



**HAL**  
open science

## Préparation et caractérisation de poly(phénylquinoxaline)s poreux

Samuel Merlet

► **To cite this version:**

Samuel Merlet. Préparation et caractérisation de poly(phénylquinoxaline)s poreux. Matériaux. Université de Savoie, 2006. Français. NNT: . tel-00120147

**HAL Id: tel-00120147**

**<https://theses.hal.science/tel-00120147>**

Submitted on 13 Dec 2006

**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.

# THESE

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE SAVOIE**

Département Science Pour l'Ingénieur

Spécialité : **Matériaux Polymères et Composites**

Préparée au **Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés  
Spécifiques – LMOPS**

Présentée le **10 octobre 2006** par

**Samuel MERLET**

---

---

## **ELABORATION ET CARACTERISATION DE POLY(PHENYLQUINOXALINE)S POREUX**

---

---

---

Directeurs de thèse :

Michel BARTHOLIN  
Catherine MARESTIN

---

Soutenue devant la commission d'examen:

Michel BARTHOLIN	Directeur
Michel DUMON	Rapporteur
Anne JONQUIÈRES	Rapporteur
Vincent JOUSSEAUME	Examineur
Catherine MARESTIN	Co-directrice
Eric ROCHE	Examineur



A la mémoire de Michel Bartholin,

A mes parents,  
A Véro,  
A ma fille Romane



## Mes Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS) dirigé par Mr Régis Mercier. Mes premiers remerciements lui sont donc attribués pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer tout mon respect et ma reconnaissance à Mr Michel Bartholin pour avoir été mon directeur de thèse officiel. Malgré une fonction "d'homme de paille" comme il se plaisait à le dire, cela restera un profond honneur pour moi d'avoir eu un tel directeur de thèse.

Je remercie profondément Kathy Marestin, co-directrice de ma thèse qui m'a guidée tout au long de ces trois années. Je la remercie pour ses conseils, sa grande disponibilité et sa gentillesse débordante. Je la remercie également pour m'avoir laissé la liberté d'organiser mon travail comme je le souhaitais, de défendre mes idées jusqu'au bout même si celles-ci se sont avérées quelques fois infructueuses.

Je souhaite remercier Mr Michel Dumon pour avoir accepté de présider la commission d'examen. Je le remercie, de même que Mme Anne Jonquières pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs de la thèse. Enfin, j'exprime mes remerciements à Mr Vincent Jousseau et Mr Eric Roche pour avoir accepté de participer à la commission d'examen.

Mes plus grands remerciements vont ensuite vers l'ensemble des membres permanents du LMOPS. Je remercie plus particulièrement Sylvain Brunel (le technicien hors-pair du poly(oxyde d'éthylène) qui m'a accompagné lors de ma 1<sup>ère</sup> année au labo), Dominique Picq (encyclopédie vivante du vin et des accords met-vin ; donne aussi de bons conseils en RMN!), Vincent Martin ou monsieur sécurité (très accro à la photo et qui est toujours disponibles pour résoudre les nombreux problèmes informatiques!), Frédéric Schiets (dit "Fred le Belge" et ses grandes discussions...), et bien sûr notre secrétaire Odile.

Je désire exprimer ma profonde reconnaissance aux personnes "extérieure" au LMOPS et qui m'ont apporté une aide précieuse tout au long de mon travail. Je pense particulièrement à Anne Bonhommé (SCA), Soufflette (SCA), Bernard (Atelier SCA), Olivier Romeyer (Université de Savoie), Christiane Monnet, Annick Waton et Fernande Boisson (Service RMN FPL), Vincent Jousseau (CEA Leti), Caroline Celle et Jean-Paul Chapel (LMPB).

En tant que moniteur pendant ces trois années de doctorat, je tiens à remercier l'ensemble du personnel SGM de l'IUT de Chambéry. Je remercie en particulier Sylvie Neyertz (ma tutrice), Corine Bas (qui m'a guidé pendant mes premières expériences d'enseignements) et Jean-Louis Marin (directeur des études et qui a fait beaucoup d'efforts pour me faire des emplois du temps adaptés à ma situation de Lyonnais...).

Enfin merci à tous les thésards et stagiaires du LMOPS anciens et actuels grâce auxquels le travail au LMOPS est un vrai plaisir! Un grand merci à Benoît (mon modèle d'enseignant de TP de l'IUT...!), Jéjé (& et sa chère et tendre Vava, toujours partant pour une petite chorégraphie de *call on me...*), Ludo (pour ces premiers jours de découverte du labo ensemble, pour tes discussions pointilleuses et tes remarques de physicien...merci pour tout!), Karim (pour ton dynamisme), Nath (pour ta bonne humeur, surtout après quelques verres d'eau ferrugineuse...), Lolo (pour ta grande culture de certaines choses...), Julien (et nos origines communes qui j'espère ne s'arrêteront pas là!), Raph (allez les verts...!), Ed (pour ton esprit créatif, mélange de géo-trouve-tout et de macguiver...!) et enfin à tout ceux que je n'oublie pas : Elsa, Charlotte, la Volley Team...

## Liste des abréviations et symboles

AcOEt	Acétate d'éthyle
ATG	Analyse thermogravimétrique
Boc	<i>t</i> -butyloxycarbonyle
Boc <sub>2</sub> O	Ditertbutyldicarbonate
COC	Copolymère oléfine cyclique
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DMAP	Diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
E <sub>a</sub>	Energie d'activation
η <sub>inh</sub>	Viscosité inhérente
γ	Energie interfaciale
GC-MS	Chromatographie en phase vapeur couplée spectromètre de masse
H	Constante de Henry
IRTF	Infra-rouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
N <sub>c</sub>	Densité de cellules
NMP	<i>N</i> -méthyl-2-pyrrolidone
NUR	Nombre d'unité de répétition
P	Taux volumique de porosité
PC	Polycarbonate
PCL	Polycaprolactone
PEI	Poly(éther imide)
PEKK	Poly(éther cétone cétone)
PESF	Poly(éther sulfone)
φ	Diamètre moyen
PI	Polyimide



PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PMS	Poly(méthyle styrène)
PMSQ	Poly(méthylsilsesquioxane)
POP	Poly(oxyde de propylène)
PPQ	Poly(phénylquinoxaline)
PS	Polystyrène
Ps	Pression de saturation
PSSQ	Polysilsesquioxane
PSU	Polysulfone
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
R	Constante des gaz parfaits
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
STP	Condition standard de température et de pression
$T_f$	Température de moussage
$t_f$	Temps de moussage
$T_g$	Température de transition vitreuse
Ts	Température de saturation
TMA	Analyse thermomécanique

# Sommaire Général

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: BIBLIOGRAPHIE - ELABORATION DE MATERIAUX POLYMERES POREUX: DE LA MACROPOROSITE A LA NANOPOROSITE	4
I. Introduction	7
II. Matériaux poreux obtenus par la technique de moussage: Cas des mousses microcellulaires	9
III. Méthode d'empreinte	34
IV. Conclusion	39
CHAPITRE II: STRATEGIE ET ETUDE SUR MOLECULES MODELES	48
I. Choix des groupements thermolabiles	51
II. Choix de la matrice polymère	54
III. Synthèse de phénylquinoxalines phénoliques	60
IV. Cycloadduits de Diels-Alder (Résidus non polaires)	68
V. Carbonates de t-butyle (Résidus polaires)	84
VI. Conclusion	91
CHAPITRE III: PREPARATION ET CARACTERISATION DE POLY(PHENYLQUINOXALINE)S PORTEURS DE GROUPEMENTS THERMOLABILES	96
I. Introduction	99
II. Synthèse et caractérisation de monomères bis( $\alpha$ -dicétone)s hydroxylées	100
III. Réactivité des bis( $\alpha$ -dicétone)s	121
IV. Préparation de PPQ porteurs de groupements thermolabiles carbonates	131
V. Conclusion	156
CHAPITRE IV: CINETIQUE DE DECOMPOSITION	158
I. Introduction	161
II. Bibliographie	161
III. Etude cinétique de la décomposition du modèle Q-Boc	162

IV.	Etude comparative des modèles et polymères	172
V.	Conclusion	179

CHAPITRE V: FORMATION ET CARACTERISATION DE FILMS DE PPQ	
--	--

POREUX	182
--------	-----

I.	Introduction	185
II.	Formation de la porosité: Taux volumique de porosité	186
III.	Etude morphologique de la porosité	195
IV.	Etude diélectrique des mousses	227
V.	Conclusion	233

CONCLUSION GENERALE	238
---------------------	-----

PARTIE EXPERIMENTALE	242
----------------------	-----

I.	Synthèse des modèles et monomères	244
II.	Synthèse des polymères poly(phénylquinoxaline)s	251
III.	Techniques expérimentales	255

ANNEXES	260
---------	-----

# **Introduction Générale**



De par les propriétés intrinsèques que leur confère leur morphologie (faible densité, pouvoir isolant, résistance à l'impact...) les matériaux poreux sont utilisés pour de très nombreuses applications.

La plupart concernent des polymères "techniques" ou de "commodité", parmi lesquels on compte le polystyrène expansé, les mousses polyuréthanes, polyéthers ou polyéthylènes. Ces matériaux sont utilisés dans des domaines aussi variés que l'ameublement, l'isolation thermique et phonique ou encore l'emballage. Dans ce cas la porosité est assez large ( $> 10 \mu\text{m}$ ).

D'autres matériaux poreux, basés sur des polymères de haute performance, font l'objet d'un intérêt croissant pour des applications très spécifiques, que ce soit pour la réalisation de dispositifs d'optique ou d'isolants d'interconnexions en microélectronique... Dans cette perspective, le développement de nouvelles technologies et la miniaturisation des systèmes actuels requièrent l'élaboration de matériaux "nanostructurés" de porosité submicronique.

Par ailleurs, les caractéristiques de la porosité (dimension, taux de porosité, connectivité des pores...) conditionnent fortement les propriétés macroscopiques des matériaux poreux. Il est donc essentiel de comprendre les mécanismes de formation de la porosité de façon à contrôler le plus rigoureusement possible la morphologie finale des matériaux obtenus.

Dans le cadre de ce travail, l'objectif fixé consiste à élaborer des matériaux de haute performance ayant une porosité fermée et de taille submicronique. La stratégie proposée consiste à traiter thermiquement un film de polymère comportant des groupements thermolabiles greffés en chaîne latérale, la porosité du matériau final étant générée par la libération in-situ d'agents porogènes.

Ce travail s'articulera en cinq parties :

La partie bibliographique sera destinée à présenter les principaux modes d'élaboration de la porosité au sein de matériaux polymères. Une attention particulière sera portée sur la compréhension des mécanismes de formation des pores.

Le 2<sup>nd</sup> chapitre sera consacré à différentes études sur molécules modèles permettant de définir et valider la stratégie adoptée dans ce travail.

Le 3<sup>ème</sup> chapitre décrira la synthèse et caractérisation de monomères fonctionnels, leur polymérisation par polycondensation et leur post-fonctionnalisation.

Le 4<sup>ème</sup> chapitre sera une étude cinétique de la décomposition de groupes thermolabiles. Ce travail sera destiné à déterminer les conditions optimales permettant de générer des agents porogènes au sein du matériau.

Enfin, le 5<sup>ème</sup> et dernier chapitre décrira l'élaboration et la caractérisation de matériaux poreux, de la nano à la macroporosité.

# Chapitre I

## Bibliographie

**Elaboration de matériaux polymères poreux:  
De la macroporosité à la nanoporosité**





## SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
<b>II. MATERIAUX POREUX OBTENUS PAR LA TECHNIQUE DE MOUSSAGE : CAS DES MOUSSES MICROCELLULAIRES .....</b>	<b>9</b>
II.1. INTRODUCTION ET DEFINITION.....	9
II.2. PRINCIPE D'ELABORATION .....	11
II.3. SATURATION : SOLUBILISATION D'UN GAZ DANS UN POLYMERE .....	13
II.3.1 <i>Influence de la structure chimique</i> .....	13
II.3.2 <i>Influence de la pression de saturation</i> .....	14
II.3.3 <i>Effet de la température de saturation</i> .....	16
II.3.4 <i>Phénomène de plastification</i> .....	17
II.4. NUCLEATION & CROISSANCE CELLULAIRE : THEORIES ET MECANISMES .....	19
II.4.1 <i>Nucléation homogène</i> .....	19
II.4.2 <i>Nucléation hétérogène</i> .....	21
II.4.3 <i>Croissance des cellules</i> .....	24
II.5. MORPHOLOGIE DES MATERIAUX MICROCELLULAIRES : LES PARAMETRES CLES .....	25
II.5.1 <i>Diffusion du gaz vers le milieu extérieur : formation d'une couche surfacique non poreuse</i> .....	25
II.5.2 <i>Effet de la température sur la morphologie des cellules formées</i> .....	28
II.5.3 <i>Effet de la concentration en gaz sur la morphologie des cellules formées</i> .....	29
II.6. CONCLUSION .....	33
<b>III. METHODE D'EMPREINTE .....</b>	<b>34</b>
III.1. INTRODUCTION ET DEFINITION .....	34
III.2. APPROCHE COPOLYMERES A BLOCS .....	34
III.3. APPROCHE MELANGE .....	37
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>39</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>40</b>

## I. Introduction

Un matériau organique poreux peut être décrit en fonction de divers paramètres. Outre la nature chimique de la structure polymère, il peut plus particulièrement être caractérisé par :

⇒ *Le diamètre moyen des pores (aussi appelé taille des pores,  $\phi$ )*

⇒ *La nature (porosité ouverte ou fermée) et forme des pores*

⇒ *La distribution de la taille des pores*

⇒ *Le taux volumique de la porosité (P)*

⇒ *La répartition (homogène, isotrope) des pores*

C'est l'ensemble de ces caractéristiques qui conditionnent d'une part le type d'application visée (étant donné que les propriétés fonctionnelles des matériaux poreux en dépendent) et d'autre part, le mode d'élaboration de ces matériaux.

L'un des paramètres fondamental permettant une classification des matériaux poreux concerne la taille des pores. Dans cette perspective, et avec l'explosion depuis une dizaine d'années de la recherche et développement sur les matériaux nanostructurés, l'IUPAC a défini 3 types de porosités :

$\phi < 2 \text{ nm}$	<b>Microporosité</b>	} <b>Nanoporosité</b>
$2 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$	<b>Mésoporosité</b>	
$50 \text{ nm} < \phi$	<b>Macroporosité</b>	

Le terme de "nanoporosité", moins bien défini mais utilisé de façon récurrente dans la littérature, correspond plus largement aux désignations de micro et mésoporosités. Dans le cadre de cette étude bibliographique, c'est ce terme de "nanoporeux" qui sera utilisé pour caractériser tous les matériaux dont la taille des pores est inférieure à 50 nm.

Il existe de nombreuses techniques d'élaboration de matériaux poreux. Certaines méthodes, très classiques et générales, sont largement décrites dans la littérature, comme les techniques de moussage[1-3], d'inversion de phase[4-7] ou enfin les méthodes d'empreinte[8, 9]. Mais il existe également de nombreuses autres méthodes plus spécifiques (microémulsion[8, 10, 11], polymères

de coordination (ou réseaux métal-organique MOF)[12-14] ...). Toutefois, toutes ces techniques ne permettent pas d'accéder au même type de porosité.

L'objectif n'est pas ici de développer de manière exhaustive tout ce qui peut exister en termes d'élaboration de matériaux polymères poreux. Il s'agit plutôt d'introduire deux des techniques les plus utilisées pour la formation de porosité au sein de polymères, d'en comprendre les différents principes et les mécanismes de formation des pores.

Nous avons donc délibérément choisi de développer plus particulièrement 2 techniques dans cette partie bibliographique :

- le moussage
- la méthode d'empreinte

Ces 2 méthodes font appel à des concepts physiques et physico-chimiques très différents. Si la première conduit en règle générale à une porosité de taille supérieure au micron, la seconde est rapidement devenue une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux nanoporeux. Il nous a paru essentiel de comprendre dans ces deux cas quels étaient les paramètres fondamentaux qui conduisent à la formation de porosité et qui permettent d'obtenir des pores de nature et de tailles très différentes.

La compréhension des mécanismes de formation de la porosité permettra de discuter les résultats obtenus lors de l'élaboration de matériaux poreux (de la nano à la macroporosité) dans le cadre de ce travail.

## II. Matériaux poreux obtenus par la technique de moussage : cas des mousses microcellulaires

### II.1. Introduction et définition

Les techniques de moussage sont des méthodes d'élaboration de matériaux poreux qui reposent sur l'utilisation d'agents de moussage. Ces derniers peuvent être de deux types : chimique ou physique.

Les agents de moussage sont dits "chimiques" lorsqu'ils résultent d'une réaction ou d'une décomposition thermique ayant lieu pendant la mise en œuvre du matériau. Un exemple typique est la production de mousses thermodures polyuréthanes pour lesquelles l'agent de moussage est du CO<sub>2</sub> libéré lors de la réaction à haute température entre les fonctions isocyanates et une certaine quantité d'eau additionnée au milieu.

Les agents de moussage physiques correspondent simplement à des molécules volatiles inertes. Il peut s'agir de propane, butane, hydrofluorocarbones (HFC's), hydrochlorofluorocarbones (HCFC's). Ces derniers sont par exemple utilisés dans des procédés d'extrusion pour la formation en continu de mousses thermoplastiques (PS, PVC, PP...)[15].

Par ailleurs, l'utilisation de gaz inertes tels que N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> dans les procédés de moussage s'est récemment imposée comme solution alternative pour remplacer les agents de moussage physiques considérés comme nocifs pour l'environnement (en particulier les molécules chlorées et fluorées). L'utilisation du CO<sub>2</sub>, notamment dans son état supercritique, a permis depuis les années 90 une avancée considérable dans l'élaboration de nouveaux matériaux cellulaires. Le CO<sub>2</sub> est en effet un agent de moussage de choix de par ses propriétés physico-chimiques : paramètres critiques accessibles ( $T_c = 31.05$  °C,  $P_c = 7.286$  MPa), non toxique, non inflammable et enfin disponible dans le commerce à très haut niveau de pureté.

Les matériaux obtenus sont essentiellement de type macroporeux. Le terme générique désignant le plus souvent ces matériaux est celui de « mousses ». Là encore, suivant la taille et le nombre de pores par unité de volume (appelé densité de cellules), 3 types de mousse sont couramment distingués :

Mousse	$\phi^a$ ( $\mu\text{m}$ )	$N_c^b$ (cellules/cm <sup>3</sup> polymère)
Cellulaire	10-500	$10^5 - 10^6$
Microcellulaire	1-10	$10^7 - 10^9$
Ultramicrocellulaire	< 1	$10^{10}-10^{13}$

<sup>a</sup>Diamètre moyen des cellules. <sup>b</sup> $N_c$  = densité de cellules ou nombre de cellules par unité de volume de matériau dense.

**Tableau 1. Classification des mousses.**

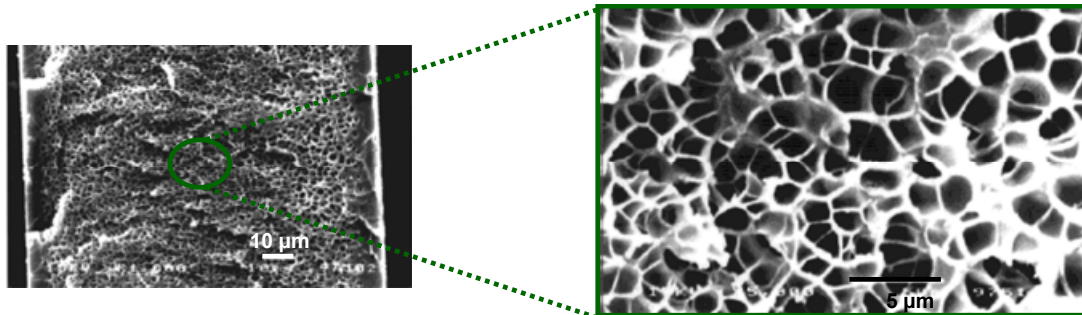
Depuis l'apparition des premières mousses, synthétisées à partir de résines phénol & urée-formaldéhyde aux débuts des années 1900, de très nombreux travaux de recherche et développement ont été réalisés dans les 50 dernières années. A l'heure actuelle, ces matériaux suscitent toujours le même intérêt, que ce soit du point de vue fondamental (émergence de nouvelles idées sur la compréhension des mécanismes de moussage) ou pour le développement de nouvelles applications issues du moussage de nouveaux polymères aux propriétés innovantes. L'un des objectifs majeurs concerne le contrôle et la réduction de la taille de la porosité fermée.

Les matériaux microcellulaires sont des mousses ayant des cellules fermées de diamètre compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  et avec une densité  $N_c$  de l'ordre de  $10^7 - 10^9$  cellules/cm<sup>3</sup>. L'idée originale d'introduire de très petites cellules au sein de polymères par nucléation de gaz a été proposée par Suh *et al.*[16] du MIT, au début des années 80, comme un moyen de réduire la consommation, le coût et la masse de produits thermoplastiques, tout en conservant leur propriétés mécaniques. L'hypothèse clé de cette idée était que les cellules atteignent une taille suffisamment petite, telle que la densité du matériau puisse être diminuée sans altérer les propriétés mécaniques, voire même en améliorant certaines.

La plupart des travaux sur les matériaux microcellulaires ont longtemps été restreints aux polymères amorphes les plus courants tels que le polystyrène[17-19], le polypropylène atactique[20], le poly(chlorure de vinyle)[21, 22] et le polycarbonate[23-25]. Mais devant le potentiel et la polyvalence de ces mousses, les matériaux microcellulaires ont récemment été étendus aux polymères semi-cristallins, tels que le poly(éthylène téréphtalate)[26, 27], aux polymères de hautes performances, tels que les polyimides, polysulfones[28, 29] et aux thermodurs[30].

Les matériaux microcellulaires présentent de nombreux avantages par rapport aux mousses cellulaires et aux matériaux denses. Associés à une faible densité, ils ont typiquement une meilleure résistance à la rupture, une haute rigidité, une bonne résistance à l'impact et de bonnes

propriétés d'isolation thermique et électrique[31]. Avec de telles propriétés, les matériaux microcellulaires ont trouvé de nombreuses applications innovantes dans des domaines tels que l'emballage, l'isolation thermique et électrique, la filtration, l'automobile et l'aéronautique.

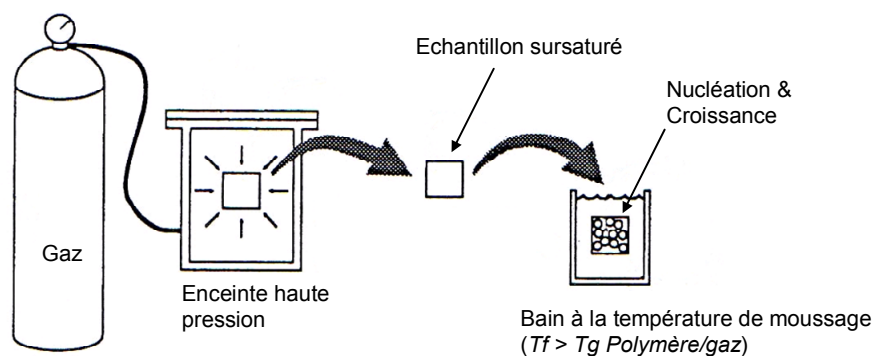


*Figure 1. Exemple d'une mousse microcellulaire polysulfone (adapté de Krause et al., 2001).*

## II.2. Principe d'élaboration

La formation des matériaux microcellulaires repose sur un principe en 3 étapes :

- (1) Le polymère est saturé par un gaz inerte dans une enceinte haute pression.
- (2) Le mélange polymère/gaz, dans un état sursaturé (dû à une augmentation de la température de l'enceinte ou à une dépressurisation rapide), est soumis respectivement soit à une diminution de pression ("P-quench")[32, 33], soit à une augmentation de température ("T-quench" ; voie la plus couramment utilisée et représentée en *Figure 2*), ce qui conduit à la nucléation de cellules.
- (3) La croissance des cellules nucléées, à la température de moussage ( $T_f$ ), conduit au matériau poreux final.

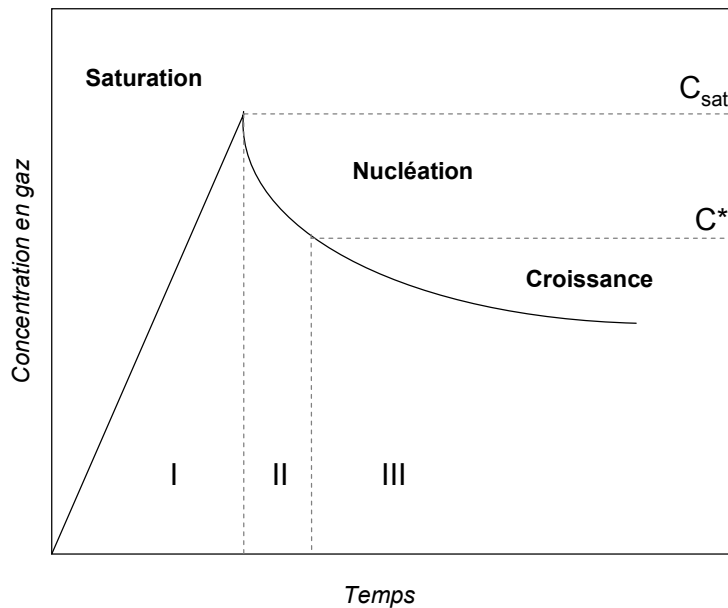


*Figure 2. Procédé de fabrication microcellulaire (adapté de Kumar et al., 1993).*

Quelle que soit la nature chimique de la matrice polymère étudiée, l'obtention d'une structure poreuse est toutefois assujettie à un choix judicieux de la température de moussage. En effet, si la température de moussage est inférieure à la température de transition vitreuse du système (polymère plastifié par le gaz), le système reste dans un état vitreux et empêche la formation de porosité. De même, si la température de moussage est supérieure à la  $T_g$  de la matrice polymère "brute", aucune porosité ne peut être obtenue. Dans ces conditions, les cellules formées disparaissent par effondrement de la structure car le polymère se trouve dans un état caoutchoutique. Des structures poreuses microcellulaires sont donc exclusivement obtenues pour une température de moussage telle que:

$$T_{g_{\text{polymère plastifié}}} < T_f < T_{g_{\text{polymère "brut"}}$$

Dans de telles conditions, l'évolution de la concentration de gaz au sein du polymère pendant le procédé de moussage est représentée en *Figure 3*. Trois domaines peuvent être distingués : la saturation, la nucléation et la croissance.



**Figure 3. Relation entre la concentration de gaz et le déroulement du mécanisme de moussage (adapté de Gosselin, 2005[34]).**

La première phase du processus est caractérisée par une augmentation de la concentration du gaz dans le polymère (zone I) jusqu'au seuil de solubilité ( $C_{sat}$ ), sous la pression de saturation. Après dépressurisation, le polymère n'est plus dans un état d'équilibre thermodynamique, mais se trouve dans un état sursaturé. Les molécules de gaz solubilisées dans le polymère tendent alors à



"s'associer" localement. Le phénomène de nucléation correspond ainsi à l'apparition de pores de taille critique (c'est-à-dire dont la taille est suffisante pour leur assurer une certaine stabilité).

La nucléation (zone II) perdure tant que la concentration en gaz dans le polymère demeure suffisamment élevée (supérieure à une concentration critique  $C^*$ ).

La dernière étape est marquée par la diffusion du gaz résiduel dissous vers les cellules, provoquant ainsi la croissance des cellules. Cette dernière se poursuivra jusqu'à ce que le système ait atteint un état d'équilibre.

## **II.3. Saturation : solubilisation d'un gaz dans un polymère**

### II.3.1 Influence de la structure chimique

Dans le procédé de moussage microcellulaire, la concentration en gaz est un paramètre clé pour le contrôle de la morphologie finale (taille et densité de cellules). La quantité de gaz dissoute dans le polymère après l'étape de saturation dépend de plusieurs facteurs tels que la nature chimique du polymère, la pression de saturation  $P_s$  et la température de saturation  $T_s$ .

Deux techniques expérimentales sont couramment utilisées pour déterminer la concentration en gaz dans un échantillon de film polymère, et pour évaluer l'influence des paramètres de saturation.

La première méthode (méthode A) consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon sursaturé ayant subi une détente. La difficulté de cette mesure réside dans l'estimation rigoureuse et précise du poids de l'échantillon sursaturé, immédiatement après la détente (due à des phénomènes de désorption rapide). La concentration en gaz est en général exprimée simplement en milligramme de gaz par gramme de polymère (mg gaz/g).

La seconde méthode (méthode B) consiste à mesurer la chute de pression dans l'enceinte occasionnée par la solubilisation du gaz dans l'échantillon. Cette méthode est communément utilisée pour l'étude de sorption dans les polymères vitreux[35, 36]. La concentration en gaz est généralement exprimée en  $\text{cm}^3$  gaz (STP) /  $\text{cm}^3$  de polymère. Dans un but de simplification, les résultats décrits par cette méthode ont été exprimés en mg gaz/g de polymère et comparés aux autres résultats significatifs de la littérature dans le tableau ci-dessous.

Polymère	Ps (MPa)	Ts (°C)	ts (h)	$[\text{CO}_2]_{\text{sat}}$ (mg/g)	Méthode	Réf.
PS	24.7	80	3	118	A	McCarthy(1998)[18]
PC	4.8	20	60	90	A	Kumar(1994)[24]
PVC	4.8	22	400	75	A	Kumar(1993)[22]
PMMA	3.4	24	nc	100	A	Handa(2000)[37]
COC <sup>1</sup>	5.0	25	2	37	B	Krause(2001)[28]
PSU <sup>2</sup>	5.0	25	2	67	B	Krause(2001)[28]
PSU <sup>2</sup>	5.7	23	50	90	A	Sun(2002)[29]
PESF <sup>3</sup>	5.7	23	50	80	A	Sun(2002)[29]
PESF <sup>3</sup>	5.0	25	2	67	B	Krause(01)[28]
PI <sup>4</sup>	5.0	25	2	121	B	Krause(2002)[38, 39]
PEI <sup>5</sup>	5.0	25	2	71	B	Krause(2001)[40]
PEI <sup>5</sup>	5.7	23	50	85	A	Sun(2002)[29]
PEKK <sup>6</sup>	5.7	23	120	24	A	Sun(2002)[29]

<sup>1</sup>Copolymère cyclique oléfine de type Topas<sup>®</sup> (Ticona). <sup>2</sup>Polysulfone de type Udel<sup>®</sup> (Amoco). <sup>3</sup>Poly(éther-sulfone) de type Radel<sup>®</sup> (Amoco). <sup>4</sup>Polyimide de type Matrimid<sup>®</sup> (Ciba). <sup>5</sup>Poly(éther-imide) de type Ultem (GE). <sup>6</sup>Poly(éther-cétone-cétone) (Dupont).

**Tableau 2. Saturation des principaux polymères microcellulaires étudiés.**

Ces résultats montrent que dans des conditions de température et pression analogues, la concentration de saturation en gaz,  $[\text{CO}_2]_{\text{sat}}$ , dépend fortement de la structure chimique des polymères.

Kazarian *et al.*[41, 42] ont montré par IRTF que la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les polymères est fortement liée à des interactions de type acide-base de Lewis entre les molécules de gaz et certains groupements des chaînes polymères (carbonyle, sulfone...). Par ailleurs, Dardin et DeSimone[43, 44] ont utilisé une technique de RMN <sup>19</sup>F haute pression pour montrer l'existence d'interactions de type Van der Waals entre le  $\text{CO}_2$  et les composés fluorés.

On remarquera par ailleurs la forte solubilité du  $\text{CO}_2$  dans le polyimide de type Matrimid<sup>®</sup>.

### II.3.2. Influence de la pression de saturation

La concentration d'un gaz dans un polymère est liée à la pression de saturation. En effet la concentration à l'équilibre peut être donnée par la loi de Henry (Eq. 1) qui postule que pour une

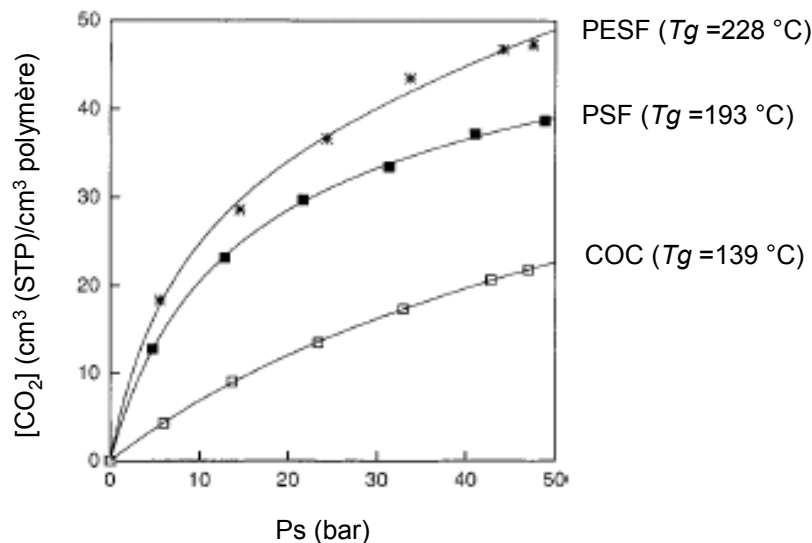
température et une pression donnée, la quantité de gaz dissous dans un polymère est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz.

$$C = H \times P_s \quad (\text{Eq. 1})$$

avec C la concentration de gaz (mg/g polymère), H la constante de Henry qui dépend de la température et du couple gaz/polymère (mg/(g.MPa)), et  $P_s$  la pression de saturation (MPa).

Cette loi est vérifiée pour des pressions relativement faibles et plus particulièrement pour les polymères étant dans un état caoutchoutique. Kumar et Weller[45] ont cependant montré la linéarité de la concentration en  $\text{CO}_2$  en fonction de  $P_s$  sur du polycarbonate et pour une gamme de pression allant de 2 à 6.5 MPa.

Un certain écart à la linéarité est observé pour des polymères de plus hautes  $T_g$  décrit par Krause *et al.*[28, 38, 40], tels que le PES et PSU représentés *Figure 4*.



**Figure 4.** Evolution de  $[\text{CO}_2]$  d'équilibre à 25 °C dans des films de COC, PSU et PESF ( $T_g$  déterminée par DSC) en fonction de la pression de saturation (adapté de Krause, 2001).

Cette évolution de la concentration en  $\text{CO}_2$  en fonction de la pression de saturation est caractéristique d'un double mécanisme de solubilisation combinant à la fois une dissolution selon la loi de Henry (Eq. 1) et une adsorption de type Langmuir[46-48]. Ce dernier phénomène peut s'expliquer par la présence de microvides dans les polymères vitreux, dûs à un état de non

équilibre lors de leur mise en œuvre. Selon ce modèle de double sorption, la concentration en CO<sub>2</sub> peut être exprimée par :

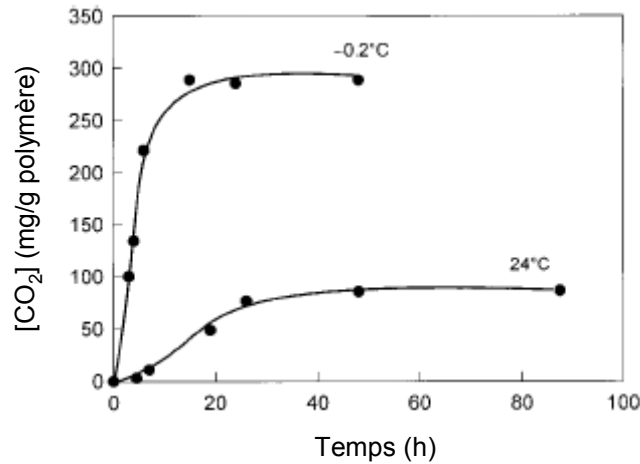
$$C = (H \times P_s) + \frac{C_H' \times b}{1 + b \times P_s} \quad (\text{Eq. 2})$$

avec C la concentration de gaz (cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> polymère), H la constante de Henry (cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> polymère/MPa), C<sub>H</sub>' est un paramètre de capacité de Langmuir (cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> polymère), b est la constante d'affinité de Langmuir (MPa<sup>-1</sup>) et P<sub>s</sub> la pression de saturation (MPa).

### II.3.3. Effet de la température de saturation

La saturation d'un polymère par un gaz est gouvernée par la diffusion de ce gaz dans la matrice polymère. Ce phénomène est généralement très lent et peut conduire à des équilibres de saturation allant de quelques heures à quelques jours (en outre la diffusion est d'autant plus longue que l'échantillon est épais). La température de saturation est un paramètre fondamental qui fixe la concentration de saturation en CO<sub>2</sub>. Si une augmentation de température est susceptible d'augmenter la vitesse de diffusion, cet effet entraîne néanmoins un taux final de saturation plus faible, dû à une diminution de la solubilité des gaz avec la température.

L'effet de la température de saturation a été étudié en détail par Handa *et al.*[37] pour le système PMMA/CO<sub>2</sub>. La solubilité a été mesurée (méthode A) sous pression constante de 3.4 MPa et à différentes températures. Une rapide augmentation de la solubilité a été observée en diminuant la température, en particulier au dessous de 10 °C. D'autre part, ces auteurs ont montré que la cinétique d'adsorption est plus rapide à basse température. Ceci est illustré dans la *Figure 5* qui compare les cinétiques d'adsorption à -0.2 et 24 °C. Handa *et al.* ont donc mis en évidence l'efficacité d'une augmentation de la concentration de CO<sub>2</sub> dissous dans le polymère, en diminuant de la température de saturation.



**Figure 5. Cinétique d'adsorption du CO<sub>2</sub> dans le PMMA à 24 et -0.2 °C (adapté de Handa, 2000).**

La solubilité et la cinétique d'adsorption d'un gaz sont plus importantes dans un milieu caoutchoutique[49, 50]. De ce fait, Handa *et al.* attribuent l'augmentation de solubilité et de cinétique lorsque la température devient inférieure à 10 °C, à un changement d'état du PMMA. Ils suggèrent que la forte solubilisation du CO<sub>2</sub> à basse température entraîne une plastification importante du polymère et que ce dernier se trouve alors dans un état caoutchoutique. Ce phénomène est qualifié de vitrification rétrograde.

#### II.3.4. Phénomène de plastification

L'effet de plastification des polymères par certains gaz, et notamment le CO<sub>2</sub>, joue un rôle très important dans le mécanisme de formation de la porosité. En effet, la plastification, qui se traduit par une diminution de la  $T_g$  du système polymère/gaz, permet la nucléation et la croissance de cellules à une température inférieure à la  $T_g$  du polymère initial. En revanche, la diffusion du gaz vers l'extérieur de l'échantillon limite l'effet de plastification et se traduit par une augmentation progressive de la  $T_g$  du système. Lorsque tout le gaz initialement présent a "diffusé", le polymère retrouve sa  $T_g$  initiale et un état vitreux, qui permet ainsi la stabilisation du matériau poreux fermé.

Mesurer l'abaissement de la  $T_g$  d'un système polymère/gaz par des méthodes conventionnelles est difficile étant donné que ce système n'est pas en équilibre dans les conditions usuelles d'analyses (Patm). Une détermination rigoureuse de la  $T_g$  nécessite donc le développement de techniques spécifiques. Par exemple Handa *et al.* ont mesuré la  $T_g$  du système PMMA/CO<sub>2</sub> par une méthode de DSC sous pression constante[37]. La  $T_g$  d'un système

polymère/gaz est plus généralement déterminée par la transition transparent/opaque de l'échantillon lors de son moussage, significatif d'un début de croissance cellulaire macroscopique. En effet, le mécanisme de nucléation & croissance n'a lieu que lorsque la viscosité du système est suffisamment faible pour permettre une déformation, autrement dit lorsque l'échantillon passe d'un état vitreux à un état caoutchoutique.

Un modèle théorique a été développé par Chow pour prédire la  $T_g$  d'un système polymère/gaz[51]. Selon ce modèle, la  $T_g$  est donnée par :

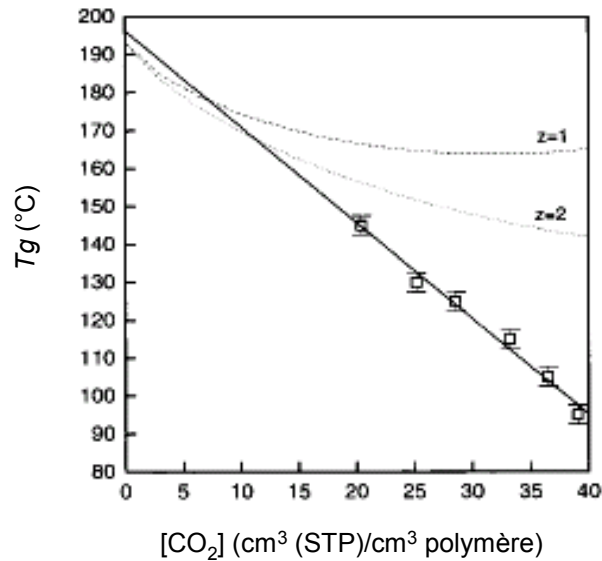
$$\ln\left(\frac{T_g}{T_{g_0}}\right) = \beta[(1-\theta)\ln(1-\theta) + \theta\ln(\theta)] \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{avec } \beta = \frac{zR}{M_p \Delta C_{pp}} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{M_p}{zM_d} \frac{\omega}{1-\omega}$$

où  $\omega$  est la fraction massique de gaz,  $M_p$  la masse molaire de l'unité de répétition,  $M_d$  la masse molaire du gaz,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T_{g_0}$  la transition vitreuse du polymère,  $T_g$  la transition vitreuse du système polymère/gaz,  $z$  le nombre de coordination et  $\Delta C_{pp}$  la chaleur spécifique de la transition isobare du polymère.

Les résultats obtenus à partir de ce modèle sont en bon accord avec les données expérimentales d'un système PVC/CO<sub>2</sub>[52] (données suggérées par les auteurs :  $\Delta C_{pp} = 0.0693$  cal.g<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>, et  $z = 2$ ). La solubilisation d'une quantité modérée de CO<sub>2</sub> peut conduire à un abaissement considérable de la  $T_g$  du polymère. A titre d'exemple, la solubilisation de 7.5 % en poids de CO<sub>2</sub> prédit un abaissement de la  $T_g$  du PVC de 80 à 14 °C.

Le modèle de Chow n'est cependant pas applicable à tous les types de polymères. En effet, Krause *et al.*[28] ont montré une excellente tendance linéaire de la  $T_g$  en fonction de [CO<sub>2</sub>] pour un polysulfone (type Udel<sup>®</sup>), d'où un comportement très différent de l'évolution prédite par l'équation de Chow (*Figure 6*). De manière plus générale, une loi linéaire a été montrée très satisfaisante pour plusieurs types de polymères[53, 54].



*Figure 6. T<sub>g</sub> du système PSU/CO<sub>2</sub> en fonction de la concentration en gaz. Comparaison avec le modèle de Chow pour z=1 et z=2 (z: nombre de coordination) (adapté de Krause, 2001).*

## II.4. Nucléation & croissance cellulaire : théories et mécanismes

Le mécanisme de nucléation est un phénomène complexe qui dépend de différents paramètres tels que : la nature de l'agent porogène, sa concentration et la température de moussage. Une "bulle" peut alors nucléer dans le milieu selon deux mécanismes dits "homogène" ou "hétérogène", en fonction de la présence ou non d'une seconde phase dans le milieu (due à la présence d'additifs insolubles ou d'agents de nucléation). La croissance des cellules nucléées se poursuit ensuite jusqu'à une stabilisation du matériau microcellulaire.

### II.4.1. Nucléation homogène

En l'absence de tout additif, ou microdéfaut, c'est le processus de nucléation homogène qui est prépondérant. La nucléation homogène est un phénomène de séparation de phase. Le système sursaturé polymère/gaz étant instable thermodynamiquement, le gaz va avoir tendance à se rassembler localement jusqu'à former une "bulle" de taille suffisamment importante pour être stable.

Kumar et Weller[24] suggèrent l'existence d'une concentration limite ( $C^*$ ), bien supérieure à la limite de solubilité (dans les conditions de moussage) et en dessous de laquelle la quantité de

molécules gazeuses n'est pas suffisante pour conduire à une nucléation stable. Pour le système CO<sub>2</sub>/PC, la valeur de C\* est comprise entre 25 et 35 mg/g de polymère.

La nucléation est caractérisée par la densité de cellules nucléées, encore appelée densité de nucléation. De même que pour la densité de cellules du matériau final, la densité de nucléation est définie selon le nombre de cellules nucléées par unité de volume du polymère initial. Cette densité de nucléation peut être calculée suivant la théorie de nucléation homogène, développée par Colton et Suh[55] :

$$N_{HOM} = C_0 f_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec C<sub>0</sub> la concentration en gaz, f<sub>0</sub> le facteur de fréquence des molécules gazeuses rejoignant une cellule nucléée, k la constante de Boltzman, T la température et ΔG\* l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation est donnée pour une nucléation homogène par :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_s - P_0)^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

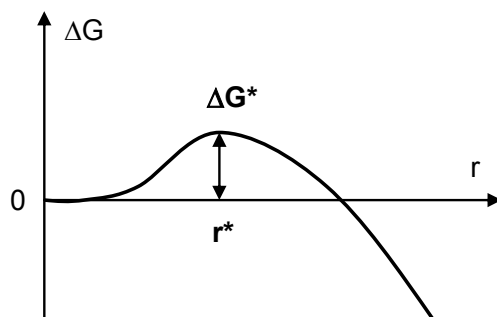
Avec γ l'énergie interfaciale polymère/gaz, P<sub>s</sub> la pression de saturation et P<sub>0</sub> la pression pendant la nucléation.

L'effet de la température et de la pression de saturation sur la densité de nucléation peut être qualitativement déduit des équations (4) et (5). L'équation (4) montre qu'une élévation de température conduit à une augmentation du taux de nucléation. De même un accroissement de P<sub>s</sub> conduit à une diminution de la barrière d'énergie d'activation qui se traduit par une densité de nucléation plus élevée. Ces effets, déduits de la théorie de nucléation homogène, sont en général en bon accord avec les tendances observées expérimentalement.

Toutefois, si cette théorie rend bien compte de l'évolution qualitative de N<sub>t</sub> en fonction de la température et de la pression de saturation, elle n'est cependant pas toujours très adaptée pour une modélisation quantitative. Ainsi Kumar[25] et Kweeder[56] décrivent plutôt une dépendance exponentielle de N<sub>t</sub> avec P<sub>s</sub> (c'est-à-dire, logN<sub>t</sub> ∝ P<sub>s</sub>) pour des résultats obtenus sur le PC et le PS. D'autre part, une étude récente[57] montre que contrairement à ce qui était supposé par Colton et Suh, la nucléation n'est pas un phénomène parfaitement instantané. Ces auteurs décrivent ainsi la nucléation d'un système PS/N<sub>2</sub> sur une période d'environ 30 s.



Enfin, le rayon critique de nucléation est théoriquement associé au maximum de la variation d'énergie libre, comme représenté dans la figure ci-dessous. D'après la théorie de Colton et Suh, ce rayon critique peut être exprimé par :  $r^* = 2\gamma / P_s$ .



**Figure 7. Evolution de la variation de l'énergie libre associée au rayon des cellules formées (adapté de Colton et Suh, 1987).**

Afin de mesurer expérimentalement la taille critique de nucléation, il faudrait idéalement stopper la croissance des cellules. Une telle mesure est en général très difficile à réaliser, étant donné la rapidité des phénomènes impliqués. La littérature fait donc peu état de telles données. Une taille critique de nucléation de l'ordre de 1 nm a cependant été suggérée dans plusieurs études de modélisation sur la nanoporosité[58, 59].

Cette taille critique de stabilité est bien évidemment un paramètre clé pour le moussage, en particulier pour l'obtention de matériaux nanocellulaires. Afin de minimiser la taille de nucléation et d'après la théorie classique, il est souhaitable de réduire l'énergie interfaciale et d'utiliser une pression de saturation élevée.

#### II.4.2. Nucléation hétérogène

La présence d'une phase insoluble dans le système polymère/gaz, introduit des interfaces qui constituent des sites de nucléation privilégiés. Une telle nucléation, qualifiée d'hétérogène, possède typiquement une barrière d'énergie d'activation plus faible que celle associée à la nucléation homogène, et est donc favorisée par rapport à cette dernière. Par conséquent, lorsque les deux mécanismes hétérogène et homogène sont possibles, le premier a lieu en général avant le second. C'est la raison pour laquelle les cellules issues d'une nucléation hétérogène sont en moyenne de tailles plus importantes que les autres.

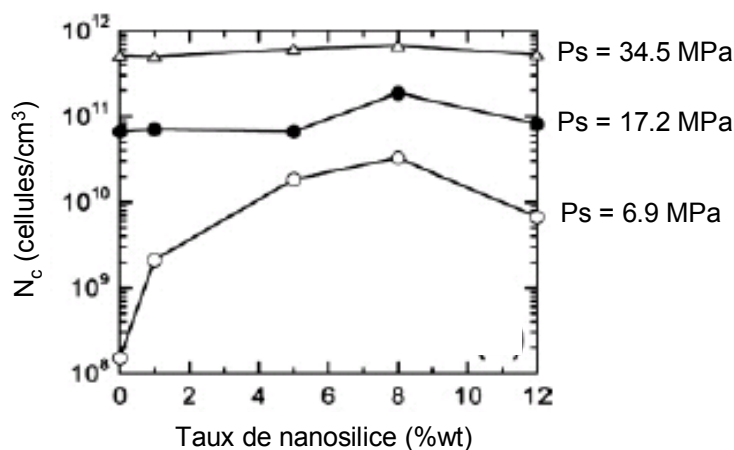
Les premiers efforts sur la compréhension du mécanisme de nucléation hétérogène ont porté sur des mousses composites contenant des additifs inorganiques de tailles micrométriques ( $\text{CaCO}_3$ , stéarate de zinc). Colton et Suh[17, 55] ont proposé un modèle analogue à celui de la théorie de la nucléation homogène :

$$N_{HET} = C_1 f_1 \exp\left(\frac{-\Delta G_{HET}^*}{kT}\right) \quad (\text{Eq. 6})$$

avec  $C_1$  la concentration en sites de nucléation,  $f_1$  le facteur de fréquence,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la température et  $\Delta G_{HET}^*$  l'énergie d'activation.

La nucléation hétérogène peut être liée à la présence de microvides préexistant dans le polymère[60-62], de zones cristallines dans les matériaux semi-cristallins[26, 27] ou encore liée à l'introduction d'oligomères[19].

Des études récentes sur le moussage de matériaux nanocomposites ont permis d'atteindre des densités de cellules importantes dues à une forte concentration des sites de nucléation. Des nanoparticules de montmorillonites et de silice sont particulièrement utilisées comme agents de nucléation[63, 64]. Des travaux récents de DeSimone et Spontak[65, 66] sur un système nanocomposite PMMA-silice/ $\text{CO}_2$  ont conduit à des résultats intéressants. La figure ci-dessous montre l'effet de la concentration en nanoparticules et de la pression de saturation sur la densité de cellules formées.

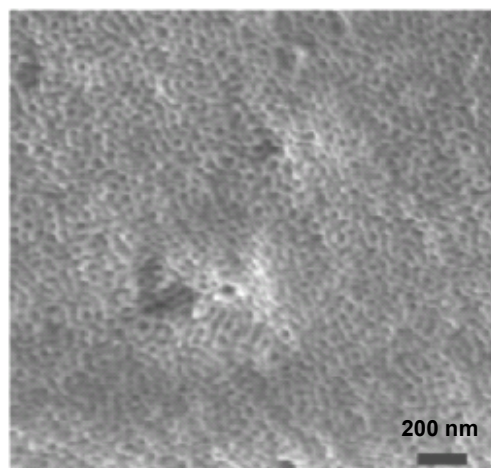


**Figure 8.** Evolution de la densité de cellules en fonction de la concentration en nanoparticules de silice et pour différentes pressions de saturation (adapté de DeSimone et Spontak, 2005).

Ces résultats montrent clairement que pour des pressions de saturation élevées, le taux de nanoparticules n'a pas ou peu d'influence sur le nombre de cellules nucléées. Les auteurs expliquent cette observation par la prédominance du phénomène de nucléation homogène dans de telles conditions, la concentration de CO<sub>2</sub> étant alors élevée.

En revanche, pour des pressions de saturation plus faibles, le taux de nanosilice n'est plus anodin. La présence de nanoparticules (jusqu'à 8%wt de nanoparticules) entraîne un accroissement significatif de la densité, ce qui est en accord avec la théorie de Colton et Suh. Cet effet est toutefois inversé pour les plus hautes concentrations, probablement à cause d'une agrégation partielle des nanoparticules.

DeSimone et Spontak[66] ont également démontré que des micelles contenant un cœur "CO<sub>2</sub>-phile" (ayant une forte affinité pour le CO<sub>2</sub>) peuvent agir comme sites de nucléation préférentiels dans un système PMMA/CO<sub>2</sub>. Cette approche a été reprise par Yokoyama *et al.*[33, 67, 68] en réalisant le moussage de films comportant des nanodomains sphériques de polymères "CO<sub>2</sub>-philes". Une telle structure est obtenue à partir de copolymères à bloc PS – (PS fluoré ou PMMA fluoré). Un procédé de moussage optimisé (saturation à 30 MPa et 60 °C, puis dépressurisation lente à 0 °C et 0.5 MPa/min) a permis d'obtenir des matériaux nanocellulaires très homogènes avec une porosité fermée de l'ordre de 20-40 nm et une densité de cellules de 10<sup>15</sup> cellules/cm<sup>3</sup> (*Figure 9*).



**Figure 9. Image MEB d'une structure nanocellulaire PS-(polystyrène fluoré) saturée à 30 MPa et 60 °C puis dépressurisée à 0 °C et 0.5 MPa/min (adapté de Yokoyama, 2005).**

Une température de moussage élevée (> 80 °C) a conduit dans ces travaux à l'obtention de mousses microcellulaires caractéristiques (1-5 µm), alors qu'une température plus modérée (30-40 °C) est à l'origine de la coexistence de nano-et micro-cellules. La température a donc un effet

important. Bien que non mentionné par les auteurs, le paramètre clé dans cette approche est très probablement la différence de  $T_g$  entre le système PS/CO<sub>2</sub> et polymères fluorés/CO<sub>2</sub>. La  $T_g$  de ces derniers est en effet d'autant plus faible que la concentration en gaz est importante. Une température de moussage relativement faible permet ainsi la nucléation à l'intérieur des nanodomains (assimilée à une nucléation hétérogène) sans pour autant entraîner de nucléation homogène au sein de la matrice.

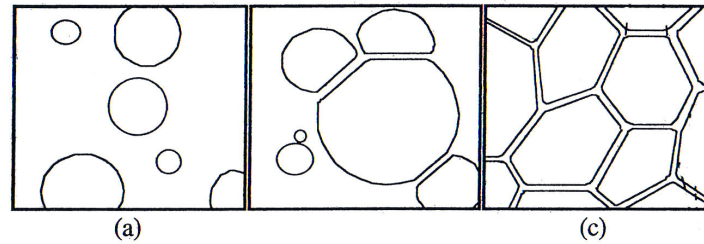
En utilisant les nanodomains de copolymères comme motifs de nucléation, cette approche est en fait basée conjointement sur une méthode d'empreinte et une méthode de moussage.

### II.4.3. Croissance des cellules

La croissance est basée sur la diffusion du gaz restant solubilisé dans le polymère vers les cellules nucléées. Il en résulte une augmentation de la taille des cellules et du taux volumique de porosité. C'est donc l'étude de ces deux paramètres qui permet d'évaluer le phénomène de croissance.

La croissance cellulaire repose sur une compétition entre la pression d'expansion et les forces viscoélastiques du polymère, qui évoluent jusqu'à un point d'équilibre. Les études menées par Ramesh *et al.*[69, 70] sur la dynamique de la croissance cellulaire pendant le moussage ont permis d'établir un modèle prédictif. Ce modèle tient compte du comportement rhéologique du matériau, de la plastification du polymère et de la diffusion du gaz à l'intérieur des cellules mais aussi à l'extérieur de l'échantillon. Un tel modèle, non newtonien, est basé sur la croissance d'une cellule unique dans un milieu polymère infini. Il permet une bonne description du moussage pour le PS et donne une estimation de la taille moyenne des cellules, qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Au cours du phénomène de croissance, la géométrie des cellules subit des changements qui sont représentés *Figure 10*. La morphologie des cellules évolue d'un état sphérique à un état polyédrique ("nid d'abeille")[71]. Ce comportement est généralement observé quels que soient les types de mousse et résulte de l'équilibre des forces en présence.



*Figure 10. Evolution de la géométrie des cellules : de la forme sphérique (a) à un état polyédrique (c). (adapté de Rhodes, 1997).*

## II.5. Morphologie des matériaux microcellulaires : les paramètres clés

La pression de saturation et la température de moussage, en agissant sur les mécanismes de saturation, nucléation et croissance, sont les principaux paramètres permettant le contrôle de la morphologie finale du matériau microcellulaire. Ces derniers ont une morphologie caractérisée par un cœur poreux et une couche surfacique dense. L'origine de cette couche dense sera discutée ci-après, ainsi que l'influence de  $T_f$  et  $P_s$  sur la morphologie.

