



HAL
open science

Polymérisation par ouverture de cycle de l' e-caprolactone dans le dioxyde de carbone supercritique

Vincent Bergeot

► **To cite this version:**

Vincent Bergeot. Polymérisation par ouverture de cycle de l' e-caprolactone dans le dioxyde de carbone supercritique. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT: . tel-00003499

HAL Id: tel-00003499

<https://theses.hal.science/tel-00003499>

Submitted on 7 Oct 2003

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

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

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Vincent Bergeot**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Chimie des Polymères**

Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone dans le dioxyde de carbone supercritique

Soutenue le : 8 Novembre 2002

Après avis de :

M. HAMAIDE, Directeur de Recherche, ESCPE-Lyon
M. MARTEAU, Chargé de Recherche, Université Paris Nord

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M. ETOURNEAU, Professeur, Université Bordeaux 1
M. HAMAIDE, Directeur de Recherche, ESCPE-Lyon
M. MARTEAU, Chargé de Recherche, Université Paris Nord
M. CANSELL, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1
M. LIEISING, animateur Scientifique, Rhodia
Mme MINGOTAUD, Chargée de Recherche, UPS Toulouse
M. BESNARD, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

Ce mémoire rassemble trois années de thèse effectuées au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques et de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Au regard du temps passé, mes remerciements se doivent d'aller d'abord à Monsieur Yves Gnanou, directeur du L.C.P.O, pour les conditions matérielles qui m'ont été offertes pour effectuer ce travail. J'adresse aussi ma reconnaissance à Monsieur Jean Etourneau, directeur de l'I.C.M.C.B, pour l'accueil, les conditions de travail dans son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance.

Je souhaite remercier Monsieur Alain Soum pour m'avoir accepté dans son équipe.

Mes remerciements vont également à Madame Anne Françoise Mingotaud qui a suivi ce travail avec rigueur et compétences scientifiques. Les aléas ont fait qu'une distance s'est insinuée entre nous, mais c'est pour avoir continué à montrer sa présence et sa disponibilité que je tiens particulièrement à la remercier.

Monsieur François Cansell a également suivi ce travail et mes remerciements touchent ces compétences scientifiques mais également le plaisir qu'il y a à travailler avec lui, sa bonne humeur et sa « foi » dans la réussite de ce travail, cet optimisme étant un excellent remède au blues qui surgit parfois...

Monsieur Philippe Marteau, Chargé de Recherche au L.I.M.H.P et Monsieur Thierry Hamaide, Directeur de Recherche à l'E.S.C.P.E, ont accepté d'évaluer ce travail et d'en être les rapporteurs, ce dont je les en remercie. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Frédéric Leising, animateur Scientifique chez Rhodia pour avoir assisté à la présentation de ce travail et pour l'intérêt qu'il a montré à le questionner.

Mes remerciements vont également à Monsieur Serge Laugier, Maître de Conférence au laboratoire MASTER, pour la disponibilité et la compétence qu'il a montré pour initier un profane à la modélisation.

Ceux sont mes remerciements et mon amitié que je souhaite adresser à Monsieur Marcel Besnard, Directeur de Recherche au L.P.C.M, pour l'aspect scientifique mais également, voire surtout, pour la rencontre humaine. Et ce mélange, où la science se lie avec le plaisir, je l'ai également rencontré avec Monsieur Thierry Tassaing, Chargé de Recherche au L.P.C.M et danseur de samba partout où cela se fait. Merci également à Madame Joëlle Mascetti, Directrice de Recherche au L.P.C.M, pour avoir permis à ce travail de mettre les voiles par sa connaissance du dioxyde de carbone.

Mon amitié et ma reconnaissance vont aussi à Madame Michèle Schappacher, indispensable par son aide et sa bonne humeur ainsi qu'à Madame Sophie Guillaume pour ses compétences, son dynamisme et son soutien.

Quand la science amène à l'amitié cela permet de créer une Fondation. C'est donc tous les membres de la Fondation que je remercie : Jean Noël, mon ami, ton amour de l'humanité m'a accompagné (mais pas tes essais culinaires), Maud, ta joie et nos discussions m'ont réchauffé, François, ta chaleur venait aussi de tes gâteaux (au chocolat avec une tête de chien en sucre glace sur le dessus), Céline, toi qui a osé goûter à ces gâteaux, Markus, Klaudia, Alex et ..., Raju, Patrick (bientôt), Beb Kabhane (héroïne de BD), Alexandre et Isabelle, Pierre, Hugo...

Et les derniers mais pas les moindres car au quotidien

Isabelle, Bindu2, Sylvain, Arnaud, Damien (plusieurs), Bindu1 et Rhada et ..., Julius, Pierre (plusieurs), Corine Manu (plusieurs), David, Nadine, Nicole (pour ces cakes), Agnès, Eric (plusieurs), Tom, Lharissa, Anna, Stéphane (plusieurs dont Jean-Claude), Cédric, Johnson, Rachid, Loïc, Olivier, Nathalie, Florent, Jérôme (plusieurs), Souad, Cyril, Philippe, Coralie, ...

« Le propre de la recherche et de la création n'est-il pas de trouver des solutions sur le terrain même de ses difficultés ? »^[1]

« L'art de trouver ce que l'on ne cherche pas en cherchant ce que l'on ne trouve pas »^[2]

« Comme à l'ordinaire, l'étude, l'expérience et l'observation multiplient l'incertitude »^[3]

Stéphanie, pour ce que tu es et ton aide

Jean, Martine

Simone

^{1,2}(oubli bibliographique pour ces auteurs)

³ Vercors, *Les animaux dénaturés*

Table des matière

	Page
<i>Abréviations</i>	<i>1</i>
<i>Introduction</i>	<i>3</i>
<i>Polymérisation dans le CO₂ supercritique</i>	<i>7</i>
<i>Diagrammes de phases</i>	<i>51</i>
<i>Polymérisation de l'ε-caprolactone dans le CO₂ supercritique</i>	<i>111</i>
<i>Etude des interactions microscopiques entre les amorceurs et le CO₂</i>	<i>155</i>
<i>Conclusion</i>	<i>189</i>

LISTE DES ABREVIATIONS

\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre	AIBN	Azo-bis(isobutyronitrile)
$\overline{M}_{n \text{ exp}}$	Masse molaire moyenne en nombre expérimentale	ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
$\overline{M}_{n \text{ th}}$	Masse molaire moyenne en nombre théorique	BA	Acrylate de butyle
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en masse	BPO	Peroxyde de benzoyle
ρ	Masse volumique	CES	Chromatographie d'exclusion stérique
ρ_c	Masse volumique critique	DDL	Diffusion de la lumière
ϕ	Fraction volumique du soluté	DMAEMA	Méthacrylate de 2-(diméthylamino) éthyle
$\varepsilon\text{-CL}$	ε -caprolactone	DR	Disque de rupture
ΔG^0	Energie libre standard	FOA	Acrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle
ΔG_m	Energie libre de mélange	FOMA	Méthacrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle
ΔH^0	Enthalpie standard	FSC	Fluide Supercritique
ΔH_m	Enthalpie de mélange	G	Gaz
ε_r	Permittivité diélectrique relative	ICMCB	Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux
ΔS^0	Entropie standard	IR	Infrarouge
ΔS_m	Entropie de mélange	L	Liquide
[A]	Concentration en amorceur	LCPO	Laboratoire de chimie des polymères organiques
[M]	Concentration en monomère	LCST	Température de solution critique inférieure

LPCM	Laboratoire de physico-chimie moléculaire
MASTER	Modélisation Avancée des Systèmes Thermiques et Ecoulements Réels
MMA	Méthacrylate de méthyle
mol	Mole
P	Pression
P_c	Pression critique
P_d	Pression de démixtion
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEA	Polyacrylate d'éthyle
PEHA	Polyacrylate d'éthylhexyle
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PMA	Polyacrylate de méthyle
PODA	Polyacrylate d'octadécyle
pol	Polymère
ppm	Partie par million
ppmv	Partie par million en volume
R-32	difluoroéthane
Rdt	Rendement
Réf	Référence
RMN	Résonance magnétique nucléaire
S	Solide
scCO ₂	Dioxyde de carbone supercritique
T	Température

t	Temps
T_c	Température critique
T_{eb}	Température d'ébullition
TEMPO	Tétraméthylpipéridyloxy
THF	Tétrahydrofurane
UCST	Température de solution critique supérieure
U-L-CST	Température de solution critique supérieure et inférieure
v_d	Vitesse de décompression
vol	Volume
x	Faction molaire

INTRODUCTION

Dans le choix d'un procédé industriel interviennent plusieurs facteurs, parmi lesquels l'efficacité, le coût et l'acceptation par la société du choix technique ou technologique.

Ce dernier paramètre devient de plus en plus important. On l'a vu pour l'interdiction des composés fluorocarbonés qui remplissaient parfaitement les deux premiers critères, mais pas le dernier. C'est certainement lui qui est aujourd'hui la clé de ce développement rapide et exponentiel des procédés utilisant les fluides

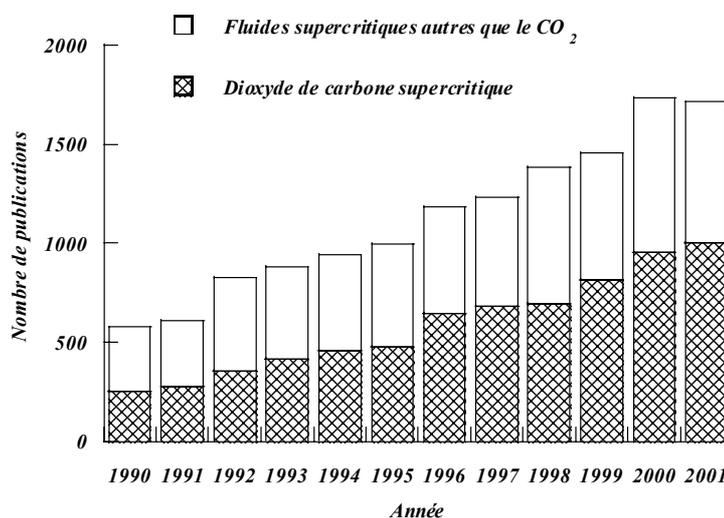


Figure 1 : nombre annuel de publications sur des travaux mettant en oeuvre des FSC selon la base de données SciFinder

supercritiques (FSC) et particulièrement le dioxyde de carbone (CO₂). Cette évolution est représentée dans la Figure 1 où le nombre annuel (depuis 1990) de publications portant sur les fluides supercritiques est en constante évolution. La part du CO₂ augmente aussi par rapport aux autres fluides supercritiques.

Cette évolution est encore plus sensible quand on se concentre sur la polymérisation en milieu fluide supercritique. En effet, les fluides supercritiques offrent des possibilités uniques, d'un point de vue fondamental, de pouvoir faire varier continûment certaines de leurs propriétés. Ils sont aussi depuis longtemps utilisés dans l'industrie, pour la polymérisation de l'éthylène par exemple. Au sein de ces fluides, le CO₂ présente de nombreuses caractéristiques qui en font un solvant de choix pour de nombreuses applications dont la polymérisation. La non toxicité de ce composé par rapport aux solvants organiques, son faible coût, la possibilité de le recycler et la facile accessibilité de ses coordonnées critiques font que de très nombreuses études portent sur ce solvant et que le nombre de publications dans ce domaine connaît une augmentation très rapide (Figure 2).

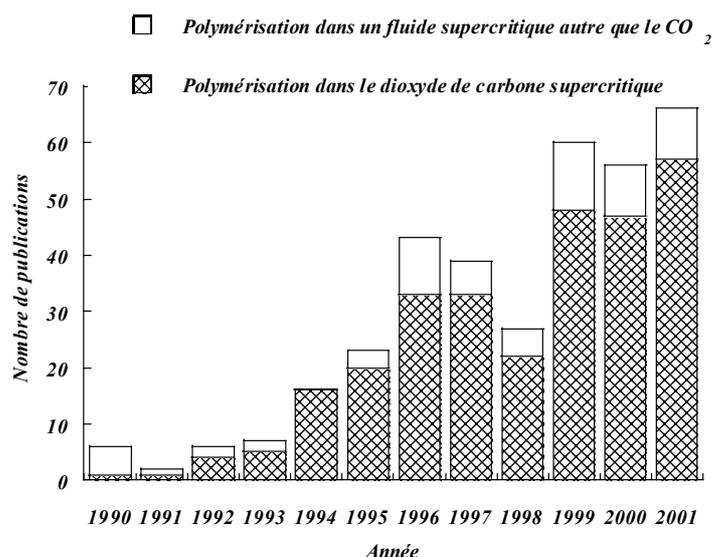


Figure 2 : nombre annuel de publications sur des travaux de polymérisation en milieu FSC selon la base de données SciFinder

Le LCPO (Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques) est spécialisé dans la synthèse de polymères et dans l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu. Une collaboration avec l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée) et plus particulièrement avec le

groupe XI des fluides supercritiques a débuté en 1997 sur la polymérisation anionique et cationique de monomères cycliques dans le CO₂ supercritique (scCO₂).

Parmi les monomères étudiés, l' ϵ -caprolactone permet la synthèse d'un polyester aliphatique. Son application principale se trouve dans le domaine biomédical en raison de la possibilité d'hydrolyser les fonctions esters de la chaîne polymère et de la biocompatibilité des produits de dégradation. Ainsi on peut trouver des applications dans le domaine de l'encapsulation de principes actifs et dans la synthèse de sutures biorésorbables.

Un exemple d'encapsulation d'un principe actif est le Capronor[®]^[1], avec l'utilisation d'une matrice de poly(ϵ -caprolactone) pour libérer le lévonorgestrel, un contraceptif.

Un exemple de suture est le Monocryl[®]^[2] (copolymère de l' ϵ -CL et du glycolide).

On comprend d'autant plus l'intérêt de la synthèse de ce polymère dans des conditions telles que le CO₂ supercritique afin d'obtenir des produits finaux exempts de toutes traces de solvants organiques, mais aussi dans la possibilité qu'offre ce milieu pour purifier le polymère des traces d'amorceurs, de monomère résiduel et autres produits indésirables de la réaction.

Durant ce travail de thèse nous avons conçu et réalisé au LCPO un équipement permettant la réalisation de synthèse en milieu fluide supercritique. L'étude proprement dite porte sur la synthèse de poly(ϵ -caprolactone) dans le scCO₂ en utilisant des amorceurs connus pour être actifs en solution et donnant lieu à des polymérisations contrôlées.

Ce manuscrit de thèse comporte quatre parties principales.

La première partie est une présentation des polymérisations dans le CO₂ supercritique et les avantages et inconvénients que celles-ci présentent par rapport aux solvants organiques plus usuels.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de systèmes thermodynamiques CO₂ / monomère, CO₂ / polymère et CO₂ / monomère / polymère avec la cellule à volume variable nommée Goldorack que nous avons développée dans le cadre de cette étude.

Connaissant le comportement thermodynamique des systèmes étudiés, la troisième partie porte sur l'étude de la polymérisation de l' ϵ -caprolactone dans le CO₂ à l'aide du réacteur de polymérisation que nous avons conçu et développé.

Enfin sur la base des premiers résultats obtenus, nous avons caractérisé plus précisément les interactions entre les amorceurs et le CO₂, en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) au moyen de la spectroscopie infrarouge. Cela fait l'objet de la quatrième partie de ce mémoire.

1) C. d'Arcangues, "Long-acting hormonal contraceptive methods for women", Edité par: *World Health Organization, Special program of research, development and research training in human reproduction, (1995)*,
Accédé le 28/08/2002, sur le site:

http://matweb.hcuge.ch/endo/Reproductive_health/Longacting_hormonal_contraceptive_methods.html.

2) R. S. Bezwada, D. D. Jamiolkowski, L. In-Young, V. Agarwal, J. Persivale, S. Trenka-Benthin, M. Erneta, J. Suryadevara, A. Yang et S. Liu, "Monocryl[®] suture, a new ultra-pliable absorbable monofilament suture", *Biomaterials*, (1995), 16, 1141-1148.

POLYMERISATION DANS LE DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE

<i>I</i> <i>Les fluides supercritiques</i>	9
I.1 Définition	9
I.2 Intérêts et propriétés des fluides supercritiques.....	11
<i>II</i> <i>La polymérisation en milieu fluide supercritique</i>	14
II.1 Généralités	14
II.2 Fluides supercritiques et polymérisation	16
II.3 CO ₂ comme solvant supercritique de polymérisation.....	17
II.3.1 Polymérisation homogène	17
II.3.2 Polymérisation hétérogène	20
a) Polymérisation par précipitation	20
b) Polymérisation en dispersion	30
c) Polymérisation en émulsion.....	33
II.3.3 Synthèse de matériaux composites.....	34
<i>III</i> <i>Conclusion</i>	36
<i>IV</i> <i>Figures et Tableaux</i>	38
<i>V</i> <i>Annexe</i>	39
<i>VI</i> <i>Références bibliographiques</i>	41

I Les fluides supercritiques

C'est Cagniard de Latour^[1,2] qui met en évidence en 1822 l'existence d'un domaine supercritique en chauffant des tubes contenant de l'alcool, de l'éther ou de l'eau et en observant la volatilisation du liquide à des températures suffisamment élevées. Mais c'est Thomas Andrews^[3] en 1869 qui formalise l'existence du point critique.

I.1 Définition

On peut représenter les trois états classiques de la matière – solide S, liquide L, gaz G – pour un corps pur dans un diagramme d'état (Figure 1) pression (P) – température (T) - masse volumique (ρ).

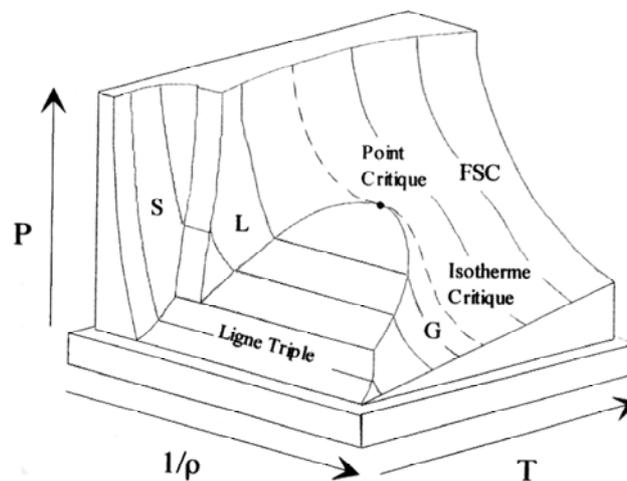


Figure 1 : Diagramme de phase (P, ρ , T) d'un corps pur où S représente la phase Solide, L la phase liquide, G la phase gaz et FSC le domaine supercritique

Dans le cas d'un corps pur, deux variables permettent la connaissance de l'état thermodynamique du système (cf Chap 2). On peut donc représenter dans un espace à deux dimensions les différents états du corps pur et on a habituellement deux types de projections (P, T) (Figure 2) et (P, ρ) (Figure 3).

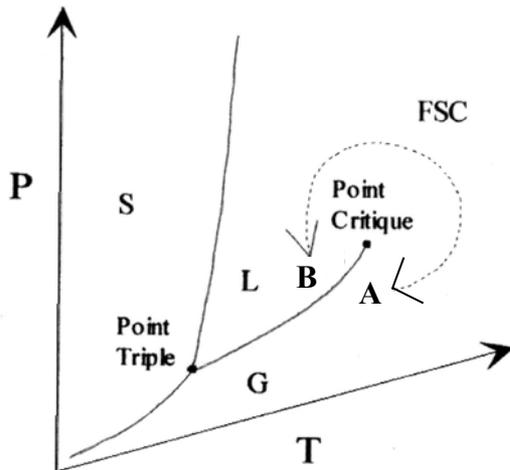


Figure 2 : Diagramme de phase (P, T) d'un corps pur

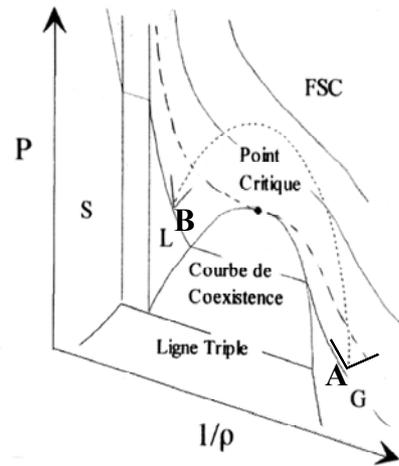


Figure 3 : Diagramme de phase (P, ρ) d'un corps pur

Les courbes SG (Solide-Gaz), SL (Solide-Liquide) et LG (Liquide-Gaz) sont respectivement les courbes d'équilibre de sublimation, de fusion et de vaporisation. Les transitions de phase se font alors par un état d'équilibre où deux phases coexistent. Dans le cas de la transition SL, c'est toujours le cas.

Par contre, dans le cas de la transition LG, la courbe de vaporisation connaît une fin, le point critique, caractérisé par une température critique T_c , une pression critique P_c et une masse volumique critique ρ_c .

Ainsi, pour passer de l'état gaz (point A, Figure 2 et Figure 3) à l'état liquide (point B, Figure 2 et Figure 3) deux possibilités se présentent (A et B sont à la même température).

La première est d'augmenter la pression de la phase gaz. Une phase liquide va se former avec un état intermédiaire biphasique.

La seconde possibilité est de contourner le point critique (ligne en pointillé sur les Figure 2 et Figure 3). La transition de phase de l'état gaz à l'état liquide se fait de façon continue, sans état intermédiaire biphasique.

Strictement, le domaine supercritique est défini comme le domaine pour lequel les pressions et les températures sont supérieures à celles du point critique (P_c , T_c).

Sur la Figure 4, les points critiques de quelques composés sont représentés, dont le CO₂ ($T_c=304,10K$, $P_c=7,40MPa$). On peut voir la diversité de ces coordonnées critiques. Mais de nombreux autres sont hors de ces limites. Ainsi, l'oxygène ($T_c=154,55K$, $P_c=5,04MPa$) et l'azote ($T_c=126,25K$, $P_c=3,39MPa$) ont des températures critiques inférieures. Ces produits ne sont donc jamais condensables à température ambiante, ils sont supercritiques dans les bouteilles sous pression usuellement utilisées à température ambiante.

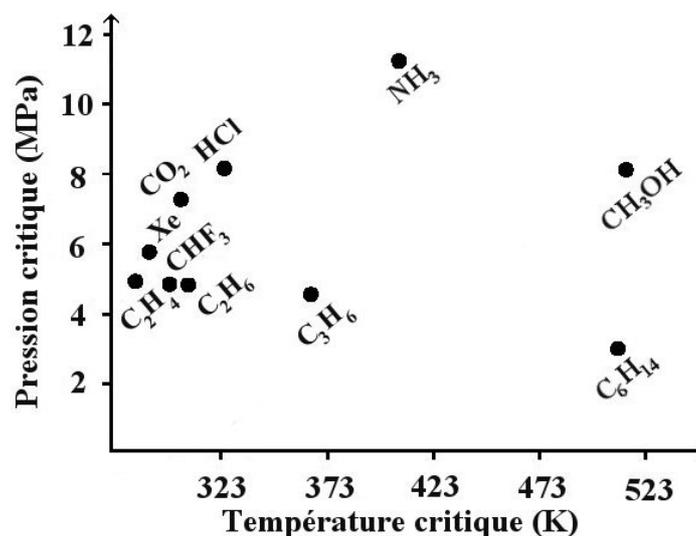


Figure 4 : Points critiques de quelques solvants^[4]

L'eau ($T_c = 647,15\text{K}$, $P_c = 21,78\text{MPa}$) n'est pas non plus représentée, sa température étant particulièrement élevée. D'autres composés peuvent présenter des températures critiques plus élevées mais dans ce cas la décomposition peut intervenir avant d'atteindre le point critique. Les polymères en sont un exemple.

1.2 Intérêts et propriétés des fluides supercritiques

Les propriétés des fluides supercritiques sont très particulières. Le Tableau 1 résume et compare ces propriétés.

Tableau 1 : Comparaison de propriétés thermodynamiques caractéristiques de liquides, de gaz et de fluides supercritiques

	Liquide	FSC	Gaz
Masse Volumique (kg.m^{-3})	600 – 1600	100 – 1000	5 – 500
Viscosité (Pa.s)	$0,2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}$
Coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$0,2 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8} - 7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$

Ainsi, la masse volumique du fluide peut varier entre 100 et 1000kg.m^{-3} : la masse volumique d'un fluide supercritique est donc beaucoup plus proche de celle d'un liquide que de celle d'un gaz, ce qui lui donne de bonnes propriétés de transport massique (solubilité).

En revanche, la viscosité d'un fluide supercritique (qui augmente avec l'augmentation de la pression et diminue lorsque la température monte) est comprise entre 10^{-5} et 10^{-4}Pa.s : supérieure à celle des gaz, elle est de dix à cent fois inférieure à celle des liquides. Il en résulte que la diffusion d'un soluté sera beaucoup plus rapide dans un fluide supercritique que dans

un liquide. L'analogie entre un fluide supercritique et le «métro aux heures de pointe» est parfois faite: la densité des usagers y est élevée et, pourtant, le milieu reste fluide et les déplacements rapides.

Les propriétés offertes par ces fluides permettent des variations radicales des propriétés de solvation et ouvrent la voie à de nombreuses applications^[5].

Dans l'espace où la gravité n'existe plus, la gestion des fluides pose de graves problèmes. En particulier, le gaz n'est plus localisable par rapport au liquide. Une solution pour pallier cette difficulté est de stocker les fluides sous forme supercritique (stockage des fluides tels que l'oxygène, l'hydrogène destinés à alimenter les piles à combustibles qui fournissent l'électricité).

Dans le domaine alimentaire, l'industrialisation du procédé d'extraction de la caféine est l'exemple le plus connu mais s'applique aussi pour les huiles essentielles, le houblon, la nicotine ou les principes actifs en pharmacologie (extrait de dattes pour le traitement de la prostate). Mais on doit noter qu'après l'extraction, les procédés de séparation, de fractionnement et de purification par FSC sont aussi intéressants, les molécules les plus légères s'extrayant généralement aux plus basses pressions (masse volumique faible) et les plus lourdes, aux plus hautes pressions (masse volumique élevée).

Dans le traitement des produits contaminés, le retraitement de combustible nucléaire, le scCO_2 est utilisé pour solubiliser des composés déjà complexés (nitrate d'uranyle, par exemple)^[6].

Pour la dépollution de terres contaminées par des éléments organiques, telle la dioxine, le scCO_2 dans des réacteurs semi-continus brasse la terre pour en extraire les contaminants. Dans le même ordre d'idées, la régénération des huiles usées par séparation en des molécules intactes et des molécules oxydées peut être réalisée.

Moins connues, mais tirant profit à la fois des capacités de transport massique et de la grande diffusivité des FSC, sont les opérations de régénération de charbon actif ou de déliantage des céramiques avant frittage. La désacidification des papiers anciens^[7] est aussi une application des FSC.

Au vu de ces applications, le dioxyde de carbone a une place prépondérante. Ces coordonnées critiques sont peu élevées, ce qui permet d'obtenir les propriétés décrites précédemment pour des conditions relativement douces. C'est un produit ininflammable, il présente donc des avantages certains pour la sécurité au regard des solvants organiques usuels. La question de la

non toxicité du CO₂ est à envisager sur deux plans différents. A l'échelle humaine directe (le laboratoire, l'entreprise), par rapport aux solvants organiques, la toxicité du CO₂ est effectivement moindre. A l'échelle de la Terre, le CO₂ participe au phénomène global de réchauffement de la planète. En effet, sur les 24 milliards de tonnes de CO₂ rejetés dans l'atmosphère par l'activité humaine, seuls 15 sont recyclés par les plantes, la terre et les océans. Cela représente donc 9 milliards de tonnes de CO₂ non recyclés par an, avec ainsi une augmentation de 1ppmv (partie par million en volume) par an sur un taux actuel de 345ppmv^[8].

Prenant en compte le dernier argument, l'utilisation du CO₂ comme solvant de polymérisation peut paraître discutable. Mais le point important à retenir est que le CO₂ utilisé en tant que solvant n'est pas produit pour cela. C'est donc bien la réutilisation de CO₂ déjà existant en remplacement de solvants organiques toxiques^[9]. Par ailleurs, l'ensemble des développements industriels mettant en œuvre le sCCO₂ fonctionne en circuit fermé.

La réduction de la quantité de CO₂ contenu dans l'atmosphère est donc un autre aspect. Pour cela, plusieurs solutions sont envisagées. Cela va du stockage souterrain dans des cavités sous marines en facilitant la récupération de matières premières telles le pétrole à l'utilisation du CO₂ comme matière première. Néanmoins, le CO₂ réactif est encore très peu utilisé dans les synthèses chimiques au niveau industriel. Les quatre grandes applications actuelles du CO₂ en synthèse chimique sont la synthèse de l'urée (engrais, additifs pour la nourriture animale, résines), les carbonates organiques (polycarbonates, carbamates) et inorganiques (pigments, industrie du verre), les produits pharmaceutiques (aspirine) et la synthèse du méthanol.

Exception faite de la synthèse de polycarbonate qui procède de la co-polymérisation du CO₂, les paragraphes suivants vont principalement présenter l'utilisation du CO₂ comme solvant de polymérisation.

II La polymérisation en milieu fluide supercritique

II.1 Généralités

De nombreux articles de revues ont été publiés notamment ceux de Cooper^[10], de Kendall et al.^[11], en français celui de Mingotaud^[12] mais de nombreux autres ont servi aussi de support^[13-18] à la rédaction de ce chapitre.

Lors de la polymérisation, la réaction en solvant classique ou en masse s'accompagne de l'augmentation de la viscosité du milieu, ce qui peut se traduire par une baisse de la réactivité, voire la fin de la polymérisation avant la consommation totale du monomère.

Les propriétés spécifiques des FSC décrites précédemment peuvent alors jouer un rôle important. La masse volumique proche du liquide va permettre la dissolution des différents réactifs dans le solvant, le coefficient de diffusion élevé va faciliter le déplacement des espèces (particulièrement le monomère) dissoutes dans le solvant et la viscosité de l'ensemble sera faible malgré l'avancement de la réaction de polymérisation.

Les conditions de réactions en milieu fluide supercritique étant sous pression et à température relativement élevée, ceci va jouer sur les cinétiques de réactions et sur les équilibres thermodynamiques^[19].

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction équilibrée entre la polymérisation et la dépolymérisation (Figure 5) :

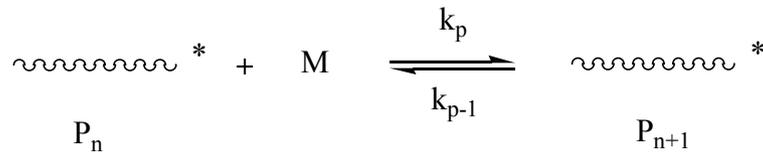


Figure 5 : Equilibre dans une réaction de polymérisation

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre est nulle :

$$\Delta G=0 \tag{1}$$

On a donc

$$\Delta G= \Delta G^0 + RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT \ln K = 0 \tag{2}$$

Avec ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 les variations standards de l'enthalpie libre, de l'enthalpie et de l'entropie et $K = \frac{[P_{n+1}^*]}{[P_n^*][M]} = \frac{k_p}{k_{p-1}}$.

En première approximation, les concentrations en polymères $[P_{n+1}^*]$ et $[P_n^*]$ sont égales, on obtient alors :

$$K = \frac{1}{[M]_e} \quad (3)$$

A partir de l'équation (2),

$$R \ln [M]_e = (\Delta H^0 / T) - \Delta S^0 \quad (4)$$

Si l'on se place dans le cas le plus courant, c'est à dire ΔH^0 et ΔS^0 négatifs, une augmentation de la température entraîne une augmentation de la concentration à l'équilibre. Il existe donc une température plafond T_p au dessus de laquelle la polymérisation ne peut avoir lieu. A haute température, la polymérisation peut donc ne pas avoir lieu. Néanmoins la polymérisation en milieu fluide supercritique est aussi faite sous pression. Or, l'effet de la pression sur T_p est analogue à celle sur une température de fusion et peut être exprimée par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d \log T_p}{dP} = \frac{\Delta V_p}{\Delta H_p} \quad (5)$$

Ainsi dans les cas les plus courants où ΔV_p et ΔH_p sont négatifs, *la température plafond augmente avec la pression.*

Du point de vue de l'équilibre de la réaction, l'augmentation de la température et de la pression a donc des effets contraires.

D'un point de vue cinétique, la loi d'Arrhenius (6) représente l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température.

$$k = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad (6)$$

où A et E (l'énergie d'activation) sont dépendants de la réaction.

En général, lorsque la température augmente il y a une augmentation de la cinétique de réaction.

La théorie de l'état de transition^[13] permet de représenter l'effet de la pression sur la cinétique de polymérisation. Celle-ci permet de donner l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la pression.

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} + K_T \quad (7)$$

où ΔV^\ddagger est la différence entre les volumes molaires partiels de l'état de transition et des réactifs et K_T la compressibilité du système. K_T peut être négligé pour les solutions classiques et si ΔV^\ddagger est négatif (ce qui est généralement le cas en polymérisation) alors l'augmentation

de la pression va induire une augmentation de la vitesse de polymérisation. Cet effet n'est néanmoins significatif que pour des pressions élevées (100MPa).

Il apparaît donc que l'augmentation de la température et de la pression devrait accélérer les cinétiques de polymérisation et déplacer les équilibres thermodynamiques de façon plus complexe.

II.2 Fluides supercritiques et polymérisation

On peut distinguer deux façons d'utiliser les fluides supercritiques en polymérisation : soit comme monomère, soit comme solvant.

Dans le premier cas, le monomère est dans des conditions supercritiques de par les températures et les pressions utilisées pour la réaction. C'est vraisemblablement le premier exemple historique de polymérisation dans des conditions supercritiques avec les travaux de l'Imperial Chemical Industries en 1933^[14,15] décrivant la polymérisation de l'éthylène. Le mécanisme de polymérisation est de type radicalaire classique avec un amorçage dû à des traces d'oxygène dans l'éthylène. Ce procédé est utilisé actuellement d'un point de vue industriel (un amorceur étant ajouté). L'éthylène peut se copolymériser avec des acrylates, des éthers vinyliques, des halogénures de vinyle, des diènes ou du dioxyde de soufre. Dans ces conditions de travail, les pressions utilisées sont fréquemment de plusieurs centaines de MPa pour des températures de 350 à 500 K. Nous ne développerons pas plus ce type de technique, où les conditions de pression sont particulièrement élevées et où le monomère est le fluide supercritique.

Dans la deuxième méthode, le fluide est utilisé dans des conditions supercritiques comme un solvant de polymérisation. Dans ce cas là, de nombreux exemples existent, utilisant le CO₂ mais aussi le propane, l'éthane, Les divers types de réactions de polymérisations (radicalaire, cationique, anionique, coordination-insertion, enzymatique) peuvent se rencontrer, associés aux différents procédés (en solution, en émulsion, en dispersion, par précipitation). Ces différents aspects seront évoqués dans la suite de ce travail. De plus, le fluide peut être dans des conditions supercritiques comme solvant de manière identique à précédemment mais aussi réagir comme co-monomère. Les exemples les plus connus sont les copolymérisations de divers monomères (en particulier époxyde) avec le CO₂ pour obtenir des polycarbonates.

La suite de ce chapitre s'attachera plus particulièrement à montrer la diversité des monomères polymérisables dans le scCO₂, ce dernier étant utilisé comme solvant de polymérisation.

II.3 CO₂ comme solvant supercritique de polymérisation.

Le paragraphe suivant s'organise selon le procédé de polymérisation. En effet, selon l'état thermodynamique du système, les polymérisations peuvent être homogènes ou hétérogènes au cours de la réaction.

La première partie concerne les polymérisations homogènes dans le scCO₂.

La deuxième partie concerne les polymérisations hétérogènes dans le scCO₂. On distingue alors trois cas : la polymérisation par précipitation, la polymérisation en dispersion et la polymérisation en émulsion.

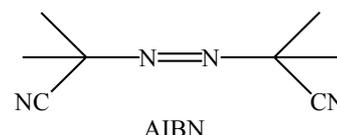
La troisième partie se focalise sur un procédé particulier qui va permettre la formation de matériau composite par la polymérisation d'un monomère au sein d'un polymère gonflé par le scCO₂.

II.3.1 Polymérisation homogène

Peu de polymères sont solubles dans le scCO₂ il y a donc peu de réactions de polymérisations homogènes dans le scCO₂.

Parmi les polymères solubles se trouvent les fluoropolymères. L'immense effort fait pour la synthèse des fluoropolymères vient du fait que dans le scCO₂, les conditions de travail sont moins dangereuses et permettent d'éviter les solvants halogénés^[11]. Que cela soit dans des conditions homogènes ou hétérogènes (voir chapitre suivant), les fluoropolymères obtenus peuvent être utilisés par exemple pour la protection des pierres des infrastructures civiles^[20]. La synthèse commerciale du poly(tétrafluoroéthylène) dans le scCO₂ est prévue par Dupont pour 2006^[21].

Les fluoropolymères sont les premiers exemples de polymérisation radicalaire homogène dans le scCO₂. Ainsi, en 1992, DeSimone et al. décrivent la polymérisation de l'acrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle (FOA : Tableau 9 en annexe)^[22,23] amorcée par l'azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN) à 332,5K et 20,7 MPa. De nombreux autres monomères fluorés ont été polymérisés par la suite (Tableau 9 en annexe).

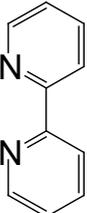
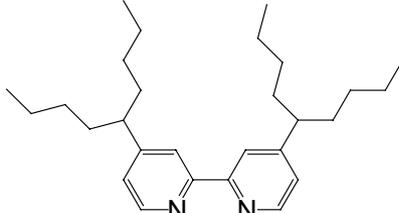
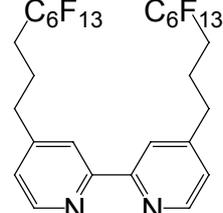


Des télomères de difluoroéthylène et de tétrafluoroéthylène ont été obtenus en présence d'AIBN et de C₄F₉I comme agent télogène^[24,25] en 1994 dans le scCO₂ (T=333-341K, P=20-35MPa). Des oligomères de 2 à 9 unités monomères sont ainsi formés.

La copolymérisation radicalaire homogène du FOA avec des acrylates (méthacrylate de méthyle (MMA), acrylate de butyle (BA)), le styrène, l'éthylène dans des conditions similaires, ainsi que la co-polymérisation de l'acide acrylique à 333,15K et 34,5MPa^[26] (Tableau 10 en annexe) est aussi décrite.

La copolymérisation de l'acrylate de 2-[N-(heptadécafluorooctyl) N-méthyl aminosulfonyl] éthyle (structure Tableau 9 en annexe) a aussi été étudiée par DeSimone et al.^[26] avec l'acrylate de n-octyle et le méthacrylate d'octadécyle (structure Tableau 11 en annexe).

Une étude importante est la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du FOA et du FOMA réalisée par Xia et al.^[28]. Ils ont étudié aussi la copolymérisation du MMA et du DMAEMA (méthacrylate de 2-(diméthylamino) éthyle : structure Tableau 11 en annexe) utilisant un poly(FOA) comme macroamorceur. Le système catalytique est constitué de 2-bromopropionate de méthyle et d'un composé cuivrique ligandé.

			
	bipyridine	4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine	4,4'-di(tridécafluoro-1,1',2,2',3,3'-hexahydroxonyl)-2,2'-bipyridine
Rdt	54	64	83
$\overline{M}_{n,Cal}$ ^{a)}	11 000	13 000	16 800
$\overline{M}_{w,DDL}$	65 000	18 000	17 000

^{a)} $[M]_0/[A]_0 * rendement * M_{monomère} + M_{amorceur}$

Figure 6 : Ligands et résultats correspondant pour la polymérisation du FOMA par transfert d'atome

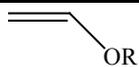
L'influence de la solubilité du cuivre, en fluorant le ligand, a aussi été étudiée et montre que meilleure est la solubilité de l'amorceur, meilleure est le contrôle de la polymérisation (Figure 6).

Il existe d'autres polymérisations radicalaires homogènes dans le CO₂ que celles incluant des monomères fluorés. Récemment, Beuermann et al.^[29] ont décrit la polymérisation radicalaire homogène du styrène dans le scCO₂ (353,2K 20MPa <P< 150MPa), amorcée par l'AIBN. La solution reste homogène pour les raisons suivantes :

- ✓ la présence d'un agent de transfert de chaîne (CBr₄) qui maintient des masses molaires faibles (maximum 11 000g.mol⁻¹),
- ✓ des pressions élevées (jusqu'à 150MPa),
- ✓ la faible conversion en monomère (< 37 %) qui fait jouer au styrène un rôle de co-solvant.

La polymérisation radicalaire ne détient cependant pas le monopole de la polymérisation en phase homogène. En effet, Clark et al.^[30,31] ont décrit la polymérisation cationique homogène dans le scCO₂ de deux éthers vinyliques porteurs de substituants fluorés, amorcée par le dichlorure d'éthylaluminium et des traces d'eau (Tableau 2).

Tableau 2 : Polymérisation cationique d'éthers vinyliques en phase homogène dans le scCO₂

Monomères	Système d'amorçage	T (K)	P (MPa)	Rdt %	\overline{M}_n g.mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
 R= -CH ₂ CH ₂ (CF ₂) _n CF ₃ n= 5-7 -CH ₂ CH ₂ NSO ₂ C ₈ F ₁₇ C ₃ H ₇	EtAlCl ₂ EtOAc	313,2	34,5	40	45000	1,6

A l'intersection entre la polymérisation radicalaire homogène et la polymérisation radicalaire par précipitation se trouvent les études théoriques sur les cinétiques de polymérisation du MMA et du styrène de Quadir et al.^[32,33] et de Beuermann et al.^[34,35]. En effet, le polystyrène et le poly(méthacrylate de méthyle) sont insolubles dans les conditions utilisées dans ces travaux mais les auteurs maintiennent des conversions très faibles (< 5%) pour que le monomère joue le rôle de co-solvant et permette de conduire les expériences dans des conditions homogènes. Ils n'observent pas de changement significatifs des constantes de propagation dans les conditions supercritiques (313,2 K<T<353,15K 16 MPa<P<150MPa) comparées à celles obtenues en masse.

II.3.2 Polymérisation hétérogène

a) Polymérisation par précipitation

Beaucoup de travaux sur la polymérisation radicalaire par précipitation portent sur les monomères vinyliques de part leurs importances industrielles. Ces travaux sont aussi souvent publiés sous forme de brevets. Ainsi, dès 1968, les brevets de Sumitomo Chemical Company^[36,37] issus des travaux de Hagiwara et al.^[38] décrivent la polymérisation de divers monomères vinyliques dans le CO₂ pour des températures variant de 195K à 373K pour des pressions de quelques MPa à plusieurs dizaines de MPa. Il est rapporté l'homopolymérisation du chlorure de vinyle, du styrène, de l'acrylonitrile, de l'acide acrylique et de l'acétate de vinyle ainsi que la copolymérisation statistique du styrène et du méthacrylate de méthyle et celle du chlorure de vinyle avec l'acétate de vinyle. Des brevets de BASF^[39] et B. F. Goodrich^[40] décrivent aussi la polymérisation de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, du formamide de N-vinyle, du pyrrolidone de N-vinyle, de l'acide acrylique et de l'acétate de vinyle.

En 1988, Terry et al. décrivent la polymérisation dans le CO₂ de plusieurs oléfines^[41] amorcée par un peroxyde ou par le trigonox-21 (per-2-éthylhexanoate de tert-butyle). Ils se limitent à mentionner si la polymérisation est effective ou non et ne donnent aucun rendement. L'éthylène et le 1-octène sont homopolymérisés et peut-être copolymérisés (les polymères obtenus n'ont pas été analysés). Le 1-décène ne donne aucun polymère dans les conditions utilisées (Tableau 3).

Tableau 3 : Polymérisation d'oléfines dans le scCO₂^[41]

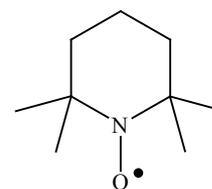
Monomère	Amorceur	Résultat	Conditions de travail
Ethylène	Peroxyde ou Trigonox-21	polymérisation	342,6K<T<349,8K 5,4MPa<P<12,9MPa
1-octène	Peroxyde ou Trigonox-21	polymérisation	6<[M] _{% vol} <50 24h<t _{pol} <48h
1-décène	Trigonox-21	pas de polymérisation	1 à 3 % massique d'amorceur par rapport
Ethylène/1- Octène	Trigonox-21	polymérisation	au monomère

Dans le Tableau 4, différents monomères ont été polymérisés par voie radicalaire dans le scCO₂, donnant lieu à la précipitation du polymère au fur et à mesure de sa formation. De grandes diversités apparaissent, notamment dans les rendements de réaction. Alors que l'acide acrylique peut donner lieu à des rendements de l'ordre de 90% (la polymérisation continuant dans le polymère formé), ceux obtenus pour le MMA plafonnent à 40%.

Les techniques « classiques » de contrôle des masses molaires en solution ou en masse sont appliquées aux polymérisations dans le scCO₂. Ainsi, le MMA a été polymérisé en utilisant un agent de transfert de chaîne^[46] (à base de cobalt porteur de ligands fluorés pour améliorer sa solubilité) permettant le contrôle des masses molaires ($\overline{M}_n = 2\ 000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,2$).

En 1995, Romack et al.^[43] et en 1996 Dada et al.^[44] ont décrit la polymérisation de l'acide acrylique dans le scCO₂ et le contrôle des masses molaires obtenues par la modulation des températures et des pressions de réaction. Romack et al.^[43] décrivent le contrôle des masses molaires par l'ajout d'éthyl mercaptan comme agent de transfert de chaîne ($\overline{M}_n = 2\ 900\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,3$).

Odell et al.^[45] ont initié une étude pour contrôler les masses molaires de polystyrène par l'utilisation de TEMPO, un contre radical. Ils arrivent ainsi à des polymères d'indices de polymolécularité compris entre 1,4 et 2,0, avec des rendements entre 40 et 90%.



TEMPO

La polymérisation du fluorure de vinyle est un des rares exemples de polymérisation dans le scCO₂ qui se déroule en continu^[42,48,49,55]. L'amorceur et le monomère (préalablement mélangé au CO₂) sont introduits séparément et continûment dans le réacteur. Le flux à la sortie est filtré pour récupérer le polymère. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. La même méthode a été appliquée à la polymérisation de l'acide acrylique.

Tableau 4 : (co)-polymérisation radicalaire par précipitation de différents monomères

Monomères	Amorceurs	Conditions de travail (K, MPa)	Ordre de grandeur $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} * 10^3$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	réf
Acide Acrylique	hydroperoxyde de t-butyle AIBN	333,2<T<623,1 12,5<P<34,5	0,32-153	1,1-10,2	[26,36,37,42-44]
Styrène	AIBN peroxyde de benzoyle	333,2<T<398,2 P=27,4-34,5	12	-	[26,36,37,45]
Méthacrylate de méthyle	AIBN	333,2<T<358,0 P=34,5	17-65	1,2-2,8	[26,28,46,47]
Styrène / MMA	AIBN	323,0	-	-	[36,37]
Fluorure de vinyle	AIBN fluoroperoxyde	T=333,2 22,0<P<34,5	10	1,5-10,4	[26,42,48,49]
pentafluorostyrène (structure en annexe)	AIBN	T=333,2 P=34,5	-	-	[26]
acétate de vinyle (structure en annexe)	AIBN	T=338,2 P=14,7-35,2	19-55	2,4-2,8	[36,37,50,51]
TFE (structure en annexe)	AIBN C ₄ F ₉ I	T=341,2 P=34,2	0,62-0,96	1,4-1,6	[24]
TFE / hexafluoropropylène	peroxyde Bis(perfluoro-2-propoxypropionyle)	T=308,2 5,0<P<17,0			[52,53]
TFE / perfluoro(propyl vinyl éther)	peroxyde Bis(perfluoro-2-propoxypropionyle)	T=308,2 9,0<P<17,0	1 000	1,6-2,2	[52,53]
TFE / PSEVPE (structure en annexe)	peroxyde Bis(perfluoro-2-propoxypropionyle)	T=308,2 5,0<P<17,0			[52]
chlorure de vinyle (structure en annexe)	AIBN	338,2<T<343,2 20,0<P<28,0	10-100		[54]

La polymérisation cationique dans le CO_2 date des années soixante^[13] avec les travaux de Biddulph et Plesch^[56] sur l'isobutylène et de Fukui et al.^[57,58] sur le formaldéhyde et l'éthylvinyléther. Néanmoins, ces réactions sont conduites dans le CO_2 liquide et ne seront pas décrites plus avant.

C'est en 1986 que la société Rhône Poulenc^[59] propose le premier exemple de polymérisation cationique d'organosiloxane amorcée par l'acide trifluorométhane sulfonique. Les polymères obtenus en scCO_2 ont des indices de polymolécularité plus faibles (compris entre 1,7 et 2,1) que ceux obtenus en l'absence de solvant (compris entre 2,1 et 3).

1994 est une date importante pour la polymérisation cationique dans le scCO_2 . Pernecker et al.^[60-62] décrivent la première polymérisation dans le scCO_2 de l'isobutylène. La même année, Clark et al.^[30,31] décrivent la polymérisation d'isobutylvinyléther.

Récemment, Mingotaud et al.^[63-65] ont décrit la polymérisation de la phényl-oxazoline (structure Tableau 12 en annexe) par voie cationique.

La polymérisation par métathèse dans le CO_2 supercritique concerne principalement le norbornène. Ainsi Mistele et al.^[66-68] ont utilisé le $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me-}p)_2$ pour polymériser le norbornène (Figure 7).

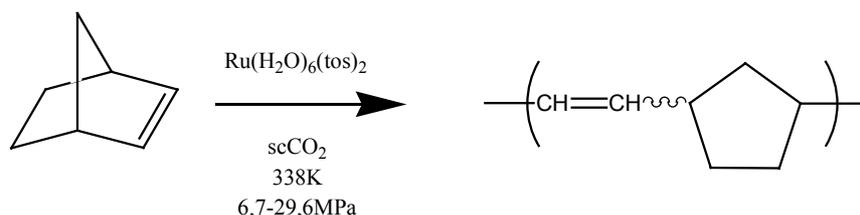
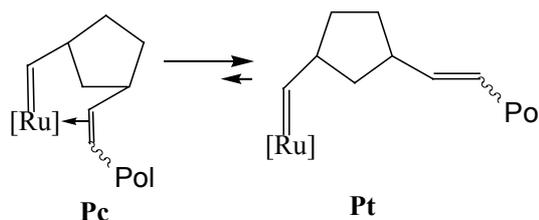


Figure 7 : Polymérisation du norbornène^[66-68]

La microstructure des polynorbornènes obtenus peut être fortement modifiée par l'ajout de méthanol. D'une configuration majoritairement cis (83%) dans le CO_2 seul, cette configuration devient minoritaire (33%) lors de l'ajout de méthanol (15 % wt/vol). Outre la modification de la configuration du polymère obtenu, les rendements sont aussi améliorés par l'ajout d'un co-solvant. Les auteurs attribuent cela à la présence de deux espèces actives dans le mélange. L'augmentation de la polarité du mélange par l'ajout d'un solvant polaire favorise la propagation de l'espèce donnant la configuration trans (Pt) par rapport à l'espèce cis (Pc) où le polymère joue un rôle de ligand (voir ci-contre).



Fürstner et al.^[69,70] et Hu et al.^[71] ont utilisé des catalyseurs à base de ruthénium dit de « Grubbs » et de molybdène dit de « Schrock » qui s'avèrent être nettement plus actifs dans la polymérisation du norbornène. Le catalyseur 1b s'avère être le plus actif et permet aussi la polymérisation du cyclooctène.

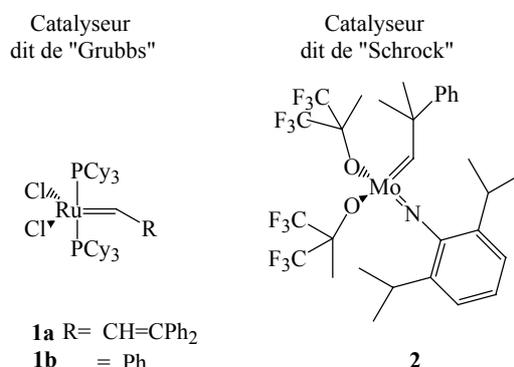


Figure 8 : Catalyseurs pour la polymérisation du norbornène et du cyclooctène^[69,70]

En utilisant un catalyseur à base de rhodium, porteur de différents ligands dont certains fluorés pour assurer une meilleure solubilité, Hori et al.^[72] ont décrit la polymérisation du phénylacétylène. La vitesse de polymérisation dans le scCO_2 est nettement améliorée par rapport aux solvants classiques. De plus, en jouant sur les ligands et les conditions opératoires la stéréorégularité du poly(phénylacétylène) varie.

De Vries et al.^[73,74] ont utilisé les catalyseurs dits de Brookhart (Figure 9) pour polymériser l'éthylène et l'hex-1-ène dans le scCO_2 . Les résultats sont comparables à ceux obtenus dans le dichlorométhane, à savoir des masses molaires de plusieurs dizaines de kilogrammes par mole et des indices de polymolécularité entre 1,5 et 2. La similitude de résultat montre que la précipitation du polymère n'influence pas la réaction, vraisemblablement dû au fait que le polymère est suffisamment gonflé par le CO_2 .

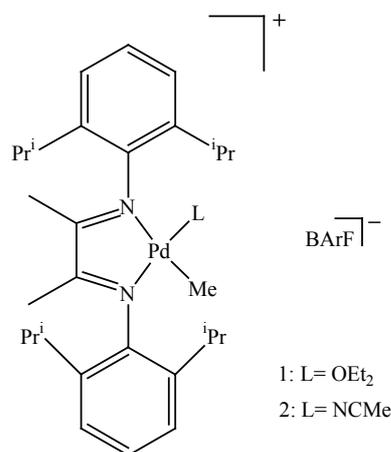


Figure 9 : Catalyseurs dits de Brookhart

Toujours en utilisant des catalyseurs à base de métaux, dont des terres rares, la polymérisation par ouverture de cycle de différents monomères a été réalisée. Mingotaud et al.^[64,65] ont polymérisé l' ϵ -caprolactone dans le scCO_2 utilisant les isopropanolates d'aluminium, d'yttrium et de lanthane. Stassin et al.^[75] ont utilisé le diméthyle dibutoxyde d'étain pour polymériser l' ϵ -caprolactone et ont commencé une étude cinétique mettant en

avant le ralentissement de la polymérisation dans le scCO_2 . Ces travaux seront détaillés ultérieurement.

Hile et al.^[76] ont utilisé l'octanoate d'étain pour copolymériser le D,L-lactide et le glycolide (Figure 10).

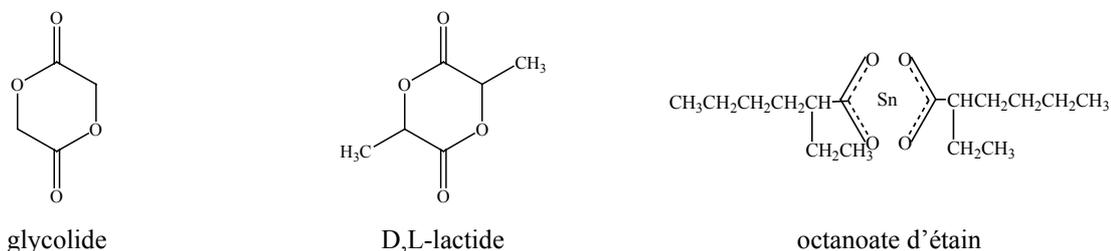


Figure 10 : Monomères et amorceur utilisés par Hile et al. ^[76]

Ils utilisent aussi le scCO_2 pour l'extraction du monomère résiduel et autres produits de la réaction. Ces polymères sont des polymères biodégradables et bioassimilables, utilisés dans différentes applications médicales telles que l'encapsulation, ou la suture.

D'autres polymères biodégradables ont été synthétisés par voie enzymatique dans le scCO_2 . Bien que tous les polymères naturels soient obtenus *in vivo* par catalyse enzymatique, ce n'est que depuis une dizaine d'années que des polymères synthétiques ont été réalisés par catalyse enzymatique^[77].

Takamoto et al.^[78] ont décrit la synthèse de polyester aliphatique dans le scCO_2 . Ils décrivent l'homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone, de la 11-undécanolide et de la 12-dodécanolide. La copolymérisation de l' ϵ -caprolactone et de la 12-undécanolide est aussi efficace. La polytransestérification d'un diol et de l'adipate de divinyle est décrite. Les principaux résultats sont résumés dans le Tableau 5 :

Tableau 5 : Synthèse enzymatique de polyesters dans le CO_2

Monomère (s)	Rdt (%)	\overline{M}_n ^{c)}	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
ϵ -caprolactone ^{a)}	85	17000	4
11-undécanolide ^{a)}	70	3200	-
12-dodécanolide ^{a)}	quantitatif	7700	-
ϵ -caprolactone/12-dodécanolide ^{b)}	quantitatif	13000	-
adipate de divinyle / butan-1,4-ol ^{a)}	quantitatif	3900	-

^{a)} 333K, 10MPa, 24h, ^{b)} 333K, 10MPa, 120h, ^{c)} CES calibrage polystyrène

On peut noter des temps de polymérisation longs et les polymères obtenus ont de faibles masses molaires. Les rendements sont assez bons dans le cas de l' ϵ -caprolactone et de la 11-undécanolide.

D'un autre point de vue, l'utilisation du CO₂ comme une réserve de carbone est particulièrement intéressante. En effet, outre son abondance naturelle, à l'heure où le CO₂ est décrié pour des questions environnementales, son utilisation pour la formation de matériaux peut représenter une des solutions pour son stockage.

L'utilisation du CO₂ comme co-monomère pour la synthèse de polycarbonates remonte à 1966 (le brevet de Stevens^[79]). Pour des concentrations élevées en oxyde d'éthylène (fraction massique de 0,5 à 0,8), des polycarbonates de masses variant de 700 à 5000g.mol⁻¹ sont obtenus, avec 3 à 10 unités carbonates par chaîne.

Pour de plus amples détails sur ces travaux réalisés dans des conditions souvent sous-critiques et majoritairement conduites dans des solvants organiques, on peut se référer aux revues de Kuran^[80,81].

La réaction du CO₂ avec différents cycles permet d'obtenir des polycarbonates ou / et des carbonates cycliques (Figure 11). Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés comportent un ou plusieurs atomes de zinc, porteurs de différents ligands.

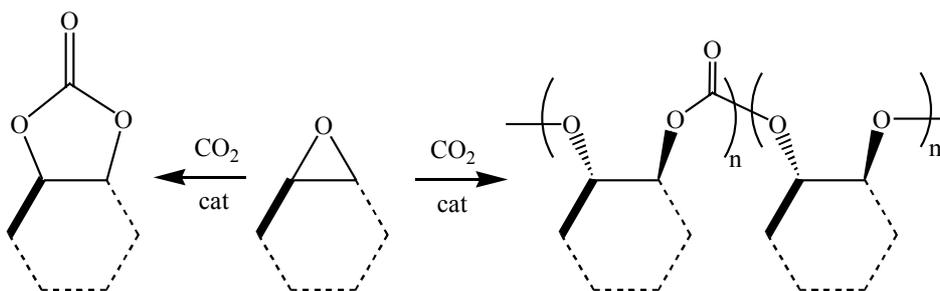


Figure 11 : Formation de carbonate cyclique et / ou de polycarbonate selon le composé (oxyde d'éthylène, oxyde de propylène et oxyde de cyclohexène), le catalyseur et les conditions expérimentales^[82]

Si pour un certain nombre d'applications (solvants polaires, synthèse de poly(éthylène téréphthalate), additifs pour les fluides hydrauliques^[83]) l'obtention de carbonates cycliques est souhaitée, dans la réaction de polymérisation le carbonate cyclique est un produit secondaire non désiré.

Les travaux de Darensbourg et al.^[84] en 1995 envisagent le CO₂ non seulement comme un co-monomère mais aussi comme le solvant de polymérisation. Le pourcentage de carbonate cyclique est inférieur à 10% et la formation d'unité carbonate est nettement majoritaire ($n \gg m$ dans la Figure 11). Ils ont ainsi mené des études sur l'oxyde de propylène dans le scCO₂ (T=333-358K P=20-82MPa). Des polycarbonates de quelques dizaines de kilogramme par mole sont obtenus avec des indices de polymolécularité larges (jusqu'à 19).

Un des principaux freins à l'utilisation de ces amorceurs est leur faible activité (< à 35 g de polymère par gramme de Zn). Parallèlement, Darensbourg et al. ^[85] mènent des travaux dans

le CO_2 à des pressions inférieures à la pression critique, qui permettent d'obtenir des activités jusqu'à 1 200 grammes de polymère par gramme de zinc. Rapidement, les activités obtenues avec les amorceurs utilisés en scCO_2 se rapprochent de celles obtenues dans des conditions plus usuelles.

