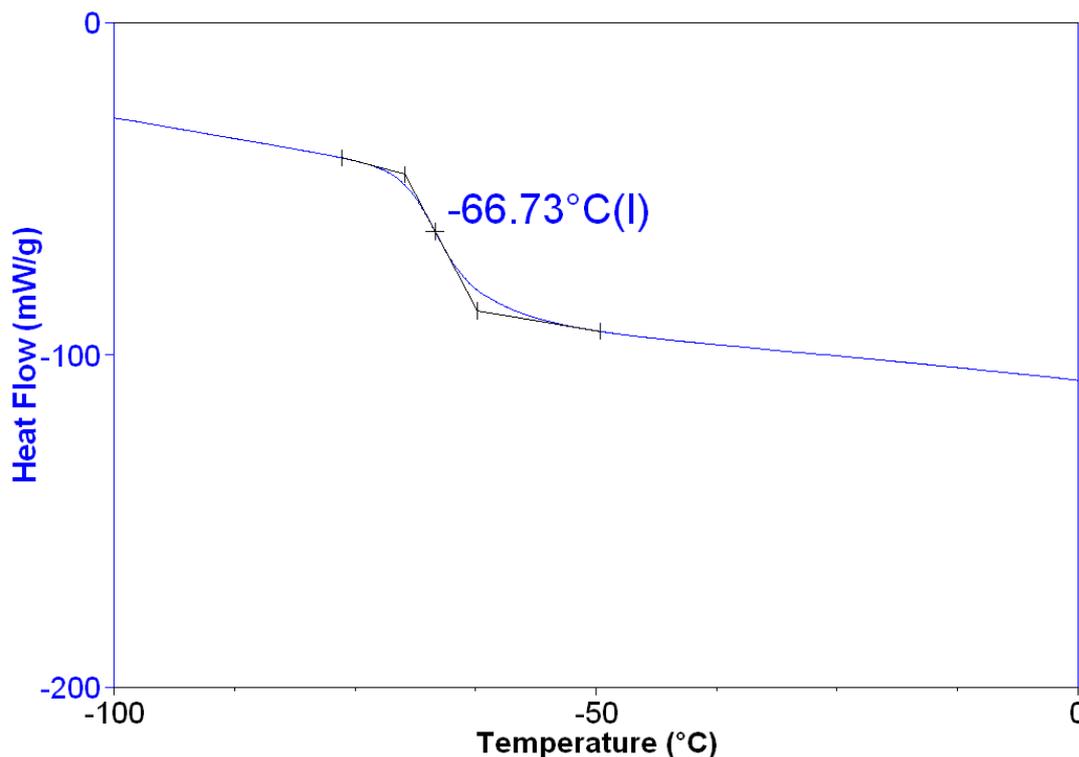


Figure 98 : Thermogramme d'un copolymère à blocs PECH(5K)-b-PPOx(15K).

Nous nous attendions à observer deux températures de transition vitreuse correspondant aux températures de transition vitreuse de chaque homopolymère. Or, comme nous pouvons le voir sur la Figure 98, l'analyse enthalpique différentielle ne montre qu'une seule température de transition vitreuse de  $-66,7\text{ °C}$  comprise entre les températures de transition vitreuse du PPOx ( $T_g = -70\text{ °C}$ ) et de la PECH ( $T_g = -24\text{ °C}$ ).

L'absence de deux  $T_g$  distinctes peut s'expliquer par des masses molaires trop faibles ou par une miscibilité des deux blocs.

### III. Copolymérisation avec l'éther *tert*-butyl glycidique

Nous venons de montrer que l'épichlorhydrine était capable de se copolymériser avec un oxirane substitué relativement simple comme l'oxyde de propylène. Nous nous sommes intéressés à sa copolymérisation avec un oxirane plus encombré comme l'éther *tert*-butyl glycidique (tBuGE) représenté Figure 99.

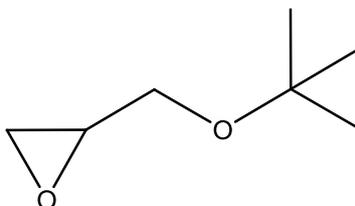


Figure 99 : éther *tert*-butyl glycidique (tBuGE).

Cet oxirane permet d'introduire des fonctions alcool protégées qui sont hydrolysables en présence d'acide trifluoroacétique (Schéma 63).<sup>158</sup>

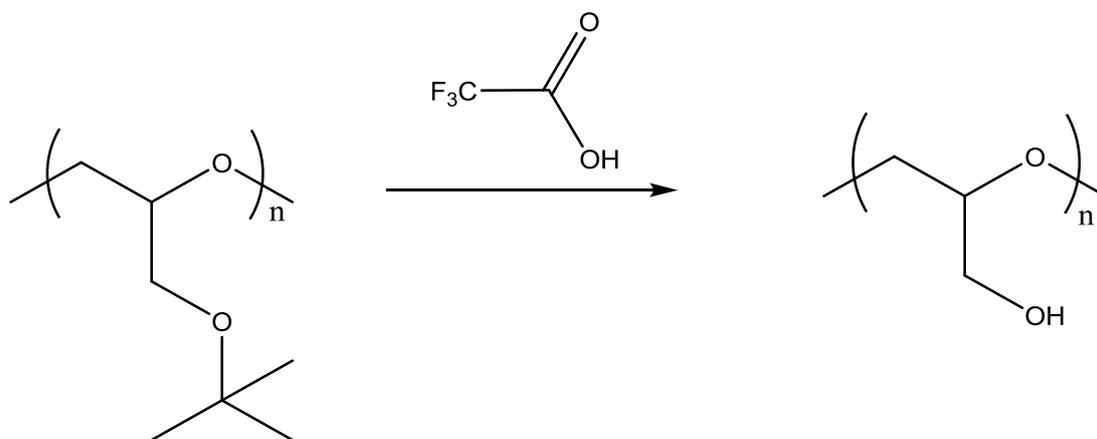


Schéma 63 : Déprotection des fonctions alcool protégées du PtBuGE.

### III.1 Homopolymérisation de l'éther *tert*-butyl glycidique (M. Gervais)

Ce monomère possède un groupement alcool protégé insensible à une attaque nucléophile, ce qui le rend polymérisable par voie anionique. Les systèmes de polymérisation actuels ne permettent que la synthèse d'oligomères de masses molaires de 2 800 g/mol avec une dispersité des masses molaires de 1,12. Ces limitations laissent à penser qu'il y a des réactions de transfert au monomère.<sup>158</sup>

Avant de s'intéresser à la copolymérisation de l'éther *tert*-butyl glycidique avec l'épichlorhydrine, nous allons dans un premier temps rappeler les résultats obtenus en homopolymérisation par M. Gervais (Tableau 46).<sup>148, 159</sup>

Tableau 46 : Polymérisation du *t*BuGE par le système  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$  (toluène,  $T_{\text{amorçage}} = -30\text{ }^\circ\text{C}$ ).

[Al]/[NOct <sub>4</sub> Br]	[ <i>t</i> BuGE] (mol/L)	Temps (h)	Conv. (%)	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
1,5	1	21	54	16 000	20 000	1,13
2	1	3	100	10 000	14 000	1,15
2	1	3	100	20 200	20 000	1,02
3	1	3	100	30 000	26 000	1,15
4	3	7	100	65 000	52 000	1,37

<sup>a</sup> : Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

Lorsque l'excès de TiBAI est suffisant, l'homopolymérisation du *t*BuGE est complète en quelques heures. Les masses molaires expérimentales sont en bon accord avec les masses molaires théoriques. De plus, la dispersité des masses molaires est relativement étroite. Tout cela nous amène à penser que la polymérisation du *t*BuGE est contrôlée dans des conditions expérimentales similaires à celle de l'épichlorhydrine.

Le polymère obtenu a également été caractérisé en analyse enthalpique différentielle. Le PtBuGE (Mn = 7 000 g/mol) possède une température de transition vitreuse de  $-37\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>148</sup>

### III.2 Copolymérisation statistique

Dans un premier temps, nous avons examiné les caractéristiques de la copolymérisation statistique entre l'éther *tert*-butyl glycidique et l'épichlorhydrine. La copolymérisation a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que leurs homopolymérisations.

La copolymérisation de l'éther *tert*-butyl glycidique et de l'épichlorhydrine a été réalisée à partir d'un mélange des deux monomères, auquel nous avons ajouté le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI.

#### III.2.1 Contrôle de la polymérisation

Les résultats des essais de copolymérisation sont regroupés dans le Tableau 47.

Tableau 47 : Copolymérisation statistique de l'ECH et du tBuGE  
([Monomères]=1 M dans le toluène,  $T_{\text{amorçage}} = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durée = 2 h, conversion = 100%).

[tBuGE] / [ECH]	[TiBAI] / [NOct <sub>4</sub> Br]	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
35/65	1,5	10 000	10 000	1,10
35/65	2,0	20 000	20 700	1,07

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

Là encore, la copolymérisation est complète en quelques heures. Il est nécessaire d'être en excès de TiBAI par rapport au NOct<sub>4</sub>Br et d'augmenter cet excès lorsque l'on vise des copolymères de plus fortes masses molaires afin d'avoir une polymérisation complète.

La superposition des chromatogrammes d'exclusions stériques des copolymères obtenus est présentée sur la Figure 100.

On peut constater que la dispersité des masses molaires est étroite, ce qui indique un bon contrôle de la copolymérisation.

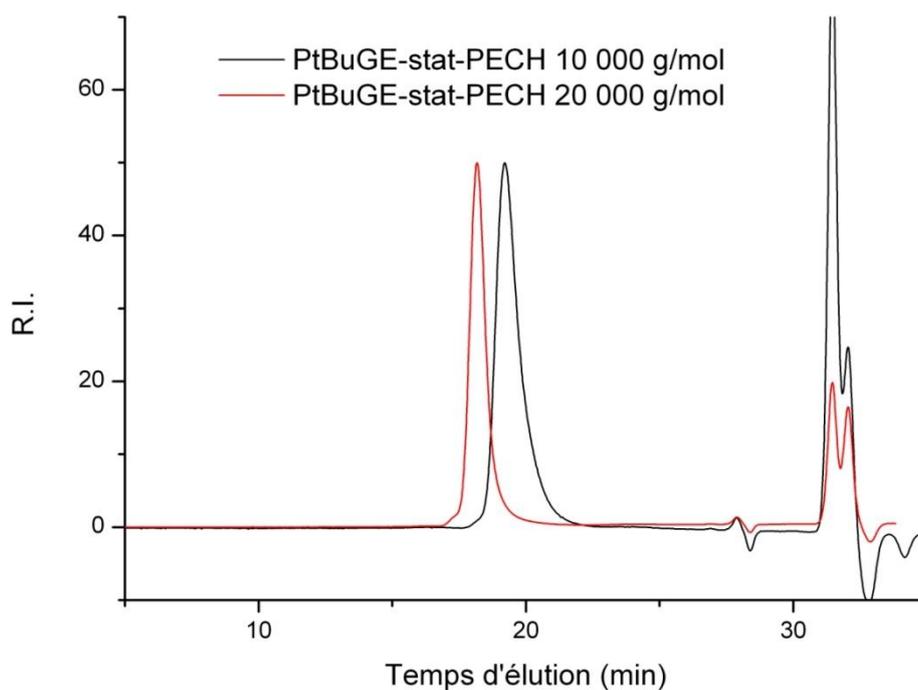


Figure 100: Chromatogrammes d'exclusion stérique des PtBuGE-PECH obtenus par le système  $NOct_4Br/TiBAI$  (solvant THF 1mL/min, 40 °C, détecteur R.I.).

Ceci est confirmé par le bon accord entre masses molaires théoriques et masses molaires expérimentales (Figure 101).

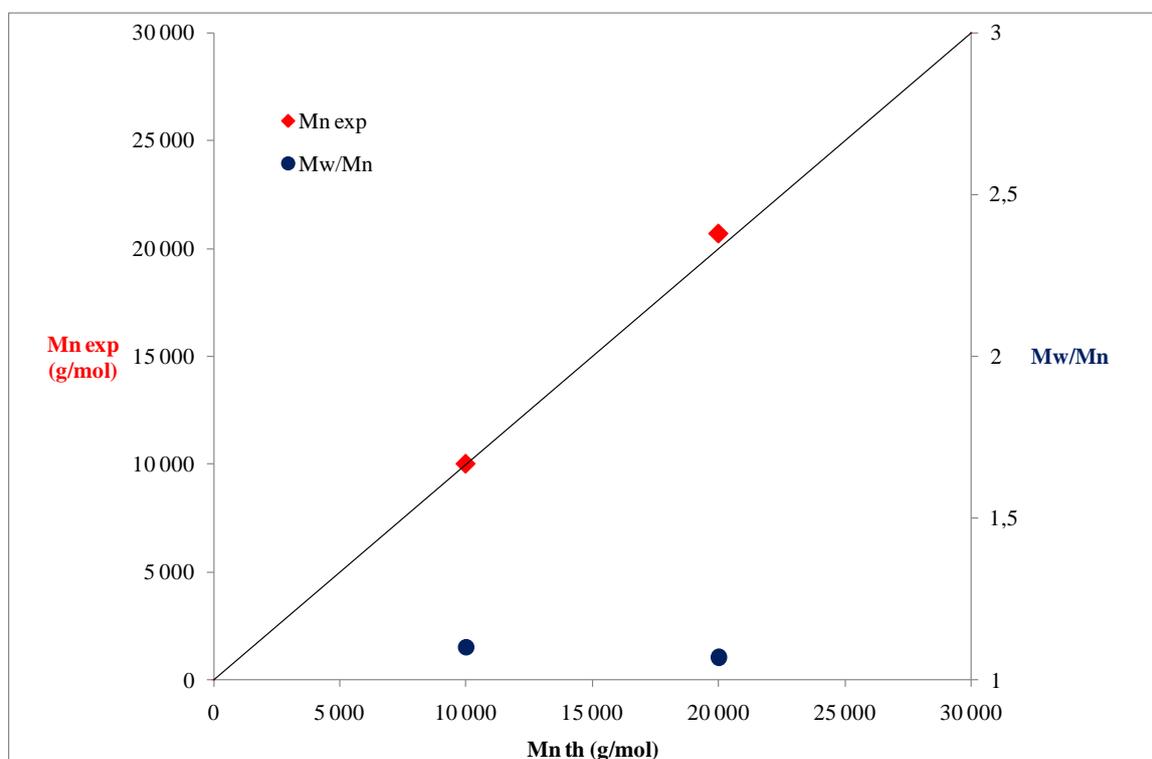


Figure 101 : Evolution des masses molaires expérimentales en fonction des masses molaires théoriques des PECH-s-PtBuGE obtenus par le système  $NOct_4Br/TiBAI$ .

III.2.2 Analyse par RMN du proton des copolymères

Afin de vérifier que la totalité des monomères est incorporée, nous avons réalisé une analyse par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 102) d'un copolymère statistique ( $M_{n_{th}} = 20\ 000\ \text{g/mol}$ ).

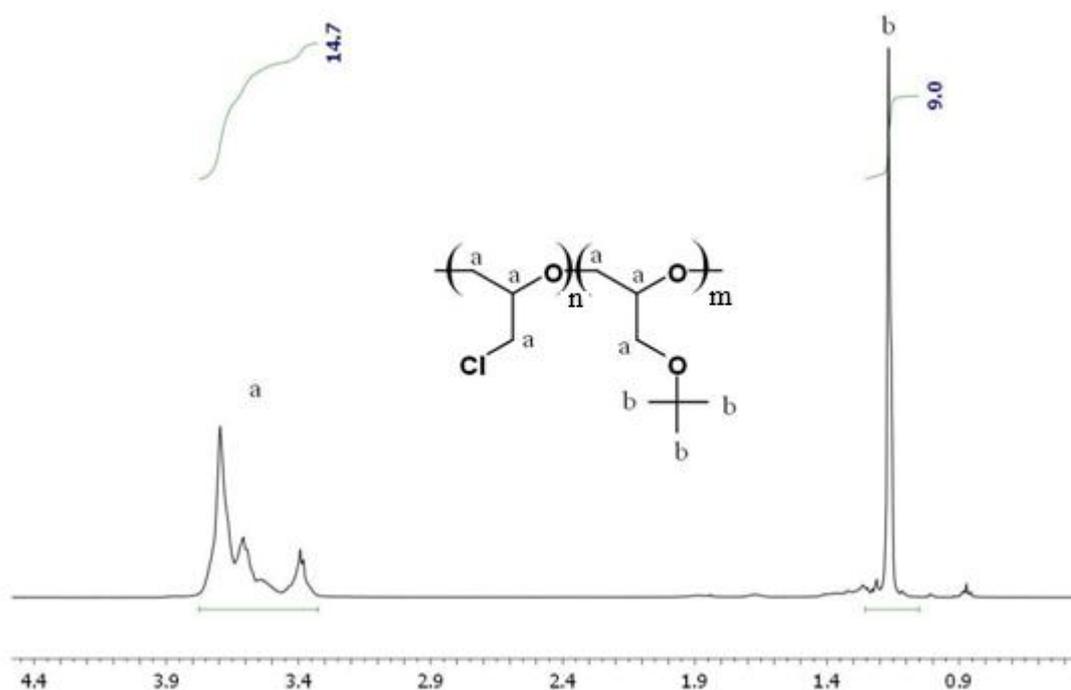


Figure 102 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un PECH-*s*-PtBuGE (20 000 g/mol) obtenu avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$

Les pics *a*, situés entre 3,4 et 3,7 ppm, correspondent aux protons de la chaîne polymère. Le pic *b*, situé à 1,2 ppm, correspond aux protons du *tert*-butyle.

Le rapport  $[\text{ECH}]/[\text{tBuGE}]_{\text{incorporé}}$  est calculé en se basant sur l'intégration de ces signaux RMN  $^1\text{H}$ .

$$\frac{[\text{ECH}]}{[\text{tBuGE}]}_{\text{incorporé}} = \frac{\text{Intégration pics } a}{5} - \frac{\text{Intégration pics } b}{9}$$

Par le calcul des pics d'intégrations, nous aboutissons à un rapport de monomères incorporés  $[\text{ECH}]/[\text{tBuGE}]_{\text{incorporé}}$  de 65/35. Cela correspond à la proportion initiale de monomères  $[\text{ECH}]/[\text{tBuGE}]_{\text{initial}} = 65/35$ .

### III.2.3 Calcul des rapports de réactivité

Le calcul des rapports de réactivité  $r_{\text{ECH}}$  et  $r_{\text{tBuGE}}$  permet de mieux appréhender la structure des copolymères synthétisés. Ces rapports de réactivité ont été déterminés en utilisant la méthode de Kelen-Tüdös.

Les expériences ont été réalisées à  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec  $[\text{Monomères}] = 1\text{ mol/L}$  dans le toluène et un rapport  $[\text{TiBAI}]/[\text{NOct}_4\text{Br}] = 1,5$ .