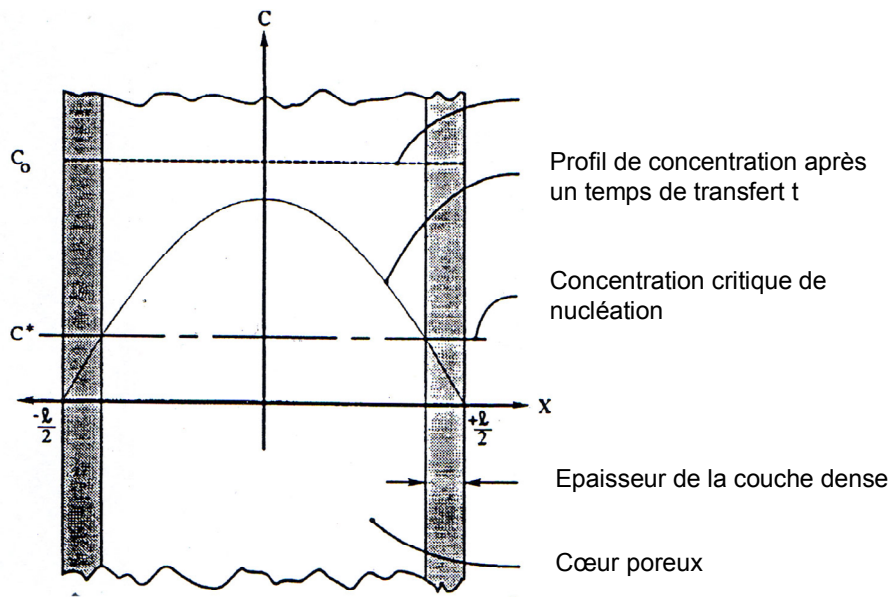
### II.5.1. Diffusion du gaz vers le milieu extérieur : formation d'une couche surfacique non poreuse

Lorsque le système polymère/gaz n'est pas en équilibre thermodynamique, il y a désorption du gaz vers le milieu extérieur. Cette diffusion commence dès que l'échantillon n'est plus soumis à la pression de saturation, et en particulier lors du temps de transfert entre l'enceinte haute pression et la mise à la température de moussage.

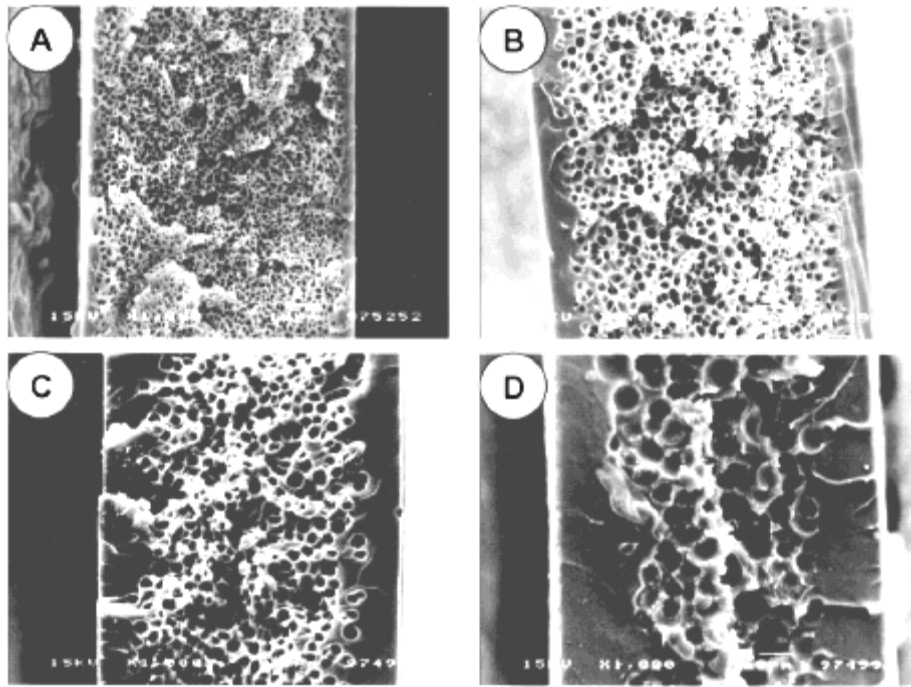
Il y a aussi une diffusion vers l'extérieur pendant le moussage qui rentre alors en compétition avec la diffusion du gaz vers les cellules. Proche de la surface, le chemin de diffusion vers l'extérieur devient comparable, voire inférieur à celui permettant la croissance des cellules. Ainsi la diffusion du gaz vers l'extérieur devient préférentielle aux abords de la surface.

Cette diffusion du gaz vers l'extérieur, pendant le temps de transfert et le moussage, conduit à une diminution de la concentration en gaz dans le polymère selon un profil de concentration représenté *Figure 11*. Ainsi la concentration en  $\text{CO}_2$  est d'autant plus faible que l'on se situe proche de la surface. Dans la zone où la concentration en polymère devient inférieure à la concentration minimum de nucléation ( $C^*$ ), l'absence de nucléation conduit à une peau dense. L'épaisseur de cette peau peut être facilement contrôlée en jouant sur le temps de transfert. Ce

phénomène, modélisé par Wessling[72] et Kumar[24], peut être décrit par une relation linéaire entre l'épaisseur de la couche dense et la racine carré du temps de transfert.

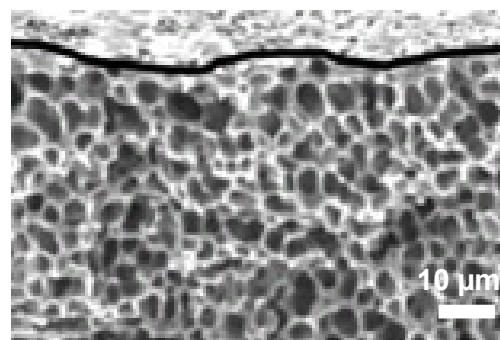


Un exemple de cette relation épaisseur – temps de transfert peut être facilement visualisé sur les clichés MEB de mousses PSU présentés ci-dessous. Il est clairement visible que l'augmentation du temps de transfert entraîne un accroissement de l'épaisseur de la peau. De plus, on peut noter que la taille des cellules augmente également, ce qui sera étudié plus en détail dans la partie suivante.



**Figure 12.** Mousse PSU (saturée à 5.0 MPa pendant 2h puis moussée à 180 °C pendant 30s) pour différents temps de transfert : 1 min (A), 5 min (B), 10 min (C) et 20 min (D) (adapté de Krause et al., 2001).

DeSimone et Spontak [65, 66] ont étudié l'effet d'une barrière imperméable au CO<sub>2</sub> placée sur les deux surfaces d'un échantillon de PMMA. Conformément à ce qui était attendu, cette barrière de diffusion entraîne une diminution des couches denses externes, voire leur disparition complète. Ces auteurs ont également montré que des nanoparticules de silices (10-12 nm) dispersées dans le polymère (0-12 %wt) se comportaient comme une barrière interne de diffusion et diminuaient la diffusion du CO<sub>2</sub> vers l'extérieur.

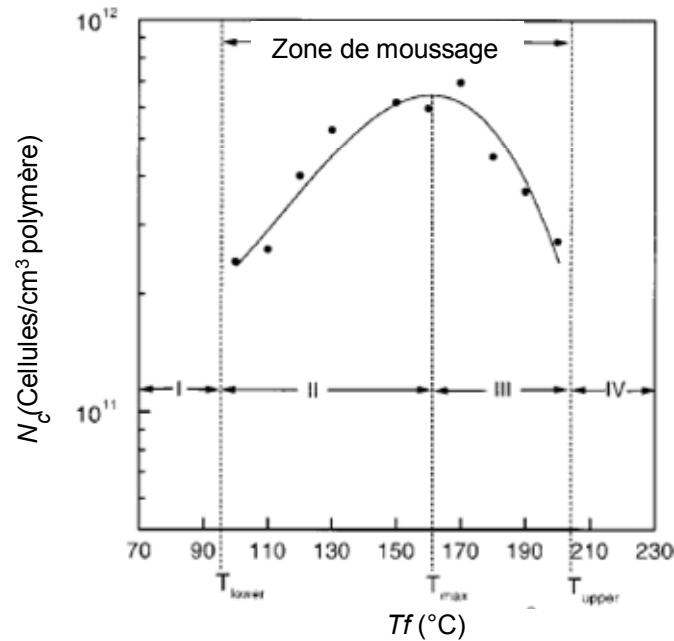


**Figure 13.** PMMA nanocomposite (5 %wt silice 10-12 nm) saturé sous 34.5 MPa et moussé à 120 °C en présence de barrière de diffusion en acier. Ligne noire : démarcation de la surface (adapté de DeSimone et Spontak, 2005).

### II.5.2. Effet de la température sur la morphologie des cellules formées

Comme vu précédemment, le mécanisme de nucléation et croissance ne peut avoir lieu qu'au dessus de la  $T_g$  du système polymère/gaz.

Un exemple, extrait des travaux de Krause *et al.*[28], traduisant l'évolution du nombre de cellules en fonction de  $T_f$  est représenté ci-dessous.



**Figure 14. Evolution de la densité massique et de cellules pour un PSU saturé à 5.0 MPa 2h à 25 °C puis moussé à  $T_f$  pendant 30s (adapté de Krause *et al.*, 2001).**

Dans une première gamme de température ( $T_{lower} < T_f < T_{max}$ ), la densité de cellules augmente. Cette observation s'explique par le fait qu'une densité de nucléation est favorisée par une élévation de température, conformément à la théorie de la nucléation homogène.

La taille des cellules formées, évaluée par des techniques microscopiques (MEB et/ou TEM), dépend fortement des systèmes considérés et des conditions de moussage. Une élévation de  $T_f$  devrait intuitivement conduire à des tailles de cellules plus importantes, leur croissance étant favorisée par une viscosité plus faible du système. Cependant, l'augmentation de  $T_f$  entraîne également une augmentation de la densité de cellules formées, ce qui réduit la quantité de  $CO_2$  disponible pour participer à la croissance. La taille des cellules peut donc, en fonction des systèmes et des conditions, avoir une évolution croissante, décroissante ou constante.

Au-delà d'une température limite  $T_{max}$ , l'évolution de la densité de cellules en fonction de la température s'inverse. Deux types de phénomènes permettent d'expliquer cette observation :



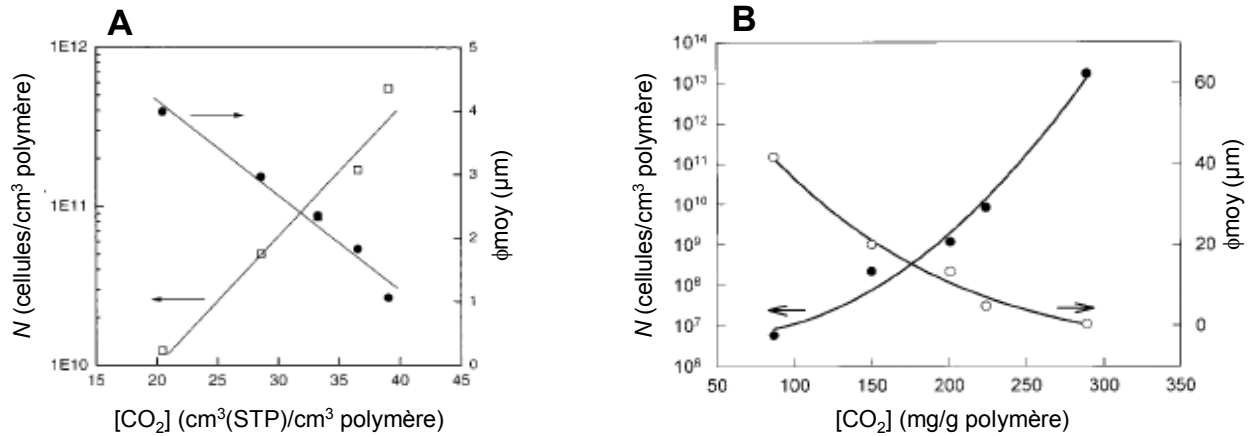
- (1) Une diminution de la densité cellulaire accompagnée d'une augmentation de la taille des cellules caractérise un phénomène de coalescence. Ce phénomène a généralement lieu lorsque  $T_f$  devient proche de la  $T_g$  du polymère brut.
- (2) La diminution de la densité cellulaire peut en revanche être associée à une diminution de la taille des cellules. Une telle observation est décrite par Krause *et al.* pour un système PSU/CO<sub>2</sub>. Ces auteurs interprètent ce comportement par une diffusion préférentielle du gaz vers l'extérieur du film, limitant ainsi la croissance cellulaire.

### II.5.3. Effet de la concentration en gaz sur la morphologie des cellules formées

La quantité de gaz solubilisé dans le polymère est un paramètre crucial qui affecte de manière significative la densité des cellules et leur taille.

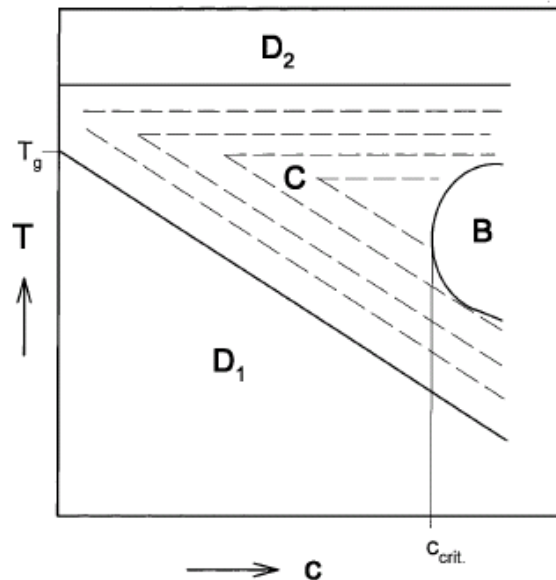
L'évolution de ces propriétés en fonction de la concentration de gaz a été examinée dans de nombreux travaux [22, 28, 37]. L'ensemble des polymères étudiés (PMMA, PS, PC, COC, PSU, PES, PI, PEI) montrent un comportement de moussage similaire par rapport à la concentration en gaz. Une augmentation de la concentration entraîne une augmentation de la densité de cellules ( $N$ ) accompagnée d'un abaissement de la taille moyenne.

Ce comportement était prévisible puisque selon la théorie de la nucléation homogène, un accroissement de la pression conduit à une réduction de la barrière d'énergie d'activation. Le nombre de cellules nucléées est donc plus important. Puisque la quantité de gaz participant à la nucléation est accrue, la quantité restante pour la croissance est réduite, conduisant à une taille moyenne de cellules plus faible. Cette dépendance est illustrée *Figure 15* et représente la densité de cellules et la taille moyenne de films PSU et PMMA saturés à différentes pressions et moussés respectivement à 180 °C et 80 °C.



**Figure 15.** Densité et taille moyenne de cellules pour des films de PSU (A) et de PMMA (B) à différentes concentrations en  $\text{CO}_2$  et traités à  $180\text{ }^\circ\text{C}$  et  $80\text{ }^\circ\text{C}$  respectivement (adapté de Krause, 2001 (A) et Handa, 2000 (B)).

A partir de travaux expérimentaux sur des mousses de PEI et PES, Krause *et al.* ont suggéré l'utilisation d'un diagramme de moussage représentant la densité massique (et donc le taux volumique de porosité) en fonction de  $T_f$  et de la concentration en  $\text{CO}_2$ . Les auteurs ont par la suite proposé un diagramme de moussage généralisé pour les polymères de hautes  $T_g$ , reproduit Figure 16.



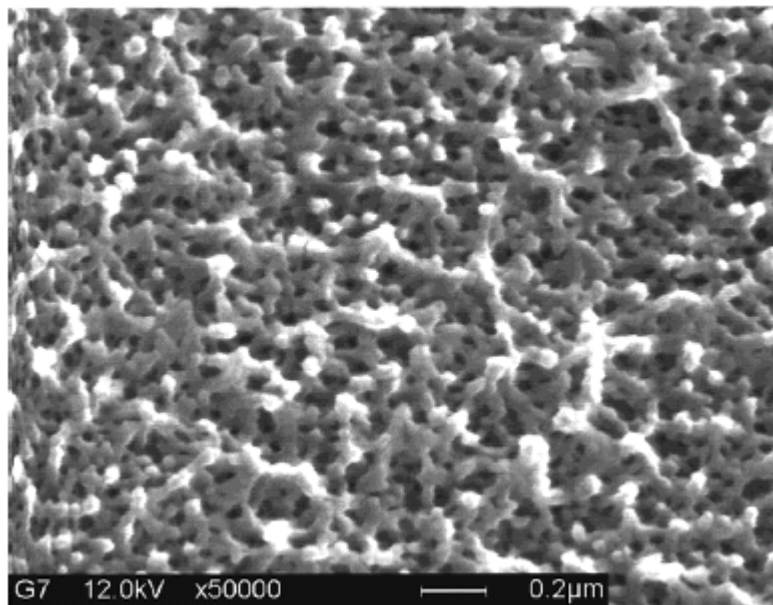
**Figure 16.** Diagramme de moussage généralisé représentant les domaines denses ( $D_1$  et  $D_2$ ), cellulaires (C) et bicontinues (B). Les pointillés décrivent les lignes d'isodensité (adapté de Krause *et al.*, 2001).

Ce diagramme représente en fait l'enveloppe des conditions de température et de concentration pour lesquelles il y a formation d'une porosité. Pour une concentration donnée, le

domaine cellulaire (C) est délimité par " $T_{lower}$ " (correspondant à la  $T_g$  polymère/gaz) et " $T_{upper}$ ". Les régions de non moussage sont notées  $D_1$  et  $D_2$ . Enfin les pointillés décrivent les lignes d'isodensité. Notons que l'évolution de la limite inférieure est en accord avec l'effet de la concentration sur la  $T_g$  du système polymère/gaz discuté en III.5.1. D'après les auteurs, la limite supérieure est supposée horizontale et semble dépendre uniquement de l'épaisseur du film et du temps de moussage.

Le diagramme présenté par Krause *et al.* met en évidence une région (B) correspondant à une morphologie spécifique jamais décrite auparavant. En effet, l'augmentation de la concentration de gaz au dessus d'une valeur critique  $C_{crit}$  ( $50 \pm 3 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ CO}_2/\text{cm}^3$  polymère, soit  $68 \pm 5 \text{ mg CO}_2/\text{g}$  polymère) entraîne une chute soudaine du diamètre moyen de la porosité au dessous de 100 nm. De plus, la densité de cellules s'élève simultanément de 2 ordres de grandeur, jusqu'à  $10^{14}$  cellules/ $\text{cm}^3$ . Ces changements correspondent à la transition d'une structure microcellulaire à une morphologie nanoporeuse bicontinue. L'interconnectivité des nano-cellules est démontrée par MEB et par des analyses de perméation gazeuse. D'autre part, les auteurs ont démontré que cette concentration critique était indépendante de la structure étudiée, parmi laquelle figure le PEI, PES, ou encore PI et mélanges PI/PSU.

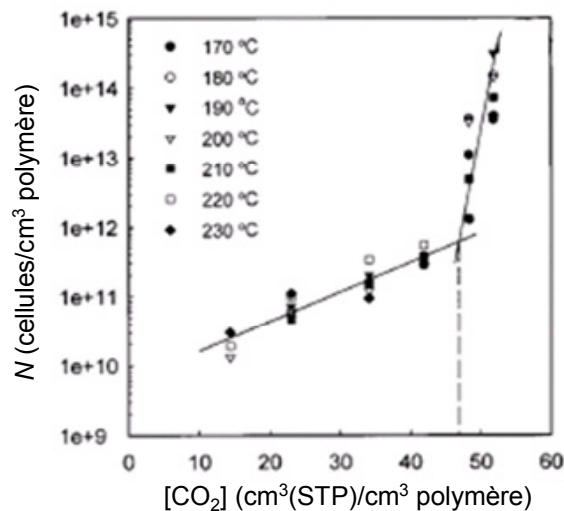
La *Figure 17* représente l'image MEB d'un film PEI nanoporeux bicontinu obtenu avec une concentration de  $54 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ CO}_2/\text{cm}^3$  polymère ( $75 \text{ mg CO}_2/\text{g}$  polymère).



**Figure 17. Image MEB d'un film PEI saturé à 5.0 MPa ( $54 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ CO}_2/\text{cm}^3$  polymère) et moussé à 180 °C (adapté de Krause *et al.*, 2001).**

On note une taille de la nanoporosité de l'ordre de 20-50 nm. Les polymères PES, PI et mélanges PI/PSU présentent des morphologies similaires pour une concentration supérieure à  $C_{crit}$ .

Bien que cette "transition" C  $\rightarrow$  B ne puisse s'expliquer par aucun comportement physique connu, les auteurs décrivent un phénomène qui doit résulter d'une organisation morphologique très spécifique, caractérisé par un changement brutal de la densité de cellules en fonction de la concentration (*Figure 18*).



**Figure 18.** Densité de cellules d'un PEI à plusieurs concentrations de  $CO_2$  et pour différentes températures de moussage (adapté de Krause et al., 2001).

Une telle variation de la densité de cellules formées suggère un changement radical du mécanisme de formation de la porosité. Les auteurs supposent que le phénomène observé s'apparente à un mécanisme de décomposition spinodale. Toutefois, il est très probable que la concentration en gaz ne soit pas le seul facteur déterminant dans la formation de la structure nanoporeuse bicontinue observée. En effet, des concentrations en  $CO_2$  bien supérieures à cette valeur limite de  $68 \pm 5$  mg/g conduisent plutôt à des morphologies micro et ultramicrocellulaires pour de nombreux polymères. La  $T_g$  des matériaux considérés, ainsi que la nature chimique du polymère (énergie de surface, composition chimique...) sont supposées avoir également un rôle essentiel dans la formation de cette nouvelle morphologie.

## **II.6. Conclusion**

Les travaux relatifs à ce mode d'élaboration de structures poreuses ont permis de dégager les paramètres clés pour la génération de pores et le contrôle des morphologies finales. Il apparaît que les systèmes obtenus sont essentiellement macroporeux et que le développement de "nano-mousses" à porosité fermée se heurte à certains verrous technologiques. Les conditions expérimentales de température et de pression limitent la concentration de saturation de CO<sub>2</sub>, donc la densité de nucléation. Le développement de nouvelles stratégies susceptibles d'être à l'origine d'une grande densité de nucléation constitue un véritable challenge.

### III. Méthode d’empreinte

#### III.1. Introduction et définition

La seconde méthode d’élaboration de structures poreuses qui sera abordée dans cette partie bibliographique est la méthode "d’empreinte" (ou "template"). L’intérêt de cette stratégie réside dans le fait qu’elle permet non seulement d’accéder à des structures macroporeuses, mais surtout à des matériaux nanoporeux.

Dans cette partie, nous verrons au travers de différents travaux quelles sont les conditions nécessaires pour accéder à des pores ayant une nanodimension. Le principe général de la méthode est simple. Il repose sur la dispersion d’espèces organiques (molécules, macromolécules, tensio-actifs...) susceptibles de s’organiser par ségrégation de phase dans une matrice polymère. L’élimination sélective de la phase dispersée conduit à une structure poreuse.

Contrairement à ce qui se passe avec les méthodes de moussage, on ne recherche pas ici l’expansion de la matrice polymère et la génération de porosité ne se fait pas selon un mécanisme de nucléation-croissance. Généralement, la phase dispersée est dégradée thermiquement et les produits de dégradation diffusent au travers de la matrice en laissant des pores dont la morphologie correspond à celle de la phase dispersée initialement présente.

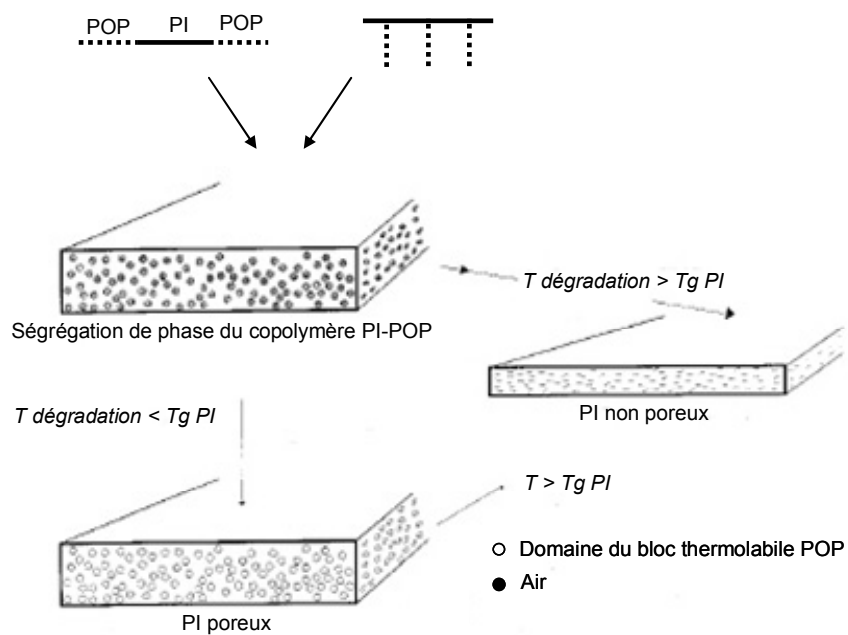
On peut distinguer deux cas qui vont être discutés par la suite :

- Approche copolymères à blocs
- Approche mélanges

#### III.2. Approche copolymères à blocs

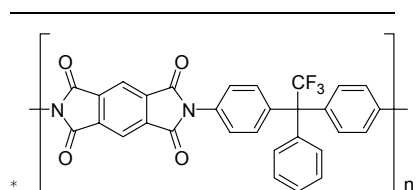
L’équipe de Hedrick *et al.* a largement utilisé cette démarche pour développer de nouveaux matériaux à faibles constantes diélectriques (low-k[73]), à partir de copolymères à blocs composés de segments macromoléculaires thermostables ayant une haute  $T_g$  (PI[74-81], PPQ[82]) et de segments thermolabiles (POP[75, 76, 80, 81, 83-86], PMMA[75, 76, 80, 87], PS[74, 77, 80, 81], PMS[74, 77, 80-82, 88, 89], PCL)[76, 78, 79]...)

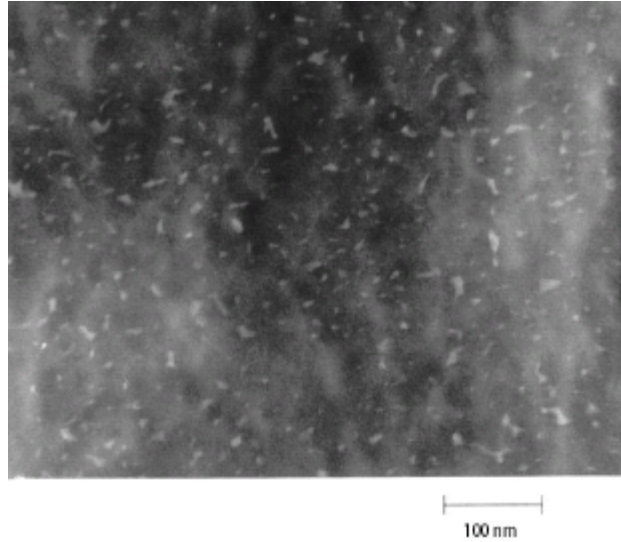
Comme décrit dans la figure ci-dessous, cette méthode est basée sur l’auto-assemblage des copolymères à blocs. Un copolymère triblocs ou greffé peut conduire à une organisation nanoscopique du film polymère



**Figure 19. Représentation schématique de la formation d'un polymère poreux par auto-assemblage d'un copolymère à bloc (adapté de Carter et al., 2001).**

Des PI ayant une porosité entre 5 et 15 nm ont ainsi été obtenus par cette stratégie[80-82]. La figure ci-dessous représente un exemple de PI PMDA/3FDA\* nanoporeux obtenu à partir d'un copolymère triblocs contenant 27%vol de POP.





**Figure 20. PI 3FDA/PMDA nanoporeux obtenu à partir d'un copolymère triblocs contenant 27%vol de POP (adapté de Hedrick et al. 1999).**

Ces auteurs soulignent l'importance de nombreux paramètres sur la génération de la porosité d'une part et sur le contrôle de la taille nanométrique d'autre part. L'un des points fondamental concerne la température du traitement thermique appliquée pour dégrader les segments thermolabiles.

En effet la température doit être suffisamment élevée pour éliminer complètement les segments thermolabiles mais sans pour autant affecter la matrice polymère. L'utilisation de températures très élevées conduit bien souvent à un effondrement de structures, caractérisées par des morphologies dont le taux de porosité est très nettement inférieur au taux de phase dispersée présente initialement[76, 80].

Bien que certaines approches[78, 79] consistant à réticuler la matrice aient été développées, l'effondrement des structures observé aux températures de traitement thermique reste un facteur limitant pour cette stratégie.

Par ailleurs, la morphologie des pores formés dépend de la compatibilité entre les blocs thermostables/thermolabiles, de leur longueur et de leur proportions respectives. Il est généralement admis que des proportions supérieures à 20 % en poids de phase dispersée conduisent à une percolation des domaines et à des structures poreuses fragilisées.

Enfin, dans les cas où les produits de dégradation entraînent une plastification de la matrice (par exemple lorsque le bloc thermolabile est du polystyrène ou poly( $\alpha$ -méthyl styrène[81]), certains effets de moussage sont décrits et conduisent à des matériaux macroporeux.

Bien que cette méthode ait permis dans certains cas d'obtenir des matériaux très prometteurs, l'obtention de nanopores est relativement difficile à maîtriser parfaitement et



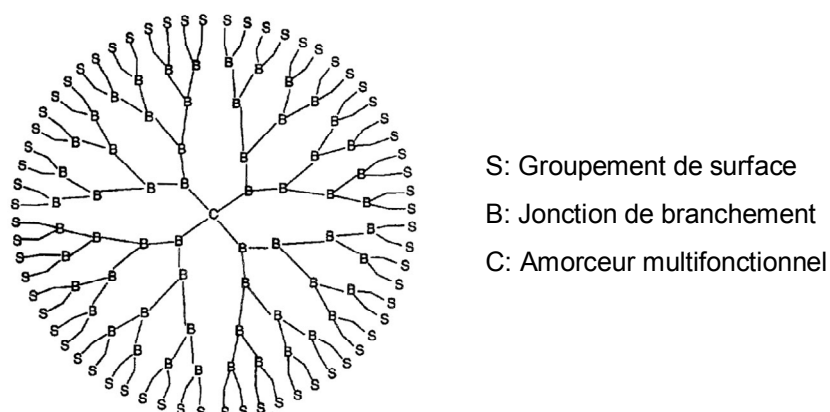
nécessite un contrôle rigoureux de la longueur des blocs thermolabiles utilisés. Cette condition requiert donc l'utilisation de polymérisations dites vivantes pour la synthèse de ces blocs.

### III.3. Approche mélange

C'est une approche très générale avec un large domaine d'application. Il s'agit en effet de mélanger un agent porogène dans une matrice. Cet agent porogène peut être très varié : un polymère non miscible, une phase cristalline, une biomolécule... [8] Très utilisée pour l'élaboration de matériaux inorganiques poreux (organosilicates PSSQ, PMSQ[90-92]), cette méthode semble prometteuse pour la préparation de matériaux organiques poreux.

Le mélange non miscible d'homopolymères linéaires dans une matrice organique conduit en général à une ségrégation de phase macroscopique entraînant une macroporosité. Toutefois, l'utilisation de structures analogues dendritiques, branchées ou en étoiles mène à une séparation de phase nanoscopique.

Les macromolécules à architectures contrôlées dendrimères, ou branchées en étoiles ont reçu une attention considérable dans la littérature en raison de leurs propriétés physiques originales[93-97]. Fréchet et ses collaborateurs ont apporté une importante contribution à la synthèse et à l'étude de ces polymères. Les propriétés uniques de ces matériaux proviennent de leurs structures spécifiques. Un exemple de structure dendritique est illustré dans la figure ci-dessous.



*Figure 21. Représentation graphique d'une macromolécule dendritique (adapté de Hawker, 2000).*

Le degré important de branchement conduit à une structure globulaire tridimensionnelle. Soulignons le nombre très important de bouts de chaînes, caractéristique essentielle de ces polymères et permettant une forte interaction avec le milieu environnant.

Le contrôle de la morphologie nanoscopique est donc attribué, pour une grande part, aux fortes interactions entre la matrice et les nombreuses fonctionnalités des porogènes dendritiques ou en étoiles. Ceci est accentué par une mobilité limitée, une cristallinité quasi inexistante et un très faible enchevêtrement entre macromolécules[98].

Les progrès réalisés ces dernières années dans les techniques de polymérisations vivantes telles que la ROP<sup>†</sup>, l'ATRP<sup>‡</sup> ou la RAFT<sup>§</sup> ont facilité la préparation de nouvelles structures parfaitement définies. Des polyesters aliphatiques, PMMA et PS ayant des architectures en étoile et dérivées ont été fabriqués et présentent des résultats prometteurs en tant que porogènes nanoscopiques dans des matrices organiques[91, 99-103].

C'est selon ce principe que Dow Chemical élabore le Silk<sup>TM</sup> poreux, matrice polyphénylène hautement réticulée dont la faible nanoporosité ( $\sim 2$  nm[104]) est obtenue par élimination de porogènes branchés styréniques[105, 106]. Le Silk<sup>TM</sup> poreux est un matériau à faible constante diélectrique pour une application en microélectronique.

L'utilisation de porogènes à architectures contrôlées est néanmoins confrontée à de nombreux problèmes liés notamment aux températures élevées de décomposition du porogène ( $> 400$  °C). L'organisation morphologique du porogène est également difficilement contrôlable. Par exemple, la dispersion de polyesters hyperbranchés dans une matrice polyimide, suivie de la thermolyse a conduit à des porosités fermées de taille et de distribution relativement importantes ( $90\pm 50$  nm à  $390\pm 100$  nm pour une proportion de 5 à 20 %wt de porogène)[107].

---

<sup>†</sup> Polymérisation par ouverture de cycle

<sup>‡</sup> Polymérisation radicalaire par transfert d'atome

<sup>§</sup> Polymérisation radicalaire par transfert d'addition-fragmentation

## IV. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis d'introduire les concepts et grands principes de deux méthodes de formation de la porosité dans les polymères, à savoir le moussage et la technique d'empreinte.

D'après les résultats décrits dans la littérature, le moussage conduit généralement à des polymères ayant un fort taux de porosité, avec des tailles de pores relativement élevées et de formes spécifiques. En revanche, la technique d'empreinte permet la fabrication de pores de formes et de tailles contrôlées, en particulier à une échelle nanométrique. Cette technique semble toutefois difficile à mettre en œuvre.

Une approche originale, décrite par Yokoyama *et al.* associe les deux démarches[33, 67, 68] : ces auteurs utilisent une technique de moussage sur un matériau présentant une organisation à l'échelle nanométrique. Des polymères nanoporeux présentant une porosité homogène fermée de l'ordre de 20 nm ont ainsi pu être réalisés.

Par ailleurs, des travaux récents sur la méthode de moussage ont permis de réduire considérablement la taille de la porosité formée, en particulier en augmentant la quantité d'agents de moussage. Toutefois, les matériaux nanoporeux obtenus présentent une morphologie "bicontinue".

On peut légitimement se poser la question suivante: Est-il possible pour un système polymère/gaz donné qu'une augmentation importante de la quantité d'agent de moussage conduise à la formation d'un matériau nanocellulaire de porosité fermée ?

L'objectif de ce travail est d'apporter un élément de réponse à cette question. Pour cela, une stratégie de moussage différente du procédé conventionnel sera adoptée. Cette approche repose sur la libération *in situ* d'agents de moussage par décomposition de groupements thermolabiles greffés sur un polymère. Cette approche présente différents avantages:

- Le précurseur de l'agent de moussage (groupement thermolabile) est lié de façon covalente sur la chaîne macromoléculaire, ce qui permet une très bonne dispersion dans la matrice polymère.
- Le taux d'agent de moussage incorporé est contrôlé lors de la synthèse du polymère.
- Le taux d'agent de moussage n'est pas limité par la solubilité du gaz dans le polymère.
- La répartition des agents de moussage peut être contrôlée par une morphologie spécifique des précurseurs.

## Références

- [1] Landrock, A.H., Handbook of plastic foams: Types, properties, manufacture and applications **1995**, Mill Road.
- [2] Throne, J.L., Thermoplastic foams **1996**, Hinckley.
- [3] Khemani, K.C., Polymeric foams: Science and Technology **1997**, Washington.
- [4] Kesting, R.E., Synthetic polymeric membranes **1985**, New York.
- [5] Kesting, R.E., Fritzsche, A.K., Polymeric gas separation membranes **1993**, New York.
- [6] Young, T.H., Chen, L.W., Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process, *Desalination* **1995**, (103), 233-247.
- [7] Baker, R.W., Membrane technology and application **2000**, New York.
- [8] Hentze, H.P., Antonietti, M., Template synthesis of porous organic polymers, *Curr. Op. Sol. St. Mater. Sci.* **2001**, (5), 343-353.
- [9] Liu, T., Burger, C., Chu, B., Nanofabrication in polymer matrices, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, (28), 5-26.
- [10] Liu, J., Teo, W.K., Chew, C.H., Gan, L.M., Nanofiltration membranes prepared by direct microemulsion copolymerization using poly(ethylene oxide) macromonomer as a polymerizable surfactant, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, (77), 2785-2794.
- [11] Chew, C.H., Li, T.D., Gan, L.H., Quek, C.H., Gan, L.M., Bicontinuous-nanostructured polymeric materials from microemulsion polymerization, *Langmuir* **1998**, (14), 6068-6076.
- [12] Moulton, B., Zaworotko, M.J., From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids, *Chem. Rev.* **2001**, (101), 1629-1658.
- [13] Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S.I., Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, (43), 2334-2375.
- [14] Wei, Q., James, S.L., A metal-organic gel used a template for a porous organic polymer, *Chem. Commun.* **2005**, (12), 1555-1556.
- [15] Lee, S.T., Foam extrusion **2000**, Baton Roca.
- [16] Martini, J.E., Waldman, F.A., Suh, N.P., Microcellular closed cell foams and their method of manufacture **1984**, US Patent N° 4,473,665.
- [17] Colton, J.S., Suh, N.P., The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental results and discussion, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, (27), 493-499.
- [18] Arora, K.A., Lesser, A.J., McCarthy, T.J., Preparation and characterization of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules* **1998**, (31), 4614-4620.

- [19] Stafford, C.M., Russell, T.P., McCarthy, T.J., Expansion of polystyrene using supercritical carbon dioxide: Effects of molecular weight, polydispersity, and low molecular weight components, *Macromolecules* **1999**, (32), 7610-7616.
- [20] Park, C.B., Cheung, L.K., A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams, *Polym. Eng. Sci.* **1997**, (37), 1-10.
- [21] Matuana, L.M., Park, C.B., Balatinecz, J.J., Characterization of microcellular foamed plastic/cellulosic fiber composites, *SPE Ann. Tech. Conf.* **1998**, (56th), 1968-1974.
- [22] Kumar, V., Weller, J.E., A process to produce microcellular PVC, *Int. Polym. Process.* **1993**, (8), 73-80.
- [23] Kumar, V., Weller, J.E., Microcellular Foams in Polymeric Foams. Science and Technology **1997**, Khemani, K. C., Washington, 101-114.
- [24] Kumar, V., Weller, J.E., A model for the unfoamed skin on microcellular foams, *Polym. Eng. Sci.* **1994**, (34), 169-173.
- [25] Kumar, V., Weller, J.E., Microcellular polycarbonate part I: Experiments on bubble nucleation and growth, *SPE Ann. Tech. Conf.* **1991**, (49th), 1401-1405.
- [26] Baldwin, D.F., Park, C.B., Suh, N.P., A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I: Microcell nucleation, *Polym. Eng. Sci.* **1996**, (36), 1437-1445.
- [27] Baldwin, D.F., Park, C.B., Suh, N.P., A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I: Cell growth and process design, *Polym. Eng. Sci.* **1996**, (36), 1446-1453.
- [28] Krause, B., Mettinkhof, R., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M., Microcellular foaming of amorphous high-Tg polymers using carbon dioxide, *Macromolecules* **2001**, (34), 874-884.
- [29] Sun, H., Mark, J.E., Preparation, characterization, and mechanical properties of some microcellular polysulfone foams, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, (86), 1692-1701.
- [30] Parks, K.L., Beckman, E.J., Generation of microcellular polyurethane foams via polymerization in carbon dioxide. II: Foam formation and characterization, *Polym. Eng. Sci.* **1996**, (36), 2417-2431.
- [31] Kumar, V., Microcellular polymers: novel materials for the 21st century, *Cellular Polymers* **1993**, (12), 207-222.
- [32] Sun, X., Liu, H., Li, G., Liao, X., He, J., Investigation on the cell nucleation and cell growth in microcellular foaming by means of temperature quenching, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, (93), 163-171.
- [33] Yokoyama, H., Sugiyama, K., Nanocellular structures in block copolymers with CO<sub>2</sub>-philic blocks using CO<sub>2</sub> as a blowing agent: crossover from micro- to nanocellular structures with depressurization temperature, *Macromolecules* **2005**, (38), 10516-10522.
- [34] Gosselin, R., Injection de mousses composites bois/plastiques d'origine post- consommation **2005**, Thèse Université de Laval, Faculté des sciences et du génie, Laval, Québec.

- [35] Koros, W.J., Paul, D.R., Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1976**, (14), 1903-1907.
- [36] Koros, W.J., Paul, D.R., Rocha, A.A., Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1976**, (14), 687-702.
- [37] Handa, Y.P., Zhang, Z., A new technique for measuring retrograde vitrification in polymer-gas systems for making ultramicrocellular foams from the retrograde phase, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2000**, (38), 716-725.
- [38] Krause, B., Diekmann, K., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M., Open nanoporous morphologies from polymeric blends by carbon dioxide foaming, *Macromolecules* **2002**, (35), 1738-1745.
- [39] Krause, B., Koops, G., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M., Wübbenhorst, M., Turnhout, J. van, Ultralow-k dielectrics made by supercritical foaming of thin polymer films, *Adv. Mater.* **2002**, (14), 1041-1046.
- [40] Krause, B., Sijbesma, H.J.P., Münüklü, P., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M., Bicontinuous nanoporous polymers by carbon dioxide foaming, *Macromolecules* **2001**, (34), 8792-8801.
- [41] Kazarian, S.G., Vincent, M.F., Bright, F.V., Liotta, C.L., Eckert, C.A., Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, (118), 1729-1736.
- [42] Kazarian, S.G., Polymer processing with supercritical fluids, *Polym. Sci. Ser. C* **2000**, (42), 78-101.
- [43] Dardin, A., Cain, J.B., DeSimone, J.M., Johnson, C.S., Samulski, E.T., High-pressure NMR of polymers dissolved in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules* **1997**, (30), 3593-3599.
- [44] Dardin, A., DeSimone, J. M., Samulski, E.T., Fluorocarbons dissolved in supercritical carbon dioxide: NMR evidence for specific solute-solvent interactions, *J. Phys. Chem.* **1998**, (102), 1775-1780.
- [45] Kumar, V., Weller, J.E., Production of microcellular polycarbonate using carbon dioxide for bubble nucleation, *ASME J. Eng. Ind.* **1993**, (116), 43-50.
- [46] Fleming, G.K., Koros, W.J., Dilatation of polymers by sorption of carbon dioxide at elevated pressures. 1. Silicone rubber and unconditioned polycarbonate, *Macromolecules* **1986**, (19), 2285-2291.
- [47] Fleming, G.K., Koros, W.J., Carbon dioxide conditioning effects on sorption and volume dilatation behavior for bisphenol A polycarbonate, *Macromolecules* **1990**, (23), 1353-1360.
- [48] Kanehashi, S., Kazukiyo, N., Analysis of dual-mode model parameters for sorption in glassy polymers, *J. Mem. Sci.* **2005**, (253), 117-138.
- [49] Condo, P.D., Sanchez, I.C., Panayiotou, C.G., Johnston, K.P., Glass transition behavior including retrograde vitrification of polymers with compressed fluid diluents, *Macromolecules* **1992**, (25), 6119-6127.
- [50] Kalospiros, N., Paulaitis, M.E., Molecular thermodynamic model for solvent-induced glass transitions in polymer-supercritical fluid systems, *Chem. Eng. Sci.* **1994**, (49), 659-665.

- [51] Chow, T.S., Molecular interpretation of the glass transition temperature of polymer-diluent systems, *Macromolecules* **1980**, (13), 362-364.
- [52] Chiou, J.S., Barlow, J.W., Paul, D.R., Plasticization of gassy polymers by CO<sub>2</sub>, *J. Appl. Poly. Sci.* **1985**, (30), 2633.
- [53] Kamiya, Y., Mizoguchi, K., Terada, K., Fujiwara, Y., Wang, J.S., CO<sub>2</sub> sorption and dilation of poly(methyl methacrylate), *Macromolecules* **1998**, (31), 472-478.
- [54] Chiou, J.S., Paul, D.R., Gas sorption and permeation in poly(ethyl methacrylate), *J. Mem. Sci.* **1989**, (45), 167-189.
- [55] Colton, J.S., Suh, N.P., The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theroretical considerations, *Polym. Eng. Sci.* **1987**, (27), 485-492.
- [56] Kweeder, J.A., Ramesh, N. S., Campbell, G. A., Rasmussen, D. H., The nucleation of microcellular polystyrene foams, *SPE Ann. Tech. Conf.* **1991**, (49th), 1398-1400.
- [57] Kumar, V., Phenomenology of bubble nucleation in the solid-state nitrogen-polystyrene microcellular foams, *Coll. and Surf. A Physicochem. Eng.* **2005**, (263), 336-340.
- [58] Goel, S.K., Beckman, E. J., *Polym. Eng. Sci.* **1994**, (34), 1148-1159.
- [59] Doshi, P., Simon, S., Modeling nanoporosity development in polymer films for low-k applications, *Polym. Eng. Sci.* **2005**, (45), 640-651.
- [60] Ramesh, N.S., Rasmussen, D.H., Campbell, G.A., The heterogeneous nucleation of microcellular foams assisted by the survival of microvoids in polymers containing low glass transition particles. Part I: Mathematical Modeling and numerical simulation, *Polym. Eng. Sci.* **1994**, (34), 1685-1697.
- [61] Ramesh, N.S., Rasmussen, D.H., Campbell, G.A., The heterogeneous nucleation of microcellular foams assisted by the survival of microvoids in polymers containing low glass transition particles. Part I: Experimental results and discussion, *Polym. Eng. Sci.* **1994**, (34), 1698-1706.
- [62] Feng, J.J., Bertelo, C.A., Prediction of bubble growth and size distribution in polymer, *J. Rheol.* **2004**, (48), 439-462.
- [63] Zeng, C., Han, X., Lee, L.J., Koelling, K.W., Tomasko, D.L., Polymer-clay nanocomposite foams prepared using carbon dioxide, *Adv. Mater.* **2003**, (15), 1743-1744.
- [64] Fujimoto, Y., Ray, S.S., Okamoto, M., Ogami, A., Yamada, K., Ueda, K., Well-controlled biodegradable nanocomposite foams: from microcellular to nanocellular, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, (24), 457-461.
- [65] Siripurapu, S., DeSimone, J.M., Khan, S.A., Spontak, R.J., Low-temperature, surface-mediated foaming of polymer films, *Adv. Mater.* **2004**, (16), 989-994.
- [66] Siripurapu, S., DeSimone, J.M., Khan, S.A., Spontak, R.J., Controlled foaming of polymer films through restricted surface diffusion and the addition of nanosilica particles or CO<sub>2</sub>-philic surfactants, *Macromolecules* **2005**, (38), 2271-2280.

- [67] Yokoyama, H., Nemoto, T., Sugiyama, K., Tunable nanocellular polymeric monoliths using fluorinated block copolymer templates and supercritical carbon dioxide, *Adv. Mater.* **2004**, (16), 1542-1546.
- [68] Yokoyama, H., Nemoto, T., Sugiyama, K., Facile fabrication of nanocellular block copolymer thin films using supercritical carbon dioxide, *Adv. Mater.* **2004**, (16), 1226-1229.
- [69] Ramesh, N.S., Rasmussen, D.H., Campbell, G.A., Numerical and experimental studies of bubble growth during the microcellular foaming process, *Polym. Eng. Sci.* **1991**, (31), 1657-1664.
- [70] Ramesh, N.S., Malwitz, M., Bubble growth dynamics in olefinic foams in *Polymeric foams: Science and technology* **1997**, Khemani, K. C., Washington, 207-213.
- [71] Rhodes, M.B., A perspective on cell morphology and foam properties in *Polymeric foams: Science and technology* **1997**, Khemani, K. C., Washington, 178-194.
- [72] Wessling, M., Borneman, E., van der Boomgaard, T, Smolders, C.A., Carbon dioxide foaming of glassy polymers, *J. Appl. Poly. Sci.* **1994**, (53), 1497-1512.
- [73] Maex, K., Bklanaov, M.R., Shamiryan, D., Lacopi, F., Brongersma, S.H., Yanovitskaya, Z.S., Low dielectric constant materials for microelectronics, *J. Appl. Phys.* **2003**, (93), 8793-8841.
- [74] Hedrick, J.L., Hawker, C.J., DiPietro, R., The Use of Styrenic Copolymers to generate Polyimide Nanofoams, *Polymer* **1995**, (36), 4855-4866.
- [75] Hedrick, J.L., Russell, T.P., Labadie, J., Lucas, M., Swanson, S., High Temperature Nanofoams derived from Rigid and Semi-rigid Polyimides, *Polymer* **1995**, (36), 2685-2697.
- [76] Hedrick, J.L., Carter, K.R., Cha, H.J., Hawker, C.J., DiPietro, R.A., Labadie, J.W., Miller, R.D., Russell, T.P., Sanchez, M.I., Volksen, W., Yoon, D.Y., Mecerreyes, David, Jerome, R., McGath, James E., High-temperature polyimide nanofoams for microelectronic applications, *Reactive & Functional Polymers* **1996**, (30), 43-53.
- [77] Hedrick, J.L., DiPietro, R., Plummer, C.J.G., Hilborn, J., Jerome, R., Polyimide Foams derived from a High Tg Polyimide with grafted poly( $\alpha$ -methylstyrene), *Polymer* **1996**, (37), 5229-5236.
- [78] Hedrick, J.L., Russell, T.P., Sanchez, M., DiPietro, R., Swanson, S., Polyimide nanofoams from caprolactone-based copolymers, *Macromolecules* **1996**, (29), 3642-3646.
- [79] Hedrick, J.L., Carter, K.R., Richter, R., Miller, R.D., Russell, T.P., Flores, V., Polyimide nanofoams from aliphatic polyester-based copolymers, *Chem. Mater.* **1998**, (10), 39-49.
- [80] Hedrick, J.L., Carter, K.R., Labadie, J.W., Miller, R.D., Volksen, W., Hawker, C.J., Yoon, D.Y., Russell, T.P., McGrath, J.E., Briber, R.M., Nanoporous Polyimides, *Adv. Poly. Sci.* **1999**, (141), 1-43.
- [81] Hedrick, J.L., Labadie, J.W., Volksen, W., Hilborn, J.G., Nanoscopically engineered polyimides, *Adv. Poly. Sci.* **1999**, (147), 61-112.
- [82] Hedrick, J., Labadie, J., Russell, T., Hofer, D., Wakharker, V., High Temperature Polymer Foams, *Polymer* **1993**, (34), 4717-4726.



- [83] Charlier, Y., Hedrick, J.L., High temperature polymer nanofoams based on amorphous, high T<sub>g</sub> polyimides, *Polymer* **1995**, (36), 987-1002.
- [84] Fodor, J.S., Briber, R.M., Russell, T.P., Carter, K.R., Hedrick, J.L., Miller, R.D., Transmission electron microscopy of 3F/PMDA-polypropylene oxide triblock copolymer based nanofoams, *Poly. Sci. B: Poly. Phys.* **1997**, (35), 1067-1076.
- [85] Fodor, J.S., Briber, R.M., Russell, T.P., Carter, K.R., Hedrick, J.L., Miller, R.D., Wang, A., Non uniform composition profiles in thin polymeric nanofoams, *Polymer* **1999**, (40), 2547-2553.
- [86] Carter, Kenneth R., DiPietro, Richard A., Sanchez, Martha I., Swanson, Sally A., Nanoporous Polyimides Derived from Highly Fluorinated Polyimide/Poly(propylene Oxide) Copolymers, *Chem. of Mater.* **2001**, (13), 213-221.
- [87] Fu, G.D., Wang, W.C., Li, S., Kang, E.T., Neoh, K.G., Tseng, W.T., Liaw, D.J., Nanoporous low-k polyimide films prepared from poly(amic acid)s with grafted poly(methylmethacrylate)/poly(acrylamide) side chains, *J. Mater. Chem.* **2003**, (13), 2150-2156.
- [88] Charlier, Y., Hedrick, J.L., Russell, T.P., Swanson, S., Sanchez, M., Jerome, R., Crosslinked polyimide foams derived from pyromellitic dianhydride and 1,1-bis(4-aminophenyl)-1-phenyl-2,2,3-trifluoroethane with poly( $\alpha$ -methylstyrene), *Polymer* **1995**, (36), 1315-1320.
- [89] Charlier, Y., Hedrick, J.L., Russell, T.P., Polyimide foams prepared from homopolymer/copolymer mixture, *Polymer* **1995**, (36), 4529-4534.
- [90] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* **1998**, (279), 548-552.
- [91] Heise, A., Nguyen, C., Malek, R., Hedrick, J. L., Frank, C.W., Miller, R.D., Starlike polymeric architectures by atom transfer radical polymerization: templates for the production of low dielectric constant thin films, *Macromolecules* **2000**, (33), 2346-2354.
- [92] Mecerreyes, D., Lee, V., Hawker, C. J., Hedrick, J. L., Wurssch, A., Volksen, W., Magbitang, T., Huang, E., Miller, R. D., A novel approach to functionalized nanoparticles: self-crosslinking of macromolecules in ultradilute solution, *Adv. Mater.* **2001**, (13), 204-208.
- [93] Fréchet, J.M.J., Functional polymers and dendrimers: Reactivity, molecular architecture, and interfacial energy, *Science* **1994**, (263), 1710-1715.
- [94] Six, J., Gnanou, Y., From star-shaped to dendritic poly(ethylene oxide)s toward increasingly branched architectures by anionic polymerization, *Macromol. Symp.* **1995**, (95), 137.
- [95] Grubbs, R.B., Hawker, C.J., Hedrick, J.L., Miller, R.D., Volksen, W., A tandem 'living' free radical approach to graft and dendrigraft block copolymers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, (36), 270-279.
- [96] Stassin, F., Halleux, O., Dubois, P., Detrembleur, C., Lecomte, P., Jerome, R., Ring opening copolymerization of epsilon-caprolactone, gamma-(triethylsilyloxy)-epsilon-caprolactone and gamma-ethylene ketal-epsilon-caprolactonolactone: A route to hetero-graft copolyesters, *Macromol. Symp.* **2000**, (153), 27-39.

- [97] Hawker, C.J., Dendritic and hyperbranched macromolecules: Precisely controlled macromolecular architectures, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, (147), 113-160.
- [98] Fréchet, J.M.J., Hawker, C. J., in *Comprehensive polymer science* 2nd Ed. **1996**, Aggarwal, S. L. and Rosso, S., London, 71.
- [99] Matyjaszewski, K., Pyun, J., Gaynor, S., Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization, 4. The use of zero-valent copper, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, (19), 665-670.
- [100] Harth, E.M., Hecht, S., Helms, B., Malmstrom, E.E., Fréchet, J.M.J., Hawker, C.J., The effect of macromolecular architecture in nanomaterials: A comparison of site isolation in porphyrin core dendrimers and their isomeric linear analogues, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, (124), 3926-3938.
- [101] Trollsas, M., Hedrick, J.L., Dendrimer-like star polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, (120), 4644-4651.
- [102] Wursch, A., Möller, M., Glauser, T., Lim, L.S., Voytek, S.B., Hedrick, J.L., Frank, C.W., Hilborn, J.G., Dendritic-linear AxBx block copolymers prepared via controlled ring-opening polymerization of lactones from orthogonally protected multifunctional initiators, *Macromolecules* **2001**, (34), 6601-6615.
- [103] Hecht, S., Vladimirov, N., Fréchet, J.M.J., Encapsulation of functional moieties within branched star polymers: effect of chain length and solvent on site isolation, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, (123), 18-25.
- [104] [www.dow.com/silk/silky/small.htm](http://www.dow.com/silk/silky/small.htm)
- [105] Niu, Q. Jason, Martin, Steven J., Godshalx, James P., Townsend, Paul H., Molecular Bottle-Brushes as Templating agents for Nanoporous SiLK Dielectric Films, *Polymeric Materials: Science & Engineering Preprints* **2002**, (87), 433-434.
- [106] Silverstein, M.S., Bauer, B.J., Hedden, R.C., Lee, H.J., Landes, B.G., SANS and XRR porosimetry of a polyphenylene low-k dielectric, *Macromolecules* **2006**, (39), 2998-3006.
- [107] Kim, D.W., Kang, Y., Jin, M.Y., Seok, S., Won, C.L., Yi, J., Kim, J., Kang, J., Shin, J.S., Porous polyimide films prepared by thermolysis of porogen with hyperbranched structure, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, (93), 1711-1718.



## **Chapitre II**

### **Stratégie et étude sur molécules modèles**



**SOMMAIRE**

<b>I. CHOIX DES GROUPEMENTS THERMOLABILES .....</b>	<b>51</b>
<b>II. CHOIX DE LA MATRICE POLYMERE.....</b>	<b>54</b>
II.1. MODE DE SYNTHÈSE .....	54
II.1.1. <i>Substitution nucléophile</i> .....	55
II.1.2. <i>Polycondensation</i> .....	56
II.2. PPQ A PROPRIETES SPECIFIQUES.....	58
<b>III. SYNTHÈSE DE PHENYLQUINOXALINES PHENOLIQUES .....</b>	<b>60</b>
III.1. SYNTHÈSE D'UNE $\alpha$ -DICÉTONE PORTANT UNE FONCTION PHÉNOL .....	60
III.2. SYNTHÈSE D'UNE $\alpha$ -DICÉTONE PORTANT DEUX FONCTIONS PHÉNOLS.....	62
III.3. SYNTHÈSE DE DEUX MODELES PHENYLQUINOXALINES PHENOLIQUES.....	66
<b>IV. CYCLOADDUIITS DE DIELS-ALDER (RESIDUS NON POLAIRES) .....</b>	<b>68</b>
IV.1. QUELQUES RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES .....	68
IV.2. SYNTHÈSE DE MODELES 2-PYRONES ET REACTIONS DE DIELS-ALDER.....	71
IV.3. ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES CYCLOADDUIITS DIELS-ALDER.....	74
IV.3.1. <i>Caractérisation thermique</i> .....	74
IV.3.2. <i>Caractérisation structurale</i> .....	77
IV.4. VÉRIFICATION DE L'APPROCHE MONOMÈRE .....	81
<b>V. CARBONATES DE T-BUTYLE (RESIDUS POLAIRES) .....</b>	<b>84</b>
V.1. SYNTHÈSE DES MODELES GREFFES. ....	84
V.2. VÉRIFICATION DE L'APPROCHE MONOMÈRE.....	84
V.3. ETUDE STRUCTURALE DE LA PROTECTION/DEPROTECTION.....	85
V.4. CARACTÉRISATION THERMIQUE DE LA DEPROTECTION .....	87
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>91</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>92</b>

## I. Choix des groupements thermolabiles

Le premier objectif de ce travail consiste à identifier et à choisir des groupements thermolabiles susceptibles de générer, lors d'un traitement thermique adapté, de petites molécules volatiles ( $N_2$ ,  $CO_2$ ...), ces gaz jouant le rôle d'agent de moussage pour l'obtention d'un matériau poreux.