Les travaux de Tan et al.^[86] portent aussi sur la copolymérisation de l'oxyde de propylène dans des conditions où le CO_2 est supercritique en utilisant des catalyseurs à base d'yttrium. L'activité peut atteindre 250 grammes de polymère par gramme d'yttrium mais ces polymérisations sont réalisées en présence de solvant organique.

En 1996, Super et al.^[87-89] utilisent un catalyseur porteur de ligands fluorés pour augmenter sa solubilité dans le scCO_2 et étudier la copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène. Ce catalyseur présente une activité proche de 400 grammes de polymère par gramme de zinc. Les polymères obtenus sont similaires à ceux de Darensbourg avec un fort taux d'unité carbonate (> à 90%), des masses molaires de quelque dizaines de milliers de grammes par mole et des indices de polymolécularité larges (entre 2 et 12).

Récemment, Mang et al.^[90] ont obtenu des copolymères de l'oxyde de cyclohexène et de CO_2 (taux d'unité carbonate > à 90%) avec des indices de polymolécularité inférieurs à 1,4 et des masses molaires inférieures à $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour cela, ils utilisent un catalyseur à base de chrome porteur de ligand fluorés permettant de le solubiliser dans le scCO_2 . Ce catalyseur a une activité nettement améliorée par rapport aux précédents (jusqu'à 3 900 grammes de polymère par gramme de chrome).

La formation de polycarbonate par copolymérisation d'un époxyde et du CO_2 n'est pas la seule voie de synthèse. En fait, d'un point de vue industriel, le polycarbonate se fait actuellement par deux voies^[91].

La première est la polycondensation interfaciale du bisphénol A et du phosgène (COCl_2) dans un mélange de dichlorométhane et d'eau (Figure 12). Cela permet d'obtenir des polymères de masses molaires élevées (jusqu'à $10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Néanmoins, cette méthode nécessite l'utilisation dangereuse du phosgène et produit de nombreux déchets aqueux.

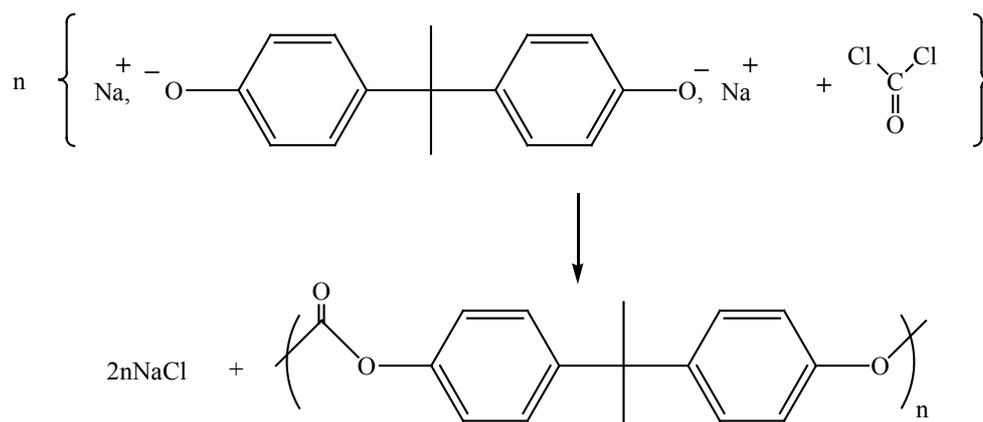


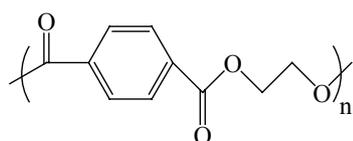
Figure 12 : Polycondensation interfaciale du sel disodique du Bisphénol A et du phosgène

La seconde voie est la polycondensation du bisphénol A et d'un diaryl carbonate. Cette méthode a l'avantage de ne pas utiliser le phosgène. Mais les masses molaires obtenues sont plus faibles et la technique de polymérisation nécessite l'utilisation de hautes températures associées à des techniques de vide pour extraire le condensat.

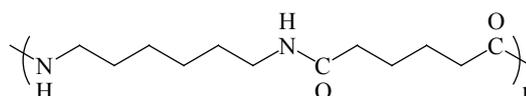
Les travaux de plusieurs équipes de recherches^[92-94] ont montré les avantages d'utiliser le $scCO_2$ pour résoudre les problèmes liés à la seconde voie. En effet, le CO_2 va d'une part gonfler le polymère et d'autre part solubiliser le condensat. Le gonflement par le CO_2 va abaisser la viscosité du polymère et permettre l'utilisation de températures moins élevées. Un flux de CO_2 va permettre l'extraction du condensat et d'atteindre des rendements, et donc des masses molaires, plus élevés.

Toujours afin d'obtenir des polycarbonates, la polycondensation à l'état solide d'oligomères peut aussi se faire en présence de $scCO_2$ ^[91,95-98]. Outre l'extraction du condensat et donc l'augmentation du rendement de polymérisation, le CO_2 va aussi faciliter la cristallisation des oligomères en expulsant les molécules de solvant résiduel. Le CO_2 va de plus abaisser la température de transition vitreuse du polymère et permettre ainsi de travailler à des températures plus faibles. Les polycarbonates obtenus sont alors plus transparents (une des propriétés attendues de ce matériau).

La polymérisation par étape de polyester a aussi été réalisée^[99,100] que cela soit du poly(téréphtalate d'éthylène)^[100] (PET) ou du Nylon-6,6^[93].



poly(téréphtalate d'éthylène)



nylon6,6 ; polyhexaméthylèneadipamide

La polymérisation de monomères diallyliques par hydrosilylation^[101] a été comparée selon le solvant utilisé. Les résultats sont en faveur du scCO₂ (353K 34MPa) par rapport au benzène avec une baisse de l'indice de polymolécularité et une augmentation des masses molaires.

D'autres polymérisations dans le scCO₂ conduisant à une précipitation du polymère peuvent être citées :

- ✓ La synthèse d'un polymère conducteur a été décrite pour la première fois en 1997 par Kerton et al.^[102]. Le rendement en polypyrrole obtenu dans le scCO₂ est similaire à celui obtenu dans des solvants organiques en ajustant les conditions de polymérisation. Néanmoins, la conductivité des pastilles de polymère obtenues est inférieure de deux à trois ordres de grandeurs.
- ✓ La polymérisation thermique par ouverture de cycle de ferrocénophane^[103] permet d'obtenir un polymère de masses molaires intéressantes (\overline{M}_w jusqu'à 287 000 g.mol⁻¹ et indice de polymolécularité compris entre 3 et 6) mais qui n'est pas plus détaillée quant aux propriétés magnétiques et semi-conductrices de ce polymère.

Les polymérisations décrites jusqu'à maintenant mettent en jeu le monomère, le système d'amorçage, le scCO₂ et le polymère. Peu de polymères sont solubles et la majorité précipite lorsqu'ils accèdent à une certaine masse molaire.

Néanmoins l'ajout de stabilisants, d'amphiphiles, ou de tensioactifs va permettre la synthèse de polymères, insolubles dans la phase dispersante.

Selon l'état de la phase avant le début de la réaction de polymérisation, on classe les réactions selon différents types :

- Dispersion : le monomère et l'amorceur sont solubles dans le solvant (scCO₂)
- Emulsion : le monomère est peu soluble dans le solvant (scCO₂) et l'amorceur est soluble dans le solvant

b) Polymérisation en dispersion

Pour la stabilisation des dispersions il faut distinguer deux approches différentes. La première met en jeu un tensioactif dont une partie va être soluble dans la phase dispersante et une autre insoluble, qui va interagir préférentiellement avec le polymère formé. La seconde approche met en jeu un tensioactif soluble dans la phase dispersante porteur d'une fonction similaire au monomère. Ce macromonomère va donc être copolymérisé, la partie soluble stabilisant ainsi les particules de polymère.

On peut résumer les différents types de tensioactifs étudiés en polymérisation en dispersion dans le scCO₂ comme suit :

- homopolymère de type fluoré
- copolymère statistique
- copolymère en peigne
- copolymère à blocs
- macromonomère

Comme on peut s'y attendre, la partie du tensioactif soluble dans le CO₂, dite « CO₂-phile », est principalement constituée de fluoropolymères ou de polysiloxanes.

La grande majorité des études de polymérisation en dispersion porte sur le MMA et le styrène, utilisant les différents types de stabilisants présentés ci-dessus.

La polymérisation radicalaire en dispersion du MMA en 1994 par DeSimone et al.^[47] initie de nombreux travaux sur ce sujet^[28,104-109]. De nombreuses équipes vont alors travailler sur la polymérisation radicalaire en dispersion du MMA^[110-122] (Tableau 6).

Tableau 6 : Stabilisants utilisés en polymérisation radicalaire en dispersion du MMA

MMA	Stabilisant	réf
	poly(FOA)	[28,47,104,106,107,109]
	poly(siloxane-b-acide méthacrylique)	[121]
	poly(siloxane-b-acide pyrrolidonecarboxylique)	
	macromonomère	
	Poly(siloxane)-terminé méthacrylate de méthyle	[105,109,110,113,115,117-119]
	Poly(siloxane)-terminé vinyle	
	Poly(siloxane)-terminé méthacrylate	
	poly(MMA-b-fluorométhacrylate)	[120]
	copolymères branchés	
	poly(MMA-co-méthacrylate d'hydroéthyle)-g-poly(oxyde de perfluoropropylène)	[116]
	poly(méthyl vinyl éther-alt- anhydride maléic)-g-fluoroalkyle	[112]
	poly(FOA-b-Styrène)	[108,122]
	poly(triéthoxysilane de (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl))	[114]
	poly(perfluoroéther)-terminé acide carboxylique	[111]

L'ajout de stabilisant induit une augmentation du rendement de polymérisation (de l'ordre de 90%) avec une augmentation des masses molaires^[47] (\overline{M}_n de l'ordre de 10^5 g.mol^{-1}). Les particules produites sont généralement de l'ordre de 1-3 μm avec des indices de polydispersité faibles (variant de 1,01 à 1,52 selon la concentration en macromonomère PDMS-MMA^[105]).

La polymérisation en dispersion du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle^[123] et du méthacrylate de glycidyle^[124] a aussi été réalisée en utilisant un copolymère à blocs poly(FOA-b-Styrène) ou le poly(FOA) comme stabilisant. Dans ces deux cas, le poly(FOA) conduit à des morphologies de particules irrégulières alors que le copolymère à blocs permet des indices de polydispersité de 1,01.

Le styrène est un autre monomère particulièrement étudié^[105,108,122,125-131] (Tableau 7).

Tableau 7 : Stabilisants utilisés en polymérisation radicalaire en dispersion du styrène

Styrène	Stabilisant	réf
	poly(FOMA-co-styrène)	[125]
	poly(FOA), poly(FOMA)	[126,127]
	poly(siloxane-b-styrène)	[128,129]
	poly(FOA-b-styrène)	[108,122,130,131]
	poly(siloxane)-terminé méthylacrylate	[105]

Les résultats de la polymérisation en dispersion sont plus variés que dans le cas des méthacrylates. Mais généralement, les copolymères à blocs sont les plus efficaces, augmentant très nettement le rendement de polymérisation pour des indices de polydispersité relativement peu élevés.

On trouve d'autres exemples de polymérisations en dispersion. Ainsi le 2,6-diméthylphénol est polymérisé par couplage oxydant dans le scCO₂ utilisant le poly(FOA) ou un copolymère à bloc du styrène et du FOA^[132,133] (Figure 13). Dans le cas du copolymère, les masses molaires obtenues (jusqu'à 17200 g.mol⁻¹) et les rendements (jusqu'à 86 %) sont fortement augmentés par la présence du stabilisant.

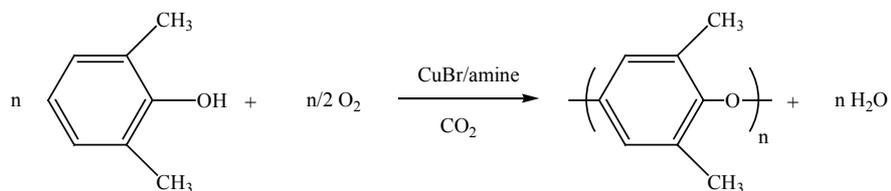


Figure 13 : Couplage oxydant du 2,6-diméthyl phénol^[132]

L'acétate de vinyle a aussi été étudié avec différents stabilisants^[50,51,134]. La copolymérisation de ce monomère avec l'éthylène^[51] peut aussi se faire en dispersion.

Cooper et al.^[135] ont décrit la polymérisation de divinylbenzène.

Quelques exemples de polymérisations par étapes en dispersion dans le scCO₂ ont été décrits.

Ainsi, la polymérisation par étapes du bisphénol A et du carbonate de diphenyle a été étudiée en utilisant des tensioactifs (poly(carbonate-A-b-diméthylsiloxane)^[94]. Le but visé était de permettre une meilleure extraction du condensat par une augmentation de la surface de

contact entre les particules et le CO_2 mais aussi de faciliter le transport du polymère obtenu sous forme de particules. L'efficacité du système n'est pas explicitée.

Le poly(téréphtalate d'éthylène) peut aussi être obtenu en utilisant un copolymère statistique d'acide acrylique et de FOA comme stabilisant^[100].

Avant de conclure sur les polymérisations en dispersion, une remarque d'un point de vue expérimental paraît importante. Christian et al.^[115] ont mis en évidence l'interaction entre les radicaux et le métal du réacteur. En effet, deux réactions de polymérisations radicalaires ont été menées dans le même réacteur. Lors de la réaction non agitée, de meilleurs rendements sont observés ainsi que des masses molaires plus fortes. L'absence d'agitation permet la formation d'un film de polymère sur les parois du réacteur et ainsi inhibe les interactions qui ont lieu entre les radicaux et le métal. Ce film ne peut pas se former lorsque le réacteur est soumis à une agitation, les interactions entre les radicaux et le métal du réacteur ont lieu conduisant à une diminution du rendement et des masses molaires.

De nombreux tensioactifs sont efficaces pour la polymérisation en dispersion et permettent d'améliorer dans certains cas les rendements et les masses molaires. Pouvoir évacuer le solvant par simple détente et former des billes de tailles relativement homogènes font parties des grands avantages de la polymérisation en dispersion dans le scCO_2 .

De plus, des travaux portant sur des tensioactifs pouvant être utilisés dans le CO_2 mais aussi dans l'eau^[121], permettent d'envisager de redisperser directement dans l'eau les particules produites dans le CO_2 , ce qui permet d'éviter des étapes de mise en forme de matériaux et de retraitement.

c) Polymérisation en émulsion

Dans ce cas, le monomère et le polymère sont peu solubles dans la phase dispersante. La polymérisation en émulsion dans le scCO_2 va permettre de réduire la quantité de solvant organique utilisé et la quantité de déchets aqueux produite^[136]. En effet, dans les polymérisations en émulsion classique, deux étapes sont nécessaires. Une première étape de polymérisation et de récupération du polymère est suivie d'une étape de mise en forme du polymère. L'avantage du scCO_2 est de pouvoir directement moduler les formes des particules lors de la polymérisation en jouant sur les paramètres température et pression.

La faible solubilité de l'eau et du CO_2 a été utilisée pour former des systèmes biphasiques, dits en émulsion. Ainsi, le TFE^[137] et le MMA^[138] ont été polymérisés dans un mélange CO_2 / solution aqueuse.

L'acrylamide a été polymérisé dans une émulsion inverse en utilisant un tensioactif fluoré terminé par un groupe amine^[139]. En présence ou en absence de tensioactifs, les masses molaires du polymère sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec des solvants classiques (alcane). Néanmoins, dans le scCO₂, la présence du tensioactif améliore le rendement.

Récemment, Hile et al.^[140] ont rapporté la copolymérisation en émulsion du D,L-lactide et du glycolide en utilisant le poly(FOA). Ils mentionnent un effet important du tensioactif conduisant à une augmentation significative des masses molaires et du rendement de la polymérisation.

II.3.3 Synthèse de matériaux composites

Parmi les avantages du scCO₂, la possibilité de gonfler un polymère permet de réduire un certain nombre de contraintes mécaniques, d'abaisser les températures de transition vitreuse des polymères, de favoriser la diffusion du monomère...

Tirant avantage de ces propriétés, plusieurs équipes de recherche ont travaillé sur la polymérisation in-situ de divers monomères dans une matrice de polymère, gonflée par le scCO₂. Les exemples cités dans la littérature sont rassemblés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Synthèse de composites par la polymérisation in-situ de monomère au sein de matrices gonflées par le scCO₂

Polymère formé	Matrice	réf
polystyrène	poly(chlorotrifluoroéthylène)	[141,142]
	poly(4-méthyl-1-pentène)	[141]
	poly(éthylène)	[141]
	nylon-6,6	[141]
	poly(oxyméthylène)	[141]
	polycarbonate de bisphénol A	[141]
	Poly(tétrafluoroéthylène-co-hexafluoropropylène)/	[143]
cyanoacrylate de 2-éthyle	Poly(tétrafluoroéthylène-co-hexafluoropropylène)/	[144]

Deux protocoles expérimentaux sont à différencier :

- ✓ Le premier concerne la synthèse du polystyrène dans différentes matrices. Il consiste à gonfler une matrice de polymère avec une solution de CO₂, de styrène et d'un amorceur radicalaire. La polymérisation a lieu et le CO₂ est évacué, conduisant ainsi à la formation du composite. L'interpénétration des deux polymères a été plus spécifiquement étudiée dans le cas du couple polyéthylène / polystyrène^[145]. La diffusivité du monomère dans la matrice polymère est améliorée. Les propriétés mécaniques sont grandement améliorées par ce procédé par rapport aux procédés mettant en œuvre des solvants usuels.
- ✓ Le second est celui du cyanoacrylate de 2-éthyle^[144], où la matrice de polymère est préalablement imprégnée par l'amorceur en utilisant du CO₂. Puis une solution de monomère et de scCO₂ est ajoutée. La polymérisation qui en résulte conduit principalement à un mélange des polymères à la surface de la matrice. En effet, lors de la seconde étape, l'amorceur migre vers la surface et amorce la polymérisation lors de la mise en contact avec le monomère qui pénètre. La vitesse de migration varie selon le type d'amorceur. On peut ainsi synthétiser des matériaux ayant des surfaces composites de différentes épaisseurs, en ajustant le couple amorceur / monomère. A noter que cette polymérisation est une polymérisation anionique d'un monomère vinylique. Celle-ci est rendue possible car l'espèce anionique formée est très peu sensible au CO₂.

III Conclusion

La diversité des monomères polymérisables dans le scCO₂ est très grande. Cependant la polymérisation dans le scCO₂ n'a pas forcément beaucoup d'impact sur les caractéristiques du polymère obtenu au regard de celles obtenues lors des polymérisations mettant en œuvre des solvants usuels. Par contre la polymérisation en milieu FSC permet de remplacer les solvants organiques par un solvant moins toxique et donc de limiter la production de sous-produits polluants et enfin de réduire la consommation en énergie.

Nous rappelons ci-après quelques synthèses mettant en avant ces avantages :

1. La synthèse industrielle de PTFE par Dupont est basée sur la grande réactivité des composés fluorés. Cette dernière est considérablement diminuée dans le scCO₂ (améliorant ainsi la sécurité de travail) et les polymères formés sont solubles dans ce milieu.
2. La possibilité de synthétiser des composites, où deux polymères sont intimement associés pour la mise au point de matériaux à propriétés modulables.
3. L'utilisation du CO₂ comme co-monomère (synthèse de polycarbonate, matériau industriellement important) représente une voie certes mineure mais non négligeable de stockage du CO₂.
4. Pour les applications biomédicales, le CO₂ est une voie intéressante pour éviter des étapes de séchage de solvant organique, mais aussi pour les extractions de divers produits secondaires résiduels indésirables.

La présentation des différents types de polymérisation dans le CO₂ s'est articulée autour de l'état thermodynamique du système. Ce dernier a plusieurs effets sur la réaction de polymérisation.

D'un point de vue chimique, la connaissance de l'état thermodynamique peut permettre d'accéder aux différentes caractéristiques du système. Ainsi, alors que dans le cas du procédé en solution homogène la concentration en radicaux est définie par la concentration en amorceur (dans le cas le plus simple), cette même concentration en radicaux est définie par le nombre de particules formées lors du procédé en émulsion^[146].

Du point de vue du matériau formé, le procédé va influencer l'aspect du polymère, de billes uniformes en taille à un polymère précipité au fond du réacteur.

Pour la compréhension des phénomènes physiques et chimiques qui guident la polymérisation, il est donc fondamental de connaître l'état thermodynamique du système.

La suite de ce travail porte sur la détermination des diagrammes de phases des différents mélanges présents au cours de la polymérisation, à savoir dans le cas des systèmes que nous avons étudiés :

- mélange binaire ϵ -caprolactone / CO₂
- mélange ternaire ϵ -caprolactone / poly(ϵ -caprolactone) / CO₂
- mélange binaire poly(ϵ -caprolactone) / CO₂

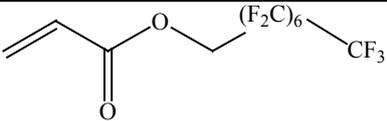
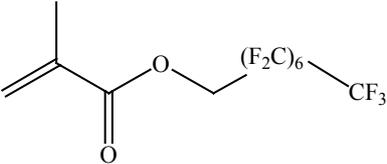
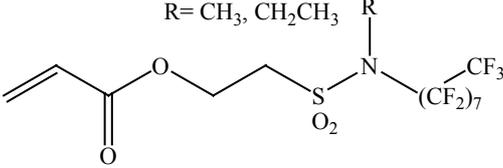
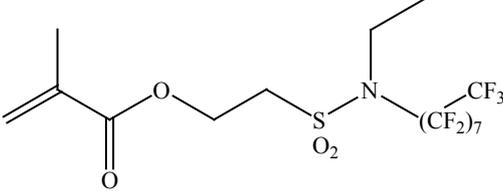
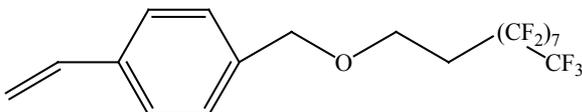
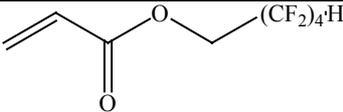
Ceux-ci sont représentatifs respectivement du début de la polymérisation, des étapes intermédiaires de réaction et de la fin de la polymérisation dans le cas où le monomère serait totalement consommé ou extrait.

IV Figures et Tableaux

Figure 1 : Diagramme de phase (P, ρ, T) d'un corps pur où S représente la phase Solide, L la phase liquide, G la phase gaz et FSC le domaine supercritique	9
Figure 2 : Diagramme de phase (P, T) d'un corps pur	10
Figure 3 : Diagramme de phase (P, ρ) d'un corps pur.....	10
Figure 4 : Points critiques de quelques solvants ^[4]	11
Figure 5 : Equilibre dans une réaction de polymérisation	14
Figure 6 : Ligands et résultats correspondant pour la polymérisation du FOMA par transfert d'atome..	18
Figure 7 : Polymérisation du norbornène ^[66-68]	23
Figure 8 : Catalyseurs pour la polymérisation du norbornène et du cyclooctène ^[69,70]	24
Figure 9 : Catalyseurs dits de Brookhart.....	24
Figure 10 : Monomères et amorceur utilisés par Hile et al. ^[76]	25
Figure 11 : Formation de carbonate cyclique et / ou de polycarbonate selon le composé (oxyde d'éthylène, oxyde de propylène et oxyde de cyclohexène), le catalyseur et les conditions expérimentales ^[82]	26
Figure 12 : Polycondensation interfaciale du sel disodique du Bisphénol A et du phosgène.....	28
Figure 13 : Couplage oxydant du 2,6-diméthyl phénol ^[132]	32
Tableau 1 : Comparaison de propriétés thermodynamiques caractéristiques de liquides, de gaz et de fluides supercritiques	11
Tableau 2 : Polymérisation cationique d'éthers vinyliques en phase homogène dans le scCO ₂	19
Tableau 3 : Polymérisation d'oléfines dans le scCO ₂ ^[41]	20
Tableau 4 : (co)-polymérisation radicalaire par précipitation de différents monomères.....	22
Tableau 5 : Synthèse enzymatique de polyesters dans le CO ₂	25
Tableau 6 : Stabilisants utilisés en polymérisation radicalaire en dispersion du MMA.....	31
Tableau 7 : Stabilisants utilisés en polymérisation radicalaire en dispersion du styrène.....	32
Tableau 8 : Synthèse de composites par la polymérisation in-situ de monomère au sein de matrices gonflées par le scCO ₂	34
Tableau 9 : Monomères polymérisés de façon homogène dans le CO ₂ en présence d'AIBN	39
Tableau 10 : Monomères copolymérisés avec le FOA dans des conditions homogènes en présence d'AIBN	40
Tableau 11 : Structures de différents co-monomères	40
Tableau 12 : Structure de différents monomères.....	40

V Annexe

 Tableau 9 : Monomères polymérisés de façon homogène dans le CO₂ en présence d'AIBN

Monomère	Ordre de grandeur de \overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	Réf
	10 ⁵	[22,23]
acrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle (FOA)		
	10 ⁵	[22,23]
méthacrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle (FOMA)		
	10 ⁵	[22]
acrylate de 2-[N-(heptadécafluorooctyl) N-alkyl aminosulfonyl] éthyle		
	10 ⁵	[22]
méthacrylate de 2-[N-(heptadécafluorooctyl) N-éthyl aminosulfonyl] éthyle		
	-	[26]
p-1H,1H,2H,2H-perfluorodécyl oxy méthyl styrène		
	10 ³	[27]
acrylate de 1H, 1H, 5H-octafluoropentyle		

T=332,5-338,2K ; P=20,5-34,5MPa

Tableau 10 : Monomères copolymérisés avec le FOA dans des conditions homogènes en présence d'AIBN

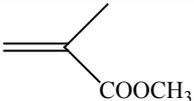
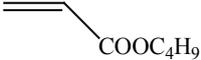
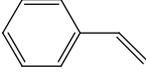
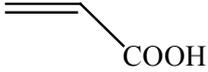
		
Méthacrylate de méthyle ^[22,23]	Acrylate de butyle ^[22,23]	Ethylène ^[22,23]
		
Fluorure de vinylidène ^[26]	Styrène ^[22,23]	Acide acrylique ^[26]

Tableau 11 : Structures de différents co-monomères

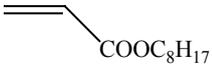
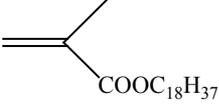
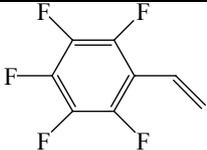
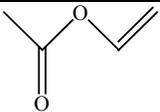
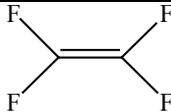
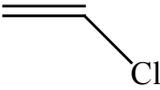
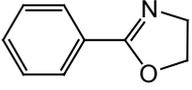
		
Acrylate de n-octyle	Méthacrylate d'octadécyle	Méthacrylate de 2-(diméthylamino) éthyle

Tableau 12 : Structure de différents monomères

		
pentafluorostyrène	acétate de vinyle	tétrafluoroéthylène (TFE)
$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$		
PSEVPE	chlorure de vinyle	Phényl-oxazoline

VI Références bibliographiques

- 1) C. Cagniard de Latour, "Nouvelle note de M. Cagniard de Latour, sur les effets qu'on obtient par l'application simultanée de la chaleur et de la compression à certains liquides", *Annales de Chimie et de Physique*, (1823), 3, 410.
- 2) C. Cagniard de Latour, "Exposés de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée", *Annales de Chimie et de Physique*, (1822), 2, 127.
- 3) J. S. Rowlinson, "Thomas Andrews and the critical point", *Nature*, (1969), 224, 541.
- 4) P. G. Jessop, T. Ikariya et R. Noyori, "Homogeneous catalysis in supercritical fluids", *Chem. Rev.*, (1999), 99, 475-493.
- 5) P. Laperrousaz et V. Lepetit, "Le CO₂ supercritique diffuse dans l'industrie", dans *L'usine Nouvelle*, n° 2810, (2002)
- 6) C. Erkey, "Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review", *J. Supercrit. Fluids*, (2000), 17, 259-287.
- 7) N. Thi-PHUONG, "Application de la microencapsulation pour la désacidification de masse", *Actualités de la conservation*, (1999), 9.
- 8) M. Ree, J. Y. Bae, J. H. Jung et T. J. Shin, "A new copolymerization process leading to poly(propylene carbonate) with a highly enhanced yield from carbon dioxide and propylene oxide", *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1999), 37, 1863-1876.
- 9) X. Xiaoding et J. A. Moulijn, "Mitigation of CO₂ by chemical conversion: plausible chemical reactions and promising products", *Energy and Fuels*, (1996), 10, 305-325.
- 10) A. I. Cooper, "Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide", *J. Mater. Chem.*, (2000), 10, 207-234.
- 11) J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young et J. M. DeSimone, "Polymerizations in supercritical carbon dioxide", *Chem. Rev.*, (1999), 99, 543-563.
- 12) A.-F. Mingotaud, "Réactions de polymérisations en milieu fluide supercritique", dans *Fluides supercritiques et matériaux*, Biarritz (1999), Editeur: F. Cansell, M. H. Delville et P. Subra, 47-92.
- 13) J. M. DeSimone et D. A. Canelas, "Polymerization in liquid and supercritical carbon dioxide", *Adv. Pol. Sci.*, (1997), 133, 103.
- 14) K. M. Scholsky, "Polymerizations reactions at high pressure and supercritical conditions", *J. Supercrit. Fluids*, (1993), 6, 103-127.
- 15) K. M. Scholsky, "Supercritical polymerization reactions", *Polym. Prepr.*, (1990), 31, 685-686.
- 16) K. A. Shaffer et J. M. DeSimone, "Chain polymerizations in inert near- and supercritical fluids", *Trends Pol. Sci.*, (1995), 3, 146-153.
- 17) A. I. Cooper et J. M. DeSimone, "Polymer synthesis and characterization in liquid / supercritical carbon dioxide", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (1996), 1, 761-768.
- 18) N. Ajzenberg, F. Trabelsi et F. Recasens, "What's new in industrial polymerization with supercritical solvents? A short review", *Chem. Eng. Technol.*, (2000), 23, 829-839.
- 19) A. Baiker, "Supercritical fluids in heterogeneous catalysis", *Chem. Rev.*, (1999), 99, 453-473.

- 20) F. E. Henon, M. Camaiti, A. L. C. Burke, R. G. Carbonell, J. M. DeSimone et F. Piacenti, "Supercritical CO₂ as a solvent for polymeric stone protective materials", *J. Supercrit. Fluids*, (1999), 15, 173-179.
- 21) M. McCoy, "DuPont, UNC Partnership Yields Teflon Investment", *Chem. Eng. News*, (1999), 77, 17.
- 22) Z. Guan, C. S. Elsbernd et J. M. DeSimone, "Homogenous free radical polymerization of fluorinated monomers in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1992), 33, 329.
- 23) J. M. DeSimone, Z. Guan et C. S. Elsbernd, "Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide", *Science*, (1992), 257, 945-947.
- 24) T. J. Romack, J. R. Combes et J. M. DeSimone, "Free-radical telomerization of tetrafluoroethylene in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1995), 28, 1724-1726.
- 25) J. R. Combes, Z. Guan et J. M. DeSimone, "Homogeneous free-radical polymerizations in carbon dioxide. 3. Telomerization of 1,1-difluoroethylene in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1994), 27, 865.
- 26) Z. Guan, J. R. Combes, C. S. Elsbernd et J. M. DeSimone, "Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1993), 34, 447.
- 27) J. Ryan, C. Erkey et J. M. Shaw, "Kinetics of polymerization of 1H, 1H, 5H octafluoropentyl acrylate in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1997), 38, 428.
- 28) J. Xia, T. Johnson, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski et J. M. DeSimone, "Atom transfer radical polymerization in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1999), 32, 4802-4805.
- 29) S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer et A. Wahl, "Homogeneous free-radical polymerization of styrene in supercritical CO₂", *Macromol. Rapid Commun.*, (1999), 20, 26.
- 30) M. R. Clark et J. M. DeSimone, "Cationic polymerizations in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1994), 35, 482-483.
- 31) J. M. DeSimone et M. R. Clark, "Cationic polymerization of vinyl and cyclic ethers in supercritical and liquid carbon dioxide", *Macromolecules*, (1995), 28, 3002-3004.
- 32) M. A. Quadir, J. M. DeSimone, A. M. van Herk et A. L. German, "Pulsed-laser polymerization of methyl methacrylate in liquid and supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1998), 31, 6481.
- 33) A. M. van Herk, B. G. Manders, D. A. Canelas, M. A. Quadir et J. M. DeSimone, "Propagation rate coefficients of styrene and methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1997), 30, 4780-4782.
- 34) S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, I. Lacik et A. Wahl, "Pressure and temperature dependence of the propagation rate coefficient of free-radical styrene polymerization in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (2002), 35, 3866-3869.
- 35) S. Beuermann, "Propagation kinetics in free-radical polymerizations", *Macromol. Symp.*, (2002), 182, 31-42.
- 36) Sumitomo Chemical Company, "Nouveau procédé pour la polymérisation d'un composé vinylique", (1968), France, N°: **FR1,524,533**.
- 37) K. Fukui, T. Kagiya, H. Yokota, Y. Toriuchi et K. Fujii, Sumitomo Chemical Company, "Novel method for polymerizing a vinyl compound in the presence of a carbon dioxide medium", (1970), Etats Unis, N°: **US3,522,228**.
- 38) M. Hagiwara, H. Mitsui, S. Machi et T. Kagiya, "Liquid carbon dioxide as a solvent for the radiation polymerization of ethylene", *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1968), 6, 603.

- 39) W. G. Sertage, D. P., H. U. Schenck, W. Denzinger et H. Hartmann, BASF, "Acrylic acid polymerization", (1986), Canada, N°: CA1,274,942.
- 40) M. W. Herbert et H. G. S., B. F. Goodrich, "Solvent free acrylic acid type thickening agents and a method of making same", (1989), Europe, N°: EP0,301,532.
- 41) R. E. Terry, A. Zaid, C. Angelos et D. L. Whitman, "Polymerization in supercritical CO₂ to improve CO₂/oil mobility ratios", *Energy Progress*, (1988), 8, 48-53.
- 42) P. A. Charpentier, K. A. Kennedy, J. M. DeSimone et G. W. Roberts, "Continuous polymerizations in supercritical carbon dioxide: Chain-growth precipitation polymerizations", *Macromolecules*, (1999), 32, 5973.
- 43) T. J. Romack, E. E. Maury et J. M. DeSimone, "Precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1995), 28, 912-915.
- 44) E. Dada, W. Lau, R. F. Merritt, Y. H. Paik et G. Swift, "Synthesis of poly(acrylic acid)s in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1996), 74, 427.
- 45) P. G. Odell et G. K. Hamer, "Living free radical polymerizations in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1996), 74, 404-405.
- 46) S. A. Mang, P. Dokolas et A. B. Holmes, "Controlled polymerization of methyl methacrylate with porphyrinocobalt(II) catalysts in supercritical carbon dioxide", *Org. Lett.*, (1999), 1, 125-128.
- 47) J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menciloglu, J. B. McLain, T. J. Romack et J. R. Combes, "Dispersion polymerizations in supercritical carbon dioxide", *Science*, (1994), 265, 356-359.
- 48) L. M. Wojcinski, M. K. Saraf, G. W. Roberts et J. M. DeSimone, "Continuous and batch polymerizations of vinylidene fluoride in dense carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (2001), 42, 554-555.
- 49) M. K. Saraf, L. M. Wojcinski, K. A. Kennedy, S. Gerard, P. A. Charpentier, J. M. DeSimone et G. W. Roberts, "Continuous precipitation polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: molecular weight distribution", *Macromol. Symp.*, (2002), 182, 119-129.
- 50) D. A. Canelas, D. E. Betts et J. M. DeSimone, "Preparation of poly(vinyl acetate) latexes in liquid and supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1997), 38, 628.
- 51) D. A. Canelas, D. E. Betts, J. M. DeSimone, M. Z. Yates et K. P. Johnston, "Poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-ethylene) latexes via dispersion polymerizations in carbon dioxide", *Macromolecules*, (1998), 31, 6794-6805.
- 52) J. L. Young, T. J. Romack et J. M. DeSimone, "Fluoroolefin polymerization in carbon dioxide: synthesis and characterization of TFE based fluoropolymers", *Polym. Prepr.*, (1997), 38, 424-425.
- 53) T. J. Romack et J. M. DeSimone, "Synthesis of tetrafluoroethylene-based, non-aqueous fluoropolymers in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1996), 74, 428-429.
- 54) G. Li, K. P. Johnston, H. Zhou, S. R. Venumbaka et P. E. Cassidy, "Polymerization of vinyl chloride in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (2001), 42, 817.
- 55) P. A. Charpentier, J. M. DeSimone et G. W. Roberts, "Continuous Precipitation Polymerization of Vinylidene Fluoride in Supercritical Carbon Dioxide: Modeling the Rate of Polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2000), 39, 4588-4596.
- 56) R. Biddulph et P. Plesch, "The low-temperature polymerization of isobutene. IV. Exploratory experiments", *Journal of the Chemical Society*, (1960), 3913-3920.

- 57) H. Yokota, M. Kondo, T. Kagiya et K. Fukui, "Cationic polymerization of formaldehyde in liquid carbon dioxide. V. Reaction mechanism", *Bull. Chem. Soc. Jap.*, (1969), 42, 1412-1416.
- 58) H. Yokota, M. Kondo, T. Kagiya et K. Fukui, "Cationic polymerization of formaldehyde in liquid carbon dioxide. Part II: a kinetic study of the polymerization", *J. Pol. Sci.*, (1968), part A-1, 435-446.
- 59) J.-J. Lebrun, F. Sagi et M. Soria, "Procédés de polymérisation d'oligomères de polydiorganosiloxanes dans un fluide à pression-supraatmosphérique qui est un gaz dans les conditions normales", (1985), France, N°: **FR 2588561**.
- 60) A. Deak, T. Pernecker et K. A. Kennedy, "Carbocationic polymerizations in supercritical carbon dioxide. III. The ceiling temperature of and the effect of temperature on the polymerization of isobutylene", *Pol. Bull.*, (1994), 33, 259-265.
- 61) T. Pernecker et K. A. Kennedy, "Carbocationic polymerizations in supercritical carbon dioxide. II. Synthesis of tert-Cl terminated polyisobutylene by mixed Friedel-Crafts acids", *Pol. Bull.*, (1994), 33, 13-19.
- 62) T. Pernecker et K. A. Kennedy, "Carbocationic polymerizations in supercritical carbon dioxide, I, Exploratory experiments with isobutylene", *Pol. Bull.*, (1994), 32, 537-543.
- 63) A.-F. Mingotaud et F. Cansell, "Cationic and anionic ring-opening polymerization in supercritical CO₂", dans *Supercritical fluids- Chemistry and materials*, Nottingham (1999), Editeur: ISASF, 343.
- 64) A.-F. Mingotaud, F. Cansell, N. Gilbert et A. Soum, "Cationic and anionic ring-opening polymerization in supercritical CO₂, Preliminary results", *Pol. J.*, (1999), 31, 406.
- 65) A.-F. Mingotaud, F. Cansell et F. Dargelas, "Cationic and anionic ring-opening polymerization in supercritical CO₂", *Macromol. Symp.*, (2000), 153, 77-86.
- 66) J. M. DeSimone, C. D. Mistele, Rooney et Hamilton, "Stereochemistry of ring-opened metathesis polymers prepared in liquid CO₂ at high pressure using Ru(H₂O)₆(Tos)₂ as catalyst", *Macromolecules*, (1998), 31, 4387.
- 67) J. M. DeSimone, C. D. Mistele et H. H. Thorp, "Ring-opening metathesis polymerizations in carbon dioxide", *J. Macromol. Sci.*, (1996), A33, 953.
- 68) J. M. DeSimone, C. D. Mistele et H. H. Thorp, "The ring-opening polymerization of norbornene in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1995), 36, 507.
- 69) A. Fürstner, L. Ackermann, K. Beck, H. Hori, D. Koch, K. Langemann, M. Liebl, C. Six et W. Leitner, "Olefin metathesis in supercritical carbon dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), 123, 9000-9006.
- 70) A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner et C. Six, "Olefin metathesis in compressed carbon dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1997), 36, 2466-2469.
- 71) X. Hu, M. T. Blanda, S. R. Venumbaka et P. E. Cassidy, "Ring-opening metathesis polymerization of norbornene in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (2001), 42, 518-519.
- 72) H. Hori, C. Six et W. Leitner, "Rhodium-catalyzed phenylacetylene polymerization in compressed carbon dioxide", *Macromolecules*, (1999), 32, 3178-3182.
- 73) M. Kemmere, T. J. de Vries, M. A. G. Vorstman et J. T. F. Keurentjes, "A novel process for the catalytic polymerization of olefins in supercritical carbon dioxide", *Chem. Eng. Sci.*, (2001), 56, 4197-4204.
- 74) T. J. de Vries, R. Duchateau, M. A. G. Vorstman et J. T. F. Keurentjes, "Polymerizations of olefins catalyzed by a palladium complex in supercritical carbon dioxide", *Chem. Commun.*, (2000), 263-264.
- 75) F. Stassin, O. Halleux et R. Jérôme, "Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (2001), 34, 775-781.

- 76) D. D. Hile et M. V. Pishko, "Ring-opening precipitation of poly(D,L-lactide-co-glycolide) in supercritical carbon dioxide", *Macromol. Rapid Commun.*, (1999), 20, 511-514.
- 77) S. Kobayashi, H. Uyama et S. Kimura, "Enzymatic polymerization", *Chem. Rev.*, (2001), 101, 3793-3818.
- 78) T. Takamoto, H. Uyama et S. Kobayashi, "Lipase-catalyzed synthesis of aliphatic polyesters in supercritical carbon dioxide", *e-Polymers*, (2001), 4.
- 79) H. C. Stevens, "Method of preparing high molecular weight polycarbonates", (1966), Etats Unis, N°: US3,248,415.
- 80) W. Kuran, "Coordination polymerization of heterocyclic and heterounsaturated monomers", *Prog. Polym. Sci.*, (1998), 23, 919-992.
- 81) A. Rokicki et W. Kuran, "The application of carbon dioxide as a direct material for polymer syntheses in polymerization and polycondensation reactions", *J. Macromol. Sci.*, (1981), C21, 135-186.
- 82) W. Leitner, "Reactions in supercritical carbon dioxide (scCO₂)", *Topics in Current Chem.*, (1999), 106, 107-132.
- 83) A.-A. G. Shaikh et S. Sivaram, "Organic carbonates", *Chem. Rev.*, (1996), 96, 951-976.
- 84) D. J. Darensbourg, Stafford et Katsurao, "Supercritical carbon dioxide as solvent for the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using a heterogeneous zinc carboxylate catalyst", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (1995), 104.
- 85) D. J. Darensbourg et M. W. Holtcamp, "Catalytic activity of zinc(II) phenoxides which possess readily accessible coordination sites. Copolymerization and terpolymerization of epoxides and carbon dioxide", *Macromolecules*, (1995), 28, 7577-7579.
- 86) C.-S. Tan et T.-J. Hsu, "Alternating copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with a rare-earth-metal coordination catalyst", *Macromolecules*, (1997), 30, 3147-3150.
- 87) M. S. Super et E. J. Beckman, "Copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide", *Macromol. Symp.*, (1998), 127, 89-108.
- 88) M. S. Super, E. Berluce, C. A. Costello et E. J. Beckman, "Copolymerization of 1,2-epoxycyclohexane and carbon dioxide using carbon dioxide as both reactant and solvent", *Macromolecules*, (1997), 30, 368.
- 89) C. A. Costello, E. Berluce, S. J. Han, D. A. Sysyn, M. S. Super et E. J. Beckman, "Supercritical CO₂ as a monomer and solvent: polycarbonates from cyclohexene oxide and carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1996), 74, 430.
- 90) S. A. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan et A. B. Holmes, "Copolymerization of CO₂ and 1,2-cyclohexene oxide using a CO₂-soluble chromium porphyrin catalyst", *Macromolecules*, (2000), 33, 303-308.
- 91) S. M. Gross, M. D. Goodner, G. W. Roberts, D. J. Kiserow et J. M. DeSimone, "Solvent induced crystallization and solid state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) using supercritical CO₂ as a processing aide", *Polym. Prepr.*, (1999), 40, 671.
- 92) S. M. Gross, R. D. Givens, M. Jikei, J. R. Royer, R. Khan, J. M. DeSimone, P. G. Odell et G. K. Hamer, "Synthesis and swelling of poly(bisphenol A carbonate) using supercritical CO₂", *Macromolecules*, (1998), 31, 9090.

- 93) R. D. Givens, M. Jikei et J. M. DeSimone, "Synthesis of polyamides and polycarbonates using supercritical CO₂", *Polym. Prepr.*, (1997), 38, 468.
- 94) P. G. Odell et G. K. Hamer, "Polycarbonates via melt transesterification in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1997), 38, 470.
- 95) S. M. Gross, G. W. Roberts, D. J. Kiserow et J. M. DeSimone, "Crystallization and solid-state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical CO₂", *Macromolecules*, (2000), 33, 40-45.
- 96) S. M. Gross, G. W. Roberts, D. J. Kiserow et J. M. DeSimone, "Synthesis of high molecular weight polycarbonate by solid-state polymerization", *Macromolecules*, (2001), 34, 3916-3920.
- 97) S. M. Gross, D. Flowers, G. W. Roberts, D. J. Kiserow et J. M. DeSimone, "Solid-state polymerizations of polycarbonates using supercritical CO₂", *Macromolecules*, (1999), 32, 3167-3169.
- 98) M. D. Goodner, S. M. Gross, J. M. DeSimone, G. W. Roberts et D. J. Kiserow, "Modeling and experimental studies of the solid state polymerization of polycarbonate facilitated by supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1999), 40, 97.
- 99) A. I. Cooper et J. M. DeSimone, "Synthesis of polyesters from diacid chlorides in carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 74, 262-263.
- 100) A. L. C. Burke, G. Maier et J. M. DeSimone, "Synthesis of polyesters in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1996), 74, 248-249.
- 101) R. Welsch, M. T. Blanda, S. R. Venumbaka, P. E. Cassidy et J. W. Fitch, "Hydrosilation polymerizations with diallyl monomer-benzene solution vs. supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (2001), 42, 159-160.
- 102) F. M. Kerton, G. A. Lawless et S. P. Armes, "First example of a conducting polymer synthesized in supercritical fluids", *J. Mater. Chem.*, (1997), 7, 1965.
- 103) P. Christian, A. Gügel, I. Manners et J. Massey, "Thermal ring opening polymerization of a silicon-bridged [1]ferrocenophane in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1997), 38, 434.
- 104) Y. L. Hsiao, E. E. Maury, J. M. DeSimone, S. Mawson et K. P. Johnston, "Dispersion polymerization of methyl methacrylate stabilized with poly(1,1-dihydroperfluorooctyl acrylate) in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1995), 28, 8159-8166.
- 105) K. A. Shaffer, T. A. Jones, D. A. Canelas et J. M. DeSimone, "Dispersion polymerizations in carbon dioxide using siloxane-based stabilizers", *Macromolecules*, (1996), 29, 2704.
- 106) Y. L. Hsiao et J. M. DeSimone, "Effect of added helium on particle size and particle size distribution of dispersion polymerizations of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1996), 74, 260.
- 107) Y. L. Hsiao et J. M. DeSimone, "Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide: influence of helium concentration on particle size and particle size distribution", *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1997), 35, 2009.
- 108) J. L. Young, R. J. Spontak et J. M. DeSimone, "Synthesis of core-shell materials in CO₂ by dispersion polymerization", *Polym. Prepr.*, (1998), 39, 437.
- 109) J. D. Wang et J. M. DeSimone, "Preparation of polymer latex for coating application via dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1999), 80, 526.

- 110) U. Fehrenbacher, M. Ballauff, O. Muth et T. Hirth, "Investigation of heterogeneous radical polymerization of methyl methacrylate with polydimethylsiloxane as stabilizing agent in supercritical CO₂ by turbidimetry", *Appl. Organom. Chem.*, (2001), 15, 613-615.
- 111) P. Christian, S. M. Howdle et D. J. Irvine, "Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide with a monofunctional pseudo-graft stabilizer", *Macromolecules*, (2000), 33, 237-239.
- 112) M. R. Giles, S. J. O'Connor, J. N. Hay, R. J. Winder et S. M. Howdle, "Novel graft stabilizers for the free radical polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (2000), 33, 1996-1999.
- 113) M. R. Giles, J. N. Hay, S. M. Howdle et R. J. Winder, "Macromonomer surfactants for the polymerisation of methyl methacrylate in supercritical CO₂", *Polymer*, (2000), 41, 6715-6721.
- 114) M. R. Giles et S. M. Howdle, "New unsaturated surfactants for the dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide", *Eur. Polym. J.*, (2001), 37, 1347-1351.
- 115) P. Christian, M. R. Giles, S. M. Howdle, R. C. Major et J. N. Hay, "The wall effect: how metal /radical interactions can affect polymerisations in supercritical carbon dioxide", *Polymer*, (2000), 41, 1251-1256.
- 116) C. Lepilleur et E. J. Beckman, "Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical CO₂", *Macromolecules*, (1997), 30, 745.
- 117) U. Fehrenbacher, O. Muth, T. Hirth et M. Ballauff, "The kinetics of the early stage of dispersion polymerization in supercritical CO₂ as monitored by turbidimetric measurements, 1. Method", *Macromol. Chem. Phys.*, (2000), 201, 1532-1539.
- 118) M. L. O'Neill, M. Z. Yates, K. P. Johnston, C. D. Smith et S. P. Wilkinson, "Dispersion polymerization in supercritical CO₂ with a siloxane-based macromonomer. 1. The particle growth regime", *Macromolecules*, (1998), 31, 2838-2847.
- 119) M. L. O'Neill, M. Z. Yates, K. P. Johnston, C. D. Smith et S. P. Wilkinson, "Dispersion polymerization in supercritical CO₂ with siloxane-based macromonomer. 2. The particle formation regime", *Macromolecules*, (1998), 31, 2848-2856.
- 120) T. M. Yong, W. P. Hems, J. L. M. van Nunen, A. B. Holmes, J. H. G. Steinke, P. L. Taylor, J. A. Segal et D. A. Griffin, "Synthesis of fluorinated block copolymers and their application as novel polymerization surfactants in supercritical carbon dioxide", *Chem. Commun.*, (1997), 1811-1812.
- 121) M. Z. Yates, G. Li, J.-J. Shim, S. Maniar, K. P. Johnston, K. T. Lim et S. Webber, "Ambidextrous surfactants for water-dispersible polymer powders from dispersion polymerization in supercritical CO₂", *Macromolecules*, (1999), 32, 1018.
- 122) J. L. Young, R. J. Spontak et J. M. DeSimone, "Synthesis of two-stage composite latex particles by dispersion polymerization in carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1999), 40, 829-830.
- 123) H. Shiho et J. M. DeSimone, "Dispersion polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in supercritical carbon dioxide", *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (2000), 38, 3783-3790.
- 124) H. Shiho et J. M. DeSimone, "Dispersion polymerization of glycidyl methacrylate in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (2001), 34, 1198-1203.

- 125) H. Shiho et J. M. Desimone, "Dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide utilizing random copolymers containing a fluorinated acrylate for preparing micron-size polystyrene particles", *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (2000), 38, 1146-1153.
- 126) H. Shiho et J. M. DeSimone, "Preparation of micron-size polystyrene particles in supercritical carbon dioxide", *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1999), 37, 2429-2437.
- 127) H. Shiho et J. M. DeSimone, "Preparation of micron-size polystyrene particles in supercritical carbon dioxide (1); fluorinated acrylate homopolymers as a stabilizer", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1999), 80, 520.
- 128) D. A. Canelas et J. M. DeSimone, "Dispersion polymerization of styrene in carbon dioxide stabilized with poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane)", *Macromolecules*, (1997), 30, 5673-5682.
- 129) D. A. Canelas et J. M. DeSimone, "Siloxane-based stabilizers for the dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide", *Polym. Prepr.*, (1996), 37, 542-543.
- 130) D. A. Canelas, D. E. Betts et J. M. DeSimone, "Dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide: importance of effective surfactants", *Macromolecules*, (1996), 29, 2818.
- 131) D. A. Canelas, D. E. Betts et J. M. DeSimone, "Dispersion polymerizations stabilized by amphiphilic diblock copolymers in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1996), 74, 400.
- 132) K. K. Kapellen, C. D. Mistele et J. M. DeSimone, "Synthesis of poly(2,6-dimethylphenylene oxide) in carbon dioxide", *Macromolecules*, (1996), 29, 495-496.
- 133) K. K. Kapellen, C. D. Mistele et J. M. DeSimone, "Synthesis of poly(2,6-dimethylphenylene oxide) in carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1996), 74, 256.
- 134) F. Rindfleisch, R. Becker et W.-D. Hergeth, "Vinyl acetate dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1999), 80, 518-519.
- 135) A. I. Cooper, W. P. Hems et A. B. Holmes, "Synthesis of highly cross-linked polymers in supercritical carbon dioxide by heterogeneous polymerization", *Macromolecules*, (1999), 32, 2156-2166.
- 136) E. L. V. Goetheer, M. A. G. Vorstman et J. T. F. Keurentjes, "Opportunities for process intensification using reverse micelles in liquid and supercritical carbon dioxide", *Chem. Eng. Sci.*, (1999), 54, 1589-1596.
- 137) T. J. Romack, B. E. Kipp et J. M. DeSimone, "Polymerization of tetrafluoroethylene in a hybrid carbon dioxide/aqueous medium", *Macromolecules*, (1995), 28, 8432.
- 138) M. A. Quadir, R. Snook, R. G. Gilbert et J. M. DeSimone, "Emulsion polymerization in a hybrid carbon dioxide/aqueous medium", *Macromolecules*, (1997), 30, 6015.
- 139) F. A. Adamsky et E. J. Beckman, "Inverse emulsion polymerization of acrylamide in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1994), 27, 312.
- 140) D. D. Hile et M. V. Pishko, "Emulsion copolymerization of D,L-Lactide and glycolide in supercritical carbon dioxide", *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (2001), 39, 562-570.
- 141) J. J. Watkins et T. J. McCarthy, "Polymerization in supercritical fluid-swollen polymers : a new route to polymer blends", *Macromolecules*, (1994), 27, 4845-4847.
- 142) J. J. Watkins et T. J. McCarthy, "Polymerization of styrene in supercritical CO₂-swollen poly(chlorotrifluoroethylene)", *Macromolecules*, (1995), 28, 4067-4074.
- 143) K. A. Arora, A. J. Lesser et T. J. McCarthy, "Synthesis, characterization and expansion of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)/polystyrene blends processed in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1999), 32, 2562-2568.

- 144)** E. Kung, A. J. Lesser et T. J. McCarthy, "Composites prepared by the anionic polymerization of ethyl 2-cyanoacrylate within supercritical carbon dioxide-swollen poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)", *Macromolecules*, **(2000)**, *33*, 8192-8199.
- 145)** E. Kung, A. J. Lesser et T. J. McCarthy, "Morphology and mechanical performance of polystyrene/polyethylene composites prepared in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, **(1998)**, *31*, 4160-4169.
- 146)** M. Fontanille et Y. Gnanou, "Chimie et physico-chimie des polymères"; Dunod: Paris, **(2002)**.

DIAGRAMMES DE PHASES

<i>I</i>	<i>Introduction</i>	53
<i>II</i>	<i>Solubilité dans les fluides supercritiques</i>	54
II.1	Critères de solubilité	54
II.2	Variation de la solubilité avec la pression et la température.	55
<i>III</i>	<i>Diagrammes de phases</i>	57
III.1	Concepts de base	57
III.2	Techniques de détermination des diagrammes de phases	59
III.2.1	Les méthodes analytiques	60
III.2.2	Les méthodes synthétiques	61
III.3	Mélanges ester / CO₂	64
III.4	Cas des solutions de polymères	66
III.4.1	Températures de solution critique supérieure et inférieure	66
III.4.2	Cas des solutions ternaires	70
<i>IV</i>	<i>Partie expérimentale</i>	74
IV.1	Equipement	74
IV.2	Mode opératoire	77
<i>V</i>	<i>Résultats</i>	79
V.1	Validation de la cellule	80
V.2	Diagrammes binaires	81
V.2.1	Résultats expérimentaux pour les solutions ε-caprolactone / CO₂	81
V.2.2	Comparaison avec les résultats de la littérature	83
V.2.3	Coordonnées critiques	85
V.2.4	Modélisation du diagramme binaire ε-caprolactone / CO₂	86
V.2.5	Poly(ε-caprolactone) / CO₂	88
V.3	Diagrammes ternaires poly(ε-caprolactone) / ε-caprolactone / CO₂	89
<i>VI</i>	<i>Conclusion</i>	91
<i>VII</i>	<i>Figures et Tableaux</i>	92
<i>VIII</i>	<i>ANNEXE I : mélanges binaires ester / CO₂</i>	95
<i>IX</i>	<i>ANNEXE II : données expérimentales ε-caprolactone / CO₂</i>	99
<i>X</i>	<i>ANNEXE III : classification de van Konynenburg et Scott</i>	100
<i>XI</i>	<i>Références bibliographiques</i>	107

I Introduction

Dans de nombreuses applications, la conduite du procédé est dépendante de l'état thermodynamique du système. La détermination des diagrammes de phases est ainsi souvent nécessaire pour une bonne compréhension et un bon contrôle des propriétés finales du matériau. Pour l'extraction ou la chromatographie en milieu supercritique, cette détermination est capitale puisqu'elle permettra de connaître quels produits peuvent être obtenus et éventuellement en quelles quantités.

De même, dans le domaine plus spécifique des polymères, l'extraction du monomère résiduel, le fractionnement de polymère sont conditionnés par la connaissance des domaines de solubilités des différents produits.

La première partie de ce chapitre concerne une approche de l'évolution de la solubilité en fonction de la température, de la pression, de la masse volumique et de divers autres paramètres.

Après un bref rappel des concepts de base régissant les diagrammes de phase et les techniques expérimentales de détermination de ceux-ci, un point est fait sur les mélanges binaires esters / CO₂. Puis, le cas des solutions binaires de polymères et des mélanges ternaires incluant le monomère sera traité.

La dernière partie concernera l'apport de ce travail. Pour cela, le matériel que nous avons utilisé sera présenté ainsi que les résultats obtenus dans le cas des mélanges binaires ϵ -caprolactone / CO₂, poly(ϵ -caprolactone) / CO₂, et des mélanges ternaires ϵ -caprolactone / poly(ϵ -caprolactone) / CO₂. Une première approche de modélisation réalisée en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson sera présentée et comparée à nos résultats.

II Solubilité dans les fluides supercritiques

II.1 Critères de solubilité

Pour qu'un composé soit soluble dans un solvant, il faut que

$$\Delta G_m < 0 \quad (1)$$

ou

$$(\Delta H_m - T\Delta S_m) < 0 \quad (2)$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3)$$

où ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m sont respectivement l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange et ϕ la fraction volumique du soluté.

Dans la Figure 1, l'allure des trois fonctions différentes de l'enthalpie libre de Gibbs est représentée dans les cas de non miscibilité (A), de miscibilité totale (B) et de miscibilité partielle (C).