Le tracé de  $\eta=f(\varepsilon)$ , représenté Figure 103, permet de déterminer les rapports de réactivité.

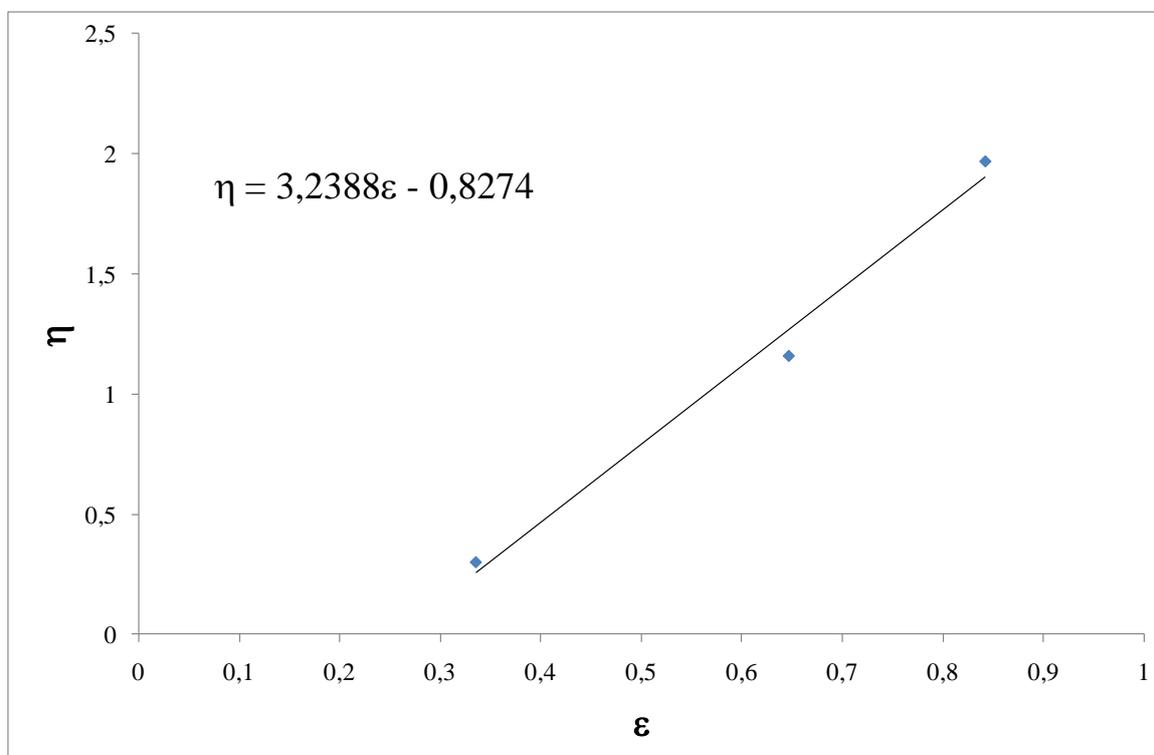


Figure 103 : Tracé de  $\eta=f(\varepsilon)$ , paramètre de la méthode Kelen-Tüdös pour la copolymérisation de l'épichlorhydrine et de l'éther tert-butyl glycidique.

La détermination graphique donne :

$$r_{\text{ECH}} = 2,42$$

$$r_{\text{tBuGE}} = 0,25$$

Ces rapports de réactivité permettent de montrer que la polymérisation de l'épichlorhydrine est favorisée par rapport à celle de l'éther *tert*-butyl glycidique. Quel que soit l'oxanion propageant, c'est-à-dire  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O}^-$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9)\text{O}^-$ , il aura tendance à réagir prioritairement avec l'épichlorhydrine plutôt qu'avec l'éther *tert*-butyl glycidique.

Cela influence la structure du copolymère : les unités épichlorhydrine étant dans un premier temps incorporées, elles sont prédominantes en tête de chaîne. Les motifs éther *tert*-butyl glycidique ont tendance à être incorporés lorsque l'épichlorhydrine est partiellement consommée.

Cela permet de proposer une structure de copolymère à gradient, représenté Figure 104.

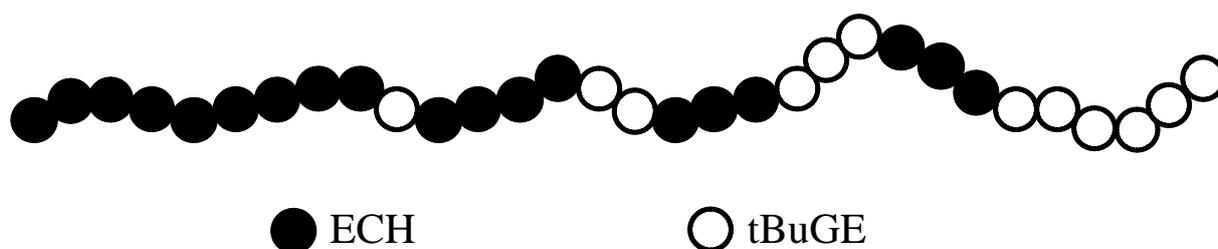


Figure 104 : Schéma d'un copolymère à gradient PECH-PtBuGE.

### III.2.4 Analyse thermique

Une analyse enthalpique différentielle a été réalisée (Figure 105).

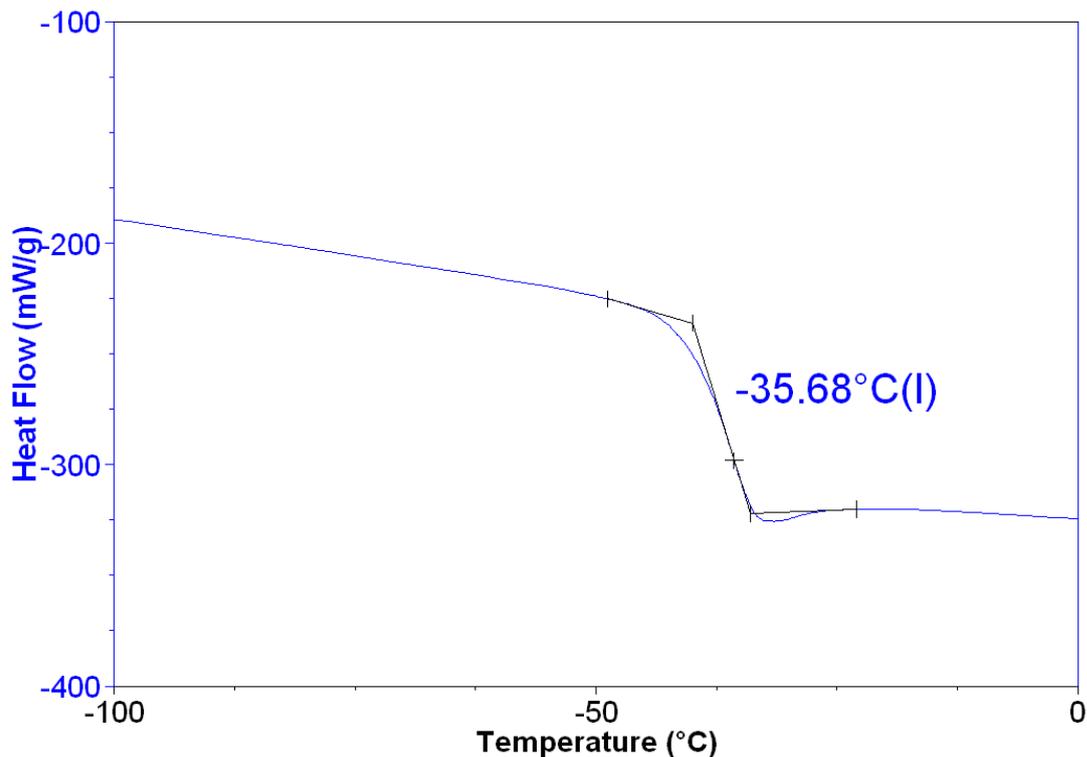


Figure 105 : Thermogramme d'un copolymère à gradient PECH-PtBuGE (20 000 g/mol).

On n'observe, à nouveau, qu'une seule température de transition vitreuse à  $-35,7\text{ °C}$ , comprise entre la température de transition vitreuse de la PECH ( $-24\text{ °C}$ ) et du PtBuGE ( $-37\text{ °C}$ ).

Le copolymère a le comportement d'un copolymère statistique plutôt que séquencé malgré ce que laisse à penser le calcul des rapports de réactivité.

### III.3 Copolymères à blocs

Après nous être intéressés à la synthèse de copolymères à partir d'un mélange d'épichlorhydrine et d'éther *tert*-butyl glycidique, nous avons étudié la copolymérisation par ajouts successifs des monomères par le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI.

#### III.3.1 Contrôle de la polymérisation

Les résultats des essais de copolymérisation séquentielle de l'épichlorhydrine et de l'éther *tert*-butyl glycidique sont regroupés dans le Tableau 48.

Tableau 48 : Copolymérisation séquentielle du *t*BuGE et de l'ECH par NOct<sub>4</sub>Br / TiBAI (toluène, 1 h par monomère, T=-30 °C, conversion = 100%, réamorçage > 95 %).

Ordre d'addition des monomères	[Al] / [NOct <sub>4</sub> Br]	Mn <sub>th</sub> (g/mol)		Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/Mn <sup>a</sup>
		1 <sup>er</sup> bloc	2 <sup>ème</sup> bloc		
ECH/ <i>t</i> BuGE	2	5 000	2 500	7 600	1,26
<i>t</i> BuGE/ECH	3	10 000	10 000	17 600	1,26

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

Il suffit de quelques heures pour copolymériser de manière séquentielle l'épichlorhydrine et l'éther *tert*-butyl glycidique.

On peut également noter que l'ordre d'addition des monomères n'a pas d'importance. En effet, la copolymérisation séquentielle donne des résultats similaires.

Les chromatogrammes d'exclusion stérique des copolymères obtenus avec le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI sont regroupés dans la Figure 106.

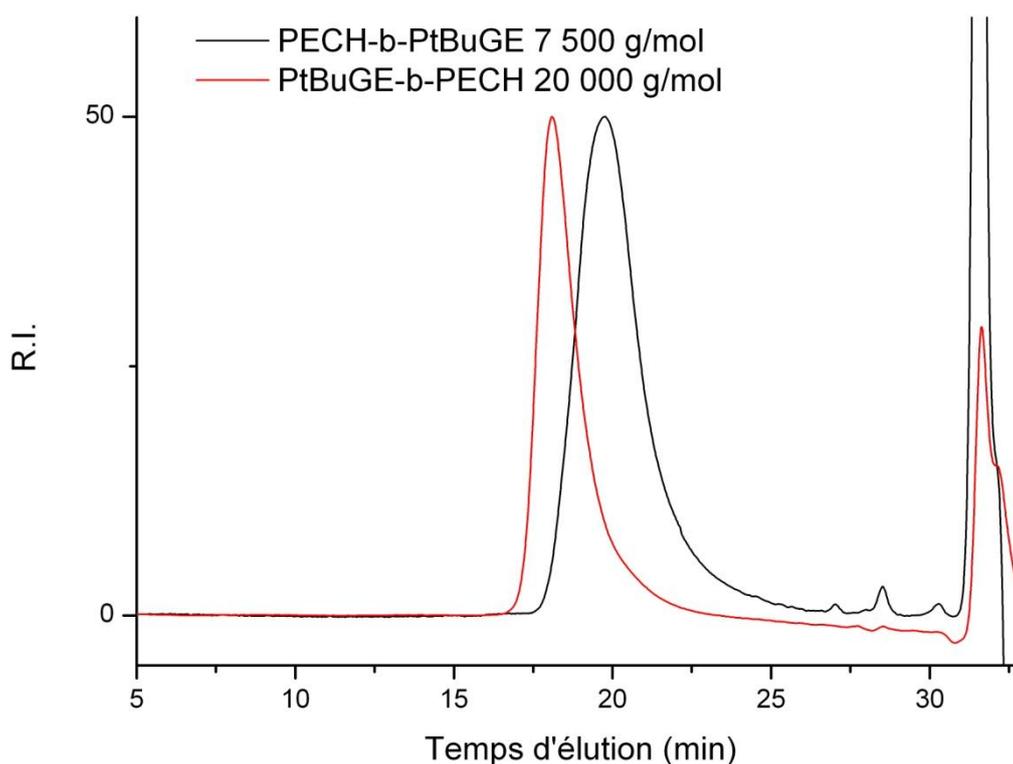


Figure 106: Chromatogrammes d'exclusion stérique des PECH-*b*-PtBuGE obtenus par le système  $NOct_4Br/TiBAI$  (solvant THF 1 mL/min, 40 °C, détecteur R.I.).

La dispersité des masses molaires des copolymères à blocs obtenus est relativement étroite, même si elle est plus élevée que ce qui a été observé avec les copolymères à gradient. Cela s'explique par la méthode de synthèse qui est délicate car lors de l'ajout du second monomère il est possible d'introduire des impuretés qui perturbent le bon contrôle de la polymérisation.

Cela n'empêche en rien l'accord qui existe entre masses molaires théoriques et masses molaires expérimentales comme on peut le voir sur la Figure 107.

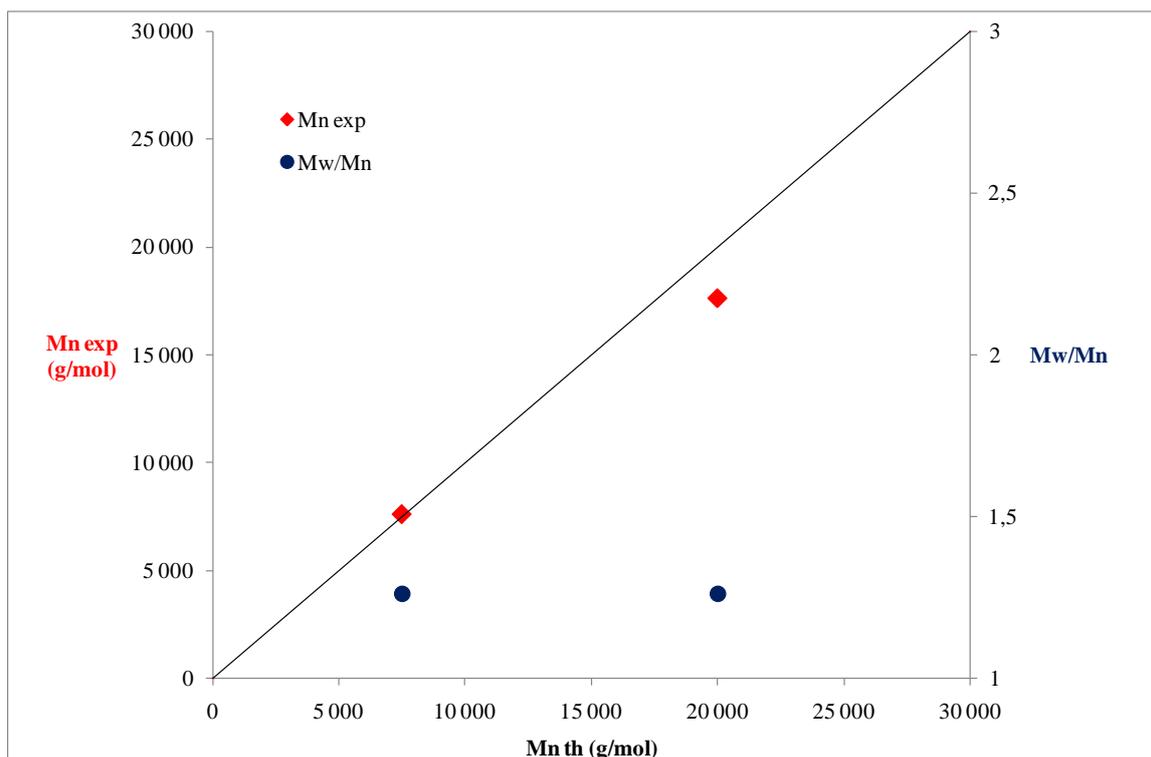


Figure 107 : Evolution des masses molaires expérimentales en fonction des masses molaires théoriques des PECH-b-PtBuGE obtenus par le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAL.

La masse molaire est donc régie par le rapport

$$\frac{[\text{ECH}] \cdot M_{\text{ECH}}}{[\text{NOct}_4\text{Br}]} + \frac{[\text{tBuGE}] \cdot M_{\text{tBuGE}}}{[\text{NOct}_4\text{Br}]}$$

La copolymérisation séquentielle est contrôlée et permet la synthèse de copolymère à blocs, au moins jusqu'à des masses molaires de 20 000 g/mol.

### III.3.2 Etude du réamorçage

Afin de nous assurer du réamorçage des chaînes en croissance lors de l'ajout du second monomère, nous avons réalisé la superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du premier bloc, puis du copolymère final (Figure 108).

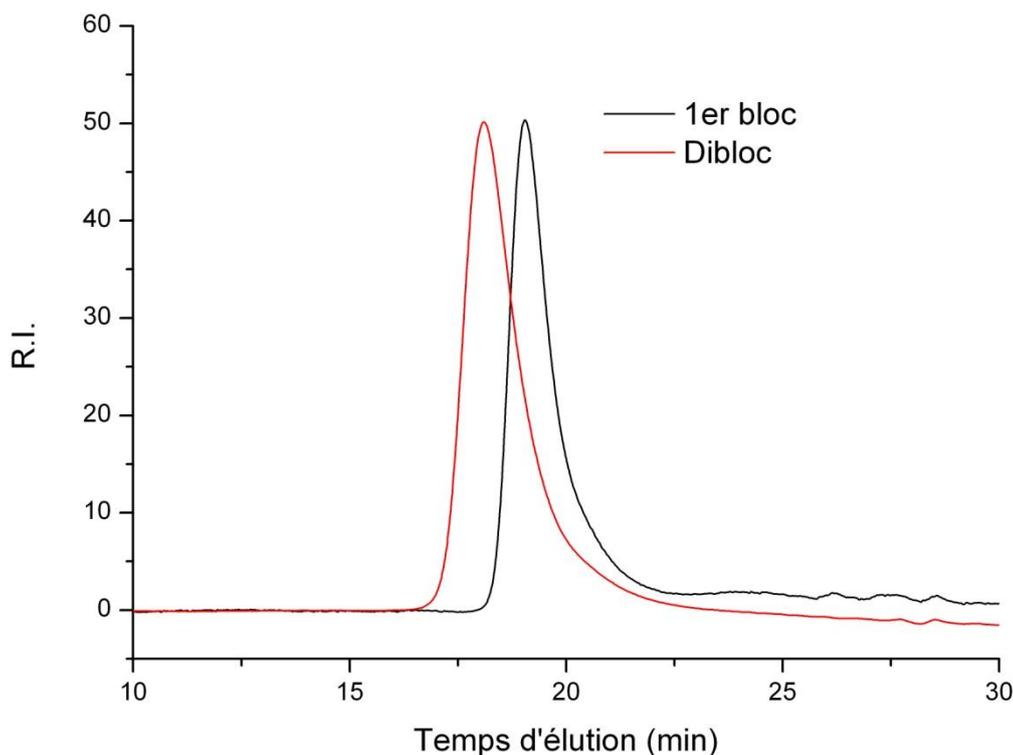


Figure 108 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des deux étapes de la polymérisation du PtBuGE(10K)-b-PECH(10K).