Dans cette perspective, les groupements thermolabiles doivent répondre à certains critères : ils doivent être stables dans les conditions de mise en œuvre des films denses, mais doivent se décomposer pour des températures inférieures à la  $T_g$  de la matrice. Par ailleurs, étant donné la démarche adoptée, il est nécessaire que ces groupements puissent être greffés de façon covalente sur la matrice polymère.

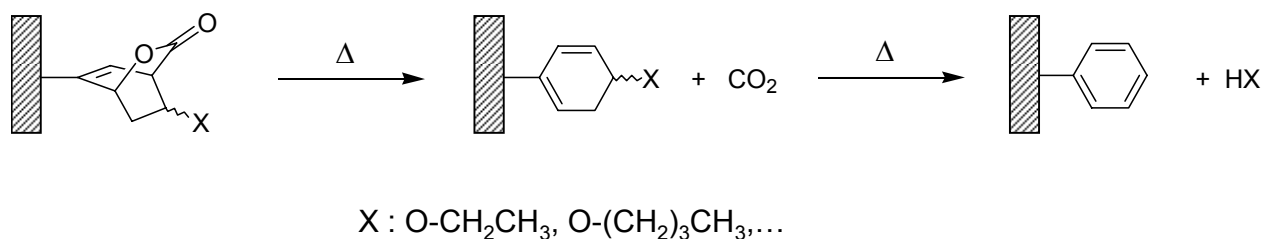
Le caractère labile d'un groupement provient de l'instabilité d'une ou de plusieurs fonctions chimiques. Un apport d'énergie suffisant, généralement d'origine thermique ou photochimique, conduit alors à un réarrangement des liaisons chimiques entraînant la décomposition du groupement en une ou plusieurs entités. Ces groupements sont qualifiés respectivement de thermolabiles et photolabiles.

Les réarrangements moléculaires et réactions libérant de l'azote comme sous-produit volatil sont généralement basés sur la chimie des composés diazo ( $-N=N-$ ) ou de leurs dérivés telles que les fonctions triazène ( $-N=N-NR-$ ) et diazosulfide ( $-N=N-S-$ )[1]. Toutefois, de telles réactions s'accompagnent généralement de la formation d'espèces radicalaires, qui dans le cadre de cette étude pourraient conduire à des réticulations de chaînes macromoléculaires. De tels phénomènes étant difficilement contrôlables et conduisant à des structures "rigides", nous avons choisi de nous intéresser à d'autres types de réarrangements, reposant sur la formation de  $CO_2$ .

Deux types de réactions, connues pour se produire à des températures comprises entre 100 et 200 °C[2-4], ont particulièrement retenu notre attention :

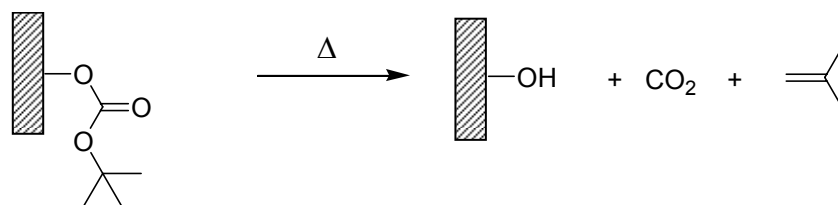
- 1) La décarboxylation de composés bicycliques :

Certains composés bicycliques comprenant un "pont" ester peuvent conduire à une décarboxylation comme indiqué *Figure 1*, par traitement thermique. La décomposition peut éventuellement se poursuivre par une aromatisation.



**Figure 1. Décomposition de composés bicycliques.**

- 2) Le réarrangement thermique de groupements *t*-butyloxycarbone (Boc), bien connus comme groupements protecteurs en synthèse organique ou polypeptidique[5-7], et utilisés pour des applications en lithographie[8, 9]. Ce réarrangement conduit à l'élimination de deux gaz : du CO<sub>2</sub> et de l'isobutène, comme représenté *Figure 2*.



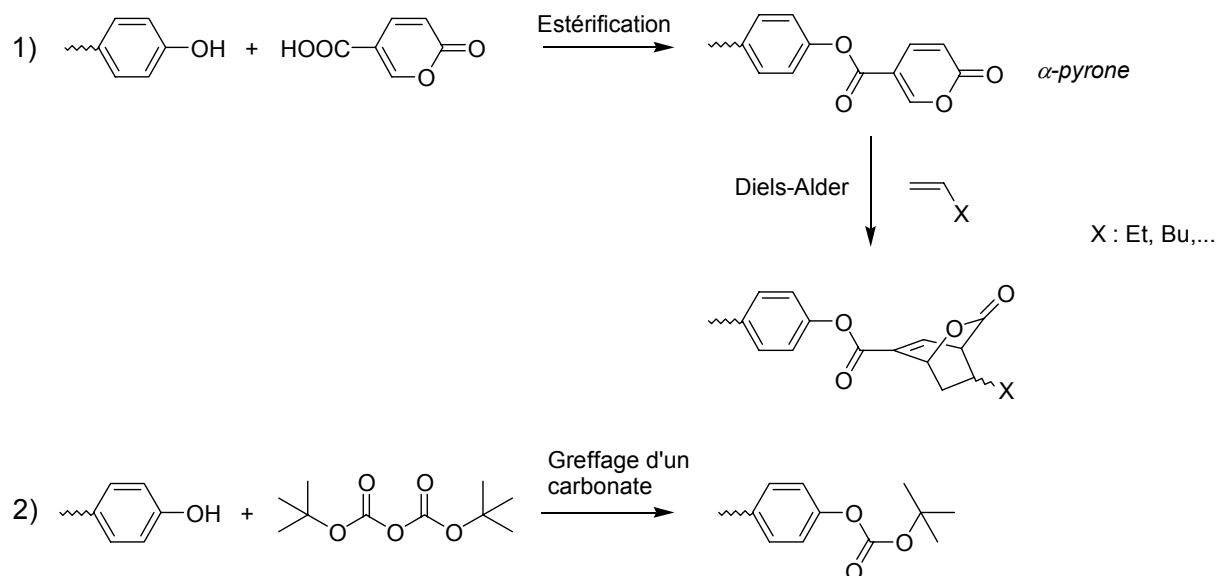
**Figure 2. Déprotection thermique d'un groupement Boc.**

Bien que ces deux approches conduisent à la libération de CO<sub>2</sub>, elles permettent d'envisager des démarches très différentes :

Dans le premier cas, la décarboxylation peut être suivie par une aromatisation conduisant à des noyaux benzéniques, ce qui confère un caractère apolaire et hydrophobe au matériau, alors que dans le second cas, le substrat généré comporte des fonctions (OH) polaires.

En revanche, ces deux types de groupements thermolabiles peuvent être introduits à partir d'une même fonction phénol, selon les deux réactions de post-modification représentées ci-dessous :

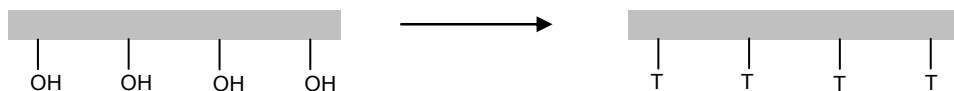




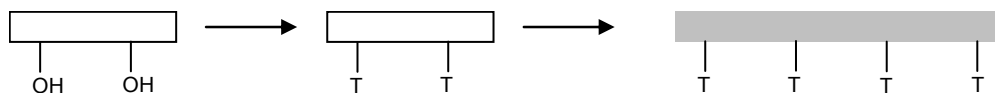
**Figure 3. Réactions de formation des deux groupements thermolabiles envisagés.**

Un même monomère ou polymère précurseur possédant des fonctions phénoliques pendantes pourra donc être utilisé dans ces deux approches. Quelle que soit la nature des groupements thermolabiles (notés T), deux démarches peuvent être adoptées pour les incorporer dans la structure d'un polymère :

- 1) Par post-fonctionnalisation d'un polymère précurseur portant des fonctions réactives :



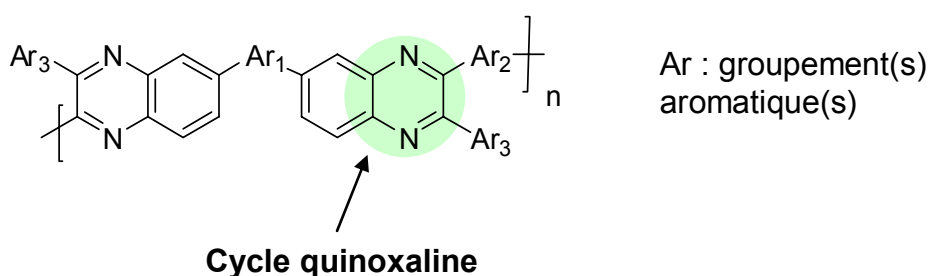
- 2) Par fonctionnalisation d'un monomère précurseur puis polymérisation directe de ce monomère :



Au cours du travail réalisé, ces deux approches seront systématiquement discutées.

## II. Choix de la matrice polymère

Les poly(phénylquinoxaline)s (PPQ) dont la structure générale est présentée en *Figure 4*, sont des polymères de hautes performances dont le développement remonte à 1967 avec les travaux de Hergenrother et Levine[10]. Les PPQ présentent un potentiel considérable pour des applications dans différents domaines tels que l'aérospatiale, la microélectronique et la séparation/filtration membranaire [11-14]. De par leur structure, ils présentent en effet d'excellentes propriétés en termes de stabilité thermo-oxydative et de résistance chimique. Ces polymères, en général totalement amorphes, ont une haute  $T_g$ , de bonnes propriétés mécaniques et une faible constante diélectrique ainsi qu'une faible reprise en eau. Notons d'ailleurs que le caractère amorphe provient de l'existence de nombreux isomères résultant de la position interchangeable des groupements  $Ar_2$  et  $Ar_3$  (*Figure 4*).



*Figure 4. Structure générale des poly(phénylquinoxaline)s.*

Toutes ces propriétés font des PPQ de bons candidats pour l'élaboration de matériaux nanoporeux. Ce type de structure a donc été choisie comme matrice polymère, dans le cadre de cette étude.

### II.1. Mode de synthèse

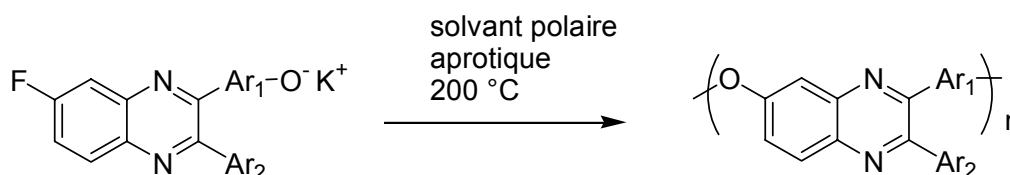
Afin de concevoir des structures PPQ spécifiques répondant à des applications particulières ou pour lever certains verrous technologiques liés à leur faible solubilité, de nombreux travaux ont été décrits dans la littérature. Ces polymères peuvent être obtenus principalement selon deux méthodes de synthèse :

- 1) Par réaction de substitution nucléophile aromatique d'un monomère précurseur comportant le motif phénylquinoxaline. Les polymères sont alors à proprement parler des poly(éther phénylquinoxaline)s.

- 2) Par polycondensation entre un monomère bis(o-diamine) et un monomère bis( $\alpha$ -dicétone), les motifs phénylquinoxalines étant formés lors de la réaction de polymérisation.

### II.1.1. Substitution nucléophile

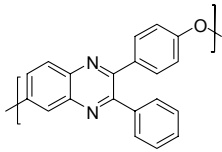
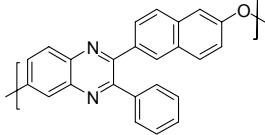
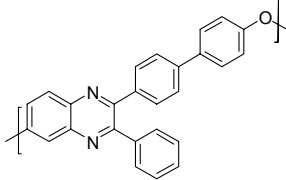
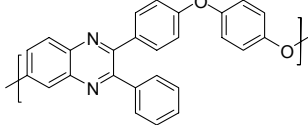
Des monomères contenant déjà la fonction phénylquinoxaline sont polymérisés par substitution nucléophile aromatique. Harris *et al.* ont en particulier décrit la synthèse de PPQ à partir de monomères quinoxalines de type AB, comme représenté ci-dessous. Différentes structures ont ainsi été préparées, dont les exemples les plus significatifs figurent dans le *Tableau 1*.



Ar : groupement(s) aromatique(s)

**Figure 5. Synthèse de PPQ par substitution nucléophile aromatique.**

La forte réactivité du groupement fluoré, activé par l'effet électroattracteur de la fonction quinoxaline, permet d'obtenir des polymères de masses molaires élevées. Dû à ce mode de synthèse, la présence de nombreux ponts diphenyl éther se traduit par une  $T_g$  modérées (200-290 °C). Ce type de réaction s'avère par ailleurs incompatible avec la présence de certains groupements fonctionnels apportés par les monomères. Il n'est notamment pas envisageable de synthétiser par cette méthode un PPQ portant des fonctions phénoliques latérales dans la mesure où ces dernières seraient susceptibles de réagir pendant la réaction de polymérisation.

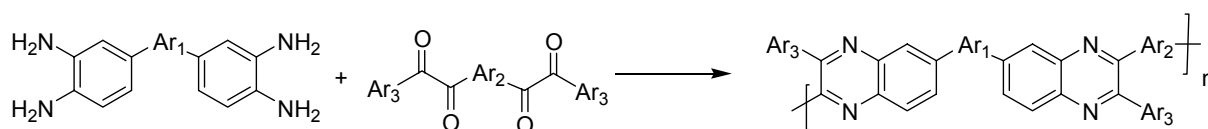
<i>structure</i>	<i>T<sub>g</sub></i> (°C) <sup>a</sup>	<i>T<sub>5%</sub></i> (°C) <sup>b</sup>	<i>η<sub>inh</sub></i> (dL/g) <sup>c</sup>	<i>réf.</i>
	251	542	1.64	[15, 16]
	278	552	2.51	[15]
	287	530	1.97	[15]
	206	535	1.41	[15]

<sup>a</sup>déterminée par DSC à 10 °C/min sous azote ; <sup>b</sup>température pour 5 %wt de perte de masse en ATG 10 °C/min sous azote ; <sup>c</sup>déterminée pour une solution à 0.5 g/dL dans le *m*-crésol à 30 °C.

**Tableau 1. Exemples de PPQ obtenus par substitution nucléophile.**

## II.1.2. Polycondensation

Le mode de synthèse le plus couramment décrit est la condensation de bis(*o*-diamine)s sur des bis( $\alpha$ -dicétone)s, comme présenté ci-dessous.

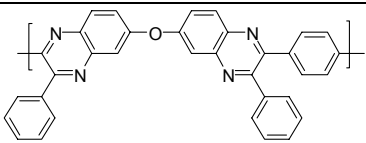
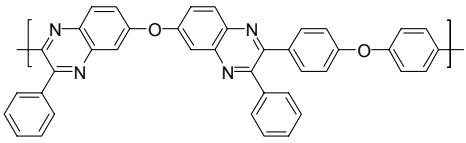
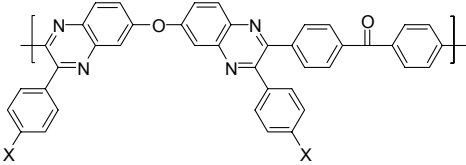
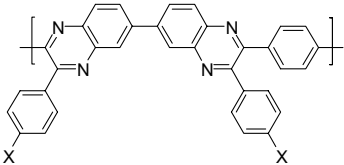
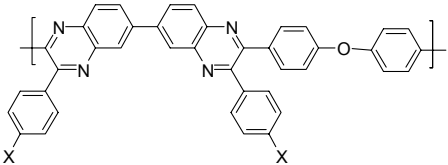
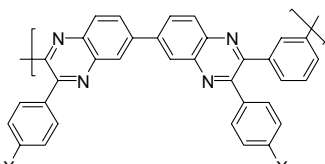


Ar : groupement(s) aromatique(s)

**Figure 6. Synthèse des PPQ par polycondensation d'une bis(*o*-diamine) avec une bis( $\alpha$ -dicétone).**

Ce type de polymérisation s'effectue dans des conditions douces de température (température ambiante) et est catalysé en milieu légèrement acide, typiquement dans un solvant comme le m-crésol ou un mélange m-crésol/xylène[17].

Une grande diversité de structures peut être obtenue, en jouant simplement sur la nature des monomères utilisés. En fonction des substituants (X) portés par la bis(o-diamine) et/ou la bis( $\alpha$ -dicétone), il est possible d'accéder à des polymères dont la  $T_g$  peut varier sur une large gamme de températures (230 à 380 °C) et possédant une remarquable stabilité thermique. Différentes structures décrites dans la littérature sont représentées dans le *Tableau 2*. On notera que, très probablement en raison de problèmes liés à la synthèse et à la toxicité des bis(o-diamine)s, ce sont majoritairement des variations de structures apportées par les bis( $\alpha$ -dicétone)s qui sont étudiées.

structure	X	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>	$T_{5\%}$ (°C) <sup>c</sup>	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>d</sup>	réf.
		298	515	1.30	[18]
		255		0.55	[10, 19, 20]
	H	260	500	1.3	[21]
	F	280	500	1.15	[21]
	H	315 351	540	0.61 1.32	[18, 22] [17]
	O-Ph	249		0.83	[22]
	H	306 <sup>b</sup>		1.54	[10, 17, 22]
	Br	313		1.10	[17]
	H	319		0.73	[17]
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	288		0.64	[17]
	OCH <sub>3</sub>	305		0.64	[17]
	O-Ph	245		0.45	[17]

	biphenyl	326		0.81	[17]
	OH	375		1.10	[17]
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	231		0.49	[17]
	H	300	450	0.78	[23]
	F	310	500	1.20	[23]

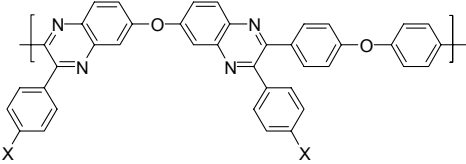
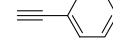
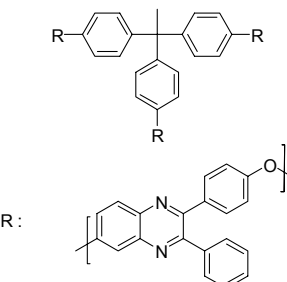
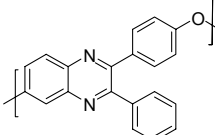
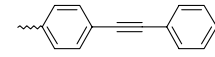
<sup>a</sup>déterminée par DSC à 20 °C/min sous azote ; <sup>b</sup>déterminée par TMA à 5 °C/min sous azote ; <sup>c</sup>température pour 5 %wt de perte de masse en ATG 10 °C/min sous azote ; <sup>d</sup>déterminée pour une solution à 0.5 g/dL dans le *m*-crésol à 25 °C.

**Tableau 2. Exemple de PPQ obtenus par polycondensation.**

## II.2. PPQ à propriétés spécifiques

L'introduction de fonctions particulières (X) peut conduire à des matériaux possédant des propriétés très spécifiques. Ainsi, l'incorporation de fonctions capables de réticuler lors d'un traitement thermique permet d'envisager ces polymères pour l'élaboration de composites hautes performances. Il s'agit essentiellement de fonctions acétyléniques ou phénylacétyléniques. Quelques exemples de ces polymères sont représentés dans le *Tableau 3*. Cette stratégie, couramment employée sur des PPQ linéaires en greffant les fonctions thermoréticulables en chaîne latérale, a également été appliquée à l'élaboration de PPQ ayant une structure branchée en étoile[16]. Dans ce cas, les fonctions réactives sont introduites à l'extrémité de la structure des branches.

Structure	X	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	$T_{ret}$ (°C) <sup>b</sup>	$T_g$ (°C) <sup>c</sup>	réf
	H (90%)  (10 %)	0.71	445	340	[22]
	H (90%)  (10 %)	0.82	330	334	[24, 25]
	H (90%)  (10 %)	1.33	448	345 <sup>d</sup>	[22]

	H (90%) C=CH (10%)	1.72	313	348 <sup>d</sup>	[24]
	H (90%)  (10 %)	0.71	-	282	[19]
 R: 	 bout de chaînes	0.57	443	259	[16]

<sup>a</sup>déterminée pour une solution à 0.5 g/dL dans le *m*-crésol à 25 °C ; <sup>b</sup> température de réticulation correspondant au maximum de l'exotherme en DSC à 20 °C/min sous azote ; <sup>c</sup>déterminée par DSC à 20 °C/min sous azote ; <sup>d</sup>déterminée par TMA à 5 °C/min sous azote

**Tableau 3. Exemples de PPQ thermoréticulables.**

De même, la présence de fonctions fluorées peut être recherchée pour diminuer la constante diélectrique d'un polymère, ou encore la présence de groupements encombrants (de type biphenyl par exemple) permet de générer un plus grand volume libre au sein du polymère.

Dans cet esprit, l'un des objectifs de ce travail consiste à incorporer une ou plusieurs fonctions phénoliques en chaîne latérale d'un PPQ, afin de pouvoir greffer par post-modification des fonctions carbonates ou des structures bicycliques.

Avant de synthétiser des monomères fonctionnels bis( $\alpha$ -dicétone) (ce qui sera traité dans le chapitre III), des études préliminaires ont été effectuées sur différentes molécules modèles. Ces études avaient différents buts :

- 1) Optimiser les conditions de synthèse des monomères.
- 2) Identifier les structures les plus adaptées pour la stratégie envisagée.
- 3) Valider les différents concepts envisagés : le greffage de fonctions carbonates et des structures bicycliques.
- 4) Etudier les conditions de dégradation thermique des groupements thermolabiles fixés sur un substrat similaire au polymère.

### III. Synthèse de phénylquinoxalines phénoliques

#### III.1. Synthèse d'une $\alpha$ -dicétone portant une fonction phénol

Comme décrit précédemment, la synthèse d'une phénylquinoxaline résulte de la condensation d'une  $\alpha$ -dicétone sur une ortho-diamine. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de molécules modèles  $\alpha$ -dicétone ayant des structures voisines de celles envisagées pour les monomères bis( $\alpha$ -dicétone).

La synthèse de l' $\alpha$ -dicétone (3) fait intervenir les 3 réactions principales suivantes (Figure 7) : Une réaction de Friedel&Crafts, suivie de l'oxydation d'une  $\alpha$ -méthyl cétone, puis la déprotection d'un groupement méthoxy. Les conditions opératoires ont été adaptées de procédures connues (Hergenrother[17] et Harris[15]).

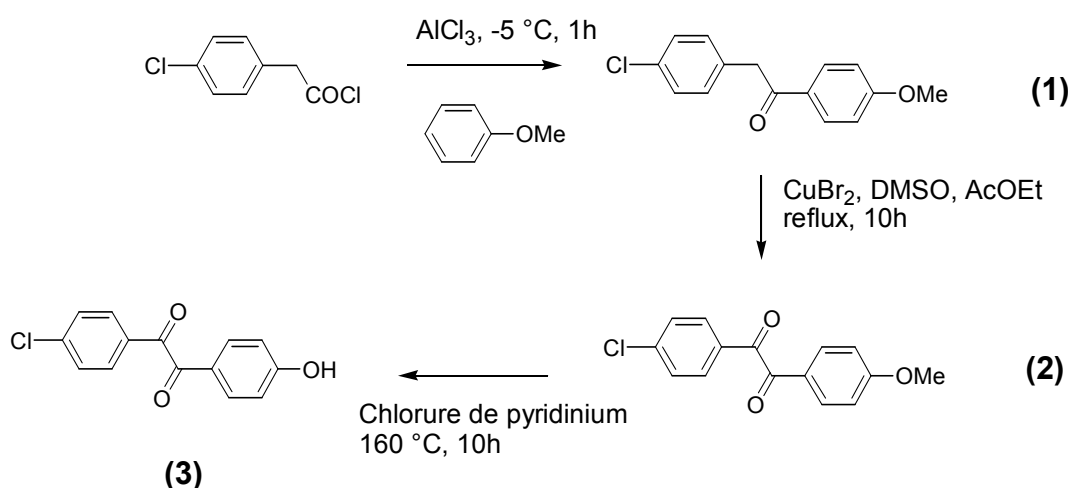


Figure 7. Synthèse de l' $\alpha$ -dicétone phénolique.

La cétone (1) est obtenue par réaction de Friedel&Crafts du chlorure de 4-chlorophénylacétyle sur l'anisole. D'après les règles de Holleman, l'effet électrodonneur du groupement méthoxy porté par l'anisole favorise la réaction d'acylation en position ortho et para ; les positions ortho étant toutefois moins favorables pour des raisons d'encombrement stérique. Afin de limiter la formation d'isomères ortho, la réaction est faite à froid. Le produit obtenu, purifié par recristallisation, est caractérisé par RMN et correspond à l'isomère para (1).

Cette cétone est ensuite oxydée en  $\alpha$ -dicétone par un mélange  $\text{CuBr}_2$ -DMSO[26]. Du point de vue mécanistique, Macomber *et al.* suggèrent que la réaction se fait en deux étapes, avec tout d'abord la bromation du  $\text{CH}_2$  en position  $\alpha$  de la cétone. La substitution nucléophile de ce brome



par le DMSO conduit alors à une espèce instable qui se réarrange pour donner l' $\alpha$ -dicétone et du diméthylsulfure. Ce sous produit réagit avec le CuBr, autre sous produit de la réaction, conduisant à un complexe très peu soluble dans les solvants organiques classiques. L'élimination de ce complexe est dans ce cas effectuée par un simple lavage. L'obtention de l' $\alpha$ -dicétone est caractérisée par la disparition du CH<sub>2</sub> benzylique à 4.35 ppm et par un déplacement vers les champs faibles des protons aromatiques adjacents (*Figure 8*).

La dernière étape de cette synthèse consiste à déprotéger le groupement phénolique. Différentes conditions expérimentales sont décrites dans la littérature[27] sur la coupure des groupements méthoxy. Des conditions classiques (HBr 45% AcOH à reflux) n'ont toutefois conduit qu'à des taux de déprotection très faibles, probablement en raison de la faible solubilité du réactif dans ce milieu. Des conditions plus drastiques ont donc été adoptées : la réaction a été effectuée en masse dans le chlorure de pyridinium à 160°C. A hautes températures, le chlorure de pyridinium libère in situ du HCl(g) qui est alors capable de couper les groupements méthoxy. Le produit final est alors récupéré après un lavage destiné à éliminer la pyridine formée par la décomposition du chlorure de pyridinium. La disparition en RMN <sup>1</sup>H du signal caractéristique des méthoxy à 3.89 ppm met en évidence une réaction totale (*Figure 8*).

Les trois étapes conduisent chacune après purification à des composés purs avec des rendements élevés (respectivement 90 %, 95 % et 91 %).

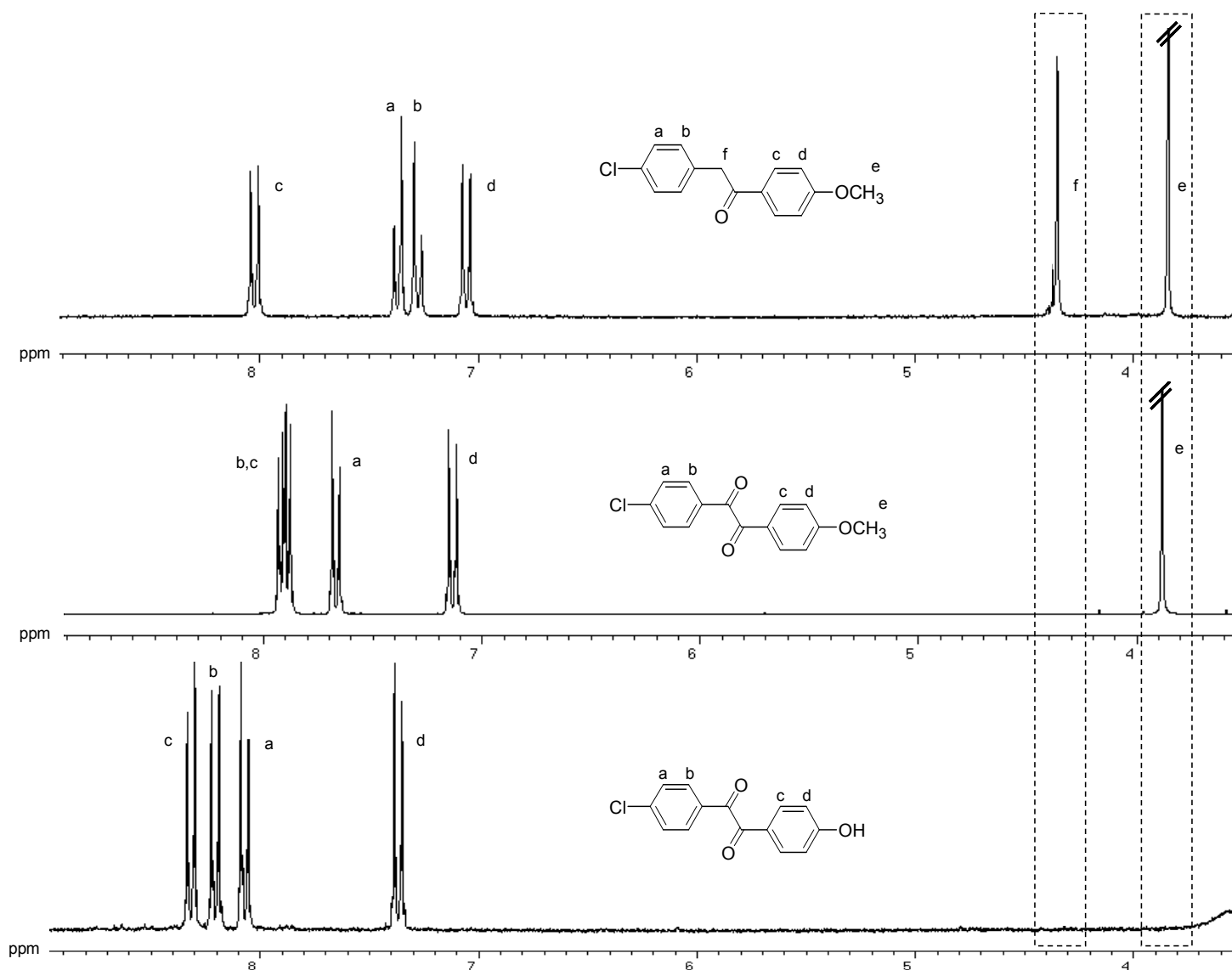
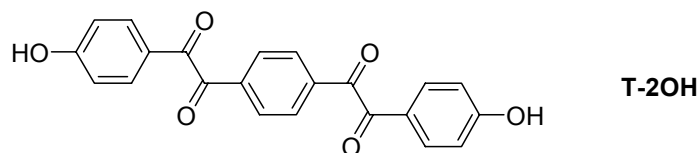


Figure 8. Suivi RMN $^1\text{H}$  ( $d_6$ -DMSO, 25 °C) de la synthèse de l' $\alpha$ -dicétone porteuse d'une fonction phénol.

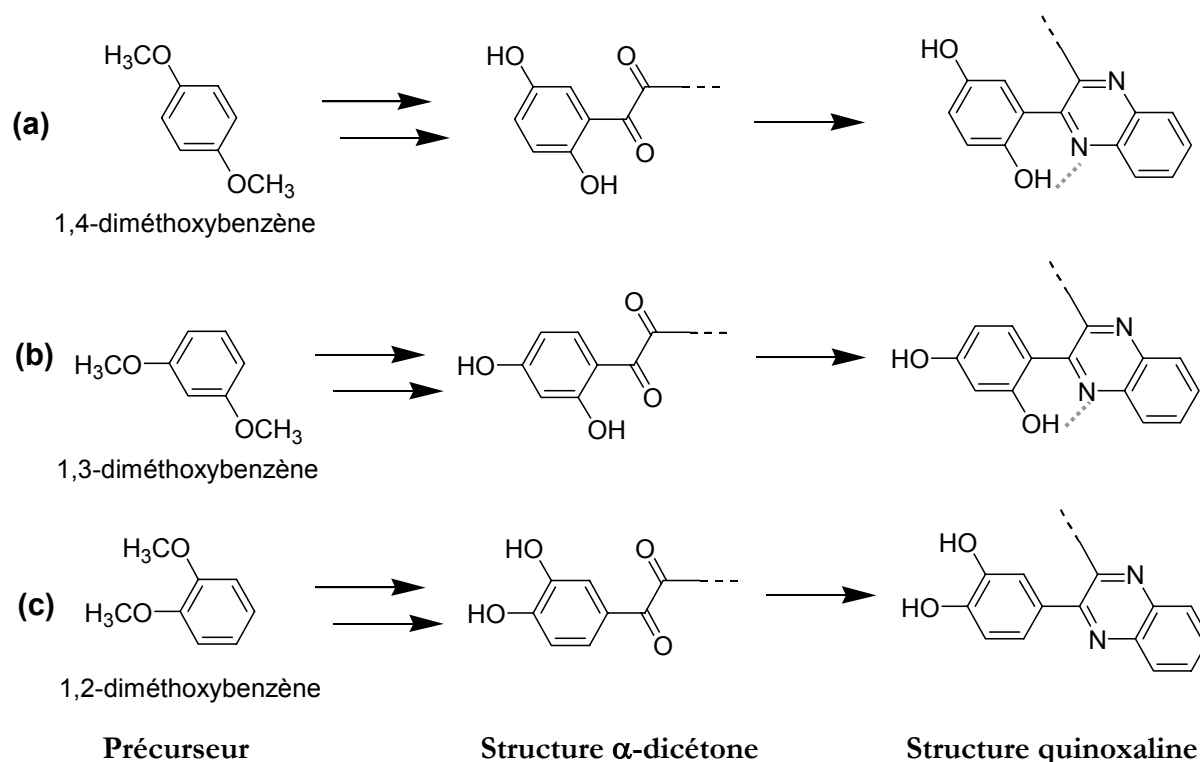
Un protocole expérimental similaire sera donc utilisé pour la synthèse du monomère bis( $\alpha$ -dicétone) T-2OH (cf. Chapitre III):



### III.2. Synthèse d'une $\alpha$ -dicétone portant deux fonctions phénols

Dans le but d'augmenter la quantité de groupements thermolabiles incorporés sur le polymère, nous avons décidé d'étudier un deuxième modèle phénylquinoxaline, porteur de deux

fonctions phénols. D'après le schéma de synthèse présenté *Figure 7*, ceci est possible en remplaçant l'anisole par son homologue comportant deux groupements méthoxy. En fonction de la nature du réactif utilisé (1,4-diméthoxybenzène, 1,3-diméthoxybenzène et 1,2-diméthoxybenzène) trois isomères peuvent être obtenus :



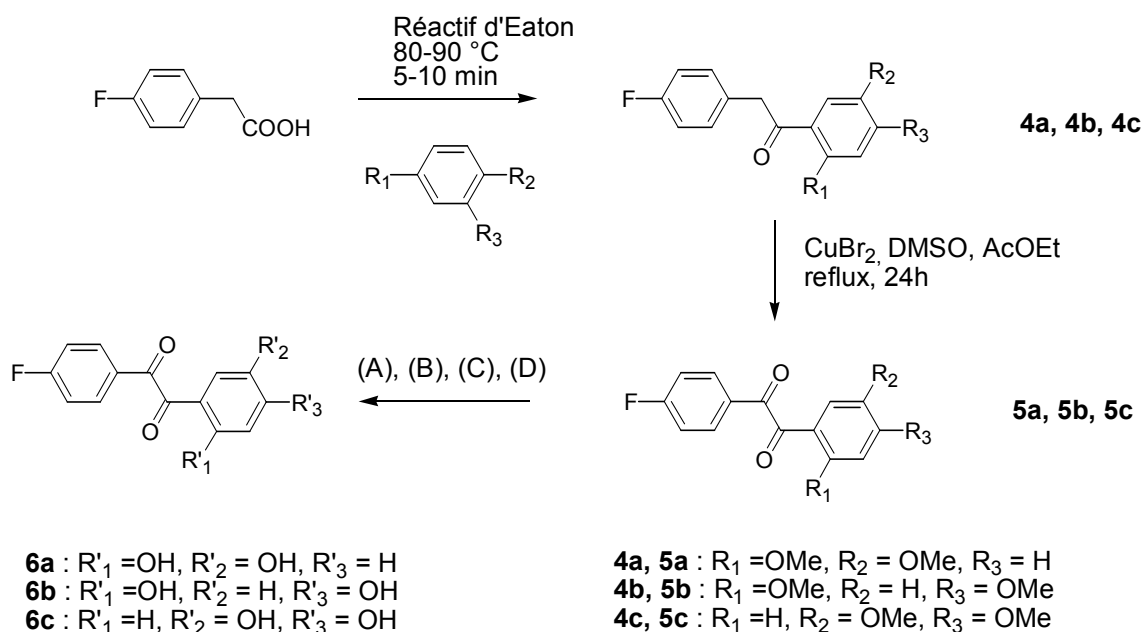
**Figure 9.** Représentation des 3 voies envisagées pour la synthèse de phénylquinoxalines biphénoïques.

Les positions des groupes phénoliques peuvent induire des différences sensibles de propriétés. En effet, l'utilisation du 1,4-diméthoxybenzène et 1,3-diméthoxybenzène (*Figure 9 (a) et (b)*) conduit à des quinoxalines pouvant avoir des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Il est connu[28] que la présence de ces interactions peut avoir des effets considérables sur la  $T_g$  des polymères contenant de telles structures.

Par ailleurs, la sensibilité à l'oxydation des quinoxalines finales dépend fortement de la position relative des phénols. Ainsi, alors que les formes quinoxalines (a) et (c) peuvent exister sous leur forme oxydée "quinone", la quinoxaline obtenue à partir du 1,3-diméthoxybenzène n'est pas sensible à l'oxydation.

Les synthèses de trois dicétones diphénoïques ont été effectuées selon un schéma réactionnel similaire à celui présenté précédemment (*Figure 10*). Toutefois, étant donné la

réactivité intrinsèque des phénols choisis, les conditions expérimentales de certaines étapes ont dû être optimisées.



**Figure 10.** Schéma de synthèse de l' $\alpha$ -dicétone pour chaque précurseur envisagé.

La première étape d'acylation de Friedel&Crafts a été réalisée directement à partir de l'acide 4-fluorophénylacétique dans le réactif d'Eaton (10%wt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H). L'emploi du réactif d'Eaton comme agent acylant est justifié par la grande réactivité des diméthoxybenzènes (forte activation des deux groupements méthoxy), et se traduit par des temps de réaction très courts (5-10 min). Les effets d'orientation et l'encombrement stérique des groupements méthoxy conduisent aux composés majoritaires (4a-4c) avec des rendements compris entre 73 et 78 %. Notons que dans le cas du 1,4-diméthoxybenzène, toutes les positions de substitution sont équivalentes, ce qui conduit à l'absence totale d'isomères.

Les composés (4a-4c) sont oxydés en  $\alpha$ -dicétone suivant une procédure identique à celle utilisée pour le premier modèle. Les composés (5a-5c) sont obtenus après purification avec des rendements de 86 à 93 %.

Comme précédemment, la déprotection des groupements méthoxy en phénols a été effectuée dans le sel fondu de chlorure de pyridinium (A : 180 °C, 9h) pour les modèles (5a-c). Cependant, seule l' $\alpha$ -dicétone issue du 1,2-diméthoxybenzène a pu être identifiée et isolée avec un rendement de 40 %.

En revanche, les composés 5a et 5b ont conduit à la formation de nombreux produits secondaires non identifiables. Différents modes de déprotection ont donc été envisagés : (B)

chlorure de pyridinium et activation micro-ondes (MW), 200-300 Watt pendant 20 min et une température maximale entre 150-160 °C. (C) HBr 48% AcOH à reflux en présence de catalyseur agent de transfert[29] et (D) AlCl<sub>3</sub>/NaI à 30 °C dans l'acétonitrile[30]. Aucune de ces méthodes n'a néanmoins été fructueuse.

Afin de parvenir à la synthèse des biphénols (6a) et (6b), une solution alternative a été retenue. Cette solution est basée sur l'inversion de l'étape d'oxydation et de déprotection. Le schéma de synthèse proposé est alors le suivant (Figure 11).

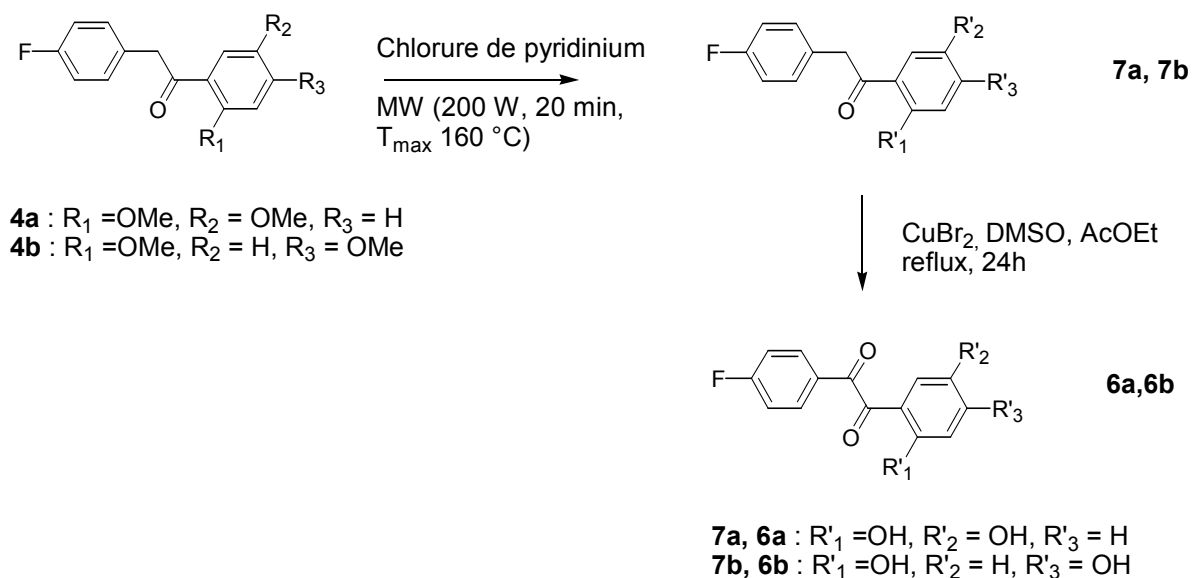
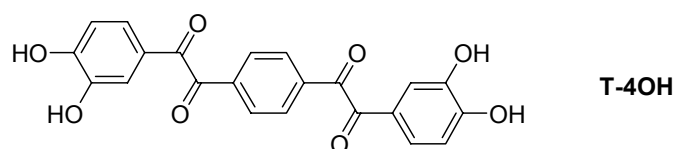


Figure 11. Stratégie de synthèse envisagée pour la préparation de (6a) et (6b).

Si la déprotection des composés (4a) et (4b) a conduit respectivement à (7a) et (7b) avec de bons niveaux de pureté et des rendements élevés, l'oxydation est cette fois-ci problématique. En effet, elle conduit à une bromation du cycle phénolique identifié par des spectres de masse caractéristiques obtenus en GC-MS. Cette bromation peut être expliquée par un effet d'activation important des deux groupements hydroxyles sur le noyau aromatique.

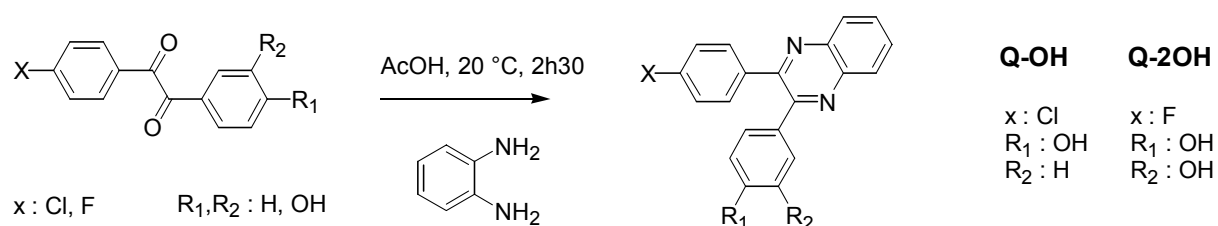
Parmi les trois structures envisagées (voies a, b et c), seule l' $\alpha$ -dicétone biphénolique (6c) a pu être synthétisée. Ces résultats nous ont donc amené à envisager la synthèse d'un seul monomère T-4OH (*cf.* chapitre III), dont les fonctions phénol sont en position ortho, comme représenté ci-dessous:



Les deux modèles  $\alpha$ -dicétones phénoliques permettront par ailleurs d'étudier la réaction de greffage de groupements thermolabiles.

### III.3. Synthèse de deux modèles phénylquinoxalines phénoliques

La condensation en milieu acide et à température ambiante de l'ortho-diaminobenzène sur les  $\alpha$ -dicétones préalablement synthétisées conduit à la formation de deux modèles phénylquinoxalines. Ces modèles, notés Q-OH et Q-2OH, portent respectivement une et deux fonctions phénols.



**Figure 12. Synthèse des phénylquinoxalines Q-OH et Q-2OH.**

Ces synthèses conduisent, avec des rendements respectifs de 95 % et 69 %, à des produits purs dont la structure est confirmée par RMN.

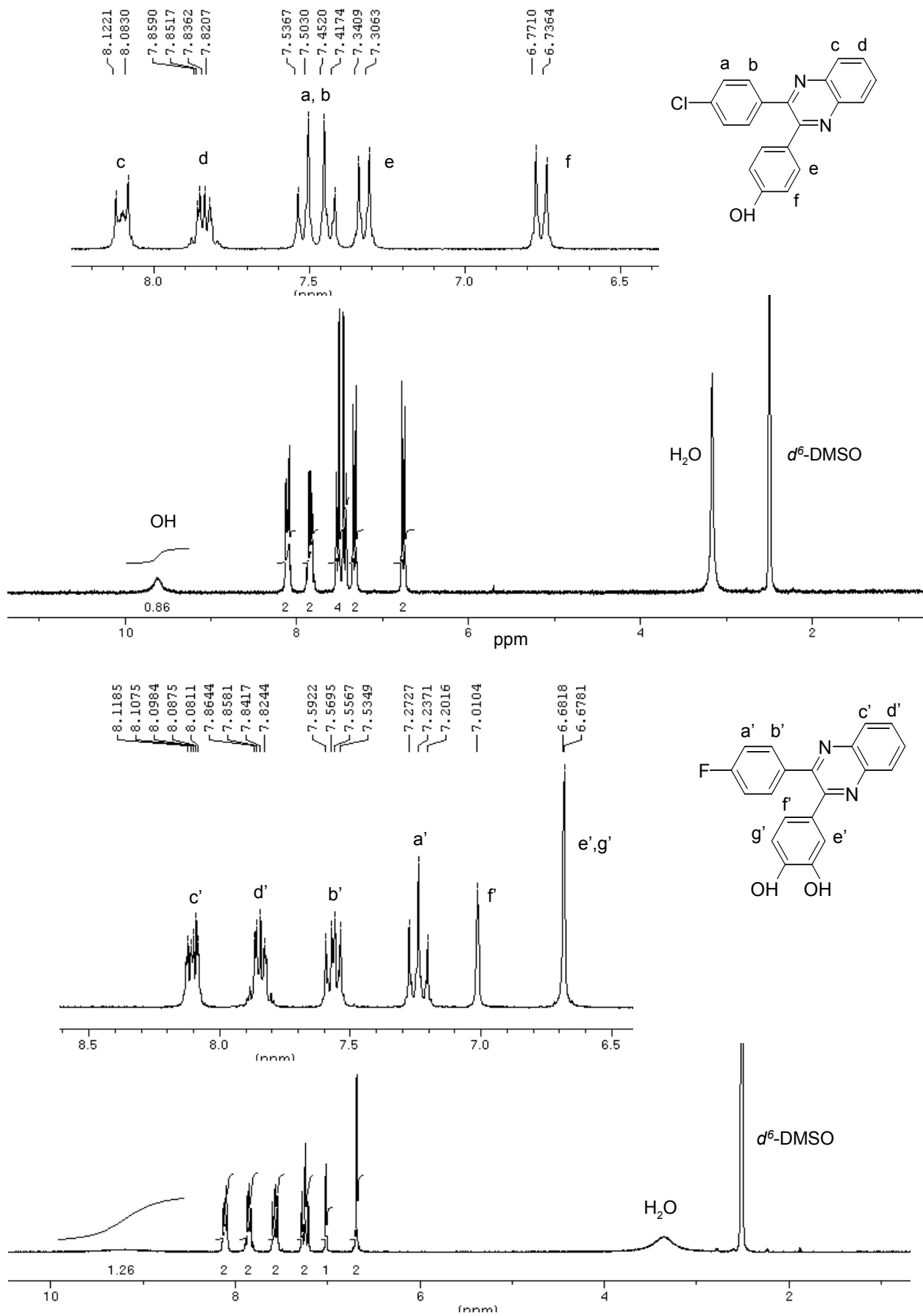


Figure 13. RMN<sup>1</sup>H (d<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C) de Q-OH et Q-2OH.

## IV. Cycloadduits de Diels-Alder (résidus non polaires)

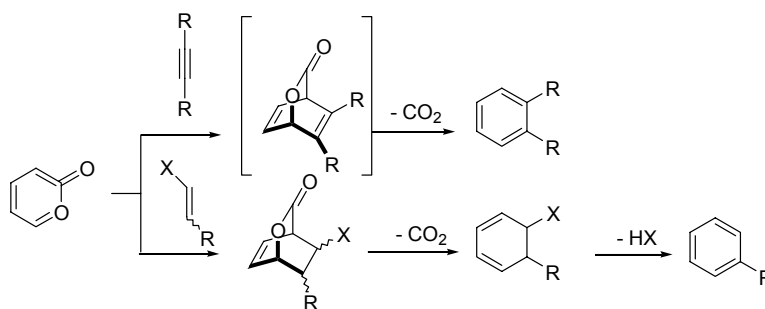
L'objectif envisagé ici était de préparer des modèles porteurs d'un groupement 2-pyrone, un tel groupement pouvant par réaction de Diels-Alder conduire à un cycloadduit thermolabile.

Après quelques résultats bibliographiques concernant les réactions de Diels-Alder sur les 2-pyrones, la synthèse de modèles 2-pyrones et de leurs cycloadduits seront discutées. Enfin, les réactions de décomposition thermique des cycloadduits seront étudiées pour examiner leur potentiel en tant que groupement thermolabiles.

### IV.1. Quelques résultats bibliographiques

La réaction de Diels-Alder est une réaction de cycloaddition [4+2] entre un diène et un diénophile. C'est une réaction régio et stéréosélective d'une grande importance en synthèse organique.

En raison de leur caractère aromatique, les 2-pyrones réagissent moins facilement que la plupart des diènes cycliques par cycloaddition [4+2]. Néanmoins la structure 2-pyrone a été utilisée dans les années 70 pour la synthèse de composés aromatiques selon une cycloaddition avec un diénophile alcyne ou alcène (*Figure 14*) [31].



**Figure 14.** Cycloaddition de Diels-Alder de la 2-pyrone avec un composé alcyne ou alcène (*Shusherina et al., 1974*).

Plus récemment, il a été établi que la lactone bicyclique (composé intermédiaire sur la *Figure 14*), constituait une source de composés fonctionnels avec une stéréochimie complexe et contrôlée. Ainsi, de nombreux travaux ont porté sur le développement de réactions qui permettent d'isoler ces lactones bicycliques [32, 33].



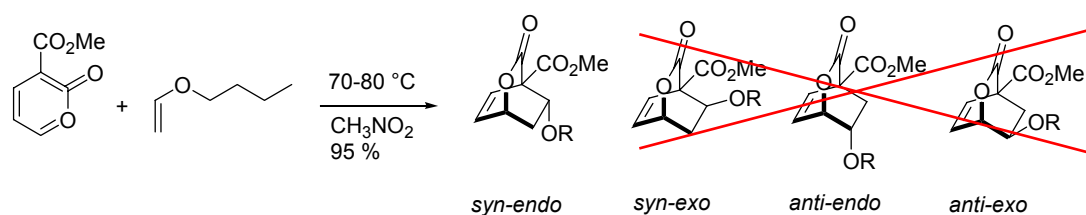
La cycloaddition avec un alcyne conduit à une structure bicyclooctadiène avec de fortes tensions, et qui s'aromatise facilement en libérant du  $\text{CO}_2$  (Figure 14). L'isolation de l'intermédiaire est d'autant plus difficile que l'aromatization a lieu dès sa formation étant donné les conditions de température généralement élevées de la cycloaddition.

En revanche, la cycloaddition avec un alcène peut conduire à un cycloadduit relativement stable[34]. Une élimination de  $\text{CO}_2$  conduit à des composés dihydrobenzéniques qui peuvent s'aromatiser via la perte de HX (Figure 14).

Afin de pouvoir isoler la lactone bicyclique, il est nécessaire que la cycloaddition se fasse dans des conditions relativement douces. Autrement dit, la réaction de Diels-Alder nécessite d'être activée par l'introduction de groupements attracteurs et donneurs respectivement sur le diène et le diénophile (on parle de Diels-Alder à "demande inverse").

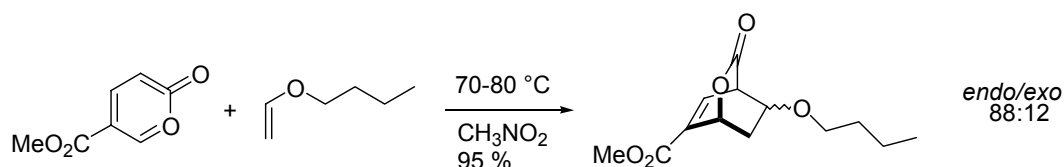
Parmi les 2-pyrones substitués couramment utilisés, les travaux les plus intéressants ont été réalisés à partir de la 3-méthoxycarbonyl-2-pyrone (3-CMP) et la 5-méthoxycarbonyl-2-pyrone (5-CMP)[4]. Le groupement ester de méthyle appauvrit le diène en électrons, favorisant la réaction des deux pyrones avec les diénophiles riches en électrons comme les éthers de vinyle.

La réaction de la 3-CMP avec différents éthers de vinyle et dans des conditions de température et de solvants variées, conduit dans tous les cas à la formation d'un unique isomère. La cycloaddition est alors dans ce cas stéréo et régiosélective à 100 %, comme illustré en Figure 15.



**Figure 15.** Cycloaddition de la 3-CMP avec le butyle éther de vinyle ( $R = n\text{Bu}$ ) (adapté de Marko et al., 1993).

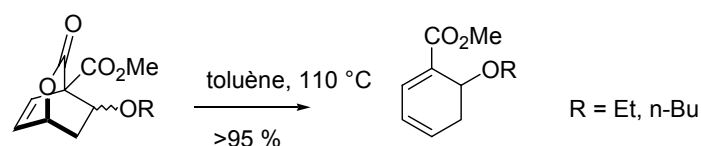
La 5-CMP a fait l'objet de moins de travaux que la 3-CMP. En effet, d'un point de vue de la stéréosélectivité, la réaction de cycloaddition est moins contrôlée. La réaction avec les éthers de vinyle se produit dans les mêmes conditions avec de meilleurs rendements mais des proportions relatives d'isomères *endo/exo* variant de 1:0 à 1:1 (Figure 16).



**Figure 16. Cycloaddition de la 5-CMP avec le butyle éther de vinyle (Marko *et al.*, 1993).**

Des travaux de Klemm *et al.* décrivent la réaction de la 5-CMP avec l'éthyle éther de vinyle à température ambiante dans l'éthanol, avec un rendement de 91 % [35].

Très peu de travaux ont été réalisés sur l'étude de la décomposition thermique des lactones bicycliques. D'après Marko et Evans, les cycloadduits dérivés de la 3-CMP se décarboxylent vers 110 °C pour donner le diène cyclique correspondant [4].



**Figure 17. Décarboxylation de cycloadduits dérivés de la 3-CMP (Marko *et al.*, 1993).**

Les diènes obtenus présentent une grande stabilité thermique, conduisant ainsi à une aromatisation difficile par voie thermique. Néanmoins, l'aromatisation a lieu très rapidement en milieu acide.

Concernant les cycloadduits dérivés de la 5-CMP, la température de décarboxylation est beaucoup plus élevée et se situe autour de 160 °C. Par contre, les diènes issus de la décarboxylation sont moins stables que leurs analogues dérivés de la 3-CMP. Ils s'aromatisent donc plus aisément, mais aucune étude détaillée n'a été reportée dans la littérature.

Suite à cette rapide étude bibliographique, des modèles cycloadduits issus de la réaction de Diels-Alder entre des esters de coumalate et l'éthyle éther de vinyle ont été étudiés en tant que groupements thermolabiles. Les raisons de ce choix sont les suivantes :

- ✘ Synthèse simple des esters de coumalate à partir de l'acide coumalique et de phénols.
- ✘ Cycloaddition quantitative dans des conditions douces (température ambiante).
- ✘ Stabilité du cycloadduit.

✘ Température de décarboxylation vers 160 °C, suffisamment élevée pour l'élaboration du matériau porteur des groupements thermolabiles (stabilité du cycloadduit), et pas trop importante pour ne pas dégrader la matrice.

✘ Possibilité d'aromatisation dans des conditions de températures voisines de la température de décarboxylation.

## IV.2. Synthèse de modèles 2-pyrones et réactions de Diels-Alder

Afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la structure environnante sur les propriétés de la cycloaddition et de la décomposition thermique, trois modèles d'esters de coumalate ont été préparés (Figure 18).