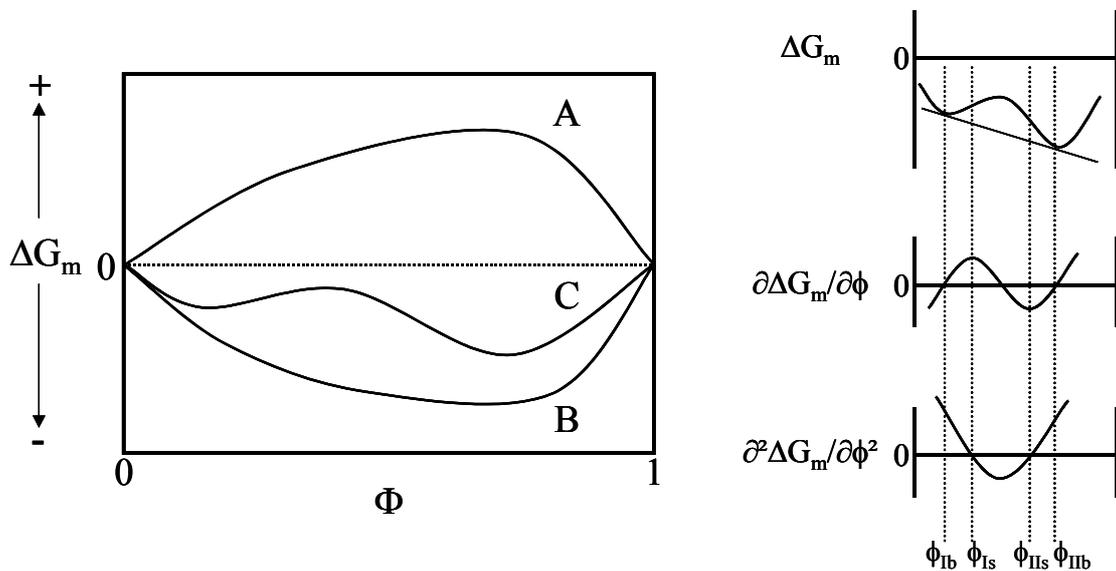


Figure 1 : Energie libre de mélange et les dérivées premières et secondaires en fonction de la concentration en soluté ; A, non-miscibilité, B, miscibilité totale, C, miscibilité partielle

Le cas C montre bien que l'enthalpie libre négative est une condition nécessaire mais non suffisante pour qu'un soluté soit complètement miscible. En effet, dans la zone définie par les points co-tangentiels à la courbe ΔG_m , c'est à dire entre ϕ_{Ib} et ϕ_{IIb} , le système va se séparer en deux phases ayant les mêmes potentiels chimiques, une phase pauvre en soluté de composition ϕ_{Ib} et une phase riche de composition ϕ_{IIb} . Ces compositions sont les points

binodaux. La dérivée seconde de l'enthalpie libre est toujours positive. Cette zone, jusqu'aux points spinodaux ϕ_{Is} et ϕ_{IIs} , est dite métastable, de petites variations laissant le système stable. A partir de ϕ_{Is} et ϕ_{IIs} , la dérivée seconde de l'enthalpie libre devient négative, la moindre variation provoque la séparation de phases dans le système, celui-ci étant totalement instable.

II.2 Variation de la solubilité avec la pression et la température.

Si l'on reprend l'approche de Chrastil^[1] qui corrèle la masse volumique du fluide et la solubilité d'un soluté on peut alors avoir des profils de variation de la solubilité en fonction de la température et de la pression.

Si l'on considère une molécule de soluté A en interaction avec k molécules de fluide B, pour former le complexe « solubilisé » AB_k alors on peut écrire :



La constante d'équilibre K correspondante s'écrit :

$$K = [AB_k]/([A][B]^k) \quad (5)$$

$$\text{Soit } \ln K + \ln[A] + k \cdot \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (6)$$

où [A], [B] et $[AB_k]$ sont, respectivement, les concentrations molaires du soluté, du fluide et du complexe formé dans le fluide.

A partir de l'équation de Clausius-Clapeyron, on obtient :

$$\ln K = \Delta H_{sol} / RT + q_s \quad (7)$$

et

$$\ln[A] = \Delta H_{vap} / RT + q_v \quad (8)$$

où ΔH_{sol} et ΔH_{vap} sont les chaleurs de solvation et de vaporisation, q , q_s et q_v des constantes.

Ces grandeurs étant reliées par l'expression :

$$\Delta H = \Delta H_{sol} + \Delta H_{vap} \quad (9)$$

et

$$q = q_s + q_v \quad (10)$$

Alors si l'on exprime $[AB_k]$ et [B] de la manière suivante :

$$[AB_k] = c / (M_A + k \cdot M_B) \quad (11)$$

$$[B] = \rho / M_B \quad (12)$$

où M_A et M_B sont les masses molaires du soluté et du fluide, c la concentration du soluté dans le fluide (g / L) et ρ la masse volumique du fluide (g / L).

Alors en utilisant les équations (7) à (12) dans l'équation (6), on obtient :

$$\Delta H / RT + q + k \cdot \ln \rho - k \cdot \ln M_B = \ln c - \ln(M_A + k \cdot M_B) \quad (13)$$

D'où la concentration du soluté

$$c = \rho^k \cdot \exp(a / T + b) \quad (14)$$

en posant $a = \Delta H / R$ et $b = \ln(M_A + k \cdot M_B) + q - k \cdot \ln M_B$.

Les termes a , b et k sont déterminés expérimentalement.

Quelques grandes tendances apparaissent alors :

à température constante, l'augmentation de la pression est simultanée à celle de la masse volumique du fluide. De l'équation (14), on peut dire que dans ce cas on a une augmentation de la solubilité.

à pression constante, l'effet de la température sur la solubilité reste plus complexe, en effet :

- *une augmentation de la température* augmente la pression de vapeur du soluté, donc sa volatilité, ce qui entraîne une solubilité croissante.
- *une augmentation de la température* entraîne une diminution de la masse volumique du fluide, ce qui entraîne une solubilité décroissante.

L'influence relative de chacun des deux phénomènes est difficile à quantifier. Elle dépend fortement de la volatilité et de la nature chimique du soluté. Elle est illustrée dans la Figure 2, représentant la solubilité du naphthalène dans l'éthylène en fonction de la température et l'évolution pour différentes pressions.

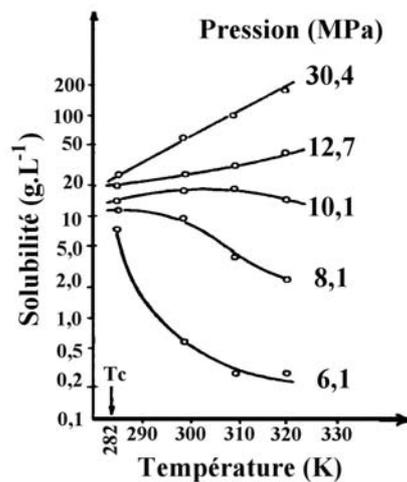


Figure 2 : Evolution de la solubilité du naphthalène dans l'éthylène en fonction de la pression et de la température

Dans le domaine des faibles pressions (proche du point critique), la diminution de la masse volumique consécutive à l'augmentation de la température compense l'augmentation de la volatilité ; la solubilité est une fonction décroissante de la température.

Lorsque les pressions augmentent, la variation de la masse volumique avec la température est insuffisante pour compenser l'effet de la volatilité ; la solubilité est alors une fonction croissante de la température.

III Diagrammes de phases

La connaissance des lois régissant la solubilité permet d'interpréter et de comprendre le comportement d'un soluté en milieu FSC en fonction des conditions expérimentales. A ce jour, il est nécessaire de déterminer expérimentalement un certain nombre de paramètres spécifiques à chaque composé et à chaque mélange qui seront introduits dans les différents modèles théoriques ou empiriques. Ces résultats expérimentaux permettent ainsi la détermination des diagrammes de phases des systèmes étudiés.

III.1 Concepts de base

Beaucoup de caractéristiques des diagrammes de phases peuvent être dérivées de la loi des phases dite loi de Gibbs. Cela permet de déterminer la variance d'un système (ou degré de liberté du système) c'est à dire le nombre minimal de variables intensives nécessaires pour fixer son état, autrement dit les valeurs des autres variables.

Si l'on considère un équilibre de Π phases dans un système de N constituants, la composition de chaque phase est définie si l'on connaît les proportions des constituants, soit $(N-1)$ quantités inconnues (la dernière se déduit des autres, puisque la somme des proportions est égale à 1); au total, il faut donc connaître $\Pi(N-1)$ quantités, auxquelles il faut ajouter les variables intensives habituelles T et P . Donc, ce système est totalement décrit par

$$2 + \Pi(N-1) \text{ variables} \quad (15)$$

Cependant, il a été démontré que l'équilibre entre deux phases suppose que le potentiel chimique μ possède la même valeur pour chaque constituant dans les deux phases. Cette condition est généralisable à plus de deux phases; cela donne $(\Pi-1)$ égalités, donc $(\Pi-1)$ relations entre les grandeurs dont dépend μ . Au total, pour les N constituants, on obtient entre ces grandeurs $N(\Pi-1)$ relations.

Les conditions d'équilibres peuvent donc être décrites par $(\Pi-1)N$ équations. Soit, par exemple l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les différentes phases :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\Pi, \text{ pour } i= 1, 2, \dots, N \quad (16)$$

où μ_i^α est le potentiel chimique du constituant i dans la phase α .

La loi des phases de Gibbs est la différence entre le nombre de variables et le nombre de conditions d'équilibre :

$$F = N - \Pi + 2 - \Phi \quad (17)$$

F est la variance, Φ étant un nombre additionnel de relations pouvant exister dans certaines situations spécifiques.

Sachant que le nombre minimum de phases est $\Pi=1$, alors la valeur maximum de F est :

$$F_{\max} = N + 1 \quad (18)$$

On obtient alors pour un système à un composant, $F_{\max}=2$, soit deux dimensions pour représenter l'ensemble du diagramme et trois dimensions ($F_{\max}=3$) pour un mélange binaire.

Par analogie, on peut déduire de l'équation (17) le nombre maximum de phases qui peuvent coexister dans un système de N composants ; la valeur minimum de F étant 0:

$$\Pi_{\max} = N + 2 \quad (19)$$

Dans le cas du diagramme de phase d'un corps pur ($N=1$) la loi de phase (17) donne :

$$F = 3 - \Pi - \Phi \quad (20)$$

et $\Pi_{\max}=3$.

Le diagramme de phase d'un corps pur va donc comporter trois phases au maximum en coexistence, phénomène représentée par un point triple (T) dans le plan pression, température.

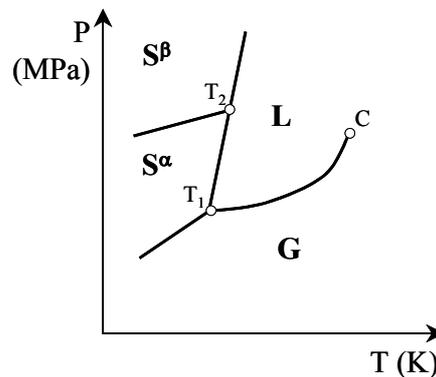


Figure 3 : Diagramme P, T d'un corps pur

Il peut néanmoins exister plusieurs points triples. Par exemple, sur la Figure 3, il existe deux structures solides α et β . On a donc deux points triples, un avec S^α , L et G en équilibre (point T_1) et un avec S^α , S^β et L en équilibre (point T_2).

La coexistence entre deux phases est représentée par une ligne, c'est à dire un équilibre mono-variant ($F=1$) (courbes de sublimation (SG), de vaporisation (LG) et de fusion (SL)).

Enfin, pour le point particulier C, on a $\Pi=1$ et $\Phi=2$ soit $F=0$, donc un équilibre non-variant ; il n'existe donc qu'une pression et température critique dans le cas d'un corps pur.

Dans le cas d'un mélange binaire la loi de phase (17) devient :

$$F = 4 - \Pi - \phi \quad (21)$$

Le nombre maximum de phases devient $\Pi_{\max}=4$ et la variance maximale $F_{\max}=3$.

L'espace à trois dimensions (P, T, x) est alors nécessaire pour représenter l'ensemble des équilibres. Pour le cas particulier du domaine supercritique, l'équation (21) donne

$$F = 1 \quad (22)$$

c'est à dire un équilibre mono-variant. C'est donc une courbe qui va déterminer le domaine supercritique dans un espace à trois dimensions d'un mélange binaire.

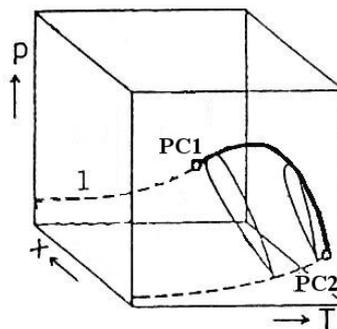


Figure 4 : Exemple d'un diagramme P, T, x d'un mélange binaire présentant un comportement de type I dans la classification de van Konynenburg et Scott^[2]

La Figure 4 représente un diagramme de type I dans la classification de van Konynenburg et Scott. Les cercles représentent les points critiques de chaque composé pur (PC1 et PC2). Dans ce type de diagramme, une seule courbe critique relie continûment les points critiques des deux composés à l'état pur (« face du fond composé 1 pur », « face de devant composé 2 pur »).

III.2 Techniques de détermination des diagrammes de phases

Les techniques de détermination des diagrammes de phases sont classées en deux grandes méthodes^[3] :

- ❑ Les méthodes dites analytiques ou échantillonnage direct des phases
- ❑ Les méthodes dites synthétiques ou méthodes indirectes.

III.2.1 Les méthodes analytiques

Ce terme regroupe les diverses techniques où l'analyse directe de chaque phase en présence dans la cellule d'équilibre est effectuée. Cela peut être fait soit par prélèvement direct de chaque phase et analyse de la composition à l'extérieur de la cellule, soit par analyse in-situ, sous pression, de chaque phase, par spectroscopie^[4] infra-rouge ou par RMN^[5].

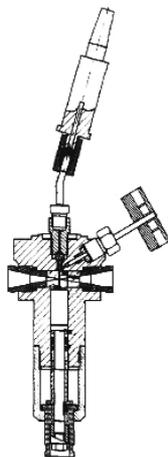


Figure 5; Cellule optique haute pression (200MPa, 473K)^[4] pour la spectroscopie infra-rouge.

Le fait d'effectuer des prélèvements cause des changements brusques en pression dans la cellule. Pour éviter cela plusieurs méthodes sont utilisées :

- ✓ des cellules à volume variable^[6],
- ✓ des cellules d'échantillonnage préalablement isolées de la cellule d'équilibre,
- ✓ un prélèvement de faible volume par rapport à celui de la cellule pour considérer la variation comme négligeable.

Les prélèvements sont souvent effectués avec des capillaires, peu compatibles dans le cas de certains composés lourds ou peu miscibles. Des boucles de recirculation pouvant être remplies à la même pression que le reste de la cellule sont alors utilisables.

Plusieurs conditions opératoires peuvent être envisagées.

- **A température constante**, le mélange est à l'équilibre lorsque la pression ne varie plus. A ce moment, on détermine la composition de chaque phase par prélèvement. Toujours à température constante, *les méthodes de recirculation* consistent dans le retrait et la réinjection constante d'une ou plusieurs phases dans la cellule. Lorsqu'une seule phase est recirculée (généralement la phase gaz est réinjectée à travers la phase liquide), l'analyse de celle-ci est facilitée par l'utilisation dans la boucle de recirculation d'une valve de prélèvement ou l'installation d'une cellule. Les deux phases peuvent aussi être en recirculation,

permettant le prélèvement dans les boucles de recirculation de chaque phase et ainsi d'éviter les problèmes parfois causés par les capillaires.

- **A température et pression constantes**, les méthodes utilisées sont souvent nommées dynamiques. En effet, plusieurs fluides sont alors *continûment* pompés, mélangés, puis envoyés dans une cellule thermostatée. La pression est maintenue constante par le contrôle du flux de sortie. Qu'une seule phase soit constamment en circulation (méthode dite du semi-flux) (ou bien les deux phases (dite du flux continu), le courant de sortie est séparé en une phase liquide et une phase gaz. Chaque effluent est alors accumulé, dépressurisé et analysé séparément.

Les méthodes analytiques présentées ci-dessus présentent l'avantage de déterminer la composition de chaque phase. Néanmoins, pour cela des prélèvements sont nécessaires dans la plupart des cas, ce qui, outre les difficultés techniques, peut être un problème selon le coût du produit étudié. Les méthodes spectroscopiques permettent de pallier à ce problème quand elles peuvent être mises en œuvre.

III.2.2 Les méthodes synthétiques

Un mélange de composition connue est introduit dans une cellule. La cellule est alors chauffée et pressurisée afin d'obtenir une phase homogène. La température, le volume ou la pression est alors modifié jusqu'à l'apparition d'une seconde phase. On va ainsi déterminer des isopleths (fraction molaire constante). Un même mélange de composition permet ainsi de déterminer les zones de mélanges homogènes pour plusieurs conditions expérimentales.

La détermination de cette séparation de phase peut se faire par observation directe du milieu. Un critère, par exemple, peut être le moment où un agitateur magnétique placé dans la cellule n'est plus visible. Néanmoins, lorsque les phases sont dites isooptiques, c'est à dire avec le même indice de réfraction, des méthodes non visuelles doivent être utilisées.

Abedi et al^[7] ont ainsi utilisé les rayons X transmis en remplacement de la lumière visible. Cela permet de travailler, par exemple, avec des fluides opaques. La cellule utilisée dans leur cas permet de travailler avec des pressions allant jusqu'à 28MPa et des températures maximales de 725K, pour des volumes variant de 10 à 175 cm³.

La brusque variation de la permittivité diélectrique relative (ϵ_r) lors de la transition de phase a aussi été mesurée par Goodwin et Moldover^[8] pour des mélanges CO₂ / éthane. En fait, c'est la fréquence de résonance (représentative de ϵ_r) qui est représentée en fonction de la

température (Figure 6). Le type de variation de la courbe indique aussi si l'on a un point de rosée (apparition de liquide dans une phase gaz) ou un point bulle (apparition de gaz dans une phase liquide).

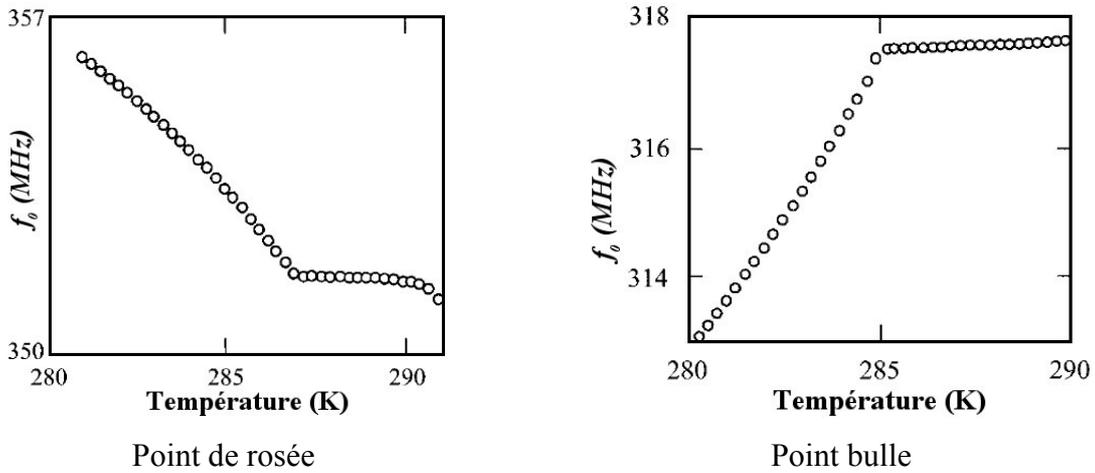


Figure 6 : Variation de la fréquence de résonance lors de l'apparition d'une seconde phase⁸¹

Si l'on peut déterminer précisément le volume (V) et la pression (P), alors la courbe $P=f(V)$ présentera une rupture lors de la séparation de phase^{9,101}. Warowny⁹¹ utilise cette méthode pour l'acétonitrile mais elle peut être aussi utilisée pour des mélanges. Ainsi Le Roy et al.¹⁰¹ enregistrent simultanément la variation du volume et de la pression de mélanges (binaires ou ternaires) d'alcanes dans des conditions isothermes. Lorsqu'une seconde phase apparaît, la courbe de la pression en fonction du volume présente un point de rupture. Ces mesures peuvent être effectuées de 298 à 423K et pour des pressions allant jusqu'à 40MPa. Le Roy et al.¹⁰¹ couplent cette mesure avec la détermination de la densité du fluide en utilisant la fréquence d'oscillation d'un tube vibrant. Dans ce cas aussi, la brusque variation de la fréquence d'oscillation (représentative de la densité du mélange) en fonction de la pression pour une température constante va permettre de construire les diagrammes de phases de mélanges. Un exemple est donné dans la Figure 7 pour un fluide simple ; le réfrigérant R-32 (difluoroéthane CH_2F_2).

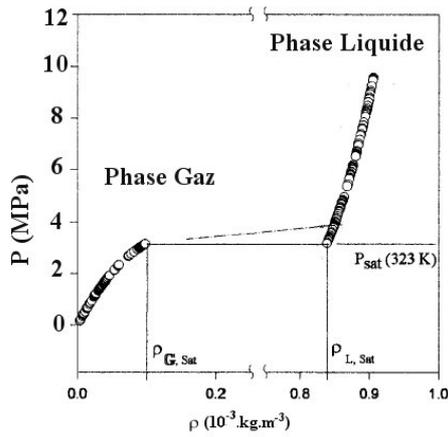


Figure 7 : Variation de la densité en fonction de la pression à 323,2K pour le R-32^[11]

Kamilov et al.^[12] enregistrent la capacité calorifique d'un fluide en fonction de la température dans des conditions isochores. Sur la Figure 8, les courbes pour deux densités différentes de deux mélanges sont représentées.

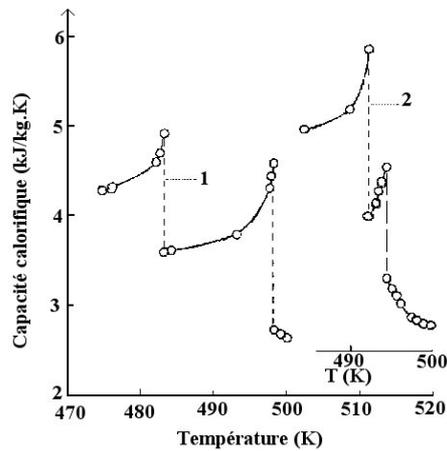


Figure 8 : Variation isochore de la capacité calorifique en fonction de la température pour des mélanges eau / n-hexane (1 = 252,5 kg.m⁻³ pour (eau_{0,2},hexane_{0,8}), 2 = 263,8 pour (eau_{0,247}, hexane_{0,753})).

Les brusques sauts de la capacité calorifiques sont les transitions liquide-gaz et liquide-liquide.

Takagi et al.^[13] mesurent quant à eux la vitesse des ultrasons. Pour cela, ils créent un pulse acoustique et mesurent la période entre deux échos. L'absorption dans la phase gaz étant nettement plus élevée, ils observent la disparition du signal lors de l'apparition des premières bulles.

Toutes ces méthodes vont permettre de déterminer expérimentalement les diagrammes de phases des solutions étudiées. Il est souvent nécessaire d'accumuler un grand nombre

d'expériences pour déterminer dans son ensemble un diagramme de phase. Afin de prévoir qualitativement le comportement des mélanges dans des conditions expérimentales autres que celles déjà utilisées et aussi pour aider à prévoir des expériences complémentaires, des classifications en différents modèles ont été proposées. Ainsi en annexe, la classification de van Konynenburg et Scott^[14,15] est présentée, les six modèles de diagrammes sont décrits ainsi que des projections selon les axes (P, x), (T, x) et (P, T).

Dans le cadre de ce travail, la détermination de diagramme de phases incluant des polymères nous a dirigés vers les méthodes synthétiques visuelles. Les difficultés de prélèvement sont ainsi évitées.

Les isopleths que nous obtenons sont donc les courbes de séparation entre une phase homogène et une phase hétérogène.

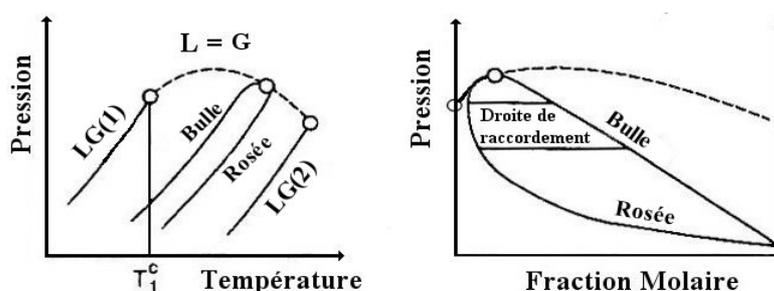


Figure 9 : Courbe critique et courbe de séparation de phase pour un mélange binaire

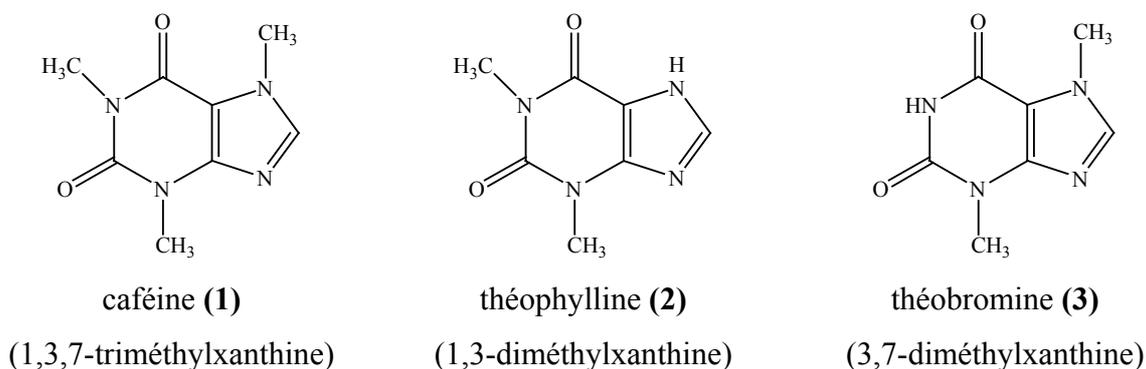
Sur la Figure 9 à droite, on peut voir un exemple de courbe isotherme de séparation entre la zone homogène et la zone hétérogène présentant un maximum qui correspond à un point critique pour le mélange à une température fixée (de (22) on déduit que la variance est nulle si on fixe un paramètre supplémentaire). Ce point critique ainsi que les points critiques pour d'autres températures vont permettre la construction d'une courbe critique dans un espace (P, T) (Figure 9, à gauche).

III.3 Mélanges ester / CO₂

Le nombre de publications sur le comportement thermodynamique de systèmes complexes en milieux fluides supercritiques est en augmentation constante (20 par an de 1978-1987, 63 par an de 1988 à 1993 et 94 par an de 1994 à 1999)^[16]. Pour la période de 1994 à 1999, Dohrn et al^[16] référencent 350 études de mélanges binaires avec le CO₂ comme solvant.

Une analyse plus systématique et comparative de l'ensemble de ces données paraît compliquée. En effet, il existe peu de paramètres pertinents permettant la comparaison des divers systèmes. La variation du paramètre de solubilité du solvant avec la pression, l'influence de la structure du solvant mais aussi du soluté sont autant de difficultés pour permettre l'établissement de lois universelles.

Au sein d'une même famille de composés, des variations peu importantes de structures peuvent entraîner des solubilités très différentes. Ainsi, on peut donner à titre d'exemple la solubilité de la caféine (1,3,7-triméthylxanthine), de la théophylline (1,3-diméthylxanthine) et de la théobromine (3,7-diméthylxanthine) dans le mélange CO₂ / méthanol^[17].



Ces produits très proches ont des solubilités très différentes (Figure 10). Ainsi, un groupe méthyle fait diminuer d'un ordre de grandeur la solubilité de (2) par rapport à (1). Le changement de position d'un groupe méthyle fait diminuer la solubilité d'un ordre de grandeur entre (3) et (2).

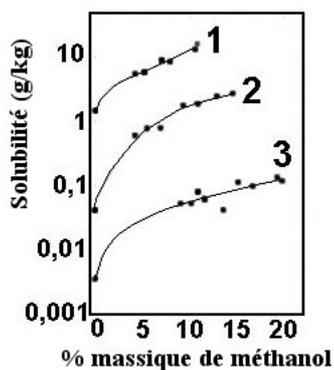


Figure 10 : Variation de la solubilité en fonction de la composition du mélange CO₂ / éthanol pour la caféine (1), la théophylline (2) et la théobromine (3)

L'ensemble des résultats relatifs aux mélanges esters / CO₂ a été placé en annexe I. Ces données nous permettront de comparer et discuter les résultats acquis au cours de cette étude.

Nombres de ces travaux portent sur la solubilité d'esters d'acide gras. En effet, ces composés présentent des débouchés dans le domaine de l'alimentation et des industries biochimiques. Ainsi, l'eicosapentanoate d'éthyle et le docosahexanoate d'éthyle permettent de lutter et de prévenir certaines maladies cardiaques^[18]. Or, les huiles de poisson qui contiennent ces acides gras peuvent contenir jusqu'à 60 acides différents de longueur de chaîne variant de 14 à 22 carbones voire plus, avec un nombre variable de doubles liaisons^[6]. Le fractionnement et la séparation^[6,18-21] de ces composés, sensibles thermiquement, sont intéressants dans le CO₂ de par les conditions de travail à faibles températures et la non toxicité du solvant. Des esters de taille inférieure ont aussi été étudiés dans le but d'une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la séparation et du fractionnement avec l'objectif de modéliser ces opérations^[22-24].

D'autres esters ont aussi été étudiés pour leur utilisation dans le CO₂ supercritique ; par exemple des monomères tel que l'undécanolide, l'adipate de divinyle^[25], l'acétate de vinyle^[26] ou encore des produits mis en jeu dans des réactions enzymatiques de transestérification^[27,28].

Ces travaux portent sur des composés dont la masse molaire ne dépassent pas quelques centaines de grammes par mole. Cela correspond tout à fait au cas du monomère lors de la mise en solution au départ de la réaction. Néanmoins, la polymérisation amène la formation de composés dont la masse molaire est très nettement supérieure (plusieurs centaines voire plusieurs millions de grammes par mole). Ceci va entraîner des comportements particuliers qui font l'objet du paragraphe suivant.

III.4 Cas des solutions de polymères

III.4.1 Températures de solution critique supérieure et inférieure

De façon générale, on peut représenter le diagramme de phases d'un mélange polymère / solvant dans un espace (T, x) par le diagramme suivant^[29] :

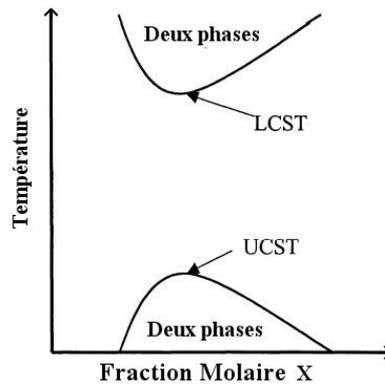


Figure 11 : Diagramme (T, x) pour le mélange binaire d'un polymère

Dans le cas du diagramme représenté sur la Figure 11, à basse température le système est biphasique. Une augmentation de la température va homogénéiser le milieu. La température correspondant à cette transition est appelée température de solution critique supérieure (Upper Critical Solution Temperature, UCST). Si la température est encore augmentée, une séparation de phase va avoir lieu. Il y a alors ce que l'on nomme une température de solution critique inférieure (Lower Critical Solution Temperature, LCST).

Certains phénomènes peuvent cacher une partie du diagramme. Ainsi, la dégradation du polymère lors de l'augmentation de la température peut masquer la courbe LCST. Un gel de la solution alors qu'elle est homogène peut rendre la partie UCST inaccessible.

Une seule des courbes sera alors détectable.

L'effet de la pression est plus varié. Si l'on fait une représentation dans l'espace (P, T) les allures des courbes peuvent être assez diverses. Quelques exemples trouvés expérimentalement sont présentés sur la Figure 12.

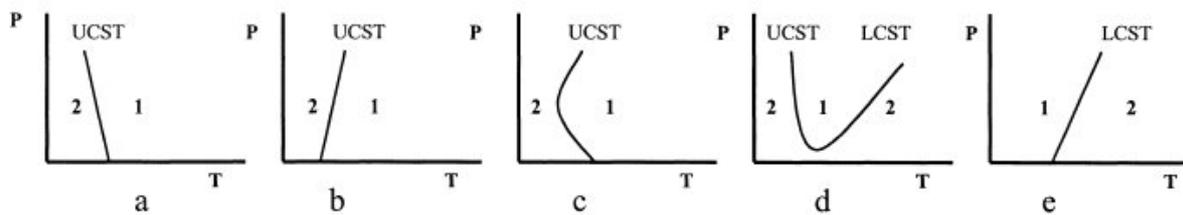


Figure 12 : Dépendance en pression et température des courbes UCST et LCST ; quelques exemples^[29] (1 et 2 représente le nombre de phases).

On nomme la courbe de la Figure 12d, U-L-CST car il y a continuité entre les courbes de température de solution critique supérieure et inférieure. L'augmentation isotherme de la pression peut donner lieu à l'homogénéisation du milieu (Figure 12a, d et e selon la température), à la séparation de phase du milieu (Figure 12b) ou bien au deux (Figure 12c).

Les types de diagrammes de phase les plus fréquemment rencontrés^[30,31] pour les systèmes polymères-solvant sont dérivés des types III et IV de la classification de van Konynenburg et Scott^[14,15]. Les diagrammes correspondants sont représentés dans la Figure 13.

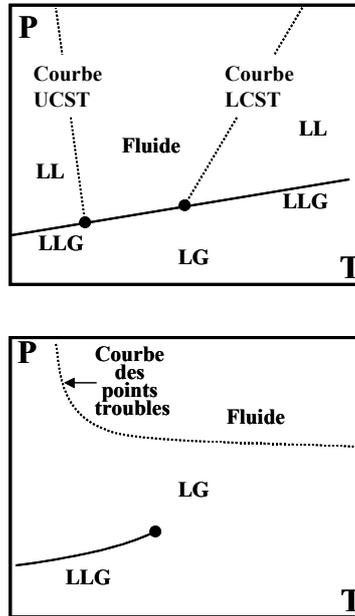


Figure 13 : Diagrammes de phases schématiques pour des mélanges binaires polymère-solvant (L=liquide, G=gaz)

Un point important, et particulier aux cas des solutions de polymères, est le fait que l'allure des courbes de point trouble va être relativement constante pour des concentrations en polymères variant de 3 à 15%^[30] (Figure 14). Il apparaît donc que la simple mesure de point trouble à une concentration comprise entre 3 et 15 % donne un bon ordre de grandeur des conditions pour lesquelles une solution sera homogène.

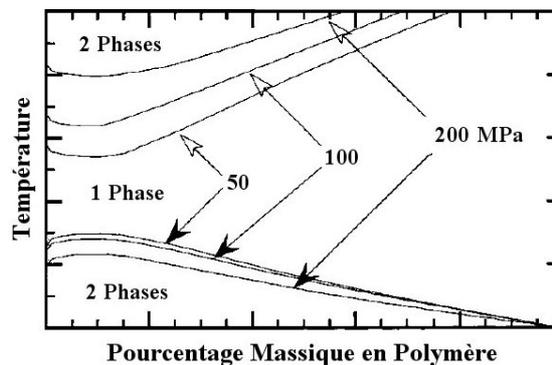


Figure 14 : Variation schématique de la température de démixtion en fonction de la fraction molaire en polymère pour différentes pressions^[30]

Dans le cas du CO₂, les polymères solubles pour des températures peu élevées et dans des conditions de pressions inférieures à 60MPa ne sont pas nombreux. Les fluoropolymères, dont divers exemples ont été donnés dans le chapitre précédent, font partie de ce cas là. La solubilité de ces polymères est attribuée à l'interaction entre le moment quadripolaire du CO₂ et les groupements halogénés. On peut aussi ajouter différents polysiloxanes. La solubilité des silicones est attribuée à la flexibilité de ces polymères. Dans les autres cas, c'est principalement la présence d'un groupement polaire dans le squelette du polymère qui va permettre d'augmenter sa solubilité.

Rindfleisch et al.^[32] ont rapporté les courbes de points troubles pour différents polyacrylates et copolymères fluorés. Les conditions dans lesquelles ils se placent sont de 543,2K et 300MPa pour obtenir une phase homogène. Quelques résultats sont représentés sur la Figure 15.

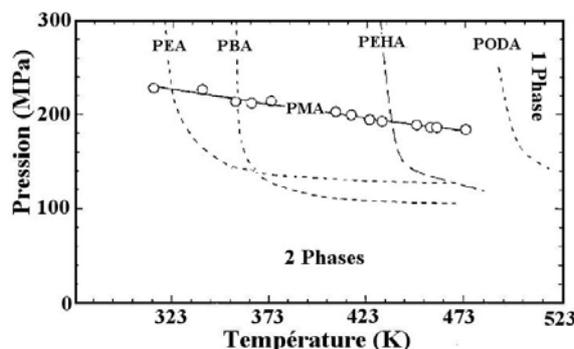


Figure 15 : Différentes courbes de points troubles de polyacrylate dans le CO₂ : (PMA, polyacrylate de méthyle ; PEA, d'éthyle ; PEHA, d'éthylhexyle ; PODA, d'octadécyle) (adapté de ^[32])

Dans les mêmes conditions, ils n'ont pu dissoudre les polymères suivant (Tableau 1) :

Tableau 1 : Polymères insolubles dans le CO₂ à 543,2K et 300MPa^[32]

Polymère	\overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
polyéthylène	108 500	5,40
poly(acide acrylique)	450 000	-
poly(méthacrylate de méthyle)	93 300	2,01
poly(méthacrylate d'éthyle)	340 000	2,70
polystyrène	106 000	1,03
poly(fluorure de vinyle)	125 000	1,03

L'ensemble de ces travaux^[30,32] montre que les polymères et copolymères qui se dissolvent dans le CO₂ doivent présenter une certaine polarité. Néanmoins, pour des polymères très

polaires tels que le poly(acide acrylique), aucune solubilité n'est observée même pour une température autour de 550K.

Dans le cas de la poly(ϵ -caprolactone), la présence de la fonction carbonyle peut favoriser sa solubilisation ainsi que l'oxygène dans le squelette. En effet, Kazarian^[33] a montré l'interaction qui existe entre la fonction carbonyle et le CO₂.

Lele et al.^[34] ont ainsi étudié la solubilité de la poly(ϵ -caprolactone) (dont les seules caractéristiques données sont la masse molaire en poids) dans le CO₂ supercritique. Les résultats de ce travail sont reproduits ci-dessous (Tableau 2) :

Tableau 2 : Conditions de solubilisation de la poly(ϵ -caprolactone) selon Lele et al.^[34]

\overline{M}_w de la poly(ϵ -caprolactone)	Pression (MPa)	Température (K)
14 000	42	303,15-373,15
32 000	42	303,15-373,15

Leur but était de solubiliser la poly(ϵ -caprolactone) afin de former des poudres par précipitation rapide. Ils obtiennent des sphères de 5 μm avec une hétérogénéité en taille. Ils notent que le spectre infrarouge du polymère ainsi obtenu est différent du polymère de départ (apparition d'un signal dû à des OH et baisse du signal du groupe carbonyle par rapport au groupe méthylène) et que la masse molaire du produit récupéré est très inférieure (sans plus de précision) à celle du polymère de départ. Ils récupèrent entre 0,02 et 0,2 % seulement du polymère de départ. Cela montre la très faible solubilité de la poly(ϵ -caprolactone) dans le CO₂ pour cette gamme de masse et seules les faibles masses sont solubilisées.

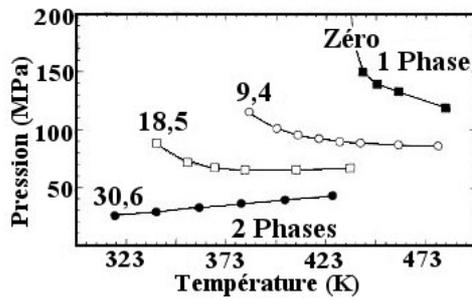
III.4.2 Cas des solutions ternaires

L'étude des polymères et de leur mise en solution dans un solvant supercritique présente de nombreux intérêts pour tous les systèmes de mise en forme de matériaux. Dans le cas de la synthèse de polymère dans un solvant supercritique, le mélange est composé au départ du solvant et du monomère (l'amorceur est négligé ici). Le polymère formé, ayant une solubilité plus faible que celle du monomère, va précipiter et modifier l'état du système.

Afin de connaître l'état du système, il faut donc déterminer les diagrammes de phases de solutions représentatives de la réaction.

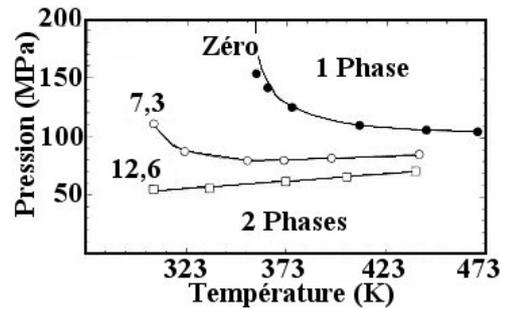
Quelques études portant sur les mélanges ternaires polymère / monomère / CO₂ ont été réalisées, mettant toutes en avant les conditions nécessaires pour garder une solution homogène, même en présence de polymère.

Dans ces études, la concentration en polymère est maintenue constante à 5% en masse et la concentration en monomère est variable.



$$\overline{M}_n = 38\,000 \text{ g.mol}^{-1}, \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 3,0$$

Poly(acrylate de 2-éthylhexyle) / acrylate de 2-éthylhexyle / CO₂



$$\overline{M}_n = 20\,700 \text{ g.mol}^{-1}, \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 3,0$$

poly(acrylate de butyle) / acrylate de butyle / CO₂

Figure 16 : Effet de la présence de monomère (pourcentage massique) sur la courbe critique du polymère correspondant^[35]

La Figure 16 montre l'effet de la quantité de monomère^[35], dans le cas des systèmes poly(acrylate de butyle) / CO₂ et poly(acrylate de 2-éthylhexyle) / CO₂, sur les courbes de démixtion.

Lora et al.^[36] ont montré un comportement similaire dans le cas de la mise en solution du PMMA. Comme on peut le voir sur la Figure 17, l'ajout de monomère fait ici aussi chuter les courbes de points trouble.

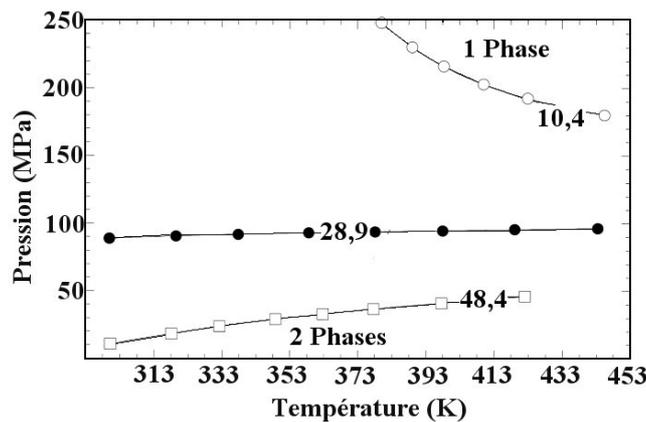


Figure 17 : Effet de la présence de MMA (pourcentage massique) sur les courbes de points troubles du PMMA ($\overline{M}_n = 46\,400 \text{ g.mol}^{-1}$, $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2,0$)^[36]

Byun et al.^[37] ont étudié l'effet sur la solubilisation du poly(méthacrylate d'éthyle) et du poly(méthacrylate de butyle) des monomères correspondants. Comme mentionné

précédemment cela se traduit par une chute des conditions nécessaires à la mise en solution (Figure 18).

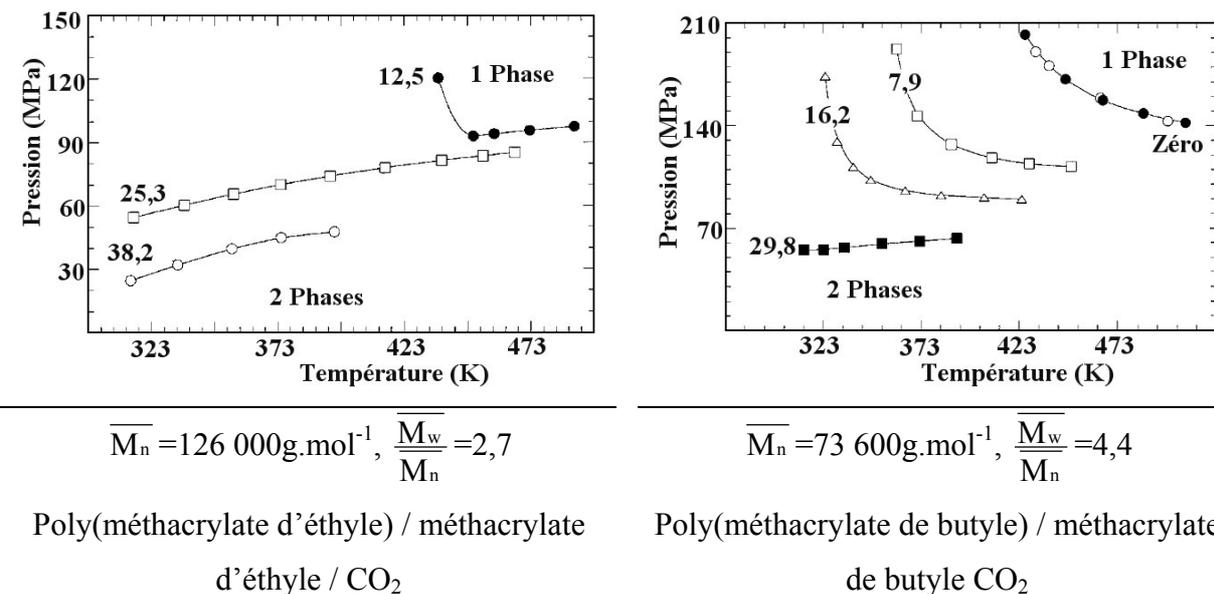


Figure 18 : Effet de la présence de monomère (pourcentage massique) sur les courbes de points troubles de deux poly(acrylate)^[37]

Le point commun à ces trois études est le rôle considérable de co-solvant que joue le monomère induisant la baisse des conditions de mises en solutions. Il apparaît aussi que dans tous les cas on passe d'un comportement de type UCST pour de faibles concentrations en monomère à un comportement de type LCST lorsque l'on augmente celle-ci. Pour des concentrations élevées, les conditions les plus accessibles pour obtenir une solution homogène sont donc à faibles températures.

Rindfleisch et al.^[38] ont travaillé sur le mélange poly(acétate de vinyle) / acétate de vinyle / CO₂ en « mimant » l'évolution de la polymérisation en faisant varier inversement la concentration en monomère et en polymère. Ils montrent ainsi que d'un système homogène avec 18% de monomère dans le CO₂, la solution devient hétérogène dès les premiers pourcentages de conversion (< à 5%) dans leurs conditions de travail (339K, 30MPa).

Beuermann et al.^[39] ont mené une étude sur l'effet de la masse molaire du polymère sur un mélange CO₂ / styrène / polystyrène (Figure 19). Aucune information n'est donnée sur les indices de polymolécularité des polymères utilisés.

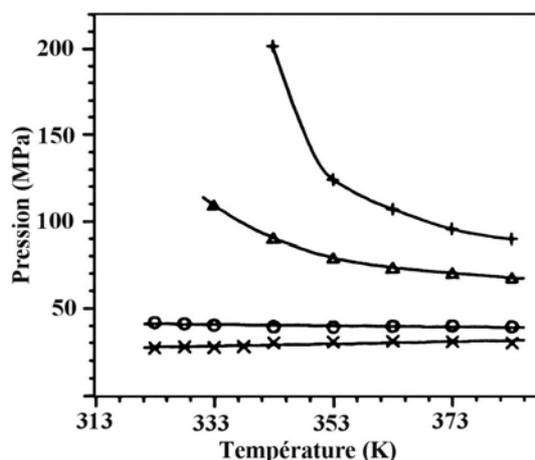


Figure 19 : Courbes de points troubles d'un mélange de composition massique fixe (CO_2 (10%), styrène (40%), polystyrène (10%)) pour différentes masses molaires : \overline{M}_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) = (x)5900, (o)8000, (Δ)10800, (+)17500

Il apparaît que la diminution de la masse molaire amène le même comportement que l'augmentation de la concentration en monomère dans le cas des acrylates décrits précédemment : c'est à dire une baisse des conditions opératoires pour obtenir une phase homogène ainsi qu'un passage de courbe de points troubles de type UCST à LCST.

Suite à ce travail bibliographique, quelques points importants peuvent être relevés :

- La mise en solution de l' ϵ -caprolactone dans le scCO_2 , au regard des autres esters étudiés dans la littérature, doit pouvoir se faire dans des conditions relativement douces de pression (20MPa) et de température (323K).
- La poly(ϵ -caprolactone) semble nécessiter des conditions de pressions et de températures nettement plus élevées pour pouvoir être solubilisée dans le scCO_2 ($P > 42\text{MPa}$ et $303,15\text{K} < T < 373,15$)
- La présence du monomère comme co-solvant favorisera l'obtention d'un milieu homogène pour le système constitué du polymère, du monomère, et du CO_2 ainsi que l'utilisation de température peu élevées et de polymères ayant des masses molaires faibles.

Avant de présenter les résultats acquis au cours de cette étude, portant sur les mélanges ϵ -caprolactone / poly(ϵ -caprolactone) / CO_2 , nous présenterons le matériel utilisé ainsi que le mode opératoire mis en oeuvre.

IV Partie expérimentale

La méthode utilisée est la méthode synthétique visuelle. Cela permet à partir d'un mélange donné de pouvoir déterminer plusieurs points expérimentaux et ce dans des conditions de pression jusqu'à 50MPa et de température comprises entre 298 et 473K pour la cellule que nous avons utilisée.

IV.1 Equipement

Le banc expérimental utilisé (Figure 20) se compose de la cellule, d'un laser et d'une diode. L'ensemble de ces éléments sont montés sur un banc optique. Ceci est complété par une interface électronique et un ordinateur.

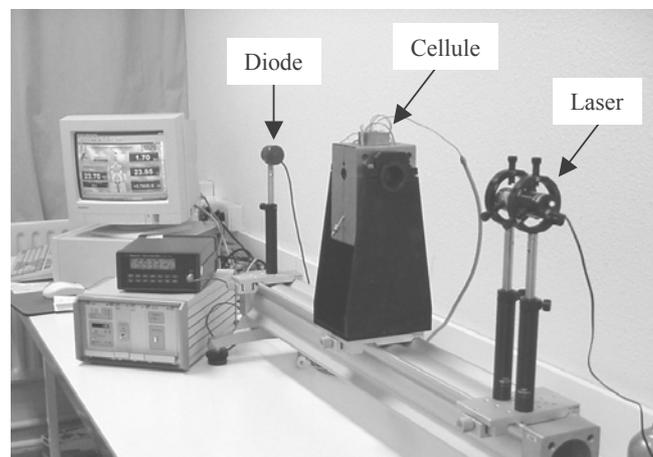


Figure 20 : Banc de mesure des diagrammes de phases

La cellule optique haute pression ($P_{\max}=50\text{MPa}$) et haute température ($T_{\max}=473\text{K}$) « Goldorak », l'interface électronique et le programme informatique Falcon ont été réalisés par Sanchez-Technologie (ST).

La cellule utilisée (Figure 21) est une cellule à volume et à température variables. Elle résulte des développements réalisés par Marteau⁴¹ pour faire de la spectroscopie infrarouge (Figure 5).

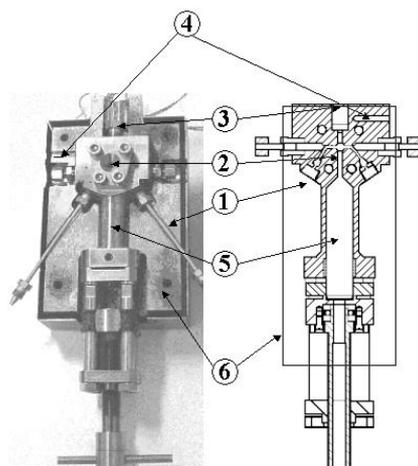


Figure 21 : Cellule à volume variable de type « Goldorak » : 1, alimentation en CO₂ ; 2, fenêtres en saphir ; 3, capteur de pression ; 4, capteur de température ; 5, cellule ; 6, enveloppe chauffante

La cellule optique se compose de deux arrivées permettant l'alimentation en CO₂, d'un corps de cellule à volume variable grâce à un piston en saphir et de deux fenêtres en saphir permettant à un faisceau optique laser de la traverser.

La présence à chaque entrée d'un pointeau biseauté pour fermer l'alimentation fragilise ce point de la cellule. Pour éviter la rupture de ces pointeaux un serrage par clé dynamométrique à 2 N.m est réalisé.

L'étanchéité au niveau du piston en saphir est assurée par trois joints en téflon alternés avec deux joints toriques en viton. Les deux joints toriques sont changés à chaque nouvelle solution alors que les joints téflon sont utilisés plusieurs fois.

La pression dans la cellule était originellement mesurée avec un détecteur de type Dynesco PT-435-A. Le capillaire, conçu initialement pour transmettre la pression dans des montages encombrés, est fragile. Or, l'agitation de la cellule étant manuelle (par pivotement de la cellule sur son support), le point de fixation a cassé. Ce système a donc été remplacé par un capteur classique de type EPXO-PO2-500bar/Z38/V10 (Entran).

La pièce de raccord, fabriquée à l'ICMCB, permet d'assurer l'étanchéité avec un joint plat de type SR-P2 (joint viton entre deux bagues d'acier cadmié) de chez Entran. Celui-ci est remplacé à chaque changement de solution. Le couple de serrage appliqué est de 5 N.m minimum.

Deux relevés de température sont effectués : un premier au plus proche de l'intérieur de la cellule et un second sur la coquille chauffante.

L'enveloppe chauffante permet de travailler dans des conditions de températures allant de la température ambiante à 473K. Les conditions que nous avons utilisées n'ont pas dépassé 423K.

La cellule chauffante, les deux sondes de température et le capteur de pression sont reliés à un boîtier électronique permettant le relevé et le contrôle des grandeurs physiques ainsi que de faire l'interface avec un ordinateur.

Le faisceau lumineux traversant la cellule par les deux fenêtres de saphir est produit par un laser Hélium-Néon de type II, 1 mW, fonctionnant dans le rouge (632,8 nm). La lumière transmise est détectée par une photodiode de type 818-SL de chez Newport reliée à un Optical Power Meter 1830-C de chez Newport. L'information sur l'intensité lumineuse transmise est aussi transférée à l'ordinateur (Figure 22).

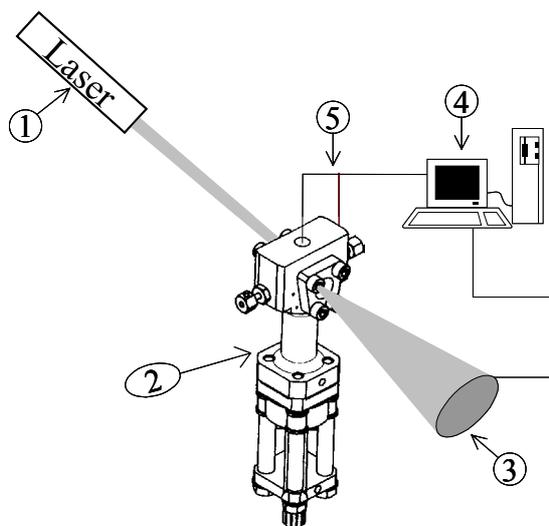


Figure 22 : Banc de mesure utilisant la cellule à volume variable : 1. Laser ; 2. Cellule ; 3. Photodiode ; 4. Ordinateur ; 5. Sonde de pression et de température

C'est le logiciel Falcon[®] développé par ST qui permet l'acquisition, le traitement des informations ainsi que le contrôle de la température. L'ensemble des données (pression, températures et intensité lumineuse transmise en fonction du temps) sont lisibles (Figure 23) et visualisables sous formes de graphiques (exemple Figure 24).

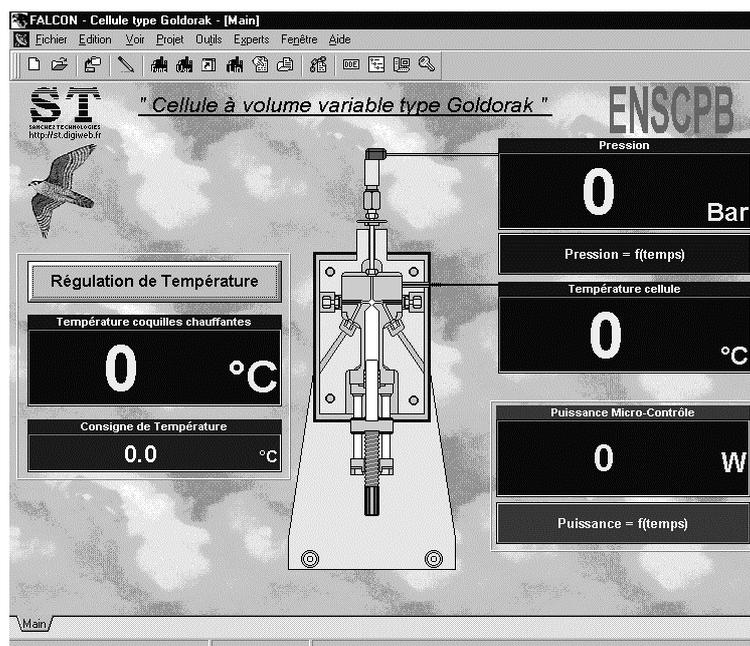


Figure 23 : Synoptique du logiciel Falcon

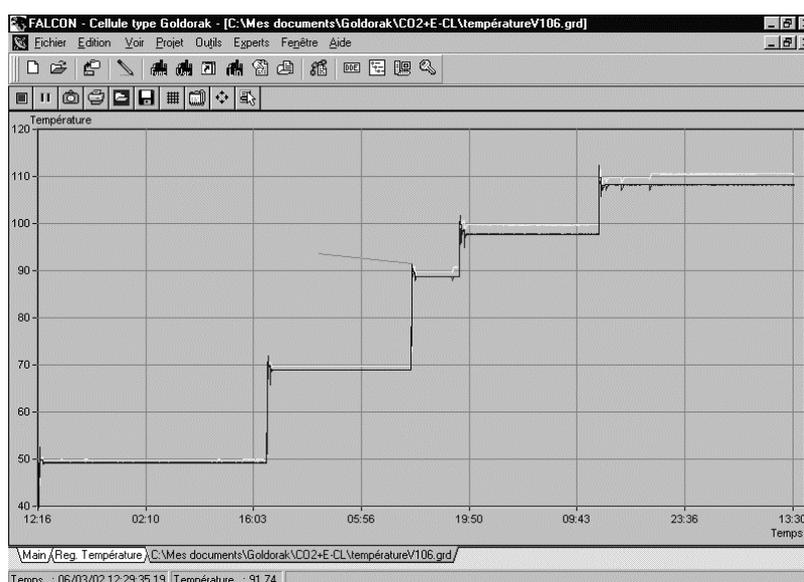


Figure 24 : Exemple de graphique ; ici la température de consigne, de la cellule et de l'enveloppe chauffante en fonction du temps

IV.2 Mode opératoire

La cellule est chargée en monomère sous courant d'azote par le haut de la cellule, correspondant à l'emplacement du capteur de pression. La quantité de monomère introduite est connue par pesée de la seringue avant et après l'introduction du produit. La cellule est fermée, pesée, puis un léger courant de CO₂ est appliqué pour purger la cellule de l'air, la solubilité à faible pression de l' ϵ -caprolactone dans le CO₂ étant négligeable. Ensuite, par le

réglage du volume de la cellule, la quantité adéquate de CO₂ liquide est introduite et vérifiée par pesée.

La cellule est chauffée jusqu'à la température souhaitée puis la pression est augmentée par réduction du volume jusqu'à atteindre une phase homogène. Une observation visuelle permet d'avoir une première impression sur l'état de la phase dans la cellule. L'ensemble (cellule + enveloppe chauffante) est alors agité manuellement puis laissé durant 6 heures pour atteindre l'équilibre.

Lorsque le temps de solubilisation est écoulé, l'acquisition de l'intensité lumineuse transmise (le laser est allumé environ 1 heure au préalable afin qu'il se stabilise) et de la pression commence.

La baisse de la pression, c'est à dire l'augmentation du volume, commence alors en essayant de respecter une vitesse de dépressurisation de l'ordre de 0,01MPa/s.

Lorsque l'on se rapproche de la séparation de phase, les fluctuations de densité troublent le milieu qui va peu à peu s'obscurcir, faisant chuter l'intensité lumineuse transmise (points A à D sur la Figure 25).

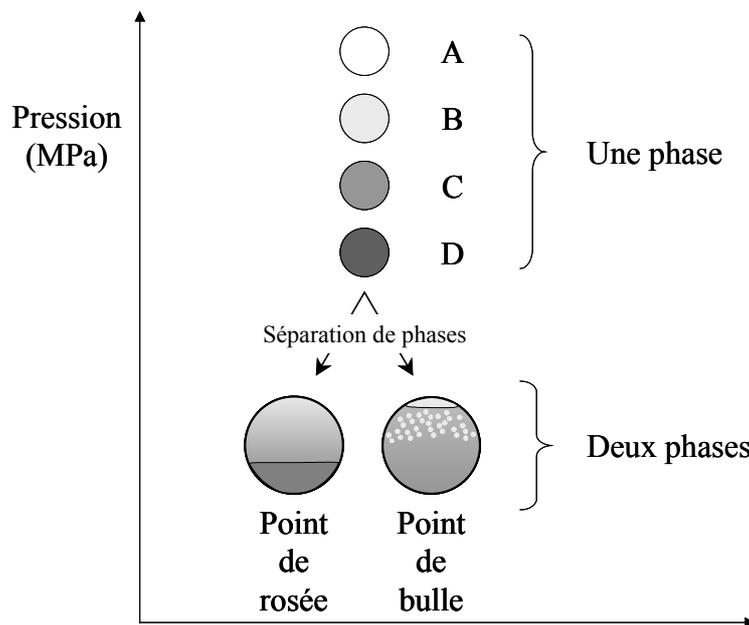


Figure 25 : Représentation schématique de la démixtion

L'observation visuelle de l'intérieur de la cellule permet de déterminer le type de transition, à savoir une transition de type point de rosée, i.e. l'apparition de liquide dans la phase majoritaire ou une transition de type point bulle, i.e. l'apparition de bulle de gaz dans la phase majoritaire. A noter que lors de transition de type point bulle, la perception du phénomène se fait aussi au niveau de la décompression manuelle car la rotation ne s'accompagne plus de la

même vitesse de baisse de la pression, ceci étant vraisemblablement dû au coefficient de dilatation plus élevé du gaz.