Sur le chromatogramme du copolymère final, le pic résiduel correspondant à des chaînes du premier bloc terminées n'est pas observé. Le réamorçage est donc quantitatif, ce qui montre là encore le caractère vivant du système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI pour la synthèse de copolymères entre l'épichlorhydrine et l'éther *tert*-butyl glycidique. Il n'y a pas de réaction de transfert ou de terminaison détectable.

### III.3.3 Analyse par RMN du proton

Une analyse par RMN <sup>1</sup>H d'un copolymère PtBuGE-*b*-PECH a été réalisée (Figure 109) afin de vérifier l'incorporation des monomères ajoutés.

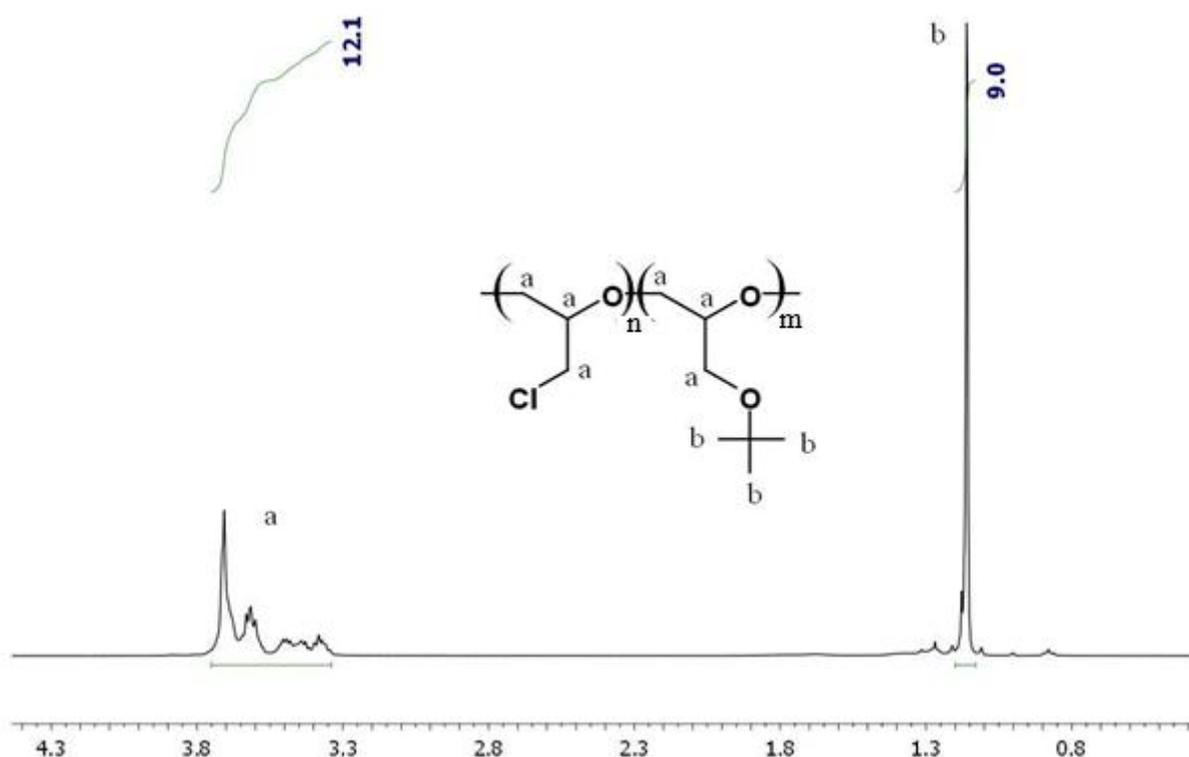


Figure 109 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un PtBuGE(10K)-b-PECH(10K) obtenu avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$ .

Comme dans les calculs effectués avec les copolymères statistiques, les pics *a*, situés entre 3,4 et 3,7 ppm, correspondent aux protons de la chaîne polymère. Le pic *b*, situé à 1,2 ppm, correspond aux protons du *tert*-butyl.

Donc,

$$\frac{[\text{ECH}]}{[\text{tBuGE}]}_{\text{incorporé}} = \frac{\text{Intégration pics a}}{5} - \frac{\text{Intégration pics b}}{9}$$

Le calcul basé sur l'intégration des pic RMN  $^1\text{H}$  donne un rapport entre monomères incorporés  $[\text{ECH}]/[\text{tBuGE}]_{\text{incorporé}}$  de 58/42. Ceci est en accord avec la quantité de monomères introduite, car  $[\text{ECH}]/[\text{tBuGE}]_{\text{initial}} = 58/42$ .

### III.3.4 Analyse thermique

Afin de vérifier la structure à bloc du copolymère, nous avons réalisé une analyse enthalpique différentielle d'un copolymère PtBuGE(10K)-*b*-PECH(10K) (Figure 110).

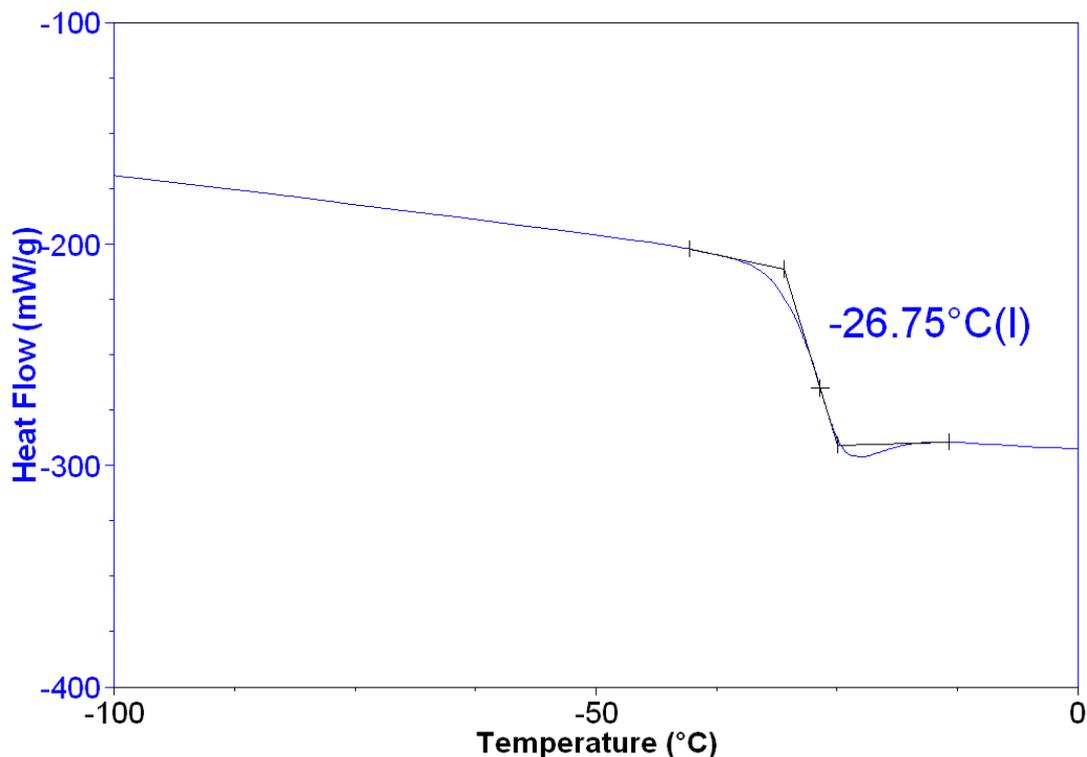


Figure 110 : Analyse enthalpique différentielle d'un PtBuGE(10K)-*b*-PECH(10K).

Contrairement aux deux températures de transition vitreuse attendues, nous n'observons qu'une seule température de transition vitreuse comprise entre la Tg de la PECH et du PtBuGE. Ce phénomène peut être causé par la miscibilité des deux blocs. Mais il est également possible que la différence entre les deux Tg des homopolymères soit trop faible pour que l'on puisse voir les deux Tg (-24 °C et -37 °C).

#### IV. Copolymérisation avec l'éther allyl glycidique

Nous nous sommes également intéressés à la (co)polymérisation de l'éther allyl glycidique (AGE) représenté Figure 111.

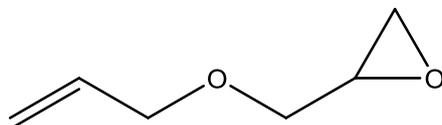


Figure 111 : Ether allyl glycidique.

La polymérisation par ouverture de cycle permet d'obtenir un polyéther, le poly(éther allyl glycidique) (PAGE) (Figure 112), possédant des fonctions éther allyl pendantes.

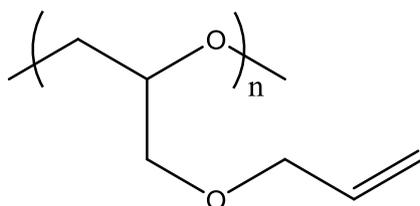


Figure 112 : Poly(éther allyl glycidique) (PAGE).

Ces fonctions allyl éther peuvent être clivées en présence de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  et d'acide p-toluènesulfonique, afin d'obtenir une fonction alcool.<sup>160</sup> Cela représente donc un autre moyen d'introduire des fonctions alcools latérales (Schéma 64).

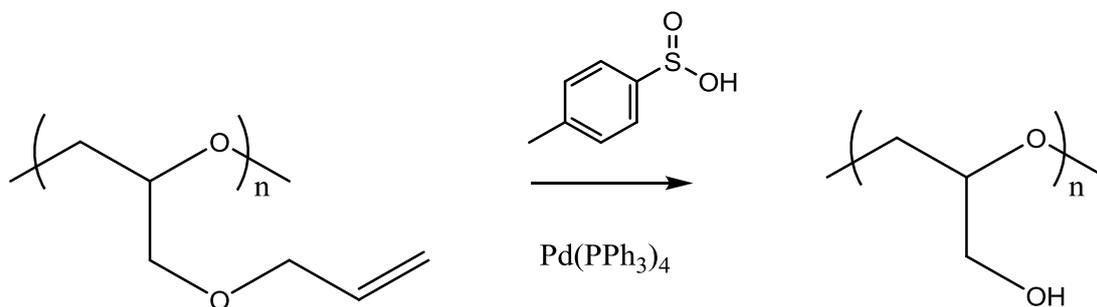


Schéma 64 : Clivage de l'éther allyl en alcool.

L'introduction d'allyl peut également permettre de générer un réseau réticulé par vulcanisation.

### IV.1 Homopolymérisation de l'éther allyl glycidique

L'homopolymérisation de l'éther allyl glycidique est possible par la voie anionique mais reste très limitée avec les systèmes anioniques conventionnels. L'homopolymérisation aboutit à la formation d'oligomères de masses molaires de 2 400 g/mol et d'une dispersité de masses molaires de 1,27. De plus, la polymérisation n'est contrôlée que jusqu'à un taux de conversion de 80%. A des taux de conversion plus élevés, la diminution de la concentration en monomère induit une réaction de transfert sur l'hydrogène de la fonction allyle ce qui limite la réaction.<sup>158</sup>

#### IV.1.1 Contrôle de la polymérisation

Nous avons réalisé la polymérisation de l'éther allyl glycidique par le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$  dans des conditions expérimentales similaires à celles déjà utilisées pour les autres oxiranes. Les résultats de ces essais d'homopolymérisation de l'AGE sont regroupés dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Polymérisation de l'AGE par le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$   
( $[\text{AGE}] = 2 \text{ M}$  dans le toluène,  $T_{\text{amorçage}} = -30 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

$[\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$	Temps (h)	$\text{Mn}_{\text{th}}$ (g/mol)	$\text{Mn}_{\text{exp}}^{\text{a}}$ (g/mol)	$\text{Mw}/\text{Mn}^{\text{a}}$
1,5	1	10 000	11 100	1,11
2	3	20 000	16 800	1,15
2,7	5	50 000	54 000	1,23
5,4	12	100 000	95 000	1,44

<sup>a</sup> : Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

L'éther allyl glycidique se comporte comme les autres oxiranes lors de son homopolymérisation. La synthèse de PAGE est complète en quelques heures.

Les chromatogrammes d'exclusion stérique des PAGE obtenus (Figure 113) montrent que la dispersité des masses molaires est faible.

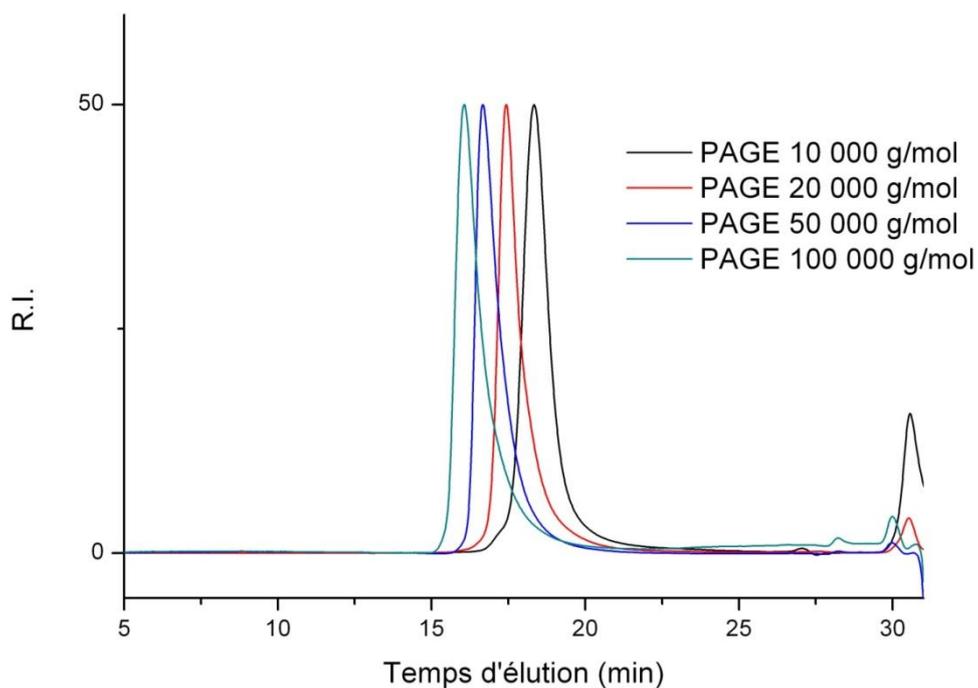


Figure 113: Chromatogrammes d'exclusion stérique des PAGE obtenus par le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$  (solvant THF 1 mL/min, 40 °C, détecteur R.I.).

Il n'y a pas de réaction de transfert, ni de terminaison. De plus les masses molaires des PAGE sont contrôlées par le rapport  $[\text{AGE}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$  comme on peut le voir Figure 114.

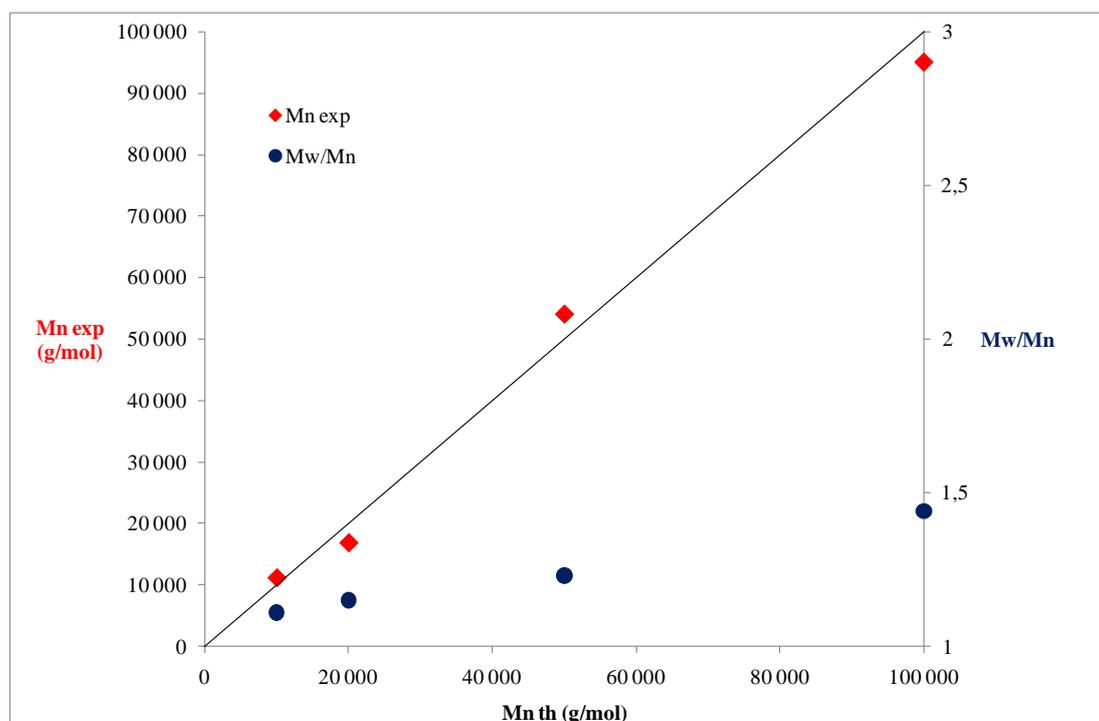


Figure 114 : Evolution des masses molaires expérimentales en fonction des masses molaires théoriques des PAGE obtenus par le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$ .

Le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$  permet de contrôler la polymérisation de l'éther allyl glycidique, ceci a été vérifié jusqu'à des masses molaires de 95 000 g/mol.

#### IV.1.2 Analyse par RMN du proton

Une analyse par RMN  $^1\text{H}$  d'un homopolymère a été réalisée (Figure 115).