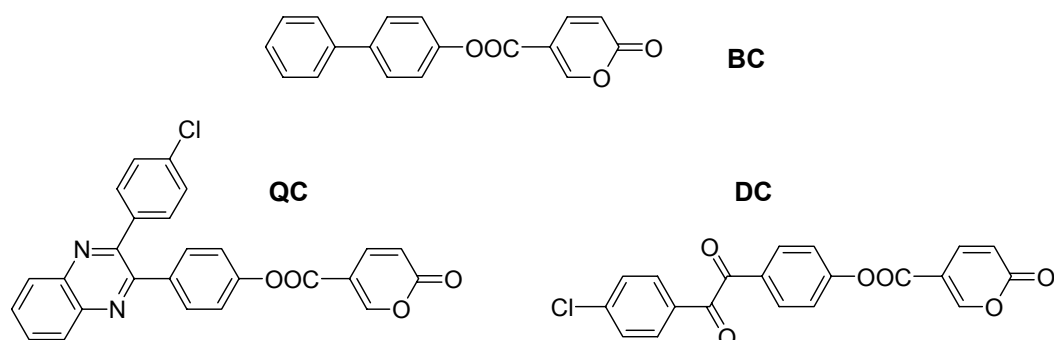


Figure 18. Trois modèles coumalates notés BC, DC et QC.

Ces modèles ont été préparés selon le schéma de synthèse général présenté Figure 19. La préparation du chlorure de coumaloyle est une étape délicate en raison de sa grande instabilité à l'air, à la température et à la lumière. La synthèse du chlorure d'acide est donc réalisée à partir du chlorure d'oxalyle selon des conditions opératoires douces reportées dans la littérature[36, 37]. Les esters ont été obtenus après purification avec des rendements de 88 à 95 %.

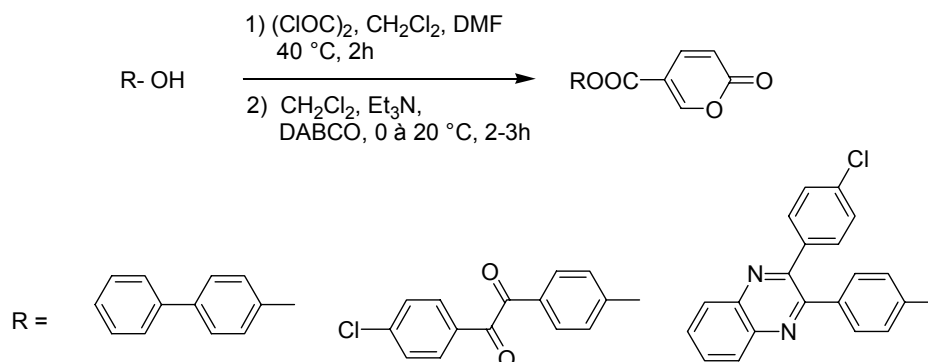
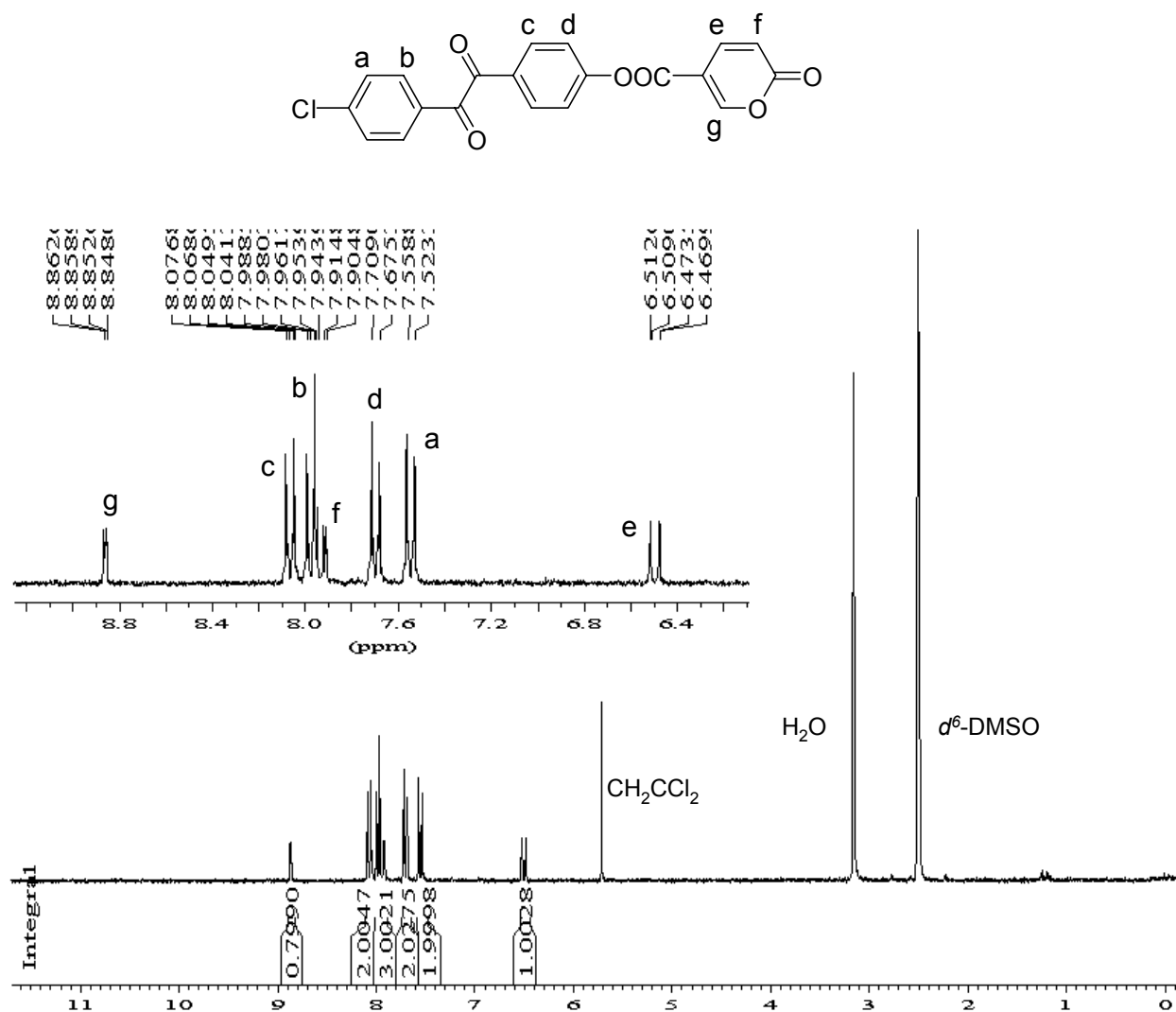


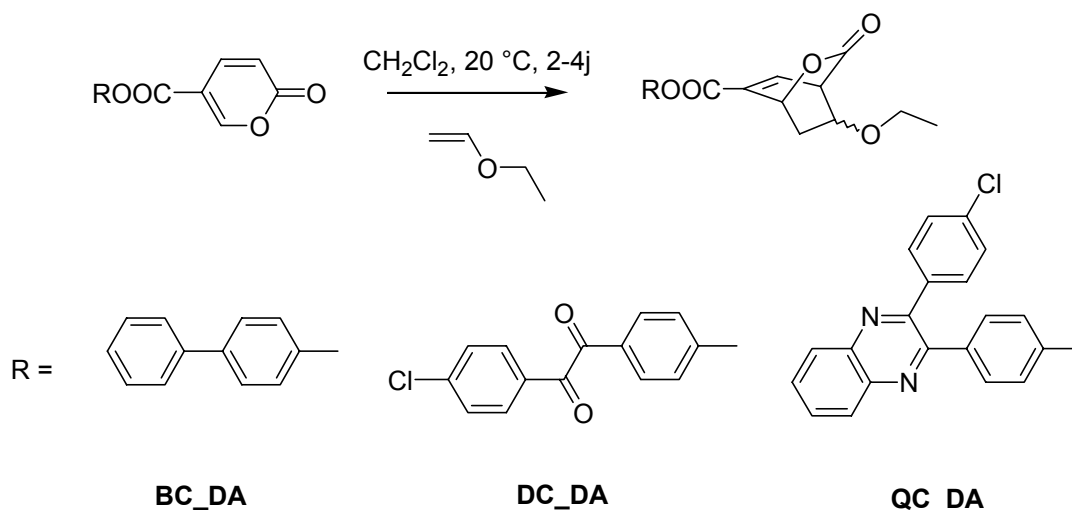
Figure 19. Synthèse des esters de coumalate.

La structure des esters de coumalate préparés a été caractérisée par différentes techniques (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , GC-MS et IRTF). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du modèle DC, présenté en *Figure 20*, montre les signaux caractéristiques des protons du cycle coumalate (ces derniers sont très déblindés en raison du caractère aromatique du cycle).



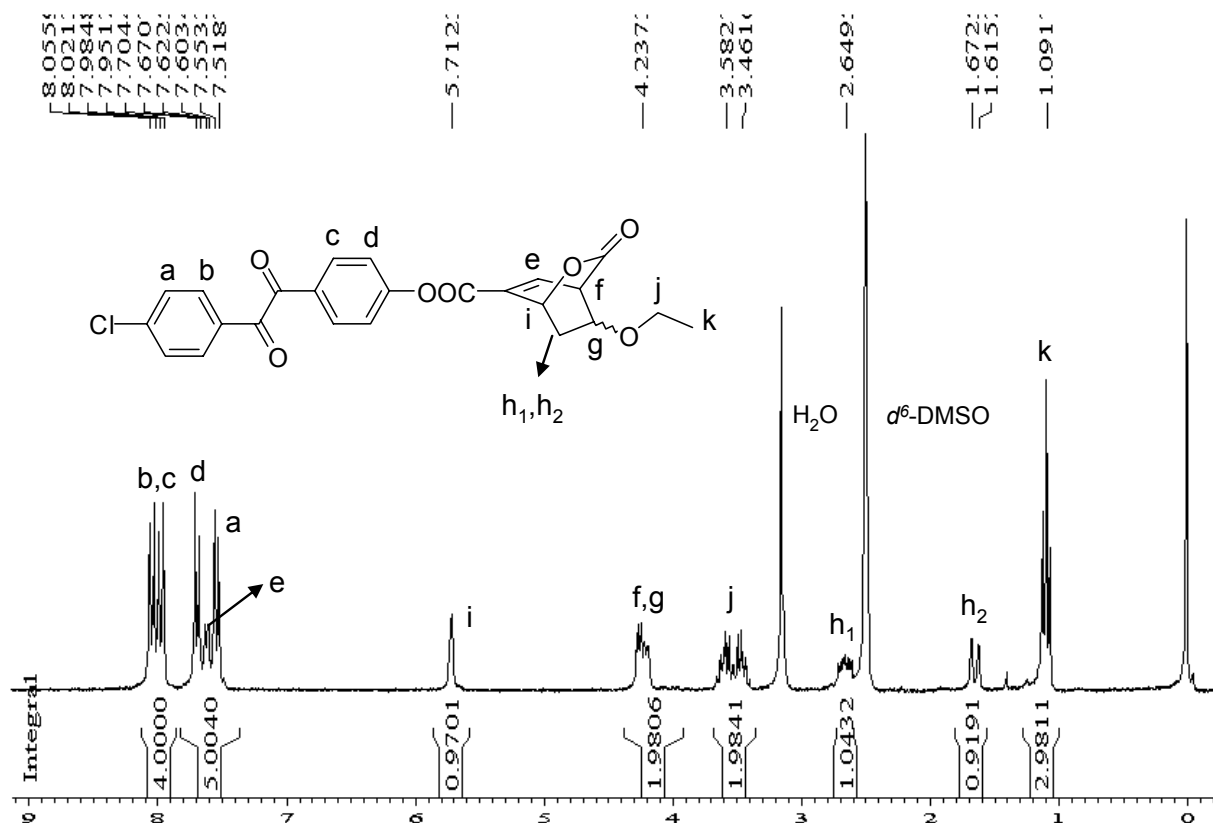
*Figure 20.* RMN  $^1\text{H}$  de DC ( $d^6\text{-DMSO}$ , 25 °C).

La réaction de Diels-Alder a été réalisée à température ambiante dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ou encore dans l'EtOH ou le THF) pendant 2 à 4 jours.



**Figure 21.** Cycloaddition entre les modèles esters de coumalate et l'éthyle éther de vinyle.

L'analyse RMN des produits bruts obtenus après évaporation du solvant et de l'excès d'éthyle éther de vinyle a conduit à des spectres similaires quelle que soit la nature du solvant utilisé. A titre d'exemple, les spectres  $^1\text{H}$  du cycloadduit de DC et de QC sont présentés *Figure 22*. Les pics identifiés sont caractéristiques d'une lactone bicyclique de configuration *syn*, ce qui est en accord avec les différents résultats de la littérature.



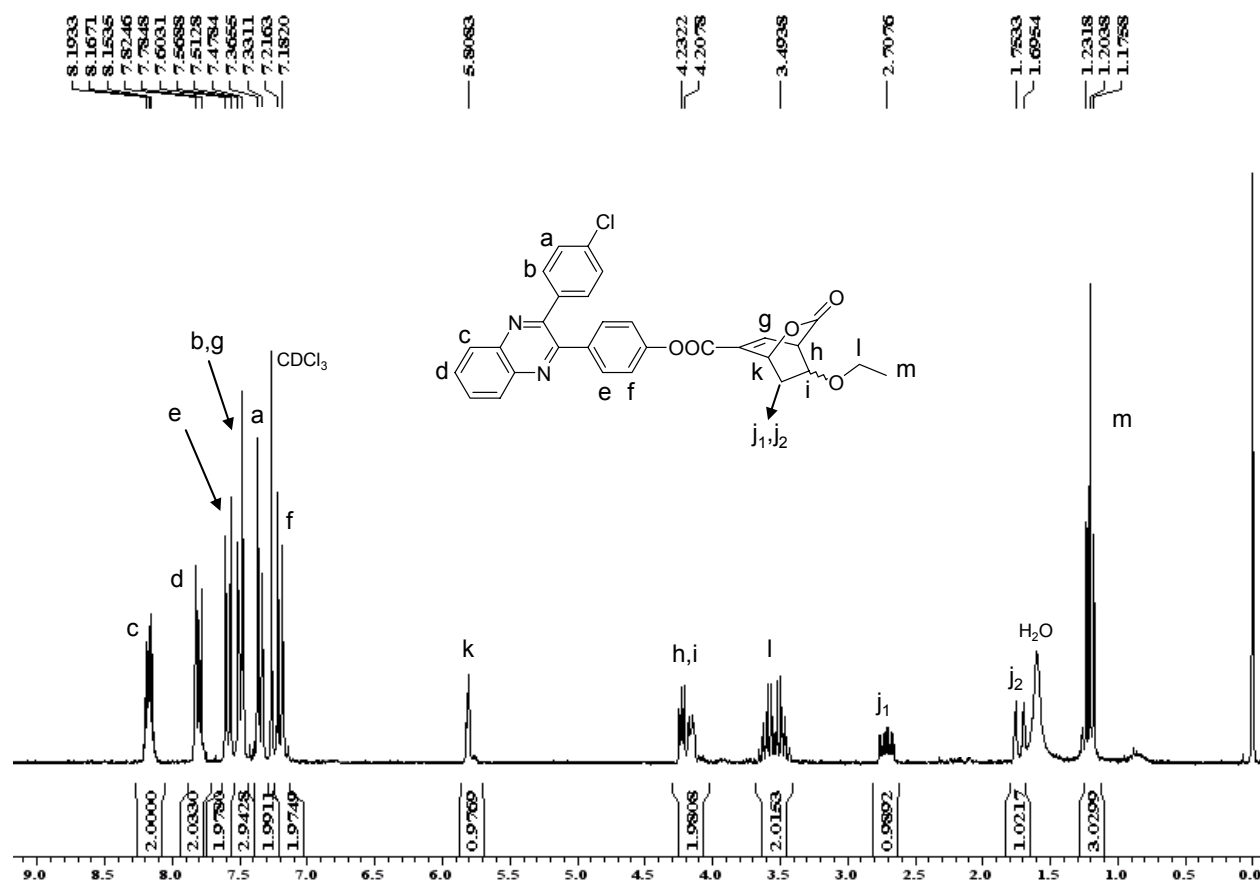


Figure 22. RMN<sup>1</sup>H de DC\_DA (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C) et QC\_DA (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).

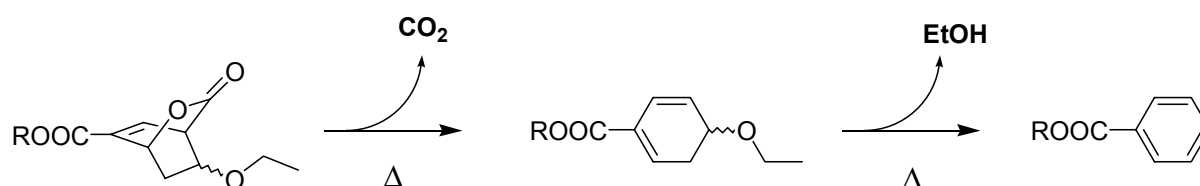
L'obtention de ces différents modèles valide une première partie de la démarche adoptée, à savoir qu'il est possible de greffer de façon covalente un groupement bicyclique thermolabile soit sur une structure de type  $\alpha$ -dicétone, soit sur une structure de type quinoxaline. Ces résultats suggèrent qu'il est d'une part envisageable de synthétiser un monomère bis( $\alpha$ -dicétone) fonctionnel, et d'autre part, de post-fonctionnaliser un PPQ pour introduire ces groupements thermolabiles.

### IV.3. Etude de la décomposition thermique des cycloadduits Diels-Alder

#### IV.3.1. Caractérisation thermique

D'après l'étude bibliographique, deux étapes de décomposition des adduits précédemment synthétisés sont attendues. Elles sont représentées ci-dessous et correspondent dans un premier

temps à une décarboxylation suivie de l'élimination d'éthanol pour conduire à un produit totalement aromatisé.



**Figure 23. Décomposition d'un cycloadduit Diels-Alder.**

Les valeurs théoriques de perte de masse associées à ces décompositions sont données ci-dessous pour les trois cycloadduits étudiés.

Cycloadduit	$\Delta \text{CO}_2$ (%wt)	$\Delta \text{EtOH}$ (%wt)	$\Delta$ total (%wt)
BC_DA	12.0	13.0	25.0
DC_DA	9.7	10.3	20.0
QC_DA	8.3	9.5	17.8

**Tableau 4. Pertes de masse calculées pour la décomposition des modèles cycloadduits.**

La comparaison de ces valeurs théoriques avec les thermogrammes expérimentaux (dynamique et isotherme), montrent que d'autres phénomènes de dégradation et/ou sublimation viennent s'ajouter à la décomposition des cycloadduits.

On note en particulier qu'un traitement isotherme à 150 °C du cycloadduit BP\_DA conduit à une forte perte de masse (48 %) bien supérieure à celle attendue pour l'aromatisation (25 %). Après vérification, cette différence a été attribuée à la sublimation du produit aromatisé formé.

Un traitement identique des cycloadduits DC\_DA et QC\_DA conduit à des pertes de masse en bon accord avec une aromatisation totale. Si la structure  $\alpha$ -dicétone subit encore par la suite une légère perte de masse, significative d'une éventuelle sublimation et/ou dégradation, le modèle quinoxaline est en revanche assez stable.

On peut finalement noter que les conditions optimales de décomposition, c'est-à-dire un traitement isotherme de 150 °C, semblent indépendantes de la structure hôte.

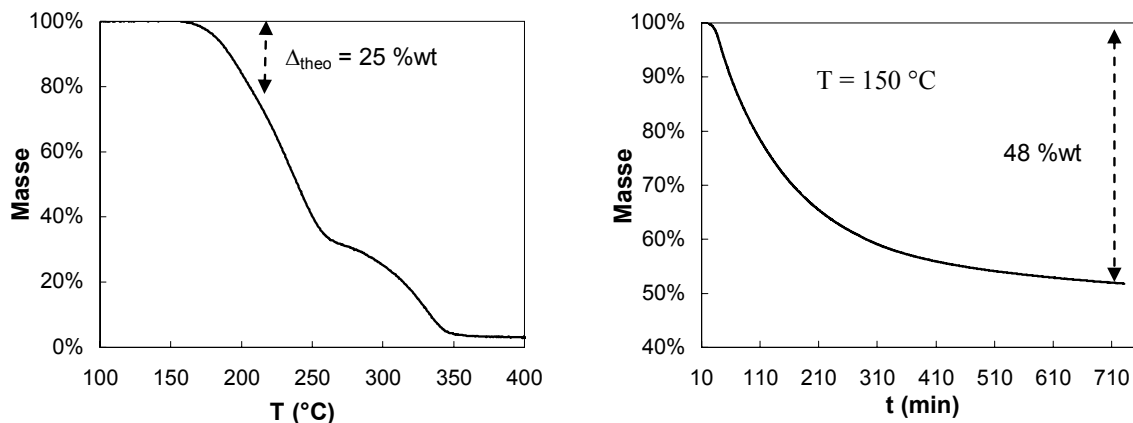
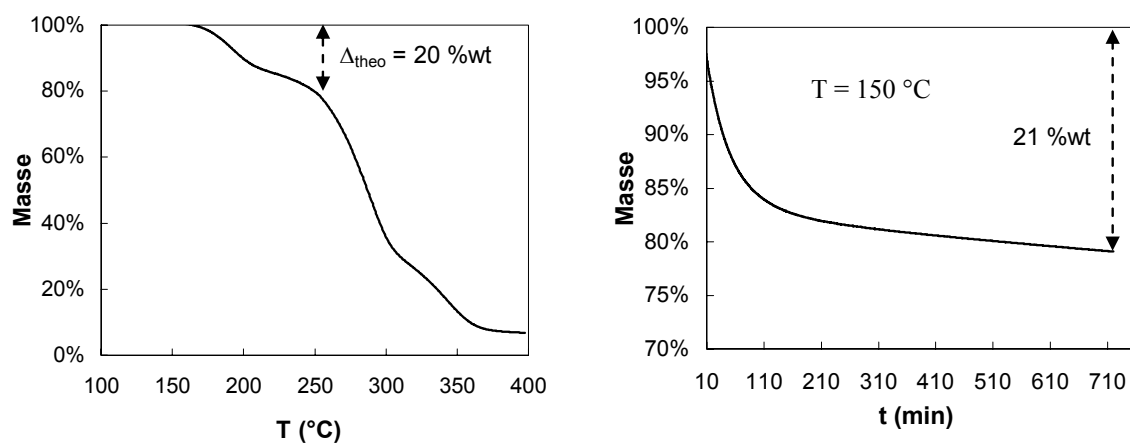
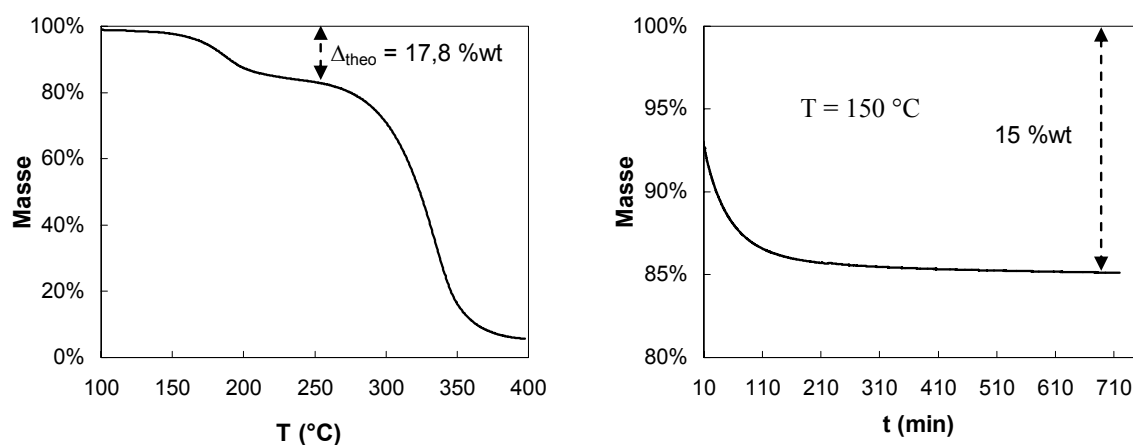
**BP<sub>DA</sub>****DC<sub>DA</sub>****QC<sub>DA</sub>**

Figure 24. ATG dynamiques et isothermes à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  pour les cycloadduits BP<sub>DA</sub>, DC<sub>DA</sub> et QC<sub>DA</sub> étudiés. La perte de masse calculée pour une aromatisation complète figure sur le thermogramme d'ATG dynamique.



On notera enfin qu'il est difficile de décorrélérer les deux étapes de la décomposition (décarboxylation + aromatisation) : ces deux phénomènes semblent simultanés dans les conditions étudiées.

Cycloadduit	T <sub>ONSET</sub> <sup>a</sup>	T <sub>MAX</sub> <sup>b</sup>	T <sub>FIN</sub> <sup>c</sup>	Δtotal (%wt) <sup>d</sup>
BC_DA	150	200	211	48
DC_DA	152	191	249	21
QC_DA	130	187	259	15

<sup>a</sup>intersection de la tangente de la courbe masse avec l'axe des abscisses. <sup>b</sup>maximum de la dérivée de la masse par rapport à la température. <sup>c</sup>déterminée pour une perte de masse égale à la valeur calculée. <sup>d</sup>perte de masse totale après isotherme de 150 °C et 700 min.

**Tableau 5. Températures caractéristiques de la décomposition des cycloadduits au cours d'une ATG 10 °C/min.**

#### IV.3.2. Caractérisation structurale

Plusieurs techniques expérimentales (IRTF, GC-MS et RMN <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C) ont été utilisées pour caractériser les produits obtenus, et vérifier que la structure des composés issus du traitement thermique était en accord avec l'aromatisation attendue.

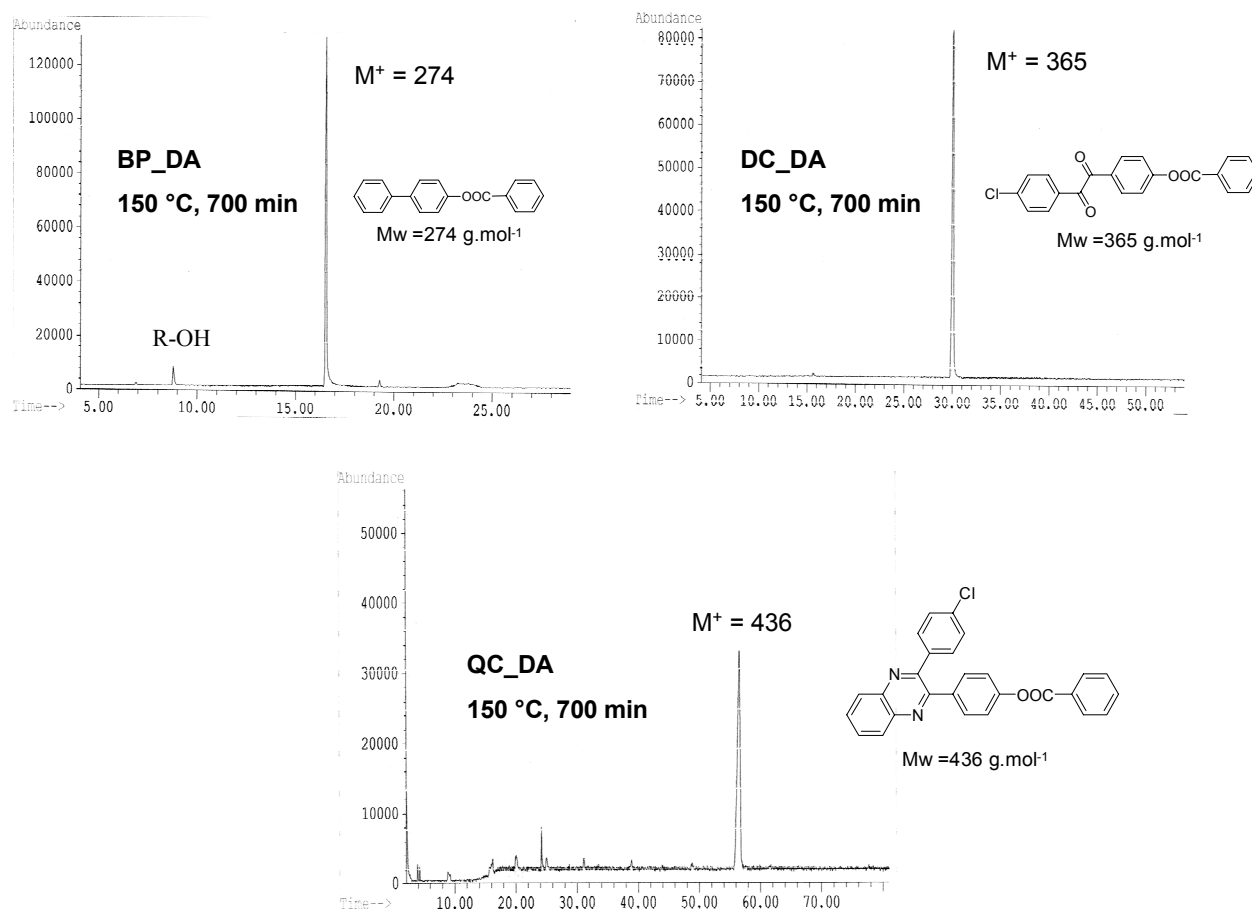
Quel que soit le modèle, l'analyse IRTF montre bien la disparition de la bande d'absorption carbonyle caractéristique de la lactone bicyclique (1765 cm<sup>-1</sup>) et la conservation ou légère modification d'une seconde bande carbonyle caractéristique de l'ester conjugué (≈ 1730 cm<sup>-1</sup>). Les valeurs des bandes d'absorption sont reportées dans le tableau suivant :

Structure	ν Cycloadduit (cm <sup>-1</sup> )	ν décomp <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )
BC_DA	1765	1733
DC_DA	1766	1732
QC_DA	1765	1734

<sup>a</sup>cycloadduits décomposés lors d'une isotherme à 150 °C sous atmosphère inerte.

**Tableau 6. Bandes IR carbonyles caractéristiques avant et après décomposition.**

Les chromatogrammes GC-MS obtenus, présentés *Figure 25*, montrent la présence majoritaire des cycloadduits décomposés dont les spectres de masse correspondent aux structures aromatisées.



**Figure 25.** Chromatogrammes GC-MS des cycloadduits traités thermiquement à 150 °C pendant 700 min sous atmosphère inerte.

Ces résultats mettent cependant en évidence la présence de quelques produits secondaires tels que la structure phénolique originale (R-OH). Remarquons par ailleurs que lors de l'injection, l'échantillon est vaporisé à une température de 300 °C ce qui peut engendrer des modifications de structure par rapport au produit initialement injecté. Afin de confirmer la structure des composés cyclisés après traitement thermique, ces derniers ont finalement été analysés par RMN.

Les composés aromatisés ont été synthétisés en parallèle (*Figure 26*) puis caractérisés en RMN afin de comparer leur spectre avec celui des cycloadduits traités thermiquement.

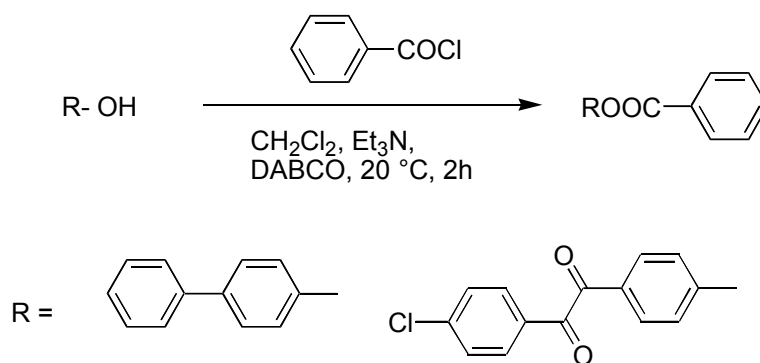
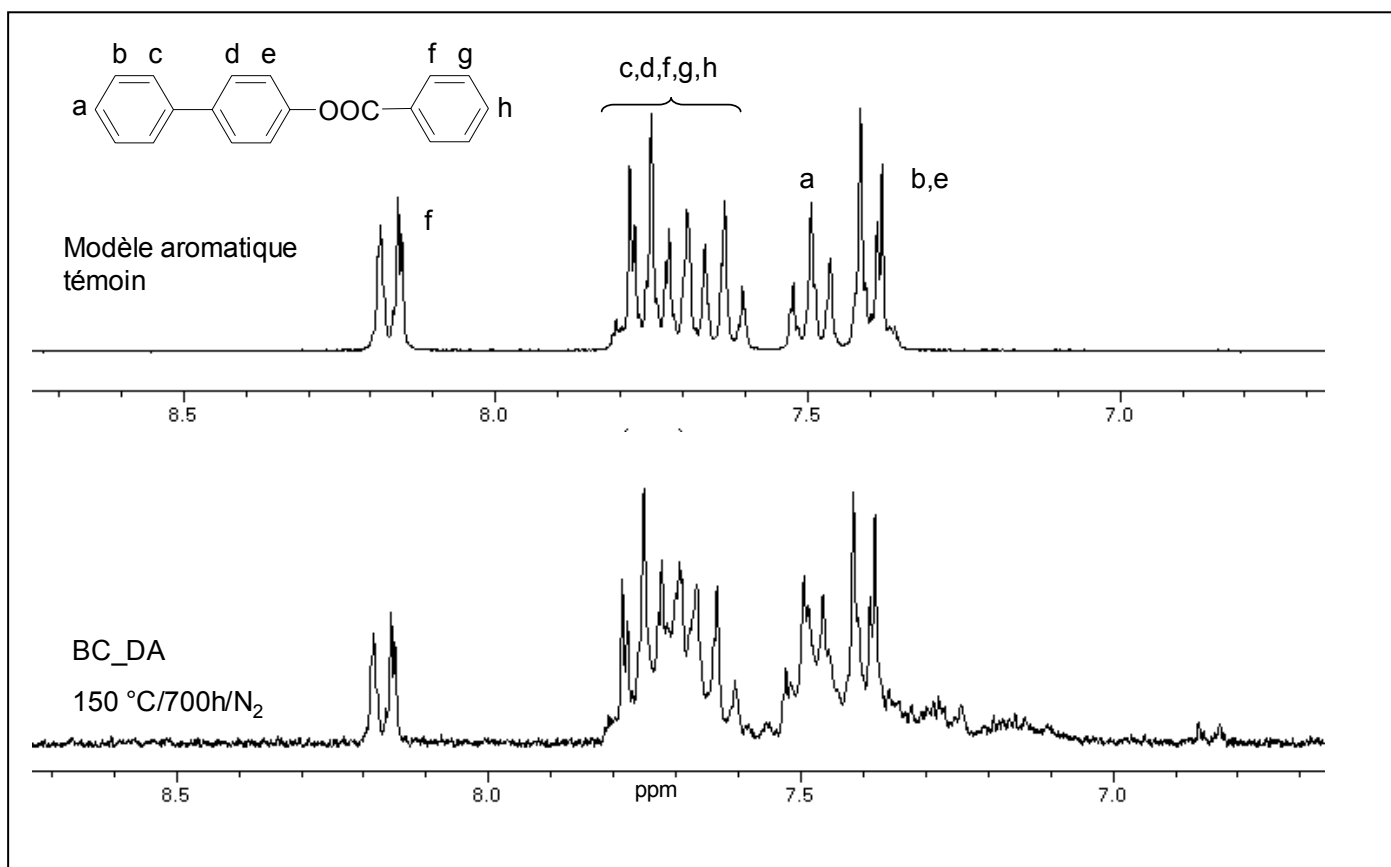


Figure 26. Synthèse des composés aromatiques.

La décomposition des cycloadduits BC\_DA et DC\_DA conduisent à des spectres très proches de ceux des produits attendus (Figure 27). En revanche, le spectre du cycloadduit QC\_DA décomposé est beaucoup moins clair et comporte des sous produits difficilement identifiables, mais qui témoignent de la faible stabilité des structures quinoxalines bicycliques lors du traitement thermique appliqué.



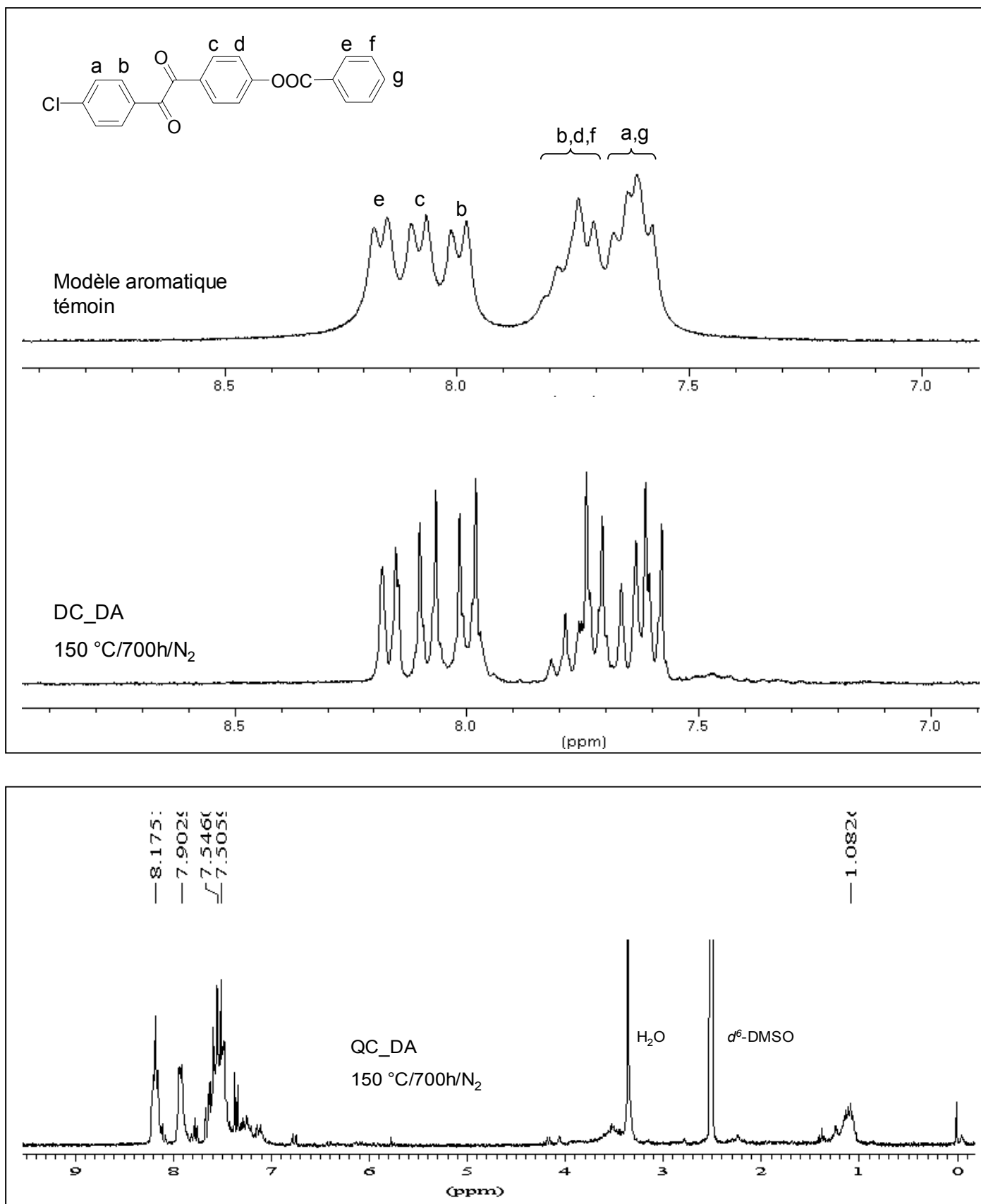


Figure 27. RMN $^1\text{H}$  de BC\_DA, DC\_DA et QC\_DA traités à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 700 min sous atmosphère inerte ( $d^6$ -DMSO,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Comparaison avec les structures aromatiques.

Afin de compléter et conclure cette étude, les produits libérés lors de la décomposition du modèle cycloadduit QC\_DA ont été analysés par ATG couplée IRTF. Cette analyse a mis en évidence lors d'une montée en température (10 °C/min) la production très nette de CO<sub>2</sub> (pour des températures comprises entre 110 et 180 °C) suivie d'éthanol (de 180 à 250 °C). Néanmoins ces analyses montrent également la formation minoritaire d'autres composés, dont l'éthyle éther de vinyle, signe d'une réaction de rétro-Diels-Alder.

Comme attendu, la décomposition thermique des cycloadduits de Diels-Alder conduit à une première décarboxylation suivie d'une aromatisation par élimination d'éthanol. Néanmoins, suivant le modèle considéré et plus particulièrement sur des structures quinoxalines, ces réactions s'accompagnent de dégradations secondaires plus ou moins importantes.

Cette étude suggère que la post-modification d'un phénylquinoxaline portant des fonctions OH est envisageable. Toutefois, la mise en évidence de réactions secondaires lors du traitement thermique de modèles phénylquinoxalines bicycliques laisse prévoir un contrôle difficile de la structure polymère poreuse finale.

#### IV.4. Vérification de l'approche monomère

La réactivité de la structure  $\alpha$ -dicétone coumalate (DC) sur l'*o*-diaminobenzène a été étudiée, afin de modéliser une réaction de condensation (Figure 28).

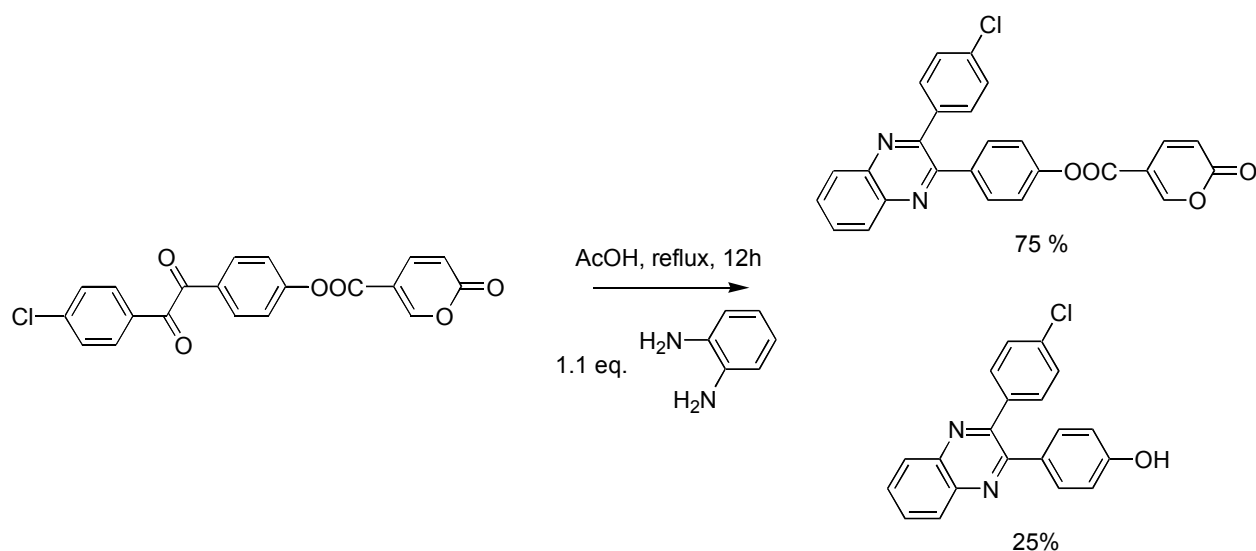
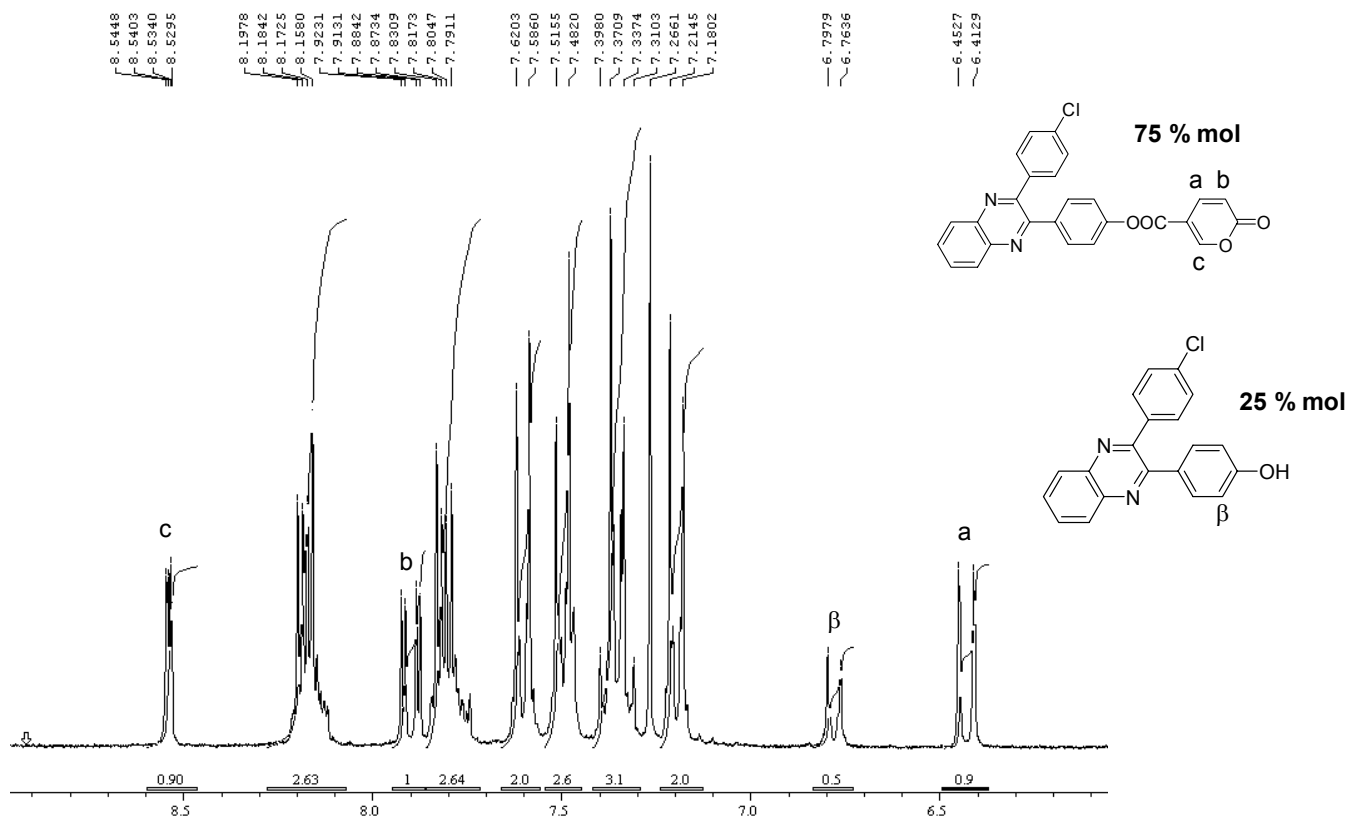


Figure 28. Préparation du modèle QC par condensation de DC avec l'*o*-diaminobenzène.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  du produit de la réaction montre bien la présence majoritaire du modèle QC. Toutefois, le spectre, présenté *Figure 29*, met également en évidence la présence de la quinoxaline Q-OH en quantité significative (25% mol).



**Figure 29.** RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) du produit brut de la réaction de QC avec l'orthodiaminobenzène en milieu acide.

Deux hypothèses permettent d'expliquer ces résultats. La première est une réaction de transamidation. Une telle réaction conduirait à la formation de Q-OH et l'amide de l'acide coumalique. Ce dernier n'a cependant pas été observé en RMN  $^1\text{H}$ , mais son élimination lors du traitement de la réaction est possible. La seconde hypothèse envisagée est une réaction d'hydrolyse de l'ester coumalate.

D'autre part, dans les conditions de polymérisation (*m*-crésol, Tamb) de nombreux sous produits ont été mis en évidence par analyses chromatographiques.

Cette étude montre donc que la polymérisation d'une bis( $\alpha$ -dicétone) portant des groupements coumalates est difficilement envisageable, étant donnée la faible stabilité de ces structures dans les conditions de polymérisation.

Quelle que soit la voie considérée (polymérisation directe de monomères portant les fonctions bicycliques ou greffage de ces fonctions sur un squelette PPQ), ces études sur modèles ont souligné la présence de réactions indésirables, préjudiciables à un bon contrôle de la formation de la porosité finale. En conséquence, l'étude de ce type de groupements thermolabiles n'a pas été poursuivie dans le cadre de ce travail.

## V. Carbonates de *t*-butyle (résidus polaires)

### V.1. Synthèse des modèles greffés.

Le groupement Boc est greffé sur les fonctions phénols des modèles  $\alpha$ -dicétone et phénylquinoxalines. La réaction (Figure 30) a lieu selon une procédure conventionnelle[38], en utilisant le di-*t*-butyl-dicarbonat ( $\text{Boc}_2\text{O}$ ), en présence de diméthylaminopyridine (DMAP), dans la NMP et à température ambiante.

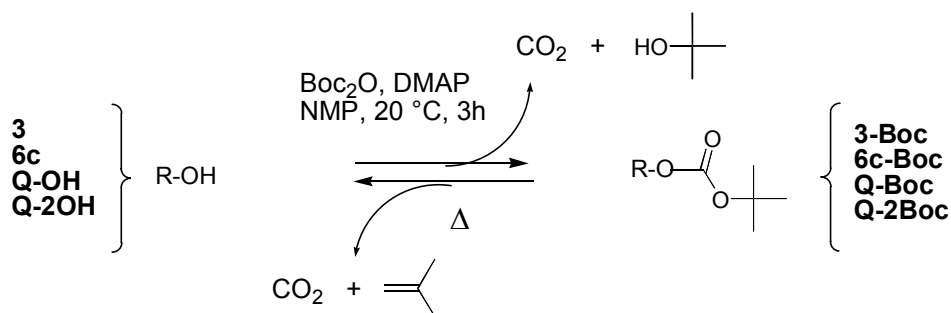


Figure 30. Synthèse et déprotection des modèles.

Cette réaction peut aisément être suivie par l'évolution d'un dégagement gazeux. En effet la réaction de protection, qui peut être assimilée à une estérification d'un phénol avec un anhydride, produit de l'acide *t*-butylcarbonique qui se décompose instantanément en CO<sub>2</sub> et *t*-butanol. Les *t*-butylcarbonates obtenus sont stables à température ambiante sous forme de poudre et en solution dans de nombreux solvants non acides.

### V.2. Vérification de l'approche monomère

La sensibilité des fonctions carbonates Boc en milieu acide est largement décrite dans la littérature. Le caractère acide du solvant de polymérisation (*m*-crésol) laissait donc présager une déprotection indésirable.

Des modèles  $\alpha$ -dicétone fonctionnalisés avec des groupements Boc (3-Boc et 6c-Boc) ont été placés dans les conditions de polymérisation (*m*-crésol, température de 20 et 60 °C). Dans tous les cas, une déprotection totale des groupements Boc a été observée au bout de 12 h.

Ce résultat a permis de confirmer la non stabilité des groupements Boc dans ces conditions. L'approche "monomère", consistant à polymériser des bis( $\alpha$ -dicétone)s portant des groupements



Boc n'est donc pas réalisable. De ce fait, la fonctionnalisation du polymère semble la stratégie la plus adaptée pour incorporer des groupements Boc sur une chaîne de PPQ.

La suite de l'étude de la protection/déprotection des groupements Boc sera désormais uniquement réalisée sur les modèles phénylquinoxalines.

### V.3. Etude structurale de la protection/déprotection

La caractérisation structurale des modèles Q-Boc et Q-2Boc a été réalisée par RMN  $^1\text{H}$ . L'identification des signaux caractéristiques permet de confirmer les structures chimiques attendues (*Figure 31(b)* et *Figure 32(b)*). En effet, on note d'une part l'apparition d'un singulet à 1.5 ppm témoignant de la présence des groupements tertibutyl (et associée à la disparition des OH phénoliques entre 9.7 et 10.0 ppm). Et d'autre part, les forts déplacements des protons du noyau phénolique ( $\text{H}_e$  et  $\text{H}_f$  pour Q-OH ;  $\text{H}_e, \text{H}_f$  et  $\text{H}_g$  pour Q-2OH) vers les champs faibles. Ces analyses confirment que la réaction de protection est totale.

Par ailleurs, après traitement thermiquement à 150 °C pendant 60 min sous atmosphère inerte, la décomposition des groupements Boc est totale et les produits obtenus retrouvent rigoureusement leur structure initiale Q-OH et Q-2OH (*Figure 31(c)* et *Figure 32(c)*).

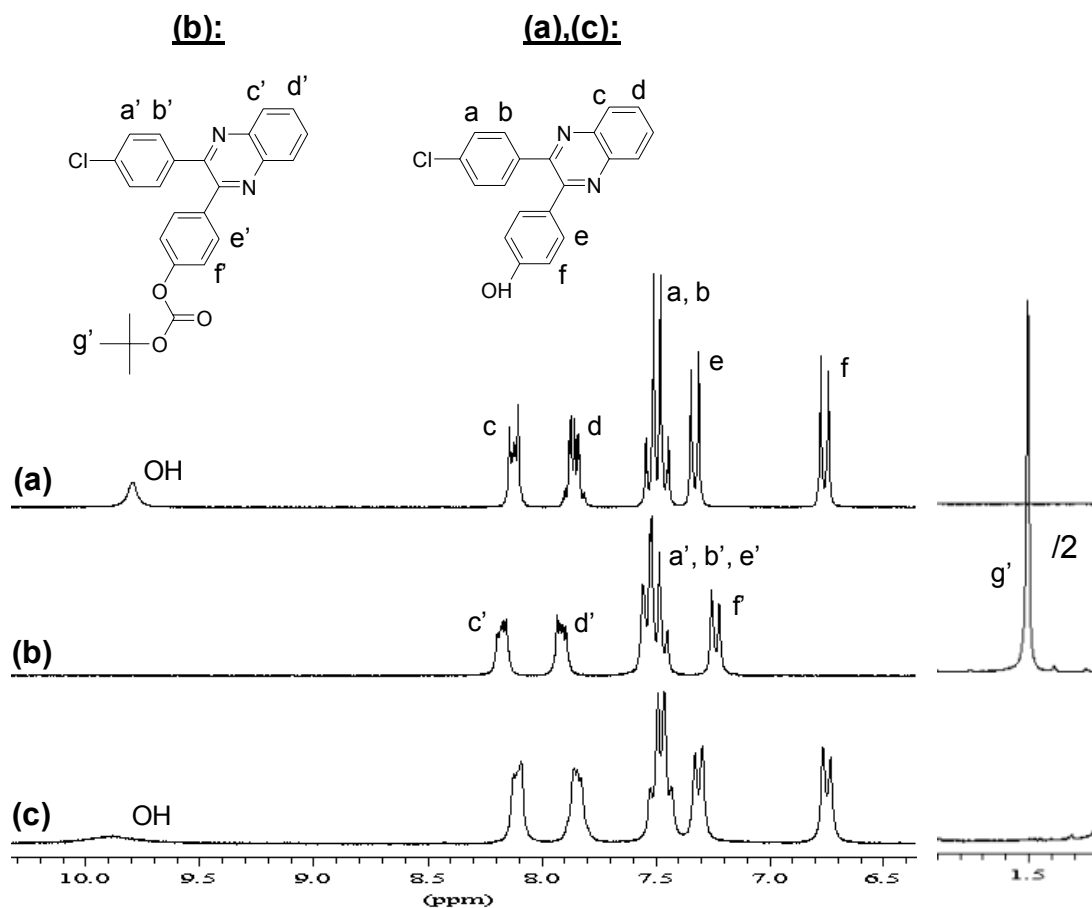


Figure 31. RMN<sup>1</sup>H de (a) Q-OH (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C), de (b) Q-Boc (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C), et de (c) Q-Boc traité thermiquement à 150 °C pendant 60 min sous atmosphère inerte (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C).