Cette chute est poursuivie jusqu'à ce que l'intensité lumineuse transmise soit égale à 10% de sa valeur initiale (point A, Figure 26). La pression de démixtion est alors relevée (point B, Figure 26).

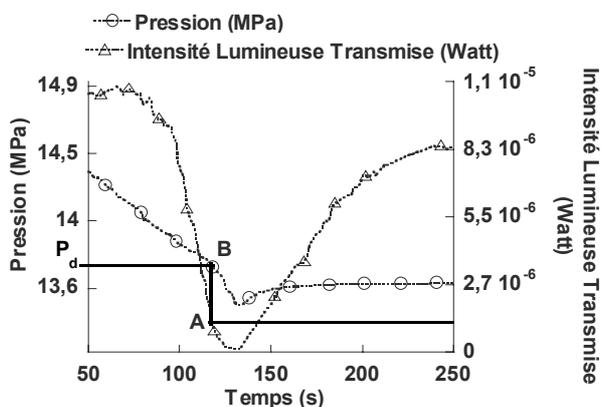


Figure 26 : Détermination de la pression de démixtion, exemple d'une solution binaire ϵ -caprolactone / CO_2

La pression est de nouveau augmentée de 10MPa, la solution est agitée. Après une mise à l'équilibre de 2 heures, le protocole expérimental est reproduit pour valider la pression de démixtion à cette température de travail. Lors de la deuxième mesure, la mise à l'équilibre est plus rapide (2h au lieu de 6h) car le monomère précipité est déjà solvato par le CO_2 .

Après avoir effectué au moins deux fois cette mesure, la température est augmentée et le mode opératoire suivi est le même que précédemment.

V Résultats

Les essais préliminaires ont été réalisés pour valider notre montage expérimental et notre protocole opératoire. Pour cela des tests de solubilité de polydiméthylsiloxane (PDMS) dans le CO_2 ont été effectués et comparés avec ceux publiés par Kiran^[40-42].

Dans un premier temps, les solutions binaires ϵ -caprolactone / CO_2 ont été étudiées. Celles-ci représentent l'état initial de la polymérisation, avant même l'étape d'amorçage. C'est donc pour obtenir une information sur l'aspect thermodynamique de la solution de départ que ces mesures ont été réalisées.

Dans un deuxième temps, des mesures sur la solubilité de la poly(ϵ -caprolactone) dans le CO_2 ont été effectuées pour connaître plus précisément l'état de fin de polymérisation, dans l'hypothèse où la polymérisation est complète.

Finalement, afin de connaître l'état du système au cours de la croissance des chaînes de polymères, des mélanges ternaires poly(ϵ -caprolactone) / ϵ -caprolactone / CO_2 ont été étudiés. L'objectif était alors de faire varier la masse molaire du polymère pour « représenter » les diverses étapes de la réaction de polymérisation.

V.1 Validation de la cellule

Une comparaison par rapport aux résultats obtenus par Kiran^[40] sur le système PDMS / CO_2 a été effectuée.

Les caractéristiques des polymères utilisés dans cette étude et dans celles de Kiran sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques des polymères utilisés dans les études de Kiran et dans nos travaux (v_d : vitesse de décompression)

	\overline{M}_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	v_d ($\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$)	Concentration (% massique)
Kiran	13 000	2,8	0,10	5,0
Kiran	31 300	3,0	0,10	5,0
Ce travail	15 000	2,0	0,01	4,9

La Figure 27 montre la variation des pressions de démixtion de ces trois polymères.

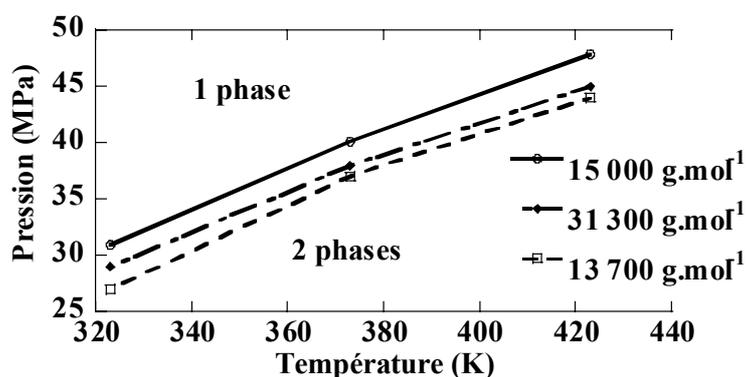


Figure 27 : Validation de la cellule par comparaison de nos résultats avec les travaux de Kiran

Le polymère étudié présente une température de solution critique inférieure (LCST). Une augmentation de la température à pression constante fait pénétrer dans le domaine hétérogène.

La valeur des températures de démixtion a tendance à diminuer avec l'augmentation de la masse molaire du polymère^[30], comme l'illustre d'ailleurs la comparaison des seuls travaux de Kiran de la Figure 27. La courbe de démixtion du polymère étudié devrait donc, sur la base de sa masse molaire, se trouver entre les deux courbes des polymères étudiés par Kiran.

Néanmoins, bien que l'évolution des courbes est similaire, il existe une différence de l'ordre de 15 %, la courbe de démixtion du polymère que nous avons étudié étant au dessus de celles des deux autres polymères étudiés par Kiran.

Plusieurs explications peuvent être proposées :

- Les échantillons utilisés par Kiran ont un indice de polymolécularité plus élevé que celui du polymère que nous avons utilisé. Les faibles masses des polymères étudiés par Kiran peuvent donc jouer un rôle de « co-solvant », et permettre aux fortes masses de rester solubles pour des pressions plus faibles.
- Il est reconnu que l'apparition du point de trouble est fonction de la vitesse de décompression. Ainsi, de rapides baisses de pression conduisent généralement le système dans un état métastable, le point de trouble apparaissant pour des pressions inférieures à la courbe de démixtion réelle.

Néanmoins, la similitude de variation de la pression avec la température, ainsi que l'ordre de grandeur des pressions de démixtion nous ont confortés quant à l'utilisation de cet équipement pour la suite du travail.

V.2 Diagrammes binaires

V.2.1 Résultats expérimentaux pour les solutions ϵ -caprolactone / CO_2

La détermination des diagrammes de phases a été réalisée pour des fractions molaires en ϵ -caprolactone variant de 0,03 à 0,46, dans une gamme de température variant de 323K à 383K.

Les valeurs expérimentales que l'on obtient sont donc des pressions de démixtion en fonction de la température pour une fraction molaire constante.

L'ensemble des données obtenues est reporté dans l'annexe II.

Sur la Figure 28, les points expérimentaux sont tracés dans un espace (P , x_{CO_2}) pour une température constante, la température variant de 323K à 383K.

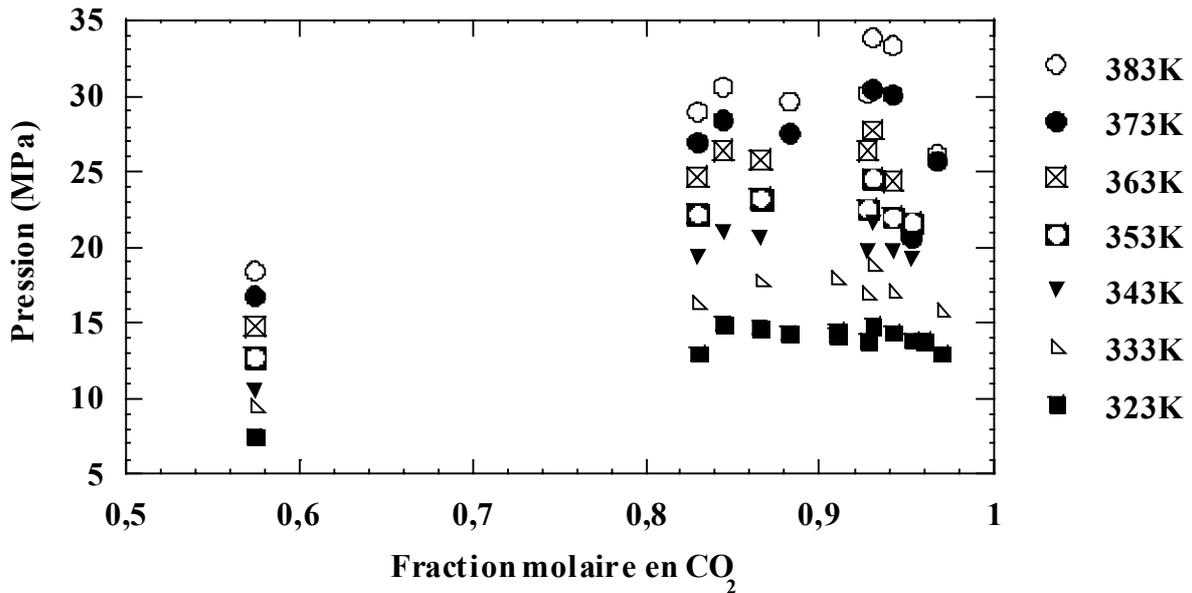


Figure 28 : Projection dans l'espace (P, x) de P_d du mélange ϵ -CL / CO₂

Deux types d'incertitudes sont à noter.

D'une part, la reproductibilité de la mesure, pour une même solution, pour une même température. Dans ce cas elle est bonne, avec moins de 0,2MPa entre deux mesures.

D'autre part, l'incertitude sur la reproductibilité de la mesure pour deux solutions différentes à la même température, soit l'incertitude sur la composition de la solution, celle-ci entraînant une incertitude supplémentaire sur la mesure de la pression de démixtion. L'imprécision sur la mesure de la fraction molaire est estimée à partir de l'incertitude sur les pesées.

L'incertitude sur la pesée vient principalement de la pesée du CO₂. En effet, celui-ci est pesé dans la cellule (≈ 1 kg). L'incertitude est alors estimée à 0,1 gramme pour une masse de 2 grammes de CO₂ soit une incertitude sur la fraction molaire de l'ordre de 0,05.

Le (dP/dx) maximum est de l'ordre de 7,5 dans la zone gaz du système : soit une incertitude supplémentaire de 10^{-2} MPa sur l'incertitude de la pression.

L'incertitude totale sur les pressions est donc estimée à 0,2MPa et celle sur les fractions molaires à 0,05.

On peut noter les grandes tendances pour chaque isotherme. Chacune semble passer par un maximum. Ce comportement est à rapprocher des schémas présentés en annexe III (Figure 36, Figure 39 et Figure 42) correspondant aux sections (P, x) pour divers types de diagrammes de la classification de van Konynenburg et Scott.

A fraction molaire constante, l'augmentation de la pression de démixtion avec la température est en accord avec l'approche de Chrastill présentée en introduction de ce chapitre, à savoir ;

si l'on augmente la température, pour avoir la même solubilité c'est à dire la même masse volumique, il faut augmenter la pression.

La variation de la pression de démixtion en fonction de la fraction molaire présente une allure similaire à celle relevée dans la littérature pour des esters dans le CO₂ supercritique tels que les myristate (C12), palmitate (C14) et stéarate (C16) d'éthyle^[43] (Figure 29) mais aussi pour de nombreux autres composés.

De plus, les ordres de grandeurs des pressions nécessaires pour solubiliser l' ϵ -caprolactone aux températures étudiées sont du même ordre dans nos expériences et dans celles de la littérature.

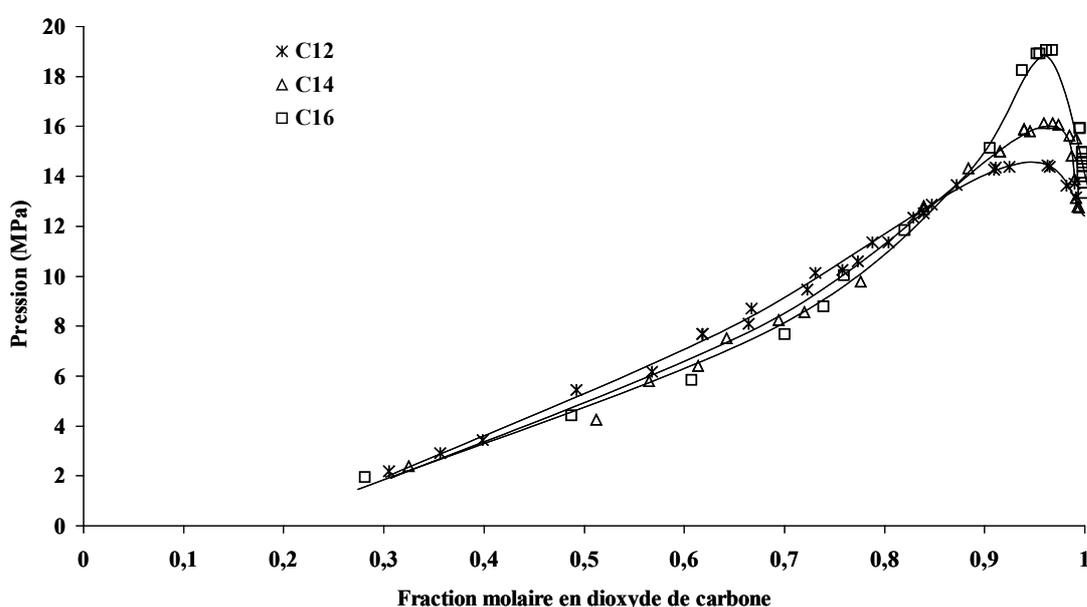


Figure 29 : Pression de démixtion du myristate (C12), stéarate (C14) et oléate (C16) d'éthyle dans le CO₂ à 333,15K^[43].

V.2.2 Comparaison avec les résultats de la littérature

En reprenant les conclusions de Charbit et coll.^[43], pour une température et une pression fixée, plus la masse molaire de l'ester est grande moins la solubilité dans la phase gaz est élevée. Ceci est illustré dans la Figure 29.

Dans le cas de l' ϵ -caprolactone, si l'on compare aux autres esters cycliques^[44], on peut voir que si la taille du cycle augmente, et donc le nombre d'atomes de carbone, on a, pour des températures proches et la même pression, une plus faible solubilité (< à 1%).

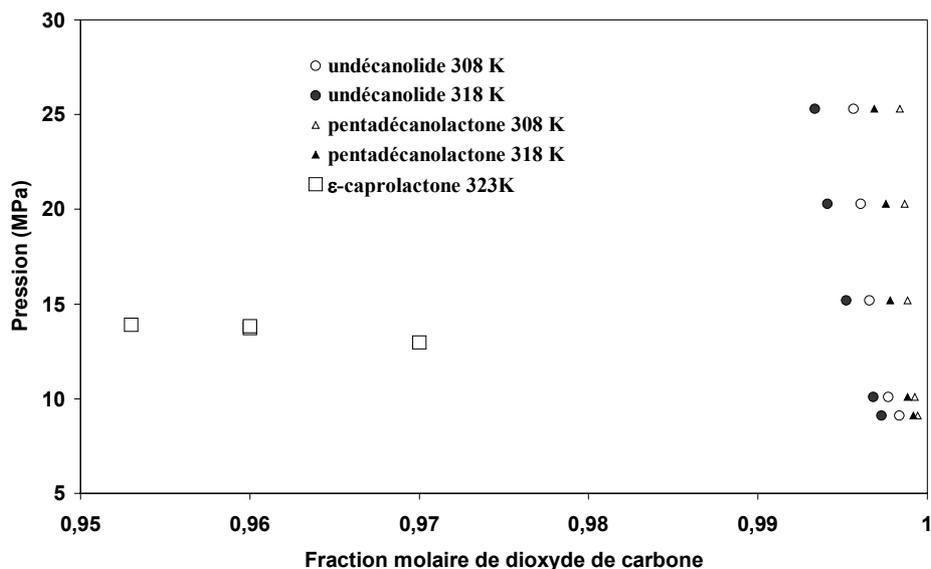


Figure 30 : Comparaison avec d'autres lactones^[44]

Il est intéressant de noter que dans le cas de l'undécanolide / CO₂ et de la pentadécanolactone / CO₂, si l'on se place à une pression constante on peut observer en augmentant la température une augmentation de la solubilité du composé dans la phase gaz malgré la diminution de la masse volumique (cf chapitre solubilité), ce qui est dû à la plus rapide augmentation de la pression de vapeur saturante, comparativement à la perte de solubilité due à la diminution de la température.

Les données connues relatives à l'acétate de butyle dans le CO₂^[28,45] visibles sur le graphique ci-dessous, permettent de comparer nos résultats pour l'ε-caprolactone avec un ester ayant le même nombre d'atomes de carbone.

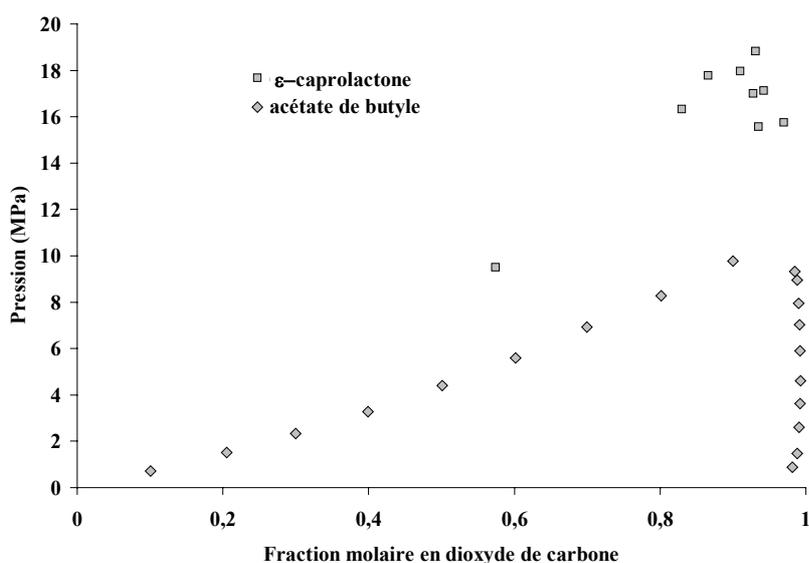


Figure 31 : Comparaison de l'acétate de butyle et de l'ε-caprolactone à 333,15K^[28,45]

L'effet du cycle de l' ϵ -caprolactone est très important sur la solubilité. La différence entre les courbes de démixtion pour les deux composés est de l'ordre de 6MPa pour la fraction molaire 0,9. La température d'ébullition de l'acétate de butyle étant nettement plus basse (398K) que celle de l' ϵ -caprolactone (493K), la pression de vapeur saturante de l'acétate de butyle sera plus élevée à température équivalente que celle de l' ϵ -caprolactone. Selon l'approche de Chrastill (voir paragraphe II.2), la solubilité sera meilleure si la pression de vapeur saturante est plus grande, ce qui est en accord avec les données que nous avons obtenues.

Les données expérimentales rapportées précédemment sont importantes d'un point de vue pratique pour connaître l'état physique initial du mélange ϵ -caprolactone / CO₂.

Si l'on considère seulement le système binaire monomère / CO₂, la réaction de polymérisation va diminuer la fraction molaire en monomère. Sur la Figure 28, avec un mélange initialement homogène, si la fraction molaire en CO₂ augmente pour une même pression, le mélange peut devenir biphasique. Cette séparation de phase est évitée si l'on se place à une pression supérieure au sommet de la courbe, représentatif de la pression critique de la solution pour la température de travail.

La caractérisation d'une solution passe donc par la détermination des courbes critiques, à savoir les températures et pressions critiques où le mélange binaire restera homogène quelle que soit l'évolution de la composition du mélange.

V.2.3 Coordonnées critiques

Les coordonnées critiques des corps purs sont reproduites dans le Tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4 : Caractéristiques des composés utilisés

	T _{eb} (K)	T _c (K)	P _c (MPa)
ϵ -caprolactone	514,0	771,0	45,7
CO ₂	194,8	304,1	7,4

Les coordonnées critiques du CO₂ et de l' ϵ -caprolactone sont tirées de la base de données ProPhys+ qui rassemble les différentes valeurs nécessaires à la simulation, soit avec le logiciel associé Prosim ou bien avec d'autres tels que Matlab.

Connaissant les coordonnées critiques des corps purs, il faut déterminer celles de la solution.

Le sommet de chaque courbe isotherme (P, x) (Figure 28) est un point critique pour la composition considérée dont on peut tirer la pression critique pour la température de travail.

On obtient alors le diagramme suivant (Figure 32) :

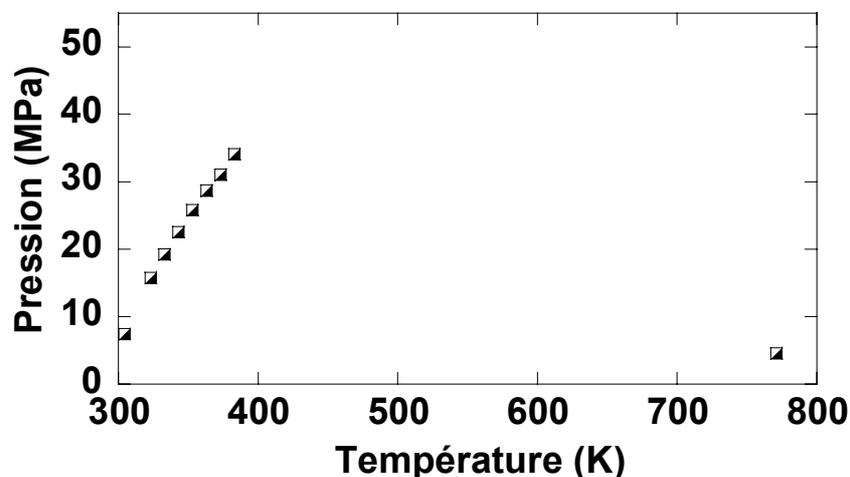


Figure 32 : Diagramme $P_c=f(T_c)$ pour le mélange binaire ϵ -caprolactone / CO_2

L'allure de la Figure 32 correspond aux diagrammes de type I ou II selon la classification de van Konynenburg et Scott (annexe III : Figure 35 et Figure 38). Il est difficile de différencier ces deux types de diagrammes au regard des expériences que nous avons menées. Pour cela il faudrait faire des expériences à des températures plus basses afin de déterminer si une courbe critique de type liquide-liquide est présente et à des températures plus élevées afin de confirmer le comportement continu de la ligne critique entre les deux points critiques des composés purs.

V.2.4 Modélisation du diagramme binaire ϵ -caprolactone / CO_2

En collaboration avec S. Laugier (Maître de Conférence au laboratoire de Modélisation Avancée des Systèmes Thermiques et Ecoulements Réels (MASTER)), un travail de modélisation du système ϵ -caprolactone / CO_2 a été entrepris. Le logiciel de calcul Matlab, utilisant l'équation d'état de Peng Robinson, a permis de corrélérer nos résultats expérimentaux.

De nombreux travaux^[19,43,46-52] portant sur la solubilité des esters dans le $scCO_2$ ont utilisé ce formalisme et les lois de mélanges associées avec un bon accord entre la modélisation et les points expérimentaux.

Cependant quelques limites existent^[53] telles que la modélisation de la masse volumique du liquide ou la difficulté à prédire quantitativement les coordonnées critiques des mélanges. Néanmoins, la recherche d'équation d'état et de lois de mélanges plus précises ne paraît pas

nécessaire dans le cadre de ce travail. En effet, l'objectif concerne principalement la validation de l'ordre de grandeur concernant nos diagrammes de phases, plutôt que la modélisation précise de ces derniers.

Nous rappelons ci-après :

- Equation de Peng-Robinson

$$P = \frac{RT}{v-b} \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}$$

- Lois de mélanges :

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad \text{et} \quad b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$$

$$\text{avec } a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \times (1 - k_{ij}) \quad \text{et} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$$

Les valeurs des paramètres a et b sont tirées de la base de données Prosim.

Le paramètre d'interaction k_{ij} a été ajusté afin de minimiser l'écart entre les valeurs obtenues expérimentalement et par le calcul, pour la fraction molaire 0,58. Le paramètre d'interaction a été trouvé négligeable et a donc été pris égal à zéro pour l'ensemble du diagramme.

Sur la Figure 33, les résultats de la modélisation ainsi que les points expérimentaux sont présentés.

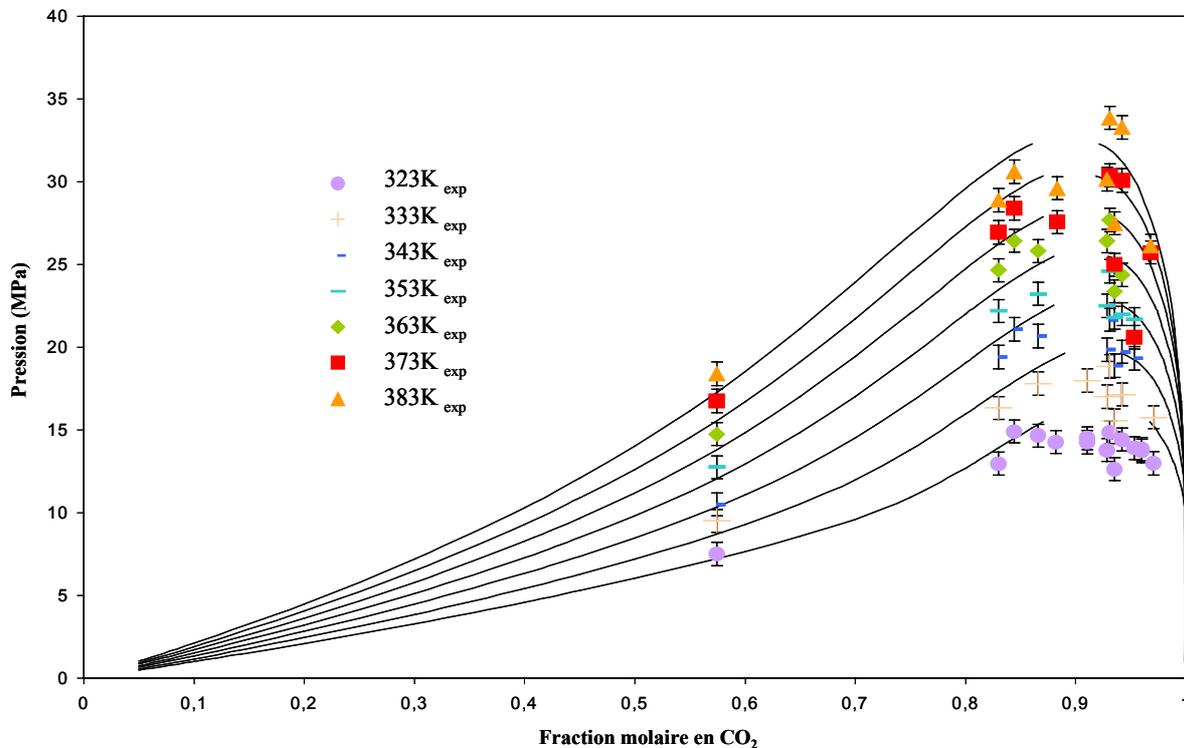


Figure 33: Modélisation des mélanges binaires ϵ -caprolactone / CO_2 et résultats expérimentaux.

L'accord entre les points expérimentaux et la modélisation est relativement bon.

Cependant, dans le domaine des faibles concentrations en ϵ -caprolactone, une différence est observée, aussi décrite par Super et al.^[54]. Ces derniers estiment que c'est l'équation d'état utilisée qui surestime les valeurs proches du point critique.

Cette différence peut aussi provenir de notre protocole expérimental. En effet, les points expérimentaux correspondent à la pression pour une diminution de 90 % de l'intensité lumineuse transmise. Cela signifie donc que les points relevés sont déjà dans le domaine biphasique alors que l'équation d'état donne des valeurs pour la démixtion. Ceci est d'autant plus sensible dans cette région du diagramme de phase où dP/dx varie fortement.

Cette étude sur le mélange ϵ -caprolactone / CO_2 permet donc de simuler l'état du système lors du début de la polymérisation. Comme cela a déjà été mentionné, la formation du polymère vient modifier fortement le système. Les travaux de Lele et al.^[34] ont déjà mentionné la faible solubilité de la poly(ϵ -caprolactone) dans le CO_2 .

V.2.5 Poly(ϵ -caprolactone) / CO_2

Le mélange binaire polymère / CO_2 est représentatif de la fin de la polymérisation, dans l'hypothèse où celle-ci est complète. Afin de savoir s'il existait des conditions accessibles avec nos équipements pour avoir un mélange homogène en fin de réaction, un test de solubilité sur un oligomère de masse molaire $\overline{M}_n = 2100 \text{g.mol}^{-1}$ et d'indice de polymolécularité égal à 1,2 a été effectué (Tableau 5). Le polymère a été mis en présence de CO_2 pendant 5 heures dans les conditions décrites dans le Tableau 5. Après ce temps de contact, deux phases étaient toujours clairement visibles indiquant une solubilisation partielle du polymère.

Tableau 5 : Conditions de mise en solution du mélange binaire poly(ϵ -caprolactone) / CO_2 .

% massique de polymère	T (K)	Pression Maximum (MPa)	temps de solubilisation (heures)
1,1	323-383	47,5	5

$$\overline{M}_n = 2100 \text{g.mol}^{-1}, I_p = 1,2$$

Cela confirme les résultats de Lele et Shine^[34] et montre bien que la solubilité de ce polymère dans le CO_2 peut être considérée comme négligeable dans ces conditions opératoires.

L'analyse de la phase riche en CO_2 nous aurait permis de déterminer la fraction de polymère soluble mais cette donnée n'est pas accessible avec le matériel utilisé.

V.3 Diagrammes ternaires poly(ϵ -caprolactone) / ϵ -caprolactone / CO_2

Comme le paragraphe précédent l'a montré, la poly(ϵ -caprolactone) n'est pas soluble dans les conditions étudiées. Si la conversion en monomère est quantitative, le système sera donc hétérogène en fin de réaction pour des masses molaires supérieures à $2100\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On peut alors décrire l'état du système avec au départ de la polymérisation des conditions accessibles de miscibilité entre le monomère et CO_2 et à la fin de la réaction des conditions de non miscibilité entre le CO_2 et le polymère. Les étapes entre le début de la polymérisation et l'étape de conversion totale en monomère mettent en jeu des mélanges ternaires, où monomère, polymère et CO_2 sont en présence simultanément. Ces étapes intermédiaires sont représentatives de l'instant t de la polymérisation. Cela peut donc permettre de décrire l'état du système et de savoir par exemple si le mélange est homogène ou si le polymère est précipité.

Les études présentées précédemment ont montré que l'ajout de monomère abaisse considérablement les conditions nécessaires pour solubiliser un polymère dans le CO_2 .

Sachant que c'est pour les plus basses températures et les plus faibles masses molaires de polymères que sont obtenues les plus faibles pressions de solubilisation, le choix s'est porté sur un mélange représentatif d'une conversion de 15% en polymère pour une masse molaire théorique finale de $14\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à conversion totale), à 323K (Tableau 6).

Tableau 6 : Conditions de mise en solution du mélange ternaire ϵ -caprolactone / poly(ϵ -caprolactone) / CO_2 .

% massique de polymère	% massique de monomère	T (K)	Pression Maximum (MPa)
5	27	323	45

$$\overline{M}_n = 2100\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}, I_p = 1,2$$

Dans ces conditions, le polymère est partiellement soluble dans le mélange ϵ -caprolactone / CO_2 . De même que pour le mélange binaire polymère / CO_2 , la solubilité doit être quasi nulle dans le mélange monomère / CO_2 .

Ce résultat est assez étonnant au regard des autres exemples de mélanges ternaires présentés précédemment. En effet, pour les poly(acrylates) de masses molaires de $20\,000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'ajout de 30 % de monomère a un effet très marqué sur la pression de démixtion (baisse de la courbe de points troubles) (Figure 16).

Pour ces monomères (acrylate de butyle^[35], MMA^[36], méthacrylate d'éthyle^[37], méthacrylate de butyle^[37]) la miscibilité avec le CO₂ est totale pour des pressions de l'ordre de 10MPa. Dans le cas de l' ϵ -caprolactone, à 323K, la pression nécessaire pour une miscibilité totale est d'environ 15MPa. Cette plus faible solubilité de l' ϵ -caprolactone ne permet donc pas à cette dernière de jouer un rôle de co-solvant aussi efficace que dans les études décrites pour le poly(acrylate).

VI Conclusion

Cette étude thermodynamique avait pour objectif de déterminer les conditions thermodynamiques d'un système en évolution, telle une réaction de polymérisation.

Pour cela, l'étape initiale de la polymérisation, représentée par le mélange entre le CO₂ et le monomère, a été étudiée. Ces résultats, en bon accord avec la modélisation et les travaux publiés sur des molécules proches, permettent donc de connaître précisément l'état du système au début de la polymérisation.

La polymérisation modifie le système binaire CO₂ / monomère par la génération d'un mélange ternaire (ϵ -caprolactone / poly(ϵ -caprolactone) / CO₂), représentatif d'une étape de la polymérisation. Il s'avère que le monomère joue peu le rôle de co-solvant. On peut donc estimer que le polymère précipite rapidement au cours de la polymérisation. Le mélange binaire CO₂ / polymère est toujours hétérogène avec une solubilisation du polymère non détectée.

Sur la base de la connaissance de l'état du système nous allons étudier la réaction de polymérisation. Un autre équipement, plus approprié pour mener les polymérisations s'avère nécessaire. Ceci est décrit dans le chapitre suivant qui présente les expériences de polymérisations que nous avons menées.

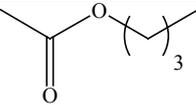
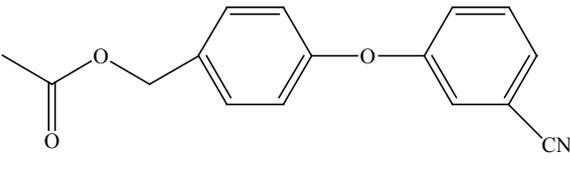
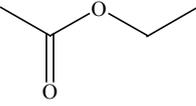
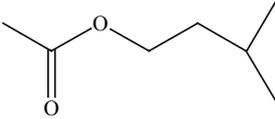
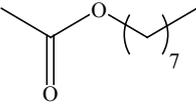
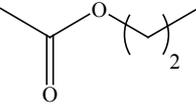
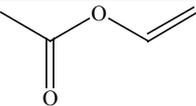
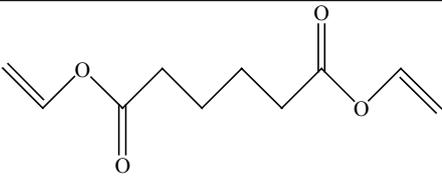
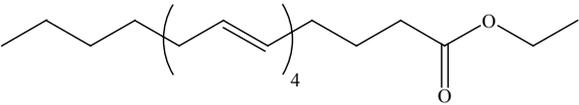
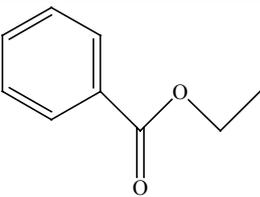
VII Figures et Tableaux

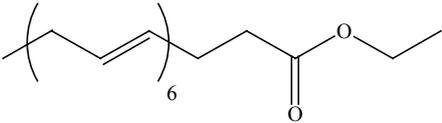
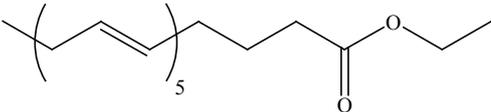
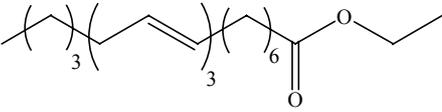
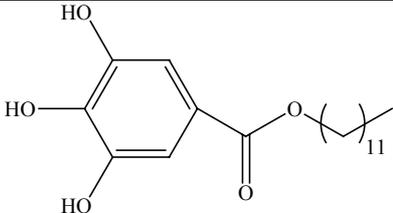
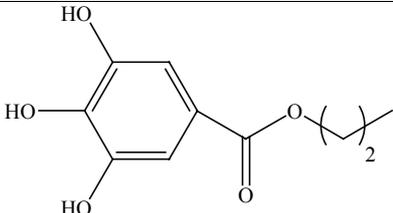
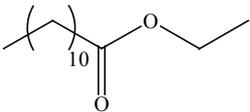
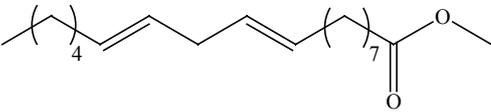
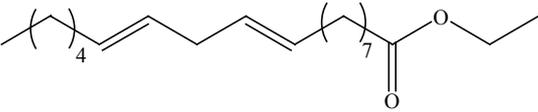
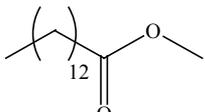
Figure 1 : Energie libre de mélange et les dérivées premières et secondaires en fonction de la concentration en soluté ; A, non-miscibilité, B, miscibilité totale, C, miscibilité partielle	54
Figure 2 : Evolution de la solubilité du naphthalène dans l'éthylène en fonction de la pression et de la température	56
Figure 3 : Diagramme P, T d'un corps pur	58
Figure 4 : Exemple d'un diagramme P, T, x d'un mélange binaire présentant un comportement de type I dans la classification de van Konynenburg et Scott ^[2]	59
Figure 5; Cellule optique haute pression (200MPa, 473K) ^[4] pour la spectroscopie infra-rouge.	60
Figure 6 : Variation de la fréquence de résonance lors de l'apparition d'une seconde phase ^[8]	62
Figure 7 : Variation de la densité en fonction de la pression à 323,2K pour le R-32 ^[11]	63
Figure 8 : Variation isochore de la capacité calorifique en fonction de la température pour des mélanges eau / n-hexane (1 = 252,5 kg.m ⁻³ pour (eau _{0,2} ,hexane _{0,8}), 2 = 263,8 pour (eau _{0,247} , hexane _{0,753})).	63
Figure 9 : Courbe critique et courbe de séparation de phase pour un mélange binaire	64
Figure 10 : Variation de la solubilité en fonction de la composition du mélange CO ₂ / éthanol pour la caféine (1), la théophylline (2) et la théobromine (3)	65
Figure 11 : Diagramme (T, x) pour le mélange binaire d'un polymère	67
Figure 12 : Dépendance en pression et température des courbes UCST et LCST ; quelques exemples ^[29] (1 et 2 représente le nombre de phases).	67
Figure 13 : Diagrammes de phases schématiques pour des mélanges binaires polymère-solvant (L=liquide, G=gaz)	68
Figure 14 : Variation schématique de la température de démixtion en fonction de la fraction molaire en polymère pour différentes pressions ^[30]	68
Figure 15 : Différentes courbes de points troubles de polyacrylate dans le CO ₂ : (PMA, polyacrylate de méthyle ; PEA, d'éthyle ; PEHA, d'éthylhexyle ; PODA, d'octadécyle) (adapté de ^[32])	69
Figure 16 : Effet de la présence de monomère (pourcentage massique) sur la courbe critique du polymère correspondant ^[35]	71
Figure 17 : Effet de la présence de MMA (pourcentage massique) sur les courbes de points troubles du PMMA ($\overline{M}_n = 46\,400 \text{ g.mol}^{-1}$, $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2,0$) ^[36]	71
Figure 18 : Effet de la présence de monomère (pourcentage massique) sur les courbes de points troubles de deux poly(acrylate) ^[37]	72
Figure 19 : Courbes de points troubles d'un mélange de composition massique fixe (CO ₂ (10%), styrène (40%), polystyrène (10%)) pour différentes masses molaires : \overline{M}_w (g.mol ⁻¹)= (x)5900, (o)8000, (Δ)10800, (+)17500	73
Figure 20 : Banc de mesure des diagrammes de phases	74
Figure 21 : Cellule à volume variable de type « Goldorak » : 1, alimentation en CO ₂ ; 2, fenêtres en saphir ; 3, capteur de pression ; 4, capteur de température ; 5, cellule ; 6, enveloppe chauffante	75

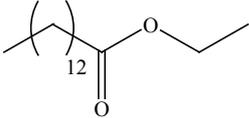
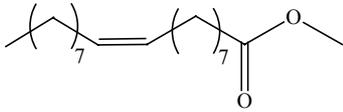
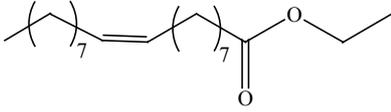
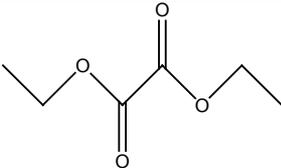
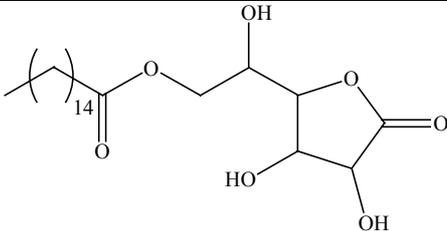
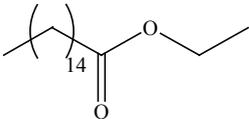
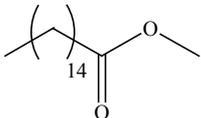
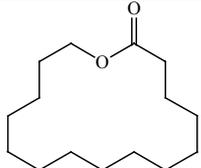
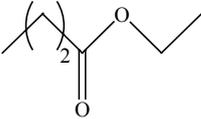
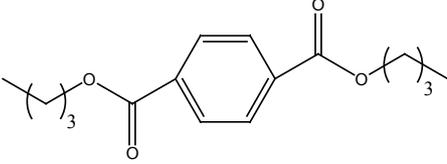
Figure 22 : Banc de mesure utilisant la cellule à volume variable : 1. Laser ; 2. Cellule ; 3. Photodiode ; 4. Ordinateur ; 5. Sonde de pression et de température	76
Figure 23 : Synoptique du logiciel Falcon	77
Figure 24 : Exemple de graphique ; ici la température de consigne, de la cellule et de l'enveloppe chauffante en fonction du temps	77
Figure 25 : Représentation schématique de la démixtion	78
Figure 26 : Détermination de la pression de démixtion, exemple d'une solution binaire ϵ -caprolactone / CO ₂	79
Figure 27 : Validation de la cellule par comparaison de nos résultats avec les travaux de Kiran	80
Figure 28 : Projection dans l'espace (P, x) de P _d du mélange ϵ -CL / CO ₂	82
Figure 29 : Pression de démixtion du myristate (C12), stéarate (C14) et oléate (C16) d'éthyle dans le CO ₂ à 333,15K ^[43] .	83
Figure 30 : Comparaison avec d'autres lactones ^[44]	84
Figure 31 : Comparaison de l'acétate de butyle et de l' ϵ -caprolactone à 333,15K ^[28,45]	84
Figure 32 : Diagramme P _c =f(T _c) pour le mélange binaire ϵ -caprolactone / CO ₂	86
Figure 33: Modélisation des mélanges binaires ϵ -caprolactone / CO ₂ et résultats expérimentaux.	87
Figure 34 : Représentation (P, T, x) d'un comportement de phase de type I	100
Figure 35 : Projections (P, T) et (T, x) d'un comportement de phase de type I	101
Figure 36 : Comportement de phase de type I ; coupes à différentes températures (a) et à différentes pressions (b) (cf. Figure 35)	101
Figure 37 : Représentation (P, T, x) d'un comportement de phase de type II	102
Figure 38 : Projections (P, T) et (T, x) d'un comportement de phase de type II	102
Figure 39 : Comportement de phase de type II ; Coupe (P, x) pour T; T _{Cs} < T < T point critique composé 1 et T > T point critique composé 1	103
Figure 40 : Représentation (P, T, x) d'un comportement de phase de type III	103
Figure 41 : Projections (P, T) et (T, x) d'un comportement de phase de type III dont la courbe critique présente un minimum de température et un maximum et minimum de pression (a) , un minimum de température (b), aucun minimum, ni maximum (c).	104
Figure 42 : Comportement de type III ; section (P, x), T = T _{cs} , (b) T> T _{cs}	104
Figure 43 : Comportement de phase de type IIIc de la première sorte; T _(a) = T _{c2} . T _(a) < T _(b) < T _(c)	105
Figure 44 : Comportement de phase de type IIIb; (1), (2) et (3) correspondent à T ₁ , T ₂ et T ₃ sur la Figure 41	105
Figure 45 : Projections (P, T) et (T, x) des comportements de phase de type IV, V et VI	105
Figure 46 : évolution de la courbe critique des mélanges CO ₂ / alcanes ; C ₈ = octane, C ₁₃ = tridécane, C ₁₆ = hexadécane, C ₃₀ = squalane (2, 6, 10, 15, 19, 23-hexaméthyltétracosane)	106
Tableau 1 : Polymères insolubles dans le CO ₂ à 543,2K et 300MPa ^[32]	69
Tableau 2 : Conditions de solubilisation de la poly(ϵ -caprolactone) selon Lele et al. ^[34]	70
Tableau 3 : Caractéristiques des polymères utilisés dans les études de Kiran et dans nos travaux (v _d : vitesse de décompression)	80

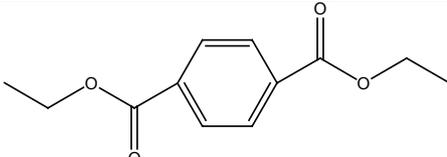
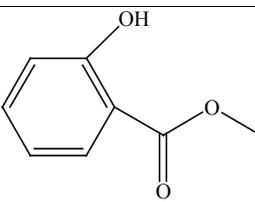
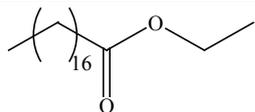
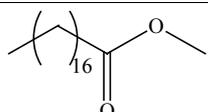
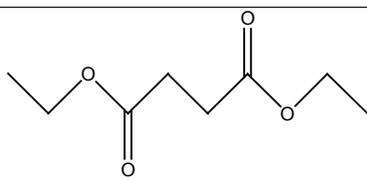
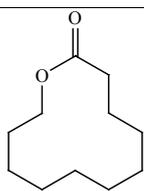
Tableau 4 : Caractéristiques des composés utilisés	85
Tableau 5 : Conditions de mise en solution du mélange binaire poly(ϵ -caprolactone) / CO ₂	88
Tableau 6 : Conditions de mise en solution du mélange ternaire ϵ -caprolactone / poly(ϵ -caprolactone) / CO ₂	89

VIII ANNEXE I : mélanges binaires ester / CO₂

Nom	Structure	Réf	Pression (MPa)	T (K)
Acétate de butyle		[28,45]	0,4-15,0	278,0-520,0
Acétate de cyano-m-phénoxybenzyle		[55]	0,4-28,0	313,2
Acétate d'éthyle		[24,46,56,57]	0,9-7,9	313,2
Acétate d'isoamyle		[50,57]	1,0-13,0	308,25-328,2
Acétate d'octyle		[55]	0,2-8,3	323,2
Acétate de propyle		[23]	2,0-9,0	303,2-323,2
Acétate de vinyle		[28,45]	15,0	278,0-520,0
Adipate de divinyle		[51]	35,0	323,0
Arachidonate d'éthyle		[47]	9,0-25,0	313,0-373,0
Benzoate d'éthyle		[50]	1,0-13,0	308,2-328,2

4,7,10,13,16, 19- Docosahexa- énoate d'éthyle		[47,48,58]	2,0-25,0	303,2-373,2
5,8,11,14,17- Eicosapenta- énoate d'éthyle		[48,58]	6,0-23,3	303,2-353,2
8,11,14- Eicosatri- énoate d'éthyle		[47]	9,0-25,0	313,0-373,0
Gallate de lauryle		[59]	13,0-25,0	308,2-333,2
Gallate de propyle		[59]	13,0-25,0	308,2-333,2
Laurate d'éthyle		[60]	1,0-13,0	308,2-328,2
Linoléate de méthyle		[61]	4,3-20,3	313,2-333,2
Linoléate d'éthyle		[48]	2,0-17,0	313,2-333,2
Myristate de méthyle		[49,62]	0,9-12,0	313,2-333,2

Myristate d'éthyle		[43]	1,0-18,0	313,2-333,2
Oléate de méthyle		[43,49,61]	1,0-19,0	313,2-333,2
Oléate d'éthyle		[47,48]	2,0-25,0	313,0-373,0
Oxalate de diéthyle		[60]	1,0-13,0	308,2-328,2
Palmitate d'ascorbyle		[59]	13,0-25,0	308,2-333,2
Palmitate d'éthyle		[43]	1,0-18,0	313,2-333,2
Palmitate de méthyle		[49,62]	1,0-13,0	313,2-333,2
Pentadécano- lactone		[44]	9,1-25,3	308,2-318,2
Propanoate d'éthyle		[22]	2,0-9,0	303-323
Phthalate de dibutyle		[60]	1,0-13,0	308,2-328,2

Phthalate de diéthyle		[63]	1,4-13,0	308,2-328,2
Salicylate de méthyle		[63]	1,4-13,0	308,2-328,2
Stéarate d'éthyle		[43,48]	1,0-18,0	313,2-333,2
Stéarate de méthyle		[49]	1,0-18,0	313,2-343,2
Succinate de diéthyle		[50]	1,0-13,0	308,2-328,2
Undécanolide		[44]	9,1-25,3	308,2-318,2

IX ANNEXE II : données expérimentales ϵ -caprolactone / CO₂

		Température(K)						
		323,15	333,15	343,15	353,15	363,15	373,15	383,15
Fraction molaire en CO ₂	0,970	12,98	15,76					
	0,968						25,72	26,13
	0,960	13,74						
	0,960	13,84						
	0,953	13,90		19,33	21,67		20,59	
	0,942	14,42	17,14	19,72	21,99	24,37	30,07	33,28
	0,935	12,63	15,57	18,88	21,78	23,37	24,99	27,48
	0,931	14,87	18,84	21,66	24,58	27,69	30,39	33,86
	0,928	13,79	17,01	19,85	22,50	26,42		30,14
	0,910	14,50	17,98					
	0,910	14,26						
	0,883						27,56	29,60
	0,882	14,27						
	0,866	14,65	17,79	20,68	23,22	25,81		
	0,844	14,91		21,09		26,44	28,40	30,60
	0,830	12,96	16,33	19,40	22,18	24,65	26,95	28,88
0,574	7,50	9,50	10,50	12,75	14,75	16,75	18,40	

Pression de démixtion (MPa) pour une fraction molaire donnée de CO₂ à une température

X ANNEXE III : classification de van Konynenburg et Scott

Types de diagramme

Dans la présentation de la classification de Konynenburg et Scott, nous exposerons plus particulièrement les zones qui concernent la délimitation entre une phase homogène et un mélange biphasique pour des températures supérieures à la température critique du composé le plus volatil (dans notre cas le CO_2). Tous les diagrammes présentés sont schématiques^[2,64-66].

Type I

Dans ce type de diagramme, une seule courbe critique relie continûment les points critiques des deux composés à l'état pur (« face du fond composé 1 pur », « face de devant composé 2 pur »). Les cercles représentent les points critiques de chaque composé pur (PC1 et PC2). Dans l'espace (P, T, x) (Figure 34), on peut voir une évolution de cette courbe entre PC1 et PC2

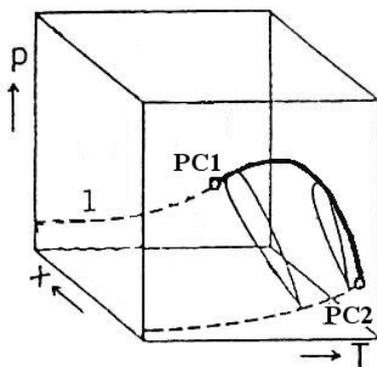


Figure 34 : Représentation (P, T, x) d'un comportement de phase de type I

Les projections dans des espaces à deux dimensions donnent des courbes qui sont caractéristiques du type de diagrammes étudiés et plus « lisibles ». Ainsi, les projections (P, T) et (T, x) pour le diagramme de type I sont présentées dans la Figure 35.

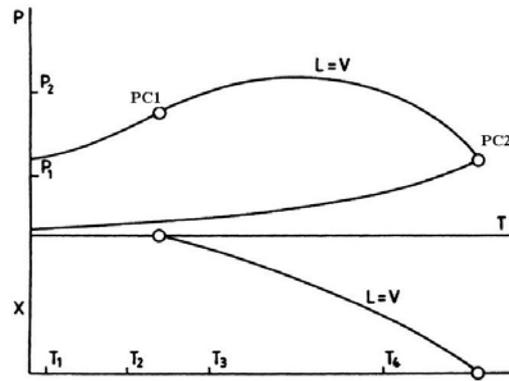


Figure 35 : Projections (P, T) et (T, x) d'un comportement de phase de type I

On peut faire des coupes à une température ou à une pression constante. On obtient alors des profils de courbes isothermes (Figure 36a) ou isochores (Figure 36b) qui évoluent selon les valeurs de ces grandeurs (Figure 36).

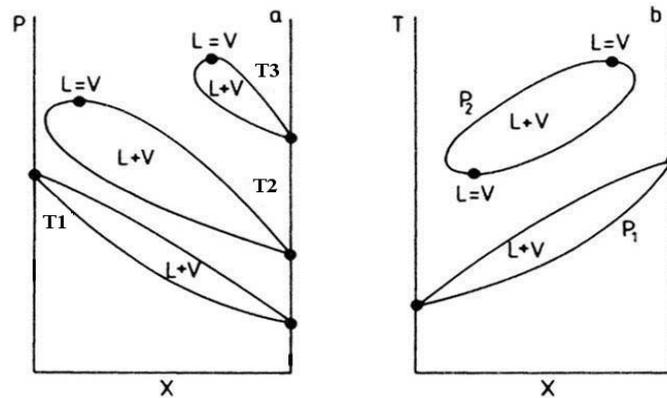


Figure 36 : Comportement de phase de type I ; coupes à différentes températures (a) et à différentes pressions (b) (cf. Figure 35)

Lorsque la température est supérieure à la température critique d'un composé (T_3 Figure 36a), il y a apparition d'un point critique de mélange binaire ($L=V$). Il peut aussi y avoir deux points critiques (P_2 Figure 36b) dans le cas où la pression est inférieure à la pression maximum critique.

Type II

De même que pour le type I, le type II présente une ligne critique continue entre les points critiques des deux composés purs.

La représentation (P, T, x) permet de mieux appréhender les différentes projections.

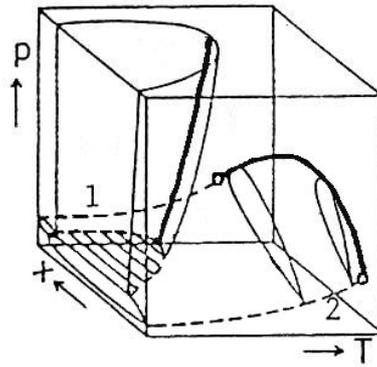


Figure 37 : Représentation (P, T, x) d'un comportement de phase de type II

Les projections (P, T) et (T, x) (Figure 38) montrent bien la continuité entre les points critiques des composés purs. Il apparaît en plus une courbe critique liquide-liquide absente dans le comportement de phase de type I (soit car elle n'existe pas, soit dû à un déplacement vers des températures tellement basses que la solidification la masque).

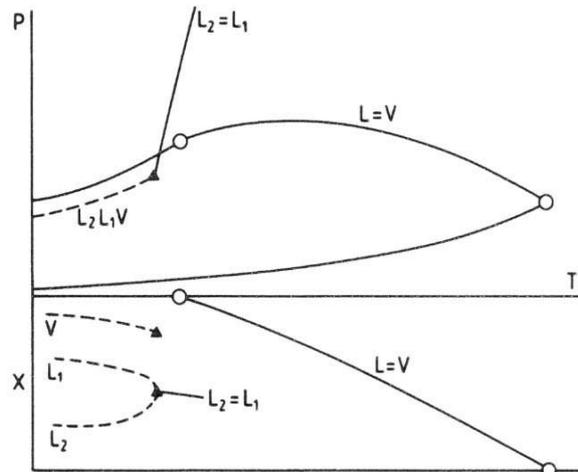


Figure 38 : Projections (P, T) et (T, x) d'un comportement de phase de type II

La fin de la courbe L_2L_1G de la Figure 38 représente le point final critique supérieur (Upper Critical End Point : UCEP) (C_s). Cela correspond à la température maximum pour laquelle trois phases peuvent coexister. Pour des températures supérieures, il y aura au maximum deux phases en présences (Figure 39).

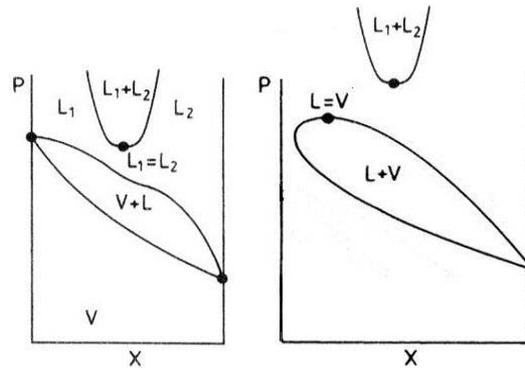


Figure 39 : Comportement de phase de type II ; Coupe (P, x) pour T ; $T_{Cs} < T < T$ point critique composé 1 et $T > T$ point critique composé 1

Si la température continue d'augmenter, on rejoint alors le comportement décrit dans la Figure 36a avec un décrochement de la courbe de démixtion, la zone supérieure correspondant à la zone de non-miscibilité des liquides se déplaçant vers de plus hautes pressions (Figure 39 droite).

Type III

Dans le comportement de phase de type III, la courbe d'équilibre liquide-liquide que l'on trouve dans le comportement de phase de type II (Figure 38) est déplacée vers de plus hautes températures jusqu'à intercepter la courbe critique.

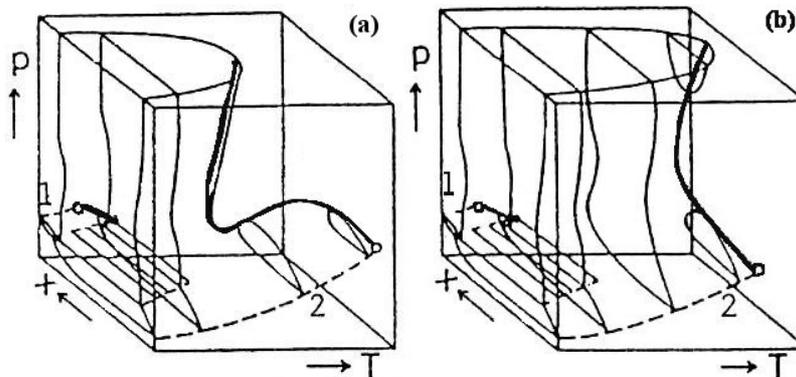


Figure 40 : Représentation (P, T, x) d'un comportement de phase de type III

Différents comportements peuvent être rencontrés. La Figure 40a présente le cas d'un diagramme de phase possédant une courbe critique avec une pression minimum et maximum ainsi qu'une température minimum (cf. aussi Figure 41a en projections (P, T) et (T, x)). Cette courbe critique peut continuer à se déplacer vers des températures plus élevées (Figure 40b).

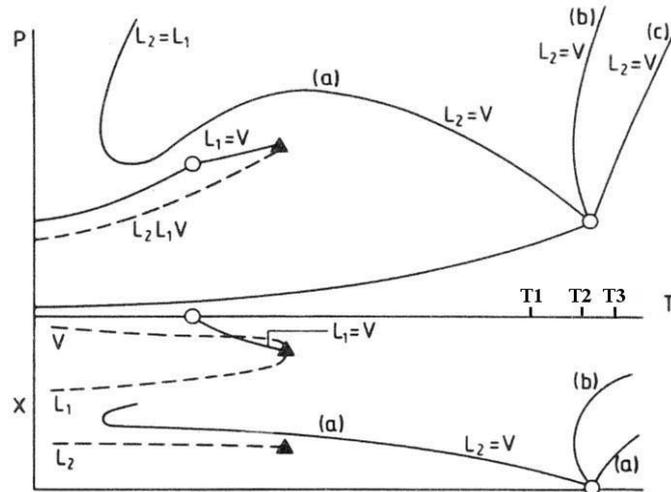


Figure 41 : Projections (P, T) et (T, x) d'un comportement de phase de type III dont la courbe critique présente un minimum de température et un maximum et minimum de pression (a), un minimum de température (b), aucun minimum, ni maximum (c).