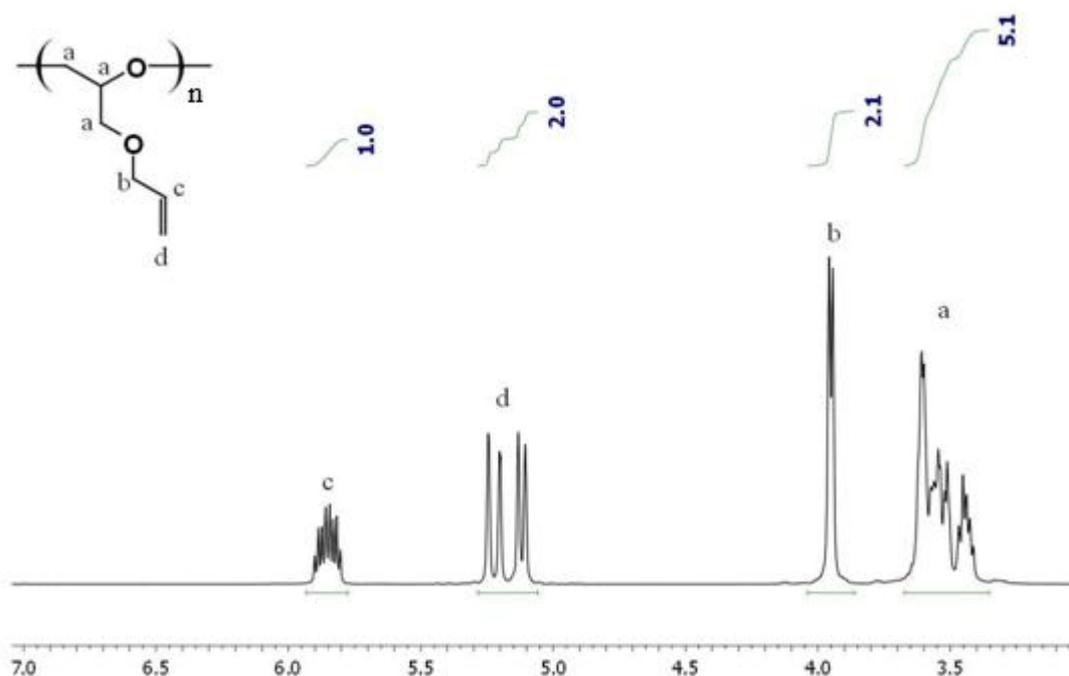


Figure 115 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un PAGE de 10 000 g/mol obtenu avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$ .

Cette analyse par RMN  $^1\text{H}$  permet de vérifier que la polymérisation a lieu exclusivement par ouverture de cycle. L'éther allylique est bien présent et n'a subi aucune modification.

#### IV.1.3 Etude de la microstructure par RMN du carbone

Afin de vérifier que le mécanisme de polymérisation déjà proposé avec le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$  sur les oxiranes est transposable à l'éther allyl glycidique, nous avons étudiés la microstructure d'un PAGE obtenu par RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure 116).

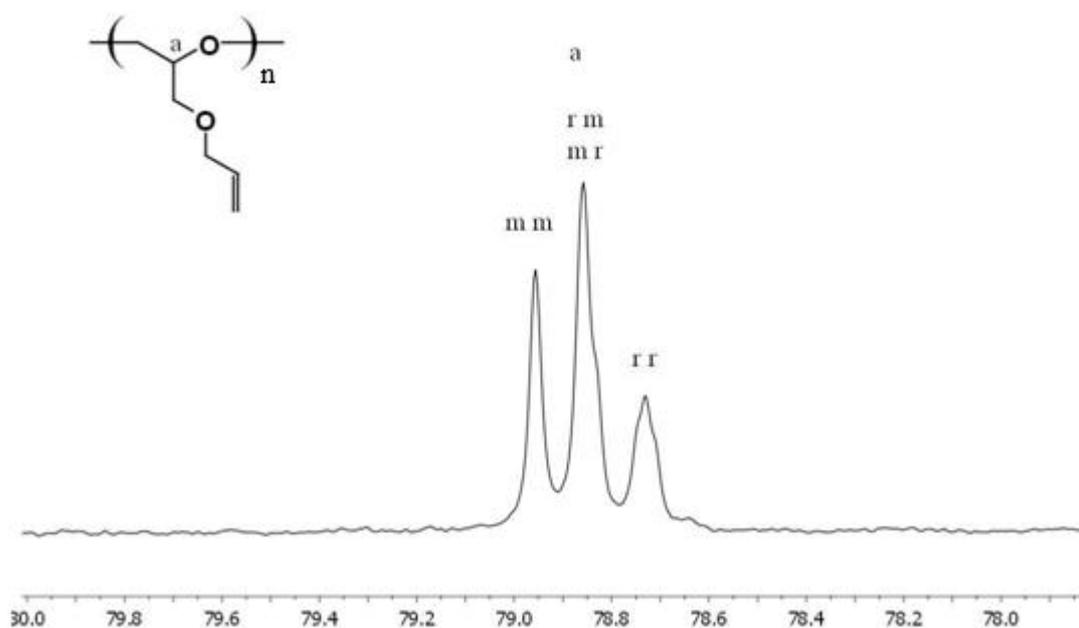


Figure 116 : Zoom d'un spectre RMN  $^{13}C$  d'un PAGE obtenu avec le système  $NOct_4Br/TiBAI$ .

Nous nous sommes particulièrement intéressés au signal du -CH de la chaîne polymère, situé à 78,9 ppm. Cela nous permet de montrer deux choses :

- Dans un premier temps, on peut constater l'absence de signaux secondaires au delà de 79,0 ppm et en deçà de 78,7 ppm. Ces régions correspondent respectivement aux enchaînements tête-à-tête (TT) et queue-à-queue (QQ). Dans le cas des PAGE obtenus avec le système  $NOct_4Br/TiBAI$ , les enchaînements sont exclusivement tête-à-queue (TQ), indiquant un polymère régiorégulier. Du point de vue du mécanisme de polymérisation, cela montre que l'ouverture de l'époxyde se fait uniquement par une attaque nucléophile sur le carbone le moins substitué de l'oxirane. La polymérisation de l'éther allyl glycidique est donc anionique.
- Dans un second temps, si l'on considère la multiplicité du pic du CH, on constate que les triades isotactiques (mm), hétérotactiques (rm et mr) et syndiotactiques (rr) sont d'intensités équivalentes, même s'il est possible d'observer une très légère prédominance des triades isotactiques. Le système  $NOct_4Br/TiBAI$  permet donc d'obtenir des PAGE purement atactiques.

#### IV.1.4 Etude de l'amorçage

La détermination des groupements en tête de chaîne permet de vérifier le mécanisme d'amorçage. C'est pourquoi une analyse MALDI-TOF d'un PAGE de faibles masses molaires obtenu avec le système NOct<sub>4</sub>Cl/TiBAI a été réalisée (Figure 117).

Nous avons choisi d'utiliser NOct<sub>4</sub>Cl à la place de NOct<sub>4</sub>Br, car le chlore est moins sensible à l'élimination que le brome durant l'ionisation en MALDI-TOF.

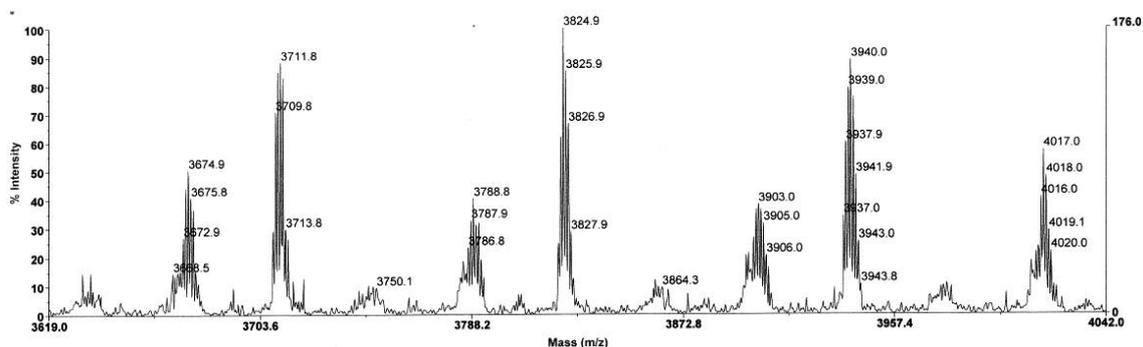


Figure 117 : MALDI-TOF d'un PAGE de faibles masses molaires obtenu avec le système NOct<sub>4</sub>Cl/TiBAI (ionisation par le sodium).

Cette analyse MALDI-TOF montre la présence de trois populations en tête de chaîne (Figure 118) :

- Cl

$$P1 = n \cdot M_{AGE} + M_{Na} + M_{Cl}$$

- Un groupement correspondant à l'élimination de HCl

$$P2 = n \cdot M_{AGE} + M_{Na} + 113$$

- Un groupement correspondant à l'élimination de HCl et de l'éther allylique durant l'ionisation en MALDI-TOF

$$P3 = n \cdot M_{AGE} + M_{Na} + 73$$

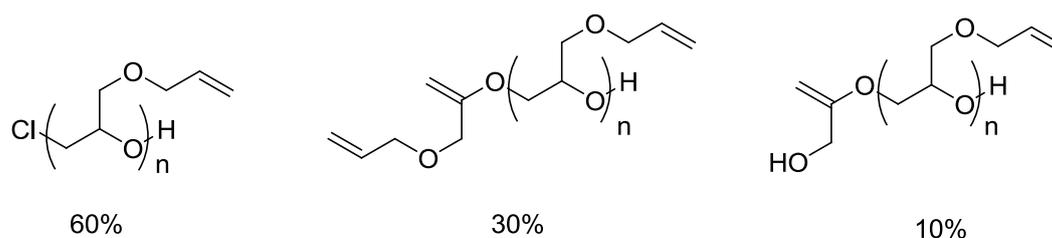


Figure 118 : Structures des PAGE obtenus par le système  $NOct_4Cl/TiBAL$ .

Malgré le choix d'un halogénure moins sensible à l'élimination, celle-ci est tout de même observée. On peut conclure que l'amorçage est quantitativement réalisé par l'halogénure du sel d'ammonium.

#### IV.1.5 Analyse thermique

Une analyse enthalpique différentielle a été réalisée sur un PAGE de 50 000 g/mol.

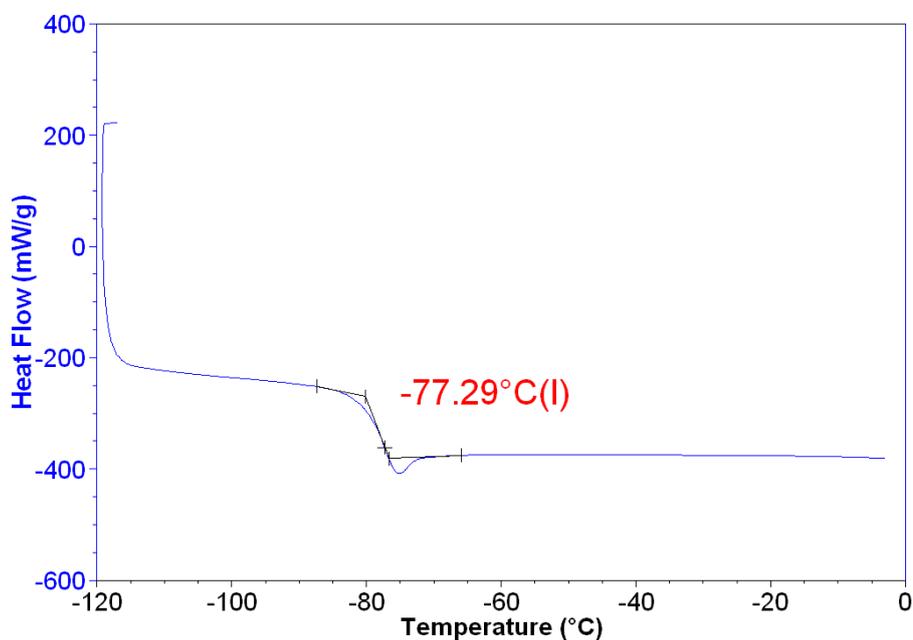


Figure 119 : Analyse enthalpique différentielle d'un PAGE de 50 000 g/mol obtenu avec le système  $NOct_4Br/TiBAL$ .

Nous observons une température de transition vitreuse de  $-77,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cette  $T_g$  est inférieure à celle de la PECH ( $T_g=-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ou du PrBuGE ( $T_g=-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ce qui peut être attribué à la structure des groupements pendants de la chaîne du polyéther.

#### IV.1.6 Mécanisme

L'étude de la polymérisation de l'éther allyl glycidique par le système  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$ , nous permet de conclure que le mécanisme de polymérisation est le même que pour l'épichlorhydrine et l'oxyde de propylène (Schéma 65).

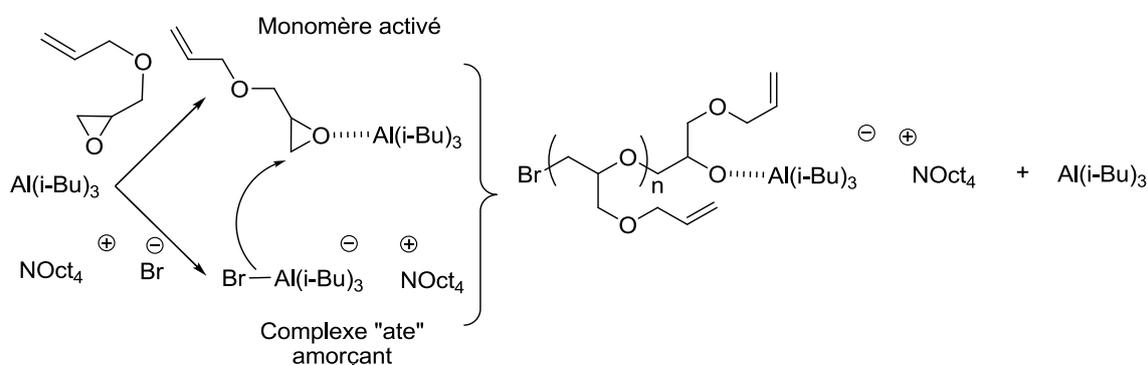


Schéma 65 : Mécanisme de polymérisation de l'AGE par  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$ .

Ce système permet d'homopolymériser l'éther allyl glycidique de manière contrôlée, ce que nous avons vérifié jusqu'à des masses molaires de  $95\ 000\text{ g/mol}$ . Nous n'observons pas de limitation due à des réactions de transfert sur le monomère.

## IV.2 Copolymérisation statistique

Après avoir montré le caractère contrôlé de l'homopolymérisation de l'éther allyl glycidique dans des conditions expérimentales similaires à celle de l'épichlorhydrine, nous avons étudié la copolymérisation d'un mélange d'épichlorhydrine et d'éther allyl glycidique par le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI.

### IV.2.1 Contrôle de la polymérisation

Les résultats des essais de copolymérisation entre l'épichlorhydrine et l'éther allyl glycidique par le système NOct<sub>4</sub>Br/TiBAI sont regroupés dans le Tableau 50.

*Tableau 50 : Copolymérisation statistique de l'ECH et de l'AGE  
([Monomères]=1M dans le toluène, T<sub>amorçage</sub>=-30 °C, durée = 2h, conversion = 100%).*

[AGE] / [ECH]	[TiBAI] / [NOct <sub>4</sub> Br]	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>exp</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	Mw/ Mn <sup>a</sup>
40/60	1,5	10 000	10 700	1,09
40/60	2,0	20 000	21 200	1,08
40/60	2,0	30 000	38 700	1,13

<sup>a</sup>: Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.

La copolymérisation est complète dans les mêmes conditions expérimentales que les homopolymérisations des monomères. La copolymérisation est effective en quelques heures.

Les chromatogrammes d'exclusions stériques des copolymères PAGE-*s*-PECH sont présentés en Figure 120.

La dispersité des masses molaires des copolymères est étroite, ce qui tend à montrer que la copolymérisation ne présente pas de réaction de transfert ou de terminaison.

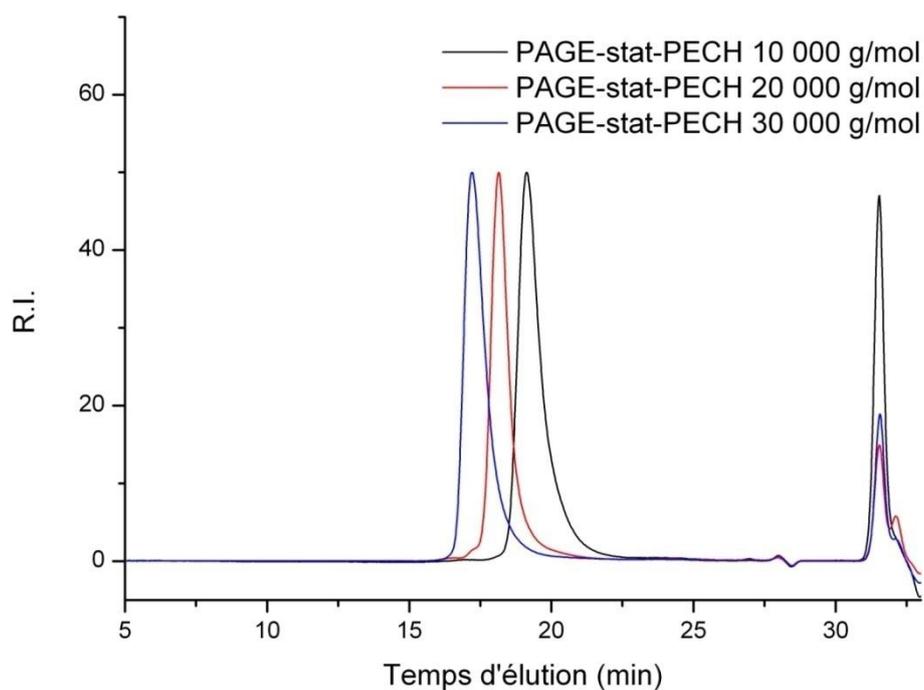


Figure 120: Chromatogrammes d'exclusion stérique des PAGE-s-PECH obtenus par le système  $NOct_4Br/TiBAI$  (solvant THF, 1 mL/min, 40 °C, détecteur R.I.).

La Figure 121 montre d'ailleurs que les masses molaires expérimentales sont en bon accord avec les masses molaires théoriques calculées en considérant le sel d'ammonium comme amorceur.