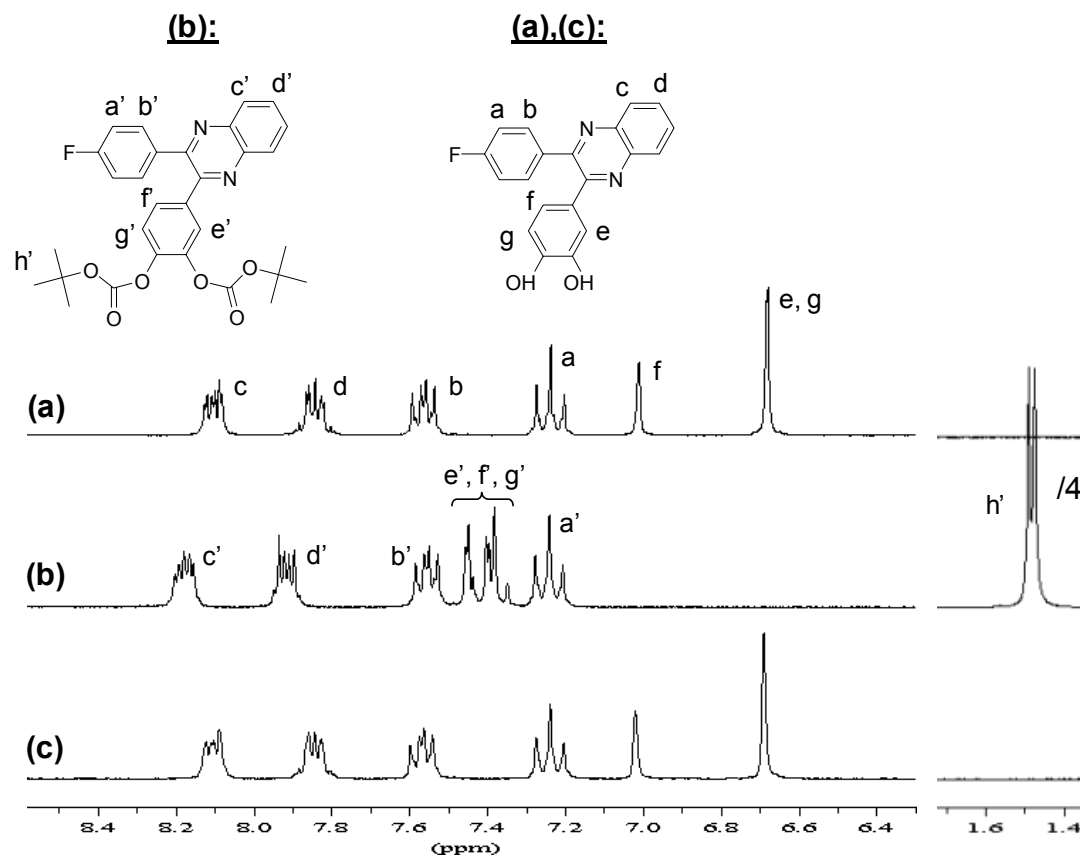
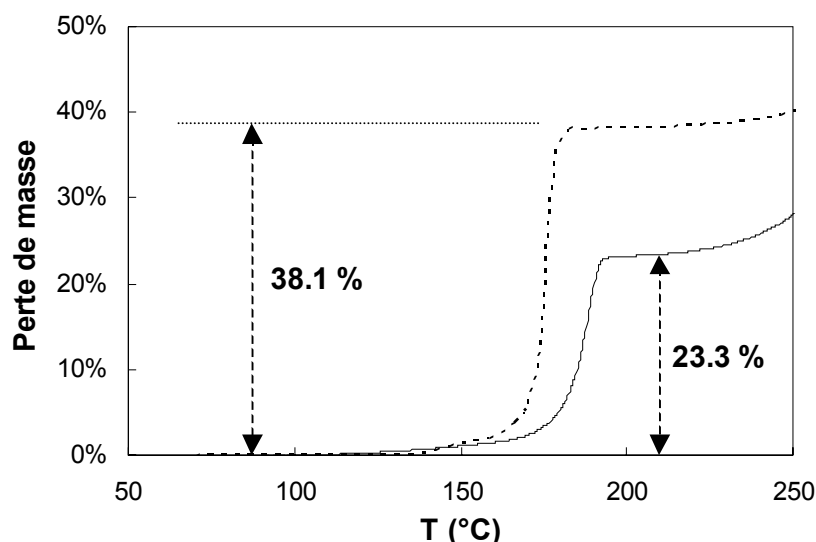


Figure 32. RMN  $^1\text{H}$  de (a) Q-2OH ( $d_6$ -DMSO, 25 °C), de (b) Q-2Boc ( $d_6$ -DMSO, 25 °C), et de (c) Q-2Boc traité thermiquement à 150 °C pendant 60 min sous atmosphère inerte ( $d_6$ -DMSO, 25 °C).

#### V.4. Caractérisation thermique de la déprotection

Bien que la température de décomposition de groupements Boc ait été étudiée par différents auteurs[2, 39, 40] (130-160 °C), aucune information à notre connaissance, n'est donnée pour des structures de type phénylquinoxaline. Des analyses thermogravimétriques ont donc été réalisées sur les deux molécules modèles Q-Boc et Q-2Boc de façon à quantifier le taux de déprotection et déterminer la stabilité thermique de ces composés (et plus particulièrement la température minimale requise pour induire une décomposition).

La figure suivante montre les thermogrammes des deux modèles Q-Boc et Q-2Boc.



**Figure 33.** Thermogrammes de Q-Boc (—) et Q-2Boc (....) à 10 °C/min.

Les pertes de masse associées à la réaction de déprotection de Q-Boc et Q-2Boc (respectivement 23.3 et 38.1 %wt) sont très proches des valeurs théoriques (23.1 et 38.0 %wt). Ce résultat montre que la déprotection est totale dans les conditions expérimentales considérées. Au-delà de 200 °C, la perte de masse observée est attribuée à une dégradation des modèles Q-OH et Q-2OH générés.

Les températures caractéristiques sont données dans le tableau ci-dessous. Bien que les deux modèles aient un comportement thermique très similaire, il semblerait que le modèle Q-2Boc soit complètement déprotégé pour des températures légèrement plus basses que Q-Boc. Ce résultat sera discuté plus particulièrement lors de l'étude cinétique de la déprotection des modèles (Chapitre IV).

Modèle	$T_{\text{ONSET}}^a$ (°C)	$T_{\text{MAX}}^b$ (°C)	$T_{\text{FIN}}^c$ (°C)
Q-Boc	120	187	196
Q-2Boc	135	176	183

<sup>a</sup>déterminée par l'intersection de la tangente à la courbe de perte de masse et l'axe des abscisses. <sup>b</sup>maximum de la courbe dérivée de la masse par rapport à la température. <sup>c</sup>déterminée par l'intersection de la tangente à la courbe de perte de masse et le plateau post-déprotection.

**Tableau 7.** Températures caractéristiques de la déprotection de Q-Boc et Q-2Boc.

L'étude en DSC de la déprotection a conduit à des résultats intéressants (Figure 34). On peut observer dans un premier temps que le phénomène est endothermique, ce qui est en accord avec la littérature[2, 41]. Notons ensuite que les deux modèles Q-Boc et Q-2Boc sont cristallins et

présentent respectivement une température de fusion de 156 et 153 °C. Enfin, la réaction de déprotection a lieu rapidement après la fusion des modèles.

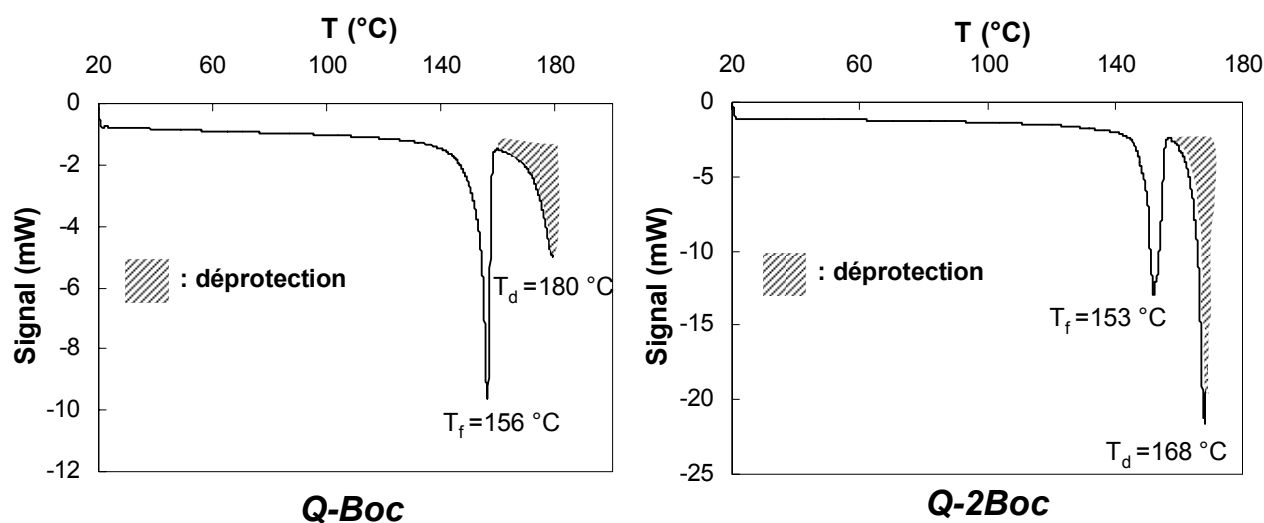
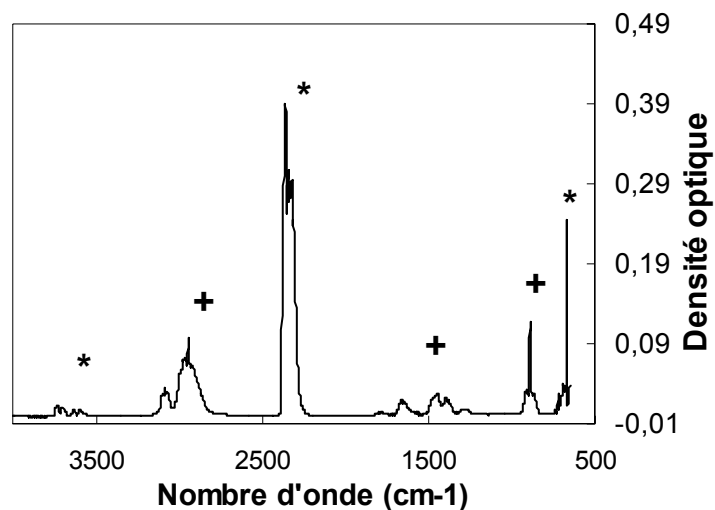


Figure 34. DSC (5 °C/min) de Q-Boc et Q-2Boc.

Une relation éventuelle de cause à effet entre la fusion du modèle et la déprotection n'est pas forcément évidente d'après les DSC (de 15 à 24 °C entre les deux pics endothermes fusion et déprotection). Cependant, il semble assez probable qu'un état d'organisation cristallin des molécules puisse empêcher ou limiter la réaction de déprotection. Une fois le produit fondu, la mobilité ainsi acquise favorise les réarrangements nécessaires à la décomposition.

Afin de compléter la caractérisation des modèles Q-Boc et Q-2Boc, une analyse ATG couplée IRTF a été réalisée. Cette analyse, effectuée sur le modèle Q-Boc permet de vérifier la nature des gaz générés. Les résultats obtenus confirment que les gaz générés lors du traitement thermique de ces modèles sont bien du  $\text{CO}_2$  et de l'isobutène (Figure 35).



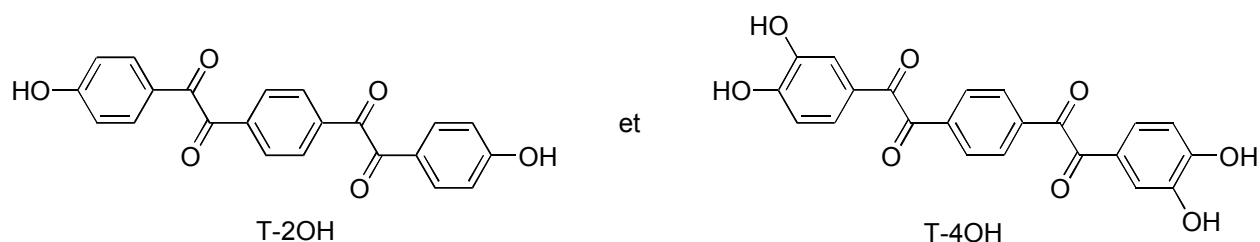
*Figure 35. Spectre IRTF obtenu en sortie d'ATG au maximum de la production de gaz. Identification de (\*) CO<sub>2</sub> et (+) isobutène.*

L'ensemble de ces analyses confirme un greffage total des groupements carbonates sur le polymère et une déprotection complète et "propre" des structures étudiées.

## VI. Conclusion

Ces études sur molécules modèles ont permis de définir plus précisément la démarche qui sera adoptée dans le reste de ce travail.

- ❖ Tout d'abord, les voies de synthèse les plus adaptées pour l'obtention de monomères bis( $\alpha$ -dicétone)s phénoliques ont été identifiées. Deux structures de monomères comportant respectivement deux et quatre fonctions OH (T-2OH et T-4OH) ont été choisies:



- ❖ Le greffage de deux types de groupements thermolabiles (cycloadduit Diels-Alder & Boc) sur des structures de type  $\alpha$ -dicétones phénoliques et quinoxalines phénoliques a pu être validé. Dans les deux cas, ce résultat permettait d'envisager la synthèse de monomères fonctionnels ou la post-modification de polymères précurseurs.
- ❖ Toutefois, la polycondensation directe des monomères portant les groupements thermolabiles s'est avérée inadaptée, en raison de réactions indésirables se produisant dans les conditions de polymérisation (déprotection des groupements Boc à cause du caractère acide du *m*-crésol et transamidation et/ou hydrolyse des fonctions ester de coumalate).
- ❖ Enfin, la mise en évidence de réactions secondaires lors de la décomposition thermique du modèle quinoxaline-cycloadduit laisse présager un contrôle difficile de la formation de la porosité des matériaux polymères.
- ❖ En revanche, la décomposition thermique des modèles Q-Boc et Q-2Boc vers 180 °C est totale et propre.

D'après ces résultats, l'approche la plus prometteuse pour l'élaboration de PPQ poreux semble être le traitement thermique de films denses de PPQ portant des groupements Boc, ceux-ci étant introduits sur la chaîne macromoléculaire par post-modification.

## Références

- [1] Nuyken, O. , Scherer, C. , Baidl, A. , Brenner, A. R. , Dahn, U. , Gärtner, R. , Kaiser-Röhrich, S. , Kollfrath, R. , Matusche, P. , Voit, B., Azo-group-containing polymers for use in communications technologies, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, (22), 93-183.
- [2] Ahn, K.D. , Lee, Y.H. , Koo, D., Synthesis and polymerization of *N*-(*tert*-butyloxycarbonyl)maleimide and facile deprotection of polymer side-chain t-Boc groups, *Polymer* **1992**, (33), 4851-4856.
- [3] Notario, R. , Quijano, J. , Sanchez, C. , Vélez, E., Theoretical study of the mechanism of thermal decomposition of carbonate esters in the gas phase, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, (18), 134-141.
- [4] Marko, I.E. , Evans, G.R., Tandem pericyclic reactions (TPR). Away from high pressure, *Tetrahedron Lett.* **1993**, (34), 7309-7312.
- [5] Flynn, D.L. , Zelle, R.E. , Grieco, P.A., A mild two-step method for the hydrolysis/methanolysis of secondary amides and lactams, *J. Org. Chem.* **1983**, (48), 2424-2426.
- [6] Bodansky, M., Bodensky, A., The practice of peptide synthesis (2nd edn.) **1995**, Berlin.
- [7] Greene, T.W., Wuts, G.M., Protection for the amino group in Protective groups in organic synthesis **1999**, Wiley, New York, 494-550.
- [8] MacDonald, S.A. , Willson, C.G. , Fréchet, J.M.J., Chemical amplification in high-resolution imaging systems, *Acc. Chem. Res.* **1994**, (27), 151-158.
- [9] Hofer, D.C. , Allen, R. , Wallraff, G. , Ito, H. , Breyta, G. , Brock, P. , DiPietro, R. , Conley, W., 193 nm photoresist R&D: the risk & challenge, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1996**, (9), 387-398.
- [10] Hergenrother, P.M., Levine, H.H., Phenyl-substituted polyquinoxalines, *J. Polym Sci. A1* **1967**, (5), 1453-1466.
- [11] Maier, G., Low dielectric constant polymers for microelectronics, *Progress Polym.Sci.* **2001**, (26), 3-65.
- [12] Hergenrother, P.M., High performance thermoplastics, *Angew. Makromol. Chem.* **1986**, (145/146), 323-341.
- [13] Angres, I., Duffy, J.V., Matesky, S.J., Polymeric membranes which contain polyphenylquinoxalines and which are useful as battery separators **1977**, United States Patent N° 4158649.
- [14] Renaud, R., Separator materials for use in alkaline water electrolyzers, *Inter. J. Hydr. Energy* **1982**, (7), 155-166.
- [15] Klein, D.J. , Modarelli, D.A., Harris, F.W., Synthesis of poly(phenylquinoxaline)s via self polymerizable quinoxaline monomers, *Macromolecules* **2001**, (34), 2427-2437.



- [16] Ooi, I.H., Hergenrother, P.M., Harris, F.W., Synthesis and properties of phenylethynyl-terminated, star-branched, phenylquinoxaline oligomers, *Polymer* **2000**, (41), 5095-5107.
- [17] Hergenrother, P.M., Poly(phenyl-*as*-triazine)s and poly(phenylquinoxaline)s. New and cross-linked polymers., *Macromolecules* **1974**, (7), 575-582.
- [18] Wrasidlo, W., Augl, J.M., Phenylated polyquinoxalines from bis(phenylglyoxaloyl)benzene, *J. Polym Sci. A1* **1969**, (7), 3393-3405.
- [19] Hergenrother, P.M., Polyphenylquinoxalines containing pendant phenylethynyl groups: Preliminary mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, (28), 355-366.
- [20] Wrasidlo, W., Thermal degradation of polyquinoxalines, *J. Polym Sci. A1* **1970**, (8), 1107-1130.
- [21] Rusanov, A.L., Keshtov, M.L., Belomoina, N.M., Petrovskii, P.V., A new approach to the synthesis of poly(quinoxaline)s bearing diarylether substituents, *Polym. Sci. Ser. A* **1999**, (41), 61-64.
- [22] Hergenrother, P.M., Poly(phenylquinoxalines) containing phenylethynyl groups, *Macromolecules* **1981**, (14), 898-904.
- [23] Rusanov, A.L., Keshtov, M.L., Belomoina, N.M., Mikitaev, A.K., Poly(4-fluorophenylquinoxaline)s, *Polym. Sci. Ser. A* **1997**, (39), 1046-1048.
- [24] Hergenrother, P.M., Poly(phenylquinoxalines) containing ethynyl groups, *Macromolecules* **1981**, (14), 891-897.
- [25] Lin, S., Marvel, C.S., Improved acetone-adduct and acetylene-terminated quinoxaline oligomers, *J. Polym Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, (22), 1939-1944.
- [26] Bauer, D.P., Macomber, R.S., Iodide catalysis of oxidation with diméthyl sulfoxide. A convenient two-step synthesis of  $\alpha$ -diketones from  $\alpha$ -methylene ketones, *J. Org. Chem.* **1975**, (40), 1990-1992.
- [27] Greene, T.W., Wuts, G.M., Protection for the hydroxyl group with methyl ethers *in* Protective groups in organic synthesis **1999**, Wiley, New-York, 23-27.
- [28] Dang, T.D., Mather, P.T., Alexander, M.D., Grayson, C.J., Houtz, M.D., Spry, R.J., Arnold, F.E., Synthesis and characterization of fluorinated benzoxazole polymers with high  $T_g$  and low dielectric constant, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, (38), 1991-2003.
- [29] Landini, D., Montanari, F., Rolla, F., Cleavage of dialkyl and aryl alkyl ethers with hydrobromic acid in the presence of phase-transfer catalyts, *Synthesis* **1978**, (10), 771-772.
- [30] Tokunaru, H., Takashi, K., Yasuhiko, K., Isao, Y., Hideaki, T., Kazuyo, Y., Studies of the selective O-alkylation and dealkylation of flavonoids. XVIII. A convenient method for synthesizing 3,5,6,7-tetrahydroxyflavones, *Bull Chem Soc Jpn* **1995**, (68), 2033-2041.
- [31] Shusherina, N.P., Diene synthesis with 2-pyrones and 2-pyridones, *Russ. Chem. Rev.* **1974**, (43), 851-861.

- [32] Afarinkia, K. , Vinadier, V. , Nelson, T.D. , Posner, G.H., Diels-Alder cycloadditions of 2-pyrones and 2-pyridones, *Tetrahedron* **1992**, (48), 9111-9171.
- [33] Marko, I., Evans, G.R., Seres, P., Chellé, I., Janousek, Z., Catalytic, enantioselective, inverse electron-demand Diels-Alder reactions of 2-pyrone derivatives, *Pure Appl. Chem.* **1996**, (68), 113-122.
- [34] Woodard, B.T. , Posner, G.H., Recent advances in Diels-alder cycloadditions of 2-pyrones, *Adv. Cycloaddition* **1999**, (5), 47-83.
- [35] Alhakimi, G. , Klemm, E., novel polyester by inverse electron demand Diels-Alder poyaddition of bispyrone with divinyl ether, *Polymer* **1994**, (33), 183-186.
- [36] Willey, R.H., Desilva, L.H., 2-pyrones. XXI. Anilides, esters and aziridine derivatives of 2-pyronecarboxylic acids, *J. Org. Chem.* **1956**, (21), 841-843.
- [37] Wissner, A., Grudzinskas, V., Reaction of tert-butyldimethylsilyl esters with oxalyl chloride dimethylformamide: preparation of carboxylic acid chlorides under neutral conditions, *J. Org. Chem.* **1978**, (43), 3972-3974.
- [38] Guibé-Jampel, E. , Wakselman, M., An easy preparation of the water soluble t-butoxycarbonylating agent 1-boc-4-dimethylaminopyridinium tetrafluoroborate, *Synthesis* **1977**, (11), 772-773.
- [39] Eyal, A.M., Hazan, B., Hajdu, K., Edelstein, D., Premembranes for porogen-derived membranes and thermal decomposition of porogens, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, (45), 1065-1074.
- [40] Tanimura, S. , Kumada, T. , Ueyama, A. , Kobayashi, J. , Kuramoto, K., Thermal decomposition analysis of spin-coated films of partly protected polyvinylphenol with the t-butoxycarbonyl group using time-resolved IR, *Appl. Spectroscopy* **1997**, (51), 1352-1354.
- [41] Gain, O., Seytre, G., Garapon, J., Vallet, J., Sillion, B., Synthesis and characterization of porous polyimide films for dielectric applications in High-temperature properties and applications of polymeric materials **1995**, Tant, M. R., Connell, J. W. and McManus, H. L. N., Washington, 22-36.



## **Chapitre III**

### **Synthèse et caractérisation des PPQ**



## SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>99</b>
<b>II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MONOMÈRES BIS(<math>\alpha</math>-DICÉTONÉ)S PHÉNOLIQUES</b>	<b>100</b>
II.1. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE T-2OH .....	100
II.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE T-4OH .....	105
II.3. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES FLUORÉS.....	109
II.3.1. Synthèse et caractérisation de T-2F.....	109
II.3.2. Synthèse et caractérisation de T-2F <sub>2</sub> OH.....	112
<b>III. REACTIVITÉ DES BIS(<math>\alpha</math>-DICÉTONÉ)S.....</b>	<b>121</b>
III.1. INTRODUCTION .....	121
III.2. CINÉTIQUE DE FORMATION DU CYCLE QUINOXALINE .....	121
III.2.1. Protocole expérimental (Exemple de l'étude cinétique de T).....	121
III.2.2. Etude cinétique .....	122
III.3. REACTIVITÉS RELATIVES DES BIS( $\alpha$ -DICÉTONÉ)S T, T-2OH ET T-4OH .....	127
III.3.1. Protocole expérimental (exemple de l'étude relative T/T-2OH).....	127
III.3.2. Etude relative T/T-2OH.....	127
III.3.2. Etude relative T/T-4OH.....	128
<b>IV. PRÉPARATION DE PPQ PORTEURS DE GROUPEMENTS THERMOLABILES CARBONATES</b>	<b>131</b>
IV.1. SYNTHÈSE DE PPQ PHÉNOLIQUES HOMOPOLYMERES ET COPOLYMERES .....	131
IV.1.1. Homopolymères .....	131
IV.1.2. Copolymères.....	132
IV.1.3. Analyses structurales par RMN.....	135
IV.1.4. Caractérisation thermique des polymères.....	138
IV.2. PRÉPARATION DE PPQ CARBONATES.....	140
IV.2.1. Post-modification des PPQ phénoliques.....	140
IV.2.2. Caractérisation structurale de la protection/déprotection.....	140
IV.2.3. Caractérisation thermique de la déprotection.....	142
IV.3. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES PPQ PRÉPARÉS .....	144
IV.3.1. Propriétés de solubilité.....	144
IV.3.2. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	145
IV.3.3. Analyse par viscosimétrie.....	145
IV.4. PRÉPARATION DE FILMS ET PROPRIÉTÉS THERMO-MÉCANIQUES .....	151
IV.4.1. Mise en œuvre de PPQ sous forme de films denses .....	151
IV.4.2. Etude thermo-mécanique des films PPQ.....	151
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>156</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>157</b>

## I. Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de monomères bis( $\alpha$ -dicétone)s et plus particulièrement à ceux portant des groupements phénoliques définies dans le chapitre précédent (T-2OH et T-4OH). Par ailleurs, l'incorporation de fluor dans un polymère pouvant apporter des propriétés intéressantes, seront décrites les synthèses de deux autres bis( $\alpha$ -dicétone)s portant respectivement deux groupements fluors (T-2F) et deux groupements fluors plus deux fonctions phénols (T-2F2OH).

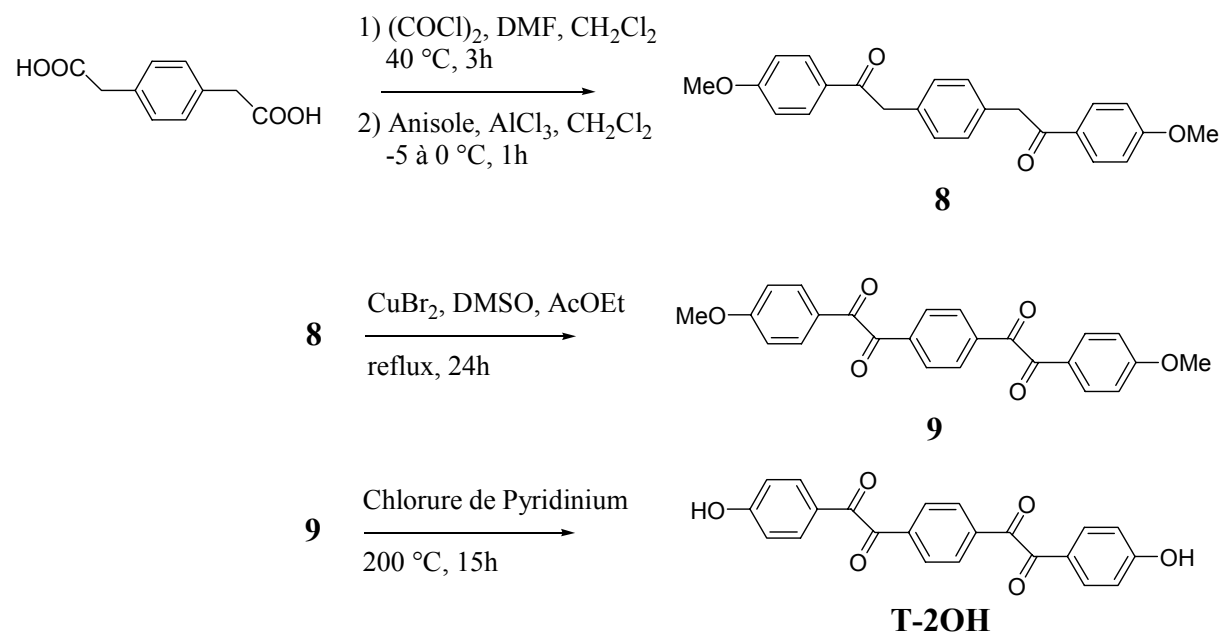
Une étude cinétique de la réactivité de ces monomères lors d'une condensation sur une orthodiamine sera alors présentée, avant de développer la synthèse de poly(phénylquinoxaline)s et l'introduction de groupements thermolabiles sur ces structures. Les propriétés physico-chimiques des polymères précurseurs et post-modifiés seront étudiées.

## II. Synthèse et caractérisation de monomères bis( $\alpha$ -dicétone)s phénoliques

La synthèse de ces bis( $\alpha$ -dicétone)s utilise les trois réactions de base déjà abordées lors de la synthèse des modèles : acylation de Friedel&Crafts, oxydation d'une  $\alpha$ -alkyl cétone et déprotection d'un groupement méthoxy.

### II.1. Synthèse et caractérisation de T-2OH

La bis( $\alpha$ -dicétone) T-2OH est synthétisée selon un schéma de synthèse similaire à celui proposé par Hergenrother[1] et Wrasidlo[2], à partir du 1,4-dicarboxyméthylbenzène. Si la nature des réactions successives sont identiques (acylation, oxydation, déprotection d'un groupement méthoxy), les conditions expérimentales choisies sont celles qui ont été optimisées pour la synthèse des molécules modèles.



*Figure 1. Synthèse de T-2OH.*

La première étape est une réaction d'acylation sur l'anisole. La formation préalable du bis(chlorure d'acyle) du 1,4-dicarboxyméthylbenzène est nécessaire pour augmenter la réactivité du diacide pour cette substitution électrophile sur l'anisole. Des conditions douces ( $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ) en présence de chlorure d'oxalyle[3] ont été utilisées. Comme pour la synthèse des modèles, la



formation d'isomères "ortho" est limitée en réalisant la réaction de Friedel&Crafts à froid. Un simple lavage à chaud à l'éthanol permet d'obtenir le produit (8) pur, caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  avec 95 % de rendement.

L'oxydation des  $\text{CH}_2$  en position  $\alpha$  des cétones est réalisée en présence d'un mélange  $\text{CuBr}_2/\text{DMSO}$  et est caractérisée par la disparition des pics à 4.27 ppm ( $\text{CH}_2$ ) et le fort déplacement vers les champs faibles des protons aromatiques adjacents (7.19 à 8.08 ppm). L'élimination du complexe de cuivre  $\text{CuBr}:\text{DMS}$ , sous produit de la réaction, est plus délicate. Etant donnée la faible solubilité de la bis( $\alpha$ -dicétone) (9), un simple lavage n'est plus suffisant et une extraction au sohxlet (dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) est nécessaire et permet d'isoler le produit pur avec 75 % de rendement.

La déprotection des groupements méthoxy est effectuée à haute température (200 °C), en présence de chlorure de pyridinium. Après purification, le monomère T-2OH est obtenu avec un rendement de 90 % et un niveau de pureté compatible avec une utilisation en polycondensation.

Lors de cette synthèse, la structure de chaque composé a été rigoureusement identifiée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (*Figure 2, 3 et 4*).

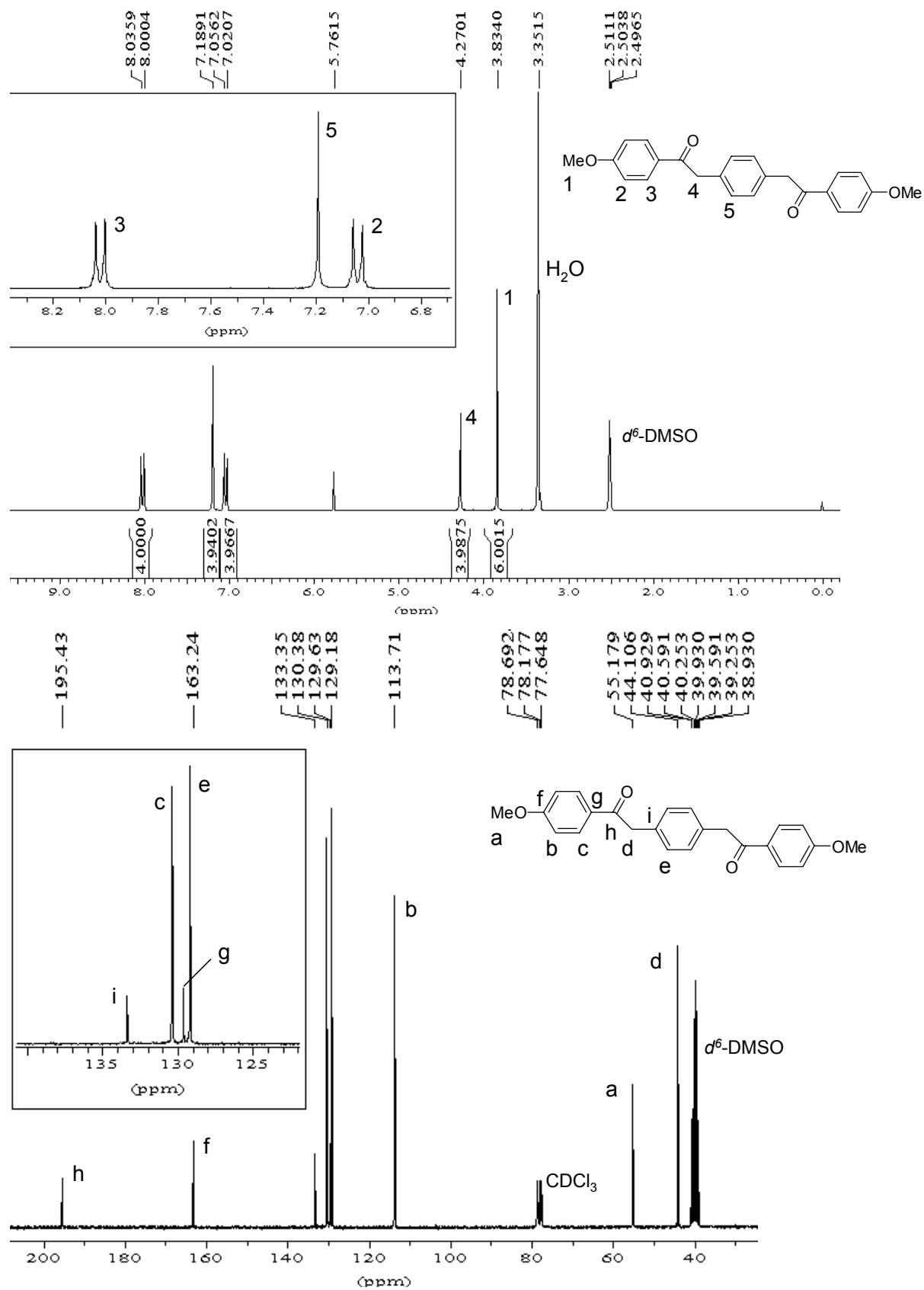


Figure 2. Spectres RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 25 °C) et  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$  +  $\text{CDCl}_3$ , 87 °C) de (8).

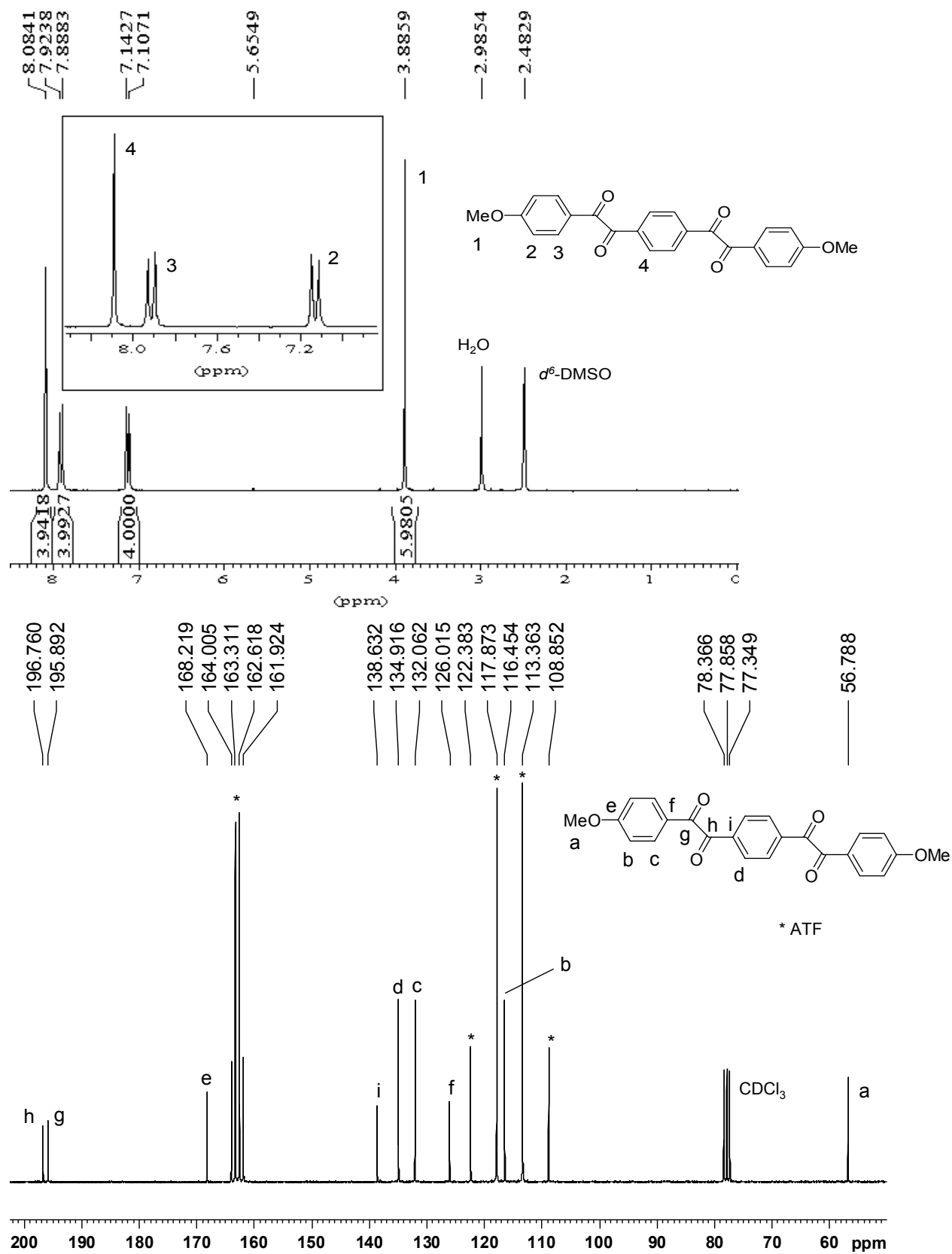


Figure 3. Spectres RMN<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sup>6</sup>, 87 °C) et <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>/ATF 1:1, 25 °C) de (9).

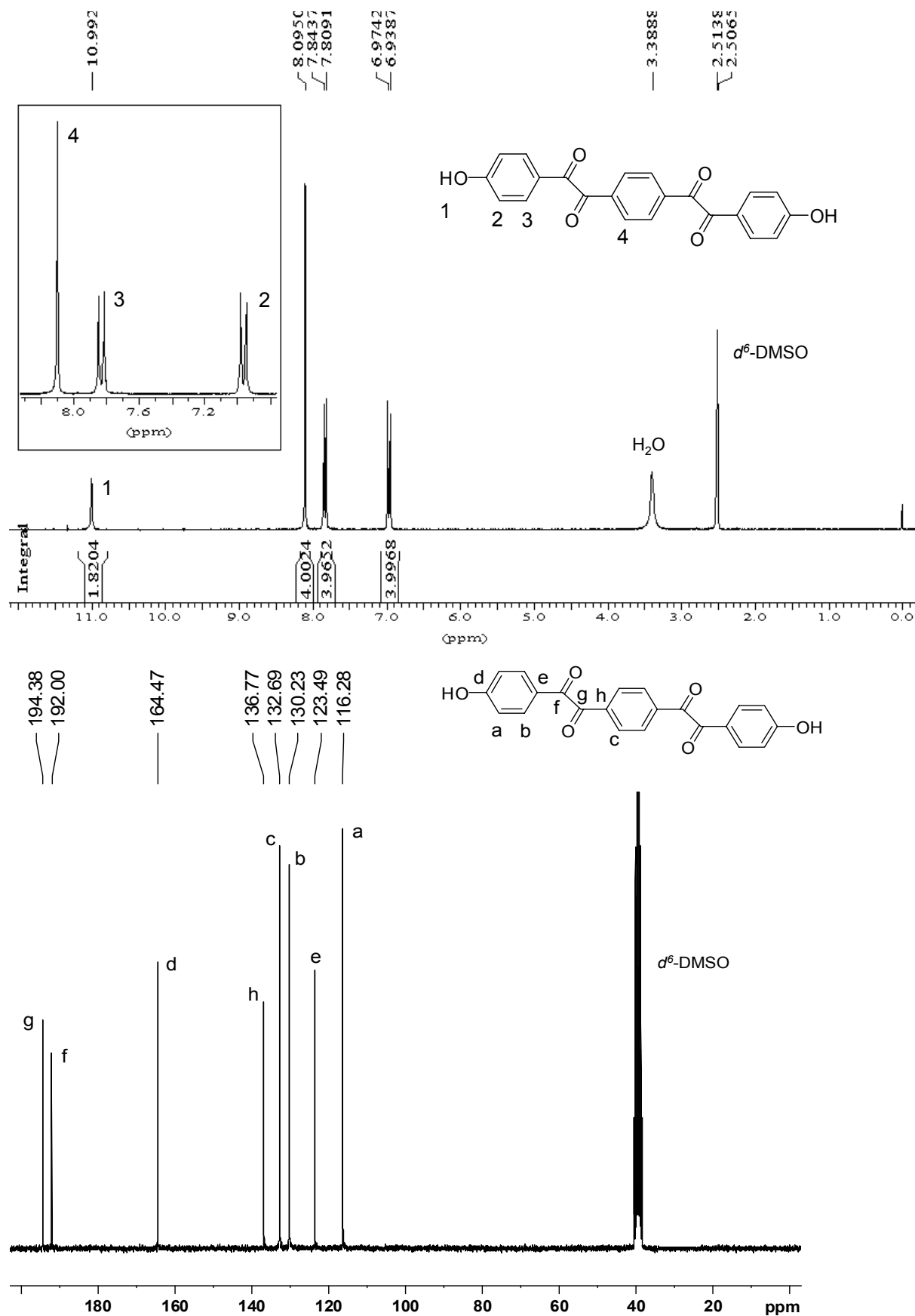
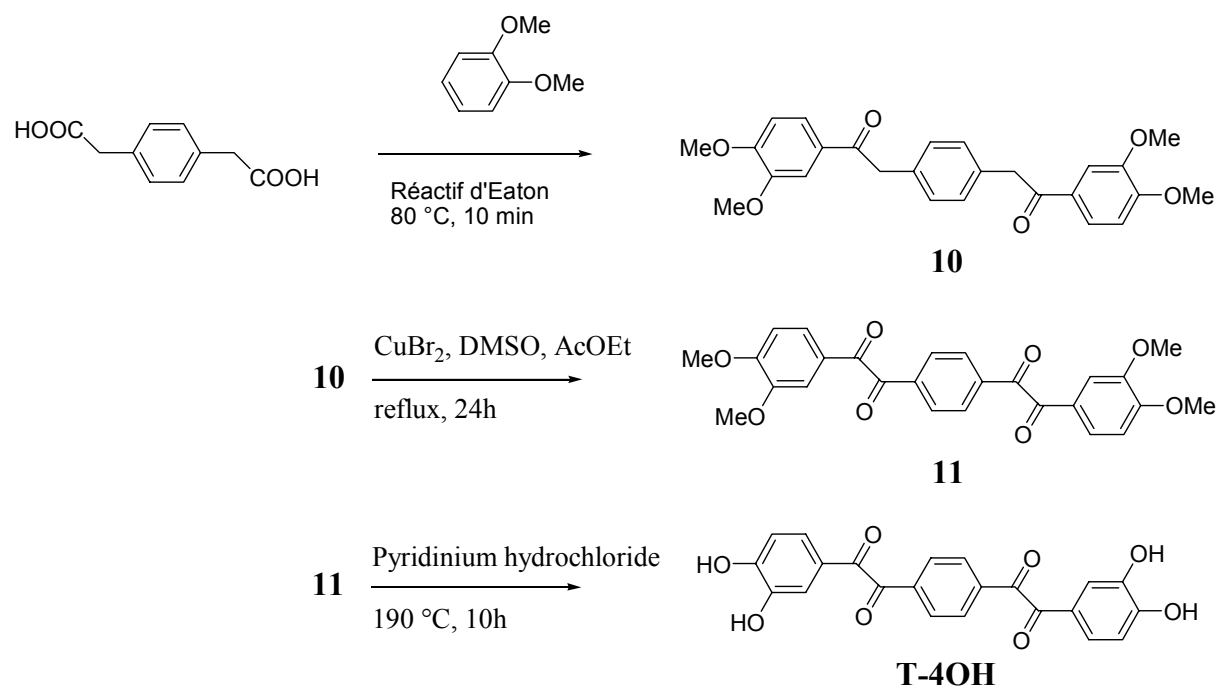


Figure 4. Spectres RMN<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) et <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C) de T-2OH.

## II.2. Synthèse et caractérisation de T-4OH

Selon une démarche analogue à la précédente, un nouveau monomère (T-4OH) portant quatre fonctions phénols (de type catéchol) a été synthétisé. D'après les résultats obtenus sur la molécule modèle (Q-2OH), le réactif choisi est le 1,2-diméthoxybenzène. Le schéma de synthèse est présenté ci-dessous.



**Figure 5. Synthèse du monomère T-4OH.**

Dans ce cas, l'acylation de Friedel&Crafts a lieu directement dans le réactif d'Eaton (10 %wt  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), à partir du 1,4-dicarboxyméthylbenzène. L'emploi du réactif d'Eaton comme agent acylant est justifié ici par la grande réactivité du 1,2-diméthoxybenzène. L'orientation des deux méthoxy associée à leur effet stérique, conduit au composé (10). Toutefois la présence d'isomères de position est détectée par RMN  $^1\text{H}$ , et nécessite une étape de purification par recristallisation dans l'acétonitrile. Le composé (10), obtenu avec un rendement de 70 %, est identifié par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

Le composé (10) est oxydé en bis( $\alpha$ -dicétone) (11) suivant une procédure similaire au monomère T-2OH. Après purification, le composé (11) est obtenu avec un rendement de 86 %.

Après déprotection par le chlorure de pyridinium et purification, le monomère T-4OH est obtenu avec un rendement de 87 % et un bon niveau de pureté.

La structure de chaque intermédiaire est strictement vérifiée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (Figure 6, 7 et 8).

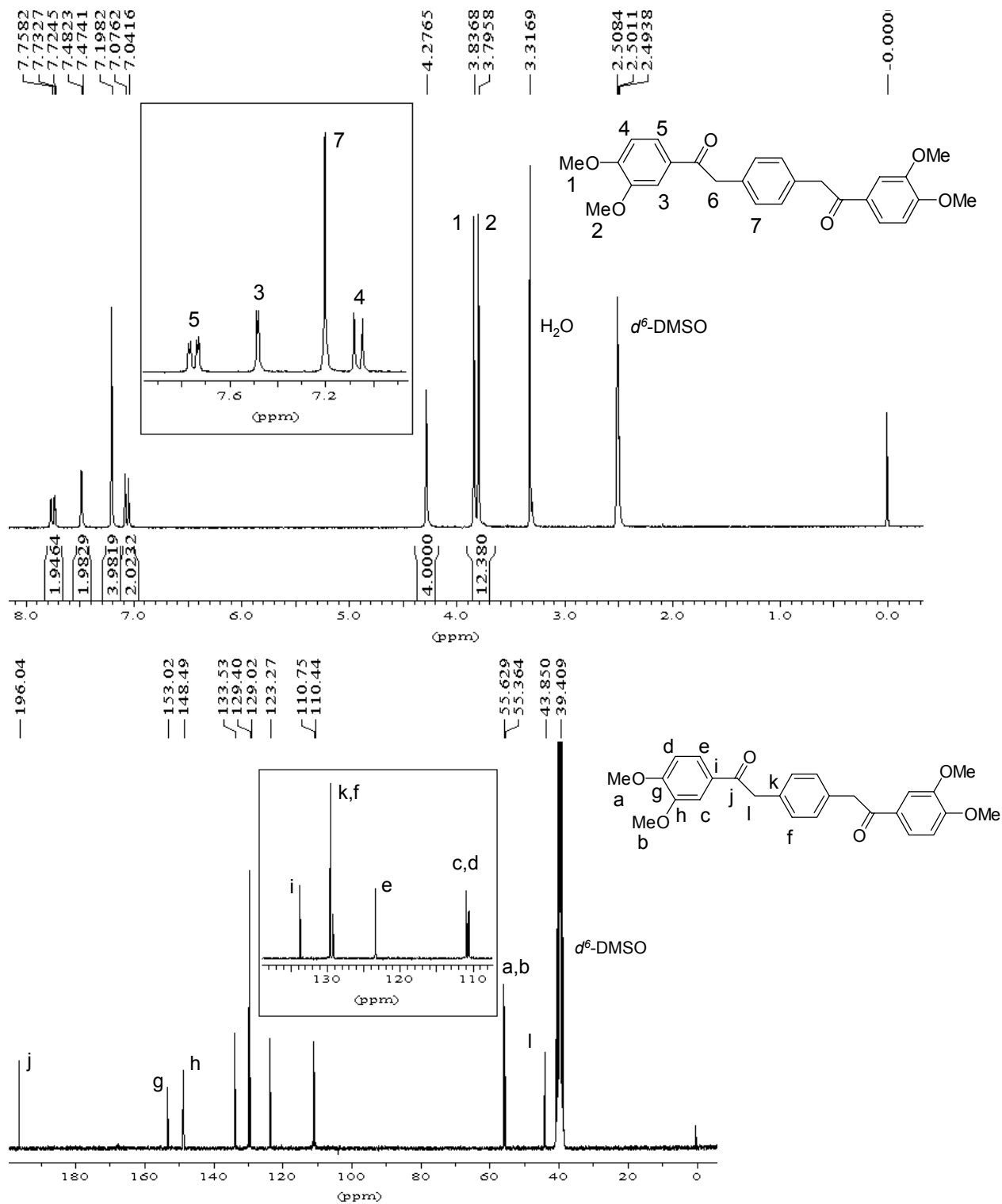


Figure 6. Spectres RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d^6$ , 25 °C) et  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d^6$ , 25 °C) de (10).

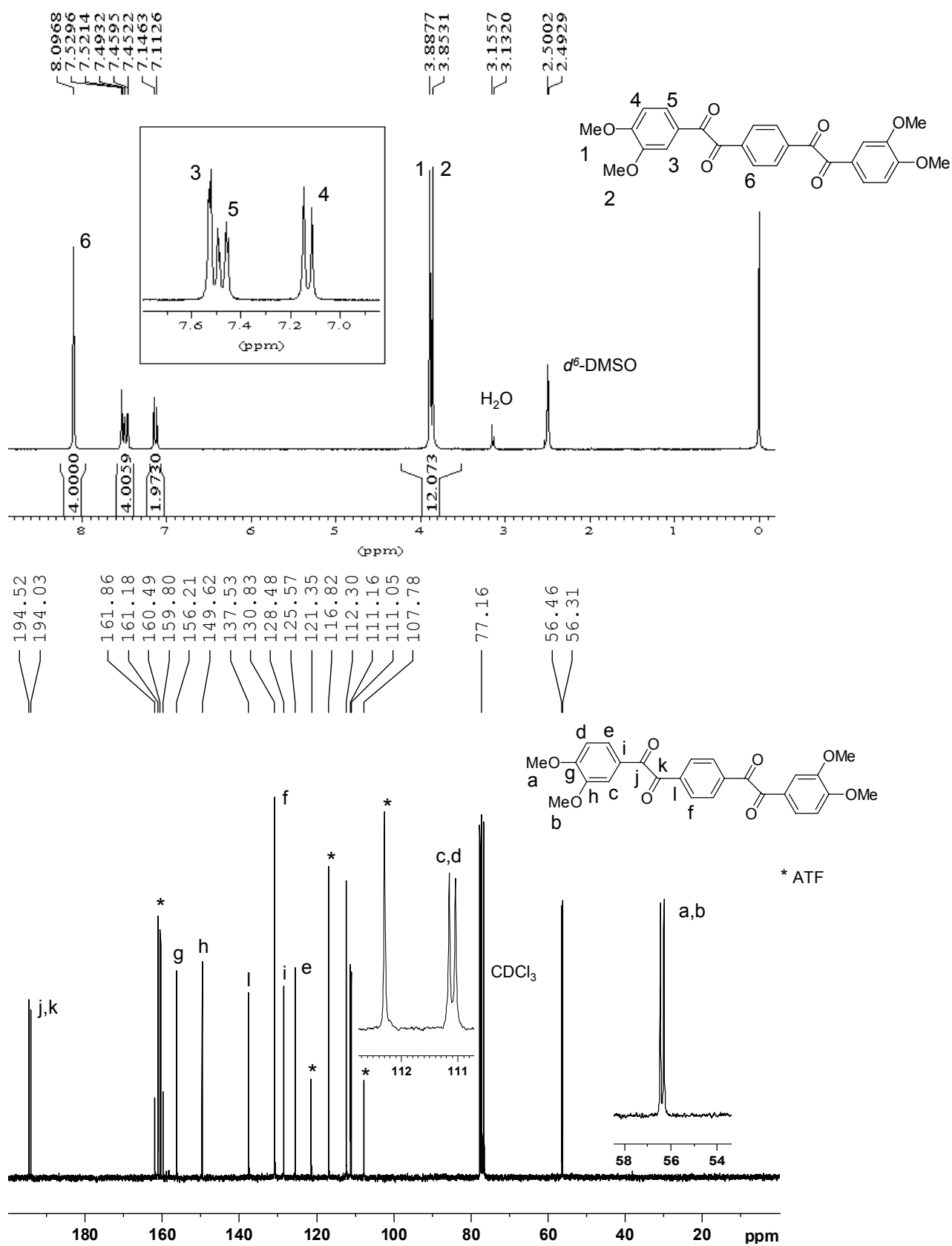


Figure 7. Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 57 °C) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{ATF}$  3:1, 25 °C) de (11).

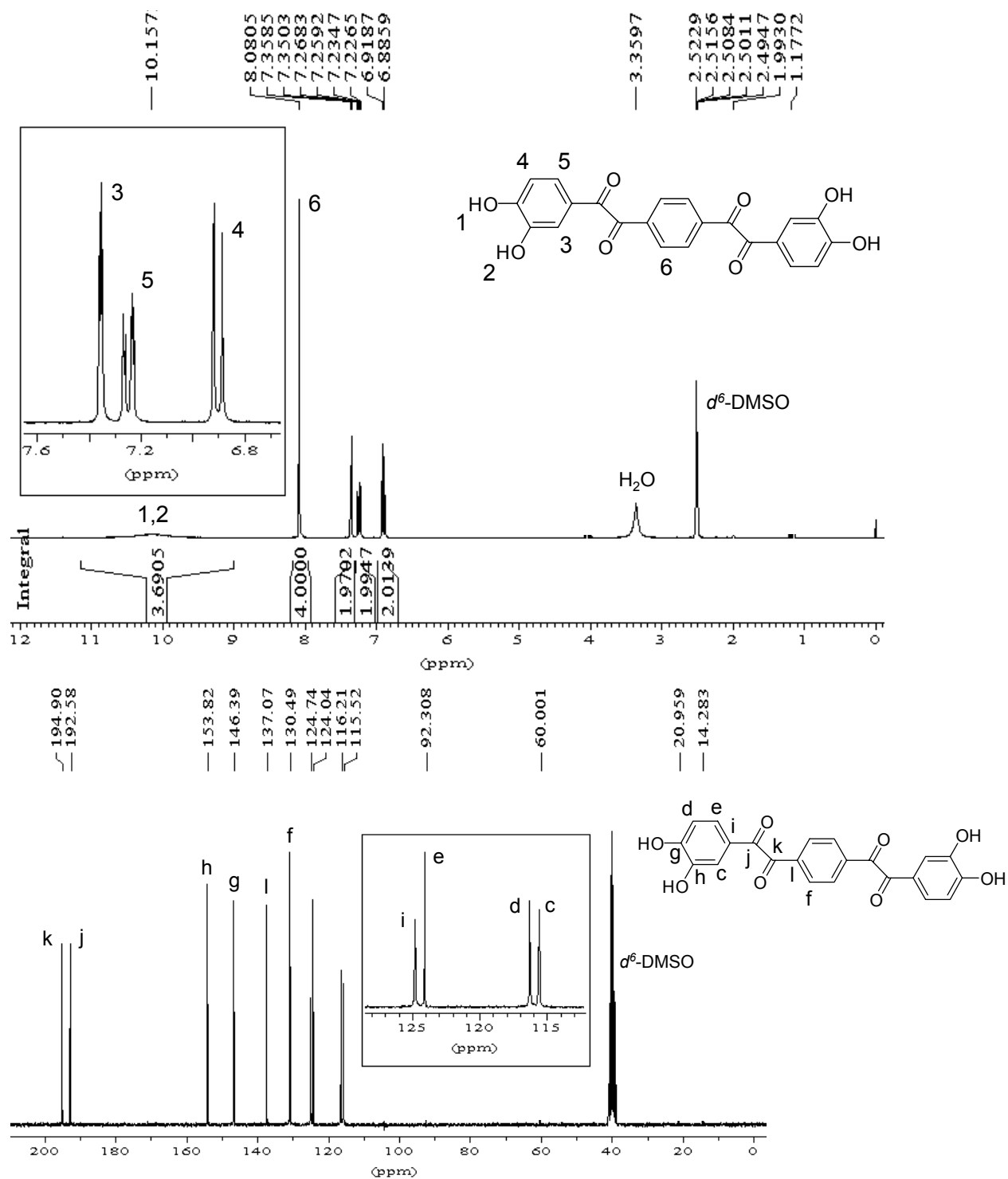


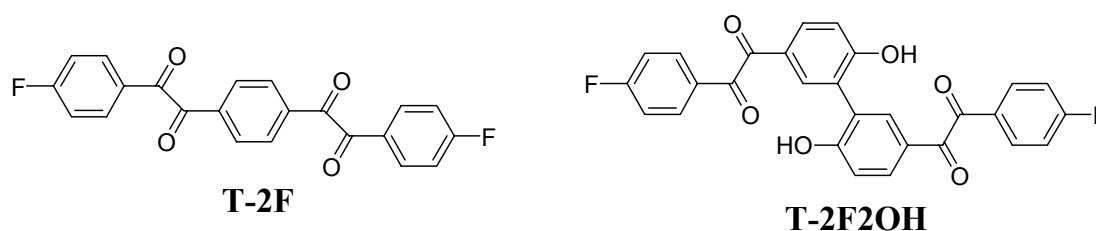
Figure 8. Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d^6$ , 25 °C) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO}-d^6$ , 25 °C) de T-4OH.



### II.3. Synthèse de monomères fluorés

La présence de groupements fluorés sur un polymère peut apporter des propriétés intéressantes. En règle générale, l'incorporation de fluor est associée à une augmentation de l'hydrophobie des matériaux, une diminution de la reprise en eau et un abaissement de la constante diélectrique. De plus, étant donné la forte affinité du CO<sub>2</sub> pour les composés fluorés, il est possible que dans le cadre de cette étude, la présence de fluor modifie le processus de formation de pores.