Les projections dans les espaces (P, T) et (T, x) (Figure 41) de la Figure 40 montrent l'évolution de la courbe critique avec le déplacement de la courbe liquide-liquide vers de hautes températures ((a); (b) et (c)).

Des comportements où l'on rencontre des gaz non-miscibles vont alors apparaître. Deux types existent selon que cet équilibre gaz-gaz ne présente aucun minimum en température et en pression dans la courbe critique (Figure 41c, équilibre gaz-gaz de première sorte) ou s'il présente un minimum de température dans la courbe critique (Figure 41b, équilibre gaz-gaz de deuxième sorte).

Le comportement de type IIIa (Figure 40) pour des températures supérieures à la température du point final critique supérieur (intersection des courbes $L_1=G$ et L_2L_1G) est représenté dans la Figure 42 a) et b).

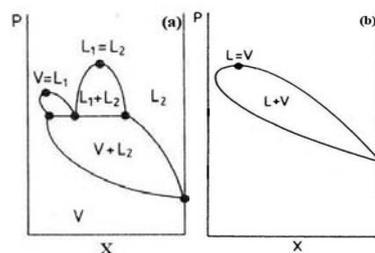


Figure 42 : Comportement de type III ; section (P, x), T = T_{cs}, (b) T > T_{cs}

Dans le cas de l'équilibre gaz-gaz de première sorte, on peut observer un comportement pour des températures voisines de la température critique du second composé tel que montré dans la Figure 43.

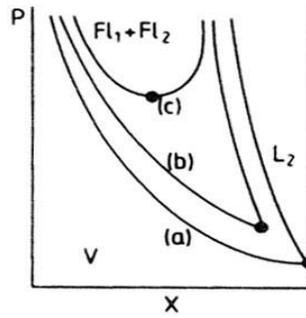


Figure 43 : Comportement de phase de type IIIc de la première sorte; $T_{(a)} = T_{c2}$, $T_{(a)} < T_{(b)} < T_{(c)}$

Si la courbe critique présente un minimum de température, on se trouve alors dans le cas d'un équilibre gaz-gaz de la seconde sorte et les sections (P, x) ont des allures différentes. Particulièrement la section (2) de la Figure 44 qui montre un équilibre gaz-gaz mais aussi un équilibre gaz-liquide.

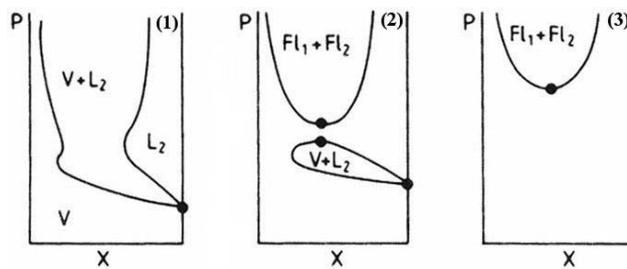


Figure 44 : Comportement de phase de type IIIb; (1), (2) et (3) correspondent à T_1 , T_2 et T_3 sur la Figure 41

Type IV, V et VI

Dans les trois premiers types de diagrammes de phase, certaines des grandes lignes concernant les comportements de phase des mélanges binaires ont été présentées. D'après Schneider^[64], les types IV et V sont des transitions entre les types II et III. Par exemple, le type IV peut être considéré comme le type II pour les basses températures et le type III pour les plus hautes. Les coupes (P, x) vont aussi être des mélanges des trois premiers types de diagrammes selon la température, la pression ou la composition.

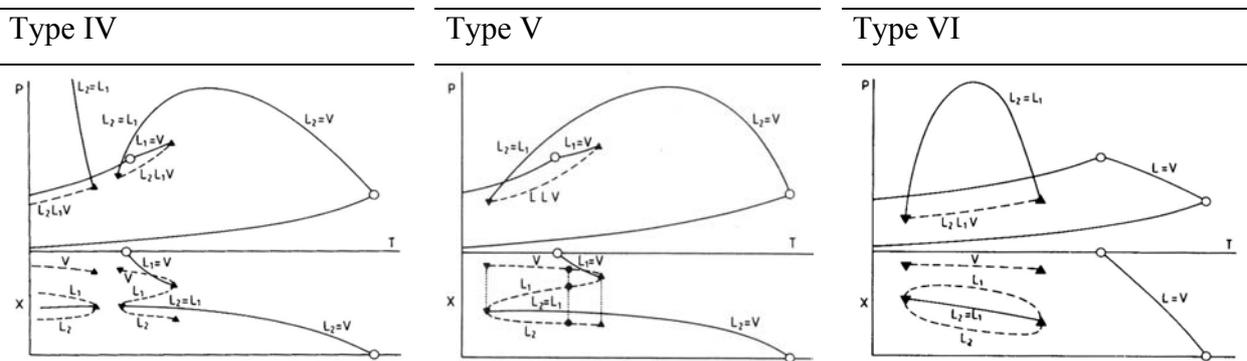


Figure 45 : Projections (P, T) et (T, x) des comportements de phase de type IV, V et VI

Le type VI va être rencontré dans le cas des mélanges binaires de composés présentant des interactions chimiques particulières.

Familles de systèmes binaires

La classification présentée précédemment est à mettre en lien avec la notion de familles de systèmes binaires et le principe de continuité entre les différents types de diagrammes^[64,66,67]. Une famille de systèmes binaires est constituée d'un produit (par exemple le solvant), qui est maintenu constant, et d'un second composé dont est systématiquement modifié la masse, la taille, la polarité, la structure, ... Il a été alors montré qu'il y avait une variation entre les différents types de diagrammes pour ces systèmes.

L'exemple montré dans la Figure 46 permet d'illustrer cette notion de continuité.

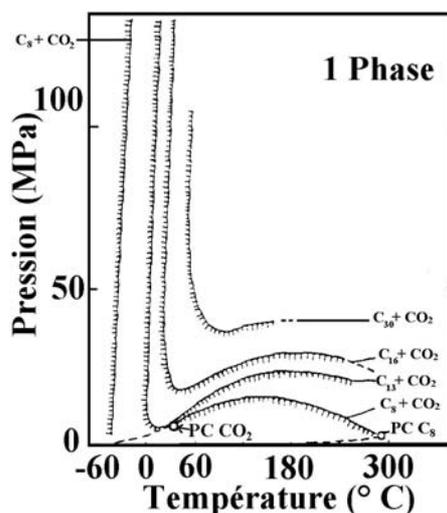


Figure 46 : évolution de la courbe critique des mélanges CO_2 / alcanes ; C_8 = octane, C_{13} = tridécane, C_{16} = hexadécane, C_{30} = squalane (2, 6, 10, 15, 19, 23-hexaméthyltétracosane)

Dans le cas du système CO_2 / octane, le comportement de phase est de type II, en se référant à la classification présentée précédemment. Le mélange CO_2 / tridécane est de type IV alors que dans le cas des mélanges CO_2 / hexadécane et CO_2 / squalane le comportement est de type III avec une courbe critique continue.

XI Références bibliographiques

- 1) J. Chrastill, "Solubility of solids and liquids in supercritical gases", *J. Phys. Chem.*, (1982), 86, 3016-3021.
- 2) T. W. de Loos, "Understanding phase diagrams", Kluwer Academic Publisher:, dans Supercritical Fluids Fundamentals for Applications, (1994); 65-90.
- 3) R. E. Fornari, P. Alessi et I. Kikic, "High-pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987)", *Fluid Phase Equil.*, (1990), 57, 1-33.
- 4) P. Marteau, P. Tobaly, V. Ruffier-Meray et A. Barreau, "In situ determination of high pressure phase diagrams of methane-heavy hydrocarbon mixtures using an infrared absorption method", *Fluid Phase Equil.*, (1996), 119, 213-230.
- 5) C. R. Yonker, J. C. Linehan et J. L. Fulton, "The use of high pressure NMR for the determination of phase behavior for select binary solvent systems", *J. Supercrit. Fluids*, (1998), 14, 9-16.
- 6) V. Riha et G. Brunner, "Phase equilibrium of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, (1999), 15, 33-50.
- 7) S. J. Abedi, H. Y. Cai, S. Seyfaie et J. M. Shaw, "Simultaneous phase behaviour, elemental composition and density measurement using X-ray imaging", *Fluid Phase Equil.*, (1999), 158-160, 775-781.
- 8) A. R. H. Goodwin et M. R. Moldover, "Phase border and density in the critical regions of (carbon dioxide + ethane) determined from dielectric permittivity measurements", *J. Chem. Therm.*, (1997), 29, 1481-1494.
- 9) W. Warowny, "Volumetric and phase behavior of acetonitrile at temperature from 363 to 463 K", *J. Chem. Eng. Data*, (1994), 39, 275-280.
- 10) S. Le Roy, E. Behar et P. Ungerer, "Vapour-liquid equilibrium data for synthetic hydrocarbon mixtures. Application to modelling of migration from source to reservoir rocks", *Fluid Phase Equil.*, (1997), 135, 63-82.
- 11) C. Bouchot et D. Richon, "Direct pressure-volume-temperature and vapor-liquid equilibrium measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa: description of the original apparatus and new data", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1998), 37, 3295-3304.
- 12) I. K. Kamilov, L. V. Malysheva, A. R. Rasulov, K. A. Shakbanov et G. V. Stepanov, "The experimental investigation of $C_{v,x}$, P , V , T properties and the equation of state of the n-hexane--water system", *Fluid Phase Equil.*, (1996), 125, 177-184.
- 13) T. Takagi, T. Sakura, T. Tsuji et M. Hongo, "Bubble point pressure for binary mixtures of difluoromethane with pentafluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane", *Fluid Phase Equil.*, (1999), 162, 171-179.
- 14) P. H. van Konynenburg et R. L. Scott, "Critical lines and phase equilibria in binary van der waals mixtures", *Philos. Trans. Roy. Soc.*, (1980), 298, 495-540.
- 15) R. L. Scott et P. H. van Konynenburg, "Static properties of solutions: Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures", (1980), 87-97.
- 16) M. Christov et R. Dohrn, "High-pressure fluid phase equilibria; Experimental methods and systems investigated (1994-1999)", *Fluid Phase Equil.*, (2002 sous presse), *In Press, Uncorrected Proof*.
- 17) M. Johannsen et G. Brunner, "Apparatus for quick and accurate determination of solubilities in supercritical fluids. Solubilities of xanthines in supercritical carbon dioxide / methanol mixtures", dans Thermodynamics and physico-chemical properties, Strasbourg (France) (1994), Editeur: I.S.A.S.F, 83-88.

- 18) A. Staby et J. Mollerup, "Separation of constituents of fish oil using supercritical fluids: a review of experimental solubility, extraction, and chromatographic data", *Fluid Phase Equil.*, (1993), 91, 349-386.
- 19) V. Riha et G. Brunner, "Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, (2000), 17, 55-64.
- 20) C. Borch-Jensen et J. Mollerup, "Phase equilibria of fish oil in sub- and supercritical carbon dioxide", *Fluid Phase Equil.*, (1997), 138, 179-211.
- 21) C. Borch-Jensen et J. Mollerup, "Phase equilibria of long-chain polyunsaturated fish oil fatty acid ethyl esters and carbon dioxide, ethane, or ethylene at reduced gas temperatures of 1.03 and 1.13", *Fluid Phase Equil.*, (1999), 161, 169-189.
- 22) Z. Wagner, "Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl propanoate system at pressures from 2 to 9 MPa and temperatures from 303 to 323 K", *Fluid Phase Equil.*, (1995), 112, 125-129.
- 23) Z. Wagner, "Vapour-liquid equilibrium at high pressure in the system containing carbon dioxide and propyl acetate", *Fluid Phase Equil.*, (1995), 110, 175-182.
- 24) Z. Wagner et J. Pavlicek, "Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl acetate system at high pressure", *Fluid Phase Equil.*, (1994), 97, 119-126.
- 25) T. Takamoto, H. Uyama et S. Kobayashi, "Lipase-catalyzed synthesis of aliphatic polyesters in supercritical carbon dioxide", *e-Polymers*, (2001), 4.
- 26) D. A. Canelas, D. E. Betts, J. M. DeSimone, M. Z. Yates et K. P. Johnston, "Poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-co-ethylene) latexes via dispersion polymerizations in carbon dioxide", *Macromolecules*, (1998), 31, 6794-6805.
- 27) A. J. Mesiano, E. J. Beckman et A. J. Russell, "Supercritical Biocatalysis", *Chem. Rev.*, (1999), 99, 623-633.
- 28) R. M. M. Stevens, X. M. Shen, T. W. de Loos et J. de Swaan Arons, "A new apparatus to measure the vapour-liquid equilibria of low-volatility compounds with near-critical carbon dioxide. Experimental and modelling results for carbon dioxide + n-butanol, + 2-butanol, + 2-butyl acetate and + vinyl acetate systems", *J. Supercrit. Fluids*, (1997), 11, 1-14.
- 29) A. R. Imre, W. A. van Hook et B. A. Wolf, "Liquid-liquid phase equilibria in polymer solutions and polymer mixtures", *Macromol. Symp.*, (2002), 181, 363-372.
- 30) C. F. Kirby et M. A. McHugh, "Phase behavior of polymers in supercritical fluid solvent", *Chem. Rev.*, (1999), 99, 565-602.
- 31) B. Folie et M. Radosz, "Phase equilibria in high-pressure polyethylene technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1996), 34, 1501-1516.
- 32) F. Rindfleisch, T. P. DiNoia et M. A. McHugh, "Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO₂", *J. Phys. Chem.*, (1996), 100, 15581-15587.
- 33) S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta et C. A. Eckert, "Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 1729-1736.
- 34) A. K. Lele et A. D. Shine, "Dissolution and precipitation of polymers using a supercritical solvent", *Polym. Prepr.*, (1990), 31, 677-678.
- 35) M. A. McHugh, F. Rindfleisch, P. T. Kuntz, C. Schmaltz et M. Buback, "Cosolvent effect of alkyl acrylates on the phase behaviour of poly(alkyl acrylates)-supercritical CO₂ mixtures", *Polymer*, (1998), 39, 6049-6052.

- 36) M. Lora et M. A. McHugh, "Phase behavior and modeling of the poly(methylmethacrylate)-CO₂-methyl methacrylate system", *Fluid Phase Equil.*, (1999), 157, 285-297.
- 37) H.-S. Byun et M. A. McHugh, "Impact of "free" monomer concentration on the phase behavior of supercritical carbon dioxide-polymer mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2000), 39, 4658-4662.
- 38) F. Rindfleisch, R. Becker et W.-D. Hergeth, "Vinyl acetate dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, (1999), 80, 518-519.
- 39) S. Beuermann, M. Buback, C. Isemer, C. Schmaltz et A. Wahl, "Free-radical polymerization in homogeneous phase of supercritical CO₂", dans *High pressure chemical engineering*, Karlsruhe, Germany (1999), Editeur: 19-22.
- 40) Y. Xiong et E. Kiran, "Miscibility, density and viscosity of PDMS in supercritical carbon dioxide", *Polymer*, (1995), 36, 4817-4826.
- 41) Y. B. Melnichenko, E. Kiran, G. D. Wignall, K. D. Heath, S. Salaniwal, H. D. Cochran et M. Stamm, "Pressure- and temperature-induced transitions in solutions of PDMS in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (1999), 32, 5344-5347.
- 42) Z. Bayraktar et E. Kiran, "Miscibility, phase separation, and volumetric properties in solutions of poly(dimethylsiloxane) in supercritical carbon dioxide", *J. Appl. Pol. Sci.*, (2000), 75, 1397-1403.
- 43) C. Crampon, G. Charbit et E. Neau, "High pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO₂", *J. Supercrit. Fluids*, (1999), 16, 11-20.
- 44) K. Mishima, K. Matsuyama, M. Baba, T. Hirabaru et S. Yamauch, "Solubilities of undecanolide and pentadecanolactone in supercritical carbon dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, (2001), 46, 69-72.
- 45) R. M. M. Stevens, J. C. van Roermund, M. D. Jager, T. W. de Loos et J. de Swaan Arons, "High-pressure vapour-liquid equilibria in the systems carbon dioxide + 2-butanol, + 2-butyl acetate, + vinyl acetate and calculations with three EOS methods", *Fluid Phase Equil.*, (1997), 138, 159-178.
- 46) A. Kordikowski, A. P. Schenk, R. M. van Nielen et C. J. Peters, "Volume expansions and vapor-liquid equilibria of binary mixtures of a variety of polar solvents and certain near-critical solvents", *J. Supercrit. Fluids*, (1995), 8, 205-216.
- 47) K. K. Liong, N. R. Foster et S. S. T. Ting, "Solubility of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1992), 31, 400-404.
- 48) R. Bharath, H. Inomata, K. Arai, K. Shoji et Y. Noguchi, "Vapour-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl ester", *Fluid Phase Equil.*, (1989), 50, 315-327.
- 49) H. Inomata, T. Kondo, S. Hirohama, K. Arai, Y. Suzuki et M. Konno, "Vapour-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid methyl ester", *Fluid Phase Equil.*, (1989), 46, 41-52.
- 50) L.-C. Feng, K.-W. Cheng, M. Tang et Y.-P. Chen, "Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with ethyl benzoate, diethyl succinate and isoamyl acetate binary mixtures at elevated pressures", *J. Supercrit. Fluids*, (2001), 21, 111-121.
- 51) A. J. Mesiano, R. M. Enick, E. J. Beckman et A. J. Russell, "The phase behavior of fluorinated diols, divinyl adipate and a fluorinated polyester in supercritical carbon dioxide", *Fluid Phase Equil.*, (2001), 178, 169-177.
- 52) G. Charbit, C. Crampon et E. Neau, "High-pressure apparatus for phase equilibria measurements: solubility of fatty acid ethyl esters in supercritical CO₂", *High Press. Chem. Eng.*, (1999), 151-154.

- 53) S. I. Sandler, "Equations of state for phase equilibrium computations", Kluwer Academic Publisher:, dans Supercritical Fluids Fundamentals for Applications, (1994); 147-175.
- 54) M. S. Super, R. M. Enick et E. J. Beckman, "Phase behavior of carbon dioxide + 1,2-epoxycyclohexane mixtures", J. Chem. Eng. Data, (1997), 42, 664-667.
- 55) A. Chrisochoou, K. Schaber et K. Stephan, "Phase equilibria with supercritical carbon dioxide for the enzymatic production of an enantiopure pyrethroid component. Part 1. Binary systems", J. Chem. Eng. Data, (1997), 42, 551-557.
- 56) T. L. Chester et B. S. Haynes, "Estimation of pressure-temperature critical loci of CO₂ binary mixtures with methyl-tert-butyl ether, ethyl acetate, methyl-ethyl ketone, dioxane and decane", J. Supercrit. Fluids, (1997), 11, 15-20.
- 57) A. Chrisochoou, K. Schaber et U. Bolz, "Phase equilibria for enzyme-catalyzed reactions in supercritical carbon dioxide", Fluid Phase Equil., (1995), 108, 1-14.
- 58) J.-N. Jaubert, P. Borg, L. Coniglio et D. Barth, "Phase equilibria measurements and modeling of EPA and DHA ethyl esters in supercritical carbon dioxide", J. Supercrit. Fluids, (2001), 20, 145-155.
- 59) A. Cortesi, I. Kikic, P. Alessi, G. Turtoi et S. Garnier, "Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation", J. Supercrit. Fluids, (1999), 14, 139-144.
- 60) K.-W. Cheng, M. Tang et Y.-P. Chen, "Vapor liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures", Fluid Phase Equil., (2001), 181, 1-16.
- 61) M. Zou, Z. R. Yu, P. Kashulines, S. S. H. Rizvi et J. A. Zollweg, "Fluid-liquid phase equilibria of fatty acids and fatty acid methyl esters in supercritical carbon dioxide", J. Supercrit. Fluids, (1990), 3, 23-28.
- 62) C. A. Lockemann, "High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, carbon dioxide-methyl myristate, c and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl myristate-methyl palmitate", Chem. Eng. Process., (1994), 33, 171-187.
- 63) K.-W. Cheng, S.-J. Kuo, M. Tang et Y.-P. Chen, "Vapor-liquid equilibria at elevated pressures of binary mixtures of carbon dioxide with methyl salicylate, eugenol, and diethyl phthalate", J. Supercrit. Fluids, (2000), 18, 87-99.
- 64) G. M. Schneider, "Physico-chemical properties and phase equilibria of pure fluids and fluid mixtures at high pressures", Kluwer Academic Publisher:, dans Supercritical Fluids Fundamentals for Applications, (1994); 91-116.
- 65) D. Richon, "Equilibres Multiphasiques dans les fluides supercritiques", dans Fluides supercritiques et matériaux, Saint-Boil (1995), Editeur: F. Cansell et J. P. Petitet, 17-47.
- 66) C. J. Peters et K. Gauter, "Occurrence of holes in ternary fluid multiphase systems of near-critical carbon dioxide and certain solutes", Chem. Rev., (1999), 99, 419-431.
- 67) G. M. Schneider, "High pressure investigations of fluid mixtures - review and recent results", J. Supercrit. Fluids, (1998), 13, 5-14.

POLYMERISATION DE

L' ϵ -CAPROLACTONE DANS LE SCCO_2

I. Introduction	113
I.1 Caractéristiques générales de la synthèse de polyesters aliphatiques par polymérisation par ouverture de cycle	113
I.2 Les alcoolates de métaux.....	117
I.3 Baisse de réactivité / compétition entre l'ϵ-caprolactone et un alcool.....	121
I.4 Polymérisation de l'ϵ-caprolactone en CO_2 supercritique	122
II. Partie expérimentale.....	128
II.1 Equipement	128
II.1.1 Injection de poudre dans le réacteur sous pression	130
II.1.2 Purification des réactifs	130
II.2 Mode opératoire	130
II.2.1 Chargement du réacteur	130
II.2.2 Polymérisation.....	131
II.3 Techniques expérimentales de caractérisation	132
II.3.1 Spectroscopie RMN	132
II.3.2 Chromatographie d'exclusion stérique.....	132
III. Résultats et discussion.....	133
III.1 Déroulement d'une polymérisation	133
III.2 Conditions de polymérisation et validation de l'équipement	134
III.3 Variation des paramètres expérimentaux.....	137
III.3.1 Effet du temps de polymérisation.....	137
III.3.2 Effet de la concentration en amorceur.....	141
III.3.3 Effet de la pression.....	141
III.4 Comparaison entre les polymérisations en milieu supercritique et en masse	144
III.4.1 L'isopropanolate d'aluminium.....	146
III.4.2 L'isopropanolate d'yttrium	147
III.4.3 L'isopropanolate de lanthane	148
III.5 Conclusion.....	149
IV. Figures et Tableaux.....	150
V. Références bibliographique	152

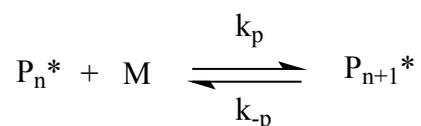
I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons premièrement la poly(ε-caprolactone) et les voies de synthèses de ce polymère. Ensuite, les amorceurs utilisés seront présentés avant de terminer par la présentation des résultats obtenus.

1.1 Caractéristiques générales de la synthèse de polyesters aliphatiques par polymérisation par ouverture de cycle

La voie d'accès aux polyesters aliphatiques la plus efficace est la polymérisation par ouverture de lactones.

Comme toutes les polymérisations, celle par ouverture de cycle est une polymérisation équilibrée mais dans ce cas, la concentration en monomère à l'équilibre, à température ambiante, peut ne pas être négligeable. Il faut donc tenir compte d'un équilibre polymérisation-dépolymérisation représenté ci-dessous :



Depuis les années soixante, de nombreuses études ont été menées, l'ouverture du cycle pouvant se faire par l'utilisation d'amorceurs cationiques, anioniques ou par coordination-insertion. Selon les amorceurs utilisés, des mécanismes de polymérisation différents sont mis en jeu.

Ainsi, dans le cas de la polymérisation par ouverture de cycle par voie cationique, le mécanisme actuellement admis est le suivant :

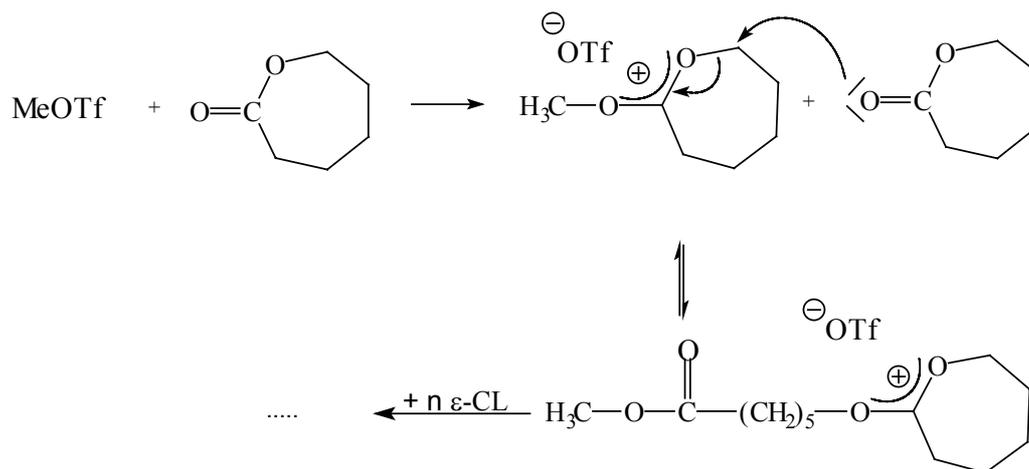


Figure 1 : Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle cationique de l' ϵ -caprolactone

Ce mécanisme met en jeu la méthylation de l'atome d'oxygène du carbonyle suivi d'une rupture de la liaison oxygène-alkyle.

Les amorceurs cationiques peuvent être de plusieurs types ;

Acides protoniques (HCl, RCO₂H, RSO₃H,...)

Acides de Lewis (AlCl₃, BF₃, FeCl₂, ZnCl₂...)

Agents d'alkylation (CF₃SO₃CH₃, (CH₃)₂I⁽⁺⁾⁽⁻⁾ SbF₆...)

Agents d'acylation (CH₃CO⁽⁺⁾⁽⁻⁾ SbF₆)

Néanmoins, l'amorçage par voie cationique présente quelques désavantages. Les temps de polymérisation sont élevés (fréquemment plusieurs jours) et de nombreuses réactions secondaires de transestérification inter- et intramoléculaires interviennent.

En comparaison, la polymérisation anionique présente l'avantage de vitesses de réactions nettement plus élevées.

Dans ce cas le mécanisme de polymérisation généralement admis est le suivant :

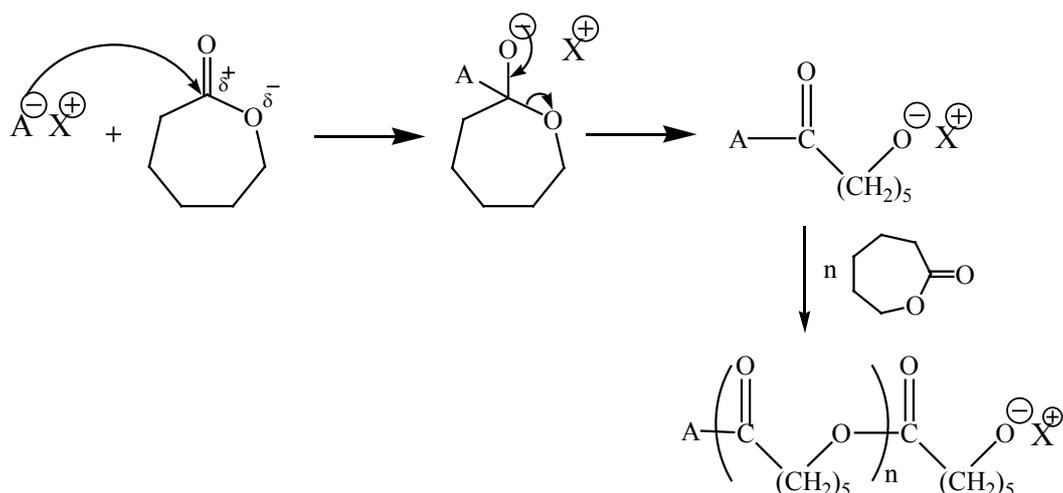


Figure 2 : Mécanisme de polymérisation anionique par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone

Ce mécanisme repose sur une attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbone électropositif de la fonction carbonyle du monomère, suivie d'un clivage de la liaison O-acyle. Le centre actif est donc un alcoolate.

De par la réactivité plus élevée de ces centres actifs, des réactions parasites de transestérifications sont présentes.

On en distingue deux types.

La réaction de rétroscission, aussi nommée transestérification intramoléculaire, conduit à des oligomères cycliques par l'attaque par le centre actif d'un carbone de sa propre chaîne polymère :

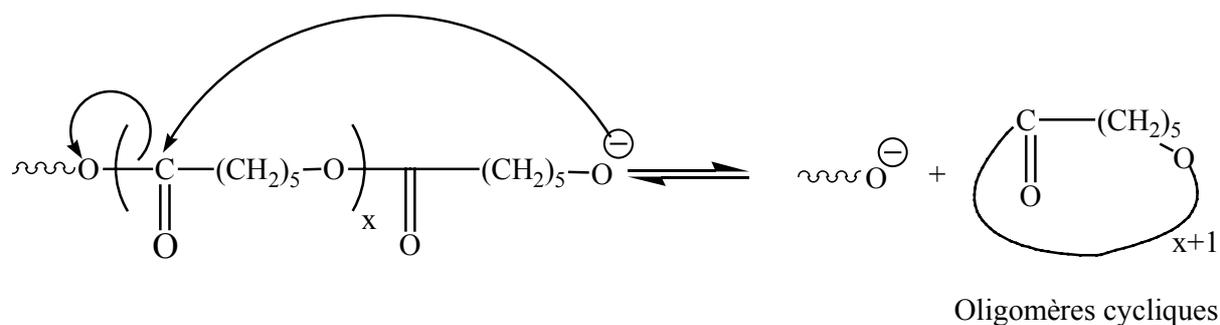


Figure 3 : Réaction de rétroscission ou transestérification intramoléculaire

Cela se traduit pour le polymère par une baisse des masses molaires et un indice de polymolécularité qui reste constant (lorsque les oligomères cycliques sont extraits).

Cette réaction de transestérification peut aussi être intermoléculaire et amener à des réactions de redistribution (Figure 4) :

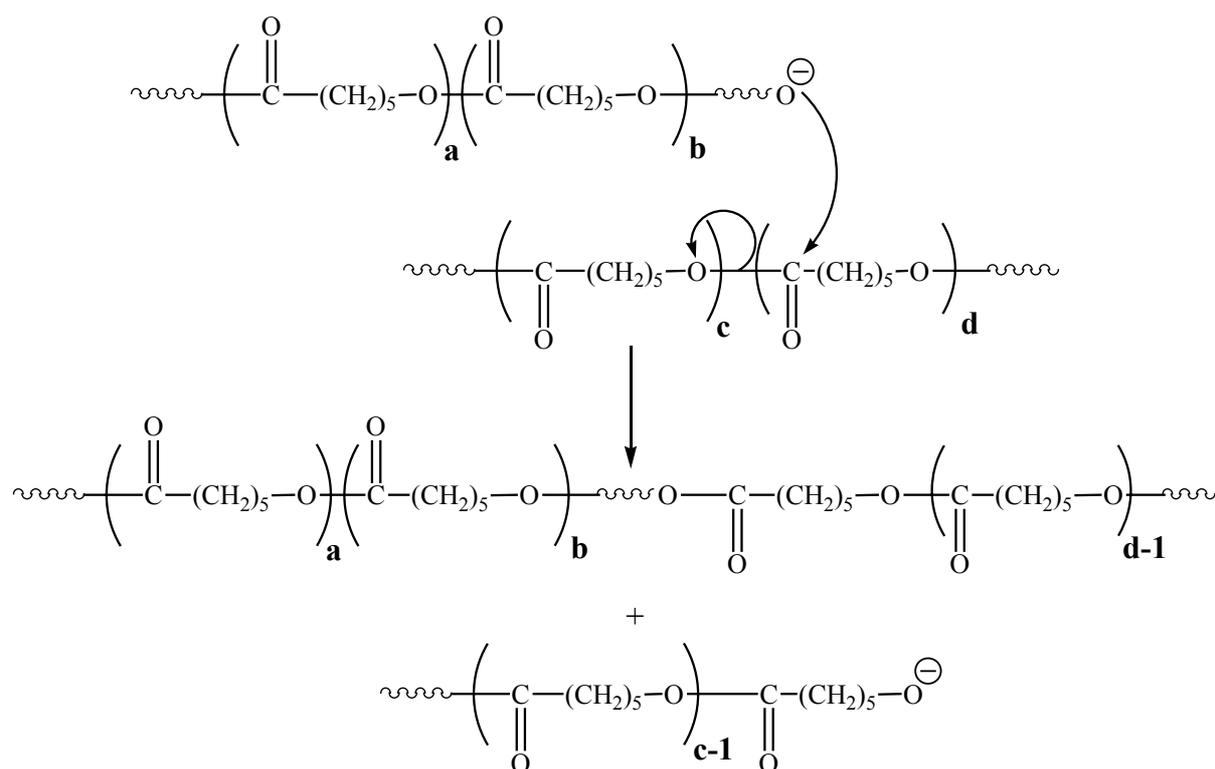


Figure 4 : Réaction de redistribution ou transestérification intermoléculaire

L'attaque nucléophile du centre actif sur un site électropositif d'une autre chaîne polymère va induire la rupture de la liaison O-acyle.

Dans ce cas la masse molaire en nombre est constante et cela conduit à l'augmentation de l'indice de polymolécularité.

Comme on peut le voir, ces réactions de transestérifications conduisent à la formation de produits secondaires tels que des oligomères cycliques mais jouent aussi sur la distribution des masses molaires. L'indice de polymolécularité de ces polymères va donc avoir tendance à s'élargir de par la présence de ces réactions parasites secondaires. L'indice de polymolécularité sera proche ou supérieur à 2.

Lors de la polymérisation par ouverture de cycle, les masses molaires et la vitesse de polymérisation sont difficiles à contrôler par l'utilisation d'amorceurs ioniques.

Afin de remédier à ces inconvénients, l'accent a été mis sur des amorceurs limitant les réactions secondaires de transestérifications inter- et intramoléculaires présentées précédemment. Pour cela, l'augmentation du caractère covalent de la liaison métal-ligand a été étudiée afin de baisser la réactivité vis-à-vis des esters cycliques mais aussi les réactions

parasites secondaires. Des métaux tels que l'aluminium^[1-3], l'étain^[4,5], le germanium^[6] et des métaux de transition (Zn^[7,8], Zr^[9], Ti^[10,11]...), plus électronégatifs que les métaux alcalins utilisés en polymérisation anionique ont été utilisés. La réactivité étant abaissée, les réactions secondaires sont effectivement limitées et le contrôle des masses molaires est meilleur. Néanmoins, cela entraîne aussi une baisse de la vitesse de polymérisation. Le mécanisme mis en jeu est présenté ultérieurement (Figure 5).

Plus récemment, avec les travaux de McLain en 1991^[12,13], l'utilisation de dérivés de terres rares a permis de trouver un bon compromis entre la limitation des réactions secondaires et la vitesse de polymérisation. Ces amorceurs permettent un bon contrôle des masses molaires, et ceci avec des vitesses de polymérisation élevées.

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous attacherons plus particulièrement aux résultats de la polymérisation de l'ε-caprolactone en solution avec les trois alcoolates de métaux que nous avons étudiés, à savoir Al(OⁱPr)₃, Y(OⁱPr)₃ et La(OⁱPr)₃.

1.2 Les alcoolates de métaux

Parmi les nombreux alcoolates de métaux utilisés, notre choix a porté sur les isopropanolates d'aluminium, d'yttrium et de lanthane. Ces amorceurs sont connus pour être actifs en polymérisation de l'ε-caprolactone, donner lieu à des polymérisations contrôlées et ont l'avantage d'être commerciaux.

Le mécanisme mis en jeu dans les polymérisations utilisant des alcoolates d'aluminium, d'étain et de zinc est admis comme étant un mécanisme de coordination-insertion (Figure 5). Dans le cas des alcoolates de terres rares, le mécanisme de polymérisation est plus controversé. En effet, la nature des interactions métal-ligand ne permet pas de qualifier le mécanisme de ionique ou covalent. On parle d'un mécanisme pseudo-anionique.

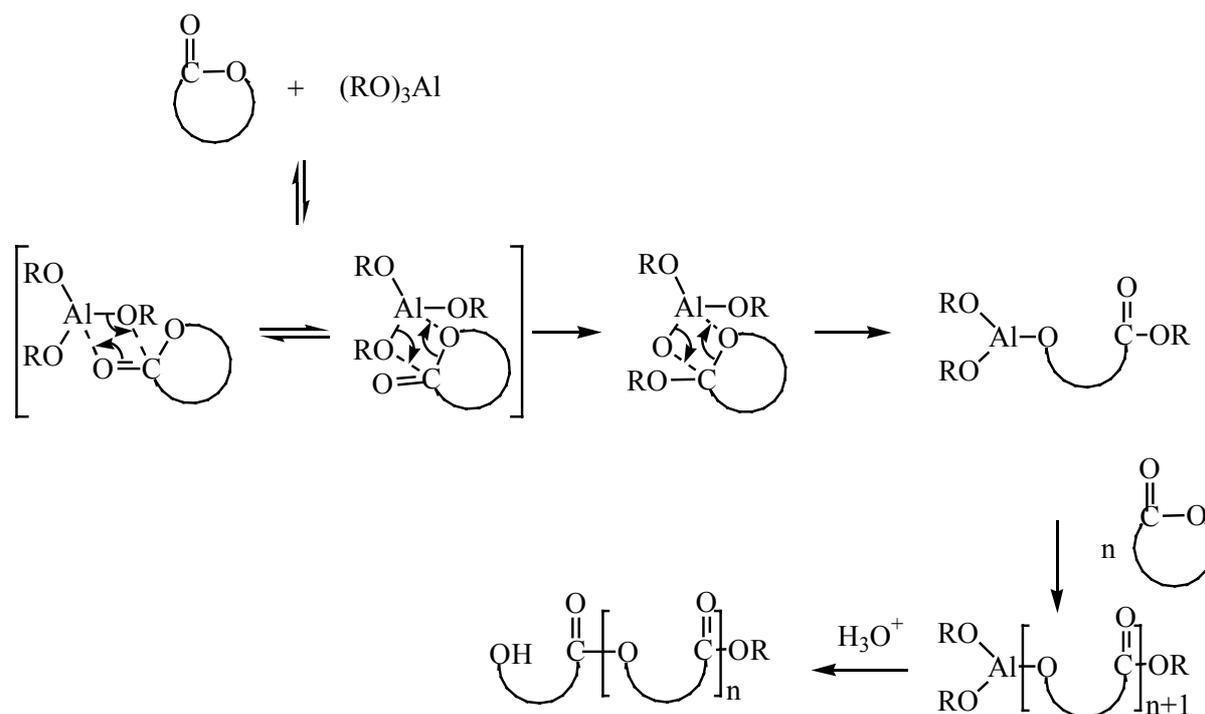


Figure 5 : Mécanisme de polymérisation par coordination-insertion

Le monomère se coordine à l'amorceur par sa fonction carbonyle puis il y a insertion du monomère dans la liaison métal-oxygène et l'ouverture du cycle se fait par rupture de la liaison O-acyle. La réaction est terminée par une hydrolyse acide de la liaison O-métal ce qui conduit à une extrémité hydroxyle.

Avant de donner quelques exemples de polymérisations de l' ϵ -caprolactone dans des solvants usuels, il est important de préciser quelques points sur la structure de ces amorceurs.

Ainsi, dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium, Duda et al.^[2] ont montré, qu'en solution, deux formes prédominent avec des vitesses de polymérisation très différentes.

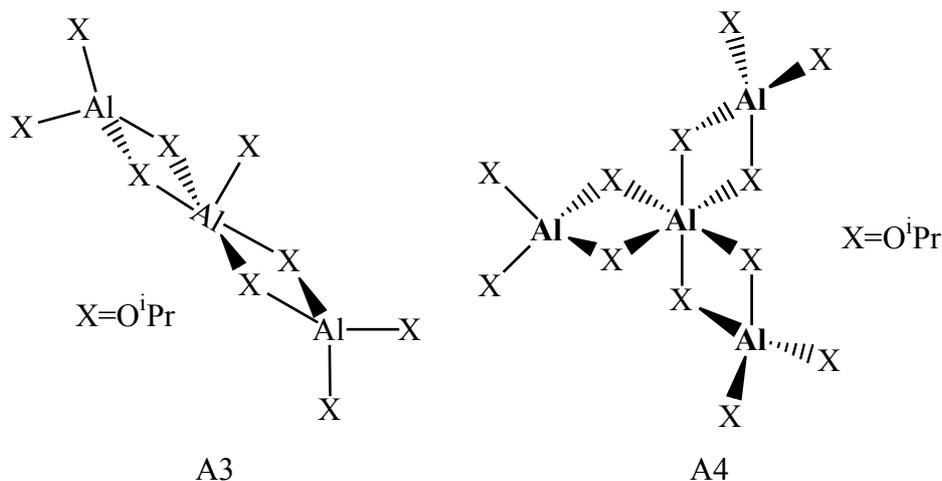


Figure 6 : Formes agrégées de l'isopropanolate d'aluminium ; trimère (A3) et tétramère (A4)

La forme trimère donne lieu à des vitesses de polymérisations rapides (5 minutes pour la consommation totale de l'ε-caprolactone) avec consommation de l'ensemble de l'amorceur, alors que dans des conditions similaires, la forme tétramère donne lieu à des vitesses de polymérisations beaucoup plus lentes (6 heures pour la consommation totale de l'ε-caprolactone) avec seulement 10 % d'amorceur consommé.

Cela explique la grande différence entre les masses molaires théoriques et expérimentales lors de l'utilisation de A4 alors que les masses molaires théoriques et expérimentales sont proches lors de l'utilisation de A3 (Tableau 1).

Dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium, la structure est une pyramide à base carrée. Une structure similaire peut être obtenue pour l'isopropanolate de lanthane^[14]. Néanmoins, dans les travaux de Save et al.^[15], il apparaît que la forme monomère est majoritairement présente en solution, éventuellement en équilibre avec un agrégat dimère ou trimère. Cette différence par rapport à l'isopropanolate d'yttrium est attribuée soit au plus large rayon ionique du lanthane, soit au mode opératoire spécifique utilisé.

La polymérisation amorcée par ces composés comporte une courte étape d'induction qui est attribuée à des réarrangements de la structure pour générer le site actif.

Par rapport aux amorceurs ioniques, l'utilisation des amorceurs procédant à la polymérisation par ouverture de cycle par un mécanisme de coordination-insertion présente l'avantage de réduire les réactions secondaires parasites (transestérification intra- et intermoléculaires) et de permettre un bon contrôle des masses.

Dans le Tableau 1, quelques résultats de la polymérisation de l'ε-caprolactone par ces trois amorceurs sont reportés :

Tableau 1 : Exemples de polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par des isopropanolates de métaux en solvant organique

	Amorceurs	Temps (min)	Conv. %	\overline{M}_n^{th} (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n^{exp} (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Réf
1	A3	15	>96	13 900	14 000	1,1	[1]
2		260	>96	76 000	87 000	1,1	[1]
3	A4	30	>96	740	20 800	1,9	[1]
4		2 000	>96	2 600	49 400	1,5	[1]
5	Y(O ⁱ Pr) ₃	<5	>96	6 600	7 300	1,4	[16]
6		<5	97	18 800	20 900	1,1	[12]
7	La(O ⁱ Pr) ₃	<5	>96	4 100	5 100	1,2	[15]
8		<5	>96	23 400	24 100	1,4	[15]

Dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium (A3) et des isopropanolates d'yttrium et de lanthane on peut noter un bon accord entre les masses théoriques et les masses expérimentales et des indices de polymolécularité peu élevés. Le contrôle des masses molaires permet ainsi d'obtenir des faibles masses (entrées 1, 5, 7, Tableau 1) ou des masses molaires plus élevées (entrées 2, 6, 8, Tableau 1) en faisant varier les quantités de réactifs.

Une vitesse de polymérisation plus lente est déjà observable dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium (A3) par rapport à ses homologues à base d'yttrium et de lanthane.

Cette différence est nettement plus marquée si l'on compare A4 et A3. En effet, si pour des masses molaires visées peu élevées (entrée 3, Tableau 1), les temps de polymérisations sont courts pour atteindre la conversion « totale », dès que les masses molaires visées sont plus élevées, le temps nécessaire de polymérisation est nettement plus élevé. De plus, on observe une perte de contrôle des masses molaires, la consommation de l' ϵ -caprolactone étant « totale » alors que seule une partie (< à 10%) de l'amorceur a amorcé la polymérisation.

Dans le Tableau 2, les valeurs des constantes de vitesse de polymérisation de l' ϵ -caprolactone pour les trois amorceurs étudiés ont été rassemblées. La structure (A3 ou A4) de l'isopropanolate d'aluminium n'est pas précisée.

Tableau 2 : Constantes de vitesses des isopropanolates de métaux pour la polymérisation de l' ϵ -caprolactone

Amorceurs	Solvant	Température (K)	k_p $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Réf
$\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	THF	293	0,5	[17]
	Toluène	298	4	[18]
$\text{Y}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	CH_2Cl_2	295	16-29	[19]
$\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Toluène (70 : 30 : v/v)	294	5,6	[15]
	CH_2Cl_2			

Néanmoins, il est difficile de comparer ces résultats car les expériences ont été faites dans des solvants différents.

Les isopropanolates de terres rares montrent des constantes de vitesse de polymérisation supérieures à celle de l'isopropanolate d'aluminium.

Il apparaît que pour des masses molaires inférieures à 20 000g.mol⁻¹, des temps de polymérisations de 20 minutes (exceptés dans le cas de A4) sont suffisants pour obtenir des rendements élevés, avec un bon contrôle des masses molaires et des indices de polymolécularité assez faibles, à température ambiante.

Avant de présenter les travaux antérieurs sur la polymérisation de l'ε-caprolactone dans le CO₂ supercritique, on peut s'interroger sur les effets de mettre en présence un amorceur ayant des propriétés d'acide de Lewis avec un solvant pouvant se comporter comme une base de Lewis, à savoir le CO₂.

I.3 Baisse de réactivité / compétition entre l'ε-caprolactone et un alcool

Les interactions acide-base de Lewis du CO₂ avec les alcoolates de métaux vont vraisemblablement avoir des effets sur les réactions de polymérisations. D'autres bases de Lewis, telles que des alcools ont été étudiées en solution organique. Initialement, l'ajout d'un alcool dans la solution avait pour objectifs de passer à un système catalytique et de désagréger les structures souvent complexes des amorceurs. Ainsi, dans le cas de la polymérisation de l'ε-caprolactone, les isopropanolates d'yttrium^[19,20], d'aluminium^[3,20,21] et de néodyme^[22] ont été étudiés en présence de divers alcools. Dans les travaux de Hamaide et al.^[22-25], les amorceurs sont supportés, par exemple sur de la silice, pour éviter ces phénomènes d'agrégation. Néanmoins, l'ajout d'alcool est toujours étudié car il permet de synthétiser des oligomères par un échange rapide avec l'alcool et de fonctionnaliser les bouts de chaîne de ces oligomères par le choix approprié de l'alcool^[23,25].

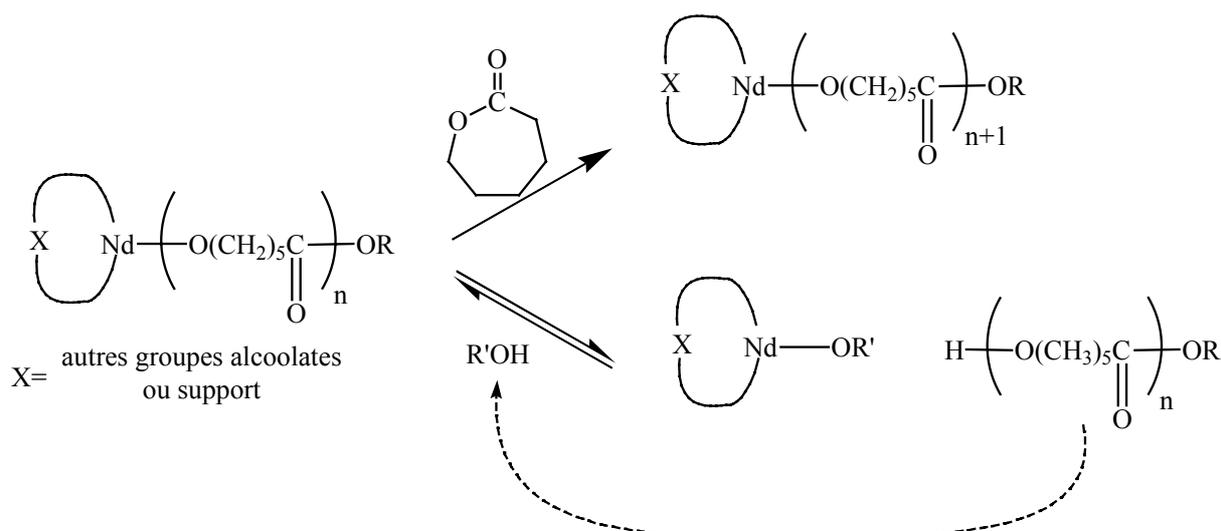
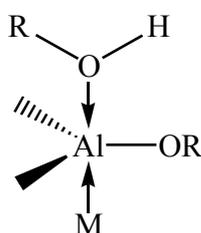


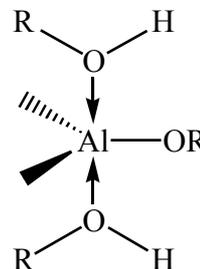
Figure 7 : Compétition entre la réaction d'échange en raison de l'alcool ou la réaction de propagation^[22]. En pointillé, l'hydroxy-oligomère peut participer à la réaction d'échange

Au niveau cinétique, l'ajout d'alcool intervient de façon différente selon la quantité d'alcool en présence^[20].

Pour des concentrations peu élevées en alcool, l'alcool augmente la nucléophilie de la liaison métal-alcoolate (Figure 8 à gauche) et la vitesse de polymérisation est augmentée.



Faible concentration en alcool



Forte concentration en alcool

Figure 8 : Effet de la quantité d'alcool sur la structure de l'amorceur ; M : monomère^[20]

Pour des concentrations en alcool élevées, une baisse importante de la réactivité est observée. Le monomère est en compétition avec l'alcool pour se coordiner et s'insérer dans la liaison métal-alcoolate (Figure 8 à droite et Figure 7).

Dans le cas de l'aluminium, les deux structures (A3, A4 : cf Figure 6) de l'isopropanolate^[3,21] présentent un comportement différent vis à vis de l'ajout d'alcool. En effet, alors que A3 voit la vitesse de polymérisation diminuer en accord avec le mécanisme précédent, A4 voit au contraire la vitesse de polymérisation augmenter. Ceci est attribué à la destruction de la structure de A4 par la présence d'un agent fortement coordonnant, et ainsi à la formation d'une espèce « aussi » active qu'A3 en présence d'alcools.

Le CO_2 présente un caractère de base de Lewis mais à la différence des alcools il ne comporte pas de proton. Le fait de mener des polymérisations dans le CO_2 supercritique va donc vraisemblablement avoir un effet de ralentissement de la vitesse de polymérisation dans le cas de l'yttrium et du lanthane, cet effet étant fortement dépendant de la structure dans le cas de l'aluminium.

1.4 Polymérisation de l' ϵ -caprolactone en CO_2 supercritique

Les études concernant la polymérisation enzymatique de l' ϵ -caprolactone ont été présentées au chapitre 1. Ce paragraphe se focalisera sur les travaux menés par Mingotaud^[26-28] et Stassin^[29] sur la polymérisation de l' ϵ -caprolactone dans le CO_2 supercritique en utilisant des alcoolates de métaux.

Ce sont les travaux de Mingotaud et al.^[26,27] en 1999 qui ont pour la première fois montré que la polymérisation de l'ε-caprolactone était possible dans le CO₂ supercritique en utilisant des amorceurs tels que l'isopropanolate d'aluminium, d'yttrium et de lanthane.

Pour cela, ils ont utilisé une cellule chauffée dans un four avec un enroulement thermique permettant un gradient de température pour favoriser l'agitation dans la cellule. La polymérisation était terminée par refroidissement rapide de la cellule sous pression, celle-ci était ensuite dépressurisée puis ouverte à l'air.

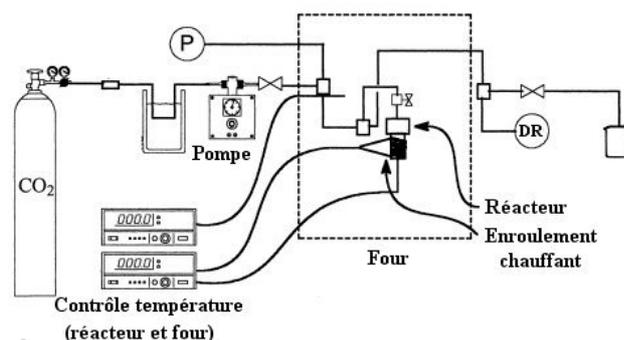


Figure 9 : Montage utilisé pour la polymérisation de l'ε-caprolactone dans le scCO₂ ^[26]

Les rendements obtenus étaient quantitatifs dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium et d'yttrium. L'isopropanolate de lanthane donne des rendements plus faibles ainsi que le tertiobutanolate de potassium.

Tableau 3 : Exemples de poly(ε-caprolactone) synthétisée dans le CO₂ supercritique^[26]

Amorceurs	$\frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[A]_0}$	Pression (MPa)	$\overline{M}_{n\text{ th}}^a)$ (g.mol ⁻¹)	Rdt %	$\overline{M}_{n\text{ exp}}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
tBuOK	49	16	5600	7	6000	2,0
Al(O ⁱ Pr) ₃	51	19	1950	82	7650	2,3
Y(O ⁱ Pr) ₃	58	15	2200	95	15400	1,8
	137	15	5550	85	5500	2,5
La(O ⁱ Pr) ₃	140	15	5250	25	5050	-

$$T=383K, t=15min$$

Ces réactions étaient menées dans une cellule ne permettant pas de voir l'état du système. Sur la base des résultats présentés dans le chapitre précédent, ces réactions ont lieu dans des conditions hétérogènes dès le début de la polymérisation.

Une des difficultés rencontrées par les auteurs tient à la mise en œuvre de l'amorceur. Celui-ci était en effet introduit dans la cellule, contenant déjà le monomère, dans une ampoule en verre

scellée sous vide. Lors de la mise sous pression, cette bille cassait et la polymérisation démarrait. Or, cette pression à laquelle l'ampoule cassait pouvait varier de 4 à 20MPa, ce qui représente une énorme incertitude sur le début de la polymérisation.

En 2001, Stassin et al.^[29] ont publié les résultats de la polymérisation de l'ε-caprolactone dans le CO₂ supercritique à 313K et 20MPa utilisant le diméthanolate de dibutyle étain comme amorceur. Le but de cette étude était d'obtenir des informations sur les cinétiques de polymérisation de ce monomère. Le polyester aliphatique obtenu étant biodégradable et biocompatible, l'obtention dans un solvant tel que le scCO₂ est un avantage indéniable.

La cellule qu'ils ont utilisée (Figure 10) permet de voir l'état du système à travers des fenêtres en saphir et est équipée d'un système d'agitation et d'une bouteille d'azote pour la purification du réacteur.

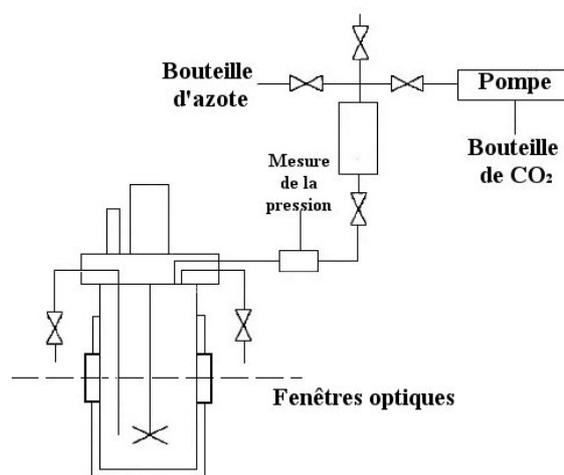


Figure 10 :Cellule de polymérisation utilisée par Stassin et al.^[29]

A 313K et 21MPa, le milieu est homogène au début de la réaction. Après quelques minutes, le système se trouble et le polymère précipite. Après le temps de polymérisation souhaité, le réacteur est refroidi, dépressurisé et le polymère est dissout dans du toluène pour déterminer la conversion.

Alors que dans certains cas (MMA dans le scCO₂), la précipitation du polymère semble être un frein à la polymérisation, le nombre de chaînes actives ne semble pas être affecté par ce phénomène comme le montre la linéarité de la variation de la masse molaire avec la conversion en monomère (Figure 11).

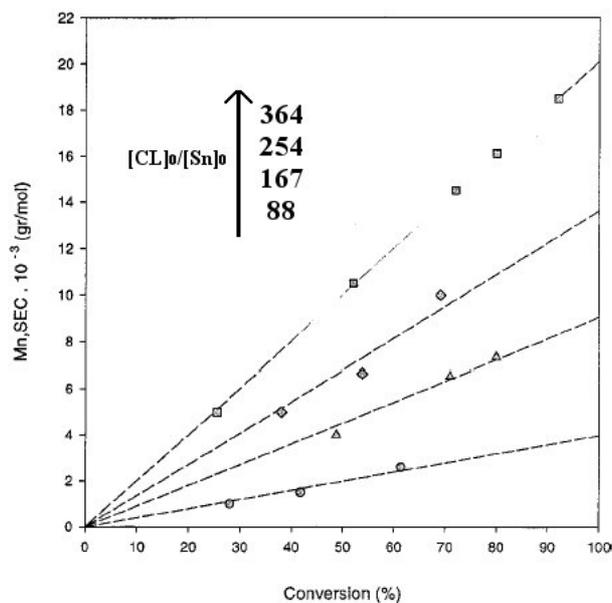


Figure 11 : Masses molaires expérimentales en fonction de la conversion^[29] : $[\text{CL}]_0/[\text{Sn}]_0$ est le rapport initial entre la concentration en ϵ -caprolactone et en amorceur (en étain)

Le nombre de centres actifs reste donc constant au cours de la polymérisation par précipitation de l' ϵ -caprolactone.

Le fait que les masses molaires expérimentales soient en accord avec les masses molaires théoriques ($\overline{M}_n^{\text{Théorique}} = [\text{CL}]_0 / 2[\text{Sn}]_0 \times M_{\text{CL}} \times \text{conv} / 100$) montre que deux chaînes sont bien en croissance par atome d'étain et que la polymérisation est contrôlée (Figure 12).

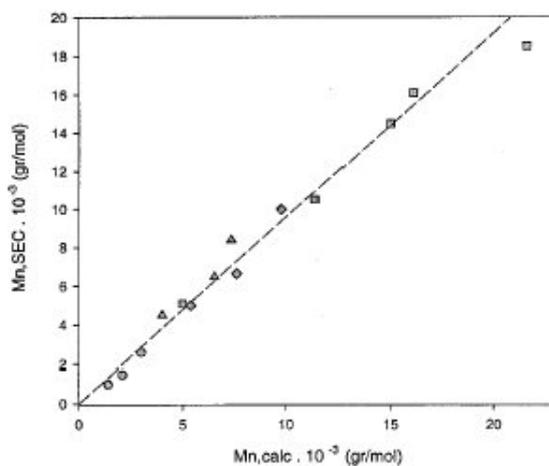


Figure 12 : Courbe de $\overline{M}_n^{\text{exp}}$ en fonction de $\overline{M}_n^{\text{th}}$

En comparant les polymérisations dans le scCO_2 avec d'autres solvants tels que le toluène, le CFC-113 (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoro éthane) et en masse, les auteurs observent une baisse de la réactivité dans le CO_2 supercritique. Les cinétiques de polymérisations (Figure 13) montrent clairement cette diminution de la réactivité.

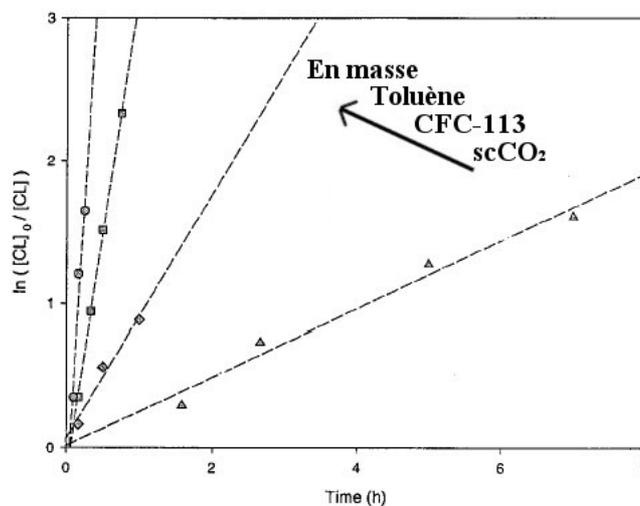


Figure 13 : Cinétiques de la polymérisation de l'ε-caprolactone dans différents solvants^[29]

La pente des courbes de cinétique permet de calculer les constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour chaque condition de polymérisation (Tableau 4). La réactivité dans le scCO₂ diminue d'environ 33, 14 et 4 fois par rapport à la polymérisation en masse, dans le toluène et dans le CFC-113.