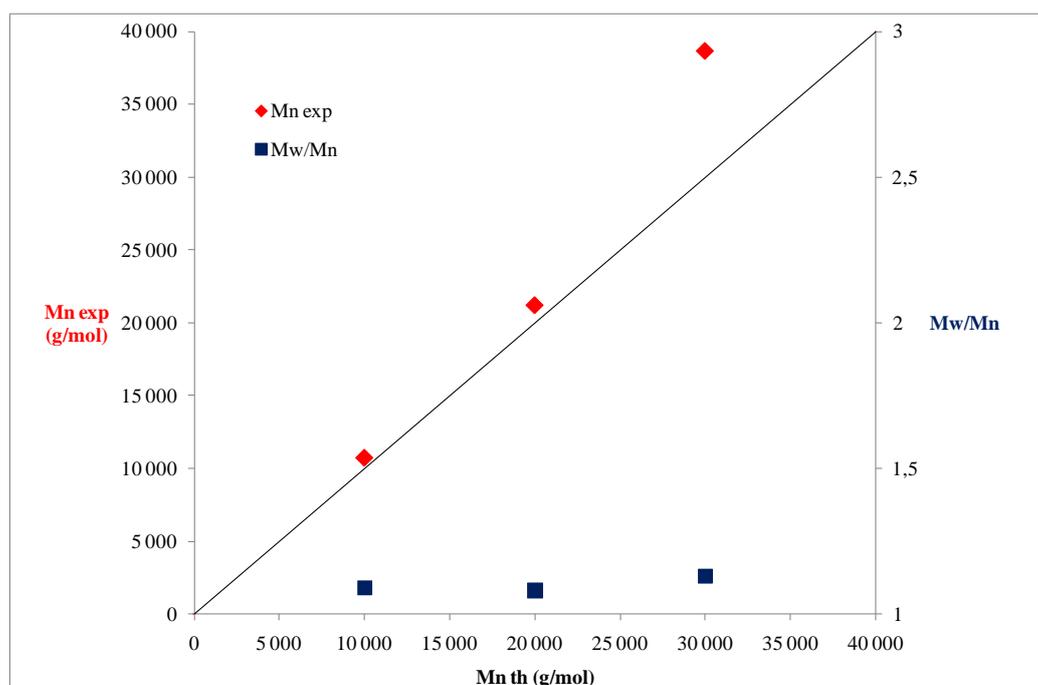


Figure 121 : Evolution des masses molaires expérimentales en fonction des masses molaires théoriques des PAGE-s-PECH obtenus par le système  $NOct_4Br/TiBAI$ .

Le système NOct4Br/TiBAI permet la copolymérisation contrôlée de l'éther allyl glycidique avec l'épichlorhydrine, au moins jusqu'à des masses molaires de 30 000 g/mol.

#### IV.2.2 Analyse par RMN du proton

Nous avons analysé par RMN du proton un copolymère PAGE-*s*-PECH de 20 000 g/mol (Figure 122) afin de vérifier l'incorporation des deux monomères dans le copolymère.

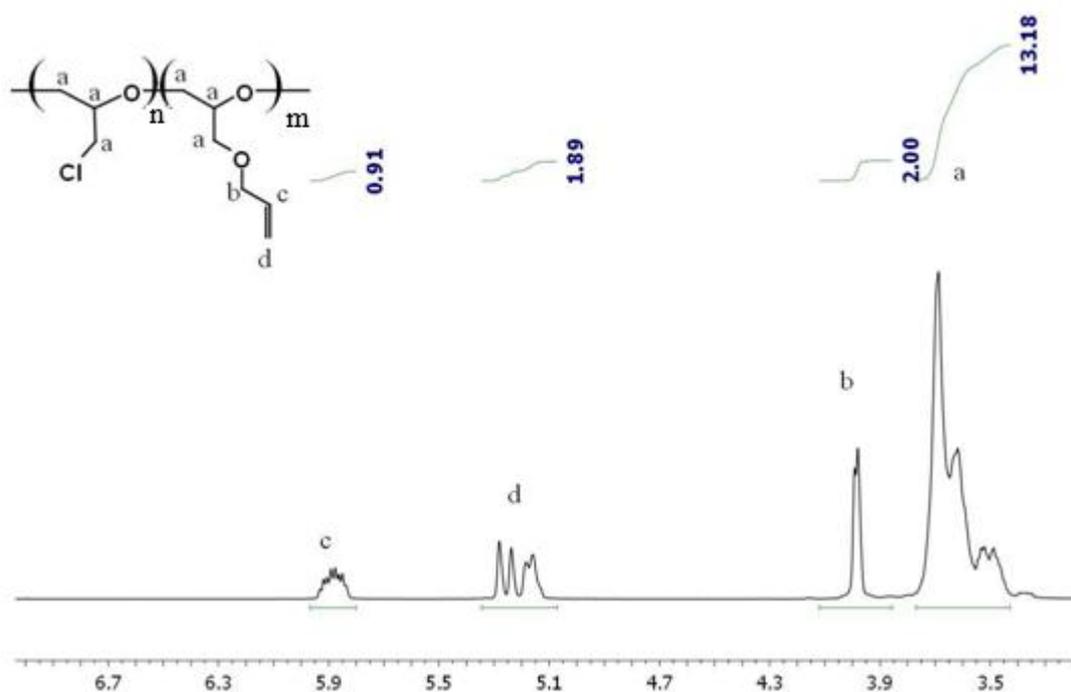


Figure 122 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un copolymère statistique PAGE-*s*-PECH de 20 000 g/mol.

Les pics *a*, situés entre 3,4 et 3,7 ppm, correspondent aux protons de la chaîne polymère. Le pic *b*, situé à 4 ppm, correspond aux deux protons de l'éther allyl. Le pic *c*, situé à 5,9 ppm, est associé au -CH de l'alcène de l'éther allyl. Le pic *d*, situé à 5,2 ppm, correspond aux  $\text{CH}_2$  de l'alcène de l'éther allyl.

Le rapport  $[\text{ECH}]/[\text{AGE}]_{\text{incorporé}}$  est calculé en se basant sur l'intégration des pics *b* et *a* de ces signaux RMN  $^1\text{H}$ .

$$\frac{[\text{ECH}]}{[\text{AGE}]}_{\text{incorporé}} = \frac{\text{Intégration pics } a}{5} - \frac{\text{Intégration pics } b}{2}$$

Par le calcul des pics d'intégrations nous aboutissons à un rapport de monomères incorporés  $[ECH]/[AGE]_{\text{incorporé}}$  de 62/42. Cela est en bon accord avec la proportion initiale de monomère  $[ECH]/[AGE]_{\text{initial}} = 60/40$ .

Les deux monomères sont donc incorporés de manière totale dans le copolymère.

#### IV.2.3 Calcul des rapports de réactivité

Afin d'avoir une idée de la manière dont sont incorporés les deux monomères lors de la copolymérisation et donc de pouvoir en déduire la structure du copolymère obtenu, nous avons déterminé les rapports de réactivité des monomères.

Comme précédemment nous avons utilisé la méthode de Kelen-Tüdös. Le tracé des paramètres obtenus est présenté sur la Figure 123.

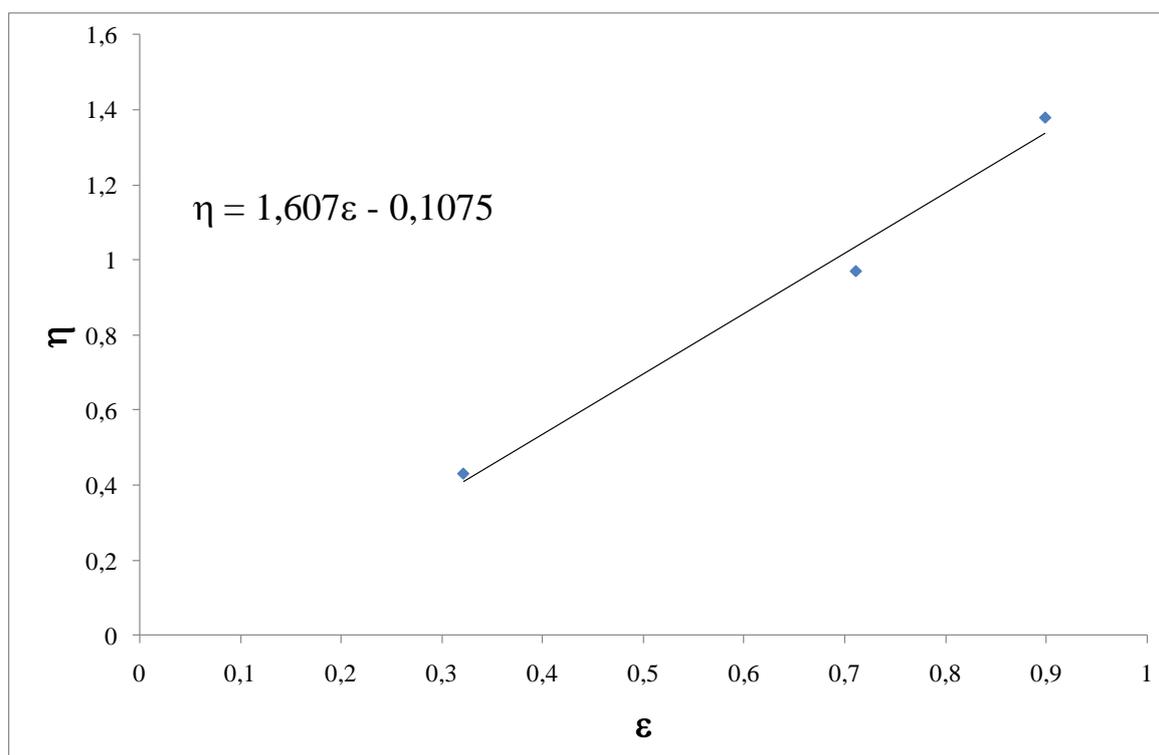


Figure 123 : Tracé de  $\eta=f(\varepsilon)$ , paramètre de la méthode Kelen-Tüdös pour la copolymérisation de l'épichlorhydrine et de l'éther allyl glycidique.

La méthode de Kelen-Tüdös donne :

$$r_{ECH} = \frac{k_{ECH-ECH}}{k_{ECH-AGE}} = 1,49$$
$$r_{AGE} = \frac{k_{AGE-AGE}}{k_{AGE-ECH}} = 0,025$$

Cela signifie que l'incorporation de motifs épichlorhydrine est favorisée au détriment de l'éther allyl glycidique quel que soit l'oxanion propageant.

La structure des copolymères entre l'éther allyl glycidique et l'épichlorhydrine est donc également du type gradient. En effet, les unités épichlorhydrine sont tout d'abord incorporées durant la copolymérisation, puis les motifs d'éther allyl glycidique sont à leur tour incorporés lorsque l'épichlorhydrine est déjà partiellement consommée.

Cela permet de proposer une structure de copolymère à gradient, représenté Figure 104.

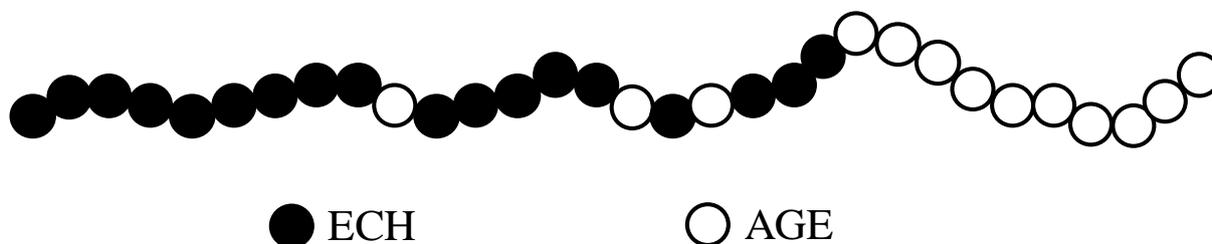


Figure 124 : Schéma d'un copolymère à gradient PECH-PAGE.

#### IV.2.4 Analyse thermique

Une analyse enthalpique différentielle d'un copolymère PECH-PAGE à gradient est présentée en Figure 125.

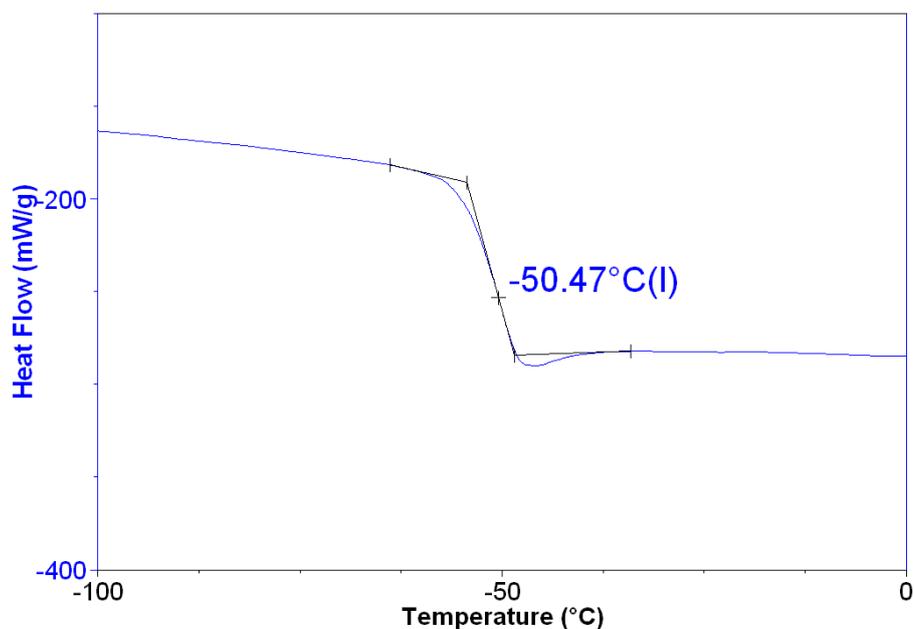


Figure 125 Analyse enthalpique différentielle d'un PECH-PAGE de 20 000 g/mol.

On observe qu'une seule température de transition vitreuse à  $-50,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , située entre les températures de transitions vitreuses des homopolymères ( $T_{g\text{PECH}}=-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{g\text{PAGE}}=-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Cela conduit encore à deux explications.

Soit le copolymère présente un caractère statistique encore marqué malgré les rapports de réactivité qui tendent à montrer une structure plus séquencée que les copolymères précédents.

Soit il existe une relativement bonne compatibilité entre les segments PECH et PAGE.

### IV.3 Copolymères à blocs

Nous nous sommes également intéressés à la synthèse de copolymères à blocs entre l'épichlorhydrine et l'éther allyl glycidique.

#### IV.3.1 Contrôle de la polymérisation

Les copolymérisations à blocs ont été réalisées par ajout séquentiel des monomères dans un milieu contenant un mélange de  $\text{NOct}_4\text{Br}/\text{TiBAI}$ .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 51.

*Tableau 51 : Copolymérisation séquentielle d'AGE et d'ECH par  $\text{NOct}_4\text{Br} / \text{TiBAI}$  (toluène, 1 h par monomère,  $T=-30\text{ }^\circ\text{C}$ , conversion = 100%)*

Ordre d'addition des monomères	[Al] / [NOct <sub>4</sub> Br]	M <sub>n</sub> <sup>th</sup> (g/mol)		M <sub>n</sub> <sup>exp</sup> <sup>a</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>a</sup>
		1 <sup>er</sup> bloc	2 <sup>ème</sup> bloc		
AGE/ECH	2,0	5 000	10 000	17 200	1,11
AGE/ECH	2,0	10 000	10 000	18 300	1,11

<sup>a</sup>: *Masses molaires et dispersité des masses molaires mesurées par SEC à partir d'un calibrage par des étalons PS.*

Les conditions expérimentales permettent de copolymériser de manière séquentielle, rapide et complète les deux monomères.

Les chromatogrammes d'exclusion stériques des copolymères à blocs (Figure 126) montrent tout de même l'existence d'une seconde population. Cela ne correspond pas à une chaîne non réamorcée car cette population présente une masse molaire plus importante. Cela peut être dû à une plus grande sensibilité du système aux impuretés, qui conduit à la formation de chaîne polymère de taille non contrôlée.

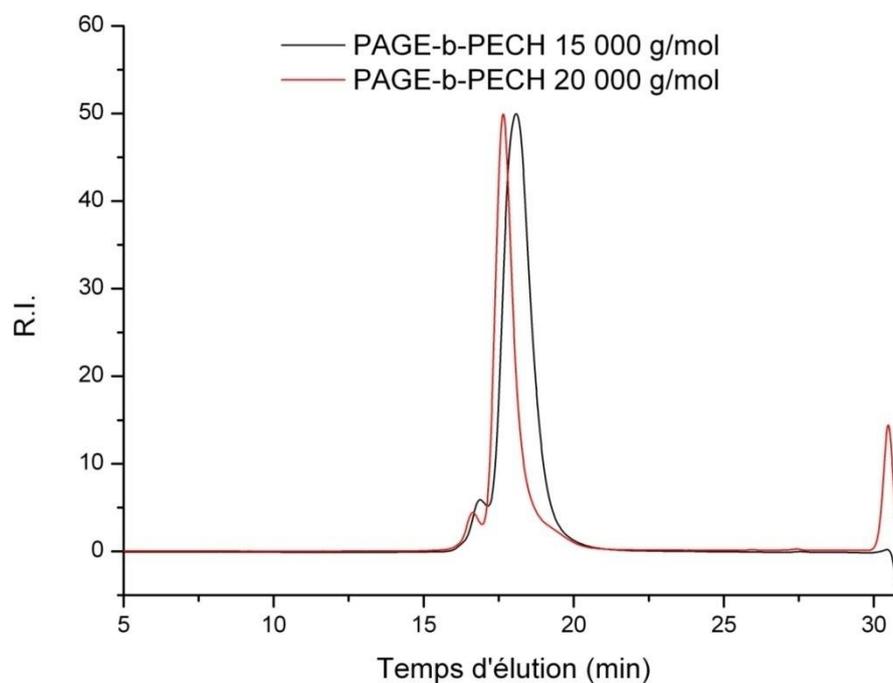
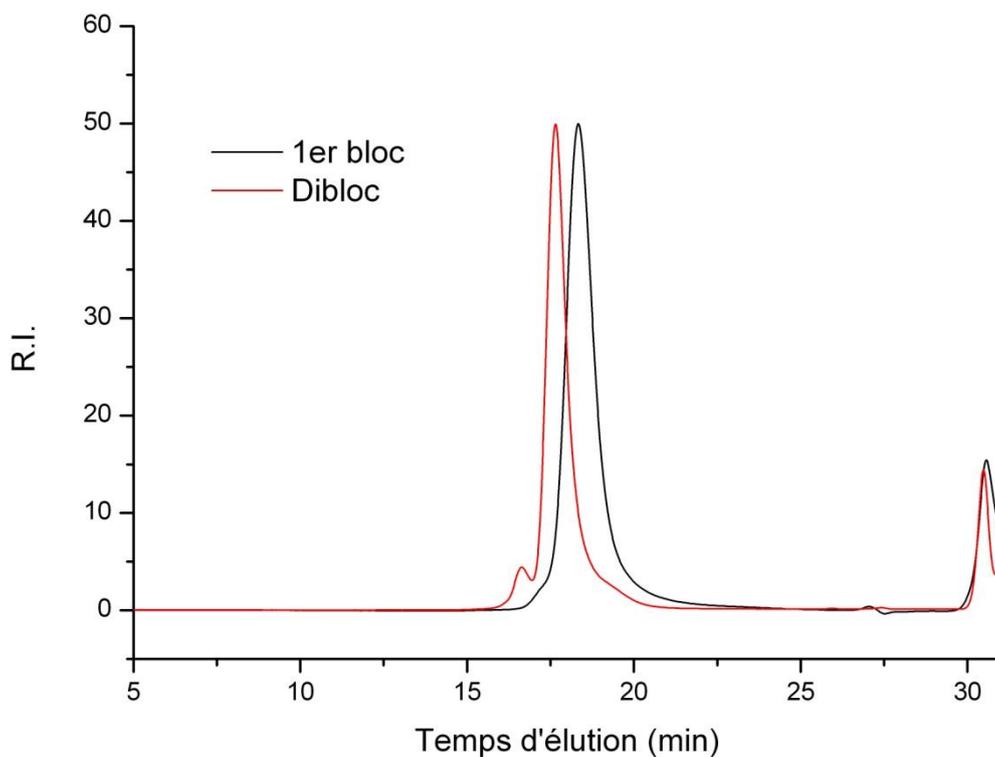


Figure 126: Chromatogrammes d'exclusion stérique des PAGE-b-PECH obtenus par le système  $\text{NOct}_4\text{Br/TiBAI}$  (solvant THF, 1 mL/min, 40 °C, détecteur R.I.)