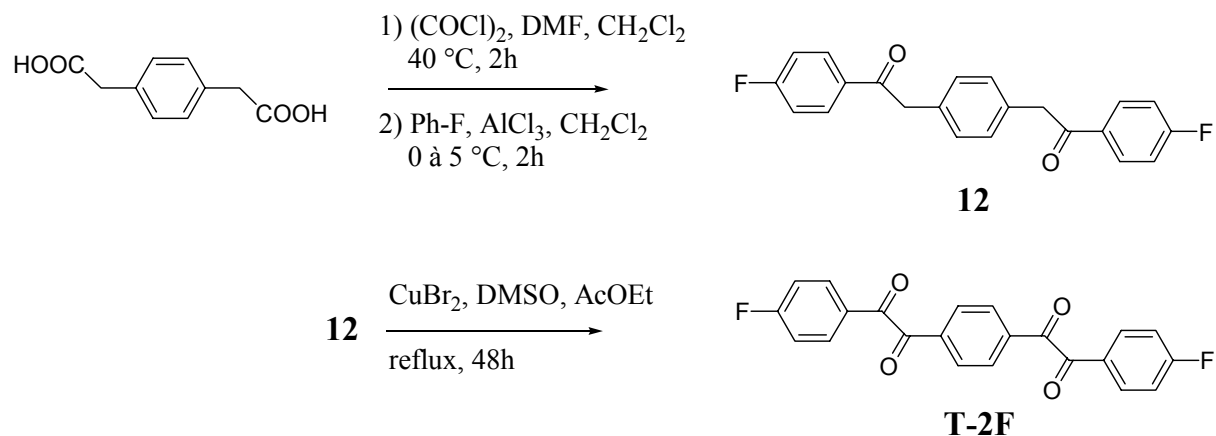
Deux approches ont été considérées pour incorporer du fluor sur des structures de type PPQ phénoliques : la première consiste à copolymériser les bis( $\alpha$ -dicétone)s phénoliques précédemment décrites (T-2OH ou T-4OH) avec une bis( $\alpha$ -dicétone) fluorée (T-2F). La seconde approche concerne l'homopolymérisation d'une bis( $\alpha$ -dicétone) comportant à la fois les deux groupements OH et fluorés (T-2F-2OH). Dans cette perspective, deux nouveaux monomères ont été envisagés :



*Figure 9. Deux nouveaux monomères fluorés envisagés.*

#### II.3.1. Synthèse et caractérisation de T-2F

Le schéma de synthèse de T-2F est identique à celui utilisé pour T-2OH et T-4OH à partir du 1,4-dicarboxyméthylbenzène, l'acylation étant réalisée dans ce cas sur le fluorobenzène :



**Figure 10. Synthèse de T-2F**

La réaction de Friedel&Crafts n'étant pas efficace lorsqu'elle est réalisée dans le réactif d'Eaton, il est nécessaire ici de former le chlorure d'acyle au préalable. Après recristallisation, le composé (12) est oxydé par le mélange  $\text{CuBr}_2/\text{DMSO}$  et conduit directement au monomère fluoré. Une extraction au soxhlet suivie d'une recristallisation permet d'obtenir T-2F avec un rendement de 60 % et une pureté compatible avec une utilisation en polycondensation. Enfin, ce monomère est particulièrement peu soluble dans les solvants organiques classiques.

Les spectres RMN de la *Figure 11 et 12* confirment la structure des composés analysés. On notera la présence de couplages proton-fluor  $J(\text{H}^1\text{-F}) = 8.6\text{ Hz}$ ,  $J(\text{H}^2\text{-F}) = 5.7\text{ Hz}$  et carbone-fluor  $J(\text{C}^d\text{-F}) = 256.0\text{ Hz}$ ,  $J(\text{C}^a\text{-F}) = 75.0\text{ Hz}$ ,  $J(\text{C}^b\text{-F}) = 10.0\text{ Hz}$ ,  $J(\text{C}^e\text{-F}) = 2.5\text{ Hz}$ , ces derniers étant ainsi observables jusqu'à un ordre 4.

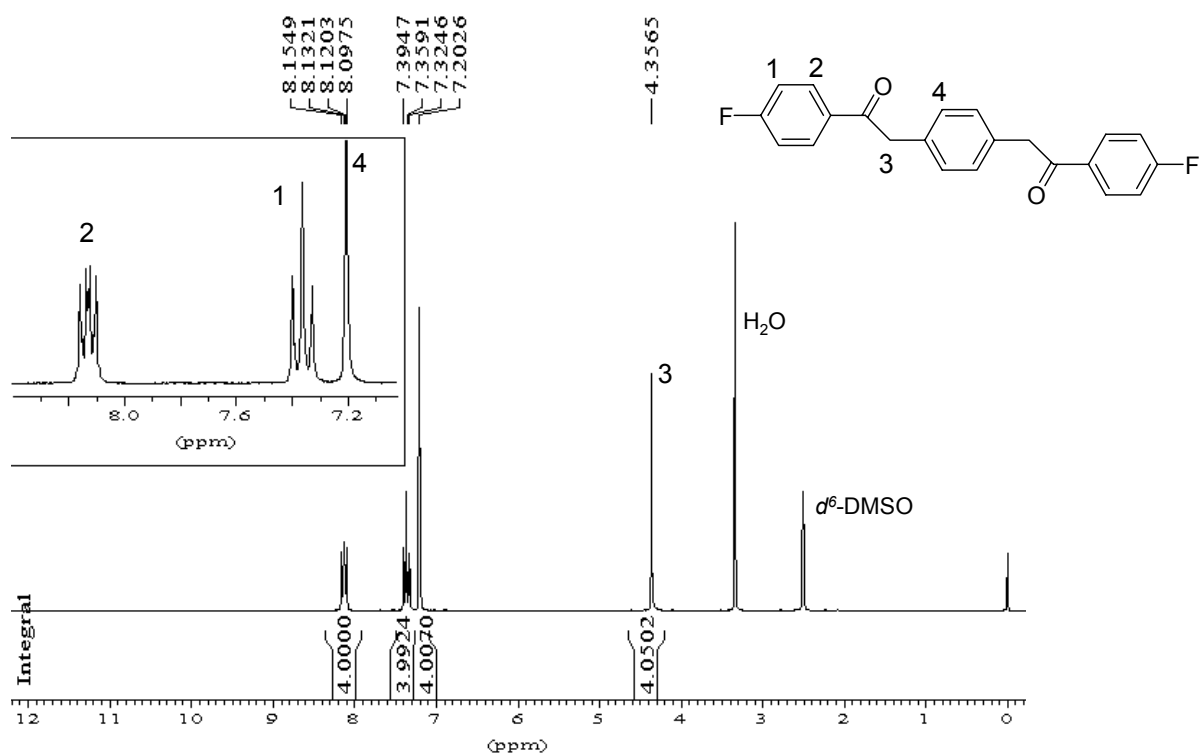
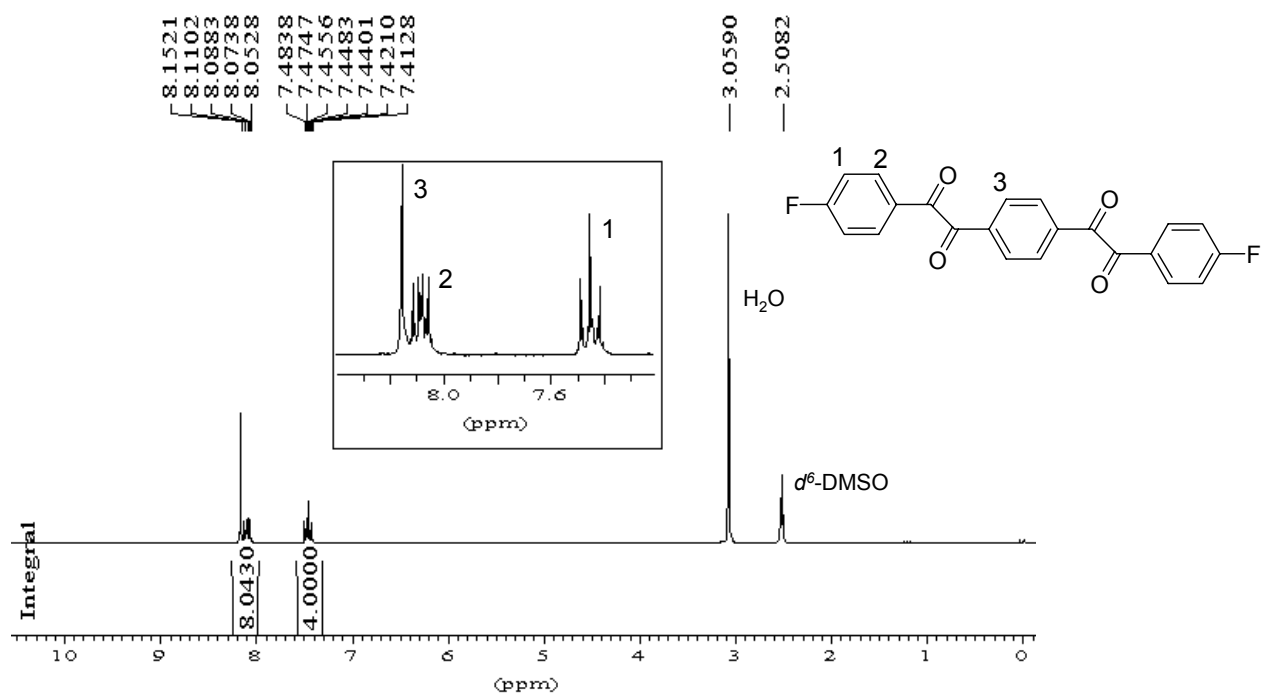


Figure 11. Spectres RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sup>6</sup>, 25 °C) de(12).



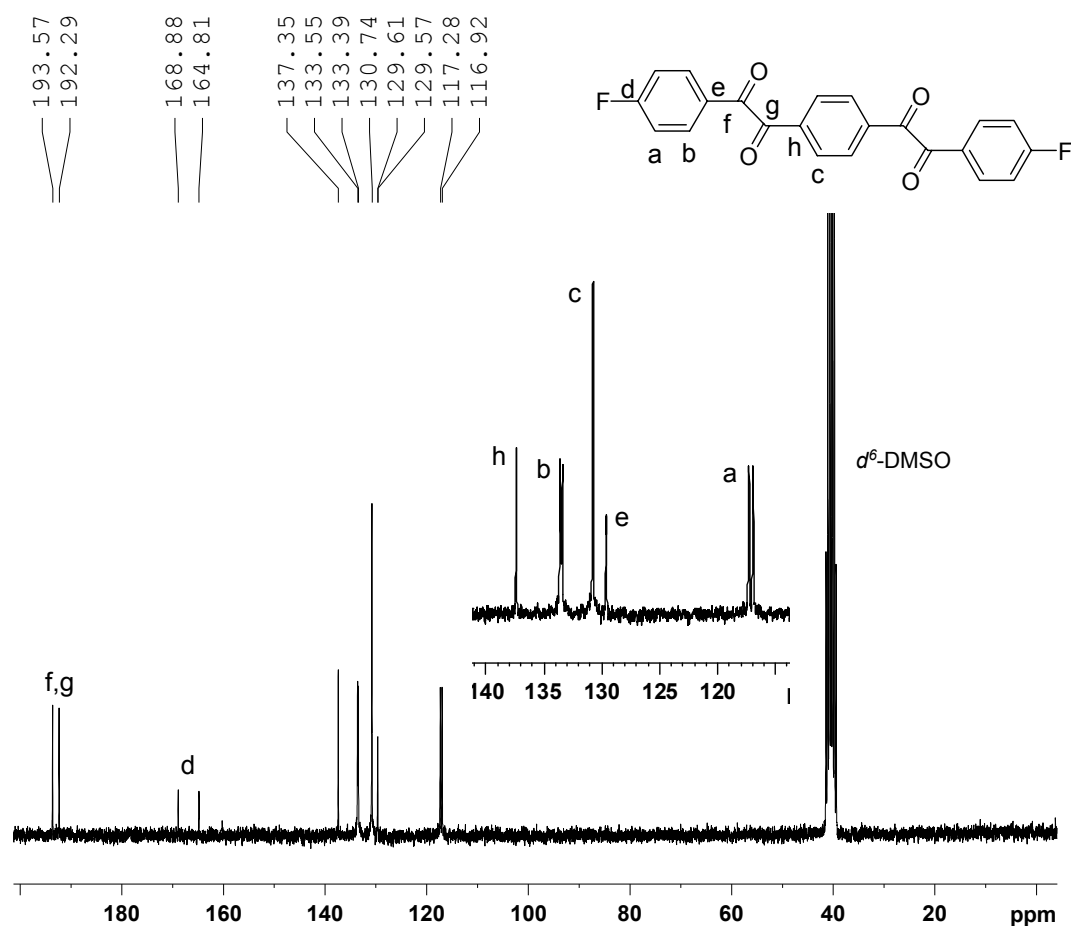


Figure 12. Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d^6$ , 77 °C) et  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-}d^6$ , 25 °C) de T-2F

### II.3.2. Synthèse et caractérisation de T-2F2OH

Un tel monomère peut conduire à des PPQ intéressants. Les groupements fluor pendants apportent l'ensemble des propriétés discutées en ce début de partie. Outre le fait d'incorporer deux fonctions phénol et fluor sur une même bis( $\alpha$ -dicéto), la structure de la molécule T-2F2OH a été choisie de façon à améliorer la solubilité du monomère (et du polymère à fortiori) en introduisant une jonction "méta" entre les deux  $\alpha$ -dicétones. Par ailleurs et contrairement aux polymères basés sur T-2OH et T-4OH, les groupements phénols étant directement liés à la chaîne principale PPQ, ce monomère était destiné à étudier l'influence de la position des fonctions OH (et par voie de conséquence des fonctions thermolabiles) sur la formation de la porosité.

Quatre étapes sont nécessaires pour obtenir ce monomère :

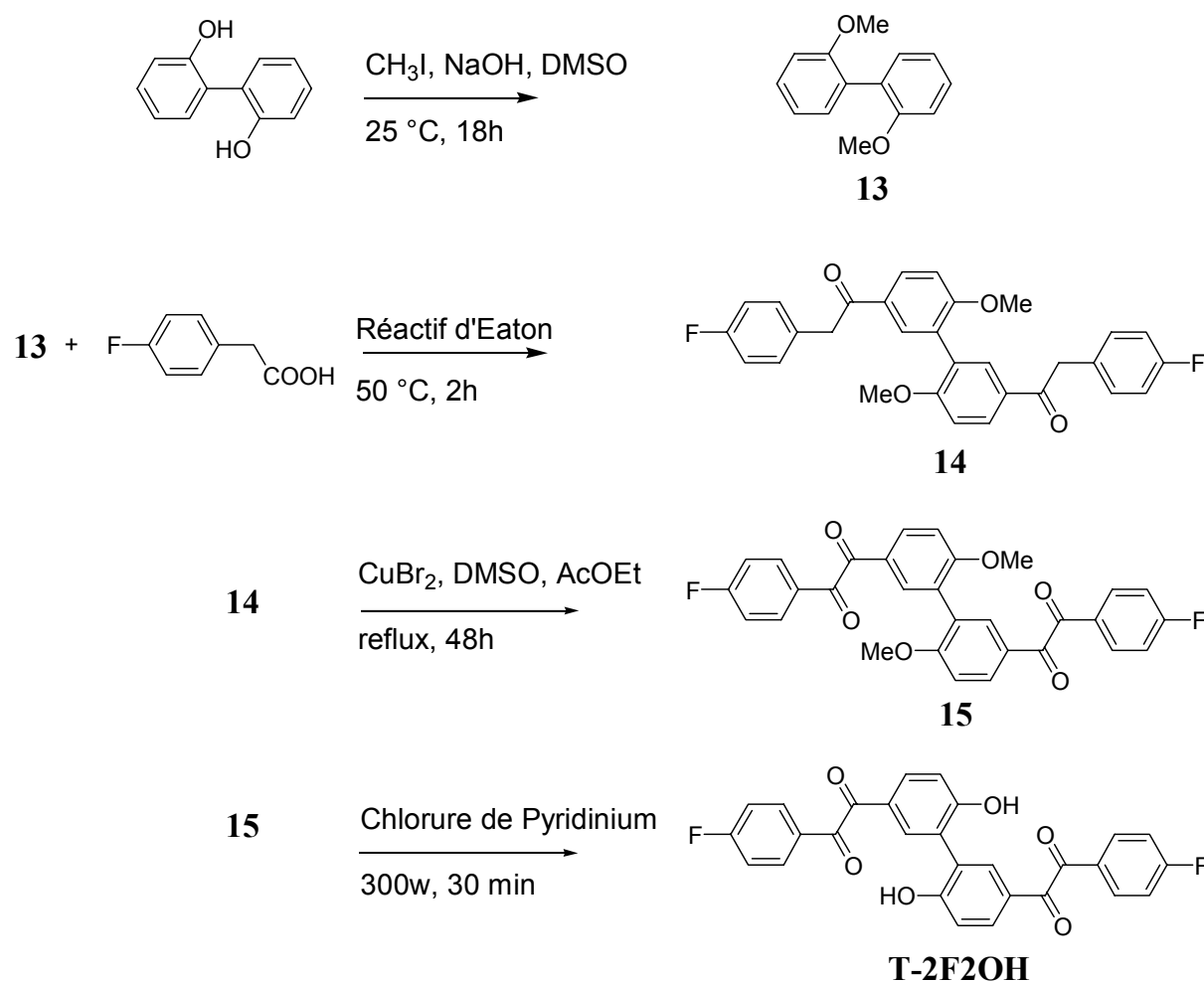
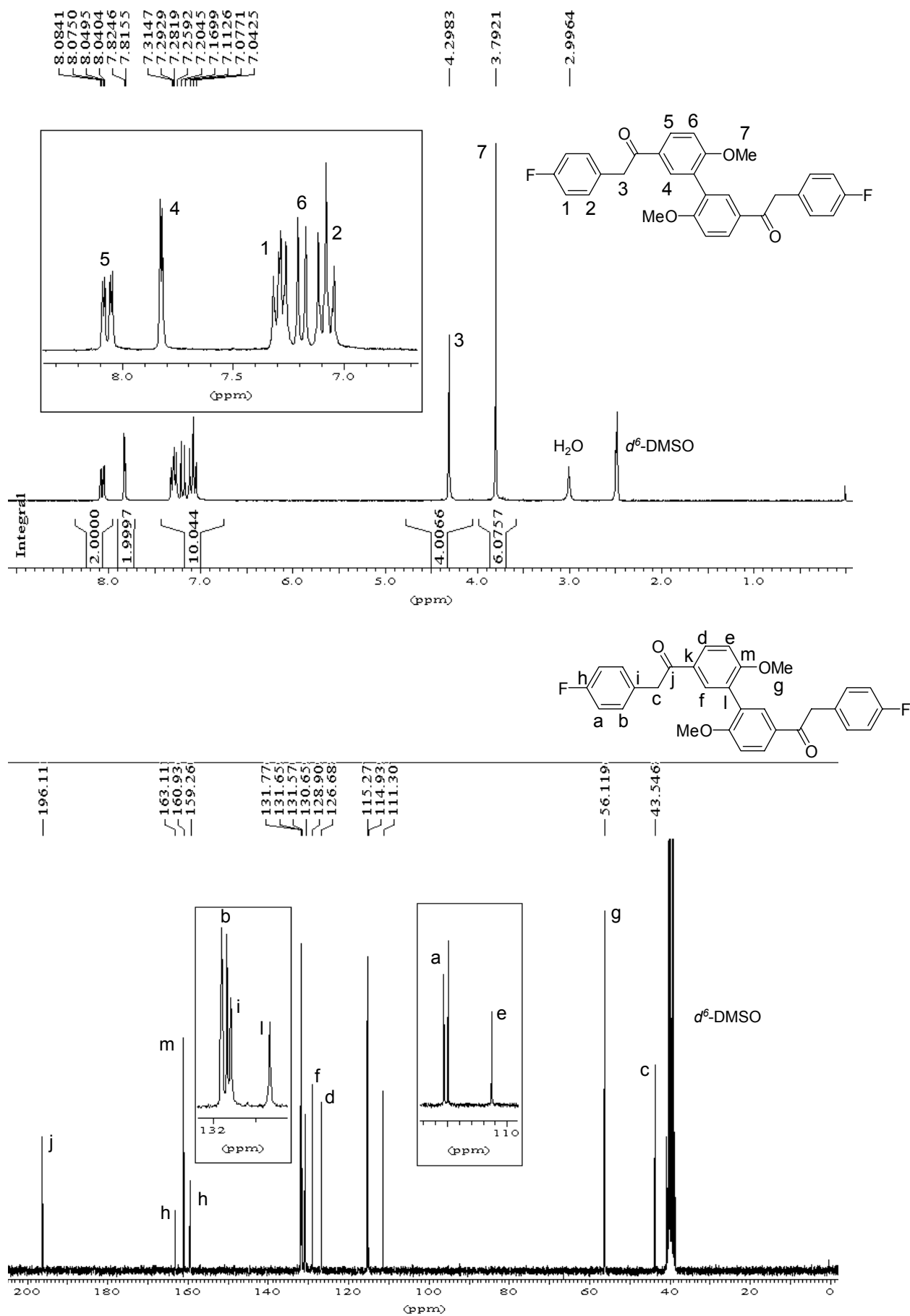


Figure 13. Schéma de synthèse envisagé pour T-2F2OH

La protection du 2,2'-dihydroxybiphényl par une méthylation en présence de  $\text{CH}_3\text{I}$ [4] est nécessaire pour éviter toute réaction d'estérification indésirable dans l'étape suivante. Cette protection permet d'obtenir le 2,2'-diméthoxybiphényl (13) avec un rendement de 92 %.

Les étapes suivantes (Friedel&Crafts et oxydation), déjà présentées pour les monomères précédents, ne présentent pas de difficultés particulières. Comme escompté, les produits (14) et (15) sont beaucoup plus solubles dans les solvants organiques classiques que leurs homologues précédents, ce qui facilite leur mode de purification. Ils sont obtenus purs avec respectivement 80 et 97 % de rendement. Les caractérisations RMN de ces produits sont données en Figure 14 et 15.


 Figure 14. Spectres RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 87 °C) et <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, 87 °C) de (14).

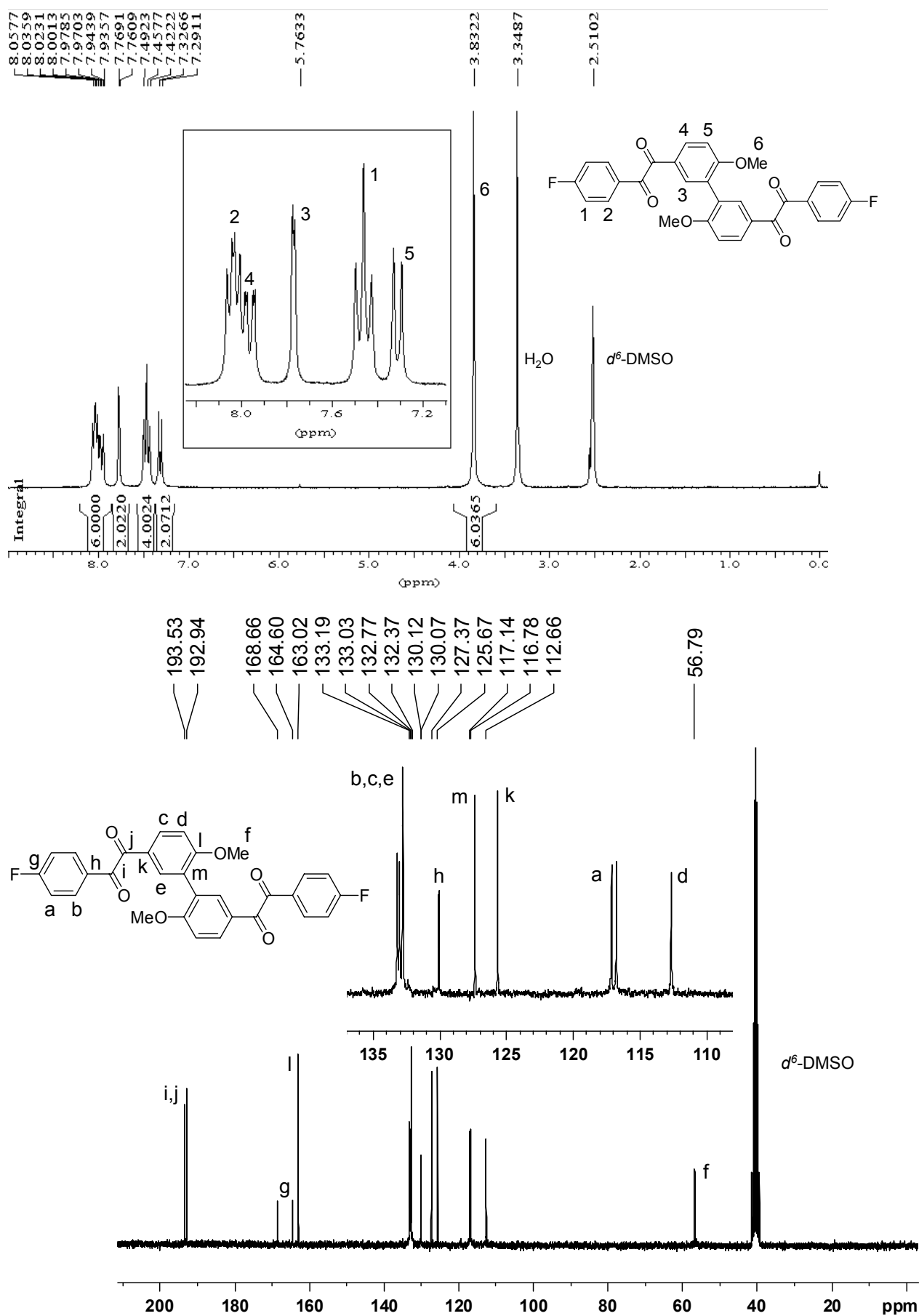
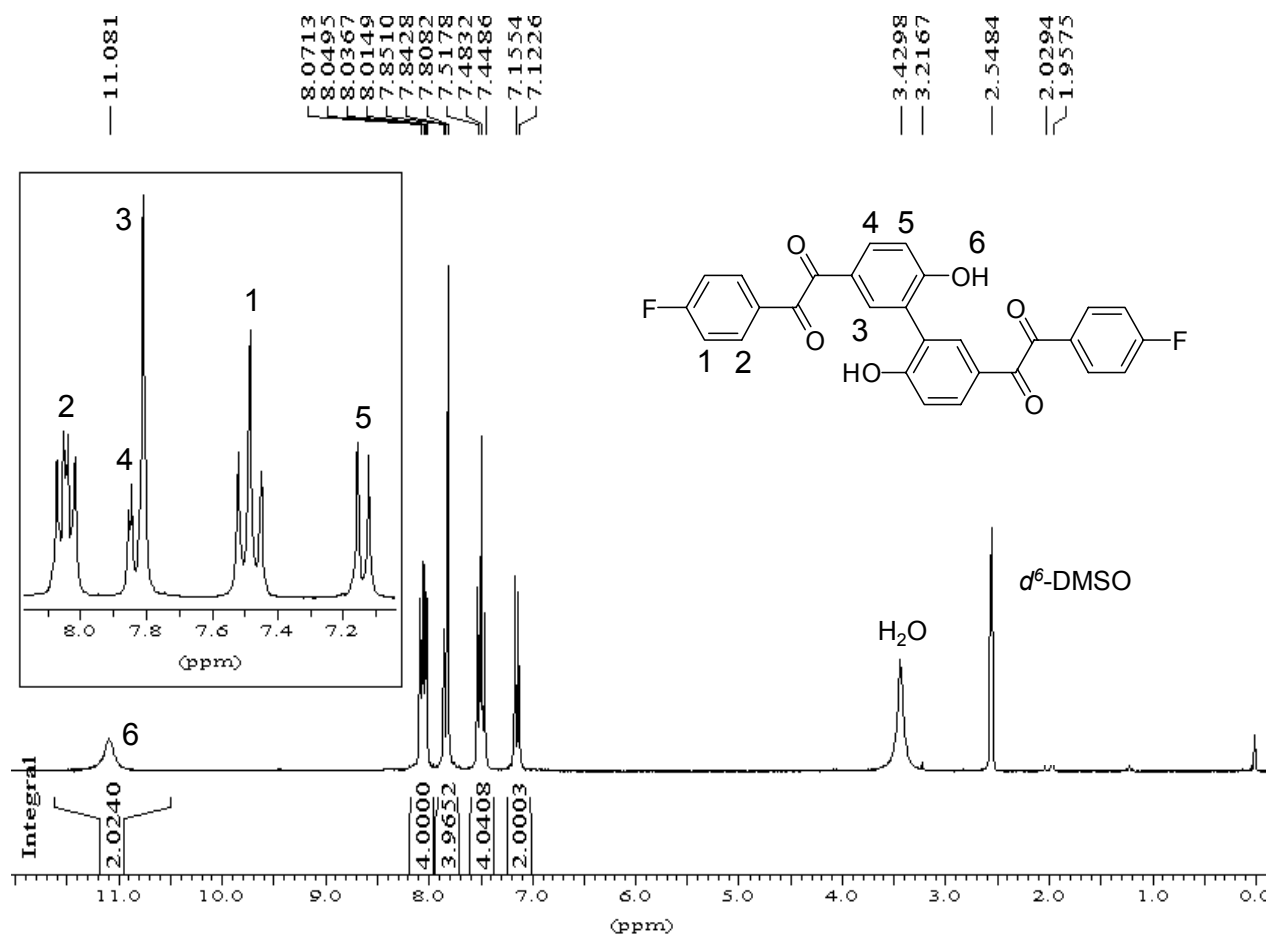


Figure 15. Spectres RMN $^1\text{H}$  (DMSO- $d^6$ , 25 °C) et  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d^6$ , 25 °C) de (15).

La réaction de déprotection des groupements méthoxy est plus problématique. La procédure thermique classique (coupure à 190 °C – 15 h en présence de chlorure de pyridinium) ne permet d'isoler le produit voulu qu'avec des rendements extrêmement faibles ( $\approx 2\%$ , extrait du précipité brut de la réaction). L'analyse RMN  $^1\text{H}$  de la *Figure 16* montre néanmoins l'obtention de T-2F2OH avec une bonne pureté.



**Figure 16.** Spectres RMN $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d^6$ , 25 °C) du produit isolé T-2F2OH.

L'activation de la réaction sous micro-ondes (300 W, 30 min,  $T_{\text{max}} = 160\text{ °C}$  en présence de chlorure de pyridinium) semble plus efficace. La disparition complète des pics caractéristiques des méthoxy (3.8 ppm) montre que la réaction est totale. Toutefois l'analyse RMN est complexe et suggère la présence de plusieurs produits différents. A l'issue de cette réaction, le composé T-2F2OH peut néanmoins être obtenu après purification, avec 42 % de rendement.

D'après une étude RMN approfondie, la présence d'une structure de type pyridinium est mise en évidence dans le produit brut. Cette structure est décrite dans la *Figure 17* ci-dessous.



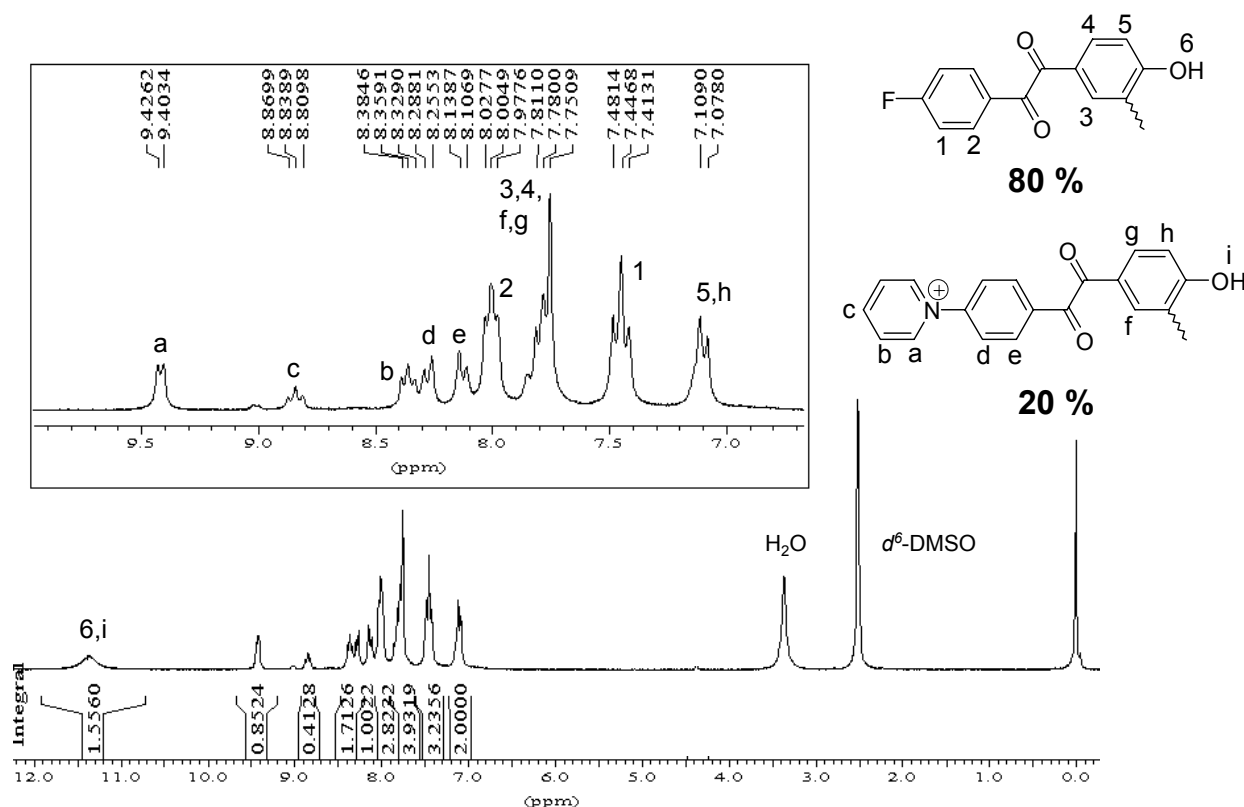


Figure 17. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 25 °C) du produit brut après déprotection aux MW.

L'hypothèse d'une telle structure a été confirmée par RMN  $^{13}\text{C}$ . Les pics caractéristiques de cette structure pyridinium ont été observés et sont reportés dans la figure suivante.

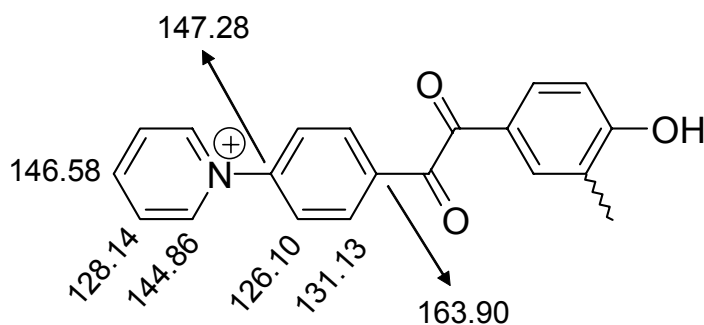


Figure 18. Signaux observés (ppm) en RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 50 °C), caractéristiques d'une structure pyridinium.

La formation d'une telle structure peut être expliquée par la substitution du fluor par la pyridine libérée lors de la réaction de déprotection. Etant donné que le groupement partant fluor est fortement activé par l'effet électroattracteur de l' $\alpha$ -dicétone, on peut supposer qu'à très haute température, la pyridine soit suffisamment nucléophile pour substituer le fluor.

Afin de confirmer cette hypothèse, une réaction modèle a été réalisée en mettant en présence une  $\alpha$ -dicétone fluorée avec un excès de chlorure de pyridinium (10 eq.) dans les mêmes conditions que la coupure (MW, 300 W, 30 min,  $T_{\max} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). L'analyse RMN  $^1\text{H}$  présentée ci-dessous (Figure 19) montre, certes dans des proportions plus faibles, les mêmes pics que ceux identifiés en Figure 17. Ceci confirme bien la formation de la structure pyridinium proposée, mais avec une réactivité plus importante dans le cas du composé (15).

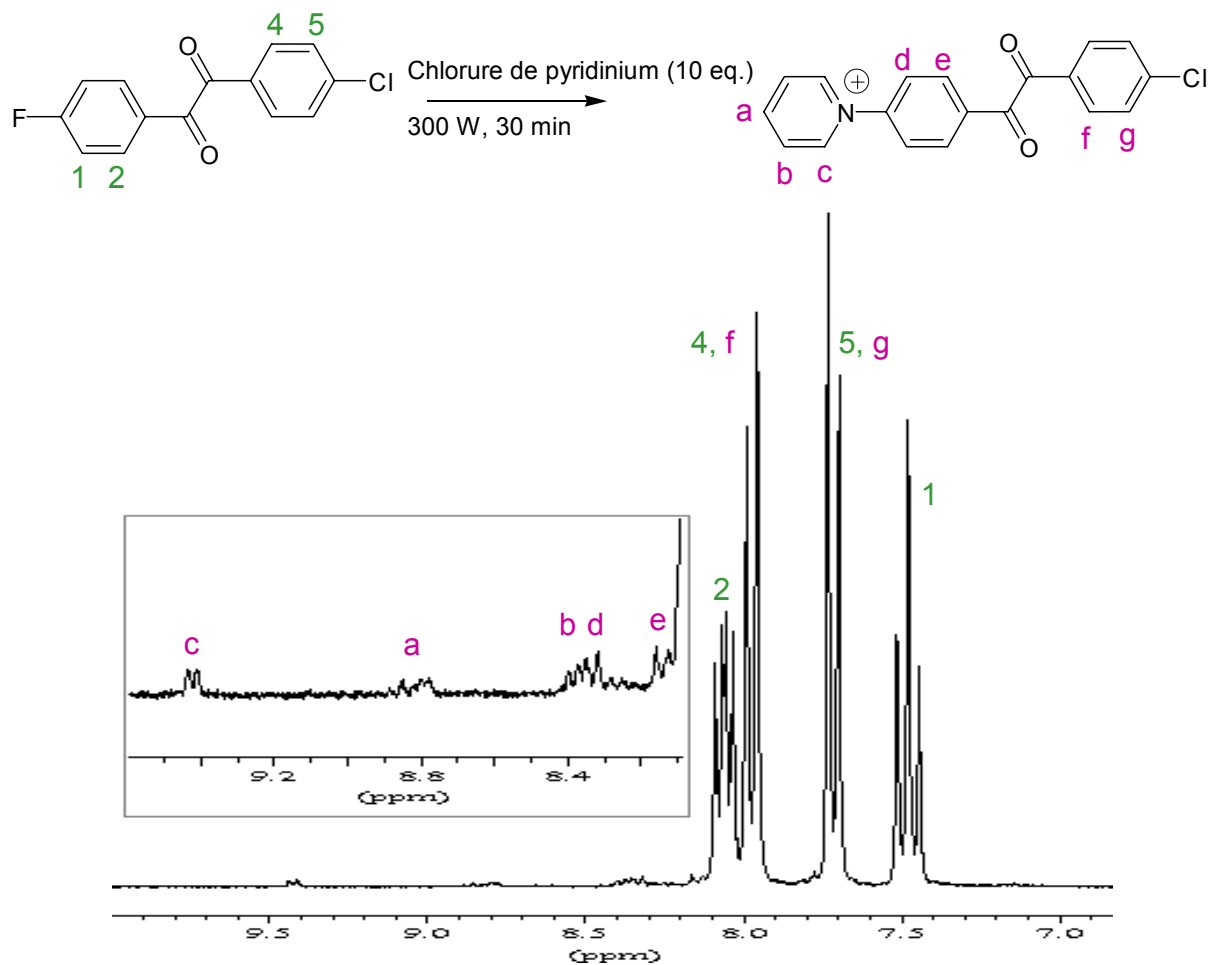
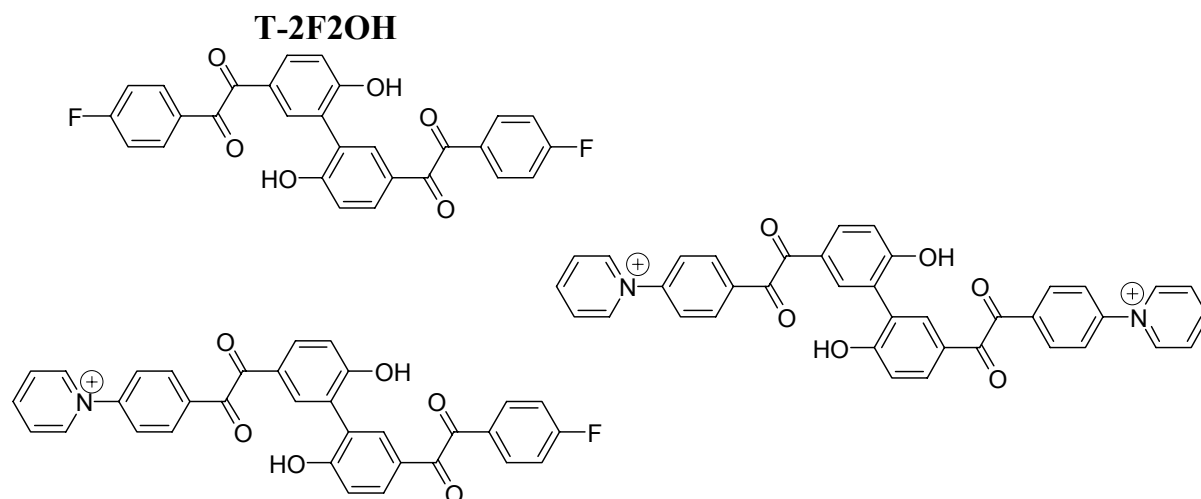


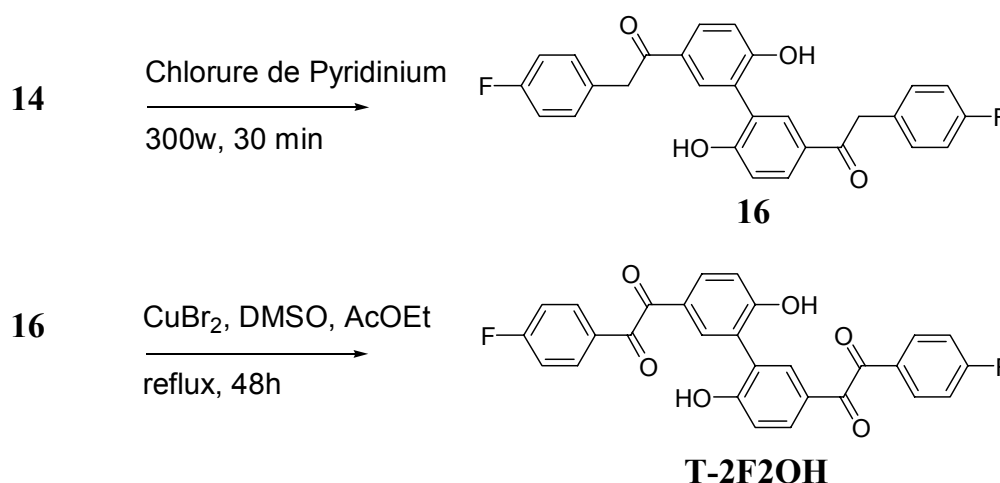
Figure 19. Mise en évidence de la formation possible d'une structure pyridinium.

Il est fort probable que la réaction de déprotection de (15) conduise donc à un mélange des trois composés, représentés ci-dessous. La proportion de ces composés est cependant variable et dépend des conditions expérimentales (thermiques ou MW). L'efficacité de la réaction de déprotection n'est pas jugée suffisante pour obtenir le monomère T-2F2OH dans des proportions et avec un degré de pureté convenable pour la polycondensation.



**Figure 20. Produits issus de la coupure de (15) avec le chlorure de pyridinium.**

Pour pallier ce problème, une solution alternative consisterait à inverser l'étape d'oxydation et de déprotection, comme représenté ci-dessous :



**Figure 21. Autre voie de synthèse envisagée pour la préparation de T-2F2OH.**

Toutefois, lors de l'étude sur la synthèse des modèles biphenoliques, cette inversion d'étapes a déjà été envisagée. Bien que la déprotection se soit avérée efficace, la réaction d'oxydation a cependant conduit à une bromation des cycles phénoliques. Un schéma identique est observé dans ce cas : si la déprotection de (14) conduit avec un niveau de pureté convenable au composé (16), l'étape d'oxydation amène également une bromation du cycle aromatique biphenyl. Cette inversion d'étape n'est donc pas concluante non plus dans ce cas.

Bien qu'ayant réussi à isoler et à caractériser le monomère T-2F2OH, cette bis(α-dicétone) n'a pu être obtenue qu'avec un rendement relativement faible (rendement total de 18 %). Les synthèses multi-étapes présentées conduisent en effet à des produits secondaires, qui dans chacun

des cas ont été identifiés. L'utilisation de ce monomère pour la suite de l'étude (synthèse de polymères, mise en œuvre de films et élaboration de matériaux poreux) a donc été écartée.

### III. Réactivité des bis( $\alpha$ -dicétone)s

#### III.1. Introduction

Les différentes bis( $\alpha$ -dicétone)s décrites précédemment sont destinées à être utilisées en polycondensation pour la synthèse d'homopolymères et de copolymères. La réactivité de ces monomères dépend de leur structure et de fait conditionne leur mode d'incorporation dans un copolymère, plus particulièrement lorsque tous les monomères sont introduits simultanément lors de la polymérisation.

Afin d'évaluer la réactivité de ces différents monomères, nous avons réalisé une étude cinétique sur molécules modèles. La démarche utilisée consiste à étudier dans un premier temps le comportement de trois bis( $\alpha$ -dicétone)s (T, T-2OH et T-4OH) puis celui de mélanges (T/T-2OH) et (T/T-4OH), en présence d'une orthodiamine fluorée. Notons que la bis( $\alpha$ -dicétone) T-2F n'a pas été étudiée à cause d'un manque de solubilité.

Ces études cinétiques ont été réalisées par RMN  $^{19}\text{F}$ . Cette technique permet en effet d'identifier avec une grande sensibilité la présence de produits fluorés et de quantifier leur proportion relative sans pour autant devoir isoler chacune des espèces du milieu réactionnel.

#### III.2. Cinétique de formation du cycle quinoxaline

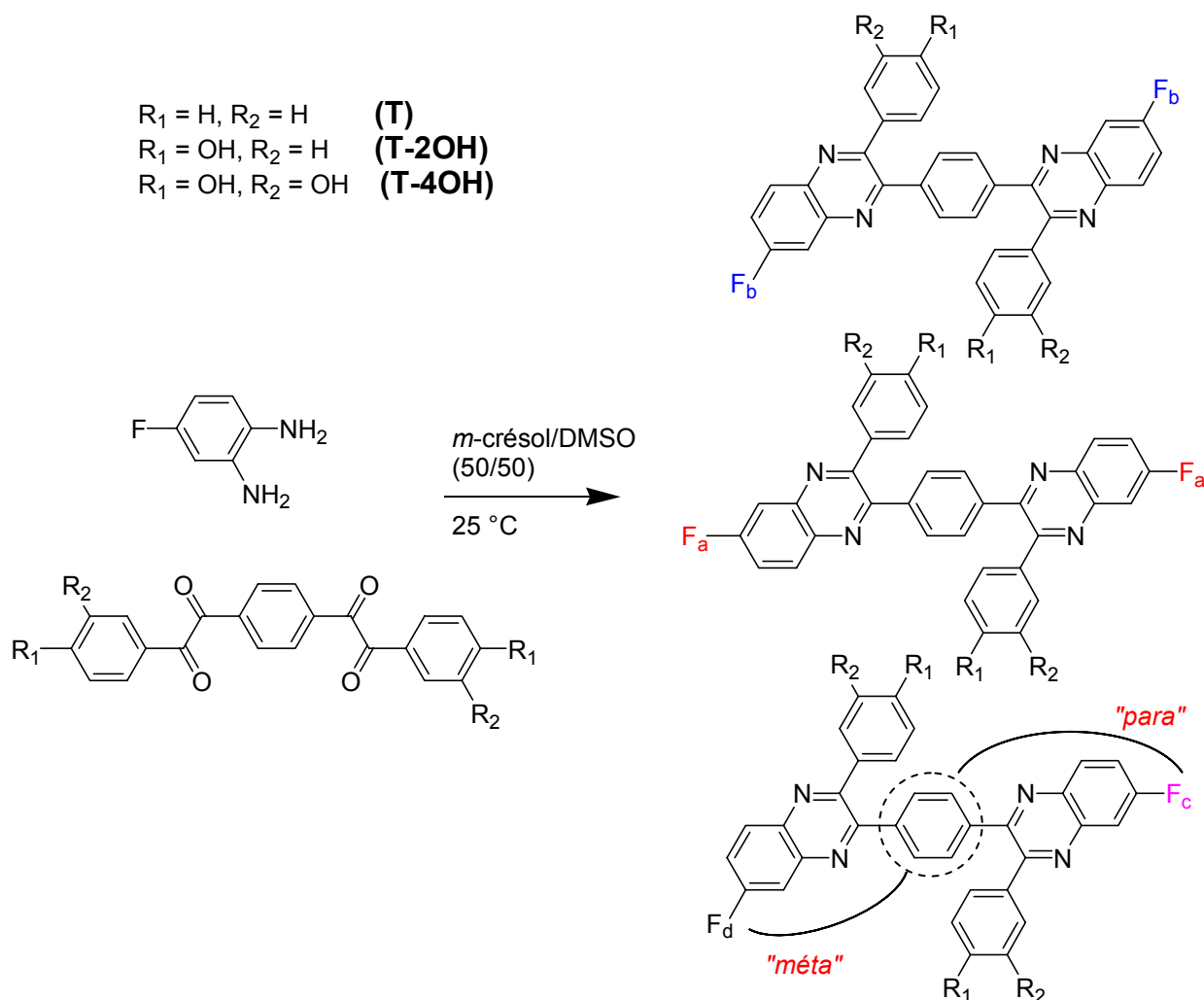
Afin de comparer la réactivité des trois bis( $\alpha$ -dicétone)s rigoureusement dans les mêmes conditions, l'étude cinétique a été réalisée dans un mélange m-crésol/DMSO (50:50 vol), mélange qui permet d'avoir des milieux initiaux homogènes dans les trois cas (alors que le m-crésol ne solubilise pas complètement les bis( $\alpha$ -dicétone)s comportant des fonctions OH). Conscient que ces conditions diffèrent légèrement des conditions de polymérisation, on considèrera que les conditions expérimentales de la cinétique restent relativement proches (en particulier le caractère acide du m-crésol pour catalyser la réaction est conservé).

##### III.2.1. Protocole expérimental (Exemple de l'étude cinétique de T)

Le protocole expérimental suivant est identique pour les trois bis( $\alpha$ -dicétone)s étudiées. 50 mg (0.146 mmol) de T sont solubilisés dans 0.5 ml de DMSO et ajoutés à une solution de 37 mg (0.292 mmol, soit 2 équivalents) de 4-fluoro-1,2-benzène diamine dans 0.5 ml de m-crésol. Le mélange est homogénéisé puis placé dans un tube RMN équipé d'un tube coaxial comportant une référence externe. La réaction est suivie in-situ dans le spectromètre, à 25 °C.

### III.2.2. Etude cinétique

Par réaction avec la 4-fluoro-1,2-benzènediamine, trois isomères bis(quinoxaline)s peuvent se former d'après la figure ci-dessous.

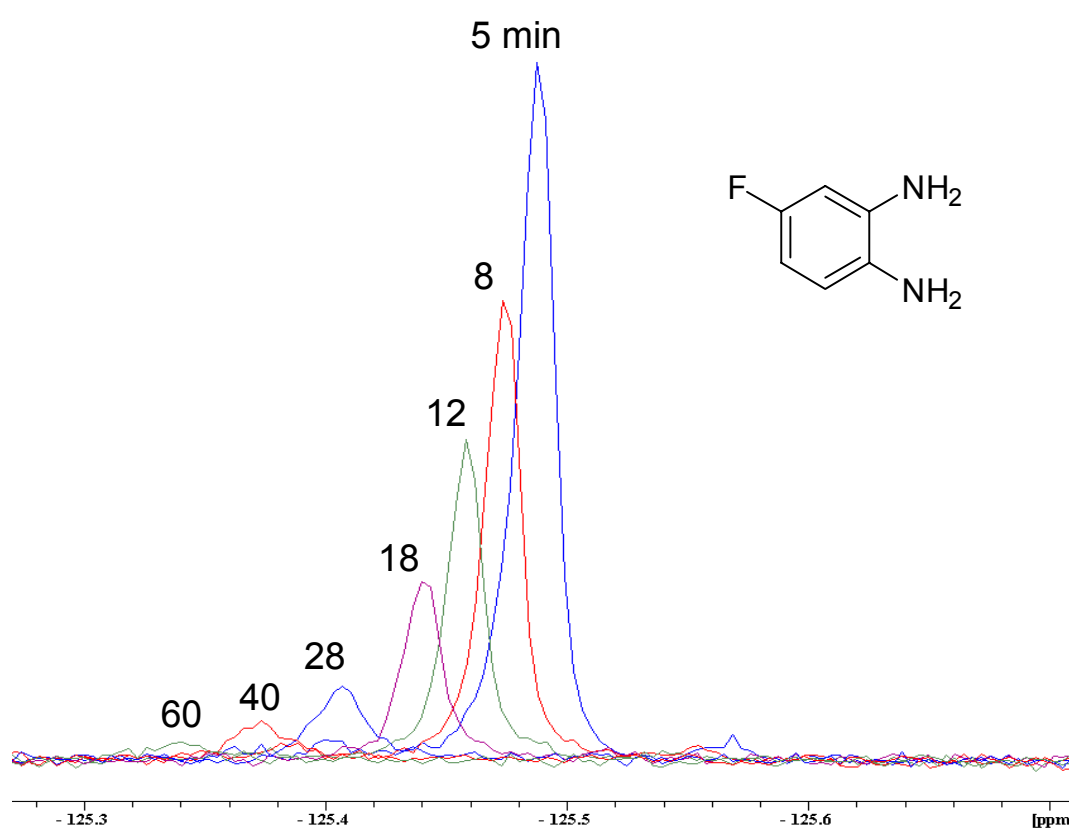


**Figure 22. Isomères bis(quinoxaline)s.**

En toute rigueur, quatre types de fluors différents ( $F_{a-d}$ ) peuvent être présents (Figure 22), correspondant respectivement aux différentes positions relatives décrites dans la figure. On fera

donc la différence entre un fluor en position "para" par rapport au noyau aromatique central et celui en position "méta".

Le suivi de la réaction montre que la cinétique est très rapide. En effet, déjà après 5 minutes, de nombreuses espèces sont mises en évidence. Une première espèce, caractérisée par un pic vers -125.4 ppm correspond à la diamine initialement introduite. Son évolution, représentée ci-dessous dans l'exemple de l'étude sur T, montre une intensité décroissante, signe de sa consommation. On notera une légère variation du déplacement chimique qui est certainement due à une modification du milieu avec le temps (variations de concentrations, apparition de nouvelles espèces).



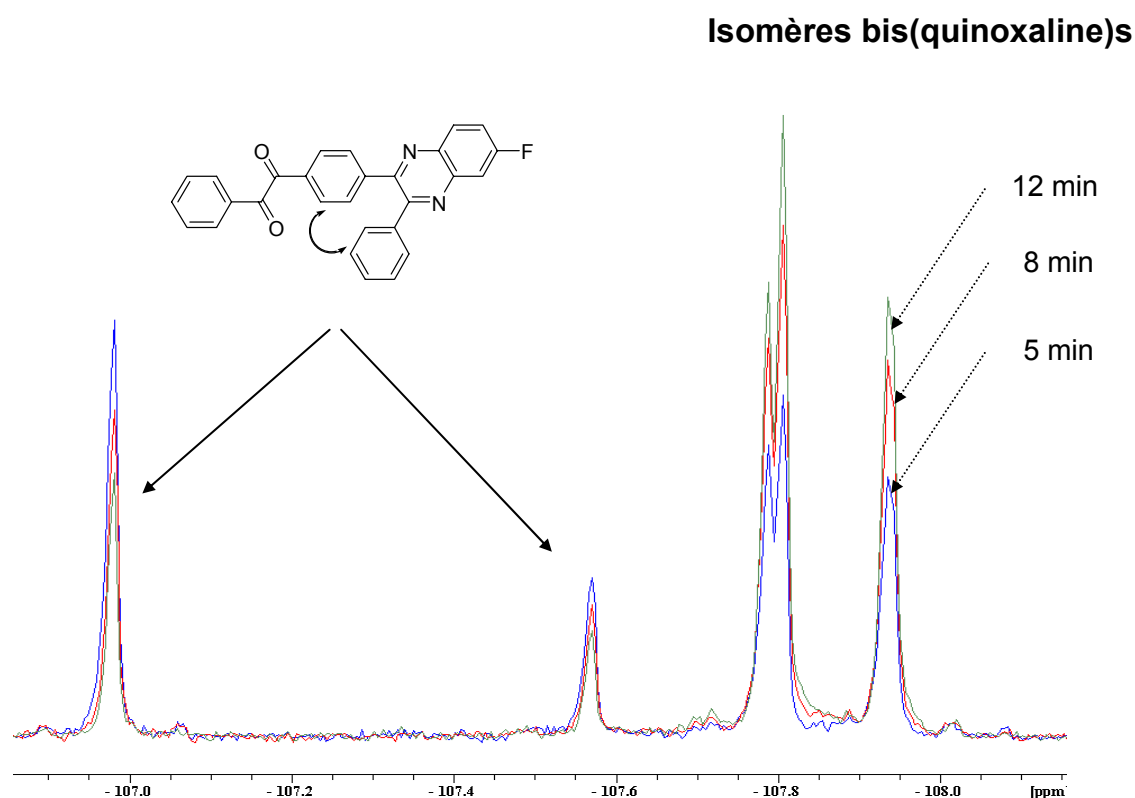
**Figure 23.** RMN  $^{19}\text{F}$  (*m*-crésol/DMSO 50/50, réf. externe DMSO+ $\text{FCCL}_3$ , 25 °C). Etude cinétique de la consommation de l'*o*-diamine.

L'évolution des signaux correspondant à la formation des quinoxalines est très similaire pour les trois bis( $\alpha$ -dicétone)s et un exemple est représenté en *Figure 24* dans le cas de T.

Deux espèces, respectivement à -106.98 et -107.57 ppm apparaissent dès les premières analyses, mais ont une intensité décroissante au cours du temps. Ces deux pics sont attribués aux deux intermédiaires mono-quinoxalines dont le fluor est respectivement en position "para" et "méta". Ceci est confirmé par leur disparition totale lorsque l'amine est entièrement consommée,

ces intermédiaires conduisant alors aux bis(quinoxaline)s par une seconde condensation sur le 4-fluoro-1,2-benzènediamine.