Tableau 4 : Constantes de vitesses apparentes à 313K

	en masse	Toluène	CFC-113	scCO ₂
$k_{app} (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	130,00	56,00	15,00	3,95

Le CFC-113 est aussi un non solvant de la poly(ε-caprolactone). On peut aussi observer une baisse de réactivité. La précipitation du polymère est une raison avancée par Stassin et al.^[29] pour expliquer la baisse de réactivité dans le scCO₂.

Cependant, une autre hypothèse^[29] pour expliquer cette diminution de réactivité est une compétition entre le CO₂ et le monomère pour s'insérer dans la liaison métal-oxygène. En effet, les travaux de Sakakura^[30] ont montré que l'amorceur utilisé, en présence de CO₂, était à même d'insérer une molécule de dioxyde de carbone.

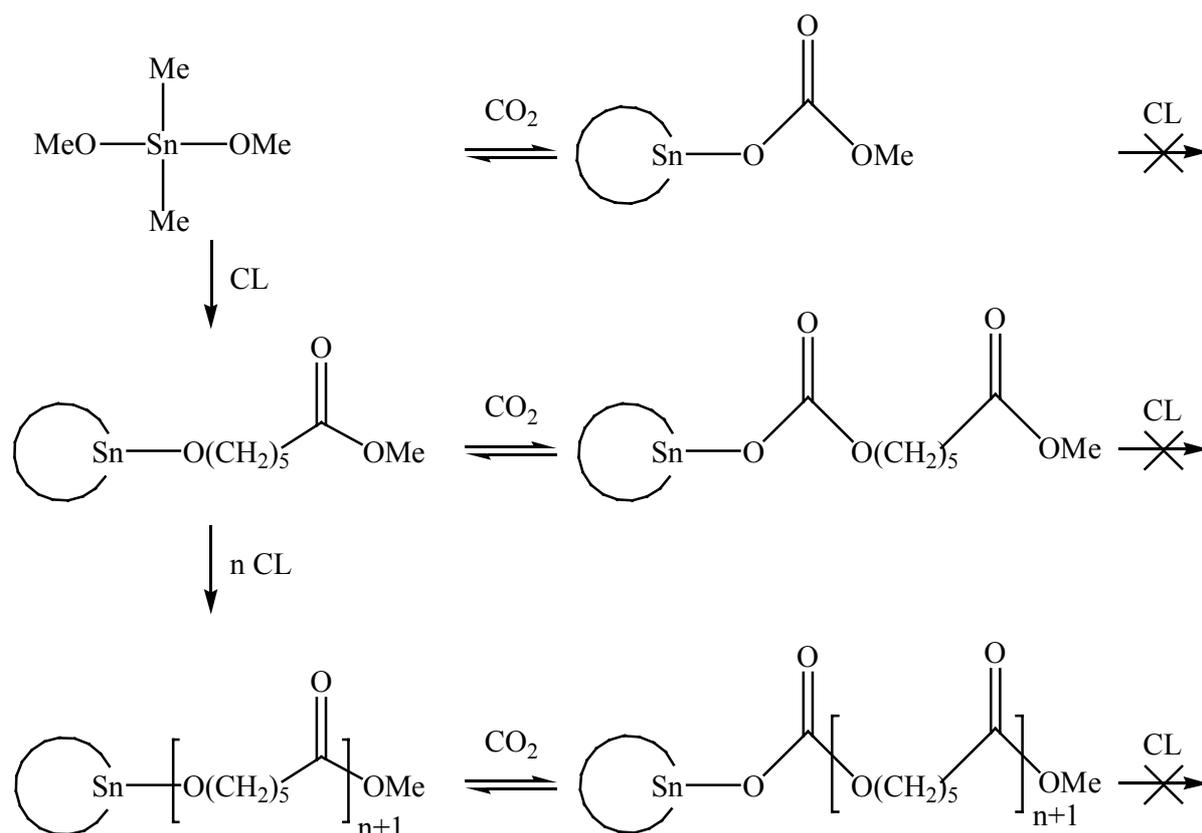


Figure 14 : Mécanisme de compétition entre le CO_2 et l' ϵ -caprolactone^[29]

Le mécanisme est alors envisagé comme la compétition entre le CO_2 (formant une espèce dormante) et l' ϵ -caprolactone (s'insérant alors dans la liaison [Sn-O]) (Figure 14).

Les analyses de RMN faites sur la poly(ϵ -caprolactone) montrent que le CO_2 n'est pas inséré dans le polymère lors de la polymérisation, ce qui est en accord avec ce mécanisme.

Les travaux de Stassin et al.^[29] ont donc confirmé que la polymérisation de l' ϵ -caprolactone pouvait avoir lieu dans le CO_2 supercritique en utilisant des amorceurs à base de métaux.

Au regard des travaux, l'installation d'un nouveau banc de polymérisation s'est donc avérée nécessaire pour un meilleur contrôle des conditions de polymérisation, en particulier concernant l'injection de l'amorceur.

C'est le propos de la suite de ce chapitre, suivi des résultats obtenus durant ce travail de thèse.

II. Partie expérimentale

II.1 Equipement

Les polymérisations ont été effectuées dans un réacteur haute pression et haute température. Le développement du banc de polymérisation haute pression et haute température (photo Figure 15 et schéma Figure 16) a fait partie du travail de cette thèse.



Figure 15 : Photo du banc de polymérisation

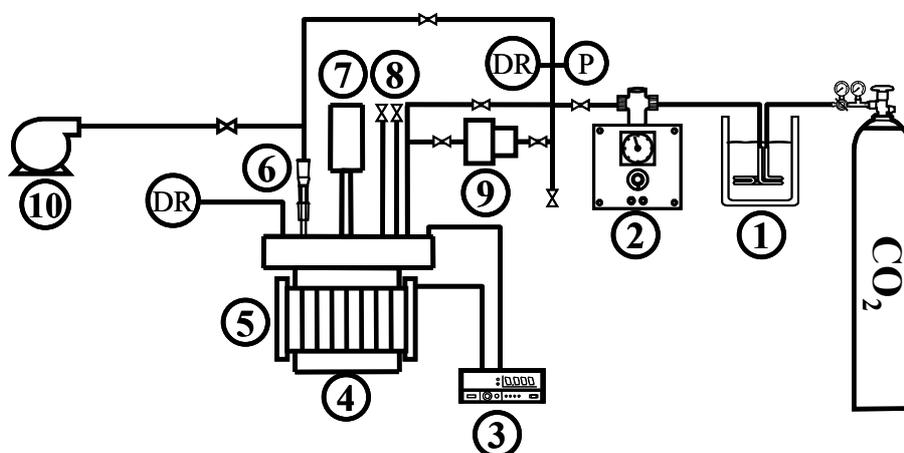


Figure 16 : Banc de polymérisation, pour les numéros, voir le texte

La pompe (2) (Dosapro Miltonroy) permet d'atteindre des pressions de 39MPa. Pour s'assurer que le CO_2 est liquide, un mini schiller (1), réglé à 273K, est placé entre la bouteille de CO_2 (Air Liquide, qualité fluide supercritique) et la pompe.

Le boîtier électronique (3) contrôle la température de chauffe, la vitesse d'agitation et la mesure de la pression.

Le réacteur (4) provient de chez Top Industrie SA. Il a un volume de 118 ml. Le corps du réacteur est en acier inoxydable. Le couvercle du réacteur est fixe, et la cuve est déplacée pour permettre l'ouverture (Figure 17).

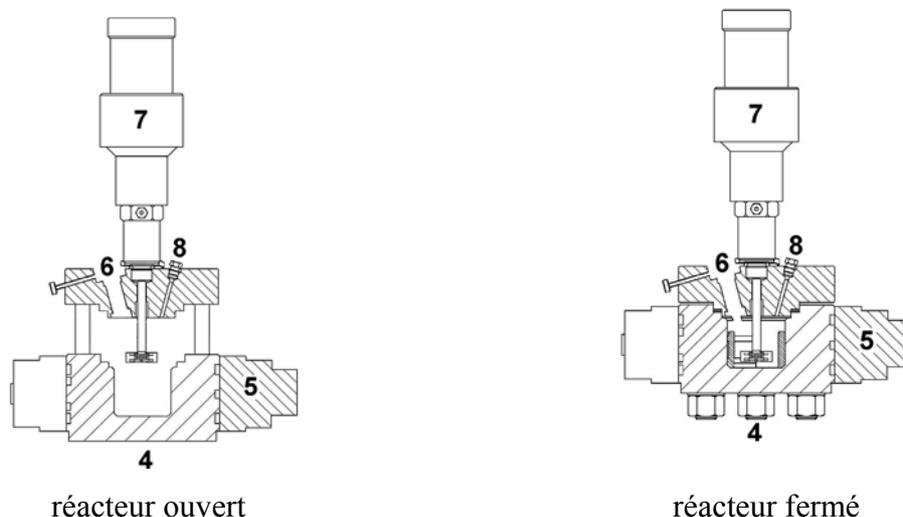


Figure 17 : Réacteur de polymérisation : pour les numéros, voir le texte

L'enveloppe chauffante (5), permettant de travailler de la température ambiante à 473K, possède un capteur de régulation de température en contact avec la cuve du réacteur.

La particularité de ce réacteur est la présence d'un injecteur de poudre (6) permettant, lorsque le réacteur est sous pression et à la température requise, d'ajouter un réactif supplémentaire. Les injecteurs de poudre utilisés sont présentés plus loin.

Le réacteur est équipé d'un agitateur magnétique à motorisation encliquetable (7) équipé d'un refroidisseur à eau pour les températures supérieures à 373K. Il permet des vitesses d'agitations de 1500tour/min pour des pressions inférieures à 40MPa. Une contre-pale permet d'améliorer l'efficacité de l'agitation. L'étanchéité est assurée par des joints polymères coniques en DF801 et des paliers en carbone.

En plus de cet injecteur et de l'agitateur magnétique, le couvercle du réacteur est équipé d'une arrivée de CO₂, de deux sorties pour le prélèvement d'échantillon (8) dans le réacteur (dont un prélèvement *en « pied » de réacteur*), de deux doigts (un est utilisé pour le contrôle de la température à l'intérieur de la cellule), et d'un disque de rupture (DR) à 50MPa.

L'étanchéité entre la cuve et le couvercle du réacteur est assurée par un joint en TMTéflon.

Une cellule (9) peut être placée sur le banc de polymérisation pour injecter un liquide (le monomère ou un agent de terminaison), le gaz vecteur étant le CO₂.

Une pompe à vide permet de purger l'ensemble du système.

La mesure de la pression dans la ligne d'alimentation est effectuée avec un manomètre mécanique BOURDON SEDEME (100MPa).

II.1.1 Injection de poudre dans le réacteur sous pression

Deux types d'injecteur de poudre ont été utilisés.

Le premier type est un injecteur à azote. Une bouteille d'azote (12MPa) fournit la surpression nécessaire (rapport des surfaces permettant d'injecter jusqu'à 40MPa) pour déplacer le piston à l'intérieur du réacteur, alors que celui-ci est à pression et à température désirées, la gravité permettant alors à la poudre de « tomber » dans le réacteur. Bien que le fonctionnement du piston ait pu être vérifié, il n'a pas été possible d'injecter les poudres de manière efficace. Les produits étaient le plus souvent retrouvés en amas très denses à la sortie de l'injecteur. Cet injecteur a donc été remplacé par le second type.

Dans le cas de l'injecteur à CO_2 , une surpression de CO_2 éjecte le « bouchon » (retenu par un câble pour éviter le contact avec le système d'agitation) et la poudre contenue dans l'injecteur est entraînée par un flux de CO_2 . Ce système d'injection fonctionnant, c'est celui-ci qui a été retenu pour les expériences.

II.1.2 Purification des réactifs

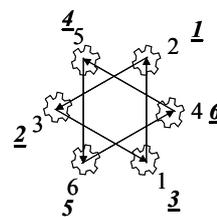
Le CO_2 (Air Liquide, qualité SCF, moins de 4 ppm d'eau), $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ (Aldrich), $\text{Y}(\text{OiPr})_3$ (Strem Chemicals) et $\text{La}(\text{OiPr})_3$ (Apollo Scientific Limited) sont utilisés sans purification supplémentaire. Les amorceurs sont stockés en boîte-à-gants.

L' ϵ -caprolactone (Aldrich 99%) est séchée plusieurs jours sur CaH_2 , distillée sous pression réduite et stockée sous vide.

II.2 Mode opératoire

II.2.1 Chargement du réacteur

La cuve est en position haute, les six boulons sont en place. Un premier serrage à la main amène au contact le couvercle du réacteur, le joint et la cuve. Le serrage est ensuite effectué à la clé dynamométrique en suivant le schéma suivant pour répartir progressivement et uniformément le serrage. Le premier tour à 20N.m suit les chiffres de 1 à 6, puis à 30N.m les chiffres de



1 à 6 et ainsi de suite par incrément de 10 N.m jusqu'à 90 N.m.

Le système de refroidissement de l'agitateur magnétique est mis en marche, le CO_2 est introduit jusqu'à 3MPa dans le réacteur pour plaquer les joints afin que le chauffage se déroule sous pression, puis la température est amenée à 383K. Lorsque la température de contrôle est de 383K, la pression est abaissée. Le vide est alors effectué, en passant par l'injecteur, dans le réacteur et la ligne. Le banc est laissé sous vide dynamique pendant 16 heures.

II.2.2 Polymérisation

Exemple d'une réaction typique. Le réacteur est isolé. La cellule (9) (après une nuit à l'étuve à 353K) est remplie de monomère (6ml) sous courant d'azote puis montée sur la ligne et mise sous vide. L'injecteur étant toujours sous vide, le CO_2 et le monomère sont injectés dans le réacteur jusqu'à atteindre une pression de 15MPa. L'agitation est alors mise en route. Laissant la température se stabiliser, la quantité adéquate d'amorceur est pesée en boîte à gant, transportée sous vide puis transvasée dans l'injecteur, aussitôt remis sous vide. L'amorceur est au contact de l'air moins de 10 s.

Lorsque la température est stabilisée, la pression en amont de l'injecteur est augmentée jusqu'à 25MPa ($\Delta P=10\text{MPa}$, entre la pression d'injection et le réacteur). L'injection de l'amorceur est alors effectuée et la pression est amenée à la pression de polymérisation souhaitée (20MPa).

Après 1 heure de polymérisation, la température et l'agitation sont stoppées.

Le système est ensuite décomprimé dans un flacon d'éthanol jusqu'à pression atmosphérique. De l' ϵ -caprolactone est récupérée dans l'éthanol, cette quantité est intégrée au calcul de rendement de la polymérisation. La cuve est démontée en suivant la même méthode que pour le serrage. Au début, il est nécessaire d'avoir une pression interne ($\approx 1\text{MPa}$) pour pouvoir décoller le joint. Lors de l'ouverture du réacteur, la cuve est encore environ à 373K. Le temps nécessaire pour l'ouverture du réacteur est à peu près identique pour toutes les manipulations (environ 15 minutes).

La cuve ouverte, le polymère est dissous dans du dichlorométhane. Le rendement et la masse molaire sont déterminés par résonance magnétique nucléaire (RMN) et la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol à froid, séché et de nouveau caractérisé par RMN et CES.

Le résidu de précipitation est principalement composé d'oligomères ($\overline{M}_n < 550 \text{ g.mol}^{-1}$), et en quantité inférieure à 5% de la masse de polymère précipité.

Le réacteur est finalement nettoyé avec du dichlorométhane. Le joint de la cuve, extrudé par la pression, est retaillé. Les joints coniques de l'injecteur sont remplacés. Les joints coniques de l'arbre d'agitation peuvent être utilisés plusieurs fois.

II.3 Techniques expérimentales de caractérisation

II.3.1 Spectroscopie RMN

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ¹H et ¹³C ont été réalisés dans le CDCl₃ au moyen d'un appareil Brücker dont les fréquences d'utilisation sont respectivement 200,15MHz et 50,32MHz.

II.3.2 Chromatographie d'exclusion stérique

Les mesures de masses molaires des polymères sont effectuées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF (débit de 0,8 mL.s⁻¹) sur un appareillage Varian à détection par réfractométrie différentielle connecté à un ordinateur pour l'acquisition, l'intégration et le calcul. La colonne est de type high-speed PSS et le calibrage est fait à partir de standards polystyrène.

La masse molaire moyenne de la poly(ε-caprolactone) est calculée à partir de la courbe de calibrage polystyrène ($\overline{M}_{n(\text{exp})} = X * \overline{M}_{n(\text{CES})}$) en utilisant un facteur correctif X. Ce dernier a été pris égal à 0,56^[15]. La détermination de ce facteur a été faite par comparaison des valeurs obtenues par CES et des résultats obtenus par d'autres méthodes d'analyses, telles que l'osmométrie, la RMN et la spectrométrie de masse.

III. Résultats et discussion

Dans le paragraphe suivant nous présentons les résultats obtenus en polymérisation de l' ϵ -caprolactone dans le CO_2 supercritique. Il est important de préciser que les expériences préliminaires présentées nous permettent de définir des tendances sur l'effet des conditions supercritiques sur la réaction de polymérisation de l' ϵ -caprolactone amorcée par divers isopropanolates de métaux. Les questions soulevées par les résultats nécessitent des expériences complémentaires pour une meilleure compréhension de la réaction de polymérisation.

III.1 Déroulement d'une polymérisation

Le mode opératoire pour mener la polymérisation de l' ϵ -caprolactone a été décrit au paragraphe précédent.

Un certain nombre de points supplémentaires sont intéressants à noter.

Au cours de la polymérisation, on peut noter une augmentation légère de la pression ($\approx 1\text{MPa}$). Ce phénomène a déjà été rencontré par diverses équipes de recherche^[29,31]. Ceci est attribué à l'expulsion du CO_2 et du monomère de la phase riche en polymère pour des raisons thermodynamiques.

Le réacteur est équipé de vannes de prélèvements en ciel et en pied de réacteur. Des prélèvements ont été effectués en utilisant une petite cellule de 2 ml dans laquelle une solution de toluène et d'acide acétique permettait de terminer la réaction. Ces prélèvements ne se sont pas avérés représentatifs de la polymérisation. Parfois, aucun polymère n'est prélevé, parfois une quantité importante est prélevée. La masse molaire du polymère prélevé est parfois supérieure, parfois inférieure à la masse molaire du polymère final récupéré, précipité et analysé. La seule information pertinente que semblent nous donner ces prélèvements est qu'il y a bien formation de polymère sous pression.

Pour ces prélèvements, un agent de terminaison est utilisé, ce qui n'est pas le cas pour stopper la réaction dans le réacteur. Ce point est important à souligner. Néanmoins, les prélèvements (malgré leurs imperfections) et l'augmentation de la pression au cours de la réaction de polymérisation montrent bien que la formation du polymère se fait sous pression, et non pas au moment où le réacteur est dépressurisé et ouvert. L'utilisation d'un second injecteur doit être envisagé pour pallier ce problème. L'agent de terminaison étant un liquide, un injecteur à

azote tel que présenté précédemment pourrait vraisemblablement convenir (ou une cellule (9) simple placée sur la ligne).

Cela poserait toutefois le problème de la dégradation des chaînes de polymères. Les agents de terminaisons utilisés sont souvent l'acide acétique ou l'eau. A 383K, ceux-ci pourraient favoriser la coupure des chaînes polymères.

III.2 Conditions de polymérisation et validation de l'équipement

L'isopropanolate d'yttrium a été utilisé comme amorceur de référence pour cette étape de détermination des conditions expérimentales de polymérisation, pour la validation de l'équipement et du protocole expérimental. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Polymérisation de l' ϵ -caprolactone amorcée par des isopropanolates de métaux dans $scCO_2$

Entrée	Amorceur	Pression (MPa)	Température (K)	Rdt Polymère (%)	$\overline{M}_{n\ th}^a)$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n\ exp}^b)$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	f ^{c)}
1	Y(O ⁱ Pr) ₃	20,0	323	0				
2		10,0	323	13	450	800	1,3	0,56
3		12,8	338	34	1 600	1 600	1,3	1,00
4		17,5	368	44	2 300	4 500	1,4	0,51
5		20,0	383	74	3 200	5 500	1,7	0,58
6		20,0	390	80	4 100	5 600	1,6	0,73
7		20,0	383	76	3 500	6 000	1,4	0,58
8	La(O ⁱ Pr) ₃	20,0	383	46	1 700	3 100	1,2	0,54
9	Al(O ⁱ Pr) ₃	20,0	383	97	4 000	8 300	4,0	0,48

$$[\epsilon-CL]_0/[O^iPr]_0 \approx 40, x_{\epsilon-CL} = 0,05, \text{ temps de réaction} = 60 \text{ min}$$

$$a) \overline{M}_n = \frac{[\epsilon-CL]_0 * Rdt * M_{\epsilon-CL}}{[O^iPr]_0}, b) \text{ déterminée par CES, facteur de correction} = 0,56, c) f = \overline{M}_{n\ th} / \overline{M}_{n\ exp}$$

Afin de se placer dans des conditions homogènes de polymérisation, en accord avec les diagrammes de phases déterminés pour les mélanges ϵ -caprolactone / CO_2 , les premières polymérisations ont été réalisées à 323K et 20MPa (la masse volumique du CO_2 pur est alors de 0,81g.cm⁻³).

Dans ces conditions, aucun polymère n'a été obtenu, ce qui est étonnant sachant que dans les solvants usuels et pour une large gamme de température, les polymérisations sont particulièrement rapides et donnent lieu à des polymérisations contrôlées^[19].

Un essai réalisé à plus faible pression (10MPa : Tableau 5, entrée 2), et donc à une masse volumique plus faible ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), a permis d'obtenir des oligomères.

En augmentant la température et en maintenant la masse volumique ($0,44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), un accroissement du rendement et des masses molaires a été observé. Pour la suite des expériences, la température de 383K a donc été fixée comme température de travail, bien que le milieu soit biphasique dès le début de la polymérisation.

Dans le cas de l'yttrium (entrées 5-7), la reproductibilité des expériences est bonne, avec des rendements variant entre 74 et 80%, et des masses molaires expérimentales entre 5500 et $6000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le fait que la réaction ait lieu dans ces conditions de faible concentration en monomère ($x_{\epsilon\text{-CL}} = 0,05$) indique que la pureté du système et du CO₂ est bonne. Les faibles masses molaires visées ($[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{O}^i\text{Pr}]_0 \approx 40$) simplifient l'analyse par RMN des polymères, en particulier les bouts de chaîne.

Ces résultats permettent de valider l'équipement et montrent que le mode opératoire (particulièrement la purification du réacteur et l'injection de l'amorceur) est pertinent. La reproductibilité des expériences avec les autres isopropanolates devrait donc être bonne.

De même que pour l'yttrium, à 20MPa et 383K, les isopropanolates de lanthane et d'aluminium amorcent la polymérisation alors qu'à 20MPa et 323K, ils sont inactifs en polymérisation dans les conditions utilisées.

Les conditions de températures, plus élevées que dans les solvants usuels, pourraient favoriser la dégradation du polymère. Néanmoins, les travaux de Bignotti et al.^[32] portant sur une poly(ϵ -caprolactone) de masse molaire plus élevée ($\overline{M}_n = 42\,500$, $I_p = 1,5$) ont montré que la dégradation thermique de ce polymère n'était pas détectable même après 4 heures à 453K.

Au regard de ces premiers résultats, il apparaît que dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium il y a une forte dépendance du rendement de polymérisation avec la température. La température n'a pas été augmentée davantage, considérant que le rendement est satisfaisant par rapport aux difficultés à travailler à plus haute température. L'augmentation de la température signifie en effet l'augmentation de la pression pour maintenir la masse volumique constante. L'injection demande une surpression au moins de 10MPa par rapport à la pression du réacteur ce qui nous aurait amené dans des conditions proches des limites de la pompe et du réacteur.

La température de 383K permet de plus de purger le réacteur à une température supérieure à la température d'ébullition de l'eau (principale impureté à éliminer) et maintenir cette température pour la suite de la réaction, sans étape supplémentaire de refroidissement ou de réchauffement du réacteur.

Les masses molaires expérimentales obtenues pour les polymérisations avec l'isopropanolate d'yttrium ne sont pas en bon accord avec les masses molaires théoriques. Le facteur d'efficacité f varie entre 0,5 et 1. Ceci est un point commun avec les isopropanolates de lanthane et d'aluminium qui montrent aussi un mauvais accord entre les masses molaires visées et expérimentales. Le contrôle des masses molaires, propriétés de ces amorceurs pour les polymérisations en solution, n'est pas obtenu dans ces conditions. Les masses molaires expérimentales sont supérieures aux masses molaires théoriques.

On peut noter aussi que les rendements de polymérisation sont peu élevés dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium et de lanthane au regard des exemples donnés dans la partie bibliographique.

Si cette baisse de rendement était due à l'augmentation de la concentration en monomère à l'équilibre avec la température, on pourrait s'attendre à ce que cela soit la même chose pour les deux isopropanolates de terres rares. Or, le rendement obtenu avec l'isopropanolate de lanthane est nettement inférieur à celui obtenu avec l'isopropanolate d'yttrium. Cette différence par rapport à des conditions plus usuelles ne peut donc pas être expliquée par les conditions de température et de pression. La baisse de réactivité est donc due à un autre phénomène qui sera repris en détail ultérieurement.

Dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium, cette baisse de réactivité ne semble pas aussi marquée. Les rendements sont bons mais les indices de polymolécularité sont particulièrement élevés avec des courbes de CES multimodales, comme cela a déjà été noté dans des travaux préliminaires menés au laboratoire^[26-28].

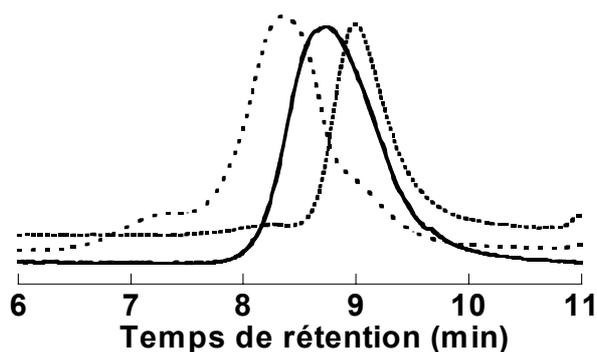


Figure 18 : Exemples de CES : à gauche entrée 9 ; au milieu entrée 5 ; à droite entrée 8 ; Tableau 5

Sur la base du diagramme de phase déterminé dans le chapitre précédent, ces réactions sont menées dans des conditions hétérogènes dès le début de la polymérisation. Le contrôle de la polymérisation est perdu au regard des différences entre les masses molaires théoriques et expérimentales. La vitesse de polymérisation, particulièrement dans le cas des terres rares, est considérablement abaissée, pour des raisons autres que les conditions particulières de température et de pression.

Afin de mieux comprendre ces premiers résultats et d'évaluer l'influence de différents paramètres, des expériences complémentaires ont été effectuées.

III.3 Variation des paramètres expérimentaux

III.3.1 Effet du temps de polymérisation

Afin d'évaluer la baisse de réactivité observée expérimentalement, le temps de polymérisation a été modulé ; les résultats sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Influence du temps de réaction

Entrée	Amorceur	Temps de réaction (min)	$\frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0}$	Rdt %	$\overline{M}_n^{\text{th}^a)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_n^{\text{exp}^b)}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	f ^{c)}
1	Y(O ⁱ Pr) ₃	5	40	62	2800	8400	1,8	0,36
2		25	40	82	3700	9900	1,6	0,40
3		60	44	80	4000	5600	1,6	0,73
4	La(O ⁱ Pr) ₃	60	40	45	2000	3100	1,1	0,55
5		120	40	84	3800	4400	1,5	0,95

383K, 20MPa, ^{a)} $\overline{M}_n = \frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0} \cdot \text{Rdt} \cdot M_{\varepsilon\text{-CL}}$, ^{b)} déterminée par CES, facteur de correction = 0,56,

$$^c) f = \overline{M}_n^{\text{th}} / \overline{M}_n^{\text{exp}}$$

Dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium, l'influence du temps de réaction est difficile à interpréter. Le rendement augmente puis semble atteindre un maximum de 80 % environ. Les conditions de température et de pression ne peuvent expliquer ceci.

Même si la température a tendance à augmenter, les travaux de Save et al.^[15], en utilisant l'isopropanolate de lanthane en solution, ont observé de faibles changements de la concentration en ε-caprolactone à l'équilibre. Celle-ci varie de 0,007 mol.L⁻¹ à 298K à 0,023 mol.L⁻¹ à 381K. L'augmentation de la pression ayant plutôt tendance à diminuer cette concentration en monomère à l'équilibre, la température et la pression ne sont vraisemblablement pas responsables de cette baisse du rendement en monomère.

On sait que la polymérisation est hétérogène dès le départ étant donné les conditions de pression et de température. Avec le diagramme de phase à 383K du mélange binaire ε-caprolactone / CO₂ (Figure 33 Chapitre II) il est difficile de définir les compositions des deux phases mais la modélisation réalisée permet d'avoir un ordre de grandeur. On obtient alors à 383K et 20MPa, une phase riche en monomère ($x_{\varepsilon\text{-CL}}^{\text{riche}}=0,35$) et une riche en CO₂ ($x_{\varepsilon\text{-CL}}^{\text{pauvre}}=0,01$) dans un rapport 12/88 pour une fraction molaire initiale en monomère de 0,05. Cela représente environ 17 % de l'ε-caprolactone dans la phase gaz, riche en CO₂ (pauvre en monomère). Une hypothèse pour expliquer cette baisse de rendement peut être que le monomère soluble dans la phase gaz n'est plus en contact avec les centres actifs des chaînes polymères.

De plus, si l'on prend en compte l'hypothèse que l'augmentation observée de la pression au cours de la polymérisation est due à l'expulsion du CO₂ et d'une partie du monomère soluble dans la phase gaz de la phase polymère précipitée, cela conduit à séparer les centres actifs du monomère. Cependant, cela semble surprenant que la consommation de l'ε-caprolactone, par la réaction de polymérisation, n'entraîne pas le passage du monomère de la phase gaz à la phase polymère.

Le comportement des masses molaires est lui aussi difficile à interpréter. Ces dernières augmentent légèrement pour finalement chuter avec un indice de polymolécularité relativement stable. Ce phénomène pourrait être attribué à des réactions de rétroscission si il y avait une augmentation du nombre de cycles récupérés. Mais la quantité d'oligomères cycliques (comme mentionné dans le paragraphe II.2.2) est inférieure à 5 %.

La possibilité d'un artefact expérimental est aussi à prendre en compte, la reproduction des expériences est plus que jamais nécessaire pour la compréhension de ces phénomènes.

Dans le cas de l'isopropanolate de lanthane, l'augmentation du rendement et des masses molaires est effective avec le temps. (Des expériences complémentaires permettraient peut être de mettre en évidence l'existence d'un maximum tel que pour l'isopropanolate d'yttrium).

Dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium, les rendements sont quantitatifs (97 %) et similaires à ceux obtenus en solutions. L'hypothèse d'une partie du monomère non diffusé vers les centres actifs ne peut pas être appliquée.

Indépendamment de la concentration en monomère à l'équilibre, dans le CO₂ supercritique, on observe que la vitesse de polymérisation diminue pour des raisons autres que la température et la pression de travail. Ce constat est particulièrement marqué dans le cas de l'isopropanolate de lanthane et de l'isopropanolate d'yttrium.

Pour mieux se rendre compte de l'effet de la présence de CO₂ sur la vitesse de polymérisation, on peut utiliser les constantes de polymérisation déterminées à 298K pour évaluer le temps nécessaire pour obtenir en solution 62 % de rendement pour l'isopropanolate d'yttrium et 45 % pour l'isopropanolate de lanthane.

En utilisant les constantes de vitesse de polymérisation en solution organique pour les isopropanolates d'yttrium^[19] et de lanthane^[15], respectivement égales à 16 L.mol⁻¹.s⁻¹ et 5,6 L.mol⁻¹.s⁻¹, en considérant la concentration en isopropanolate égale à 0,011 mol.L⁻¹, en prenant les ordres en monomères et en amorceurs égaux à 1, on obtient les valeurs présentées dans le Tableau 7 en utilisant l'équation suivante :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_{app} [O^i Pr] * t .$$

Tableau 7 : Effet de la présence de CO₂ sur les temps de polymérisation

Amorceur	rdt de polymérisation (%)	temps de polymérisation calculé en solution à 298K (s)	temps de polymérisation expérimental en CO ₂ supercritique à 383K (s)	rapport
Y(O ⁱ Pr) ₃	62	5,5	300	≈55
La(O ⁱ Pr) ₃	45	9,7	3600	≈370

On voit très nettement une diminution de la vitesse de polymérisation, en particulier dans le cas de l'isopropanolate de lanthane.

Mais, le calcul du temps de polymérisation en solution nécessaire pour obtenir un rendement donné a été effectué en prenant des constantes de vitesses apparentes de polymérisations déterminées à température ambiante. Si l'on considère la loi d'Arrhénius, ces constantes de vitesses augmentent avec la température, et le temps diminue pour un même rendement. Ainsi, le rapport entre les temps de polymérisation (Tableau 7) est fortement sous estimé.

Cette baisse de réactivité est aussi notée par Stassin et al.¹²⁹¹ mais sans la perte du contrôle des masses. Les températures qu'ils utilisent sont nettement inférieures et les temps de polymérisation beaucoup plus élevés.

La baisse de réactivité qu'ils observent est attribuée à l'insertion d'une molécule de CO₂ dans la liaison métal-oxygène et à la formation d'une espèce dormante (Figure 14). Ce mécanisme peut expliquer une partie des résultats obtenus et la dépendance avec la température. Dans le cadre de notre travail, à 323K, l'espèce dormante carbonate est suffisamment stable pour réagir peu avec le monomère et ne donner au mieux que des oligomères, dans nos conditions expérimentales. L'augmentation de la température à 383K défavorise la stabilité de ce carbonate et favorise donc la réactivité du monomère avec l'amorceur.

L'efficacité (f: Tableau 6) augmente avec le temps de polymérisation. Cela signifie vraisemblablement une étape d'amorçage longue par rapport à la vitesse de polymérisation. La première étape d'insertion d'une molécule d'ε-caprolactone serait donc plus lente que la propagation et l'insertion des suivantes.

La miscibilité de l'espèce propageante, ayant déjà inséré au moins une molécule d' ϵ -caprolactone, est sans doute meilleure que l'isopropanolate de métal initial. Cela permettrait d'expliquer que l'étape d'amorçage est plus lente que les étapes suivantes de polymérisation.

III.3.2 Effet de la concentration en amorceur

Dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium, si l'on réduit la quantité d'amorceur injecté pour une concentration constante en monomère, la polymérisation n'a pas lieu. Dans les polymérisations en solutions, pour des rapports $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{O}^i\text{Pr}]_0$ élevés ($>$ à 200), ce phénomène est aussi observé. Il est vraisemblablement dû à la présence d'impuretés dans le système qui désactivent l'amorceur. Des expériences complémentaires pour des rapports intermédiaires sont nécessaires afin de déterminer quelles masses molaires peuvent être atteintes.

Tableau 8 : Effet du rapport $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{O}^i\text{Pr}]_0$

Entrée	Amorceur	$\frac{[\epsilon\text{-CL}]_0}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0}$	Rdt %	$\overline{M}_{n\text{ th}}^{\text{a)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n\text{ exp}}^{\text{b)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
1	Y(O ⁱ Pr) ₃	44	80	4000	5600	1,6
2		400	<1	-	-	
3	Al(O ⁱ Pr) ₃	36	97	4000	8300	4,0
4		100	99	11300	16400	3,8

$T=383\text{K}$, $P=20\text{MPa}$, $t=60\text{min}$, $^{\text{a)}} \overline{M}_n = \frac{[\epsilon\text{-CL}]_0}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0} * \text{Rdt} * M_{\epsilon\text{-CL}}$, $^{\text{b)}}$ déterminée par CES, facteur de correction=0,56

Dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium, l'augmentation du rapport $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{O}^i\text{Pr}]_0$ à concentration en monomère constante entraîne effectivement une augmentation des masses molaires. Les courbes de CES montrent encore la présence de plusieurs populations distinctes.

III.3.3 Effet de la pression

La pression a été modulée de 10 à 30MPa, en conservant la fraction molaire en monomère constante. Ces variations de pression ne semblent pas avoir d'effet important sur les masses molaires obtenues ni sur l'efficacité f de l'amorceur

Tableau 9 : Influence de la pression sur la polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par Y(OⁱPr)₃

Entrée	Pression (MPa)	$\frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0}$	Volume molaire cm ³ .mol ⁻¹	Rdt (%)	$\overline{M}_{n\text{ th}}^{\text{a)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n\text{ exp}}^{\text{b)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	f ^{c)}
1	10	50	243	94	5300	7100	1,9	0,75
2	20	44	100	80	4100	5600	1,6	0,73
3	30	40	69	96	4400	5500	2,2	0,8

$$T = 383\text{K}, t = 60\text{ min}, x_{\varepsilon\text{-CL}} = 0,05 \text{ a) } \overline{M}_n = \frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0} * \text{Rdt} * M_{\varepsilon\text{-CL}}, \text{ b) } \text{déterminée par CES, facteur de}$$

$$\text{correction} = 0,56, \text{ c) } f = \overline{M}_{n\text{ th}} / \overline{M}_{n\text{ exp}}$$

On peut cependant noter une différence au niveau du rendement de polymérisation. La différence de volume molaire du CO₂ entre les trois expériences est importante et en utilisant le diagramme de phase à 383K on a trois systèmes de départ différents.

A 10MPa, le système est biphasique avec dans la phase gaz peu, voire pas du tout de monomère. Cela peut expliquer le rendement élevé, tout le monomère étant dans la même phase, précipité avec le polymère, ce dernier étant vraisemblablement gonflé de CO₂. La diffusion du monomère est donc facilitée.

A 20MPa, comme discuté précédemment, une fraction non négligeable du monomère est soluble dans la phase gaz, le système étant toujours biphasique. Le monomère solubilisé dans la phase gaz est alors inaccessible aux centres actifs des chaînes précipitées.

A 30MPa, le système au départ de la polymérisation est proche de l'homogénéité. De plus, la masse volumique du CO₂ plus élevée doit favoriser le gonflement du polymère, et permettre d'éviter la séparation entre le monomère et les centres actifs. Cela pourrait expliquer le rendement plus élevé lors de la polymérisation à 30MPa.

Les polymérisations menées dans le scCO₂ mettent en avant plusieurs points que l'on peut souligner.

La polymérisation de l'ε-caprolactone dans le scCO₂ en présence des alcoolates testés est possible et donne lieu à des polymères dont la masse n'est pas contrôlée. L'étape d'amorçage lente observée peut expliquer cette perte de contrôle.

L'état thermodynamique et le partage du monomère entre les différentes phases en présence jouent un rôle important sur le rendement de polymérisation, la précipitation du polymère pouvant dans certaines conditions empêcher la propagation.

L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation. Cependant, la vitesse de polymérisation est nettement abaissée par rapport aux polymérisations dans des solvants organiques usuels. Ceci n'est pas attribuable à un effet de la température ou de la pression mais plus vraisemblablement à une interaction entre le CO_2 et le centre actif utilisé. En reprenant l'hypothèse de Stassin et al.^[29], on peut supposer que l'espèce formée est un carbonate, espèce dormante en polymérisation.

Afin de vérifier l'hypothèse de formation d'un carbonate par l'insertion de CO_2 dans la liaison métal-oxygène de l'amorceur, des tests de polymérisations en masse ont été effectués en utilisant le produit de réaction entre le CO_2 et un amorceur. Cela permet ainsi de déterminer si le CO_2 est un poison pour l'amorceur ou si cela baisse simplement sa réactivité.

Les résultats de ces polymérisations en masse sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.4 Comparaison entre les polymérisations en milieu supercritique et en masse

Préalablement aux polymérisations en masse utilisant le produit de réaction entre le CO₂ et l'amorceur, les amorceurs ont été étudiés avant réaction.

Dans le tableau ci-dessous sont reportés les résultats de la polymérisation en masse de l'ε-caprolactone amorcée par les isopropanolates de métaux à 323 et 383K, sous vide.

Tableau 10 : Polymérisation en masse de l'ε-caprolactone

Amorceur	Rdt %	$\frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0}$	$\overline{M}_{n\text{ th}}^{\text{a)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n\text{ exp}}^{\text{b)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	T (K)	f ^{c)}
Al(O ⁱ Pr) ₃	96	23	2500	6900	1,5	323	0,38
	100	23	2600	2800	2,2	383	0,96
Y(O ⁱ Pr) ₃	100	33	3800	4200	2,8	323	0,90
	>96	33	3600	3800	4,2	383	0,84
La(O ⁱ Pr) ₃	79	36	3200	3500	7,7	323	0,94
	>96	36	3900	10600	3,5	383	0,39

temps de polymérisation = 60 min, ^{a)} $\overline{M}_n = \frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0 * \text{Rdt} * M_{\varepsilon\text{-CL}}}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0}$, ^{b)} déterminée par CES, facteur de

$$\text{correction} = 0,56, \text{ } ^{\text{c)}} f = \overline{M}_{n\text{ th}} / \overline{M}_{n\text{ exp}}$$

La polymérisation en masse de l'ε-caprolactone amorcée par les isopropanolates de métaux conduit à des indices de polymolécularité élevés, particulièrement dans le cas des terres rares, ceci étant dû à la mauvaise solubilité de ces amorceurs dans le monomère. Toutes les polymérisations donnent néanmoins lieu à des rendements élevés quelle que soit la température.

Lors de la polymérisation en masse, le système se fige rapidement après le début de la polymérisation. Cela peut expliquer la faible efficacité de l'isopropanolate d'aluminium à 323K.

Dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium, l'élévation de la température ne semble pas affecter le rendement et l'efficacité de l'amorceur. On peut noter un élargissement de la distribution des masses molaires vraisemblablement dû aux réactions de transestérification intermoléculaire favorisées par l'augmentation de la température.

L'isopropanolate de lanthane présente un comportement singulier. L'augmentation de la température augmente le rendement (la vitesse de polymérisation augmente) et diminue l'efficacité de l'amorceur (l'augmentation de la température affecte certains centres actifs).

Les essais de polymérisations en masse sous vide ont été réalisés avec les isopropanolates de métaux ayant préalablement réagi à température ambiante durant 1 heure avec 6MPa de CO₂.

Tableau 11 : Polymérisation en masse de l'ε-caprolactone amorcée par les isopropanolates de métaux ayant préalablement réagi avec le CO₂ à 298K durant 1 heure, avec une pression de 6MPa

Amorceur	Rdt %	$\frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0}$	$\overline{M}_{n\text{ th}}^{\text{a)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n\text{ exp}}^{\text{b)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	T (K)	f ^{c)}
Al(O ⁱ Pr) ₃	69	23	1800	6400	1,3	323	0,3
	96	23	2500	2700	2,7	383	0,96
Y(O ⁱ Pr) ₃	>96	33	3600	4500	1,7	323	0,76
	>96	33	3600	7400	2,3	383	0,51
La(O ⁱ Pr) ₃	-	36	-	-	-	323	
	-	36	-	-	-	383	

temps de polymérisation = 60 min, ^{a)} $\overline{M}_n = \frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0 * Rdt * M_{\varepsilon\text{-CL}}}{[\text{O}^i\text{Pr}]_0}$, ^{b)} déterminée par CES, facteur de

$$\text{correction} = 0,56, \text{ } ^{\text{c)}} f = \overline{M}_{n\text{ th}} / \overline{M}_{n\text{ exp}}$$

L'isopropanolate d'aluminium ne semble pas être particulièrement affecté. Les indices de polymolécularité sont du même ordre de grandeur que ce soit avant ou après réaction avec le CO₂. Le contrôle des masses molaires est meilleur à 383K qu'à 323K, la température favorisant sans doute la solubilité de l'amorceur dans le monomère.

L'isopropanolate d'yttrium est fortement influencé par la réaction préalable avec le CO₂. Les masses molaires sont supérieures à celles obtenues sans réaction préalable avec le CO₂. On peut noter aussi un abaissement important de l'indice de polymolécularité des polymères obtenus, l'espèce formée par réaction avec le CO₂ étant peut-être plus soluble dans le monomère. L'efficacité de l'amorceur est plus faible après réaction avec le CO₂.

La réaction préalable entre l'isopropanolate de lanthane et le CO₂ a un effet totalement inhibiteur. Le produit formé ne permet plus d'amorcer la polymérisation de l'ε-caprolactone.

III.4.1 L'isopropanolate d'aluminium

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées les données, présentées jusqu'à présent, de la polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par l'isopropanolate d'aluminium à 383K.

Tableau 12 : Polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par l'isopropanolate d'aluminium

	$\frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{OiPr}]_0}$	Rdt %	$\overline{M}_n^{\text{th}^a)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_n^{\text{exp}^b)}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	f ^{c)}	Remarques
1	23	100	2600	2800	2,2	0,96	en masse
2	23	96	2500	2700	2,7	0,96	en masse, réaction avec CO ₂
3	36	96	4000	8300	4,0	0,48	scCO ₂ , 20MPa
4	100	99	11300	16400	3,8	0,69	scCO ₂ , 20MPa
5	36	99	4100	4000	3,6	0,98	scCO ₂ , 20MPa ^{d)}

temps de polymérisation = 60 min, T=383K, ^{a)} $\overline{M}_n = \frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0 * \text{Rdt} * M_{\varepsilon\text{-CL}}}{[\text{OiPr}]_0}$, ^{b)} déterminée par CES, facteur de

correction = 0,56, ^{c)} $f = \overline{M}_n^{\text{th}} / \overline{M}_n^{\text{exp}}$, ^{d)} mode opératoire différent

Les rendements sont équivalents quelles que soient les conditions de polymérisations.

Dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium, lors de la polymérisation dans le scCO₂, on peut observer une baisse de l'efficacité de l'amorceur et l'augmentation des masses molaires expérimentales. Les indices de polymolécularité sont nettement plus larges en présence de CO₂. La CES des polymères obtenus en scCO₂ montre la présence de plusieurs populations contrairement aux polymérisations en masse.

Un mode opératoire différent a été utilisé pour la polymérisation de l'ε-caprolactone dans le scCO₂ dont le résultat est présenté dans le Tableau 12 (entrée 5). Le monomère a été injecté sur un mélange comportant déjà le CO₂ et l'amorceur pour favoriser la réaction préalable entre le CO₂ et l'isopropanolate d'aluminium avant d'amorcer la polymérisation. Le but était de voir si suite à la réaction entre l'amorceur et le CO₂, le polymère présenterait une seule population, comme dans le cas de la polymérisation en masse. Les CES (Figure 19) montrent peu de différences si ce n'est la formation préférentielle de l'espèce au plus faible temps de rétention favorisée par la réaction préalable du CO₂ et de l'amorceur et la disparition de l'épaulement au fort temps de rétention. Néanmoins, différentes espèces réactives sont formées, quelque soit le mode opératoire utilisé.

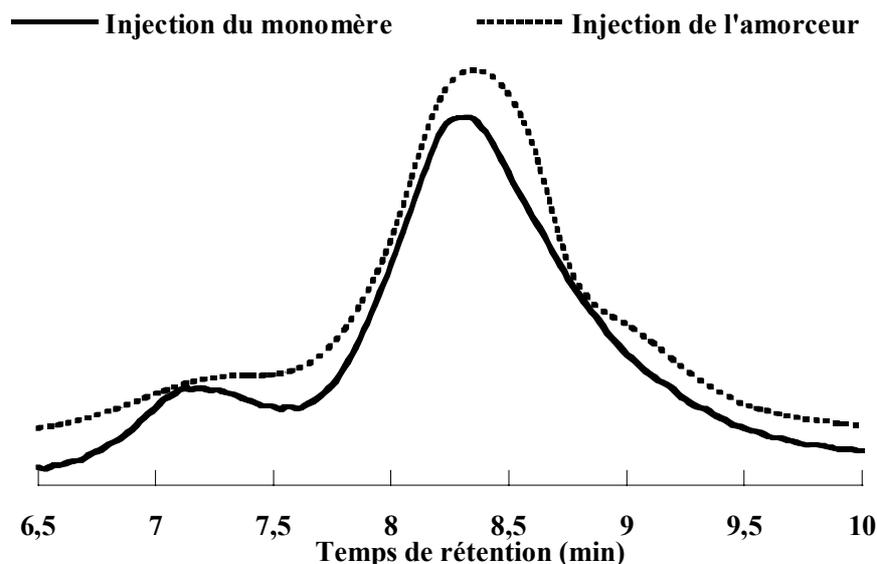


Figure 19 : Polymérisation à 383K et 20MPa ; CES de la poly(ϵ -caprolactone) formée soit par l'injection de $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (méthode habituelle), soit par l'injection du monomère et du CO_2 sur $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ayant réagi préalablement 5 heures avec 8MPa de CO_2 à 383K

La présence du CO_2 en contact avec l'amorceur avant la polymérisation semble donc favoriser la formation de plusieurs espèces actives en polymérisation ayant des vitesses de polymérisation différentes et augmente l'efficacité de l'amorceur.

Les travaux présentés dans la partie bibliographique ont montré que la présence d'une base de Lewis interagit avec l'isopropanolate d'aluminium. On peut faire l'hypothèse que la présence de CO_2 va « casser » certains agrégats et former plusieurs sites actifs en polymérisation.

Le système de polymérisation étant hétérogène, il peut aussi y avoir un partage de l'amorceur dans les phases en équilibre amenant une réactivité différente selon la phase considérée.

III.4.2 L'isopropanolate d'yttrium

Les résultats permettant la comparaison des différents procédés de polymérisations de l' ϵ -caprolactone sont présentés dans le Tableau 13. Les rendements de polymérisations sont légèrement plus faibles lorsque les polymérisations se déroulent dans le scCO_2 . La baisse de rendement est plutôt attribuée au fait que le système est hétérogène. Le rendement quantitatif de la polymérisation en masse amorcée par le produit de réaction entre le CO_2 et l'isopropanolate d'yttrium (entrée 2) semble confirmer cette hypothèse. Néanmoins, le CO_2 baisse l'efficacité de l'amorceur (entrée 2, 3 et 4 par rapport à 1).

Tableau 13 : Polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par l'isopropanolate d'yttrium

	$\frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{OiPr}]_0}$	Rdt %	$\overline{M}_{n\text{ th}}^{\text{a)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n\text{ exp}}^{\text{b)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	f ^{c)}	Remarques
1	33	>96	3600	3800	4,2	0,84	en masse
2	33	>96	3600	7400	2,3	0,51	en masse, réaction avec CO ₂
3	40	80	3600	5600	1,6	0,73	scCO ₂ , 20MPa
4	40	76	3500	6000	1,4	0,58	scCO ₂ , 20MPa

temps de polymérisation = 60min, T=383K, ^{a)} $\overline{M}_n = \frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0 * Rdt * M_{\varepsilon\text{-CL}}}{[\text{OiPr}]_0}$, ^{b)} déterminée par CES, facteur de

$$\text{correction} = 0,56, \text{ } ^c) f = \overline{M}_{n\text{ th}} / \overline{M}_{n\text{ exp}}$$

Le fait le plus marquant est l'impact du CO₂ sur l'indice de polymolécularité des polymères. La réaction préalable avec le CO₂ semble déjà jouer sur cet indice (entrée 2), favorisant peut-être la miscibilité entre l'amorceur et le CO₂ en masse. Mais, cette baisse de l'indice de polymolécularité est encore plus marquée pour les polymères obtenus dans le scCO₂ (entrée 3 et 4). Ces indices semblent montrer que le scCO₂ joue effectivement un rôle de solvant, permettant une meilleure interaction entre l'amorceur et le monomère, favorisant sans doute par rapport aux polymérisations en masse le transport et la diffusion du monomère vers les centres actifs.

III.4.3 L'isopropanolate de lanthane

Le cas de l'isopropanolate de lanthane est particulièrement étonnant. Les résultats sont repris dans le tableau suivant :

Tableau 14 : Polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par l'isopropanolate de lanthane

	$\frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0}{[\text{OiPr}]_0}$	Rdt %	$\overline{M}_{n\text{ th}}^{\text{a)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_{n\text{ exp}}^{\text{b)}}$ (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	f ^{c)}	Remarques
1	36	> 96	3 900	10 600	3,5	0,39	en masse
2	36	-	-	-	-	-	en masse, réaction avec CO ₂
3	40	45	2 100	3 100	1,1	0,55	scCO ₂ , 20MPa
4	40	84	3 800	4 400	1,5	0,95	scCO ₂ , 20MPa ^{d)}

temps de polymérisation = 60 min, T=383K, ^{a)} $\overline{M}_n = \frac{[\varepsilon\text{-CL}]_0 * Rdt * M_{\varepsilon\text{-CL}}}{[\text{OiPr}]_0}$, ^{b)} déterminée par CES, facteur de

$$\text{correction} = 0,56, \text{ } ^c) f = \overline{M}_{n\text{ th}} / \overline{M}_{n\text{ exp}}, \text{ } ^d) \text{ temps de polymérisation} = 120 \text{ min}$$

La polymérisation en masse donne un bon rendement, avec un indice de polymolécularité élevé et une efficacité de l'amorceur faible. La réaction entre le CO_2 et l'amorceur inhibe totalement la réaction, et aucun polymère n'a jamais pu être obtenu.

Le plus étonnant est que lorsque la polymérisation se déroule dans le $scCO_2$, même si la vitesse de polymérisation est nettement diminuée, il y a formation de polymère. Ces polymères présentent des indices de polymolécularité faibles et l'efficacité de l'amorceur semble être améliorée par rapport à la polymérisation en masse.

La mauvaise miscibilité entre le monomère et le produit de réaction du CO_2 et de l'amorceur peut expliquer cette inhibition de la réactivité. Les centres actifs sont protégés par des molécules de CO_2 et hors d'atteinte du monomère.

Cela indiquerait que le $scCO_2$ aurait des propriétés de solvant : les molécules de CO_2 protégeant les centres actifs étant alors soumis à un effet de solvation qui permet la réaction du monomère et ainsi la polymérisation. Les faibles indices de polymolécularité sont en faveur d'une polymérisation en présence de solvant.

III.5 Conclusion

Les résultats présentés montrent que la polymérisation de l' ϵ -caprolactone dans le CO_2 supercritique est effective. Il apparaît néanmoins quelques points importants à faire ressortir.

Les polymérisations effectuées dans le CO_2 supercritique à 383K sont hétérogènes dès le début de la réaction. La comparaison avec les polymérisations en masse permet de conclure que le CO_2 joue un rôle de solvant, le monomère diffusant vraisemblablement mieux dans l'ensemble du réacteur et donc au contact des centres actifs.

Les différents isopropanolates de métaux présentent des comportements très différents. D'une part, l'isopropanolate d'aluminium dans le CO_2 semble donner naissance à plusieurs espèces réactives ayant des vitesses de polymérisation différentes, ceci se traduisant par des indices de polymolécularité élevés et plusieurs populations.

D'autre part, les isopropanolates d'yttrium et de lanthane donnent des polymères ayant des indices de polymolécularité plus faibles, sans doute dû à la présence d'un seul type d'espèces propageantes dans le milieu et à l'effet de solvation du CO_2 .

Une forte baisse de réactivité est observée dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium et de lanthane. Afin de mieux comprendre les espèces formées entre le CO_2 et les amorceurs, le chapitre suivant se focalise sur l'étude de cette interaction par spectroscopie infra rouge, associée à d'autres méthodes d'analyses telles que la RMN et l'analyse élémentaire.

IV. Figures et Tableaux

Figure 1 : Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle cationique de l'ε-caprolactone	114
Figure 2 : Mécanisme de polymérisation anionique par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone	115
Figure 3 : Réaction de rétroscission ou transestérification intramoléculaire	115
Figure 4 : Réaction de redistribution ou transestérification intermoléculaire	116
Figure 5 : Mécanisme de polymérisation par coordination-insertion.....	118
Figure 6 : Formes agrégées de l'isopropanolate d'aluminium ; trimère (A3) et tétramère (A4)	118
Figure 7 : Compétition entre la réaction d'échange en raison de l'alcool ou la réaction de propagation ^[22] . En pointillé, l'hydroxy-oligomère peut participer à la réaction d'échange	121
Figure 8 : Effet de la quantité d'alcool sur la structure de l'amorceur ; M : monomère ^[20]	122
Figure 9 : Montage utilisé pour la polymérisation de l'ε-caprolactone dans le scCO ₂ ^[26]	123
Figure 10 : Cellule de polymérisation utilisée par Stassin et al. ^[29]	124
Figure 11 : Masses molaires expérimentales en fonction de la conversion ^[29] : $[CL]_0/[Sn]_0$ est le rapport initial entre la concentration en ε-caprolactone et en amorceur (en étain)	125
Figure 12 : Courbe de $\overline{M}_{n\text{ exp}}$ en fonction de $\overline{M}_{n\text{ th}}$	125
Figure 13 : Cinétiques de la polymérisation de l'ε-caprolactone dans différents solvants ^[29]	126
Figure 14 : Mécanisme de compétition entre le CO ₂ et l'ε-caprolactone ^[29]	127
Figure 15 : Photo du banc de polymérisation	128
Figure 16 : Banc de polymérisation, pour les numéros, voir le texte.....	128
Figure 17 : Réacteur de polymérisation : pour les numéros, voir le texte.....	129
Figure 18 : Exemples de CES : à gauche entrée 9 ; au milieu entrée 5 ; à droite entrée 8 ; Tableau 5	137
Figure 19 : Polymérisation à 383K et 20MPa ; CES de la poly(ε-caprolactone) formée soit par l'injection de Al(O ⁱ Pr) ₃ (méthode habituelle), soit par l'injection du monomère et du CO ₂ sur Al(O ⁱ Pr) ₃ ayant réagi préalablement 5 heures avec 8MPa de CO ₂ à 383K.....	147
Tableau 1 : Exemples de polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par des isopropanolates de métaux	119
Tableau 2 : Constantes de vitesses des isopropanolates de métaux pour la polymérisation de l'ε- caprolactone	120
Tableau 3 : Exemples de poly(ε-caprolactone) synthétisée dans le CO ₂ supercritique	123
Tableau 4 : Constantes de vitesses apparentes à 313K	126
Tableau 5 : Polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par des isopropanolates de métaux dans scCO ₂	134
Tableau 6 : Influence du temps de réaction	137
Tableau 7 : Effet de la présence de CO ₂ sur les temps de polymérisation	140
Tableau 8 : Effet du rapport $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[O^i\text{Pr}]_0$	141
Tableau 9 : Influence de la pression sur la polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par Y(O ⁱ Pr) ₃	142

Tableau 10 : Polymérisation en masse de l'ϵ-caprolactone	144
Tableau 11 : Polymérisation en masse de l'ϵ-caprolactone amorcée par les isopropanolates de métaux ayant préalablement réagi avec le CO_2 à 298K durant 1 heure, avec une pression de 6MPa.....	145
Tableau 12 : Polymérisation de l'ϵ-caprolactone amorcée par l'isopropanolate d'aluminium.....	146
Tableau 13 : Polymérisation de l'ϵ-caprolactone amorcée par l'isopropanolate d'yttrium	148
Tableau 14 : Polymérisation de l'ϵ-caprolactone amorcée par l'isopropanolate de lanthane.....	148

V. Références bibliographique

- 1) A. Duda et S. Penczek, "Polymerization of ϵ -caprolactone initiated by aluminum isopropoxide trimer and/or tetramer", *Macromolecules*, (1995), 28, 5981-5992.
- 2) A. Duda et S. Penczek, "On the difference of reactivities of various aggregated forms of aluminium triisopropoxide in initiating ring-opening polymerizations", *Macromol. Rapid Commun.*, (1995), 16, 67-76.
- 3) A. Duda, "Polymerization of ϵ -caprolactone initiated by aluminum isopropoxide carried out in the presence of alcohols and diols. Kinetics and mechanism", *Macromolecules*, (1996), 29, 1399-1406.
- 4) A. Kowalski, A. Duda et S. Penczek, "Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 1. Polymerization of ϵ -caprolactone", *Macromol. Rapid Commun.*, (1998), 19, 567-572.
- 5) A. Kowalski, A. Duda et S. Penczek, "Mechanism of cyclic ester polymerization initiated with tin(II) octoate. 2. Macromolecules fitted with tin(II) alkoxide species observed directly in MALDI-TOF spectra", *Macromolecules*, (2000), 33, 689-695.
- 6) H. R. Kricheldorf et D. Langanke, "Polylactones 54: ring-opening and ring-expansion polymerizations of ϵ -caprolactone initiated by germanium alkoxides", *Polymer*, (2002), 43, 1973-1977.
- 7) I. Barakat, P. Dubois, R. Jérôme et P. Teyssié, "Living polymerization and selective end functionalization of ϵ -caprolactone using zinc alkoxides as initiators", *Macromolecules*, (1991), 24.
- 8) A. Duda, A. Kowalski, S. Penczek, H. Uyama et S. Kobayashi, "Kinetics of the ring-opening polymerization of 6-, 7-, 9-, 12-, 13-, 16-, and 17-membered lactones. Comparison of chemical and enzymatic polymerizations", *Macromolecules*, (2002), 35, 4266-4270.
- 9) D. Thomas, P. Arndt, N. Peulecke, A. Spannenberg, R. Kempe et U. Rosenthal, "Reactions of ϵ -caprolactone with (alkyne)zirconocene complexes: investigation of elemental steps in catalytic ring-opening polymerization of lactones", *Eur. J. of Inorg. Chem.*, (1998), 1351-1357.
- 10) D. Takeuchi, T. Nakamura et T. Aida, "Bulky titanium bis(phenolate) complexes as novel initiators for living anionic polymerization of ϵ -caprolactone", *Macromolecules*, (2000), 33, 725-729.
- 11) J. Okuda, P. König, I. L. Rushkin, H. C. Kang et W. Massa, "Indenyl effect in d⁰-transition metal complexes: synthesis, molecular structure and lactone polymerization activity of [Ti(η^5 -C₉H₇)Cl₂(OMe)]", *J. Organom. Chem.*, (1995), 501, 37-39.
- 12) S. J. McLain et N. E. Drysdale, "Living ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone by yttrium and lanthanide alkoxides", *Polym. Prepr.*, (1992), 33, 174-175.
- 13) S. J. McLain et N. E. Drysdale, E.I. Du Pont de Nemours and Compagny, "Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization", (1991), US, N°: 5.028.667.
- 14) M. Kritikos, M. Moustiakimov, M. Wijk et G. Westin, "Synthesis, structure and characterisation of Ln₅O(OPrⁱ)₁₃ with Ln = Nd, Gd or Er", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001), 1, 1931-1938.
- 15) M. Save, M. Schappacher et A. Soum, "Controlled ring-opening polymerization of lactones and lactides initiated by lanthanum isopropoxide, 1", *Macromol. Chem. Phys.*, (2002), 203, 889-899.
- 16) M. Save, "Synthèse de polyesters biodégradables par polymérisation par ouverture de cycles amorcée par des lanthanides", Thèse en Sciences Chimiques, Bordeaux I, (2000).