La copolymérisation à bloc est donc contrôlée au moins jusqu'à des masses molaires de 20 000 g/mol malgré l'apparition d'une seconde population.

### IV.3.2 Etude du réamorçage

Pour vérifier le caractère vivant du système, nous avons superposé les chromatogrammes d'exclusion stérique des deux étapes de la polymérisation d'un PAGE(10K)-*b*-PECH(10K) (Figure 127).



*Figure 127 : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des deux étapes de polymérisation du PAGE(10K)-*b*-PECH(10K).*

Là encore, le réamorçage est bien quantitatif. Le système présente un caractère vivant et on ne détecte pas de réactions secondaires.

IV.3.3 Analyse par RMN du proton

Une analyse par RMN  $^1\text{H}$  d'un copolymère PAGE(10K)-*b*-PECH(10K) est présentée Figure 128.

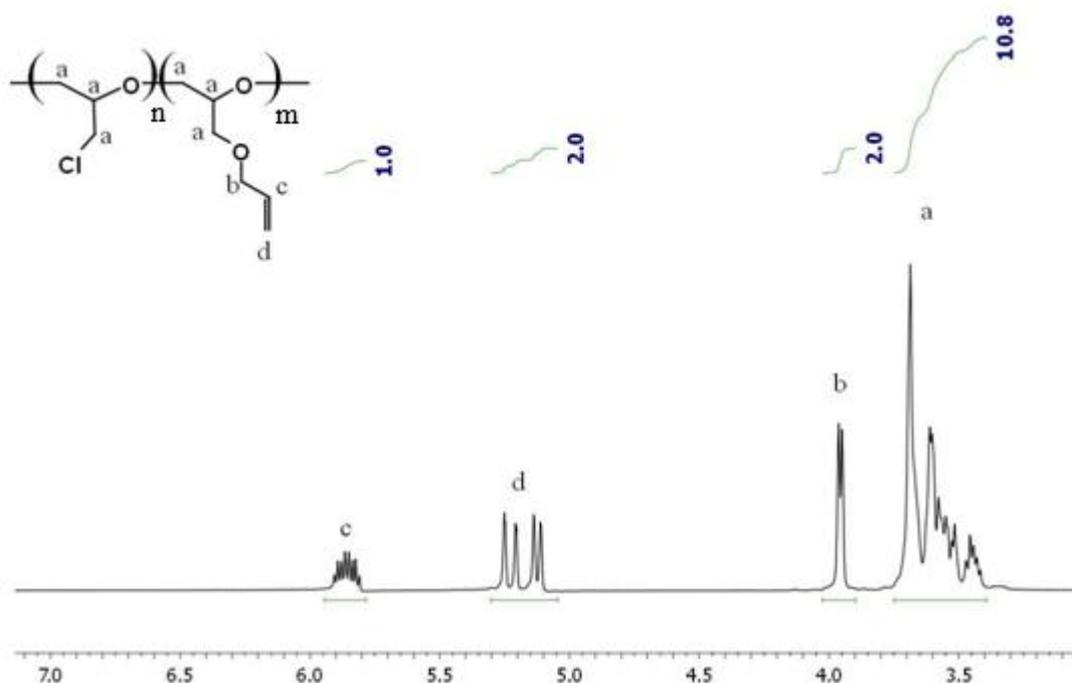


Figure 128 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un copolymère à blocs PAGE(10K)-*b*-PECH(10K).

Nous avons procédé de la même manière que pour les copolymères statistiques entre l'épichlorhydrine et l'éther allyl glycidique

$$\frac{[\text{ECH}]}{[\text{AGE}]}_{\text{incorporé}} = \frac{\text{Intégration pics a}}{5} - \frac{\text{Intégration pics b}}{2}$$

Le rapport de monomères incorporés  $[\text{ECH}]/[\text{AGE}]_{\text{incorporé}}$  est de 54/46 par le calcul de l'intégration des signaux obtenus par RMN  $^1\text{H}$  du copolymère.

Cela correspond à la quantité de monomères introduits car  $[\text{ECH}]/[\text{AGE}]_{\text{initial}} = 55/45$ .

#### IV.3.4 Analyse thermique

L'analyse enthalpique différentielle d'un copolymère à blocs PAGE(10K)-*b*-PECH(10K) est présentée Figure 129 :

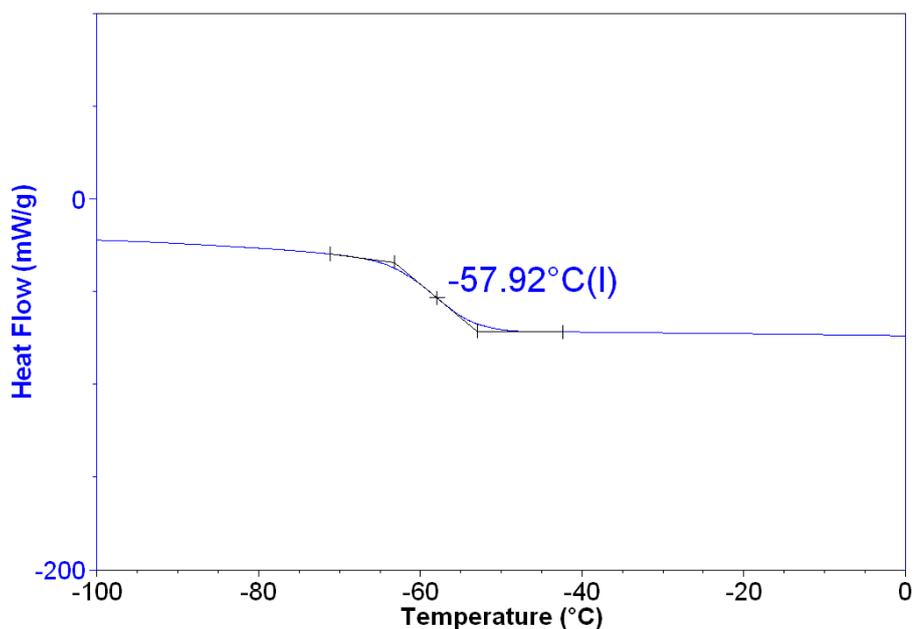


Figure 129 Analyse enthalpique différentielle d'un copolymère à blocs PAGE(10K)-*b*-PECH(10K).

Le copolymère analysé ne présente qu'une seule Tg de -57,9 °C, comprise entre les Tg des homopolymères. Cela peut s'expliquer par la miscibilité entre les deux blocs du copolymère synthétisé.

## V. Conclusion

Le système catalytique basé sur l'association d'halogénure de tétraoctylammonium et de triisobutylaluminium permet de réaliser l'homopolymérisation de l'épichlorhydrine, de l'oxyde de propylène, de l'éther *tert*-butyl glycidique et de l'éther allyl glycidique. Quel que soit le groupement substituant de l'oxirane, la polymérisation présente un caractère vivant et contrôlé, sans réaction secondaire.

L'utilisation de ce système catalytique a été étendue pour la copolymérisation simultanée entre l'épichlorhydrine et d'autres oxiranes substitués. Le calcul des rapports de réactivité, par la méthode de Kelen-Tüdös, montre que cette synthèse aboutit à la formation de copolymères à gradient. Ainsi, des copolymères à gradient PPO<sub>x</sub>-PECH, PECH-*Pt*BuGE et PECH-PAGE ont été réalisés de manière contrôlée.

Le caractère vivant de ces polymérisations a été exploité pour la synthèse de copolymères à blocs. En effet, la polymérisation contrôlée de PECH-*b*-PPO<sub>x</sub>, PECH-*b*-*Pt*BuGE et PECH-*b*-PAGE a été finalisée. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que les analyses thermiques effectuées sur ces copolymères à blocs ont toujours montré la présence d'une seule température de transition vitreuse. Ceci tend à montrer que la présence d'une chaîne principale polyéther joue un rôle prépondérant dans la miscibilité des deux blocs.

Il sera intéressant, dans des travaux futurs, d'élargir encore la gamme de copolymères basés sur la polymérisation d'autres oxiranes substitués.



## Conclusion générale

L'analyse de la littérature a permis de mettre en avant les limites des systèmes de polymérisation conventionnels utilisés en synthèse des polyéthers et plus particulièrement de la polyépichlorhydrine. Pour rappel, la polymérisation cationique ne permet d'obtenir que des oligomères, et la polymérisation par coordination aboutit à la formation de polyéthers constitués de différentes familles de structures et de masse molaire différente. Enfin, la polymérisation anionique conventionnelle n'est pas applicable en raison du groupement chlorométhyle porté par le monomère.

Le premier objectif de nos travaux de recherche a consisté à mettre au point une méthode de polymérisation de l'épichlorhydrine permettant la synthèse de polymères couvrant une vaste gamme de masses molaires.

Ces travaux ont montré, dans un premier temps, que l'association d'un halogénure de tétraoctylammonium et de triisobutylaluminium (TiBAI) permet, par un mécanisme anionique par activation du monomère, d'obtenir de façon contrôlée des polyépichlorhydrines et des poly(éther allyl glycidique)s au moins jusqu'à des masses molaires de 100 000 g/mol. Ce système de polymérisation ne présente pas les réactions secondaires généralement observées en polymérisation anionique conventionnelle.

Cette approche permettant l'homopolymérisation de l'oxyde de propylène, de l'éther *tert*-butyl glycidique et de l'éther allyl glycidique, et peut être considéré comme présentant un caractère vivant, a ensuite été étendue à la synthèse de copolymères, statistiques et à blocs, à base d'épichlorhydrine et de ces divers monomères fonctionnels. L'introduction de tels groupements pendants permet de moduler les propriétés des matériaux obtenus. De plus, ces fonctions pendantes permettent d'envisager diverses possibilités de post-réaction, telles la vulcanisation (allyl éther) ou encore l'introduction de fonctions alcool par déprotection (*tert*-butyl éther et allyl éther).

Le second objectif de notre travail consistait à synthétiser des polyépichlorhydrines téléchéliques, notamment pour l'utilisation en tant que précurseurs de réseaux polymère

énergétiques (réseau polyuréthane à base de poly(azoture de glycidyle)) pour des applications propergols. Pour cela, nous avons mis au point deux approches.

La première voie étudiée consiste à substituer le triisobutylaluminium. En effet, l'association d'halogénure de tétraoctylammonium et de triisobutylaluminium permet de contrôler la polymérisation de ces oxiranes, mais une réaction secondaire d'abstraction de l'hydrogène sur le carbone en  $\beta$  du dérivé aluminique subsiste durant l'amorçage. L'utilisation du trinéopentylaluminium a permis de supprimer l'occurrence de cette réaction secondaire tout en conservant le contrôle de la polymérisation. Il est possible d'obtenir des polyéthers exclusivement amorcés par un halogénure.

La seconde voie explorée consiste à l'utilisation de différents amorceurs fonctionnels. L'utilisation d'alcoolate ou de triméthylsilanolate de métaux alcalins permet de contrôler la polymérisation, mais ne permet pas une fonctionnalisation en  $\alpha$  quantitative. Il a tout de même été réalisé des polyéthers présentant une fonctionnalité de 1,6 en alcool. Afin de réduire l'occurrence des réactions de transfert, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'alcoolate ou de triméthylsilanolate de sel d'ammonium, dans un milieu aprotique afin de ne pas désactiver l'acide de Lewis nécessaire à la polymérisation. Cette approche permet d'introduire en tête de chaînes diverses fonctions (Cl, Br, alcyne,  $N_3$ ), mais est limitée par la synthèse du sel d'ammonium correspondant et n'a pas permis d'améliorer de façon significative la fonctionnalité en hydroxyle.

En conclusion, ces systèmes catalytiques utilisés sont capables de polymériser une grande diversité d'oxiranes sans intervention des réactions secondaires généralement observées en polymérisation anionique ou cationique. Cela permet d'obtenir un contrôle des masses molaires dans un large domaine. La principale limitation concerne le contrôle de l'amorçage, en vue de l'introduction d'un groupe hydroxyle, c'est pourquoi il serait intéressant de poursuivre la recherche d'un activateur moins sensible. L'optimisation de la synthèse de sels d'ammonium dans un solvant aprotique peut également être envisagée pour atteindre cet objectif.

## Références

1. Worsfold, D. J.; Eastham, A. M., Cationic Polymerization of Ethylene Oxide. I. Stannic Chloride. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79 (4), 897-899.
2. Worsfold, D. J.; Eastham, A. M., Cationic Polymerization of Ethylene Oxide. II. Boron Trifluoride. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79 (4), 900-902.
3. Kuran, W., Poly(propylene oxide). In *Polymeric materials encyclopedia*, Salomone, J. C., Ed. New-York, 1996; Vol. 9, pp 6656-6662.
4. Price, C. C.; Spector, R., Preparation and Polymerization of cis-and trans-Dideuterioethylene Oxides. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, 88 (18), 4171-4173.
5. Vandenberg, E. J., Crystalline polymers of the 2,3-epoxybutanes - Structure and mechanism aspects. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83 (16), 3538-3539.
6. Inoue, S.; Aida, T., Aliphatic polyethers. In *Handbook of polymer Synthesis (part A)*, Kricheldorf, H. R., Ed. Marcel Dekker: New York, 1992; Vol. 78, pp 481-543.
7. Kobayashi, S.; Morikawa, K.; Saegusa, T., Superacids and Their Derivatives. IX. Selective Cyclodimerization of Etylene Oxide to 1,4-Dioxane Catalyzed by Superacids and Their Derivatives. *Macromolecules* **1975**, 8 (6), 952-954.
8. Koinuma, H.; Inoue, S.; Tsuruta, T., Polymerization of epoxyorganosilanes. III. Copolymerization with glycidyl ether. *Die Makromolekulare Chemie* **1970**, 136 (1), 65-71.
9. Kubisa, P., Hyperbranched polyethers by ring-opening polymerization: Contribution of activated monomer mechanism. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41 (4), 457-468.
10. Penczek, S., Cationic ring-opening polymerization (CROP) major mechanistic phenomena. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38 (11), 1919-1933.
11. Bednarek, M.; Kubisa, P.; Penczek, S., polymerization of propylene oxide by activated monomer mechanism - kinetics. *Die Makromolekulare Chemie, Supplement* **1989**, 15, 49-60.
12. Kubisa, P.; Penczek, S., Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science* **1999**, 24 (10), 1409-1437.
13. Oguni, N.; Lee, K.; Tani, H., Microstructure Analysis of Poly(propylene oxide) by <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Macromolecules* **1972**, 5 (6), 819-820.
14. Price, C. C.; Carmelite, D. D., Reactions of Epoxides in Dimethyl Sulfoxide Catalyzed by Potassium t-Butoxide. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, 88 (17), 4039-4044.
15. Pierre, L. E. S.; Price, C. C., The Room Temperature Polymerization of Propylene Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78 (14), 3432-3436.
16. Stolarzewicz, A., A new chain transfer reaction in the anionic polymerization of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and other oxiranes. *Die Makromolekulare Chemie* **1986**, 187 (4), 745-752.
17. Banks, P.; Peters, R. H., *Journal of Polymer Science Part A.1: Polymer Chemistry* **1970**, 8, 2595.
18. Gagnon, S. D., Propylene oxide and higher 1,2-epoxide polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2d ed.; Kruschwitz, J. I., Ed. Wiley-Interscience: New-York, 1985; Vol. 6, pp 273-307.
19. Orvik, J. A., Effect of crown ethers on rates and product distributions in the oligomerization of ethylene oxide in butanol. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98 (11), 3322-3325.
20. Koinuma, H.; Naito, K.; Hirai, H., Anionic polymerization of oxiranes and cyclic siloxanes initiated with potassium salt-crown ether systems. *Die Makromolekulare Chemie* **1982**, 183 (6), 1383-1392.

21. Stolarzewicz, A.; Grobleny, Z.; Arkhipovich, G. N.; Kazanskii, K. S., Polymerization of ethylene oxide initiated by potassium solutions in tetrahydrofuran containing 18-crown-6. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1989**, *10* (3), 131-136.
22. Boileau, S., In *comprehensive polymer science, chain polymerization*, 1989; Vol. 3(I), p 467.
23. Deffieux, A.; Boileau, S., Anionic polymerization of ethylene oxide with cryptates as counterions: 1. *Polymer* **1977**, *18* (10), 1047-1050.
24. Ding, J.; Price, C.; Booth, C., Use of crown ether in the anionic polymerization of propylene oxide--1. Rate of polymerization. *European Polymer Journal* **1991**, *27* (9), 891-894.
25. Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D.; Grobelny, Z., Influence of the crown ether concentration and the addition of tert-butyl alcohol on anionic polymerization of (butoxymethyl)oxirane initiated by potassium tert-butoxide. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196* (4), 1295-1300.
26. Buika, G.; Gražulevičius, J. V.; Stolarzewicz, A.; Grobelny, Z., Anionic polymerization of carbazolyl-substituted oxiranes initiated by potassium alkali, potassium tert-butoxide and potassium hydride. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196* (4), 1287-1293.
27. Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielsen, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Sen, D., Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction. *Chemical Reviews* **1985**, *85* (4), 271-339.
28. Boileau, S.; Deffieux, A.; Lassalle, D.; Menezes, F.; Vidal, B., Reactivities of anionic species for the ring opening of ethylene oxide. *Tetrahedron Letters* **1978**, *20*, 1767-1770.
29. Schmalz, H.; Lanzendörfer, M. G.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., Anionic Polymerization of Ethylene Oxide in the Presence of the Phosphazene Base Bu<sup>t</sup>P<sub>4</sub> - Kinetic Investigations Using In-Situ FT-NIR Spectroscopy and MALDI-ToF MS. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204* (8), 1056-1071.
30. Rexin, O.; Mülhaupt, R., Anionic ring-opening polymerization of propylene oxide in the presence of phosphonium catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40* (7), 864-873.
31. Rexin, O.; Mülhaupt, R., Anionic Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide in the Presence of Phosphonium Catalysts at Various Temperatures. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204* (8), 1102-1109.
32. Eßwein, B.; Steidl, N. M.; Möller, M., Anionic polymerization of oxirane in the presence of the polyiminophosphazene base t-Bu-P<sub>4</sub>. *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, *17* (2), 143-148.
33. Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D., Influence of the kind of crown ether on the heterogeneous polymerization of propylene oxide in the presence of potassium hydride. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199* (2), 175-177.
34. Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D., Influence of substituent on the polymerization of oxiranes by potassium hydride. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200* (11), 2467-2470.
35. Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D.; Grobelny, J., Potassium hydride - the new initiator for anionic polymerization of oxiranes. *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, *17* (11), 787-793.
36. Berger, J.; Lohse, F., Polymerization of p-cresyl glycidyl ether induced by benzyldimethylamine. *European Polymer Journal* **1985**, *21* (5), 435-444
37. Tanaka, Y.; Tomio, M.; Kakiuchi, H., Oligomerization of Substituted Phenyl Glycidyl Ethers with Tertiary Amine. **1967**, *1* (3), 471 - 491.