Enfin, trois autres pics (-107.78, -107.80 et -107.93 ppm) dont l'intensité croît avec le temps sont attribués à la formation des bis(quinoxaline)s. Notons que la limite de résolution est atteinte pour observer les quatre pics attendus : deux sont très proches (-107.78 et -107.80 ppm) mais distinguables et donnent l'aspect d'un doublet et les deux autres sont certainement regroupés sous un seul signal (-107.93 ppm) qui présente toutefois un certain épaulement.



**Figure 24.** RMN  $^{19}\text{F}$  (*m*-crésol/DMSO 50/50, réf. externe DMSO+ $\text{FCCl}_3$ , 25 °C). Etude cinétique de la formation des produits de réaction avec *T*.

L'étude cinétique de la formation d'un cycle quinoxaline est réalisée en suivant la conversion de l'amine avec le temps (on s'intéresse indifféremment à la première et à la seconde condensation sur la bis( $\alpha$ -dicétone)). La conversion de l'amine est déterminée à partir du calcul de son intégrale. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant pour l'exemple de *T*. On notera que la valeur initiale ( $t = 0$ ) de l'intégrale de l'amine est calculée indirectement à partir de la somme de tous les signaux quinoxalines et amine, moyennée sur les premiers instants.



t (min)	$I_A^a$	$I_Q^b$	$I_A+I_Q$	Conversion de A
0	$I_{A0} = 14.90^c$			0%
5	4.05	10.61	14.66	72.9%
8	2.70	12.23	14.93	81.9%
12	1.92	13.20	15.12	87.1%
18	1.09	12.59	13.68	92.7%
28	0.60	8.22	8.82	96.0%
40	0.33	4.76	5.09	97.8%
60	0.17	2.90	3.07	98.9%
255	0.00	1.64	1.64	100.0%

<sup>a</sup>intégrale de l'o-diamine. <sup>b</sup>intégrale de l'ensemble des signaux quinoxalines. <sup>c</sup>moyenne de la somme  $I_A+I_Q$  sur 5, 8 et 12 min. Cellules grisées: précipitation des isomères bis(quinoxaline)s dans le milieu. Unité d'intégrale arbitraire.

**Tableau 1. Calcul d'intégrales et de conversion.**

Pour les cinétiques réalisées à partir de T et T-2OH, les bis(quinoxaline)s formées sont relativement peu solubles dans le milieu et précipitent (l'intensité des pics caractérisant ces espèces n'augmentent plus au bout d'un certain temps et on observe un dépôt insoluble au fond du tube). Soulignons que cette précipitation ne pose pas de problème sur l'étude cinétique puisque le raisonnement est basé uniquement sur la conversion de l'amine.

Les mesures d'intégrales et de conversion ont été réalisées pour les deux autres cas de manière totalement similaire et sont présentées en annexe 1.

A partir des degrés de conversion de l'o-diamine, calculés respectivement pour les 3 monomères T, T-2OH, T4-OH, il est possible de comparer graphiquement ces 3 évolutions. Le graphique suivant décrit la cinétique de réaction de chaque monomère dans les conditions du protocole, c'est à dire en solution dans un mélange 50/50 *m*-crésol/DMSO à 25 °C.

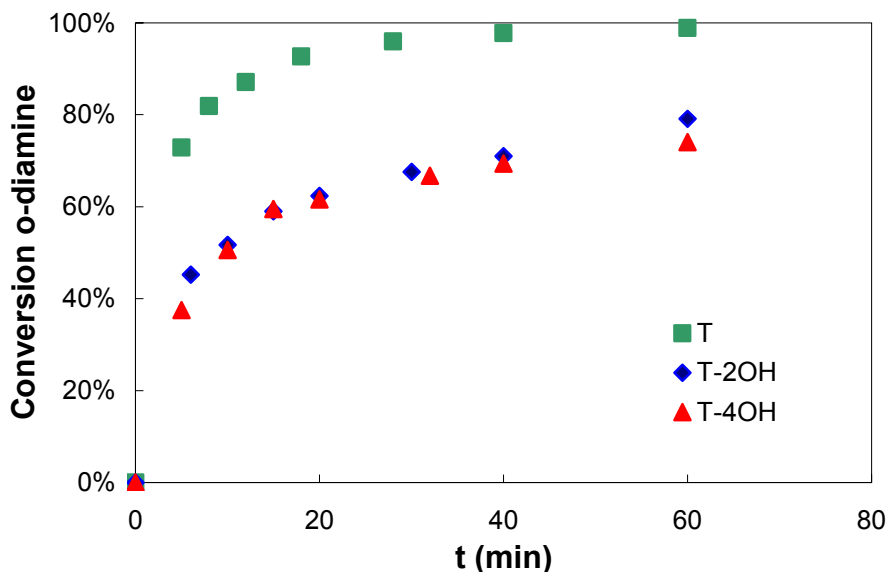
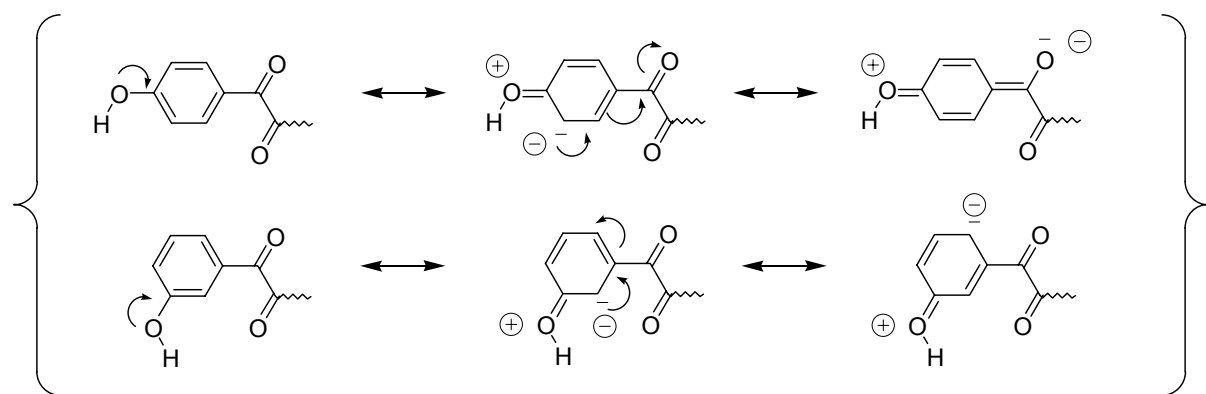


Figure 25. Cinétique de réaction des 3 monomères T, T-2OH, T4-OH.

On note une nette différence entre la bis( $\alpha$ -dicétone) T et les 2 autres monomères phénoliques. Ces deux derniers, qui ont visiblement une cinétique de réaction similaire, donnent lieu à une réaction beaucoup plus lente que la bis( $\alpha$ -dicétone) T pour la formation du cycle quinoxaline, ce qui laisse présager des temps de polymérisation plus longs pour l'obtention de PPQ-OH et PPQ-2OH de hautes masses molaires.

Cette plus faible réactivité de T-2OH et T4-OH peut être expliquée par la présence des groupements phénols, et en particulier ceux en positions *para*. Ces derniers ont un effet électrodonneur important sur la bis( $\alpha$ -dicétone), ce qui peut en atténuer le caractère électrophile (effet donneur inductif +I et mésomère +M). La réactivité par rapport à une attaque d'une o-diamine s'en trouve ainsi diminuée. Le groupement phénol en position *mé*ta a un effet électrodonneur beaucoup plus faible sur la bis( $\alpha$ -dicétone) puisqu'aucun effet mésomère +M n'est possible. Cela peut expliquer la faible différence de réactivité entre T-2OH et T-4OH. Ces effets sont illustrés dans la figure suivante.



**Figure 26.** Effets mésomères électrodonneurs du groupement phénol en position para et méta sur les structures bis( $\alpha$ -dicétone).

### III.3. Réactivités relatives des bis( $\alpha$ -dicétone)s T, T-2OH et T-4OH

En complément à l'étude précédente, il s'agit ici d'évaluer la réactivité relative des monomères dans les conditions identiques à la polymérisation. Il est intéressant d'examiner en particulier la réactivité de T par rapport à T-2OH et T-4OH respectivement. Cela peut en effet apporter des informations pour la réalisation de copolymères statistiques de type PPQ/PPQ-2OH et PPQ/PPQ-4OH.

Comme décrit dans le protocole ci-dessous, cette étude consiste à faire réagir un mélange équivalent de T et T-2OH ou T-4OH avec 1/2 équivalent (par rapport au 2 bis( $\alpha$ -dicétone)s) de la 4-fluoro-1,2-benzène diamine, dans le *m*-crésol et d'analyser ensuite la proportion des quinoxalines obtenues.

#### III.3.1. Protocole expérimental (exemple de l'étude relative T/T-2OH)

Un mélange équimolaire de T (45.7 mg, 13.3 mmol) et de T-2OH (50 mg, 13.3 mmol) est ajouté à la 4-fluoro-1,2-benzène diamine (33.7 mg, 13.3 mmol) dans 1 ml de *m*-crésol. La solution hétérogène est agitée pendant 4h30 à 20 °C ou 2h20 à 60 °C. Les prélèvements de la solution sont analysés par RMN  $^{19}\text{F}$ .

#### III.3.2. Etude relative T/T-2OH

La figure ci-dessous représente le spectre  $^{19}\text{F}$  obtenu après réaction d'un mélange équimolaire T/T-2OH à 60 °C. Les différentes quinoxalines possibles (mono & bis) sont notées

$Q_T$  et  $Q_{T-2OH}$  lorsqu'elles sont issues de T et T-2OH respectivement. Les pics du spectre de la Figure 27 ont été attribués à partir de spectres RMN  $^{19}F$  de  $Q_T$  et  $Q_{T-2OH}$  réalisés séparément dans le *m*-crésol.

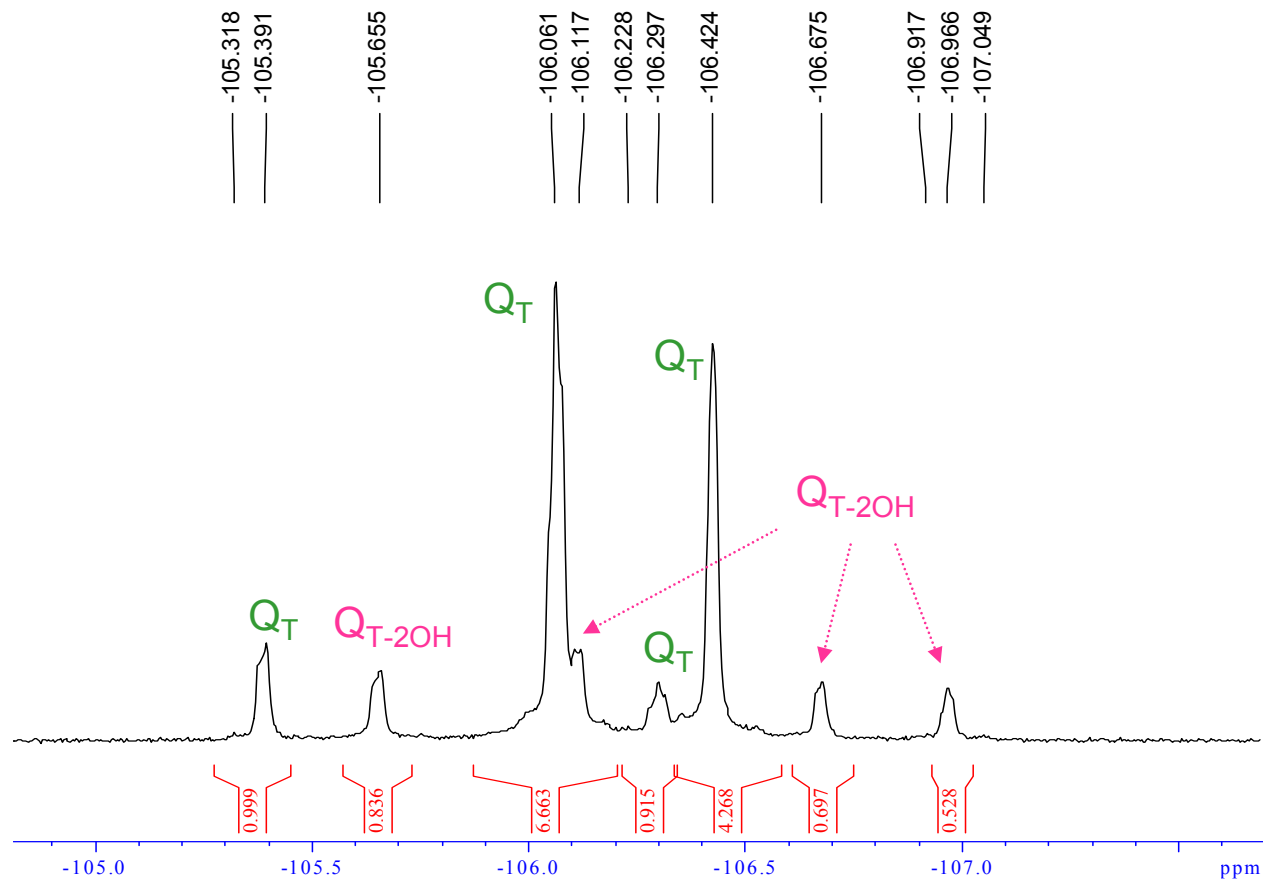


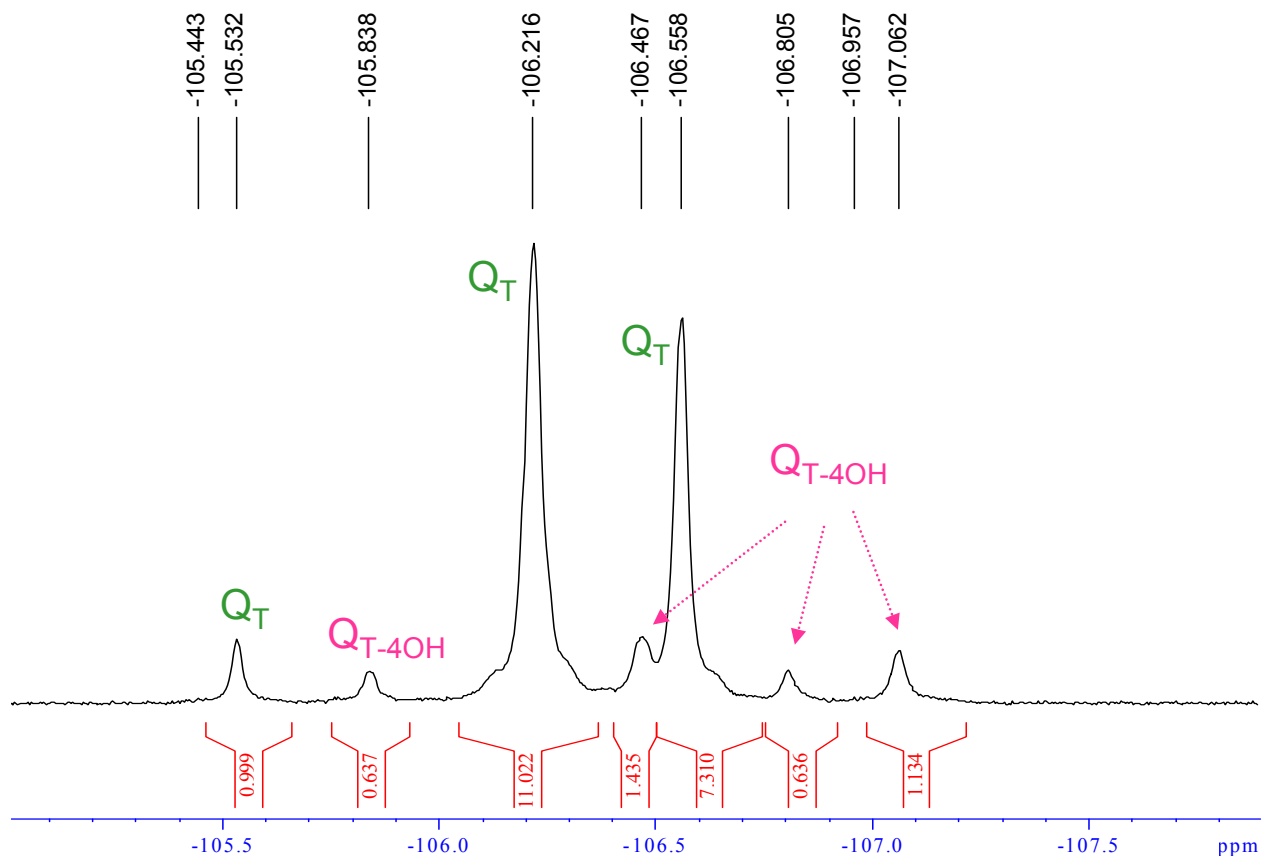
Figure 27. Spectre RMN  $^{19}F$  (*m*-crésol, réf. externe  $DMSO+FCCL_3$ , 60 °C) d'un mélange  $Q_T$  et  $Q_{T-2OH}$  obtenu à 60 °C.

Cette étude ayant été réalisée à température ambiante et 60 °C, il est possible de déduire l'influence de la température sur la réactivité relative des deux bis( $\alpha$ -dicétone)s.

A température ambiante, la formation de bis(quinoxaline)  $Q_T$  est prépondérante par rapport à  $Q_{T-2OH}$  (rapport  $Q_T/Q_{T-2OH}$  de 6.47, soit 13 %mol de  $Q_{T-2OH}$ ). Une augmentation de la température (60 °C) semble moduler cette tendance (rapport  $Q_T/Q_{T-2OH}$  de 3.65, soit 24 %mol de  $Q_{T-2OH}$ ), probablement à cause d'une meilleure solubilisation de la bis( $\alpha$ -dicétone) T-2OH.

### III.3.2. Etude relative T/T-4OH

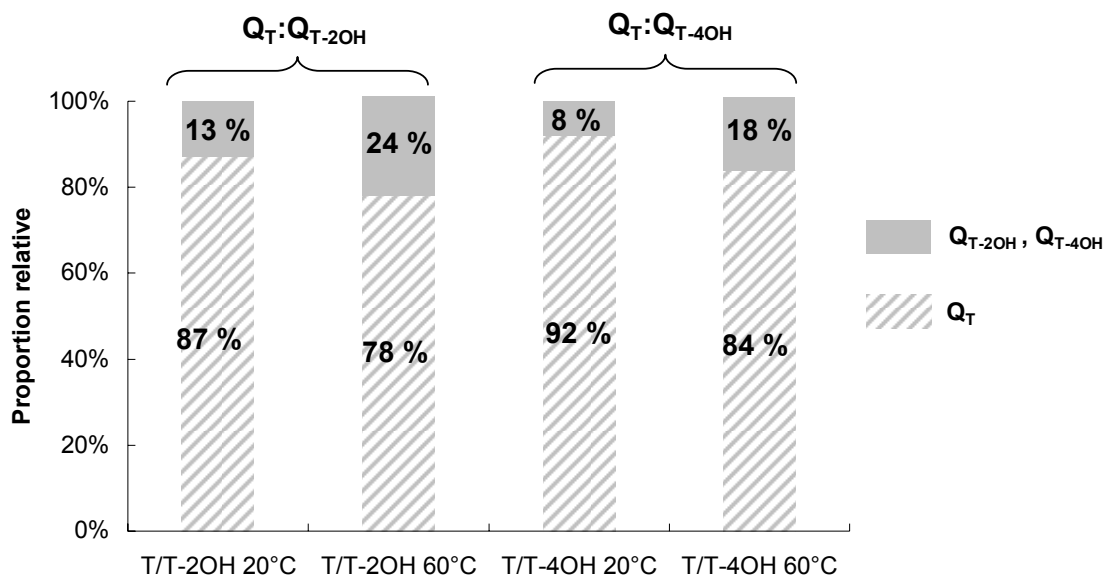
Une étude similaire a été réalisée sur un mélange équimolaire T/T-4OH, dans des conditions identiques. La figure suivante représente le spectre  $^{19}\text{F}$  obtenu pour la réaction effectuée à 60 °C.



**Figure 28.** RMN  $^{19}\text{F}$  (*m*-crésol, réf. externe DMSO+ $\text{FCCL}_3$ , 60 °C) d'un mélange  $\text{Q}_\text{T}$  et  $\text{Q}_{\text{T-4OH}}$  obtenu à 60 °C.

L'étude réalisée à 20 °C indique un rapport molaire  $\text{Q}_\text{T}/\text{Q}_{\text{T-4OH}}$  de 12,0, ce qui équivaut à une proportion de 8 %mol de  $\text{Q}_{\text{T-4OH}}$ . Le rapport  $\text{Q}_\text{T}/\text{Q}_{\text{T-4OH}}$  obtenu à 60 °C est de 5,25, équivalent à une proportion de 18 %mol de  $\text{Q}_{\text{T-4OH}}$ .

Par rapport à l'étude précédente sur  $\text{Q}_{\text{T-2OH}}$ , on note une évolution similaire de la proportion de  $\text{Q}_{\text{T-4OH}}$  avec la température. Le graphique suivant résume les résultats de cette étude pour les différentes conditions de température.



**Figure 29.** Proportions relatives des quinoxalines formées en fonction de la température de réaction d'un mélange équimolaire T/T-2OH et T/T-4OH.

En conclusion, la réactivité de la bis( $\alpha$ -dicétone) T dans les conditions identiques à la polymérisation est nettement prédominante sur T-2OH et T-4OH. Ce fort déséquilibre a 2 origines et provient d'une part d'une réactivité chimique plus faible des T-xOH due à une différence de structure (*cf.* III.2), et d'autre part de leur plus faible solubilité dans le *m*-crésol.

Cette étude permet d'envisager que les chaînes macromoléculaires obtenues par polycondensation de T et T-2OH ou T et T-4OH auront tendance à avoir une structure "à blocs". Par ailleurs, suite à ces résultats, l'homopolymère PPQ sera synthétisé à température ambiante alors que les autres structures seront réalisées à 60 °C afin d'améliorer la réactivité et de réduire les temps de polymérisation.

## IV. Préparation de PPQ porteurs de groupements thermolabiles carbonates

Dans cette partie, la synthèse de polymères précurseurs portant des fonctions phénols en chaîne latérale sera tout d'abord décrite. La fonctionnalisation de ces polymères (greffage de groupements carbonates) sera ensuite abordée.

Une étude structurale et thermique (par RMN et ATG) de ces polymères fonctionnalisés sera réalisée. Enfin les propriétés physicochimiques et thermomécaniques des films denses de polymères seront étudiées.

### IV.1. Synthèse de PPQ phénoliques homopolymères et copolymères

#### IV.1.1. Homopolymères

Différents homopolymères ont été préparés à partir des bis( $\alpha$ -dicétone)s précédemment décrites, de la bis( $\alpha$ -dicétone) non fonctionnalisée ( $R_1 = R_2 = H$ ) et de la 3,3',4,4'-tétraaminodiphényl sulfone (préalablement recristallisée dans l'acétonitrile). Les polymérisations ont été réalisées en solution dans le *m*-crésol pour des concentrations en monomères variant de 16 à 20 % en poids. Les conditions de polymérisation sont données dans le tableau récapitulatif ci-dessous.

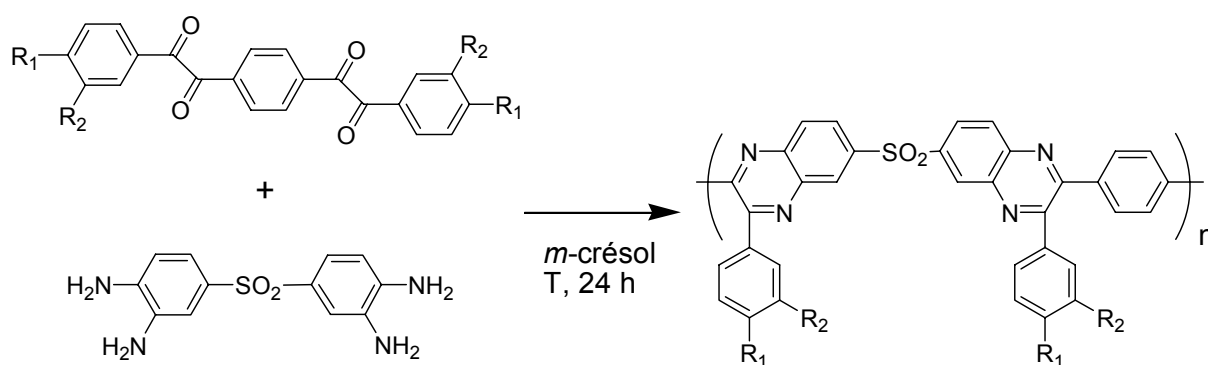


Figure 30. Préparation des PPQ par polycondensation.

Nom	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Conditions de polymérisation		%mol OH	%wt OH
			T (°C)	%wt		
PPQ	H	H	20	20	0	0
PPQ-OH	OH	H	60	20	200	5.86
PPQ-2OH	OH	OH	60	20	400	11.10
PPQ-F	F	H	60	20	0	0

**Tableau 2. Homopolymères préparés par polycondensation.**

Des structures macromoléculaires différentes ont ainsi été obtenues : une structure ne portant pas de groupement spécifique (PPQ) et destinée à servir de "référence", des structures portant des fonctions phénoliques (PPQ-OH et PPQ-2OH, issus respectivement de la polymérisation de T-2OH et T-4OH) et une structure présentant des atomes de fluor. Les propriétés de ces différents polymères seront étudiées ultérieurement.

#### IV.1.2. Copolymères

L'utilisation simultanée de plusieurs types de dicétones permet d'accéder à des copolymères de structures variées. Il est ainsi possible de moduler la quantité de groupements OH présents sur le polymère final en fonction du taux de bis( $\alpha$ -dicéto) phénolique (T-2OH ou T-4OH) initialement introduit.

D'autre part, en ajustant judicieusement les taux de T/T-2OH et T/T-4OH, on peut envisager d'obtenir des structures polymères portant un nombre de fonctions OH similaire, mais réparties de façon différentes au sein du polymère.

L'intérêt de cette approche consiste à contrôler la structure du polymère synthétisé pour pouvoir par la suite établir des relations structure-propriétés et tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant la formation de nanopores. En effet, la structure même des chaînes de polymère pourrait être à l'origine d'une organisation particulière des macromolécules, induisant des morphologies spécifiques (par exemple des ségrégations de phase nanoscopiques) des films.

A l'aide des différents monomères évoqués précédemment, différents taux de fonctions OH ont pu être envisagés :



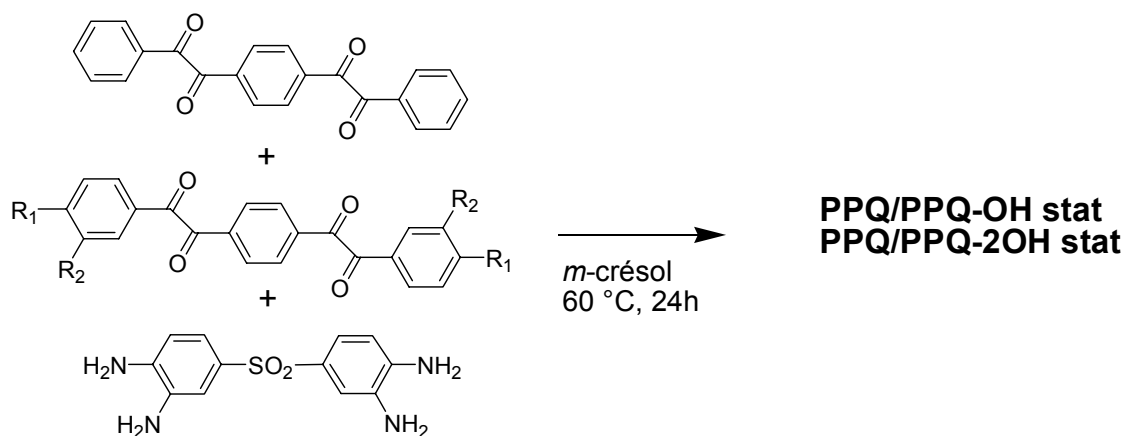
Structure	Taux de OH (%wt)
PPQ/PPQ-OH (58:42)	2.5
PPQ/PPQ-2OH (50:50)	5.6
PPQ-OH	5.6
PPQ-2OH	11.1

**Tableau 3. Structures polymères conduisant à différents taux de OH.**

Dans le cas d'une copolymérisation où tous les monomères sont introduits simultanément (que l'on nommera abusivement "statistique", *Figure 31*), c'est la différence de réactivité des monomères qui conditionne leur incorporation dans la chaîne macromoléculaire. L'étude cinétique précédente a montré qu'un mélange équimolaire de bis( $\alpha$ -dicétone) T avec T-OH en présence d'o-diamine dans le *m*-crésol à 60 °C, conduisait à 78 %mol de quinoxaline de type Q<sub>T</sub>. Cette proportion passe à 84 %mol pour un mélange T/T-4OH. Ces résultats suggèrent que très probablement une plus grande incorporation du monomère T se fera dans le copolymère, en début de polymérisation. En conséquence, les copolymères faits de manière "statistique" auront certainement plutôt une architecture de type séquencée. Toutefois, la taille des séquences est difficile à prévoir. Les structures synthétisées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Nom	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	%wt monomères	%mol PPQ-xOH	%mol OH	%wt OH
PPQ/PPQ-OH stat42	OH	H	20	42	84	2.5
PPQ/PPQ-2OH stat50	OH	OH	20	50	200	5.6

**Tableau 4. Copolymères de type "statistiques".**

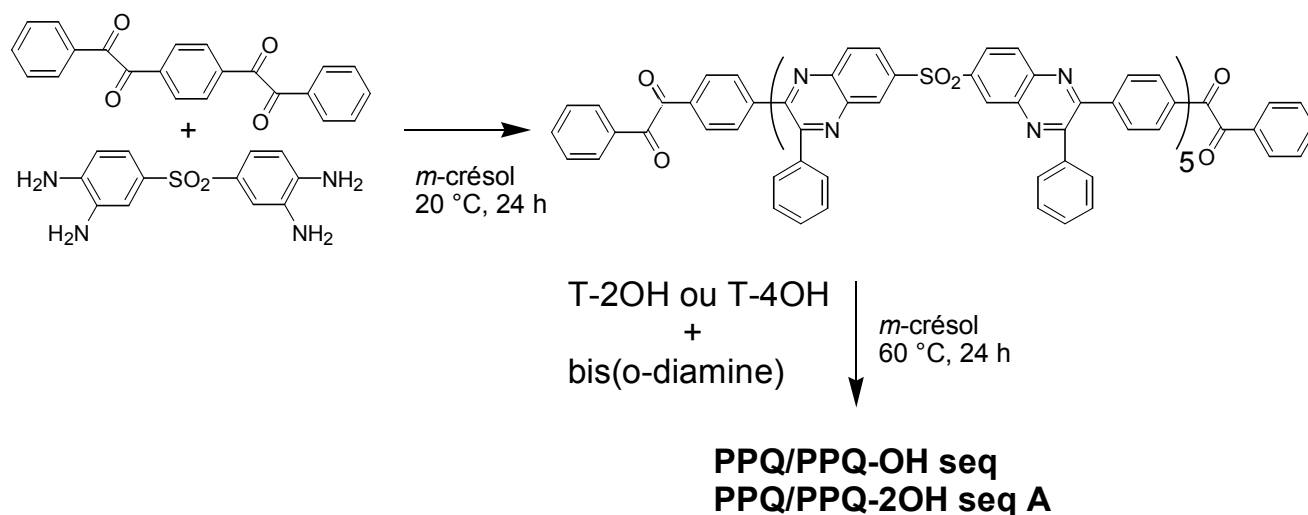


**Figure 31. Synthèse des copolymères "statistiques".**

Afin de mieux contrôler la structure des copolymères synthétisés, et plus particulièrement pour induire une organisation de type « blocs », la polymérisation peut être effectuée en deux étapes :

- 1) Synthèse d'oligomères téléchéliques (terminés o-diamines ou  $\alpha$ -dicétone), typiquement avec la bis( $\alpha$ -dicétone) la plus réactive.
- 2) Ajout du second monomère le moins réactif aux oligomères préalablement synthétisés (sans les isoler du milieu réactionnel).

Dans ce cas, la longueur des blocs ne comportant pas de groupements phénoliques est définie lors de la première étape. Nous avons choisi de travailler avec des oligomères téléchéliques ayant un nombre d'unité de répétition (NUR) de 5.



*Figure 32. Synthèse des copolymères séquencés à partir d'oligomères téléchéliques PPQ terminés  $\alpha$ -dicétone.*

Nom	Oligomères téléchéliques		Taux de solides (%wt)	%mol T-xOH	%mol OH	%wt OH
	o-diamine/T	UR				
PPQ/PPQ-OH seq42	0.83	5	20	42	84	2.5
PPQ/PPQ-2OH seq50A	0.83	5	20	50	200	5.6
PPQ/PPQ-2OH seq50B	1.2	5	20	50	200	5.6

*Tableau 5. Conditions de polymérisation.*

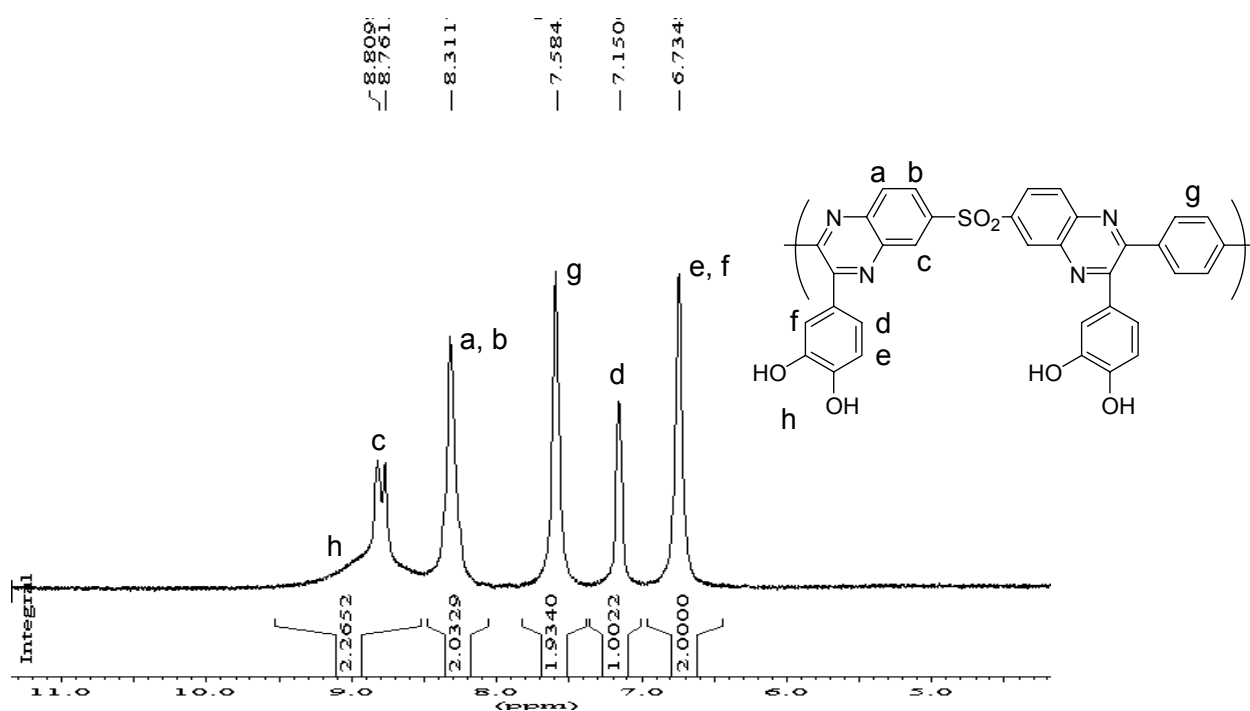
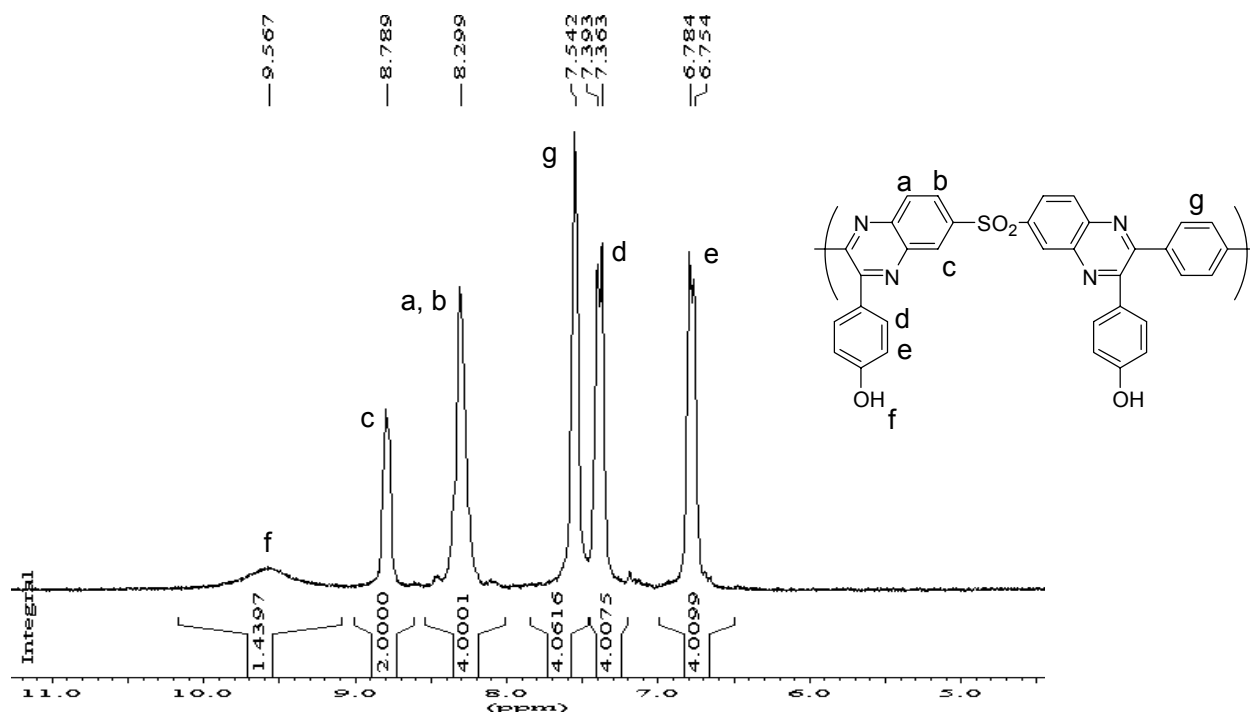
Les deux approches de terminaisons des oligomères téléchéliques PPQ (o-diamines ou  $\alpha$ -dicétone) ont été envisagées sur les structures PPQ/PPQ-2OH de façon à vérifier si les polymères obtenus par ces différentes voies présentent ou non les mêmes propriétés finales.

Le premier type de copolymère PPQ/PPQ-2OH seq50A a été réalisé à partir d'oligomères téléchéliques terminés par des fonctions  $\alpha$ -dicétones (*Figure 32*). Ces groupements présentent en effet une stabilité à l'oxydation plus élevée que les fonctions amines. Toutefois, à l'issue de la première étape, le milieu réactionnel contient des oligomères terminés par les  $\alpha$ -dicétones les plus réactives (de type T). La bis(o-diamine) et la bis( $\alpha$ -dicétone) la moins réactive (T-4OH) sont ensuite ajoutées. Bien que la proportion de chaque fonction  $\alpha$ -dicétone soit différente (T/T-4OH  $\approx 1/6$ ), la différence de réactivité pourrait conduire à un couplage d'oligomères plutôt qu'à une incorporation aléatoire de T-4OH. Ce phénomène se traduirait alors par une perte du contrôle de la structure séquencée définie initialement.

Afin de supprimer l'influence de cette différence de réactivité, un copolymère séquencé PPQ/PPQ-2OH seq50B a été réalisé à partir d'oligomères terminés o-diamines. Dans ce cas, la seconde étape ne consiste plus qu'à une polycondensation entre o-diamines (terminaison oligomères + monomères) et bis( $\alpha$ -dicétone) T-4OH. Il est probable que les blocs PPQ aient des NUR plus proches de la valeur initiale que ceux du copolymère PPQ/PPQ-2OH seq50A. Bien qu'aucune technique d'analyse ne permette de mettre en évidence de telles différences de structures, l'objectif était de vérifier si les propriétés finales de ces copolymères pouvaient être différentes.

#### IV.1.3. Analyses structurales par RMN

Les spectres RMN (*Figure 33 et 34*) des PPQ-OH et PPQ-2OH confirment les structures attendues.



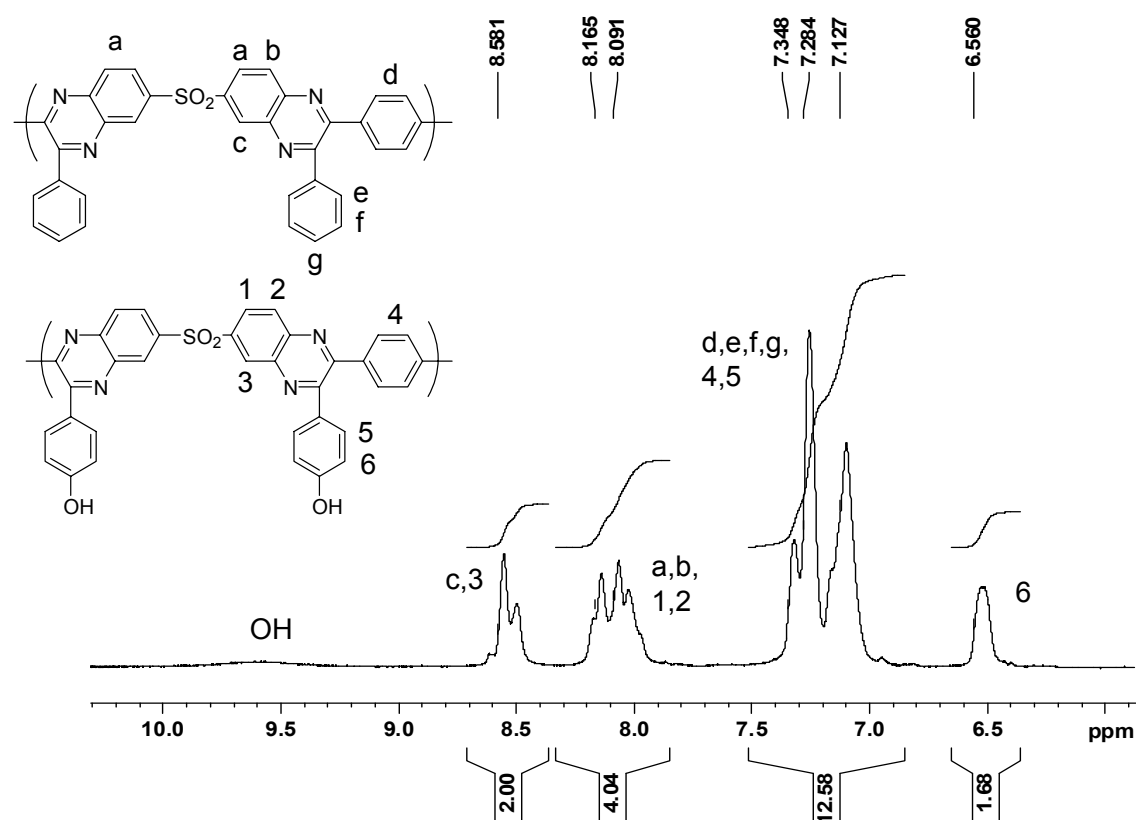
La présence de séquences non phénoliques rend les copolymères PPQ/PPQ-xOH peu solubles dans les solvants deutérés usuels. Les spectres présentés en *Figure 35 et 36* ont donc été obtenus en réalisant les analyses sur une solution de polymère dans la NMP non deutérée, le  $\text{DMSO}-d_6$  étant utilisé comme référence externe.

L'étude de ces spectres permet de vérifier les proportions de monomère phénolique effectivement incorporées dans ces polymères. Une bonne concordance est observée entre les taux de bis( $\alpha$ -dicétone)s initialement introduits et ceux mesurés par RMN.

Nom	%mol PPQ-xOH <sup>a</sup>	$\pm^b$	%mol théorique <sup>c</sup>
PPQ/PPQ-OH stat42	38.5	2.0	42.0
PPQ/PPQ-OH seq42	42.0	2.0	42.0
PPQ/PPQ-2OH stat50	49.9	2.5	50.0
PPQ/PPQ-2OH seq50A	51.0	2.5	50.0
PPQ/PPQ-2OH seq50B	49.6	2.5	50.0

<sup>a</sup>déterminé à partir du rapport du signal des protons  $\alpha$ -phénoliques (6.48-6.56 ppm) sur celui des protons quinoxalines (a, b et c; 8.07-8.58 ppm). <sup>b</sup>incertitude relative de 5% de l'intégration. <sup>c</sup>calculé à partir de la quantité de monomère phénolique introduit lors de la polymérisation.

**Tableau 6. Composition réelle des copolymères de type PPQ/PPQ-xOH.**



**Figure 35. RMN<sup>1</sup>H de PPQ/PPQ-OH seq42 (NMP, 87 °C).**

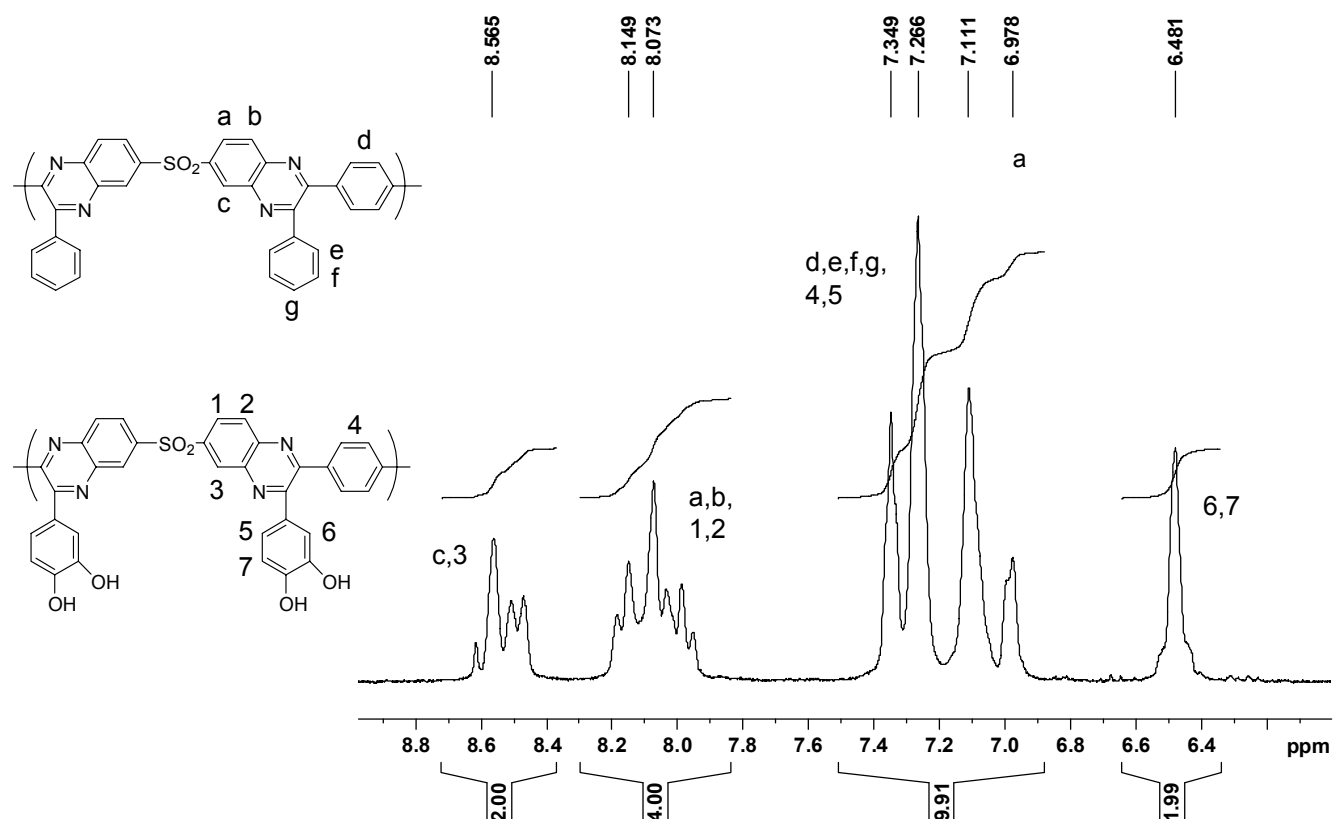


Figure 36.  $\text{RMN}^1\text{H}$  de PPQ/PPQ-2OH stat50 (NMP, 87 °C).

Etant donné les différents types de fonctions phénylquinoxalines présentes sur une chaîne (isomères de position, mais également différents enchaînements phénoliques/non phénoliques en ce qui concerne les copolymères), les spectres  $^{13}\text{C}$ , très complexes, deviennent inexploitable.

Pour tous les polymères, on notera qu'aucune extrémité de chaîne, o-diamine ou  $\alpha$ -dicétone, n'a pu être mise en évidence, ce qui laisse supposer une longueur de chaîne macromoléculaire relativement importante.

#### IV.1.4. Caractérisation thermique des polymères

Il est important de connaître la stabilité thermique des PPQ synthétisés. C'est une caractéristique essentielle pour les applications visées en tant que polymère haute performance et qui permettra de définir une température "limite" de moussage.

Notons sur la figure suivante que l'ensemble des structures PPQ synthétisées présente une très bonne stabilité thermique. Le tableau ci-après indique les températures correspondant à 5 %wt de dégradation sous hélium.

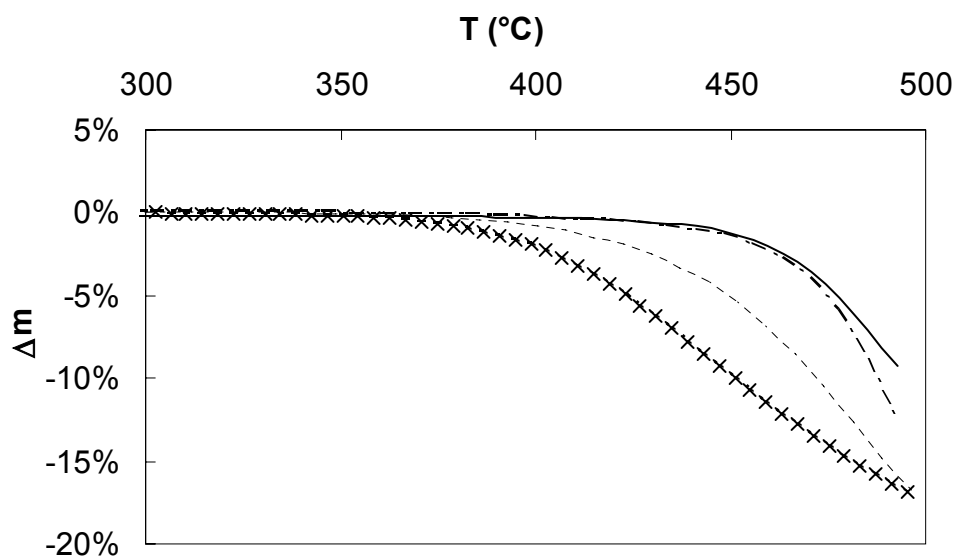


Figure 37. ATG sous hélium des différentes structures PPQ synthétisées: PPQ (·-·), PPQ-F (—), PPQ-OH (---) et PPQ-2OH (×).

Nom	T ( $\Delta 5\%$ wt) <sup>a</sup> (°C)
PPQ-F	475
PPQ	470
PPQ/PPQ-OH stat42	470
PPQ/PPQ-OH seq42	470
PPQ-OH	450
PPQ/PPQ-2OH stat50	440
PPQ/PPQ-2OH seq50A	440
PPQ/PPQ-2OH seq50B	440
PPQ-2OH	430

<sup>a</sup>déterminée par ATG sous hélium

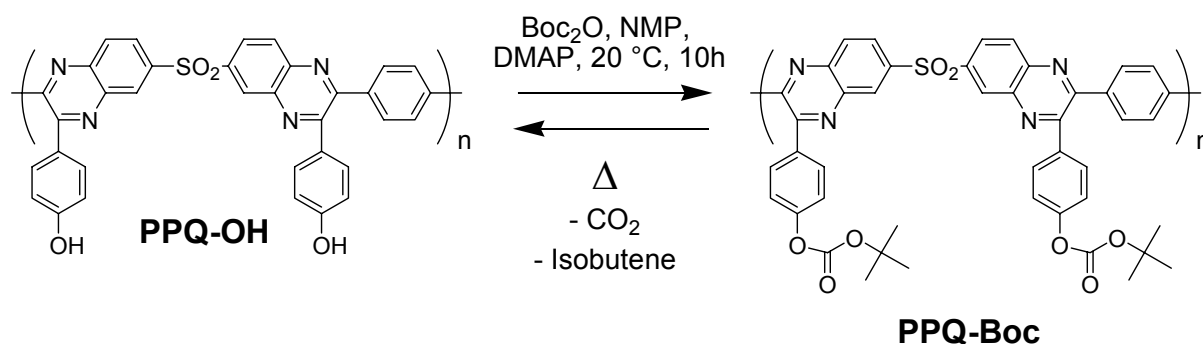
Tableau 7. Stabilité thermique des PPQ.

D'après les résultats, il apparaît clairement que la stabilité thermique dépend de la structure chimique. On peut constater que la présence de fluor confère une stabilité légèrement meilleure au polymère. Par contre la présence de fonctions phénols constitue un "point de faiblesse". Pour une structure donnée, la répartition "statistique" ou "séquencée" des fonctions OH n'induit pas de variation sur le comportement thermique des polymères (dans les conditions utilisées).

## IV.2. Préparation de PPQ carbonates

### IV.2.1. Post-modification des PPQ phénoliques

La préparation des polymères porteurs de groupements Boc consiste à post-fonctionnaliser les différents PPQ-xOH. La réaction de greffage des groupements carbonates, décrite sur les molécules modèles, est ici réalisée dans la NMP anhydre, bon solvant des différents polymères. La protection est effectuée en présence d'un excès (1.2 équivalents) de  $\text{Boc}_2\text{O}$  par rapport au nombre de groupements phénol. Une quantité catalytique de DMAP (6 %mol) est ajoutée pour accélérer la réaction. En fin de réaction, le polymère est précipité et lavé au méthanol de façon à éliminer la DMAP et l'excès de  $\text{Boc}_2\text{O}$  introduit. Le polymère est séché sous vide à basse température (50 °C) pour éviter toute dégradation.



*Figure 38. Exemple de protection sur du PPQ-OH en PPQ-Boc.*

### IV.2.2. Caractérisation structurale de la protection/déprotection

L'analyse RMN des polymères post-modifiés confirme le greffage de fonctions carbonates. Les pics caractéristiques des protons phénoliques ( $\text{OH}$ ) ont disparu et les protons  $\alpha$ -phénoliques ( $\text{H}_e$  pour PPQ-OH et  $\text{H}_e$  et  $\text{H}_f$  pour PPQ-2OH) se trouvent déblindés du fait de la disparition de l'effet électrodonneur du phénol. Enfin, l'apparition très nette d'un singulet à 1.5 ppm, caractéristique du groupement tertibutyl, met en évidence la présence de groupements Boc.

D'autre part, cette modification de structure est réversible puisqu'un simple traitement thermique à 200 °C pendant 15 min. permet de retrouver la structure chimique initiale.

Ces résultats, présentés sur les deux exemples ci-dessous (PPQ-OH et PPQ-2OH), ont été vérifiés sur l'ensemble des structures étudiées.



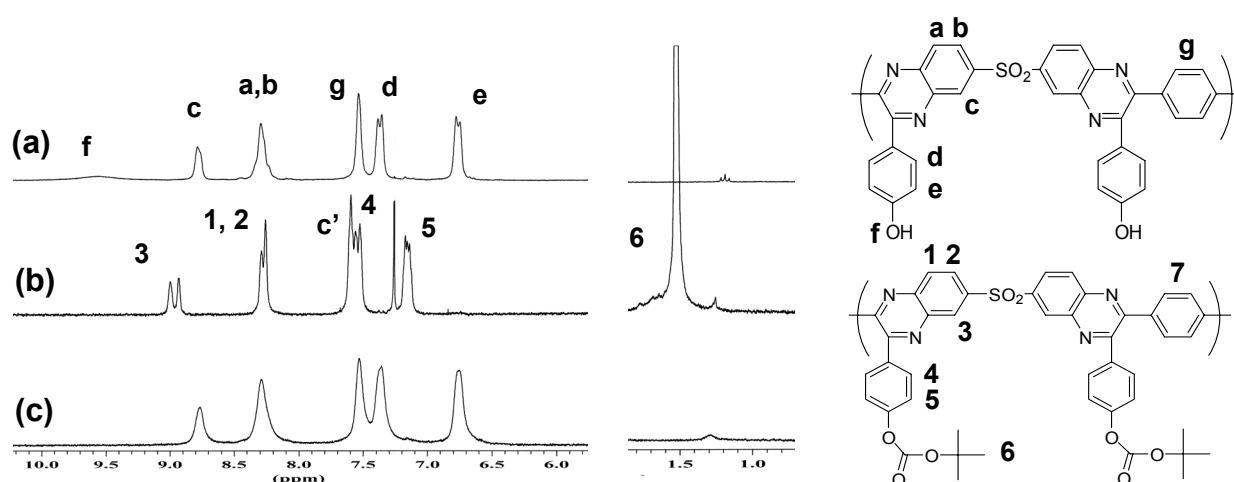


Figure 39. RMN  $^1\text{H}$  de (a) PPQ-OH ( $d_6$ -DMSO, 25 °C), de (b) PPQ-Boc ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C), et de (c) PPQ-Boc traité thermiquement à 200 °C pendant 15 min sous atmosphère inerte ( $d_6$ -DMSO, 25 °C).