- 17) S. Penczek et A. Duda, "Selectivity as a measure of "livingness" of the polymerization of cyclic esters", *Macromol. Symp.*, (1996), 107, 1-15.
- 18) R. Jérôme et P. Teyssié, "Anionic ring opening polymerization : lactones", Pergamon Press:, dans *Comprehensive polymer science. The synthesis, characterization, reactions and applications of polymers*, (1989); 501-510.
- 19) W. M. Stevels, M. J. K. Ankoné, P. J. Dijkstra et J. Feijen, "Kinetics and mechanism of ϵ -caprolactone polymerization using yttrium alkoxides as initiators", *Macromolecules*, (1996), 29, 8296-8303.
- 20) C. Miola-Delaite, T. Hamaide et R. Spitz, "Anionic coordinated polymerization of ϵ -caprolactone with aluminium, zirconium and some rare earths alkoxides as initiators in the presence of alcohols", *Macromol. Chem. Phys.*, (1999), 200, 1771-1778.
- 21) A. Duda, "Preparation of telechelic polyester oligodiols by chain-transfer polymerization of ϵ -caprolactone", *Macromolecules*, (1994), 27, 576-582.
- 22) K. Tortosa, T. Hamaide, C. Boisson et R. Spitz, "Homogeneous and heterogeneous polymerization of ϵ -caprolactone by neodymium alkoxides prepared in situ", *Macromol. Chem. Phys.*, (2001), 202, 1156-1160.
- 23) C. Miola, T. Hamaide et R. Spitz, "End-functionalized poly(ϵ -caprolactone) oligomers through heterogeneous catalysis in protic conditions: a mechanistic approach", *Polymer*, (1997), 38, 5667-5676.
- 24) C. Miola-Delaite, E. Colomb, E. Pollet et T. Hamaide, "Anionic ring opening polymerization of oxygenated heterocycles with supported Zirconium and rare earths alkoxides as initiators in protic conditions. Towards a catalytic heterogeneous process", *Macromol. Symp.*, (2000), 153, 275-286.
- 25) K. Tortosa, C. Miola et T. Hamaide, "Synthesis of low molecular weight-hydroxy polycaprolactone macromonomers by coordinated anionic polymerization in protic conditions", *J. Appl. Pol. Sci.*, (1997), 65, 2357-2372.
- 26) A.-F. Mingotaud, F. Cansell et F. Dargelas, "Cationic and anionic ring-opening polymerization in supercritical CO_2 ", *Macromol. Symp.*, (2000), 153, 77-86.
- 27) A.-F. Mingotaud, F. Cansell, N. Gilbert et A. Soum, "Cationic and anionic ring-opening polymerization in supercritical CO_2 , Preliminary results", *Pol. J.*, (1999), 31, 406.
- 28) A.-F. Mingotaud et F. Cansell, "Cationic and anionic ring-opening polymerization in supercritical CO_2 ", dans *Supercritical fluids- Chemistry and materials*, Nottingham (1999), Editeur: ISASF, 343.
- 29) F. Stassin, O. Halleux et R. Jérôme, "Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (2001), 34, 775-781.
- 30) J.-C. Choi, T. Sakakura et T. Sako, "Reaction of dialkyltin methoxide with carbon dioxide relevant to the mechanism of catalytic carbonate synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), 121, 3793-3794.
- 31) D. A. Canelas et J. M. DeSimone, "Dispersion polymerization of styrene in carbon dioxide stabilized with poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane)", *Macromolecules*, (1997), 30, 5673-5682.
- 32) F. Bignotti, M. Penco, L. Sartore, S. D'Antone, A. D'Amore et G. Spagnoli, "Thermal degradation of two classes of block copolymers based on poly(lactic-glycolic acid) and poly(ϵ -caprolactone) or poly(ethylene glycol)", *Macromol. Symp.*, (2002), 181, 257-266.

ETUDE DES INTERACTIONS

MICROSCOPIQUES ENTRE LES

AMORCEURS ET LE CO₂

<i>I. Introduction</i>	157
<i>II. Propriétés vibrationnelles du CO₂</i>	158
<i>III. Réactivité du CO₂ vis à vis de composés métalliques</i>	159
III.1 Coordination d'une molécule de CO ₂	159
III.2 Réactions d'insertion dans la liaison Métal-Oxygène (MO).....	162
III.2.1 Bicarbonates	163
III.2.2 Carbonates	164
<i>IV. Partie expérimentale</i>	166
IV.1 Spectroscopie infrarouge	166
IV.2 RMN	167
IV.3 Analyse élémentaire	167
<i>V. Résultats</i>	168
V.1 Qualification de la cellule.....	168
V.2 Caractéristiques des alcoolates utilisés.....	169
V.3 Caractérisation des produits formés à 323K	173
V.4 Caractérisation des produits formés à 383K	181
<i>VI. Conclusion</i>	183
<i>VII. Figures et Tableaux</i>	184
<i>VIII. Références bibliographiques</i>	185

La majorité du travail de spectroscopie a été effectuée en collaboration avec Thierry Tassaing et Marcel Besnard au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM) de l'Université de Bordeaux I.

I. Introduction

L'étude par spectroscopie infrarouge présentée dans ce chapitre a pour but l'interprétation de la différence de réactivité observée lors des polymérisations effectuées dans le CO₂ supercritique par rapport aux solvants usuels. La baisse de réactivité serait due à la formation d'une espèce carbonate dormante par insertion de CO₂ dans les liaisons métal-oxygène des alcoolates de métaux comme dans le cas des travaux de Stassin et al.^[1].

De plus, si cette hypothèse de formation de carbonate est confirmée, l'effet de la température sur ces espèces dormantes, déjà noté dans le chapitre précédent, pourrait être observé par spectroscopie infrarouge.

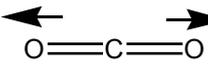
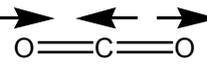
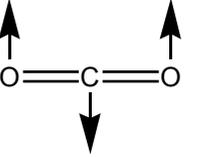
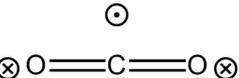
Dans un premier temps les propriétés vibrationnelles du CO₂ ainsi que la réactivité du CO₂ vis à vis des alcoolates de métaux seront présentées. L'activation de la molécule de CO₂ par des composés organométalliques est sujette à de nombreux travaux de par l'intérêt que présente le CO₂ comme source de carbone, par exemple^[2], pour la synthèse de l'urée, des carbonates organiques (dont les polycarbonates abordés dans le chapitre sur les polymérisations) ou inorganiques, la synthèse de produits pharmaceutiques (l'aspirine) ou du méthanol. Nombre de ces travaux utilisent la spectroscopie infrarouge comme méthode de caractérisation des produits d'interaction et de réaction. Cette méthode couplée à la RMN, les rayons X, l'analyse élémentaire permet une bonne caractérisation des produits obtenus.

Dans un deuxième temps, le matériel, le mode opératoire développé ainsi que les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge seront présentés, complétés par les données de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et de l'analyse élémentaire.

II. Propriétés vibrationnelles du CO₂

La molécule de dioxyde de carbone CO₂ est une molécule triatomique linéaire qui présente quatre modes normaux de vibrations. Les fréquences et les déplacements atomiques associés à ces quatre modes normaux sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Modes de vibrations de la molécule de CO₂

Modes de vibrations				
Noms	ν_1	ν_3	ν_2	ν_2
Fréquence (cm ⁻¹)	1354	2349	667	667

Le mode ν_1 , mode de vibration d'élongation symétrique, noté aussi ν_s , n'est pas actif en infrarouge car le mouvement correspondant à ce mode normal ne provoque pas de variation du moment dipolaire.

Le mode ν_3 , mode de vibration d'élongation anti-symétrique, noté aussi ν_{as} , est actif en infrarouge.

Les deux modes de vibration ν_2 également actifs en infrarouge, correspondent aux modes de déformation de l'angle O=C=O. Cette déformation se fait d'une part dans le plan, d'autre part perpendiculairement à celui-ci. Ces deux modes sont dits dégénérés car ils ont la même fréquence de vibration et ne peuvent donc pas être distingués.

Il est important de noter que lorsque la molécule de CO₂ se complexe, elle passe d'une structure linéaire à une structure légèrement coudée. Ce changement de géométrie se traduit par des fréquences d'élongation abaissées par rapport à celles associées à la molécule libre. De plus le mode d'élongation symétrique devient actif en infrarouge. Finalement, les modes de déformation dans le plan et hors du plan ne sont plus dégénérés et n'ont plus la même fréquence de vibration. On dit qu'il y a levée de la dégénérescence.

III. Réactivité du CO₂ vis à vis de composés métalliques

Avant de présenter l'étude bibliographique sur la formation de carbonate par insertion d'une molécule de CO₂, quelques caractéristiques de cette dernière vont être présentées. La molécule de CO₂ possède différents sites permettant d'envisager la coordination de cette molécule sur des métaux de transition selon la nature de ces derniers (Figure 1)^[3].

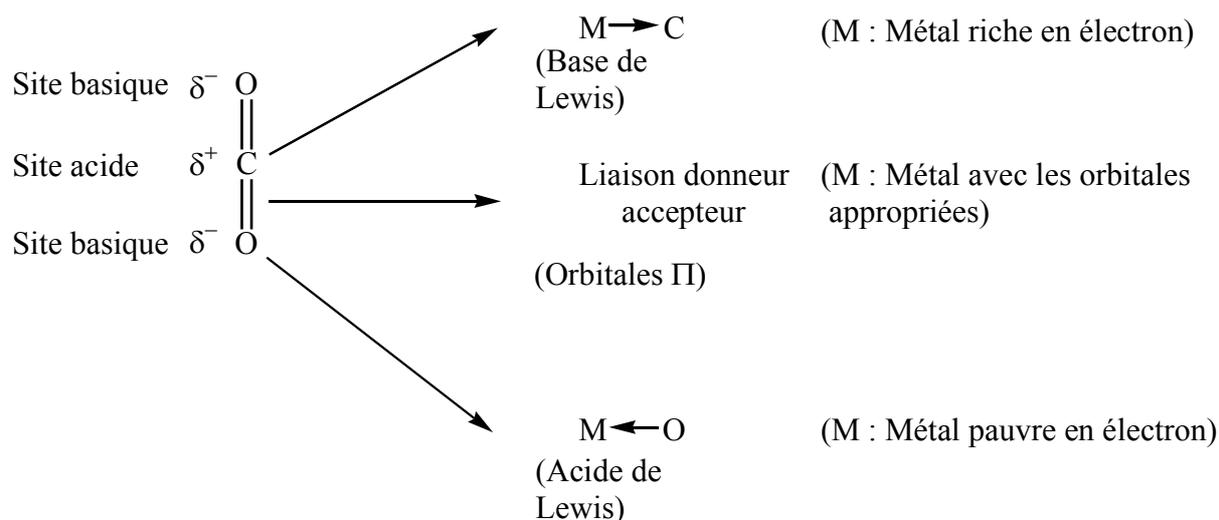


Figure 1 : Différents types d'interactions selon la nature du métal^[3]

L'atome de carbone électropositif présente un caractère d'acide de Lewis et va avoir tendance à réagir avec des bases de Lewis, donc des métaux riches en électron. L'électronégativité plus importante de l'atome d'oxygène donne un caractère de base de Lewis aux atomes d'oxygène du CO₂ et va donc favoriser les interactions avec les acides de Lewis, par exemple des métaux pauvres en électrons. Les doubles liaisons, orbitales de types Π , vont pouvoir interagir avec les orbitales appropriées de certains atomes métalliques.

On voit donc que selon la nature du métal, différents types d'interactions avec le CO₂ peuvent exister. L'insertion de CO₂ et la formation de carbonate peuvent se faire avec préalablement une coordination du CO₂ sur l'atome métallique. Mais des complexes de coordination peuvent aussi être isolés sans que l'insertion ait lieu. Afin de bien comprendre le mécanisme mis en jeu lors de la polymérisation, nous devons pouvoir différencier ces deux phénomènes.

III.1 Coordination d'une molécule de CO₂

La nomenclature de ce type de complexe décrit le type et nombre de liaison intervenant dans le complexe formé entre la (les) molécule(s) de CO₂ et le(s) métal(aux).

η^n représente le nombre n de liaisons entre chaque molécule de CO₂ coordonnée et le ou les atomes de métal

alors que

μ_m représente le nombre m d'atomes de métaux liés à chaque CO₂.

Trois principaux types de coordination sont connus lorsqu'un métal de transition réagit avec **une seule molécule** de CO₂: les coordinations $\eta^1\text{-C}$, $\eta^2\text{-CO}$ «side on» et $\eta^1\text{-O}$ «end-on».

Tableau 2 : Types de structure pour les complexes CO₂ / métal^[4]

coordination $\eta^1\text{-C}$ C-lié	coordination $\eta^2\text{-CO}$ («side on»)	coordination $\eta^1\text{-O}$ (end-on)

La coordination $\eta^1\text{-O}$ (end-on) n'a jamais pu être caractérisée sur des complexes cristallins mais a été identifiée en matrice de gaz rare et en solution.

Les complexes de types $\eta^1\text{-C}$ et $\eta^2\text{-CO}$ sont préparés par réaction directe du CO₂ avec le complexe métallique.

La coordination $\eta^1\text{-C}$ est peu robuste et nécessite l'utilisation de basses températures et l'exclusion stricte d'oxygène et d'eau alors que la coordination $\eta^2\text{-CO}$ est plus stable.

En plus de la complexation sur un seul centre métallique, la molécule de CO₂ peut agir comme un ligand pontant entre plusieurs atomes métalliques.

Tableau 3 : Complexes pontant du CO₂ avec plusieurs atomes métalliques

coordination $\mu_2\text{-}\eta^2$	coordination $\mu_2\text{-}\eta^3$
coordination $\mu_3\text{-}\eta^3$	coordination $\mu_3\text{-}\eta^4$



Il existe de nombreuses variations pour les complexes pontés de CO₂ selon le nombre de métaux et de liaisons avec le CO₂. Le complexe $\mu_2-\eta^2$ est le type le plus simple de complexes bimétalliques pontés, le carbone est lié à un des centres métalliques tandis qu'un des atomes d'oxygène est lié à l'autre.

Il existe deux classes distinctes de composés pour la coordination $\mu_2-\eta^3$ qui vont être différenciées par la longueur des liaisons. Dans les complexes de classe I, les liaisons OM₂ sont équivalentes alors qu'elles ne sont pas équivalentes dans les complexes de type II.

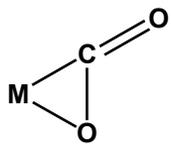
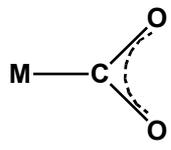
Les autres types incluent des complexations plus nombreuses entre les différents métaux et la molécule de CO₂.

La majorité des complexes pontés nécessite des types d'atomes métalliques différents. En effet, un des atomes métalliques doit pouvoir se coordonner avec le carbone et donc être riche en électron alors qu'un ou plusieurs autres atomes métalliques doivent pouvoir se coordonner avec l'oxygène et donc être pauvre en électron.

Ces types de coordination ont donc peu de chances d'être présents dans les systèmes que nous avons étudiés.

Dans le Tableau 4, les nombres d'onde trouvés dans la littérature sont tirés des travaux de Gwizdala^[5] sur les interactions entre une molécule de CO₂ et les métaux de transition.

Tableau 4 : Nombres d'onde trouvées dans la littérature pour les différents composés de coordination à base de CO₂

Composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Complexes à CO ₂ coordonné	
coordination η^2 -CO "side-on" 	$\nu(\text{C=O})= 1720-1620$; $\nu(\text{C-O})=1200-1100$; $\delta(\text{OCO})=800-680$; $[\nu(\text{MO}),\nu(\text{MC}),\gamma(\text{C=O})]=600-300$
coordination η^1 -C C-lié 	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1650-1550$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1280-1160$; $\delta(\text{OCO})=800-680$; $[\nu(\text{MC}),\delta(\text{MCO}),\gamma(\text{CO})]=600-300$
coordination η^1 -O "End-on" 	$\nu(\text{C=O})=1751$; $\nu(\text{C-O})=1221$; $\delta(\text{OCO})=739$; $\nu(\text{MO})=611$

III.2 Réactions d'insertion dans la liaison Métal-Oxygène (MO)

De nombreuses réactions d'insertion de CO₂ dans des liaisons métal-ligand existent. La formation d'acide organique par les réactifs de grignard en est un exemple^[6] :



De nombreuses autres réactions d'insertion du CO₂ existent mais elles ne seront pas détaillées ici. Il existe deux possibilités d'insertion de la molécule de CO₂ dans la liaison métal-ligand^[6] :

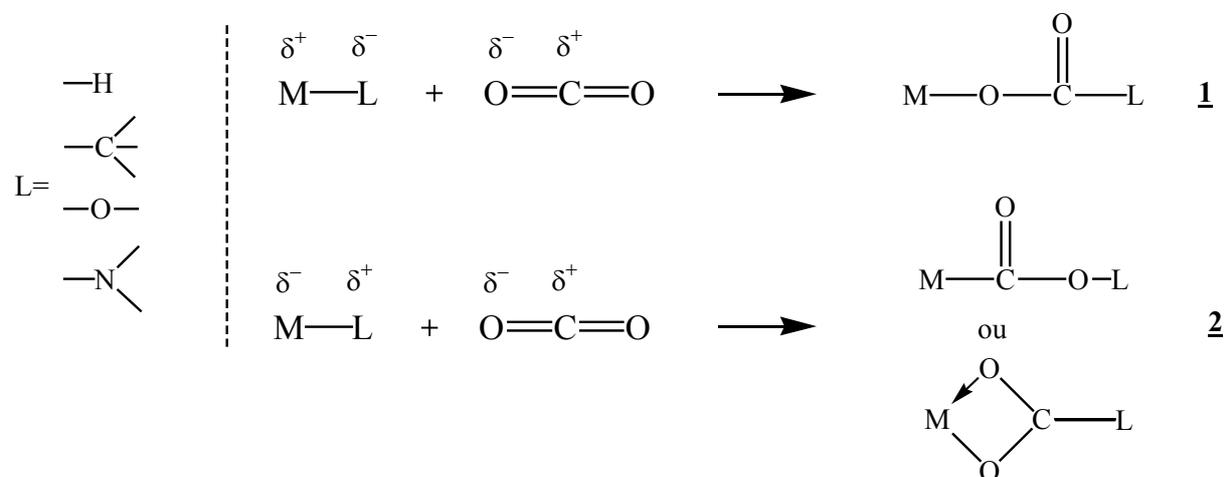


Figure 2 : Types d'insertion du CO₂ dans une liaison métal (M)-ligand(L)

Cependant les complexes connus pour être actifs pour l'insertion du CO₂ ne présentent que le type **1**^[7].

Le ligand du complexe métallique peut être un hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe azoté. Néanmoins, les produits que nous avons utilisés dans ce travail sont des alcoolates de métaux et la suite de ce travail bibliographique porte donc sur l'insertion de CO₂ dans la liaison métal-oxygène.

Dans le cas des polycarbonates présenté précédemment, le CO₂ est à la fois le solvant de polymérisation et le co-monomère (avec principalement des époxydes). Dans ces réactions, le but est de pouvoir alterner l'insertion de molécules de CO₂ et d'un co-monomère afin de former des polymères de masses molaires relativement élevées. Le cas des polycarbonates ne sera pas développé plus avant mais on peut néanmoins noter qu'une grande part de la recherche se focalise sur des catalyseurs à base de zinc. Outre l'insertion de CO₂ dans la liaison Zn-O, des catalyseurs à base d'aluminium, d'yttrium, de chrome sont effectivement actifs dans la copolymérisation du CO₂ avec des époxydes. Dans le paragraphe suivant, nous considérons le cas de l'insertion d'une seule molécule de CO₂ dans une liaison M-OR qui conduit à la formation des complexes de bicarbonates ou de carbonates, selon que R est respectivement un hydrogène ou un fragment organique.

III.2.1 Bicarbonates

De nombreux travaux portent sur l'insertion du CO₂ dans la liaison M-OH. En effet de nombreuses enzymes contenant des métaux fixent et transforment le CO₂. Que cela soit le magnésium contenu dans l'enzyme Rubisco (ribulose biphosphate carboxylase) responsable de la réaction de photosynthèse dans les plantes, le fer dans certains systèmes biologiques ou le zinc pour la transformation du CO₂ en bicarbonate pour la solubilisation dans une solution aqueuse, ces réactions incluent l'insertion d'une molécule de CO₂ dans une liaison M-OH^[8].

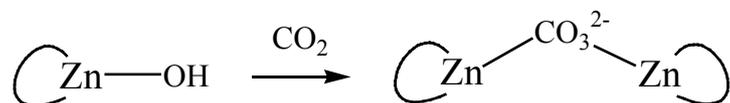


Figure 3 : Formation de bicarbonate avec un complexe de zinc^[8,9]

Le produit de réaction est aussi obtenu lorsque l'atome métallique de zinc est remplacé par un atome de manganèse, de fer, de nickel, de cuivre^[8] de tungstène^[10].

Dans le cas du palladium c'est un complexe monométallique qui est obtenu^[11] (Figure 4)

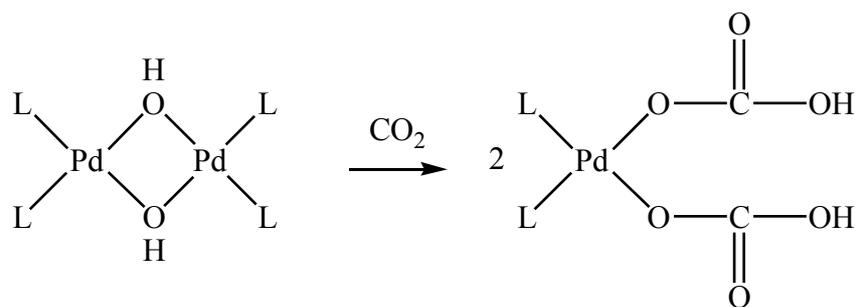


Figure 4 : Formation de bicarbonate monométallique^[11]

III.2.2 Carbonates

Il y a plusieurs exemples d'insertion de CO₂ dans une liaison métal-oxygène. Les travaux de Stassin et al.^[1] sur la polymérisation dans le CO₂ supercritique ont fait référence aux travaux de Sakakura et

al.^[12-15]. Ces derniers ainsi que d'autres équipes^[16] de recherches ont étudié l'insertion de CO₂ dans la

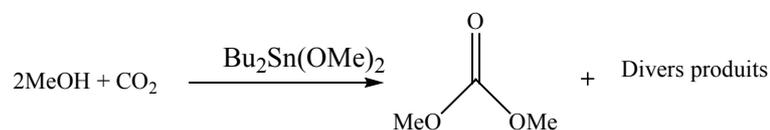


Figure 5 : Formation de diméthyle carbonate^[13]

liaison étain -alcoolate pour une meilleure compréhension du mécanisme de formation du diméthyle carbonate en présence de méthanol et de CO₂ (Figure 5).

La formation de diméthyle carbonate peut aussi se faire en utilisant des catalyseurs à base de zinc supporté sur de la silice, qui après avoir inséré une molécule de méthanol vont aussi insérer le dioxyde de carbone dans la liaison zinc méthanolate^[17-19].

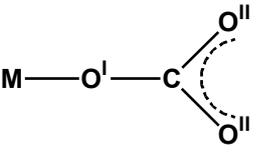
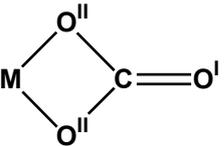
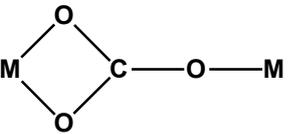
Il existe d'autres exemples d'insertion dans des liaisons métal-alcoolates. En effet, le métal peut être du palladium^[20], du chrome^[21], du tungstène^[21,22], du magnésium^[23,24], du rhénium^[25,26], du manganèse^[25], du zinc^[27,28], du rhodium^[29] ou de l'iridium^[29].

Dans la famille des lanthanides, l'insertion de CO₂ dans des liaisons métal-oxygène est décrite par Kornev et al.^[30] avec des ligands silanolates avec pour atome métallique le lanthane ou le gadolinium.

Il existe de nombreux autres cas de carbonates de lanthanides mais ceux-ci ne sont pas formés par insertion de CO₂ dans une liaison métal-oxygène. Ils peuvent par exemple être formés par l'échange des ligands d'un réactif comportant l'atome métallique (Ho(NO₃)₃·xH₂O) avec un réactif de type M₂CO₃^[31]. Ils ne seront pas détaillés dans ce travail mais les données de la spectrométrie infrarouge ont été utilisées pour compléter le Tableau 5.

Dans le Tableau 5 sont rassemblés les ordres de grandeurs des nombres d'ondes trouvés dans la littérature, à l'aide de la thèse de Gwizdala^[5], auxquels les travaux sur les carbonates de lanthanides ont été ajoutés. En particulier les travaux de Taravel^[32,33], Tejuca^[34-37] portant sur l'adsorption, la désorption du CO₂ sur des réactifs à base de terres rares.

Tableau 5 : Nombres d'onde trouvés dans la littérature pour les carbonates

Composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Carbonates	
Monodentés 	$\nu(\text{CO}^{\text{II}})=1500-1450, 1390-1360$ $\nu(\text{CO}^{\text{I}})=1070-1050;$ $\gamma(\text{OCO})=860-850$ $\delta(\text{OCO})=780-650; \nu(\text{MO})=350$
Bidentés 	$\nu(\text{CO}^{\text{I}})=1640-1530$ $\nu(\text{CO}^{\text{II}})= 1370-1260, 1060-1030$ $\gamma(\text{OCO})=855$ $\delta(\text{OCO})=760-700; \nu(\text{MO})=430-380$
Tridentés 	$\nu(\text{CO}^{\text{I}})=1480-1460$ $\gamma(\text{OCO})=820$ $\delta(\text{OCO})=500$

Parmi les points intéressants à noter, l'écart entre les deux bandes carbonates $\nu(\text{CO}^{\text{II}})$. En effet, si celui-ci est de l'ordre de 110cm^{-1} alors la structure est attribuée à un carbonate monodendate, alors que dans le cas d'un écart plus important le carbonate est bidenté^[33,37]. Les deux structures sont souvent présentes simultanément dans le complexe^[38-40].

Néanmoins, la proximité des domaines rend difficile la caractérisation précise de la structure du produit formé. Les travaux par spectroscopie infrarouge de Mascetti et al.^[41,42] ont porté sur les modes de coordination ou d'insertion de molécules de CO₂ marqué isotopiquement (¹³CO₂ et C¹⁸O₂) afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure des complexes. En complément de la spectroscopie infrarouge, l'utilisation d'autres techniques telles que les rayons X, la RMN et les analyses élémentaires s'avère indispensable pour déterminer la structure^[3].

IV. Partie expérimentale

IV.1 Spectroscopie infrarouge

La cellule utilisée dans cette étude est présentée sur la Figure 6. Elle est constituée d'un acier fer-nickel (alliage « Platinite » : 48% de nickel et 52% de fer). Les faces utilisées sont en sélénure de zinc (ZnSe). L'étanchéité de la cellule est assurée par des joints toriques en néoprène disposés autour de la fenêtre. Des bagues en acier empêchent l'extrusion de ces joints sous l'effet de la pression. Chaque face en ZnSe est maintenue par une bague en acier, qui alors diaphragme le faisceau. Le chauffage de la cellule est réalisé par un bloc chauffant disposé autour de la cellule. Le contrôle de la température est assuré par deux thermocouples, un proche de la cellule pour la mesure de la température et un second pour la régulation de la température du bloc chauffant. La pression est ajustée à l'aide d'une pompe manuelle permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 50MPa et mesurée par un capteur de pression de marque Kulite et de type VMS 0316A 10V. La cellule peut aussi être mise sous vide par l'intermédiaire d'une pompe primaire Alcatel de type 2010 SD, reliée à un piège à azote. Le circuit d'alimentation en CO₂ de la cellule peut aussi être mis sous vide pour purger le système.

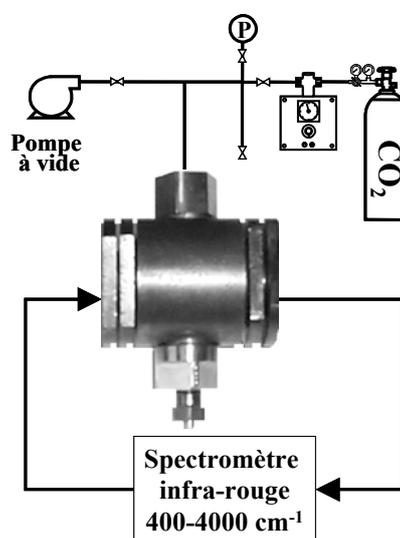


Figure 6 : Cellule utilisée pour la spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge moyen ont été obtenus en utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Bio-Rad (type FTS-60A) avec une résolution de 2cm⁻¹ et en accumulant 100 scans pour chaque expérience ce qui correspond à un temps de mesure de l'ordre de trois minutes. Le spectromètre est constamment balayé par un courant d'air sec pour évacuer l'humidité sur le trajet optique.

Les pastilles pour les mesures en spectroscopie infrarouge sont constituées de 10% en masse du composé étudié, soit typiquement 0,012 g d'amorceur mélangé avec 0,11 gramme de KBr (Aldrich, qualité spectroscopie IR). Dans un premier temps, l'amorceur et le KBr sont pesés et mélangés en boîte à gants, étant donnée la sensibilité des amorceurs à l'humidité de l'air. Après être restée 12h à 350K, la pastilleuse est remplie avec le mélange. La compression de la pastille se fait avec une pompe à huile manuelle à l'extérieur de la boîte à gants (10

tonnes de compression). Les pastilles ainsi formées sont transportées sous vide, puis transférées le plus rapidement possible dans la cellule. Les faces ZnSe sont ajustées pour être au contact des surfaces de la pastille. Le temps d'exposition cumulé à l'air ne dépasse pas 5'.

Un premier spectre "simple faisceau" du spectromètre à vide sans cellule (background) est enregistré préalablement à chaque série de mesures et sert de référence à la détermination des spectres "double faisceau" de l'échantillon étudié.

Une fois la pastille dans la cellule, l'ensemble est mis sous vide. Un premier spectre de contrôle est effectué pour valider que les produits n'ont pas subi d'altération.

Ensuite la température est augmentée jusqu'à atteindre la température de travail (dans notre cas, 323K ou 383K). Un spectre est effectué et pris par la suite comme spectre du composé pur.

L'ajout de CO₂ est effectué par incrément, utilisant d'abord la pression de la bouteille, puis la pompe manuelle pour les pressions supérieures. Après chaque ajout de CO₂, un spectre est enregistré.

Lorsque la pression de travail souhaitée est atteinte, la décompression jusqu'à la pression atmosphérique est effectuée, puis suivie par la mise sous vide de la cellule.

IV.2 RMN

Les études RMN ¹H et ¹³C sont réalisées sur un spectromètre Bruker AC 200 dont les fréquences d'utilisation sont respectivement 200,15 MHz et 50,32 MHz à la température ambiante dans des tubes de 5 mm, équipés de rotaflo.

Pour l'étude des produits de la réaction entre les isopropanolates de métaux et le CO₂, le réactif de départ est placé en boîte à gants dans un tube en verre ouvert, lui-même placé dans une cellule en acier inoxydable. La cellule est mise sous vide, puis sous pression de CO₂, habituellement 5,5MPa à température ambiante pendant 1 heure. La préparation de l'échantillon pour la RMN est terminée en boîte à gants par l'ajout de THF deutéré ayant été préalablement séché sur miroir de sodium puis cryodistillé sur tamis moléculaires de 4Å.

IV.3 Analyse élémentaire

Le mode opératoire pour la réaction entre le réactif de départ et le CO₂ est similaire à celui décrit précédemment pour la RMN. Le produit final est envoyé dans un tube scellé sous vide pour les analyses élémentaires. Celles-ci ont été effectuées par le Analytische Laboratorien (Prof. Dr H. Malissa et G. Reuter, Industriepark Kaiserau, D-51789 Lindlar, Germany).

V. Résultats

V.1 Qualification de la cellule

Afin de s'assurer que le choix des fenêtres était adapté à notre étude, les spectres de la cellule vide, puis d'une pastille de KBr ont été effectués (Figure 7).

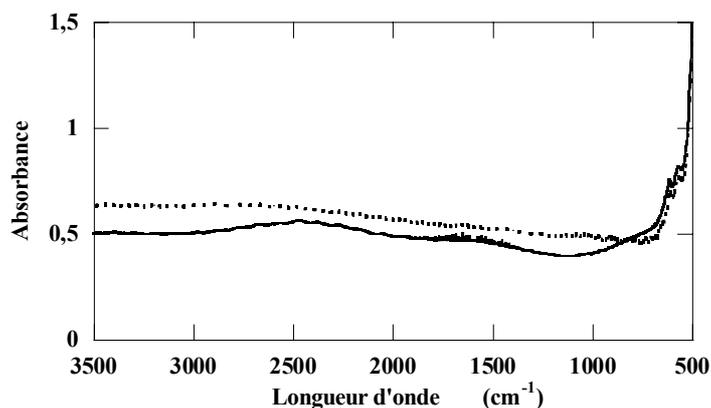


Figure 7 : Cellule vide (trait plein) et pastille de KBr (trait pointillé), sous vide, 323K

Le spectre de la cellule vide présente une absorbance de 0,5, qui est due aux pertes par réflexion des fenêtres en ZnSe (30% par fenêtre). L'observation d'une légère absorbance due à la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère (raies fines autour de 1600cm⁻¹) nous a conduit à augmenter la durée de balayage à l'air sec avant l'acquisition des spectres.

Lors de l'expérience avec la pastille de KBr, ces bandes disparaissent et seule une légère absorption supplémentaire due à la pastille de KBr est observée.

Les spectres de la pastille de KBr imprégnés avec du CO₂ à différentes pressions (3, 6 et 9MPa) sont présentés sur la Figure 8.

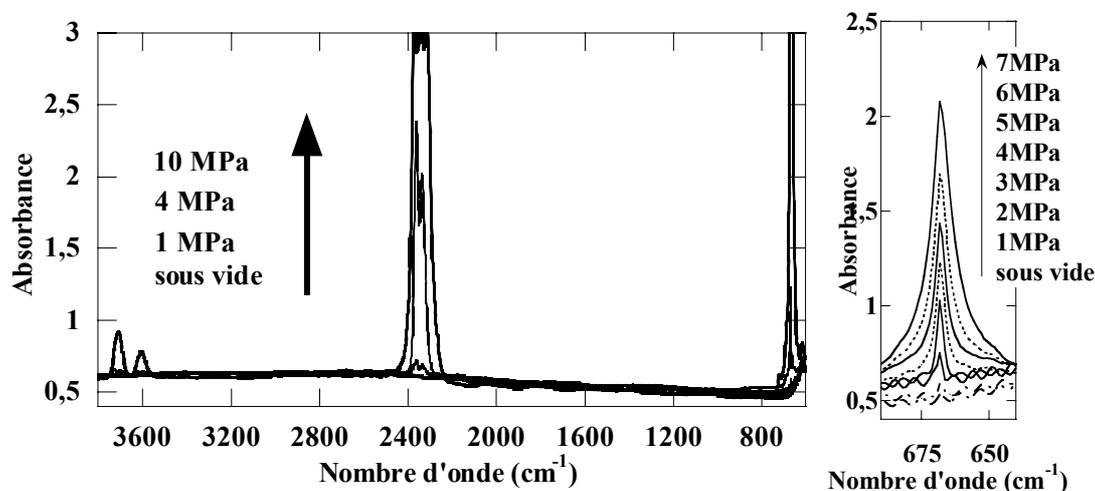


Figure 8 : Ajout de CO₂ sur une pastille de KBr, à 323K avec agrandissement de la zone 690-640cm⁻¹

Les bandes de vibration ν_2 (667cm^{-1}), ν_3 (2349cm^{-1}) et $2\nu_2 + \nu_3$ et $\nu_1 + \nu_3$ (3608 et 3711cm^{-1}) sont parfaitement visibles, ainsi que leur évolution avec la pression ou plus précisément avec la masse volumique du CO₂ dans la cellule.

La cellule équipée avec des fenêtres en ZnSe est donc adaptée pour les mesures sous pression de CO₂ dans la gamme de nombres d'ondes allant de 600 à 3500cm^{-1} .

V.2 Caractéristiques des alcoolates utilisés

Avant d'étudier les interactions entre le CO₂ et les alcoolates de métaux, une étude préalable des composés de départ a été réalisée afin de les caractériser. Pour cela, la spectrométrie infrarouge a été couplée à la RMN et aux analyses élémentaires.

Les spectres suivants correspondent aux trois amorceurs dispersés dans des pastilles de KBr. Un accroissement de température entre 298 et 383K n'a pas d'effet sur les spectres infrarouge des composés de départ.

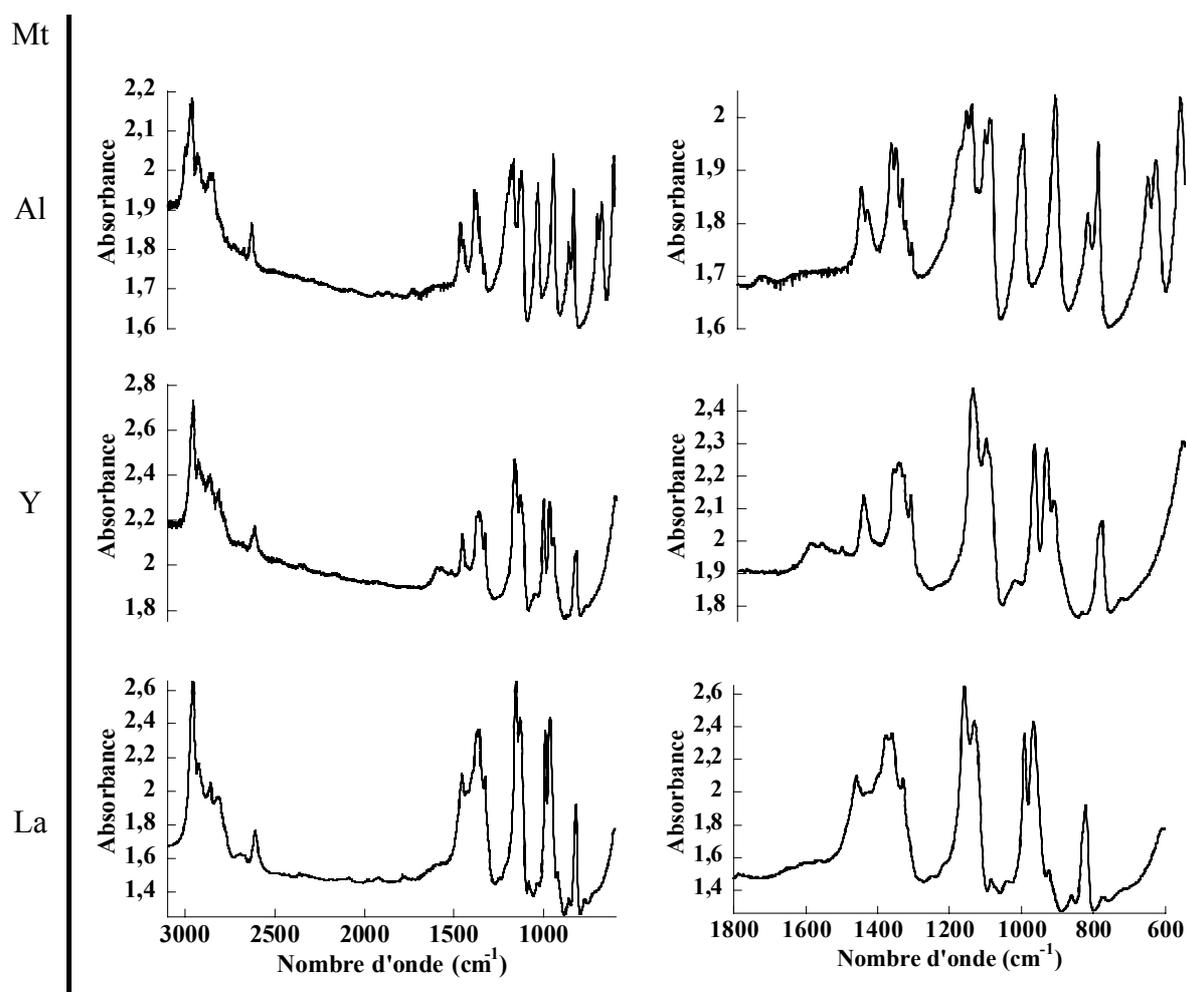


Figure 9 ; Spectres $\text{Mt}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ à 323 ou 383K . Agrandissement de la zone $1800\text{-}600\text{cm}^{-1}$

Dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium^[43-46] et de lanthane^[44,47], ces spectres sont en accord avec la littérature, cela confirme bien que les produits étudiés ne sont pas affectés par le mode opératoire utilisé.

Il est important d'attribuer aux mieux les bandes de ces spectres afin de pouvoir déterminer quels sont les groupes de la molécule qui interagissent avec le CO₂.

Les attributions des bandes dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium (similaire à l'isopropanolate de lanthane) ont été décrites par Bachkarev et al.^[44].

Sur la figure ci-dessous, on peut voir l'attribution des bandes par Bachkarev et al.^[44] ainsi que l'attribution dans le cas de l'isopropanol^[48].

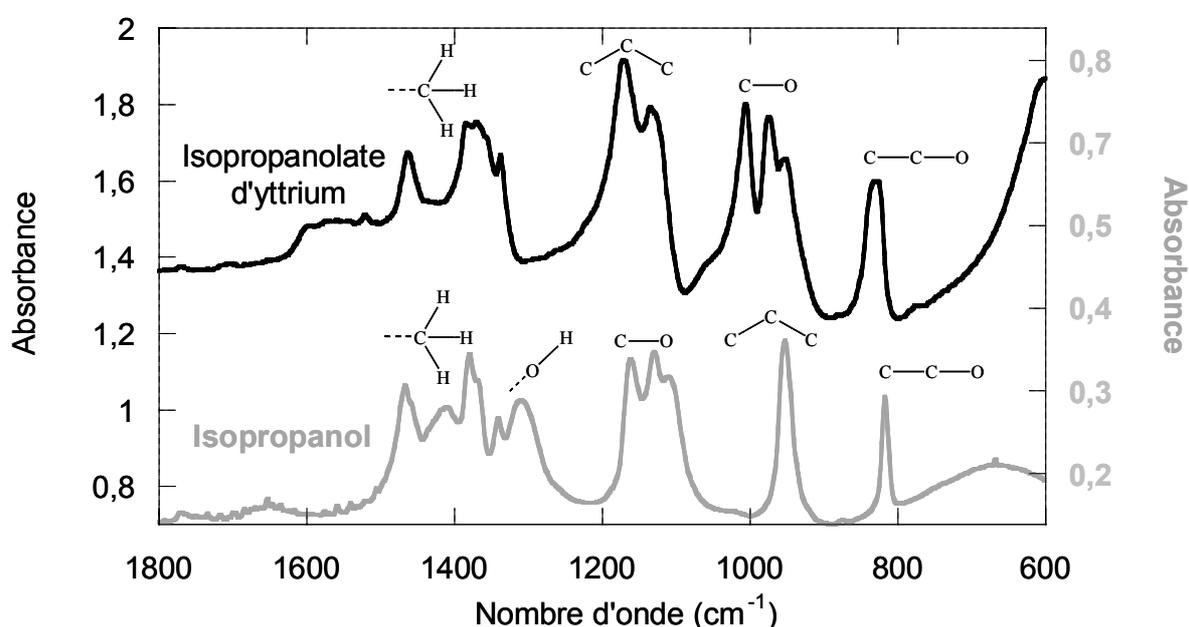


Figure 10 : Attributions des bandes de l'isopropanolate d'yttrium^[44] et de l'isopropanol^[48]

On peut déjà noter la grande ressemblance entre les deux spectres.

Les bandes autour de 1365cm^{-1} sont attribuées dans les deux cas aux modes de déformation angulaires des liaisons CH dans les groupements CH₃ du groupe isopropanolate ($\delta\text{-CH}_3$). La bande à 1306cm^{-1} du spectre de l'isopropanol est attribué à la déformation angulaire $\delta\text{-OH}$.

Bachkarev et al.^[44] n'attribue pas la bande à 831cm^{-1} mais la comparaison avec l'isopropanol permet de l'attribuer à la vibration d'élongation symétrique C-C-O.

La principale différence apparaît dans l'attribution des bandes de l'yttrium centrées à 975cm^{-1} et 1150cm^{-1} . Bachkarev et al.^[44] attribue la première à la vibration d'élongation C-O. Les bandes centrées à 1150cm^{-1} sont attribuées à des bandes caractéristiques du groupement isopropanolate, soit vraisemblablement des modes d'élongation du groupement CH₃-C-CH₃.

Dans le cas de l'isopropanol, l'attribution revient à inverser les bandes caractéristiques du groupe isopropanolate (soit la vibration CH₃-C-CH₃) avec les vibrations ν-C-O.

L'argument de Bachkarev et al.^[44] pour l'attribution des multiples bandes centrées à 975cm⁻¹ concerne le fait que l'isopropanolate d'yttrium présente une structure (présentée au paragraphe suivant) où les atomes d'oxygène sont pontés à différents atomes métalliques.

Cette explication est aussi valable dans le cas où l'on considère le groupement CH₃-C-CH₃. Celui-ci sera aussi influencé par les différents pontages des atomes d'oxygène avec les atomes d'yttrium.

Dans l'état actuel, trancher entre les deux attributions semble difficile.

Comme évoquée précédemment, la structure cristalline associée à ces amorceurs est de type pyramidale à base carré, trois types de ligands isopropanolates existent: triplement pontant (3), doublement pontant (2) et terminal(1).

La RMN de l'isopropanolate d'yttrium (Figure 11) est en accord avec cette structure qui est maintenue en solution dans le TDF.

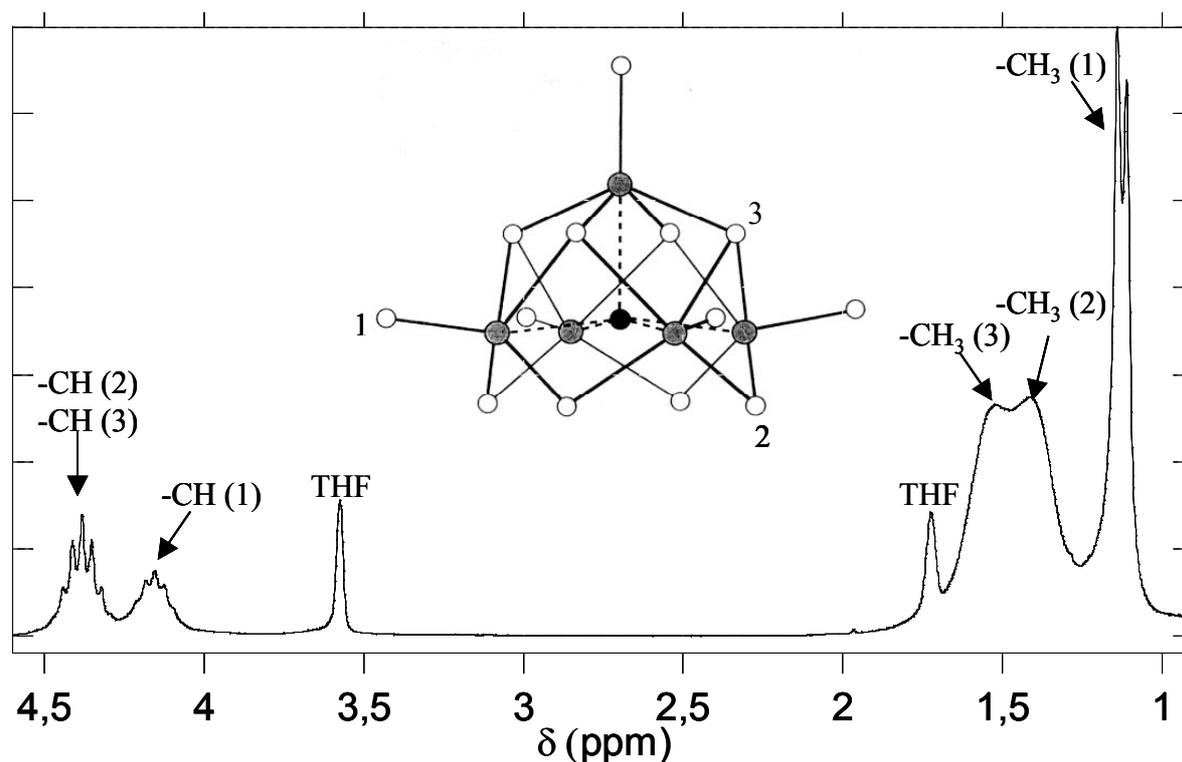


Figure 11 : Spectre RMN du triisopropanolate d'yttrium dans le TDF ; ○ : atome d'oxygène, ● : atome d'yttrium, ● : atome d'oxygène pontant les cinq atomes d'yttrium^[45,46]

Les groupements isopropanolates protègent la structure, l'image d'un parapluie a été utilisée. Le rayon ionique plus important du lanthane doit abaisser cette protection et rendre l'isopropanolate de lanthane plus sensible aux phénomènes de solvation. Cela peut expliquer que le spectre RMN ¹H de l'isopropanolate de lanthane soit moins bien défini.

Des mesures de cryométrie effectuées au laboratoire sur les isopropanolates d'yttrium et de lanthane, mis en solution dans le benzène^[49], ont montré que ceux-ci avaient une structure alternant entre une forme monomère et dimère.

Dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium, la structure en solution est difficilement explicable par la nature du solvant utilisé. On s'attendrait plutôt à obtenir des formes monomères ou dimères dans le THF.

La cryométrie est en accord avec les résultats de la RMN dans le cas de l'isopropanolate de lanthane. Ce dernier aurait en solution une structure vraisemblablement en équilibre entre une forme dimère et monomère et indépendante du solvant utilisé.

Dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium, le spectre infrarouge est en accord avec la littérature^[47] et la RMN ¹H de ce produit confirme que la structure en solution est de type tétramère^[50]. Le dédoublement des pics attribués aux -CH₃(2) est dû à un environnement magnétique néanmoins différent^[50].

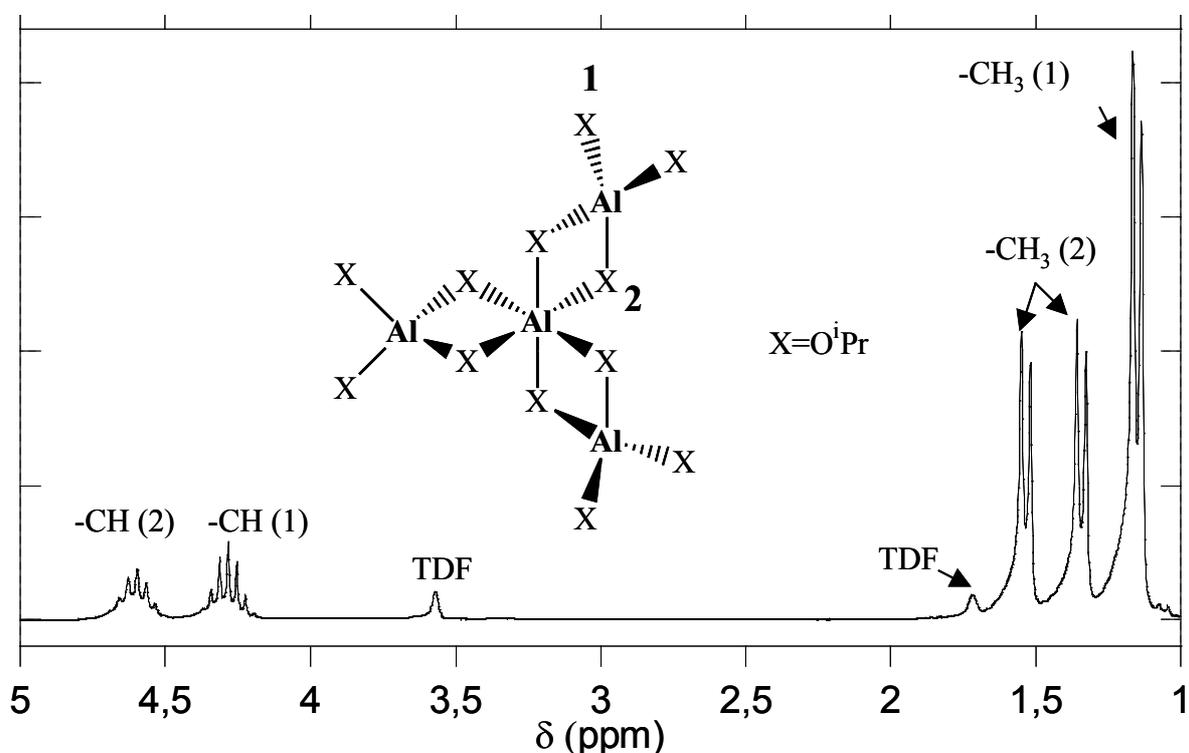


Figure 12 : RMN ¹H de l'isopropanolate d'aluminium^[50]

Les résultats des analyses élémentaires (Tableau 6) sont divers selon les métaux. Dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium, les analyses élémentaires donnent des résultats en bon accord avec la théorie.

Tableau 6 : Analyse élémentaire des isopropanolates de métaux et comparaison aux valeurs théoriques correspondantes à différentes structures

Composé	%C	%H	%Mt	%O ^{a)}
Al ₄ (OiPr) ₁₂ théorique	52,9	10,3	13,2	23,5
Avant le traitement au CO ₂	52,9	10,4	13,1	23,6
Y(OiPr) ₃ théorique	40,6	7,9	33,5	18,1
Y ₅ O(OiPr) ₁₃ théorique	38,1	7,4	36,2	18,2
Avant le traitement au CO ₂	33,5	6,9	45,7	13,9
La(OiPr) ₃ théorique	34,2	6,6	44	15,2
La ₅ O(OiPr) ₁₃ théorique	31,7	6,1	47,2	15,1
Avant le traitement au CO ₂	23,4	4,8	57,5	14,4

^{a)}calculé des résultats précédents, dans l'hypothèse où il n'y a que ces quatre éléments présents

Dans le cas des isopropanolates d'yttrium et de lanthane, les analyses élémentaires des composés de départ sont peu en accord avec les valeurs théoriques. La structure de ces composés doit être nettement moins bien définie que dans le cas de l'aluminium. Les isopropanolates d'yttrium et de lanthane sont composés de mélanges de différentes structures.

L'étude préalable sur les composés de départ montre les incertitudes sur les caractéristiques de ces produits. Les spectres infrarouges sont en accord avec la littérature mais les attributions des bandes sont sujettes à caution. La RMN donne des informations complémentaires. Finalement, les résultats de l'analyse élémentaire confirment la structure tétramère de l'isopropanolate d'aluminium mais ne permettent pas la détermination exacte de la structure des isopropanolates d'yttrium et de lanthane.

Afin de caractériser ces produits lors de l'interaction avec le CO₂, les mêmes méthodes d'analyses ont été utilisées afin de pouvoir comparer les évolutions.

V.3 Caractérisation des produits formés à 323K

L'ajout de CO₂ à 323K sur les pastilles de KBr des différents amorceurs étudiés provoque des changements importants, particulièrement dans le domaine 1800-600cm⁻¹ (voir Figure 13, Figure 14 et Figure 15).

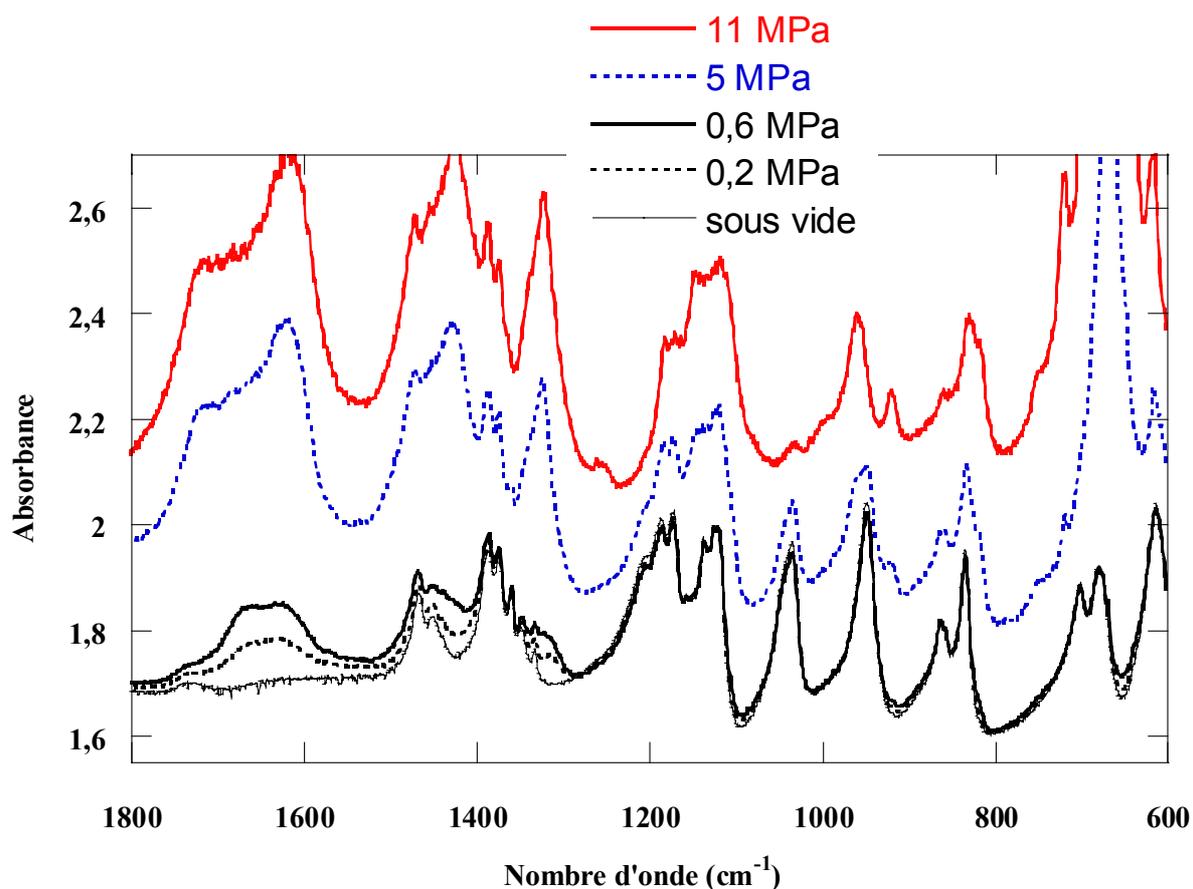


Figure 13 : Ajout successif de CO₂ sur une pastille de KBr / isopropanolate d'aluminium

La réaction entre le CO₂ et l'isopropanolate d'aluminium fait apparaître des bandes dans les régions 1700-1600, 1420, 1320 et 1100cm⁻¹; la bande à 668cm⁻¹ étant attribuée au CO₂. Notons que cette bande devient très vite saturée en raison de l'épaisseur de la pastille et de la forte activité infrarouge de ce mode de vibration. Jusqu'à 0,6MPa, les bandes caractéristiques de l'amorceur pur ne semblent pas être affectées. Pour les pressions supérieures, l'augmentation de l'absorbance des bandes apparues est nettement visible et encore une nouvelle bande à 921cm⁻¹ apparaît. On voit alors la disparition des bandes à 1035 et 860cm⁻¹.