38. Han, J. L.; Hsieh, K. H.; Chiu, W. Y., Kinetics of curing reaction of epoxide catalyzed by tertiary amine. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, *50* (6), 1099-1106.
39. Dell'Erba, I. E.; Williams, R. J. J., Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine. *Polymer Engineering & Science* **2006**, *46* (3), 351-359.
40. Pruitt, M. E.; Jackson, L.; Baggett, J. M. US Patent 2706181. 1955.
41. Colclough, R. O.; Gee, G.; Higginson, W. C. E.; Jackson, J. B.; Litt, M., The polymerization of epoxides by metal halide catalyst. *Journal of Polymer Science* **1959**, *34*, 171-179.
42. Furukawa, J.; Tsuruta, T.; Sakata, R.; Saegusa, T.; Kawasaki, A., Polymerization of propylene oxide by diethylzinc in the presence of cocatalysts. *Die Makromolekulare Chemie* **1959**, *32* (1), 90-94.
43. Imai, H.; Saegusa, T.; Furukawa, J., Polymerization of alkylene oxide by triethylaluminum (water) amine systems. *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, *82* (1), 25-31.
44. Kern, R. J., The polymerization of styrene oxide. *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, *81* (1), 261-263.
45. Kasperczyk, J.; Jedliński, Z. J., <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR study of polymers obtained by polymerization of styrene oxide using diethylzinc/water system as initiator. *Die Makromolekulare Chemie* **1986**, *187* (9), 2215-2221.
46. Saegusa, T.; Ueshima, T.; Tomita, S., Catalyst behavior of aluminum alkyl systems in the polymerization of cyclic ethers. *Die Makromolekulare Chemie* **1967**, *107* (1), 131-141.
47. Hu, L.; Vogl, O., Coordination polymerization of w-alkenoates and w-epoxyalkanoates. *Die makromolekulare Chemie, Macromolecular symposia* **1986**, *3*, 193-202.
48. Tsuruta, T.; Inoue, S.; Koenuma, H., Polymerization of epoxyorganosilanes. *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, *112* (1), 58-65.
49. Cantor, S. E.; Brindell, G. D.; Brett, T. J., Synthesis and Polymerization Studies of Cyano Epoxides. *Journal of Macromolecular Science* **1973**, *A7* (7), 1483-1508.
50. Vandenberg, E. J., A new class of polyethers - poly(1,4-dichloro-2,3-epoxybutane)s - Synthesis, Mechanism and Property aspect. *Pure & Applied Chemistry* **1976**, *48*, 295-306.
51. Hasebe, Y.; Tsuruta, T., Structural studies of poly(1,2-cyclohexene oxide) prepared with well-defined organozinc compounds. *Die Makromolekulare Chemie* **1987**, *188* (6), 1403-1414.
52. Contreras, J. M.; Moreno, P.; Calcagno, M. P.; López, F.; Rabagliati, F. M., Epichlorohydrin polymerization using diphenylzinc-cocatalyst systems in benzene solution. *Polymer Bulletin* **1990**, *23* (5), 483-489.
53. Hagiwara, T.; Ishimori, M.; Tsuruta, T., <sup>13</sup>C NMR study on the mechanism of stereoselective polymerization of methyloxirane catalyzed by a model compound for enantiomeric catalysts. *Die Makromolekulare Chemie* **1981**, *182* (2), 501-511.
54. Tsuruta, T., Mechanism of stereoselective polymerization of oxirane. *Journal of polymer science: polymer Symposium* **1980**, *67*, 73-82.
55. Tsuruta, T., Stereoselective and asymmetric-selective (or stereoelective) polymerizations. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* **1972**, *6* (1), 179-250.
56. Kuran, W.; Listoś, T., Polymerization of 1,2-epoxypropane and 1,2-epoxycyclohexane by diethylzinc-polyhydric phenol and/or phenol or 1-phenoxy-2-propanol as catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, *195* (2), 401-411.
57. Garty, K. T.; Gibb, T. B.; Cendinning, R. A., Cocatalyst for the linear polymerization of epoxides by dibutylzinc. *Journal of polymer Science : Part A*. **1963**, *1*, 85-102.
58. Booth, C.; Higginson, W. C. E.; Powell, E., The polymerization of propylene oxide catalysed by zinc diethyl and water. *Polymer* **1964**, *5*, 479-497.

59. Rabagliati, F. M.; Lopez, F., Epoxide polymerization, 6 : structure of poly(propylene oxide) prepared with diphenylzinc/water as initiating system. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communication* **1985**, *6*, 141-144.
60. Vandenberg, E. J., Organometallic catalysts for polymerizing monosubstituted epoxides. *Journal of Polymer Science* **1960**, *47* (149), 486-489.
61. Vandenberg, E. J., Epoxide polymers: Synthesis, stereochemistry, structure, and mechanism. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1969**, *7* (2), 525-567.
62. Ebert, P. E.; Price, C. C., Polyethers. VI. Aluminum Alkyls as Catalysts for Polymerization of Propylene Oxide. *Journal of Polymer Science* **1959**, *34*, 157-160.
63. Lundeen, A. J.; Oehlschlager, A. C., The reaction of triethylaluminum with epoxides *Journal of organometallic chemistry* **1970**, *25* (2), 337-344.
64. Schneider, C.; Brauner, J., Lewis Base-Catalyzed Addition of Trialkylaluminum Compounds to Epoxides. *European Journal of Organic Chemistry* **2001**, *2001* (23), 4445-4450.
65. Tani, H.; Araki, T.; Oguni, N.; Ueyama, N., Crystalline Catalysts Containing Al-O-Al or Zn-N-Zn Groups for Stereospecific Polymerization of Propylene Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (1), 173-174.
66. Ueyama, N.; Araki, T.; Tani, H., Behavior of the R<sub>2</sub>AlOAlR<sub>2</sub> Catalyst in the Polymerization of Propylene Oxide. *Macromolecules* **1974**, *7* (2), 153-160.
67. Osgan, M.; Price, C. C., Polyethers. V. New catalysts for the preparation of isotactic polypropylene oxide. *Journal of Polymer Science* **1959**, *34* (127), 153-156.
68. Miller, R. A.; Price, C. C., Polyethers. VII. Aluminum catalysts for polymerization of ethylene oxide. *Journal of Polymer Science* **1959**, *34* (127), 161-163.
69. Jedlinski, Z.; Dworak, A.; Bero, M., Ring opening in the polymerization of propylene oxide by the initiator systems aluminium isopropoxide or aluminium isopropoxide/zinc chloride (1:1) and the microstructure of the resulting polymers. *Die Makromolekulare Chemie* **1979**, *180* (4), 949-952.
70. Haubenstock, H.; Panchalingam, V.; Odian, G., Stereoelective polymerization of propylene oxide with a chiral aluminium alkoxide initiator. *Die Makromolekulare Chemie* **1987**, *188* (12), 2789-2799.
71. Noshay, A.; Price, C. C., Polyethers. VIII. Isotactic polymerization of phenyl glycidyl ether. *Journal of Polymer Science* **1959**, *34* (127), 165-170.
72. Osgan, M.; Teyssie, P., Bimetallic  $\mu$ -oxoalkoxides as catalysts for the insertion polymerization of epoxides. *Polymer letters* **1967**, *5*, 789-792.
73. Osgan, M.; Pasero, J. J.; Teyssie, P., An alternative preparation of bimetallic  $\mu$ -oxo-alkoxides III. Catalysts for the polymerization of epoxides. *Polymer letters* **1970**, *88*, 319-321.
74. Kohler, N.; Osgan, M.; Teyssié, P., Bimetallic  $\mu$ -oxo-alkoxides as polymerization catalysts. II. Nature of active sites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1968**, *6* (8), 559-564.
75. Teyssié, P.; Bioul, J. P.; Condé, P.; Druet, J.; Heuschen, J.; Ouhadi, T.; Warin, R., Metal-alkoholate initiators : source of answers and questions in ring-opening polymerization of heterocyclic monomers. *Polymer preprint* **1984**, 218-219.
76. Taquet, A.; Jérôme, R.; Teyssié, P.; Masy, J. P.; Goethals, E., A possible route to the controlled synthesis of polymethyloxirane oligomers using bimetallic  $\mu$ -oxoalkoxides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, *33* (7), 1169-1176.
77. Herold, R. J. US Patent. US5158922, 1966.
78. Kim, I.; Ahn, J.-T.; Ha, C. S.; Yang, C. S.; Park, I., Polymerization of propylene oxide by using double metal cyanide catalysts and the application to polyurethane elastomer. *Polymer* **2003**, *44* (11), 3417-3428.

79. Wu, L.-C.; Yu, A.-F.; Zhang, M.; Liu, B.-H.; Chen, L.-B., DMC catalyzed epoxide polymerization: Induction period, kinetics, and mechanism. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92* (2), 1302-1309.
80. Kim, I.; Byun, S. H.; Ha, C.-S., Ring-opening polymerizations of propylene oxide by double metal cyanide catalysts prepared with  $ZnX_2$  (X = F, Cl, Br, or I). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (19), 4393-4404.
81. Kim, I.; Anas, K.; Lee, S.; Ha, C.-S.; Park, D.-W., Tuning of the activity and induction period of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using ionic liquids. *Catalysis Today* **2008**, *131* (1-4), 541-547.
82. Hinney, H. R.; Wardius, D. S. US Patent. US5158922, 1992.
83. Harper, S. D.; Harris, S. H. EP Patent. 1988.
84. Van der Hulst, H.; Pogany, G. A.; Kuyper, J. US Patent. US4477589, 1984.
85. Yasuda, T.; Aida, T.; Inoue, S., Synthesis of polyester-polyether block copolymer with controlled chain length from  $\beta$ -lactone and epoxide by aluminum porphyrin catalyst. *Macromolecules* **1984**, *17* (11), 2217-2222.
86. Endo, M.; Aida, T.; Inoue, S., Immortal polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by aluminum porphyrin in the presence of alcohol. *Macromolecules* **1987**, *20* (12), 2982-2988.
87. Kuroki, M.; Aida, T.; Inoue, S., Novel photoinduced carbon-carbon bond formation via metal-alkyl and -enolate porphyrins-visible light-mediated polymerization of alkyl methacrylate catalyzed by aluminum porphyrin. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109* (15), 4737-4738.
88. Aida, T.; Mizuta, R.; Yoshida, Y.; Inoue, S., Polymerization of epoxides catalysed by metalloporphyrin. *Die Makromolekulare Chemie* **1981**, *182* (4), 1073-1079.
89. Aida, T.; Inoue, S., Living polymerization of epoxide catalyzed by the porphyrin- $Et_2AlCl$  system. Structure of the living end. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1166-1169.
90. Aida, T.; Wada, K.; Inoue, S., Copolymerization of epoxides by aluminum porphyrin - reactivity of (porphyrinato)aluminum alkoxide as growing species. *Macromolecules* **1987**, *20* (2), 237-241.
91. Sugimoto, H.; Aida, T.; Inoue, S., Ring-opening polymerizations of lactone and epoxide initiated with aluminum complexes of substituted tetraphenylporphyrins. Molecular design of highly active initiators. *Macromolecules* **1990**, *23* (11), 2869-2875.
92. Watanabe, Y.; Yasuda, T.; Aida, T.; Inoue, S., Stereochemistry of ring-opening reactions of epoxide with aluminum and zinc porphyrins. Relation to the mechanism of ring-opening polymerization. *Macromolecules* **1992**, *25* (5), 1396-1400.
93. Aida, T.; Inoue, S., Metalloporphyrins as Initiators for Living and Immortal Polymerizations. *Account of Chemical Research* **1996**, *29* (1), 39-48.
94. Aida, T.; Maekawa, Y.; Asano, S.; Inoue, S., Immortal polymerization: polymerization of epoxide and  $\beta$ -lactone with aluminum porphyrin in the presence of protic compound. *Macromolecules* **1988**, *21* (5), 1195-1202.
95. Asano, S.; Aida, T.; Inoue, S., "Immortal" polymerization. polymerization of epoxide catalysed by an Aluminum Porphyrin-Alcohol System. *Journal of chemical society, chemical communications* **1985**, (17), 1148-1149.
96. Sugimoto, H.; Inoue, S., Polymerization by Metalloporphyrin and Related Complexes. In *Polymer Synthesis/Polymer-Polymer Complexation*, Inoue, S.; Jacob, S.; Jiang, M.; Kennedy, J.; Li, M.; Sugimoto, H.; Xiang, M.; Zhou, H., Eds. Springer Berlin / Heidelberg: 1999; Vol. 146, pp 39-119.
97. Sugimoto, H.; Kawamura, C.; Kuroki, M.; Aida, T.; Inoue, S., Lewis Acid-Assisted Anionic Ring-Opening Polymerization of Epoxide by the Aluminum Complexes of

- Porphyrin, Phthalocyanine, Tetraazaannulene, and Schiff Base as Initiators. *Macromolecules* **1994**, 27 (8), 2013-2018.
98. Sugimoto, H.; Kuroki, M.; Watanabe, T.; Kawamura, C.; Aida, T.; Inoue, S., High-speed living anionic polymerization of methacrylic esters with aluminum porphyrin initiators. Organoaluminum compounds as Lewis acid accelerators. *Macromolecules* **1993**, 26 (13), 3403-3410.
99. Akatsuka, M.; Aida, T.; Inoue, S., High-Speed "Immortal" Polymerization of Epoxides Initiated with Aluminum Porphyrin. Acceleration of Propagation and Chain-Transfer Reactions by a Lewis Acid. *Macromolecules* **1994**, 27 (10), 2820-2825.
100. Inoue, S., Immortal polymerization: the outset, development and application. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 2861-2871.
101. Braune, W.; Okuda, J., An Efficient Method for Controlled Propylene Oxide Polymerization: The Significance of Bimetallic Activation in Aluminum Lewis Acids. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42 (1), 64-68.
102. Billouard, C.; Carlotti, S.; Desbois, P.; Deffieux, A., "Controlled" High-Speed Anionic Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Alkali Metal Alkoxide/Trialkylaluminum Systems. *Macromolecules* **2004**, 37 (11), 4038-4043.
103. Carlotti, S.; Billouard, C.; Gautriaud, E.; Desbois, P.; Deffieux, A., Activation Mechanisms of Trialkylaluminum in Alkali Metal Alkoxides or Tetraalkylammonium Salts / Propylene Oxide Controlled Anionic Polymerization. *Macromolecular Symposia* **2005**, 226 (1), 61-68.
104. Bijsterbosch, J. W.; Das, A.; Kerkhof, F. P. J. M., Clean technology in the production of epichlorohydrin. *Journal of Cleaner Production* **1994**, 2 (3-4), 181-184.
105. Bozell, J. J.; Petersen, G. R., Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited. *Green Chemistry* **2010**, 12 (4), 539-554.
106. Tesser, R.; Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Di Nuzzi, G.; Fiandra, V., Kinetics of Glycerol Chlorination with Hydrochloric Acid: A New Route to  $\alpha,\gamma$ -Dichlorohydrin. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, 46 (20), 6456-6465.
107. Ito, K.; Usami, N.; Yamashita, Y., Cationic Oligomerization of Epichlorohydrin. *Polymer Journal* **1979**, 11 (2), 171.
108. Johannessen, B. Hydroxyl-terminated polyepichlorohydrin polymers. 1989.
109. Biedron, T.; Kubisa, P.; Penczek, S., Polyepichlorohydrin diols free of cyclics. Synthesis and characterization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1991**, 29 (5), 619-628.
110. Francis, A. U.; Venkatachalam, S.; Kanakavel, M.; Ravindran, P. V.; Ninan, K. N., Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators. *European Polymer Journal* **2003**, 39 (4), 831-841.
111. Bednarek, M.; Biedron, T.; Kubisa, P.; Penczek, S., Activated monomer polymerization of oxiranes. microstructure of polymers vs. kinetics and thermodynamics of propagation. *Die makromolekulare Chemie, Macromolecular symposia* **1991**, 42/43, 475-487.
112. Kim, C. S.; Fish, R.; Curb, P.; Youn, C.; Kho, L. *Synthesis of Primary-Alcohol-Terminated Polyepichlorohydrin with Molecular Weight of 4000 to 12000*; AD-A207 624; CALIFORNIA STATE UNIV SACRAMENTO DEPT OF CHEMISTRY: 1989.
113. Vandenberg, E. J., Discovery and Development of Epichlorohydrin Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **1982**, 14 (4), 243-256.
114. Kuntz, I.; Kroll, W. R., Polymerization of epoxides with dialkylaluminum acetylacetonate catalyst systems. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1970**, 8 (7), 1601-1621.

115. Kuntz, I.; Cozewith, C.; Oakley, H. T.; Via, G.; White, H. T.; Wilchinsky, Z. W., Epoxide Copolymerization with the Dialkylaluminum Acetylacetonate-Dialkylzinc-Water Catalyst System. *Macromolecules* **1971**, *4* (1), 4-10.
116. Hsieh, H. L., Polymerization of alkylene oxides with trialkylaluminum, metal acetylacetonates, and water. *Journal of Applied Polymer Science* **1971**, *15* (10), 2425-2438.
117. Wu, J.; Shen, Z., Rare earth coordination catalysts for the polymerization of alkylene oxides I. Polymerization of epichlorohydrin. *Polymer Journal* **1990**, *22* (4), 326-330.
118. Martinon, P. *Caractéristiques des élastomères*; 1994.
119. Wolfenson, A. E.; Torresi, R. M.; Bonagamba, T. J.; De Paoli, M. A.; Panepucci, H., NMR and Conductivity Studies of Ethylene Oxide-Epichloridrine Copolymer Doped with LiClO<sub>4</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (18), 3469-3473.
120. Ikeda, Y., Elastomeric poly(oxyethylene) matrixes for ion conduction. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78* (8), 1530-1540.
121. Ikeda, Y.; Masui, H.; Matoba, Y., Ionic conductivity of polymer solid electrolyte prepared from poly[epichlorohydrin-co-(ethylene oxide)] of high ethylene oxide content. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *95* (1), 178-184.
122. Bolto, B. A.; Jackson, M. B., Polyamine ion-exchange resins from polyepichlorohydrin: Resins with improved resistance to oxidation. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents* **1984**, *2* (3), 209-222.
123. Jackson, M. B.; Vickers, L. J. In *Ion-exchange resins from Polyepichlorohydrin*, 1985; pp 105-107.
124. Wolf, F.; Renger, P., Ion Exchange Resins Based on Polyepichlorohydrin. *Plaste Kautsch* **1972**, *19* (6), 411-414.
125. Jackson, M. B.; Vickers, L. J., Sulfur-containing resins from polyepichlorohydrin for mercury adsorption. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents* **1988**, *8* (2), 211-220.
126. Nishikubo, T.; Shimokawa, T.; Fujii, T.; Iizawa, T.; Harita, Y.; Koshiba, M., Study of photopolymers. XXXIII. Chemical modification of poly(epichlorohydrin) and its application as photosensitive polymers. *Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry* **1988**, *26* (11), 2881-2898.
127. Schacht, E.; Bailey, D.; Vogl, O., Polyepiodohydrin. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1978**, *16* (9), 2343-2351.
128. Yie-Shun, C.; Jagur-Grodzinski, J.; Vofsi, D., Heterogeneous fluorination of chlorine containing polymers with 18-crown-6 as phase transfer agent. *Polymer* **1985**, *26* (5), 786-792.
129. Colclough, M. E.; Desai, H.; Millar, R. W.; Paul, N. C.; Stewart, M. J.; Golding, P., Energetic polymers as binders in composite propellants and explosives. *Polymers for Advanced Technologies* **1994**, *5* (9), 554-560.
130. Desai, H. J.; Cunliffe, A. V.; Lewis, T.; Millar, R. W.; Paul, N. C.; Stewart, M. J.; Amass, A. J., Synthesis of narrow molecular weight  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly(glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion. *Polymer* **1996**, *37* (15), 3471-3476.
131. Willer, R. L.; Day, R. S.; Stern, A. G. Process for producing improved poly(glycidyl nitrate). 1992.
132. Rose, J. B., Cationic polymerisation of oxacyclobutanes. *J. Chem. Soc.* **1956**, p. 542.
133. Barbieri, U.; Polacco, G.; Massimi, R., Synthesis of Energetic Polyethers from Halogenated Precursors. *Macromolecular Symposia* **2006**, *234* (1), 51-58.
134. Barbieri, U.; Polacco, G.; Paesano, E.; Massimi, R., Low Risk Synthesis of Energetic Poly(3-Azidomethyl-3-Methyl Oxetane) from Tosylated Precursors. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2006**, *31* (5), 369-375.
135. Manser, G. E. Cationic polymerization. 1983.
136. Cheradame, H.; Andreolety, J.-P.; Rousset, E., Synthesis of polymers containing pseudohalide groups by cationic polymerization, 1. Homopolymerization of 3,3-

- bis(azidomethyl)oxetane and its copolymerization with 3-chloromethyl-3-(2,5,8-trioxadecyl)oxetane. *Die Makromolekulare Chemie* **1991**, *192* (4), 901-918.
137. Desai, H. J.; Cunliffe, A. V.; Hamid, J.; Honey, P. J.; Stewart, M. J.; Amass, A. J., Synthesis and characterization of  $\alpha,\omega$ -hydroxy and nitrate telechelic oligomers of 3,3-(nitratomethyl) methyl oxetane (NIMMO) and glycidyl nitrate (GLYN). *Polymer* **1996**, *37* (15), 3461-3469.
138. Nair, J. K.; Reddy, T. S.; Satpute, R. S.; Mukundan, T.; Asthana, S. N., Synthesis and characterization of energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) based on 3,3-Bis(Azidomethyl)Oxetane(BAMO)-3-Azidomethyl-3-MethylOxetane (AMMO) copolymers. *Journal of Polymer Materials* **2004**, *21* (2), 205-212.
139. Kimura, E.; Oyumi, Y.; Kawasaki, H.; Maeda, Y.; Anan, T., Characterization of BAMO/NMMO Copolymers. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1994**, *19* (5), 270-275.
140. Pisharath, S.; Ang, H. G., Synthesis and thermal decomposition of GAP-Poly(BAMO) copolymer. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92* (7), 1365-1377.
141. Vandenberg, E. J. Polymers Containing Azidomethyl Side Chains. 1972.
142. Frankel, M. B.; Flanagan, J. E. Energetic hydroxy-terminated azido polymer. 1981.
143. Frankel, M. B.; Witucki, E. F.; Woolery II, D. O. Aqueous process for the quantitative conversion of polyepichlorohydrin to glycidyl azide polymer 1983.
144. Wagner, R. I.; Wilson, E. R.; Grant, L. R.; Flanagan, J. E. Glycidyl azide polymer and method of preparation. 1990.
145. Frankel, M. B.; Grant, L. R.; Flanagan, J. E., Historical development of glycidyl azide polymer. *Journal of Propulsion and Power* **1992**, *8* (3), 560-563.
146. Mohan, Y. M.; Raju, M. P.; Raju, K. M., Synthesis, spectral and DSC analysis of glycidyl azide polymers containing different initiating diol units. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93* (5), 2157-2163.
147. Ahad, E. Branched hydroxy-terminated aliphatic polyethers 1989.
148. Gervais, M. Polymérisation anionique d'éthers cycliques par activation du monomère : vers des (co)polymères aux propriétés modulables. Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2008.
149. Labbé, A. I. Polymérisation anionique des époxydes et des éthers glycidiques par activation du monomère : régulation de la réactivité et application à la synthèse de polymères fonctionnels. Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2007.
150. Beachley, O. T.; Victoriano, L., Synthesis and characterization of neopentylaluminum compounds. *Organometallics* **1988**, *7* (1), 63-67.
151. Rejsek, V. Application de la polymérisation anionique des époxydes par activation du monomère à la synthèse de copolymères. Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2007.
152. Corey, E. J.; Venkateswarlu, A., Protection of hydroxyl groups as tert-butyltrimethylsilyl derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94* (17), 6190-6191.
153. Cunico, R. F.; Bedell, L., The triisopropylsilyl group as a hydroxyl-protecting function. *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45* (23), 4797-4798.
154. Kukharev, B.; Stankevich, V.; Klimenko, G., Hydrolysis of 2-[2-(vinylloxy)ethoxymethyl]oxirane in the presence of sodium hydrogen sulfate. *Russian Journal of Organic Chemistry* **2009**, *45* (7), 1112-1113.
155. Huisgen, R., Centenary Lecture - 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Proceedings of the Chemical Society* **1961**, 357 - 396.
156. Labbé, A.; Carlotti, S.; Billouard, C.; Desbois, P.; Deffieux, A., Controlled High-Speed Anionic Polymerization of Propylene Oxide Initiated by Onium Salts in the Presence of Triisobutylaluminum. *Macromolecules* **2007**, *40* (22), 7842-7847.

157. Xie, H.-Q.; Guo, J.-S.; Yu, G.-Q.; Zu, J., Ring-opening polymerization of epichlorohydrin and its copolymerization with other alkylene oxides by quaternary catalyst system. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *80* (13), 2446-2454.
158. Erberich, M.; Keul, H.; Möller, M., Polyglycidols with Two Orthogonal Protective Groups: Preparation, Selective Deprotection, and Functionalization. *Macromolecules* **2007**, *40* (9), 3070-3079.
159. Gervais, M.; Brocas, A.-L.; Cendejas, G.; Deffieux, A.; Carlotti, S., Synthesis of Linear High Molar Mass Glycidol-Based Polymers by Monomer-Activated Anionic Polymerization. *Macromolecules* **2010**, *43* (4), 1778-1784.
160. Honda, M.; Morita, H.; Nagakura, I., Deprotection of Allyl Groups with Sulfinic Acids and Palladium Catalyst. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (25), 8932-8936.

## **Partie expérimentale**

# SOMMAIRE

I.	Purification des produits chimiques .....	239
I.1	Solvants .....	239
I.2	Monomères.....	239
I.3	Amorceur .....	240
I.3.1	Amorceurs commerciaux.....	240
I.3.2	Amorceurs synthétisés .....	240
I.4	Activateurs .....	240
I.4.1	Activateurs commerciaux .....	240
I.4.2	Activateurs synthétisés .....	240
II.	Protocole expérimentale de polymérisation. ....	241
II.1	Homopolymérisation ou copolymérisation statistique .....	241
II.2	Copolymérisation à bloc .....	241
II.3	Suivie cinétique par dilatométrie .....	241
III.	Techniques d'analyse et de caractérisation .....	243
III.1	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) .....	243
III.2	Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	243
III.3	Spectrométrie de masse (MALDI-TOF) .....	243
III.4	Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	243

## I. Purification des produits chimiques

La présence d'impuretés, telles l'eau et le dioxygène, est à proscrire en polymérisation anionique. En effet cela conduit à des réactions de transfert ou de terminaison. C'est pourquoi, il est important de purifier les produits chimiques que nous utilisons en polymérisation.

### I.1 Solvants

Le **toluène** (JT Baker, 99%), l'**heptane** (Panreac, 99%), le **diéthyl éther** (JT Baker, 99%) et le **dichlorométhane** (Xilab, 99%) sont purifiés et stockés sur polystyryllithium. Une vive couleur rouge est le témoin d'une bonne purification. Puis ces solvants sont cryodistillés sous vide dans une burette graduée avant leur utilisation.

Le **THF** (JT Baker, 99%) est purifié et stockés sur un mélange sodium : benzophénone. La solution présente une couleur violette qui est le témoin d'une bonne purification. Juste avant son utilisation, le volume requis de THF est cryodistillé sous vide dans une burette graduée.

### I.2 Monomères

L'**oxyde de propylène** (Fluka, 99%), l'**épichlorhydrine** (Aldrich, 99%), l'**éther tert-butyl glycidique** (Aldrich, 99%) et l'**éther allyl glycidique** (TCI, 99%) sont cryodistillés sur hydrure de calcium. Puis juste avant leur utilisation, ils sont cryodistillés sur triisobutylaluminium.

L'**oxyde d'éthylène** (Fluka, 98%) est tout d'abord cryodistillé sous vide sur sodium métallique pendant une heure sous agitation dans un bain thermostaté à -30 °C. Ensuite il est distillé sous vide dans une burette haute pression où il est conservé à température ambiante.

### I.3 Amorceur

#### I.3.1 Amorceurs commerciaux

Le **sec-BuLi** (Aldrich, 1,3 M dans le cyclohexane) et le **2-éthylhexan-1-olate de barium** (Strem, 1 M dans un mélange toluène, hexane) sont utilisés sans purification préalable.

Les sels d'ammonium quaternaire, c'est-à-dire le **NOct<sub>4</sub>Br** (Aldrich, 98%), le **NOct<sub>4</sub>Cl** (Aldrich, 98%), le **bromure de (-)-N-Benzyl-N-méthyléphédrinium** (Aldrich, 99%), le **bromure de (11bR)-(-)-4,4-Dibutyl-4,5-dihydro-2,6-bis(3,4,5-trifluorophényl)-3H-dinaphth[2,1-c :1',2'-e]azepinium** (Aldrich) et le **malonodialdéhyde de tétrabutylammonium** (Aldrich, 96%) sont mis sous vide dynamique pendant au moins une heure dans un ballon préalablement flammé. Ensuite du toluène purifié est ajouté afin de préparer une solution à 0,22 M.

Le **triméthylsilanolate de lithium** (Sigma), le **triméthylsilanolate de sodium** (Sigma, 95%) et le **triméthylsilanolate de potassium** (Sigma, 90%) sont mis sous vide dynamique.

#### I.3.2 Amorceurs synthétisés

Le **2-(vinyloxy)éthanol** (Sigma, 96%) et le **alcool propargylique** (Sigma, 99%) utilisés pour la synthèse des alcoolates de sels d'ammonium sont séchés sur sodium et cryodistillés sous vide.

### I.4 Activeurs

#### I.4.1 Activeurs commerciaux

Le triisobutylaluminium (Aldrich, 1M dans toluène) est utilisé sans purification préalable

#### I.4.2 Activeurs synthétisés

Pour la synthèse du trinéopentylaluminium et du tribenzylaluminium, nous avons utilisé le **chlorure de néopentyl** (Alfa Aesar, 98%) et le **chlorure de benzyl** (Aldrich, 99%) qui ont

été cryodistillé sous vide, ainsi que le **tribromure d'aluminium** (Alfa Aesar, 99,997%) et le **lithium** (Aldrich, 99%), utilisé sans purification.

## **II. Protocole expérimentale de polymérisation.**

### **II.1 Homopolymérisation ou copolymérisation statistique**

Quels que soient les systèmes d'amorçage employés, le protocole expérimental mis en jeu reste le même. Un réacteur de 50 mL muni d'un barreau aimanté et fermé par un robinet d'arrêt en PTFE, est préalablement flammé sous vide dynamique avant que le solvant et le monomère (ou les monomères dans le cas de copolymérisation statistique) soient successivement introduits sous vide au travers de connections en verre. Le réacteur est placé dans un bain thermostaté sous agitation magnétique. La solution d'amorçage puis l'activateur sont introduits sous flux d'argon par l'intermédiaire d'une seringue préalablement purgée à l'argon. La polymérisation est stoppée par ajout de quelques millilitres d'éthanol dégazé. Après évaporation du solvant et séchage sous vide, le polymère est pesé et analysé en SEC.

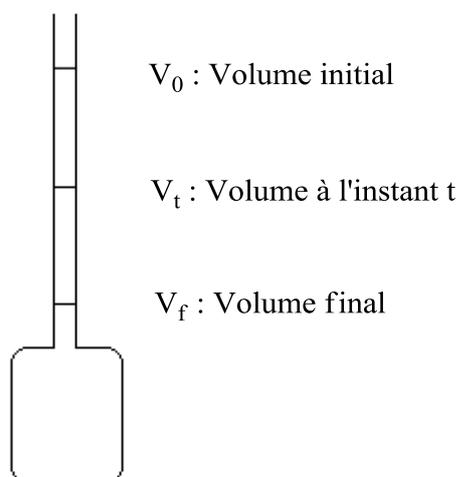
### **II.2 Copolymérisation à bloc**

Le premier bloc est réalisé en suivant le protocole pour la copolymérisation statistique, excepté le fait qu'un seul monomère est ajouté en début de réaction. Lorsque le temps de polymérisation du premier blocest atteint, le second monomère est ajouté sous vide à l'aide d'une burette graduée. La terminaison de la polymérisation est réalisée par l'ajout de quelques millilitres d'éthanol dégazé.

### **II.3 Suivre cinétique par dilatométrie**

Cette technique est basée sur la contraction de volume lors de la polymérisation d'un monomère liquide.

Dans notre cas, la densité de l'oxyde de propylène est de 0,83 g/mol, celle du poly(oxyde de propylène) est de 1 g/mol. La contraction de volume tout au long de la polymérisation renseigne donc sur la conversion du monomère à chaque instant. Afin de connaître précisément le volume de la solution au cours de la réaction, la polymérisation est effectuée dans un dilatomètre (Figure 130), c'est-à-dire un réservoir surmonté d'un capillaire gradué.



*Figure 130 : Dilatomètre*

Afin de ne pas avoir d'effets de la variation de température sur le volume du milieu réactionnel, le dilatomètre est plongé dans un bain thermostaté à 0 °C.

En définissant  $n_{xt}$  et  $[X_t]$  comme le nombre de moles et la concentration de l'espèce X à l'instant t,  $M_x$  est la masse molaire de l'espèce X, et  $d_x$  est la densité de cette même espèce. Il est possible de définir le volume de chaque espèce par l'équation suivante :

$$V_{xt} = \frac{n_{xt} \cdot M_x}{d_x} = \frac{([X_t] \cdot V_t) \cdot M_x}{d_x}$$

Cela aboutit à :

$$\frac{V_t - V_f}{V_0 - V_f} = \frac{[M]_t \cdot V_t}{[M]_0 \cdot V_0}$$

Cette dernière équation revient à :

$$\frac{[M]_t}{[M]_0} = \frac{V_t - V_f}{V_0 - V_f} \cdot \frac{V_0}{V_t}$$

où tous les volumes sont mesurables par lecture sur le capillaire gradué.

### **III. Techniques d'analyse et de caractérisation**

#### **III.1 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)**

Les masses molaires en nombre ( $M_n$ ) et en masse ( $M_w$ ) des polyéthers synthétisés sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sur un appareil VARIAN PL GPC50 équipé de trois colonnes TSK (G2000HXL, G3000HXL, G4000HXL), d'un détecteur réfractométrique et d'un spectromètre UV réglé à une longueur d'onde de 254 nm. Les analyses sont réalisées à un débit d'éluant (THF) de 1 mL/min à une température de 40 °C. La calibration a été réalisée par des étalons de PS.

#### **III.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Les spectres RMN du proton et du carbone ont été réalisés avec un appareil Brüker Avance (400MHz). Les polyéthers analysés ont été solubilisé dans du chloroforme deutéré ( $CDCl_3$ ).

Pour rappel, l'étude des dérivés aluminiques et de leurs complexes a été réalisée dans des tubes d'Young en utilisant des solvants deutérés séchés sur tamis moléculaire.

#### **III.3 Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)**

Les analyses MALDI-TOF ont été effectuées par C. Absalon et C. Vitry au CESAMO, Bordeaux. Les échantillons ont été solubilisés soit dans du  $CH_2Cl_2$ , soit dans du THF à une concentration de 10mg/mL. La matrice DCTB (trans-2-(3-(4-t-butyl-phényl)-2-méthyl-2-propénylidène)malononitrile) est préparée à une concentration de 10 mg/mL de  $CH_2Cl_2$  ou de THF. Une solution d'agent cationisant (NaI, 10 mg/mL) est également préparée dans du méthanol. Les trois solutions sont mélangées avec un rapport matrice : échantillon : agent cationisant 10:1:1. 1-2  $\mu$ l de la solution sont déposés sur la cible et séchés sous vide. Enfin l'échantillon est analysé sur un appareil Voyager équipé d'un laser à l'azote pulsé de 337nm.

#### **III.4 Analyse enthalpique différentielle (DSC)**

Les analyses de DSC ont été effectuées sur un appareil TA instrument DSC Q100 avec une rampe de chauffage définie à 10 °C/min.