Le cas de l'isopropanolate d'yttrium est différent comme on peut le voir sur la Figure 14.

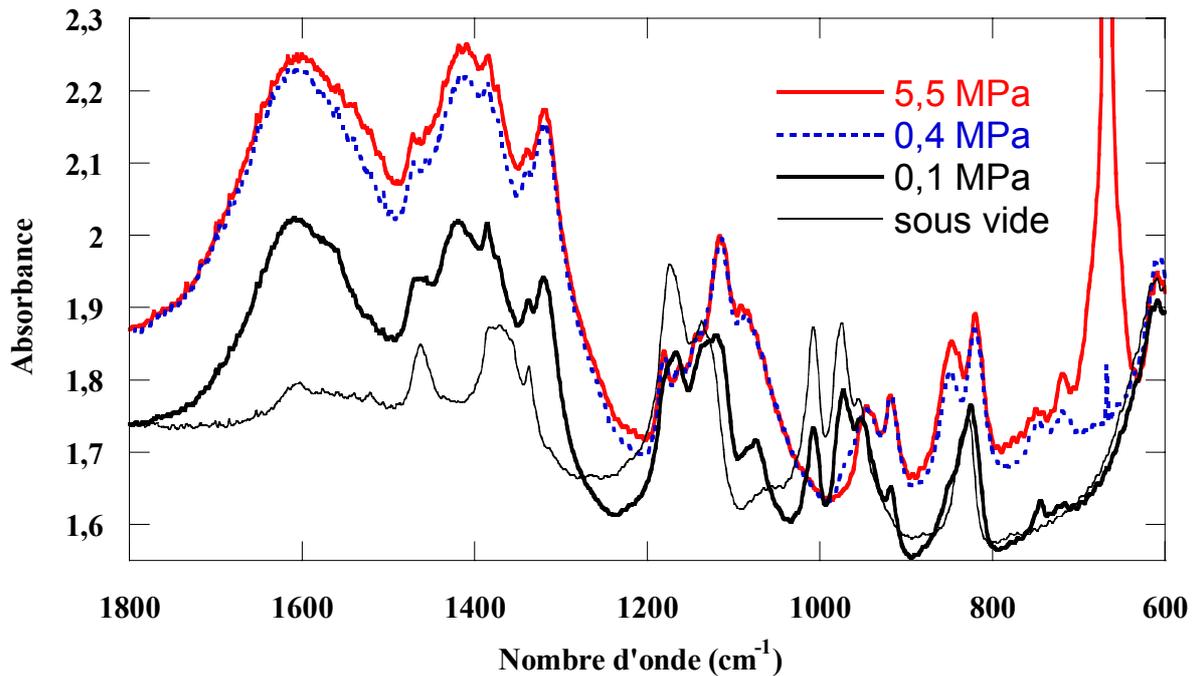


Figure 14 : Ajout successif de CO₂ sur une pastille de KBr / isopropanolate d'yttrium

L'ajout d'une faible quantité de CO₂ fait apparaître de nouvelles bandes centrées à 1600, 1410, 1300, 1100, 920 et 850cm⁻¹. Les bandes centrées à 1150 et 1000cm⁻¹ commencent à disparaître. Dès 0,4MPa, les bandes centrées à 1000cm⁻¹ ont totalement disparu et le spectre connaît peu d'évolution pour les pressions supérieures.

Le cas de l'isopropanolate de lanthane (Figure 15) est assez semblable à celui de l'yttrium.

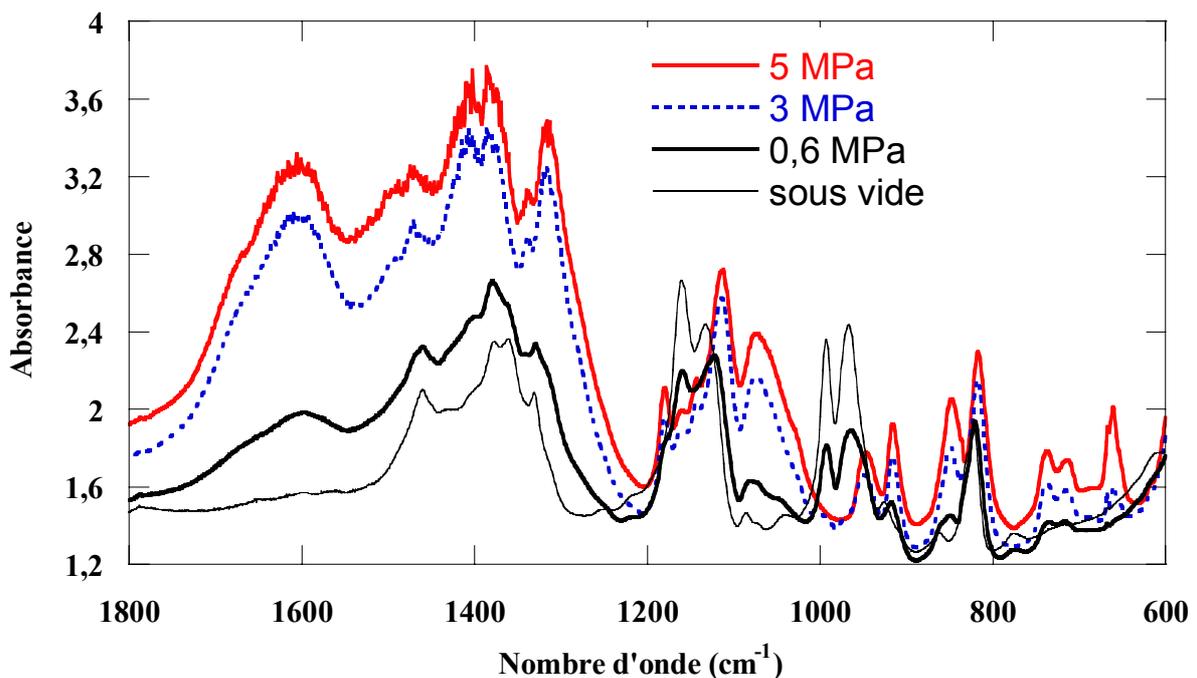


Figure 15 : Ajout successif de CO₂ sur une pastille de KBr / isopropanolate de lanthane

De faibles quantités de CO₂ font apparaître des bandes à 1600, 1410, 1300, 1100, 920 et 850cm⁻¹. Les bandes centrées à 1150 et 1000cm⁻¹ disparaissent très rapidement.

Le temps de contact entre le CO₂ et les alcoolates de métaux à une même pression a été peu étudié. Qualitativement, l'acquisition de spectres au cours du temps avec une pression constante peu élevée maintenue sur l'échantillon présente une évolution temporelle similaire à celle observée par accroissement de la pression. Ceci montre que la cinétique de réaction du CO₂ avec l'amorceur est limitée par la diffusion du CO₂ au sein de la pastille de KBr. Par conséquent, les seuils de pression indiqués pour l'apparition de nouvelles bandes dépendent fortement de l'accessibilité de l'amorceur au sein de la pastille de KBr. Ces seuils seraient probablement plus bas en l'absence de KBr. Cependant, la différence de réactivité observée entre l'isopropanolate d'aluminium et les autres amorceurs est suffisamment importante pour ne pas être liée au phénomène de diffusion.

A ce point de l'étude, on peut déjà relever les points essentiels suivants.

- L'apparition de bandes dans les régions 1600, 1400, 1300 et 1100 est visible dans les trois cas d'isopropanolates de métaux mis en présence de CO₂. En se référant au Tableau 4 présentant les nombres d'ondes trouvées dans la littérature, il semble que l'on puisse avoir une coordination η^2_{-CO} (side-on) et/ou la formation de carbonate.
- Etant donnée la largeur des bandes il est difficile de faire la différence entre les différents types de carbonates. Le carbonate tridenté semble néanmoins être le moins probable des trois types.
- L'isopropanolate d'aluminium semble nécessiter des pressions supérieures pour que les disparitions de bandes soient effectivement visibles.

Avant de présenter les résultats obtenus avec d'autres méthodes d'analyses, un regard particulier sur la bande à 668cm⁻¹ permet d'obtenir un certain nombre d'informations. En particulier, la coordination du CO₂ avec une molécule ou un atome environnant conduit à une levée de dégénérescence du mode de déformation angulaire ν_2 et à l'observation sur le spectre de deux bandes caractéristiques de la déformation dans le plan et hors du plan. Ci-dessous sont présentés les zones 690-640cm⁻¹ des spectres pour les trois amorceurs en présence de CO₂.

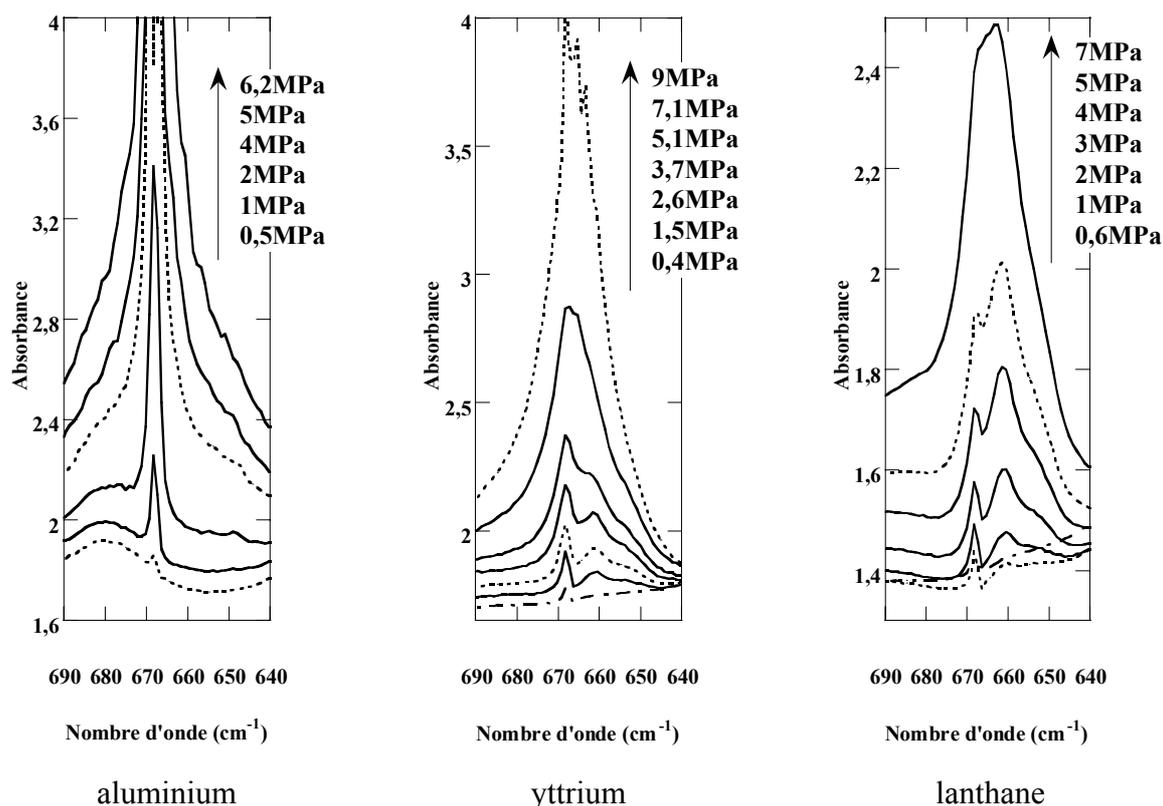


Figure 16 : Bandes à 668cm^{-1} pour les trois amorceurs dans le KBr lors de l'ajout de CO₂

Dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium, une seule bande centrée à 668cm^{-1} caractéristique du CO₂ "non complexé" est visible aux plus basses pressions. Néanmoins, à des pressions plus élevées, la largeur de la bande et la forte activité de ce mode rend difficile toutes conclusions.

Un comportement différent est observé dans le cas des terres rares. En effet, une nouvelle bande plus large apparaît centrée à 661cm^{-1} dont l'intensité croît simultanément avec celle de la bande centrée à 668cm^{-1} lors de l'augmentation de la pression en CO₂. L'intensité de cette nouvelle bande est sensiblement plus élevée dans le cas de l'isopropanolate de lanthane. Ceci est en accord avec la formation d'une espèce coordonnée entre le CO₂ et le métal.

Lorsque l'ajout de CO₂ ne modifie plus que les bandes de ce dernier, la pression est abaissée puis la cellule est mise sous vide.

A 323K , seules les bandes caractéristiques du CO₂ disparaissent (les autres bandes étant inchangées) et aucune bande centrée à 661cm^{-1} n'est visible (Figure 17, Figure 18 et Figure 19).

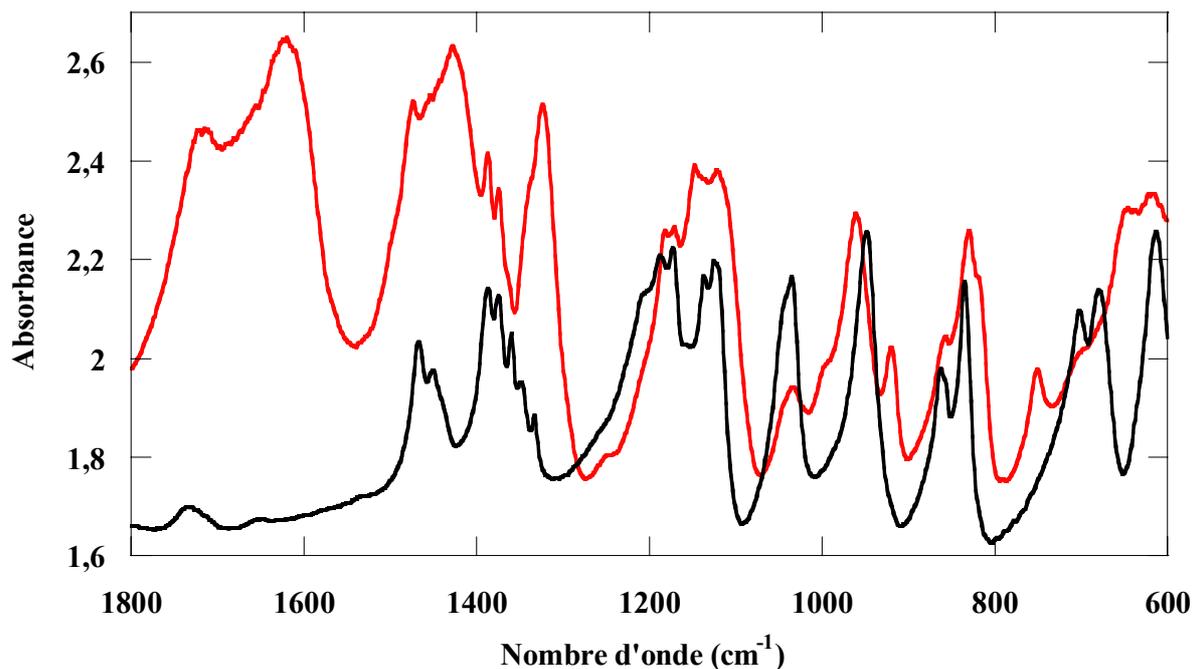


Figure 17 : Spectres comparatifs pastille de KBr / isopropanolate d'aluminium sous vide, avant et **après** réaction avec le CO₂

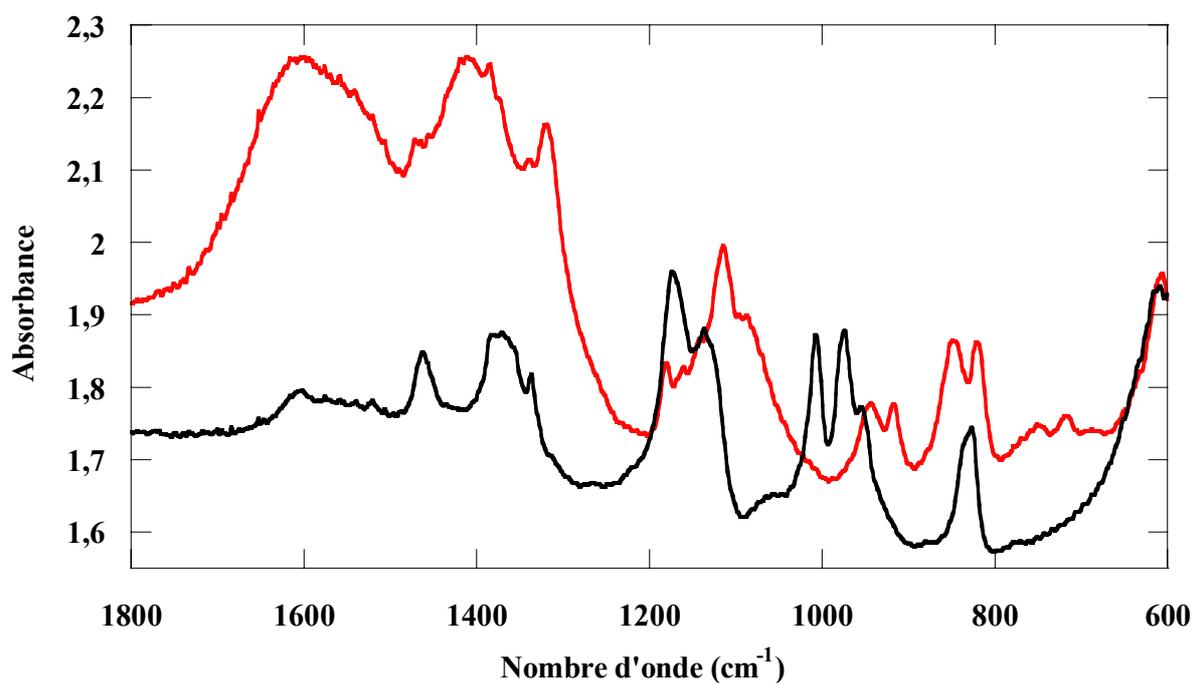


Figure 18 : Spectres comparatifs pastille de KBr / isopropanolate d'yttrium sous vide, avant et **après** réaction avec le CO₂

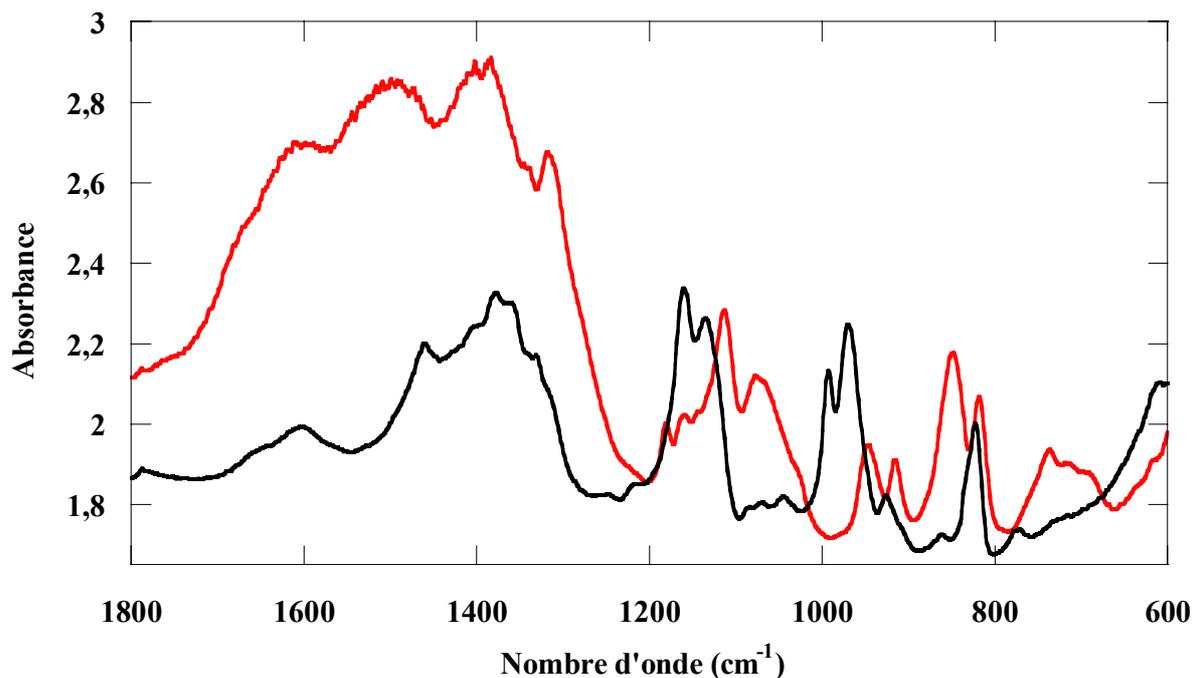


Figure 19 : Spectres comparatifs pastille de KBr / isopropanolate de lanthane sous vide, avant et **après réaction avec le CO₂**

L'absence de modifications des profils spectraux à la suite de la mise sous vide de l'échantillon montre clairement la formation de nouveaux produits stables à 323K qui sont vraisemblablement des espèces carbonates résultant de l'insertion de CO₂ dans les liaisons MO.

L'absence de bande à 661cm⁻¹ va dans le sens de la coordination du CO₂ avec les atomes de métal lorsque le système est sous pression.

La caractérisation des produits de réaction par spectroscopie infrarouge ne permet pas de définir la composition. Pour cela des études par analyses élémentaires sur ces composés ont été réalisées.

Afin de comparer les produits ayant réagi avec du CO₂ avec les composés de départ, les résultats ont été rapportés à un atome de métal, avant et après réaction avec le CO₂. Lors du mode opératoire, pour sceller les tubes, les produits sont mis sous vide. Les molécules de CO₂ coordonnées ont donc vraisemblablement été retirées.

	Al	Y	La
Avant	C ₉ H _{21,4} Al ₁ O ₃	C _{5,4} H _{13,4} O _{1,7} Y ₁	C _{4,7} H _{11,6} La ₁ O _{2,2}
Après ^{a)}	C _{9,9} H _{21,9} Al ₁ O _{4,5}	C _{7,5} H ₁₄ O _{5,8} Y ₁	C _{6,9} H _{12,7} La ₁ O _{5,6}
Différence	C _{0,9} H _{0,5} O _{1,5}	C _{2,1} H _{0,6} O _{4,1}	C _{2,2} H _{1,1} O _{3,4}

^{a)}réaction 1 heure à température ambiante, 6MPa de CO₂.

Il apparaît que dans le cas de l'aluminium, une seule molécule de CO₂ serait ajoutée, la fraction sur l'oxygène laissant supposer une coordination avec plusieurs atomes d'aluminium. Dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium et de lanthane, la différence est en bon accord avec la réaction de deux molécules de CO₂ par atome de terres rares.

Le fait que le taux en hydrogène augmente peut provenir soit d'impuretés dans le CO₂ ajouté, soit de l'imprécision des mesures en analyses élémentaires.

Ces résultats sont en accord avec la plus faible réactivité de l'isopropanolate d'aluminium déjà notée par spectroscopie infrarouge.

La RMN ¹³C des produits de réaction montre bien le pic caractéristique d'une fonction carbonyle comme on peut le voir ci-dessous dans le cas de l'isopropanolate d'yttrium (160 ppm).

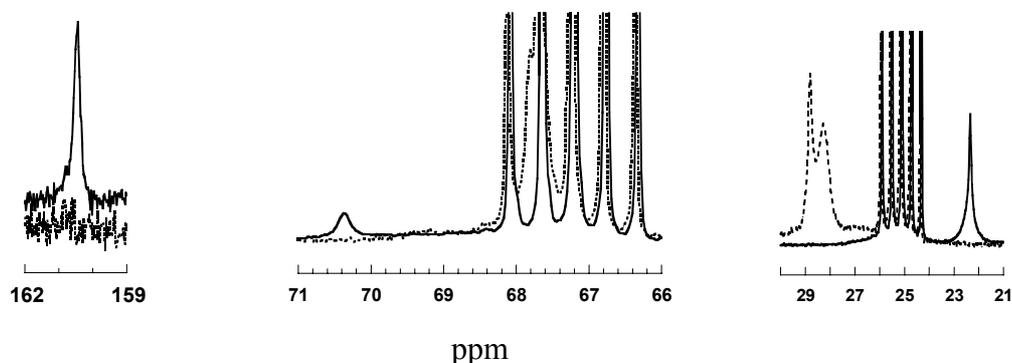


Figure 20 : Spectre ¹³C de l'isopropanolate d'yttrium avant réaction (pointillé) et après réaction (ligne pleine)

Dans la région attribuée aux groupes méthyles on peut voir deux pics (centrés à 28 ppm) vraisemblablement dus à la structure cristalline de l'isopropanolate d'yttrium. Après réaction avec le CO₂, ces deux pics disparaissent et un pic apparaît à 22 ppm, attribué au groupe méthyle.

La région des alkyles tertiaires est plus difficilement exploitable en raison de la présence des pics du THF. Cependant, un pic (67,7 ppm) disparaît après réaction avec le CO₂ et un nouveau pic apparaît à 70,3 ppm. Ceci est en accord avec le déblindage dû à l'insertion de CO₂ dans la liaison métal-oxygène.

Le déplacement chimique de 160,5 ppm pour l'isopropanolate d'yttrium est déplacé à 159,1 ppm dans le cas de l'aluminium. L'insolubilité du produit de réaction de l'isopropanolate de lanthane avec le CO₂ n'a pas permis de faire la RMN.

V.4 Caractérisation des produits formés à 383K

Les spectres pour les isopropanolates de métaux sous pression et sous vide après réaction à 383K sont visibles ci-dessous (Figure 21, Figure 22 et Figure 23). A 383K, les spectres obtenus sous pression sont similaires à ceux obtenus à 323K. Néanmoins, des différences notables apparaissent lors de la mise sous vide des produits de réactions entre l'isopropanolate de métal et le CO₂, contrairement aux observations à 323K.

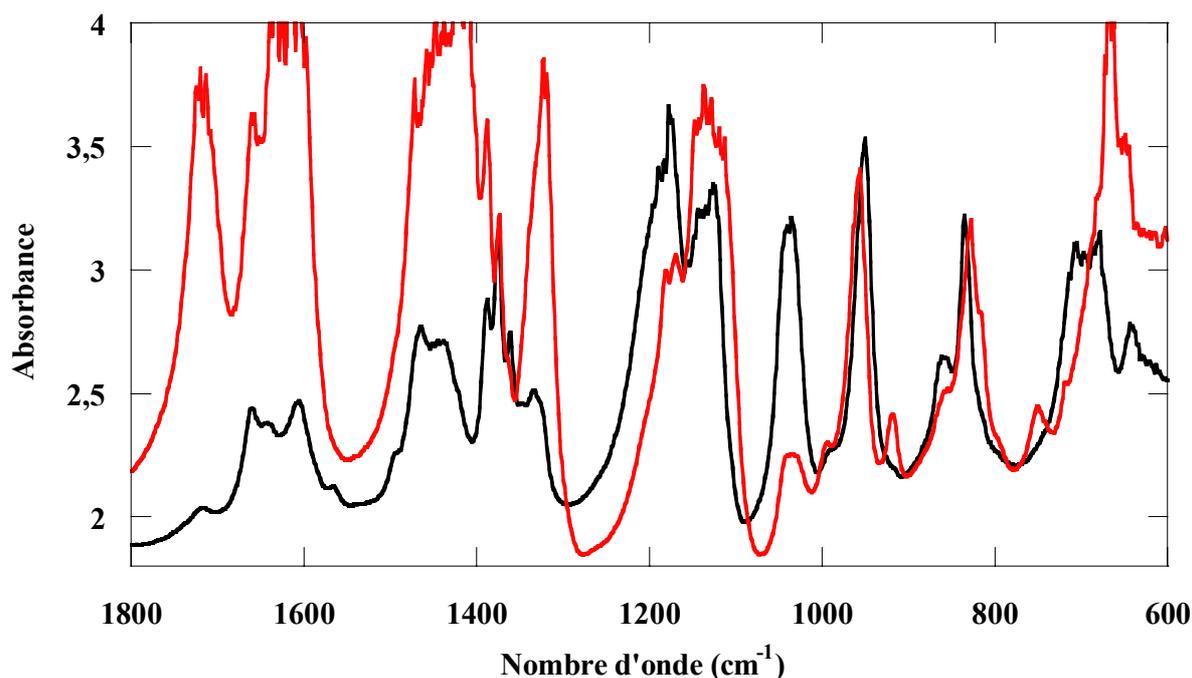


Figure 21 : Spectre de l'isopropanolate d'aluminium **sous pression (7,5MPa)** puis sous vide à 383K

En effet, on voit particulièrement bien dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium la disparition des bandes apparues lors de la mise sous pression. Le spectre sous vide après réaction avec le CO₂ est alors quasiment similaire au spectre du composé de départ avant réaction avec le CO₂.

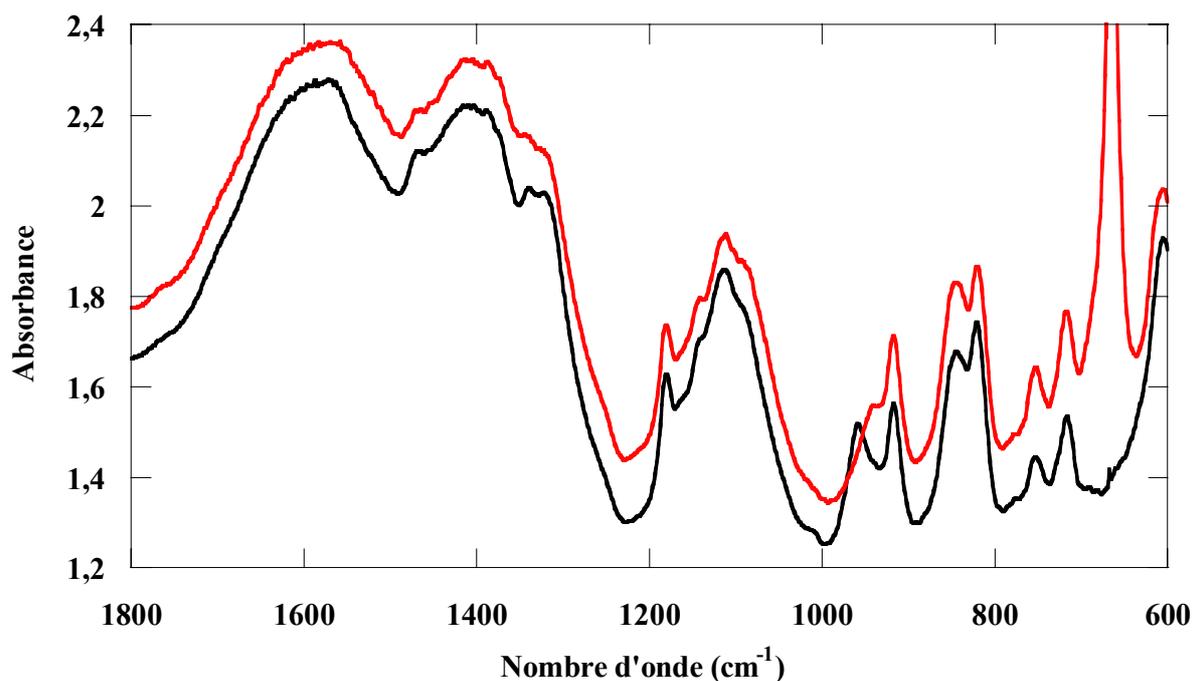


Figure 22 : Spectre de l'isopropanolate d'yttrium **sous pression (14MPa)** puis sous vide à 383K

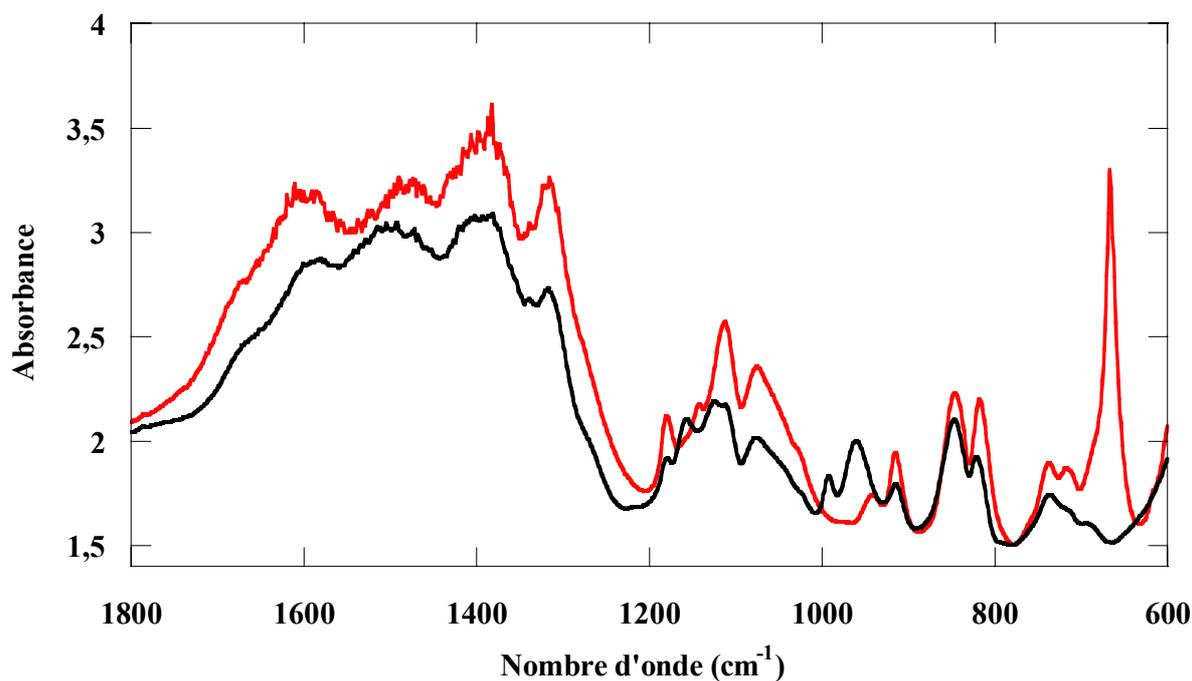


Figure 23 : Spectre de l'isopropanolate de lanthane **sous pression (13MPa)** puis sous vide à 383K

Dans les cas de l'isopropanolate d'yttrium et de lanthane, les différences entre le spectre de l'échantillon sous pression et sous vide sont nettement moins visibles que dans celui de l'aluminium. Seules des bandes dans la région 1000-900cm⁻¹ apparaissent, qui ne sont pas présentes lorsque le composé est sous pression.

VI. Conclusion

La détermination exacte de la structure et de la composition des composés semble difficile à obtenir au regard de la largeur des bandes des spectres obtenus et des nombres d'ondes très proches (Tableau 4) pour les différentes structures envisageables.

Les bandes dans la région 1600-1300, 850 et 750cm⁻¹ sont néanmoins caractéristiques de la formation de carbonates, monodendate et bidendate. Ces structures sont relativement stables car la mise sous vide de ces produits à 323K ne les modifie pas.

Les études RMN menées sur ces composés montrent la destruction des structures des composés de départ, particulièrement visible dans le cas de la RMN du proton, et l'apparition de pics en RMN du ¹³C qui peuvent être attribués à des carbonyles (159 ppm pour l'aluminium, 160 ppm pour l'yttrium, indéterminé dans le cas du lanthane). Dans le cas de l'aluminium, plusieurs pics sont visibles, ce qui laisse supposer qu'il y a différents types de carbonyles.

Les modifications observées particulièrement dans le cas de l'isopropanolate d'aluminium lors de la mise sous vide des produits à 383K sont vraisemblablement dues à la désorption, décarboxylation de CO₂, et / ou à des réarrangements des espèces carbonates en présence.

Les espèces formées à 383K semblent donc être moins stables que celles formées à 323K.

Cela peut expliquer en partie les différences de réactivité observées selon la température utilisée lors des polymérisations en scCO₂. En effet, les liaisons carbonates étant plus faibles à 383K, la désorption d'une molécule de CO₂ permet au monomère de s'insérer et de polymériser tel que décrit par Stassin et al.^[1]. En revanche, à 323K, la stabilité des carbonates étant plus élevée, la polymérisation de la caprolactone ne peut pas avoir lieu.

VII. Figures et Tableaux

Figure 1 : Différents types d'interactions selon la nature du métal ^[3]	159
Figure 2 : Types d'insertion du CO ₂ dans une liaison métal (M)-ligand(L)	162
Figure 3 : Formation de bicarbonate avec un complexe de zinc ^[8,9]	163
Figure 4 : Formation de bicarbonate monométallique ^[11]	164
Figure 5 : Formation de diméthyle carbonate ^[13]	164
Figure 6 : Cellule utilisée pour la spectroscopie infrarouge	166
Figure 7 : Cellule vide (trait plein) et pastille de KBr (trait pointillé), sous vide, 323K	168
Figure 8 : Ajout de CO ₂ sur une pastille de KBr, à 323K avec agrandissement de la zone 690-640cm ⁻¹ ..	168
Figure 9 ; Spectres Mt(O ⁱ Pr) ₃ à 323 ou 383K. Agrandissement de la zone 1800-600cm ⁻¹	169
Figure 10 : Attributions des bandes de l'isopropanolate d'yttrium ^[44] et de l'isopropanol ^[48]	170
Figure 11 : Spectre RMN du triisopropanolate d'yttrium dans le TDF ; ○ : atome d'oxygène, ● : atome d'yttrium, ● : atome d'oxygène pontant les cinq atomes d'yttrium ^[45,46]	171
Figure 12 : RMN ¹ H de l'isopropanolate d'aluminium ^[50]	172
Figure 13 : Ajout successif de CO ₂ sur une pastille de KBr / isopropanolate d'aluminium	174
Figure 14 : Ajout successif de CO ₂ sur une pastille de KBr / isopropanolate d'yttrium	175
Figure 15 : Ajout successif de CO ₂ sur une pastille de KBr / isopropanolate de lanthane	175
Figure 16 : Bandes à 668cm ⁻¹ pour les trois amorceurs dans le KBr lors de l'ajout de CO ₂	177
Figure 17 : Spectres comparatifs pastille de KBr / isopropanolate d'aluminium sous vide, avant et après réaction avec le CO ₂	178
Figure 18 : Spectres comparatifs pastille de KBr / isopropanolate d'yttrium sous vide, avant et après réaction avec le CO ₂	178
Figure 19 : Spectres comparatifs pastille de KBr / isopropanolate de lanthane sous vide, avant et après réaction avec le CO ₂	179
Figure 20 : Spectre ¹³ C de l'isopropanolate d'yttrium avant réaction (pointillé) et après réaction (ligne pleine)	180
Figure 21 : Spectre de l'isopropanolate d'aluminium sous pression (7,5MPa) puis sous vide à 383K	181
Figure 22 : Spectre de l'isopropanolate d'yttrium sous pression (14MPa) puis sous vide à 383K.....	182
Figure 23 : Spectre de l'isopropanolate de lanthane sous pression (13MPa) puis sous vide à 383K.....	182
Tableau 1 : Modes de vibrations de la molécule de CO ₂	158
Tableau 2 : Types de structure pour les complexes CO ₂ / métal ^[4]	160
Tableau 3 : Complexes pontant du CO ₂ avec plusieurs atomes métalliques.....	160
Tableau 4 : Nombres d'onde trouvées dans la littérature pour les différents composés de coordination à base de CO ₂	162
Tableau 5 : Nombres d'onde trouvés dans la littérature pour les carbonates	165
Tableau 6 : Analyse élémentaire des isopropanolates de métaux et comparaison aux valeurs théoriques correspondantes à différentes structures.....	173

VIII. Références bibliographiques

- 1) F. Stassin, O. Halleux et R. Jérôme, "Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide", *Macromolecules*, (2001), 34, 775-781.
- 2) A. Behr, "Carbon dioxide activation by metal complexes"; VCH Publishers, (1988).
- 3) W. Leitner, "The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis: a critical survey", *Coord. Chem. Rev.*, (1996), 153, 257-284.
- 4) D. H. Gibson, "The organometallic chemistry of carbon dioxide", *Chem. Rev.*, (1996), 96, 2063-2095.
- 5) S. Gwizdala, "Etude de la réactivité de CO₂ et d'OCS vis-à-vis de métaux de transition par spectroscopie en matrice à basse température", Thèse en Chimie-Physique, Bordeaux I, (2000).
- 6) D. R. Palmer et R. van Eldik, "The chemistry of metal carbonate and carbon dioxide complexes", *Chem. Rev.*, (1983), 83, 651-731.
- 7) D. H. Gibson, "Carbon dioxide coordination chemistry: metal complexes and surface-bound species. What relationships?", *Coord. Chem. Rev.*, (1999), 185-186, 335-355.
- 8) N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka et Y. Moro-oka, "Fixation of atmospheric CO₂ by a series of hydroxo complexes of divalent metal ions and the implication for the catalytic role of metal ion in carbonic anhydrase. Synthesis, characterization, and molecular structure of LM(OH)]_n (n = 1 or 2) and LM(μ -CO₃)ML (M(II) = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; L = HB(3,5-iPr₂pz)₃)", *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), 115, 5496-5508.
- 9) R. Alsfasser, S. Trofimenko, A. Looney, G. Parkin et H. Vahrenkamp, "A mononuclear zinc hydroxide complex stabilized by a highly substituted tris(pyrazolyl)hydroborato ligand: analogies with the enzyme carbonic anhydrase", *Inorg. Chem.*, (1991), 30, 4098-4100.
- 10) D. J. Darensbourg, M. L. M. Jones et J. H. Reibenspies, "The reversible insertion reaction of carbon dioxide with the W(CO)₅OH⁻ anion. Isolation and characterization of the resulting bicarbonate complex [PPN][W(CO)₅O₂COH]", *Inorg. Chem.*, (1996), 35, 4406-4413.
- 11) S. Ganguly, J. T. Mague et D. M. Roundhill, "Formation of monometallic bis(bicarbonate) complexes of palladium(II) by the insertion of carbon dioxide into palladium(II)-hydroxide bonds", *Inorg. Chem.*, (1992), 31, 3831-3835.
- 12) T. Sakakura, J.-C. Choi, Y. Saito et T. Sako, "Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide: catalysis and mechanism", *Polyhedron*, (2000), 19, 573-576.
- 13) T. Sakakura, J.-C. Choi, Y. Saito, T. Masuda, T. Sako et T. Oriyama, "Metal-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and acetals", *J. Org. Chem.*, (1999), 64, 4506-4508.
- 14) T. Sakakura, Y. Saito, M. Okano, J.-C. Choi et T. Sako, "Selective conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate by molecular catalysis", *J. Org. Chem.*, (1998), 63, 7095-7096.
- 15) J.-C. Choi, T. Sakakura et T. Sako, "Reaction of dialkyltin methoxide with carbon dioxide relevant to the mechanism of catalytic carbonate synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), 121, 3793-3794.
- 16) D. Ballivet-Tkatchenko, O. Douteau et S. Stutzmann, "Reactivity of carbon dioxide with n-butyl(phenoxy)-, (alkoxy)-, and (oxo)stannanes: insight into dimethyl carbonate synthesis", *Organometallics*, (2000), 19, 4563-4567.

- 17) K. T. Jung et A. T. Bell, "An in situ infrared study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia", *Journal of Catalysis*, (2001), 204, 339-347.
- 18) K. T. Jung et A. T. Bell, "Effects of catalyst phase structure on the elementary processes involved in the synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over zirconia", *Topics in Cataly.*, (2002), 20, 97-105.
- 19) S. Xie et A. T. Bell, "An in situ Raman study of dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol over zirconia", *Catal. Lett.*, (2000), 70, 137-143.
- 20) H. Yasuda, J.-C. Choi, S.-C. Lee et T. Sakakura, "Reactivity of diaryloxy palladium complex with TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine) ligand toward carbon monoxide and carbon dioxide", *Organometallics*, (2002), 21, 1216-1220.
- 21) D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies et A. L. Rheingold, "Synthesis, structure, and reactivity of zerovalent group 6 metal pentacarbonyl aryl oxide complexes. Reactions with carbon dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, (1989), 111, 7094-7103.
- 22) D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez et A. L. Rheingold, "Insertion of carbon dioxide into metal alkoxide bonds. Synthesis and structure of tungsten tetracarbonyl carbonate", *J. Am. Chem. Soc.*, (1987), 109, 290-292.
- 23) V. C. Arunasalam, I. Baxter, J. A. Darr, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik et D. M. P. Mingos, "Insertion reactions of small molecules into group 2 metal alkoxides; structural characterization of [Mg₉(η⁵-CO₃)(O₂COMe)₈(η³-OMe)₈(MeOH)₁₃].MeOH.C₇H₈", *Polyhedron*, (1998), 17, 641-657.
- 24) M. H. Chisholm, J. Gallucci et K. Phomphrai, "Coordination chemistry and reactivity of monomeric alkoxides and amides of magnesium and zinc supported by the diiminato ligand CH(CMeNC₆H₃-2,6-ⁱPr₂)₂. A comparative study", *Inorg. Chem.*, (2002), 41, 2785-2794.
- 25) S. K. Mandal, D. M. Ho et M. Orchin, "Reaction of Electrophiles with Manganese(1) and Rhenium(1) Alkoxide Complexes: Reversible Absorption of Atmospheric Carbon Dioxide", *Organometallics*, (1993), 12, 1714-1719.
- 26) R. D. Simpson et R. G. Bergman, "Comparison of the reactivity of (CO)₃L₂ReOR, (CO)₃L₂ReOAr, and (CO)₃L₂ReNHAr with CO₂ and Other Electrophiles", *Organometallics*, (1992), 11, 4306-4315.
- 27) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky et G. W. Coates, "Single-site β-diiminato zinc catalysts for the alternating copolymerization of CO₂ and epoxides: catalyst synthesis and unprecedented polymerization activity", *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), 123, 8738-8749.
- 28) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovit, E. B. Lobkovsky et G. W. Coates, "Polymerization of lactide with zinc and magnesium, β-diiminato complexes: stereocontrol and mechanism", *J. Am. Chem. Soc.*, (2001), 123, 3229-3238.
- 29) R. G. Bergman, "Synthesis and reactions of monomeric late transition metal alkoxo, aryloxo and hydroxo complexes", *Polyhedron*, (1995), 14, 3221-3237.
- 30) A. N. Kornev, T. A. Chesnokova et E. V. Zhezlova, "Tris(trimethylsilyl)siloxides of gadolinium and lanthanum: synthesis, structure and some properties", *J. Organom. Chem.*, (1999), 587, 113-121.
- 31) D. L. Bond, D. L. Clark, R. J. Donohoe, J. C. Gordon, P. L. Gordon, D. W. Keogh, B. L. Scott, C. D. Tait et J. G. Watkin, "A model for trivalent actinides in media containing high carbonate concentrations - Structural

characterization of the lanthanide tetracarbonate [Co(NH₃)₆][Na(μ-H₂O)(H₂O)₄]₂[Ho(CO₃)₄]·4H₂O", *Eur. J. of Inorg. Chem.*, (2001), 2921-2926.

32) B. Taravel, F. Fromage, P. Delorme et V. Lorenzelli, "Etude structurale, par absorption dans l'infrarouge, des aquo-carbonatolanthanidates (III) de de guanidine", *C. R. Acad. Sc.*, (1973), 276, 651-654.

33) B. Taravel, F. Fromage, P. Delorme et V. Lorenzelli, "Etude structurale par absorption dans l'infrarouge et par diffusion RAMAN d'aquo-carbonatolanthanidates (III° de formule générale, Na_x[Ln(CO₃)_y(H₂O)_z], wH₂O", *J. Mol. Str.*, (1973), 16, 483-498.

34) L. G. Tejuca et A. T. Bell, "TPD and IR spectroscopic studies of CO, CO₂ and H₂ adsorption on LaCrO₃", *Appl. Surf. Sci.*, (1989), 37, 353-366.

35) L. G. Tejuca et C. H. Rochester, "Infrared spectroscopy study of the adsorption of pyridine, carbon monoxide and carbon dioxide on the perovskite-type oxides LaMO₃", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, (1984), 80, 1089-1099.

36) J. M. D. Tascon et L. G. Tejuca, "Adsorption of CO₂ on the perovskite-type oxides LaCoO₃", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, (1981), 77, 591-602.

37) M. A. Martin, J. L. G. Fierro et L. G. Tejuca, "Surface interactions between CO₂ and LaFeO₃", *Zeitsch. Physikal. Chem. N. Fol.*, (1981), 127, 237-249.

38) S. Liu, R. Ma, R. Jiang et F. Luo, "Synthesis and structure of hydrated yttrium carbonate, Y₂(CO₃)₃·2.79H₂O", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, (2000), 30, 271-279.

39) D. L. Bond, D. L. Clark, R. J. Donohoe, J. C. Gordon, P. L. Gordon, D. W. Keogh, B. L. Scott, C. D. Tait et J. G. Watkin, "A new structural class of lanthanide carbonates: synthesis, properties, and X-ray structure of the one-dimensional chain complex [Co(NH₃)₆]₆[K₂(H₂O)₁₀]-[Nd₂(CO₃)₈]₂·20H₂O", *Inorg. Chem.*, (2000), 39, 3934-3937.

40) W. Runde, M. P. Neu, C. van Pelt et B. L. Scott, "Single cristal and solution complex structure of Nd(CO₃)₄⁵⁻. The first characterization of a mononuclear lanthanide (III) carbonato complex", *Inorg. Chem.*, (2000), 39, 1050-1051.

41) C. Jegat, M. Fouassier, M. Tranquille et J. Mascetti, "Carbon dioxide coordination chemistry. 2. Synthesis and FTIR study of (carbon dioxide)bis(cyclopentadienyl)(trimethylphosphine)titanium", *Inorg. Chem.*, (1991), 30, 1529-1536.

42) C. Jegat, M. Fouassier et J. Mascetti, "Carbon dioxide coordination chemistry. 1. Vibrational study of trans-bis (carbon dioxide) tetrakis (trimethylphosphine) molybdenum and (carbon dioxide) tetrakis (trimethylphosphine)iron", *Inorg. Chem.*, (1991), 30, 1521-1529.

43) D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse et M. A. Mazid, "Pentanuclear oxoalkoxide clusters of scandium, yttrium, indium and ytterbium, X-ray crystal structures of [M₅(μ₅-O)(μ₃-OPrⁱ)₄(μ₂-OPrⁱ)₄(OPrⁱ)₅] (M = In, Yb)", *Polyhedron*, (1990), 9, 719-726.

44) M. Bachkarev, L. Zaktarov et G. Kalinina, "Organoderivatives of rare earth elements"; Kluwers Academic Publishers, (1995).

45) C. J. Page, S. K. Sur, M. C. Lonergan et G. K. Parashar, "Yttrium(III) oxoisopropoxide: a new synthetic route and reinvestigation of the ¹H, ¹³C, and ⁸⁹Y NMR of Y₅(μ₅-O)(μ₃-OⁱPr)₄(μ₂-OⁱPr)₄(OⁱPr)₅", (1991).

- 46) O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting et K. G. Caulton, "Chemistry of yttrium triisopropoxyde revisited. Characterization and crystal structure of $Y_5(\mu_5-O)(\mu_3-OiPr)_4(\mu_2-OiPr)_4(OiPr)_5$ ", *Inorg. Chem.*, (1989), 28, 263-267.
- 47) M. Kritikos, M. Moustiakimov, M. Wijk et G. Westin, "Synthesis, structure and characterisation of $Ln_5O(OiPr)_3$ with Ln = Nd, Gd or Er", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001), 1, 1931-1938.
- 48) B. Smith, "Isopropanol", , dans Infrared spectral interpretation: a systematic approach, (1999); 71.
- 49) V. Onfroy Dulong, "Polymérisation par ouverture de cycle de carbonates cycliques amorcée par des dérivées des terres rares", Thèse en Sciences Chimiques, Bordeaux I, (1999).
- 50) A. Duda et S. Penczek, "On the difference of reactivities of various aggregated forms of aluminium triisopropoxide in initiating ring-opening polymerizations", *Macromol. Rapid Commun.*, (1995), 16, 67-76.

CONCLUSION

L'augmentation du nombre de travaux portant sur l'utilisation des fluides supercritiques est un reflet de l'importance que la société apporte à l'environnement. En effet, parmi les différents fluides utilisés le dioxyde de carbone est le composé le plus fréquemment employé. Que cela soit pour l'extraction, la séparation, les propriétés originales du scCO₂ en font un outil particulièrement intéressant dans les domaines touchant à la santé tels que la pharmaceutique, l'agroalimentaire... Dans le domaine de la synthèse de polymères, la principale application du CO₂ est l'utilisation en remplacement de solvants organiques plus toxiques. Hormis la synthèse de matériaux composites, il ne ressort pas de cette substitution de solvant des matériaux aux propriétés nouvelles mais plutôt une réponse à des questions de société.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était de mieux appréhender les mécanismes de polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone dans le CO₂ supercritique. Les amorceurs étudiés dans le cadre de cette étude sont les isopropanolates d'aluminium, d'yttrium et de lanthane connus pour être très actifs en solution et donner lieu à un contrôle de la réaction de polymérisation. La poly(ϵ -caprolactone) et les copolymères de l' ϵ -caprolactone sont des matériaux déjà utilisés dans le domaine médical. La synthèse de ces polymères dans le CO₂ supercritique permet d'éviter les impuretés organiques tel que le solvant.

Au regard de l'ensemble des travaux réalisés sur la polymérisation en milieux fluides supercritiques, qui relèvent majoritairement d'une approche phénoménologique, notre démarche a consisté à concevoir et réaliser :

- un banc hautes pressions et hautes températures permettant de déterminer les caractéristiques thermodynamiques du système (solubilité du monomère et du polymère en milieux fluides supercritiques);
- un banc hautes pressions et hautes températures permettant l'étude cinétique et mécanistique de polymérisation en milieux fluides supercritiques;
- un protocole de caractérisation des sites actifs par spectroscopie IR.

La première partie de ce travail a porté sur l'étude thermodynamique du mélange binaire ϵ -caprolactone / CO_2 . Cette étude a permis de déterminer les domaines de solubilité du monomère pour une gamme de température variant de 323K à 383K. La solubilité du polymère dans le CO_2 et dans le mélange CO_2 / ϵ -caprolactone n'a pas été détectée pour cette même gamme de température et pour des pressions atteignant 48MPa. Nous constatons que la présence de monomère n'a pas "joué le rôle" de co-solvant escompté. Les informations majeures acquises au cours de cette étude thermodynamique indiquent que :

- à la pression de travail de 20MPa, le système initial ϵ -caprolactone / CO_2 est homogène à 323K,
- à la pression de travail de 20MPa, le système initial ϵ -caprolactone / CO_2 est biphasique à 383K,
- l'insolubilité du polymère pour toutes les conditions étudiées indique que le polymère précipite dès le début de la réaction de polymérisation.

La deuxième partie de ce travail est relative à l'étude cinétique de la polymérisation de l' ϵ -caprolactone dans le CO_2 . Les trois isopropanolates étudiés (aluminium, yttrium et lanthane) présentent des comportements différents. L'isopropanolate d'aluminium permet d'obtenir des rendements de polymérisation élevés avec des polymères présentant une distribution des masses molaires bimodale, vraisemblablement due à la présence de différentes espèces réactives. Les isopropanolates d'yttrium et de lanthane quant à eux conduisent à la formation de polymères aux indices de polymolécularité faibles. Cependant, ils sont plus sensibles au CO_2 et nous avons montré que leur réactivité en tant qu'amorceurs est fortement abaissée par rapport à celle en solvants classiques.

Dans la troisième partie de ce travail, afin d'interpréter au mieux les résultats acquis sur la polymérisation de l' ϵ -caprolactone dans le CO_2 nous nous sommes intéressés à caractériser les sites actifs au niveau microscopique. L'étude par spectroscopie infrarouge s'est avérée un outil performant. Ainsi, nous avons mis en évidence la formation d'une espèce carbonate. Cette espèce, résultat de l'insertion de dioxyde de carbone dans la liaison métal-oxygène, est stable à 323K et inactive en polymérisation dans le CO_2 . A 383K la stabilité de ce carbonate est abaissée, expliquant l'obtention de polymère lors des expériences réalisées dans le réacteur hautes pressions et hautes températures.

L'ensemble des moyens mis en oeuvre au cours de cette étude est unique et nous a permis de caractériser, au mieux dans le temps imparti pour cette étude, la polymérisation de l' ϵ -caprolactone dans le CO_2 amorcée par les isopropanolates d'aluminium, d'yttrium et de lanthane. Les perspectives à cette étude se situent à plusieurs niveaux :

- ✓ thermodynamique : l'étude de mélange de solvant (par exemple éthanol / CO_2) pour maintenir l'homogénéité du système au cours de la réaction,
- ✓ cinétique : déterminer l'influence du temps de polymérisation, de la pression, de la concentration en monomère et en amorceur,
- ✓ microscopique : l'étude par spectroscopie infrarouge du comportement des amorceurs en présence de CO_2 lors de l'ajout d' ϵ -caprolactone apporterait des informations caractéristiques du mécanisme de polymérisation.

Outre l'approfondissement de ce travail, deux pistes majeures seraient intéressantes à développer :

- la synthèse d'amorceurs spécifiques pour la polymérisation dans le CO_2 (porteur de ligand fluoré) ou/et en vue d'applications médicales (amorceurs supportés pour faciliter la séparation des résidus métalliques et du polymère),
- la copolymérisation de l' ϵ -caprolactone avec le glycolide dans le CO_2 pour obtenir des matériaux sans impuretés déjà utilisés pour la suture (Monocryl®).

Résumé

Cette étude décrit la mise au point de la synthèse de poly(ϵ -caprolactone) dans le dioxyde de carbone supercritique (scCO₂).

Utilisant des isopropanolates d'aluminium, d'yttrium et de lanthane comme amorceurs, la poly(ϵ -caprolactone) a été synthétisée dans le scCO₂. Les rendements obtenus varient énormément, selon les amorceurs et les conditions de polymérisation.

Afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu, une étude plus complète portant sur l'état thermodynamique du système et les interactions microscopiques a été initiée. Des mesures de point trouble pour des mélanges (monomère / CO₂, polymère / CO₂, monomère / polymère / CO₂) ont été effectuées à l'aide d'une cellule PVT équipée de deux fenêtres en saphirs, conduisant à l'établissement des diagrammes de phase pour ces systèmes. De plus, les mélanges amorceurs/CO₂ ont été étudiés par spectroscopie infra-rouge dans le scCO₂ et différents types d'interactions entre l'alcoolate de métal et le CO₂ ont été mis en évidence.

Mots clés

Polymérisation par ouverture de cycles, dioxyde de carbone supercritique, lactones, terres rares, lanthanides, spectroscopie infra-rouge, diagrammes de phases

Summary

This study describes the performing of the synthesis of poly(ϵ -caprolactone) in supercritical CO₂ (scCO₂).

Using isopropoxide of aluminum, yttrium or lanthanum as initiators, poly(ϵ -caprolactone) was synthesized in scCO₂. Yields in polymer varied tremendously depending on the initiators and the reaction conditions.

In order to better understand the polymerization process, a more thorough study was initiated on the thermodynamic state of the medium and the microscopic interactions. Thus, the demixing pressures for binary (monomer/CO₂, polymer/CO₂) and ternary mixtures (monomer/polymer/CO₂) were determined using a PVT cell equipped with two sapphire windows leading to the phase diagrams for these systems. Furthermore, initiators/CO₂ mixtures were studied using infra-red spectroscopy techniques in supercritical conditions. Different interactions between the metal alkoxides and CO₂ were evidenced. Other analytical methods were also used to identify the products of these interactions.

Keywords

Ring opening polymerization, supercritical carbon dioxide, lactones, rare earth, lanthanides, infra-red spectroscopy, phase diagrams

2002

**|| Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone
dans le dioxyde de carbone supercritique**



Vincent BERGEOT