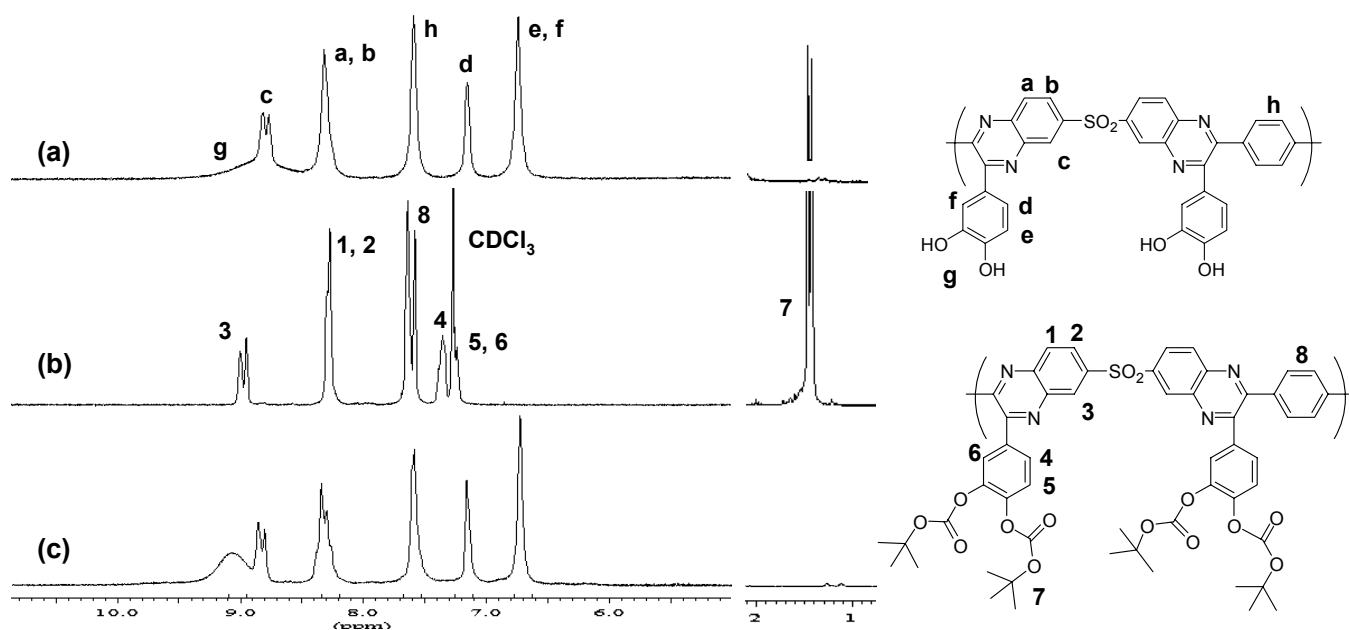


Figure 40. RMN  $^1\text{H}$  de (a) PPQ-2OH (DMSO- $d_6$ , 25 °C), de (b) PPQ-2Boc ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C), et de (c) PPQ-2Boc traité thermiquement à 200 °C pendant 15 min sous atmosphère inerte (DMSO- $d_6$ , 25 °C).

D'un point de vue quantitatif, le taux de fonctionnalisation des polymères a pu être évalué de deux manières possibles, à partir des spectres RMN:

- 1) en étudiant d'une part le taux de groupements phénoliques restant, à partir de l'intégration du signal résiduel des protons  $\alpha$ -phénoliques.
- 2) En comparant l'intégrale du signal tertibutyl (Boc) et la valeur théorique attendue.

Les résultats sont reportés dans le *Tableau 9* et sont en bon accord avec ceux escomptés.

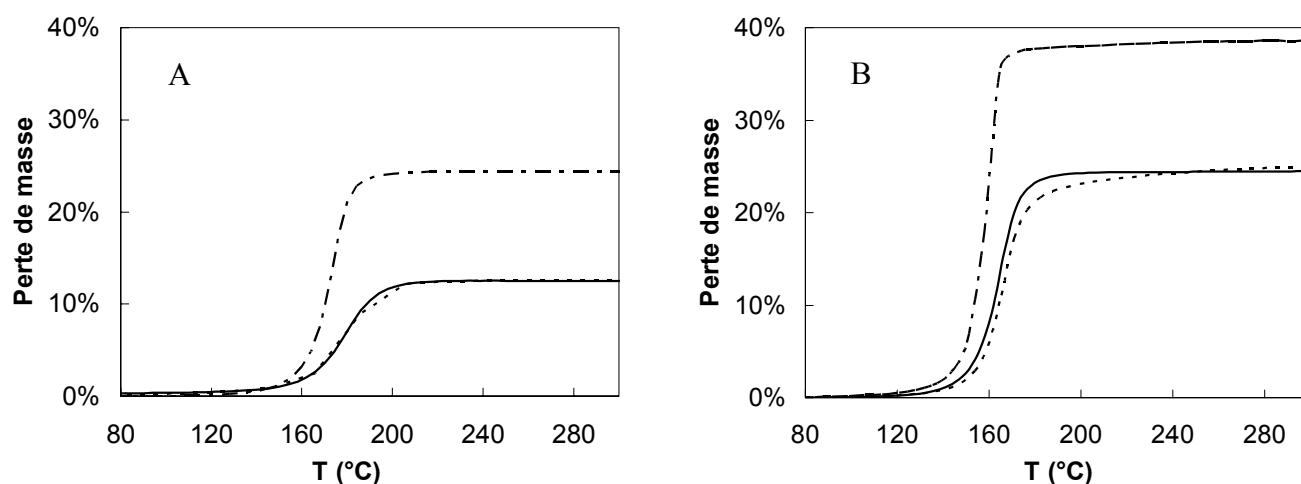
Nom	%mol OH résiduel	Tp (%) <sup>b</sup>	I(Boc) theo <sup>c</sup>	I(Boc) exp	Tp (%) <sup>d</sup>	± Tp
PPQ-Boc	2.5	<b>97.5</b>	18.0	17.8	<b>98.9</b>	5
PPQ/PPQ-Boc stat42	0.5	<b>99.5</b>	7.56	7.2	<b>95.2</b>	5
PPQ/PPQ-Boc seq42	1.5	<b>98.5</b>	7.56	7.05	<b>93.3</b>	5
PPQ-2Boc	0	<b>100</b>	36.0	36.2	<b>100.5</b>	5
PPQ/PPQ-2Boc stat50	1.7	<b>98.3</b>	18.0	17.9	<b>99.4</b>	5
PPQ/PPQ-2Boc seq50A	0	<b>100</b>	18.0	18.5	<b>102.7<sup>e</sup></b>	5

<sup>a</sup>déterminé à partir de l'intégrale du signal des protons  $\alpha$ -phénoliques résiduels. <sup>b</sup>taux de protection déduit du taux de OH résiduel. <sup>c</sup>déterminé à partir de la composition réelle en PPQ-xOH obtenue par l'étude RMN. <sup>d</sup>taux de protection déduit de l'intégration du signal Boc. <sup>e</sup>valeurs surestimées, probablement dues à la présence d'eau résiduelle dans les solvants deutérés.

**Tableau 8. Taux de fonctionnalisation des structures PPQ.**

#### IV.2.3. Caractérisation thermique de la déprotection

La figure suivante montre les thermogrammes réalisés pour les différents PPQ porteurs de groupements Boc.



**Figure 41.** Thermogrammes de A : PPQ-Boc (---), PPQ/PPQ-Boc seq42 (—), PPQ/PPQ-Boc stat42 (---); B : PPQ-2Boc (---), PPQ/PPQ-2Boc seq50 (—), PPQ/PPQ-2Boc stat50 (---).

Les cinétiques de décomposition des groupements Boc seront abordées plus en détails dans le chapitre suivant. On notera toutefois que la température correspondant au maximum de décomposition dépend de la structure polymère, les PPQ de type "2Boc" étant moins stables en température que leurs homologues "Boc".

Nom	$T_{\text{ONSET}}^a$ (°C)	$T_{\text{MAX}}^b$ (°C)
PPQ-Boc	162	174
PPQ/PPQ-Boc stat42	164	181
PPQ/PPQ-Boc seq42	163	179
PPQ-2Boc	145	159
PPQ/PPQ-2Boc stat50	154	165
PPQ/PPQ-2Boc seq50A	155	166

<sup>a</sup>déterminée par l'intersection de 2 tangentes à la courbe de perte de masse; <sup>b</sup> maximum de la courbe dérivée de la masse par rapport à la température.

**Tableau 9.** Températures caractéristiques de décomposition.

Le tableau suivant résume l'ensemble des pertes de masse totales correspondant à la déprotection des PPQ porteurs de groupements Boc. Comparé à la perte de masse théorique, et sachant que la décomposition est totale (*cf.* Etude RMN <sup>1</sup>H), cela permet de quantifier l'efficacité de la réaction de protection.

Nom	%wt OH	$\Delta m_{\text{THEO}}^a$ (%wt)	$\Delta m_{\text{EXP}}$ (%wt)	Taux protection (Tp)	$\pm T_p$
PPQ-Boc	5.86	25.6	24.4	<b>95.3</b>	2
PPQ/PPQ-Boc stat42	2.50	13.0	12.2	<b>93.8</b>	3
PPQ/PPQ-Boc seq42	2.50	13.0	12.3	<b>94.6</b>	3
PPQ-2Boc	11.10	39.5	38.7	<b>98.0</b>	1
PPQ/PPQ-2Boc stat50	5.57	25.6	24.5	<b>95.7</b>	2
PPQ/PPQ-2Boc seq50A	5.57	25.6	25.1	<b>98.0</b>	2

<sup>a</sup>calculée à partir de la quantité de groupements OH introduits dans le polymère.

**Tableau 10. Taux de protection par ATG.**

Une bonne concordance est à souligner avec les taux de protection déterminés par RMN. On peut ainsi conclure que la protection peut être considérée comme totale ainsi que la réaction de déprotection.

### IV.3. Propriétés physico-chimiques des PPQ préparés

#### IV.3.1. Propriétés de solubilité

Le fait d'introduire des groupements Boc le long d'une chaîne poly(phénylquinoxaline) modifie fortement les propriétés de solubilité des polymères initiaux, comme le montre les résultats suivants :

	CHCl <sub>3</sub>	DMSO	NMP
PPQ-OH, PPQ-2OH	×	✓	✓
PPQ-Boc, PPQ-2Boc	✓	×	✓
PPQ-Boc, PPQ-2Boc décomposés <sup>a</sup>	×	✓	✓

<sup>a</sup>200 °C pendant 15min sous atmosphère inerte. ✓ : Soluble. × : Insoluble.

**Tableau 11. Propriétés de solubilité des PPQ.**

L'introduction des groupements Boc confère aux polymères modifiés une bonne solubilité dans les solvants halogénés légers, tels que le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) et le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), ce qui peut constituer un avantage pour leur mise en œuvre. Cependant, cette transformation se traduit également par une diminution de la solubilité dans le DMSO. Ce résultat montre que la solubilité du PPQ-OH et du PPQ-2OH dans le DMSO est étroitement liée à l'existence de fortes interactions de type liaisons H entre le solvant polaire et les fonctions phénols.

Enfin, la solubilité des structures "Boc" décomposées étant similaire à celle des structures "OH", permet de conforter l'hypothèse précédemment établie selon laquelle la structure initiale est retrouvée après dégradation thermique.

### IV.3.2. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les polymères synthétisés ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique pour évaluer leurs masses molaires moyennes. Les analyses ont été effectuées en utilisant la NMP ou le DMF comme solvant, en présence d'un sel (0.05M LiBr) pour limiter les interactions électrostatiques entre chaînes et éviter la formation d'agrégats.

Parmi les structures étudiées, seuls les polymères notés PPQ et PPQ-F ont permis d'obtenir un résultat. Les valeurs de  $M_n$  (en équivalent polystyrène) mesurées sont respectivement 32400 g/mol (IP=2.46) et 98100 g/mol (IP=1.98).

Concernant les autres structures, seules des pseudo-solutions (c'est-à-dire d'aspect limpide mais formant des agrégats) ont pu être obtenues. Ceci est attribué à la présence de liaisons hydrogènes importantes (phénol/phénol ou phénol/quinoxaline).

D'après ces observations, la chromatographie d'exclusion stérique ne semble pas être une méthode adaptée à l'étude de ce type de polymère. L'obtention de polymères de hautes masses molaires sera néanmoins mise en évidence par la réalisation de films minces "autoportants", ce qui témoigne d'un enchevêtrement suffisant des chaînes macromoléculaires pour maintenir la cohésion du matériau.

### IV.3.3. Analyse par viscosimétrie

Au cours du processus de greffage des fonctions carbonates puis de leur déprotection, la viscosité inhérente des différents polymères a été systématiquement déterminée. Pour ce faire, les

temps d'écoulement de solutions à 0.5 g/dL dans la NMP ont été mesurés à l'aide d'un capillaire de Ubbelohde, à 30 °C.

*a) PPQ-OH et copolymères*

Les résultats figurent dans le *Tableau 12*. Pour chaque type de structure, la viscosité inhérente des polymères sous leur forme phénolique, "Boc", puis "Boc décomposé" est détaillée.

	"OH" (dL/g)	"Boc" (dL/g)	"Boc D" <sup>a</sup> (dL/g)	$\Delta^b$ (dL/g)	$\pm$ (dL/g)
PPQ-OH A <sup>c</sup>	0.41	0.38	0.71	0.30	0.02
PPQ-OH B <sup>c</sup>	0.49	0.42	0.86	0.37	0.02
PPQ/PPQ-OH stat42	0.75	0.81	1.04	0.29	0.02
PPQ/PPQ-OH seq42	0.71	1.05	1.16	0.45	0.02
PPQ-OH C <sup>d</sup>	0.52	0.39	0.59	0.07	0.02

<sup>a</sup>200 °C pendant 15 min sous atmosphère inerte. <sup>b</sup> $\Delta = \eta_{\text{Boc D}} - \eta_{\text{OH}}$ . <sup>c</sup>Préparés de manière identique à 20 %wt dans le m-crésol pendant 24h à 60 °C. <sup>d</sup>mode de préparation identique à PPQ-OH A&B + 5 %mol benzil au bout de 24h.

**Tableau 12. Viscosité inhérente des polymères de type PPQ-OH et les copolymères associés.**

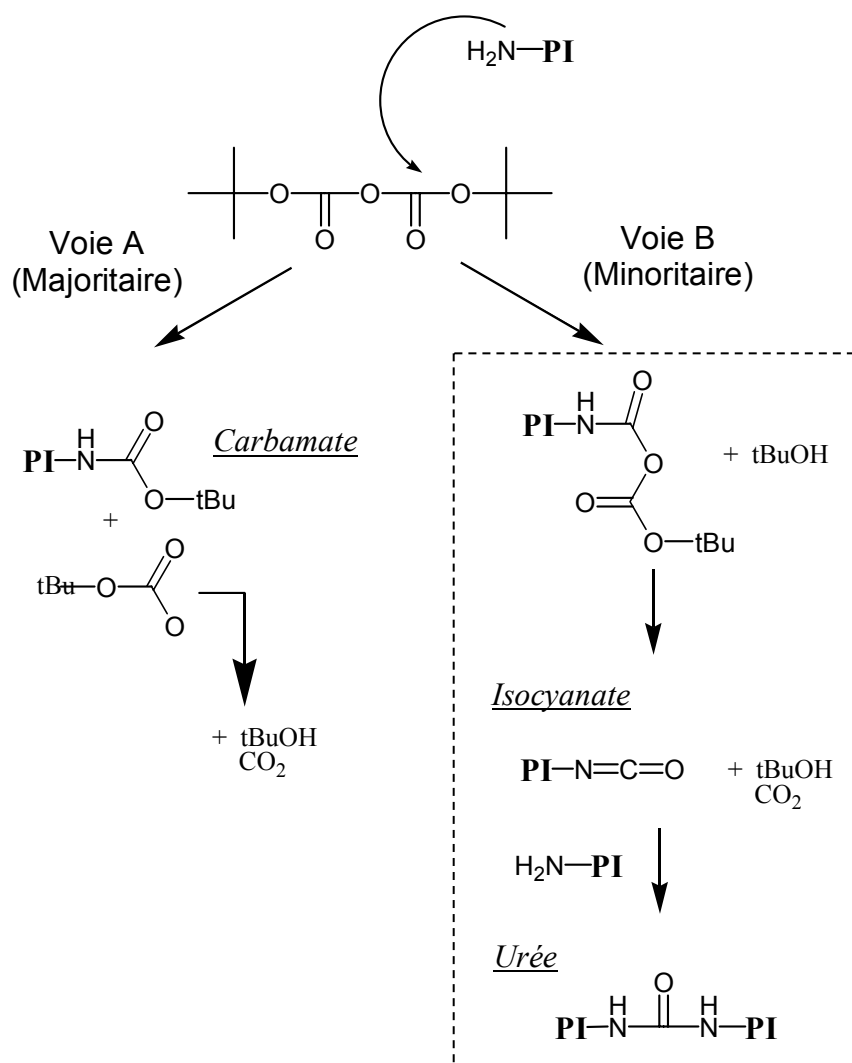
Si l'on considère les polymères sous leur forme phénolique, les viscosités inhérentes varient de 0.41 à 0.75 dL/g. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature (cf. chapitre II p. 8-11). Toutefois, aucune véritable information ne peut être dégagée de ces résultats dans la mesure où tous ces polymères ont des structures différentes. On remarque d'ailleurs que pour un polymère donné, la simple introduction de groupements carbonates modifie la viscosité mesurée (0.49 à 0.42 dL/g pour PPQ-OH B par exemple), probablement à cause de variations d'interactions inter-chaînes et de conformations.

Par contre, la comparaison des viscosités des formes OH et de celles des polymères ayant subi un traitement thermique (BocD) est plus intéressante : en effet  $\eta_{\text{BocD}}$  est systématiquement supérieure à celle du polymère sous forme OH (dont les structures sont pourtant identiques, d'après les analyses RMN), suggérant une augmentation de masse molaire du polymère.

Etant donné qu'un PPQ-OH placé dans les conditions opératoires de la post-modification (10h dans la NMP, 20 °C en présence de DMAP) mais sans  $\text{Boc}_2\text{O}$ , ou dans les conditions du

traitement thermique (200 °C, 15 min sous atmosphère inerte), ne présente aucune variation de viscosité, les observations précédentes ont été attribuées à un couplage de chaînes macromoléculaires en présence de  $\text{Boc}_2\text{O}$  et de fonctions amines résiduelles présentes en bouts de chaînes.

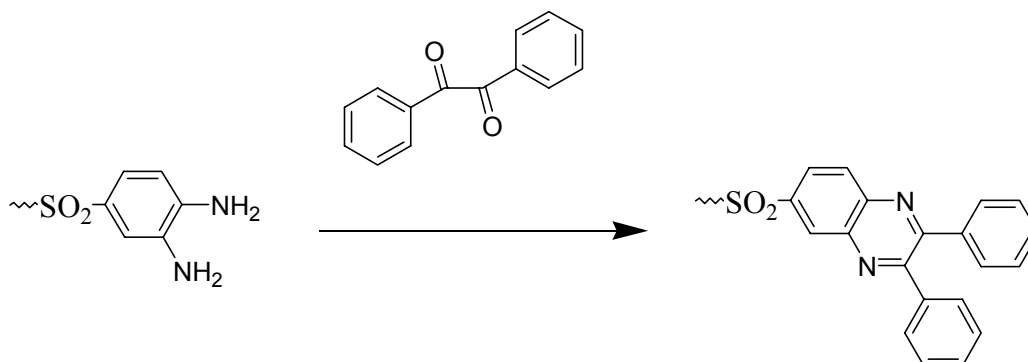
Cette hypothèse a été établie en se basant sur les travaux de Gain *et al.*[5]. Ces auteurs ont en effet mis en évidence, en présence de  $\text{Boc}_2\text{O}$ , la formation de couplage inter-chaîne entre des polyimides (PI) terminés par des fonctions amines. Un tel couplage s'opérerait selon les auteurs par la génération de liaisons de type urée, comme représenté *Figure 42*.



*Figure 42. Mécanisme de couplage proposé par Gain et al.*

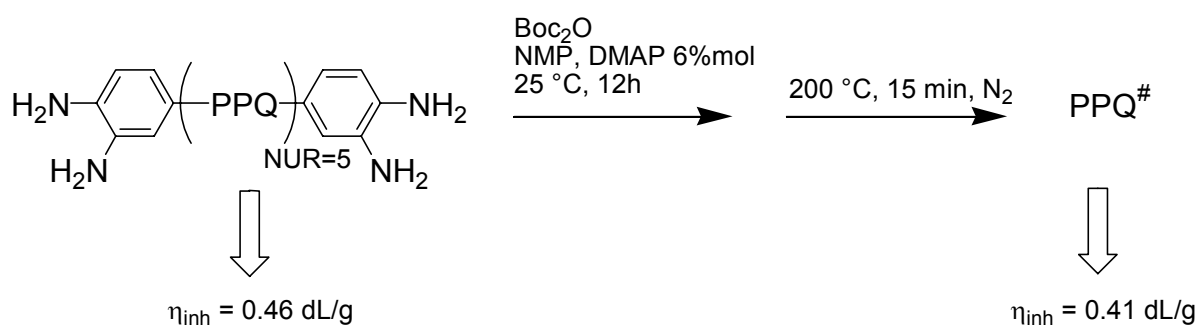
Afin de valider notre hypothèse, un PPQ-OH a été préparé en bloquant les groupements de fin de chaînes o-diamines, par l'ajout de benzil (PPQ-OH C & *Figure 43*). La faible différence de viscosité observée pour ce polymère sous la forme OH et BocD semble confirmer que les

groupements amines de fin de chaînes sont impliqués dans un mécanisme de couplage de chaînes pendant la post-modification.



**Figure 43. Blocage des bouts de chaînes orthodiamines par l'ajout de benzil.**

Toutefois, aucune augmentation de viscosité inhérente n'a été observée pour un polymère PPQ téléchélique o-diamine ayant subi les mêmes traitements (*Figure 44*).



**Figure 44. Effet de la réaction du  $Boc_2O$  sur la viscosité inhérente d'oligomères PPQ terminés o-diamines.**

Ce résultat suggère que la présence d'amines résiduelles en bouts de chaînes n'est pas suffisante pour conduire à des réactions de couplage entre chaînes macromoléculaires. Ceci a été confirmé par une étude parallèle sur molécules modèles (Annexe II) afin d'évaluer la réactivité de fonctions o-diamines avec le  $Boc_2O$ , dans les conditions de la post-fonctionnalisation. Cette étude, qui a confirmé dans un premier temps la fonctionnalisation des fonctions amines avec le groupement *N*-Boc (carbamate de tertio-butyle), a par ailleurs mis en évidence la formation d'une nouvelle espèce (2-hydroxybenzimidazole). Ce résultat montre que seul un couplage intramolécule pouvait avoir lieu en présence exclusive de fonctions o-diamines.

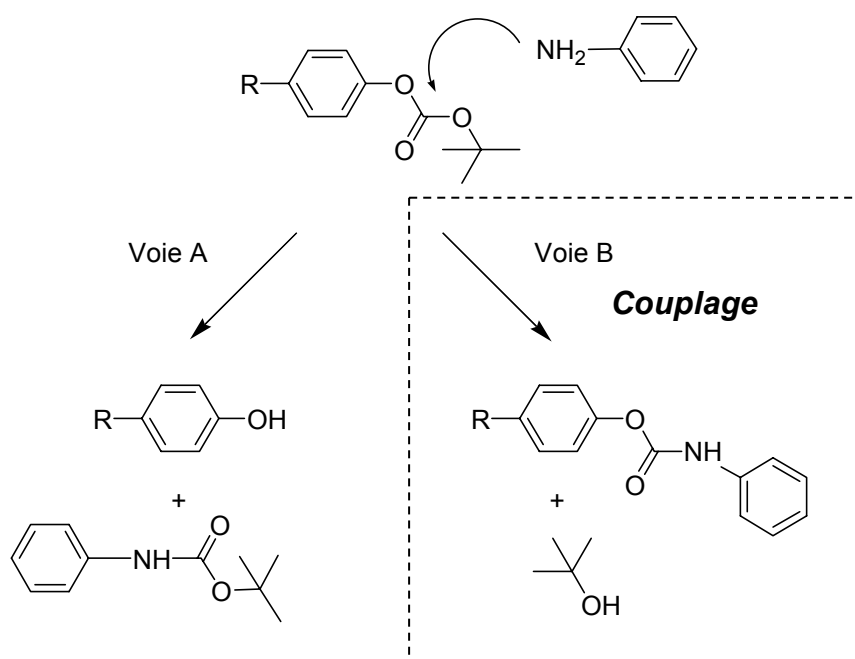
Ces observations semblent indiquer que le couplage des chaînes macromoléculaires nécessite non seulement la présence de fonctions o-diamines, mais également de groupements Boc.



Différents auteurs décrivent des réactions d'aminolyse des carbonates[6-9]. Toutefois, les conditions expérimentales utilisées sont souvent drastiques (hautes températures et/ou sous pression) ou mentionnent la présence de catalyseurs.

Une réaction modèle a donc été réalisée sur la molécule Q-Boc, en présence d'un excès d'aniline (10 éq. dans la NMP, avec 6 %mol de DMAP et pendant 72h à 20 °C).

Aucune preuve d'une aminolyse n'a pu être mise en évidence par analyse RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des produits obtenus. Le mécanisme décrit *Figure 45* reste néanmoins à notre sens le plus probable permettant d'expliquer les couplages interchaînes observés. Une étude de réactivité à plus haute température permettrait certainement de confirmer cette hypothèse.



*Figure 45. Mécanismes possibles (Voies A & B) proposés pour l'aminolyse de R-Boc par l'aniline.*

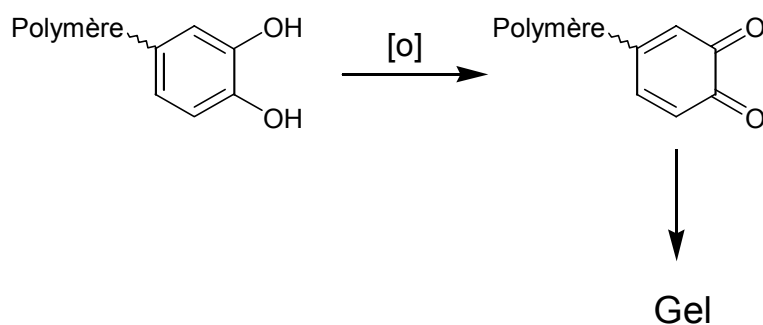
*b) PPQ-2OH et copolymères*

	"OH" (dL/g)	"Boc" (dL/g)	"Boc D" <sup>a</sup> (dL/g)	$\Delta^b$ (dL/g)	$\pm$ (dL/g)
PPQ-2OH	0.69	0.43	0.94	0.25	0.02
PPQ/PPQ-2OH stat50	0.62	0.68	1.02	0.40	0.02
PPQ/PPQ-2OH seq50A	0.71	0.70	1.00	0.29	0.02
PPQ/PPQ-2OH seq50B	0.66	0.58	0.76	0.10	0.02

<sup>a</sup>200 °C pendant 15 min sous atmosphère inerte.  $\Delta^b = \eta_{2\text{Boc D}} - \eta_{2\text{OH}}$

**Tableau 13. Viscosité inhérente des polymères de type PPQ-2OH et des copolymères associés.**

Le comportement des copolymères PPQ-2OH et copolymères associés est en tout point similaire à celui des PPQ comportant la bis( $\alpha$ -dicétone) T-2OH. Une différence apparaît cependant : alors que les solutions (dans la NMP) de PPQ-OH restent stables dans le temps, les polymères possédant deux fonctions phénols en position ortho l'une de l'autre gélifient de façon irréversible, après plusieurs mois à température ambiante (conditionnés dans un flacon transparent à la lumière), ou après 12h à 100 °C. De façon surprenante, ce phénomène n'a pas été observé lorsque ces polymères sont sous la forme "Boc". Nous avons attribué ces phénomènes à la présence de la structure catéchol, connue pour s'oxyder facilement en quinone[10] et donc susceptible, par le biais de différentes réactions (Diels-Alder...) de conduire à des matériaux réticulés (Figure 46).

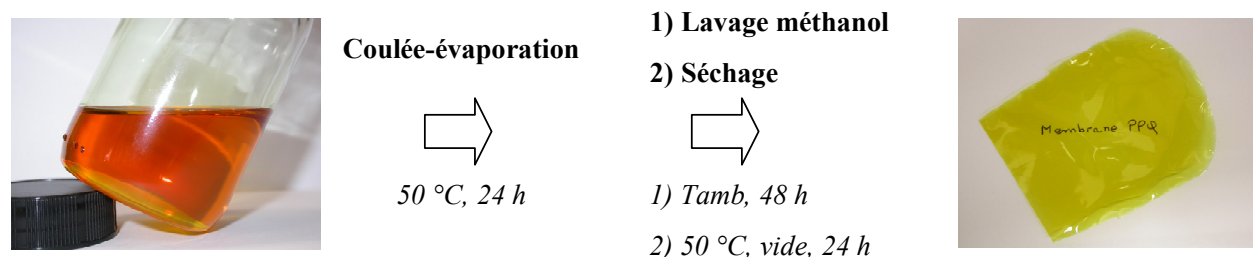


**Figure 46. Oxydation possible des structures PPQ-2OH et évolution vers un matériau réticulé.**

## IV.4. Préparation de films et propriétés thermo-mécaniques

### IV.4.1. Mise en œuvre de PPQ sous forme de films denses

Les différents polymères synthétisés ont été mis en œuvre sous forme de films, d'épaisseur 30-50  $\mu\text{m}$ , par procédé de coulée-évaporation à partir de solutions à 15 % en poids dans la NMP et préalablement filtrées (5  $\mu\text{m}$ ). Le solvant est évaporé à 50 °C sous flux d'azote pendant 24 h. Les films ainsi obtenus sont décollés du support de verre puis placés dans un bain de méthanol à température ambiante pendant 48 h et séchés sous vide à 50 °C pendant 24 h. Cette étape de lavage au méthanol est nécessaire pour éliminer les traces résiduelles de NMP susceptibles d'entraîner la formation d'une macroporosité lors du procédé de moussage. La figure suivante schématise le procédé de formation des films. Tous les films obtenus sont homogènes et transparents.



**Figure 47. Procédé de formation des films PPQ.**

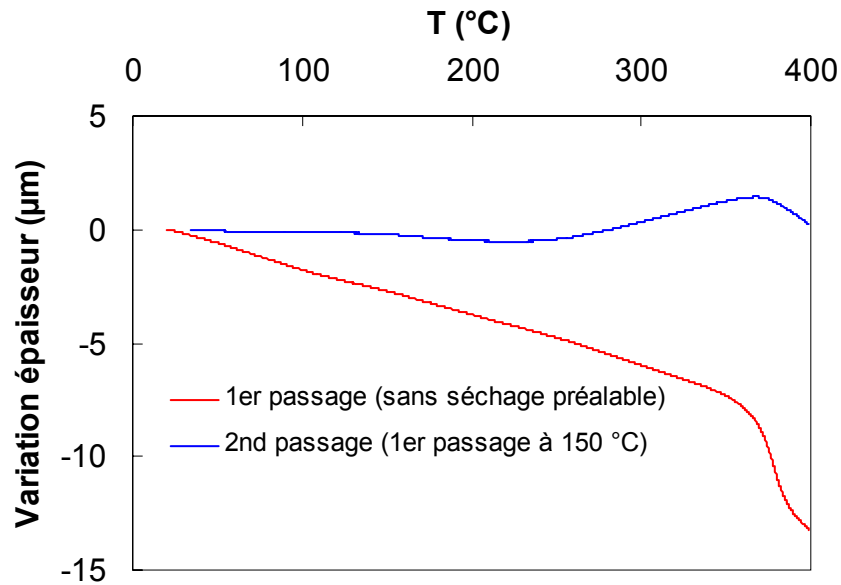
### IV.4.2. Etude thermo-mécanique des films PPQ

Si la  $T_g$  des matériaux polymères est communément mesurée par DSC, celle des poly(phenylquinoxaline)s est en général difficilement observable. Ceci peut être associé à une faible variation de capacité calorifique entre les états sous-vitreux et sur-vitreux de ces polymères.

Dans le cadre de cette étude, des analyses thermo-mécaniques nous permettent d'accéder à une température de "ramollissement" des matériaux, assimilée à une température de transition vitreuse. Ce paramètre est essentiel dans la mesure où, au voisinage de cette température, une structure poreuse est susceptible de s'effondrer. D'autre part, la  $T_g$ , qui résulte des propriétés viscoélastiques du matériau, est un paramètre essentiel dans tout processus de moussage, et sa

connaissance est indispensable afin de comprendre et contrôler la taille et la morphologie de la porosité fermée.

La *Figure 48* montre le fort effet plastifiant de l'eau résiduelle contenue dans le film (env. 5%wt) sur son comportement thermo-mécanique et souligne la nécessité d'une montée en température préalable des échantillons (150 °C).



*Figure 48. TMA sur un film de PPQ-OH (env. 5 %wt d'eau), sans séchage préalable et avec une première montée à 150 °C.*

Une  $T_g$  a donc été déterminée pour l'ensemble des polymères étudiés par TMA. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Nom	$T_g$ (°C)
PPQ	325
PPQ-F	328
PPQ-OH	370
PPQ/PPQ-OH seq42	348
PPQ/PPQ-OH stat42	348
PPQ-2OH	355
PPQ/PPQ-2OH stat50	357
PPQ/PPQ-2OH seq50A	356
PPQ/PPQ-2OH seq50B	357

**Tableau 14.  $T_g$  des PPQ étudiés.**

Ces résultats permettent de discuter de l'influence de la structure des différents polymères sur leur  $T_g$ . On note ainsi une augmentation significative de la  $T_g$  en présence de fonctions phénols ( $T_g_{PPQ} = 325$  °C -  $T_g_{PPQ-OH} = 370$  °C), augmentation probablement due à l'existence de liaisons hydrogènes importantes.

De façon surprenante, la présence de quantités très importantes de fonctions phénols (PPQ-2OH) ne se traduit pas par une augmentation de  $T_g$  par rapport à la valeur mesurée pour la structure de type PPQ-OH. Il est probable que dans ce cas, la conformation de la chaîne macromoléculaire soit moins favorable à la formation de nouvelles liaisons H.

D'autre part, si l'on compare des polymères de même structure, contenant le même taux de fonctions phénols, mais dont l'architecture est différente (PPQ/PPQ-OH stat ou seq ; PPQ/PPQ-2OH stat, seqA ou seqB), aucune variation de  $T_g$  et plus généralement de comportements thermo-mécaniques n'est visible.

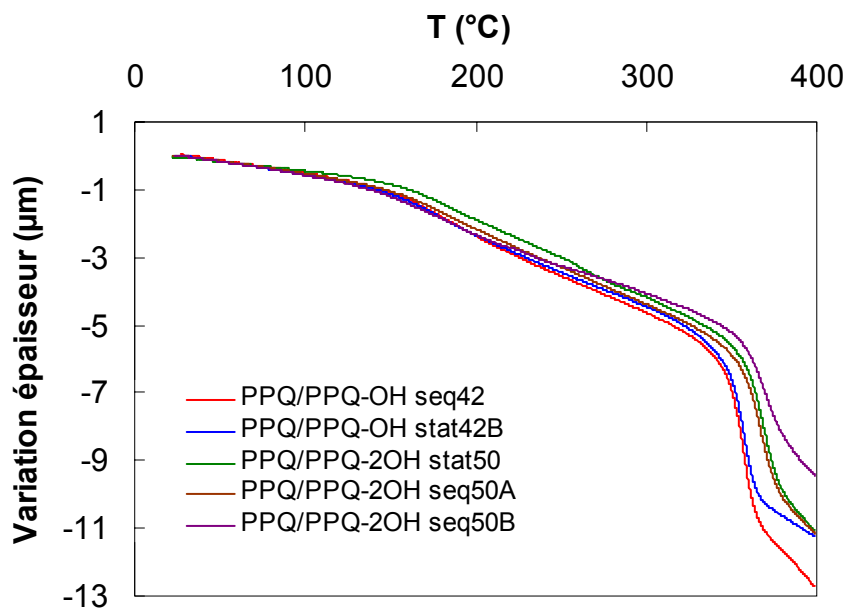


Figure 49. TMA des copolymères PPQ/PPQ-OH et PPQ/PPQ-2OH (2<sup>nd</sup> passage ; 1<sup>er</sup> passage à 150 °C).

On notera que les structures de type PPQ et PPQ-xOH ne sont pas miscibles. Un simple mélange de deux homopolymères PPQ et PPQ-OH dans des proportions 58:42 (en mol) induit en effet une ségrégation de phase à l'échelle macroscopique. Les films obtenus observés au microscope optique mettent en évidence la présence de domaines sphériques dont la taille varie entre 0.2 et 0.5 mm (Figure 50).

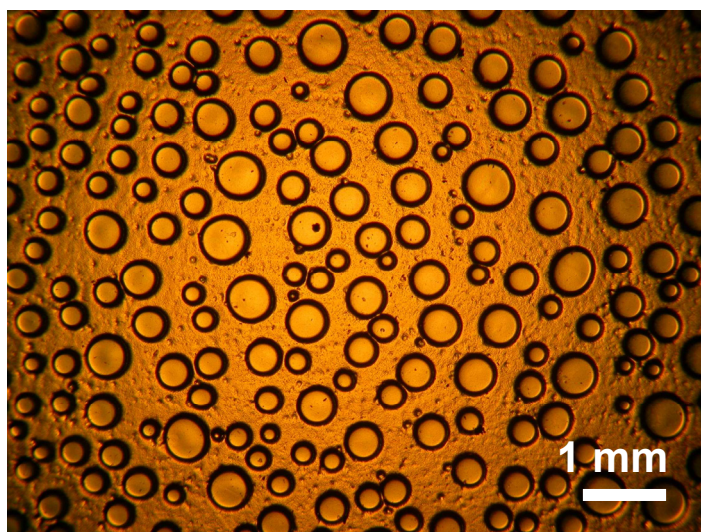


Figure 50. Image au microscope optique du mélange PPQ+PPQ-OH 42%mol.

L'incorporation de deux types de séquences (PPQ et PPQ-xOH) dans une même chaîne macromoléculaire a un effet compatibilisant : tous les films réalisés à partir de ces copolymères

sont parfaitement transparents et aucune ségrégation de phase (du moins à l'échelle macroscopique) n'a pu être mise en évidence. Des analyses AFM sont envisagées pour caractériser les morphologies de ces films à l'échelle "nanométrique".

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, 4 bis( $\alpha$ -dicétone)s ont été synthétisées et caractérisées. La polycondensation de ces différents monomères avec la 3,3',4,4'-tétraaminodiphényl sulfone a permis d'obtenir des poly(phénylquinoxaline)s portant des groupements phénoliques en chaîne latérale. Suivant les conditions expérimentales choisies, différentes structures ont été réalisées : taux de fonctions phénols variables (de 2.5 % en poids à 11.5 % en poids), et une répartition particulière de ces fonctions selon la nature du monomère ou l'architecture "statistique" ou "séquencée".

Le greffage de fonctions carbonates sur ces phénols a enfin permis d'accéder à des polymères portant des groupements thermolabiles liés de façon covalente.

Les structures PPQ synthétisées (avant et après post-modification) ont été caractérisées par différentes méthodes physico-chimiques, de façon à contrôler le plus minutieusement possible chaque étape du procédé de moussage. Des films denses "auto-portants" ont pu être réalisés à partir des polymères phénoliques et fonctionnalisés.



## Références

- [1] Hergenrother, P.M., Poly(phenyl-*as*- triazine)s and poly(phenylquinoxaline)s. New and cross-linked polymers., *Macromolecules* **1974**, (7), 575-582.
- [2] Wrasidlo, W., Augl, J.M., Phenylated polyquinoxalines from bis(phenylglyoxaloyl)benzene, *J. Polym Sci. A1* **1969**, (7), 3393-3405.
- [3] Wissner, A., Grudzinskas, V., Reaction of tert-butyldimethylsilyl esters with oxalyl chloride dimethylformamide: preparation of carboxylic acid chlorides under neutral conditions, *J. Org. Chem.* **1978**, (43), 3972-3974.
- [4] Lukeman, M., Wan, P., A new type of excited-state intramolecular proton transfer: proton transfer from phenol Oh to a carbon atom of an aromatic ring observed for 2-phenylphénol, *JACS* **2002**, (124), 9458-9464.
- [5] Gain, O., Seytre, G., Garapon, J., Vallet, J., Sillion, B., Synthesis and characterization of porous polyimide films for dielectric applications *in* High-temperature properties and applications of polymeric materials **1995**, Tant, M. R., Connell, J. W. and McManus, H. L. N., Washington, 22-36.
- [6] Izdebski, J., Pawlak, D., A new convenient method for the synthesis of symmetrical and unsymmetrical *N,N'*-disubstituted ureas, *Synthesis* **1989**, (-), 423-425.
- [7] Aresta, M., Berloco, C., Quaranta, E., Biomimetic building-up of the carbamic moiety: The intermediacy of carboxyphosphate analogues in the synthesis of *N*-aryl carbamate esters from arylamines and organic carbonates promoted by phosphorus acids, *Tetrahedron* **1995**, (51), 8073-8088.
- [8] Skwarczynski, M., Sohma, Y., Noguchi, M., Kimura, T., Hayashi, Y., Kiso, Y., O-N intramolecular alkoxy-carbonyl migration of typical protective groups in hydroxyamino acids, *J. Org. Chem.* **2006**, (71), 2542-2545.
- [9] Shivarka, A.B., Gupte, S.P., Chaudhari, V., Carbamate synthesis via transfunctionalization of substituted ureas and carbonates, *J. Mol. Cata. A: Chem* **2004**, (223), 85-92.
- [10] [www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/phenolsd.htm](http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/phenolsd.htm)  
}

## **Chapitre IV**

### **Cinétique de décomposition**



---

**SOMMAIRE**

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>161</b>
<b>II. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>161</b>
<b>III. ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DU MODELE Q-BOC.....</b>	<b>162</b>
III.1. MODELE CINETIQUE CLASSIQUE .....	162
III.2. METHODES ISOCONVERSIONNELLES : CALCUL D'ENERGIE D'ACTIVATION .....	167
III.2.1. <i>Condition isotherme</i> .....	168
III.2.2. <i>Condition non isotherme</i> .....	170
<b>IV. ETUDE COMPARATIVE DES MODELES ET POLYMERES .....</b>	<b>172</b>
IV.1. ETUDE ATG .....	172
IV.2. CALCUL ET DISCUSSION DES ENERGIES D'ACTIVATION.....	174
IV.3. ETUDE PAR ATG COUPLEE IRTF.....	177
IV.4. TEMPS DE DEMI-DECOMPOSITION.....	178
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>179</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>180</b>

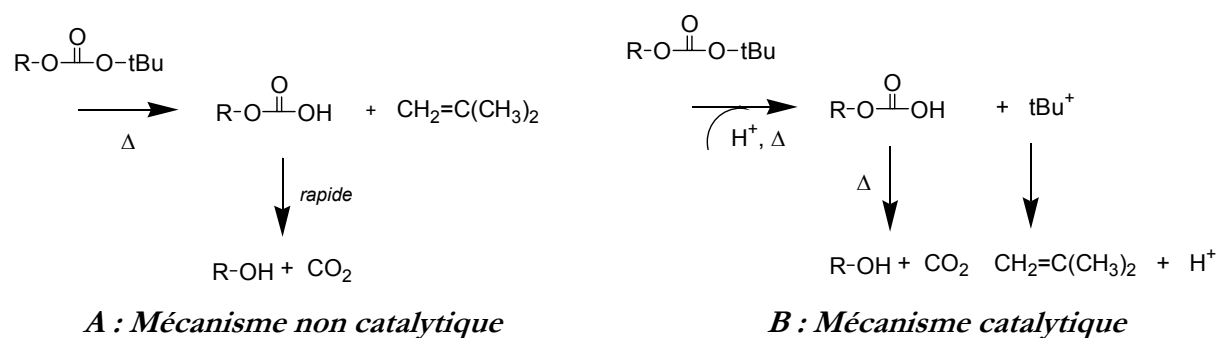
## I. Introduction

Dans le cadre de ce travail, la libération in situ des deux agents de moussage  $\text{CO}_2$  et isobutène est l'un des paramètres clés de la formation de la porosité. Le choix des conditions expérimentales du procédé de moussage (température et durée du traitement thermique) nécessite donc de comprendre le mécanisme de thermolyse des groupements Boc et de connaître les différents paramètres pouvant modifier leur vitesse de décomposition.

Après un bref rappel des différents mécanismes décrits dans la littérature, ce chapitre sera dédié à l'étude de la dégradation des groupements Boc, aussi bien sur les molécules modèles phénylquinoxalines Q-Boc et Q-2Boc, que sur les polymères de même structure (respectivement PPQ-Boc et PPQ-2Boc).

## II. Bibliographie

Plusieurs mécanismes réactionnels de décomposition des carbonates sont proposés dans la littérature. En fonction des conditions expérimentales, deux types de décomposition sont envisageables[1-3]: par un mécanisme non catalytique (A) ou en présence d'une catalyse acide (B). Le schéma suivant représente les deux processus couramment acceptés.



**Figure 1. Représentation des deux mécanismes envisageables.**

Le mécanisme non catalytique proposé par Notario *et al.*[3] est une thermolyse par élimination cis-concertée. L'énergie d'activation d'une telle décomposition est de l'ordre de 190 KJ/mol[3].

La décomposition catalysée en milieu acide résulte d'un processus plus complexe. Les travaux de Ichikawa *et al.*[1] montrent que dans un premier temps, l'élimination du groupe t-butyl conduit à un monocarbonate et à un carbocation tert-butyle ( $\text{tBu}^+$ ). Ces deux espèces se

réarrangent alors, produisant d'une part du  $\text{CO}_2$  et d'autre part de l'isobutène. L'étape limitante, qui présente la plus grande énergie d'activation est l'élimination du groupement t-butyl. Des études aussi bien théoriques qu'expérimentales s'accordent sur des valeurs d'énergie d'activation plus faibles que celle du mécanisme non catalytique et variant de 82 à 120 KJ/mol[1].

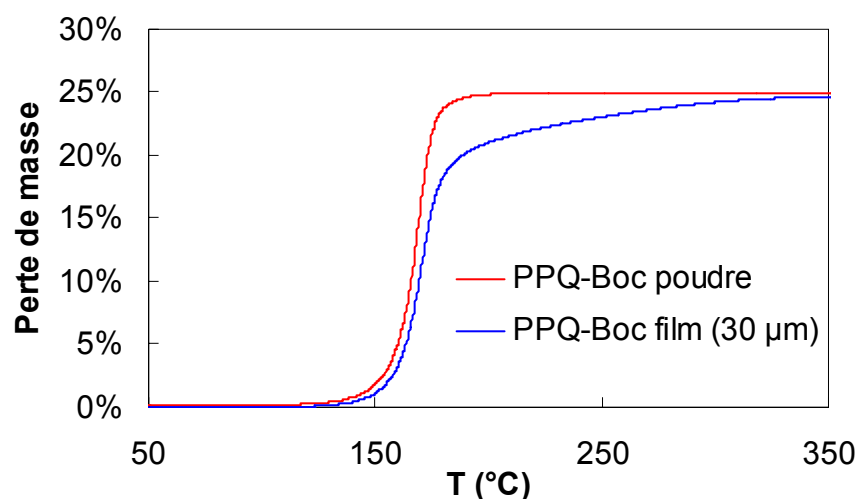
Les catalyseurs utilisés sont typiquement des acides minéraux ou des acides générés photochimiquement. Cependant, plusieurs études intéressantes ont montré l'effet catalytique de groupement phénols[4, 5]. Ainsi, la décomposition du poly(4-tBoc-styrène) génère des fonctions phénols qui autocatalysent la réaction[4].

### III. Etude cinétique de la décomposition du modèle Q-Boc

#### III.1. Modèle cinétique classique

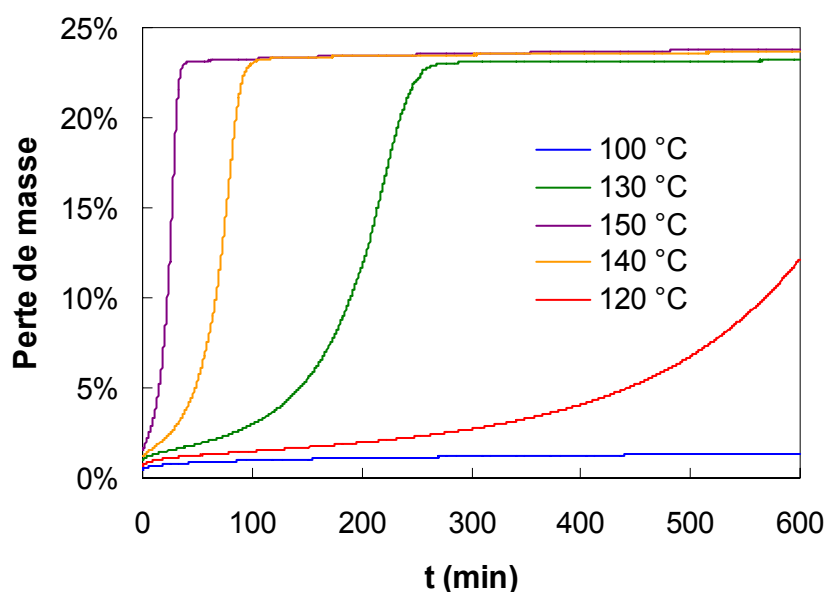
Bien que le procédé de moussage soit par la suite utilisé sur des films de polymère, l'ensemble de cette étude a été réalisé sur des matériaux sous forme de poudre, et ce pour deux raisons distinctes :

- 1) Pouvoir comparer le comportement des molécules modèles et des polymères associés.
- 2) Avoir un état de la matière favorisant la diffusion du  $\text{CO}_2$  et de l'isobutène, comme représenté *Figure 2*.



*Figure 2. Comparaison de la décomposition d'un PPQ-Boc sous forme de film et de poudre.*

Différentes analyses ATG en mode isotherme, réalisées à diverses températures sur le modèle Boc (*Figure 3*), montrent que la cinétique de décomposition des groupements carbonates dépend très fortement de la température appliquée.



*Figure 3. Isothermes de décomposition de Q-Boc.*

Si, pour des températures supérieures à 180 °C, la dégradation est totale avant même d'avoir atteint la température d'équilibre, en revanche, aucune décomposition n'est observée pour des températures inférieures ou égales à 100 °C.

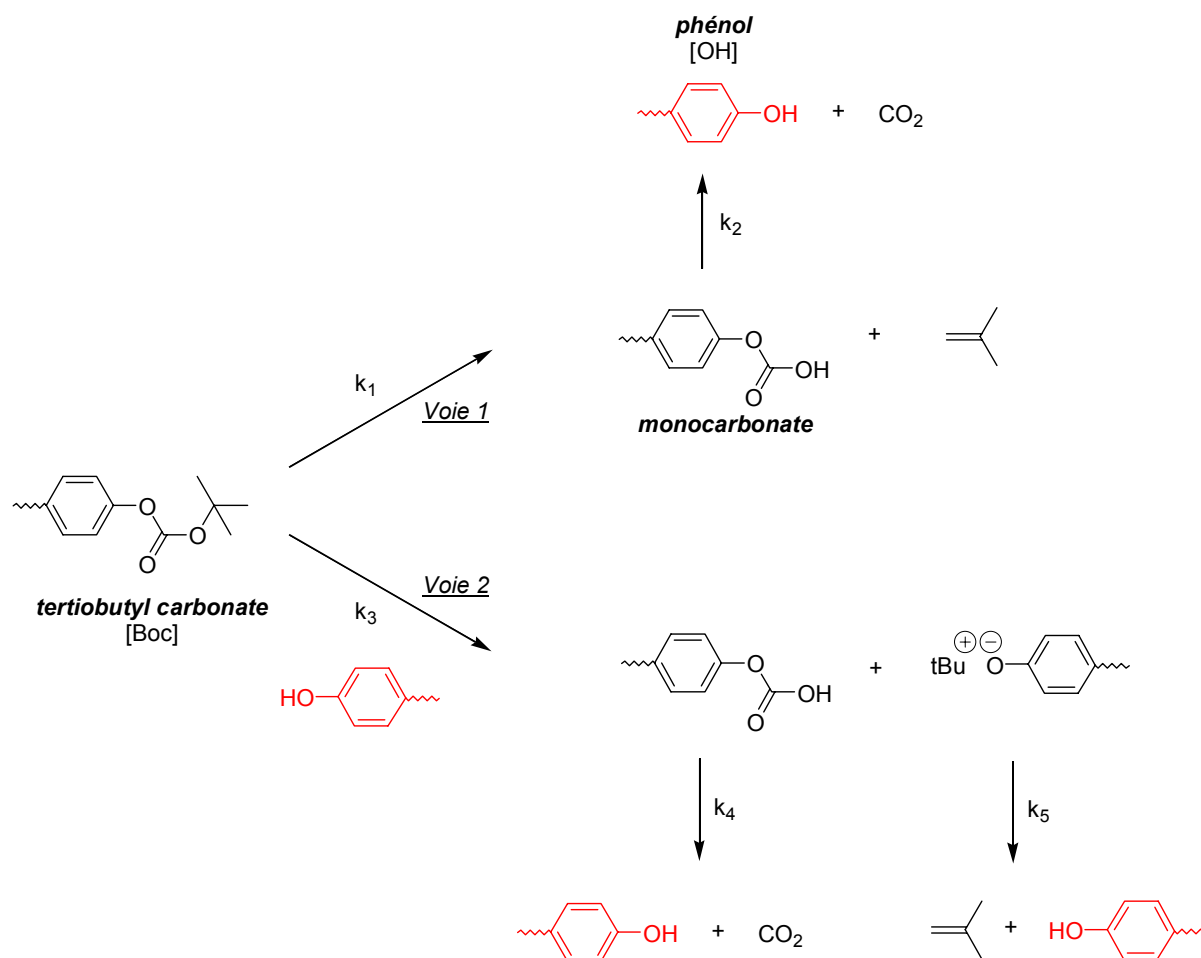
Pour des températures intermédiaires (120-140 °C), il semblerait que la perte de masse liée au dégagement de CO<sub>2</sub> et isobutène soit tout d'abord relativement lente, puis s'accélère au cours du temps, ce qui suggère un mécanisme à caractère catalytique. Ce type de comportement est très marqué à 130 °C.

Une première partie de cette étude cinétique est consacrée à la détermination d'un modèle cinétique, le plus adapté possible, afin d'en déduire certaines constantes cinétiques (constante de vitesse (k), énergie d'activation (Ea)).

De nombreux modèles cinétiques à l'état solide sont développés dans la littérature[6]. Bien que basés sur des concepts de cinétique en milieu homogène, ils prennent en compte des phénomènes spécifiques de réactions à l'état solide (nucléation, contraction volumique, diffusion...). Toutefois, aucun de ces modèles n'a permis de rendre compte correctement des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude, probablement car ils ne permettent pas de mécanismes catalytiques.

En effet, compte tenu de la catalyse acide possible des phénols existants ou générés pendant le processus, il est probable qu'une réaction autocatalytique se produise lors du

traitement thermique destiné au moussage. Dans cette perspective, on peut supposer la coexistence de deux mécanismes, l'un non catalytique et l'autre catalytique (Figure 4).

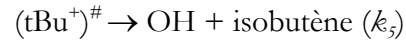
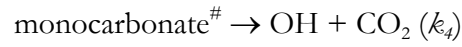
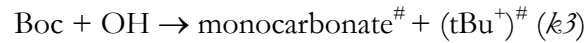
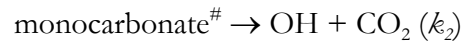
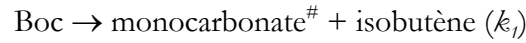


**Figure 4. Mécanismes envisagés pour la décomposition des groupements Boc.**

En absence de tout groupement phénolique, la décomposition des groupes tertibutyl carbonates devrait s'effectuer exclusivement selon la voie 1, avec la formation (constante de vitesse  $k_1$ ) d'isobutène et d'un intermédiaire carbonate qui se décarboxyle en libérant du  $\text{CO}_2$  et un substrat phénolique ( $k_2$ ). Les fonctions phénols générées pourraient alors être capables de catalyser la réaction de décomposition des groupements Boc par la voie 2 ( $k_3, k_4, k_5$ ).

De fait, il semble probable que la réaction de dégradation se déroule selon un processus complexe et puisse être décrit par les équations cinétiques suivantes :





En appliquant l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) sur les deux intermédiaires réactionnels, le monocarbonate<sup>#</sup> et le carbocation tert-butyle (tBu<sup>+</sup>)<sup>#</sup>, on obtient l'équation cinétique suivante (Annexe III) :

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{Boc}] + k_3[\text{Boc}][\text{OH}] \quad (\text{Eq. 1})$$

Cette équation a été résolue en calculant les concentrations du phénol et du carbonate Boc par incrémentation, à partir des équations suivantes :

$$[\text{OH}]_{t+\Delta t} = [\text{OH}]_t + k_1[\text{Boc}]_t \Delta t + k_3[\text{Boc}]_t [\text{OH}]_t \Delta t \quad (\text{Eq. 2})$$

$$[\text{Boc}]_{t+\Delta t} = [\text{Boc}]_t - k_1[\text{Boc}]_t \Delta t - k_3[\text{Boc}]_t [\text{OH}]_t \Delta t \quad (\text{Eq. 3})$$

avec  $[\text{OH}]$  la concentration en phénol (mol.g<sup>-1</sup>)

$[\text{Boc}]$  la concentration en carbonate (mol.g<sup>-1</sup>)

Les concentrations en phénol et carbonates sont liées à la perte de masse de l'échantillon soumis à un traitement thermique par les équations suivantes :

$$[\text{OH}] = \frac{1}{(M_{\text{iso}} + M_{\text{CO}_2})} \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$[\text{Boc}] = \frac{m_0}{M_{\text{Boc}} m} - [\text{OH}] \quad (\text{Eq. 5})$$

avec  $M_{\text{iso}}$  la masse molaire de l'isobutène (g.mol<sup>-1</sup>)

$M_{\text{CO}_2}$  la masse molaire du CO<sub>2</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)

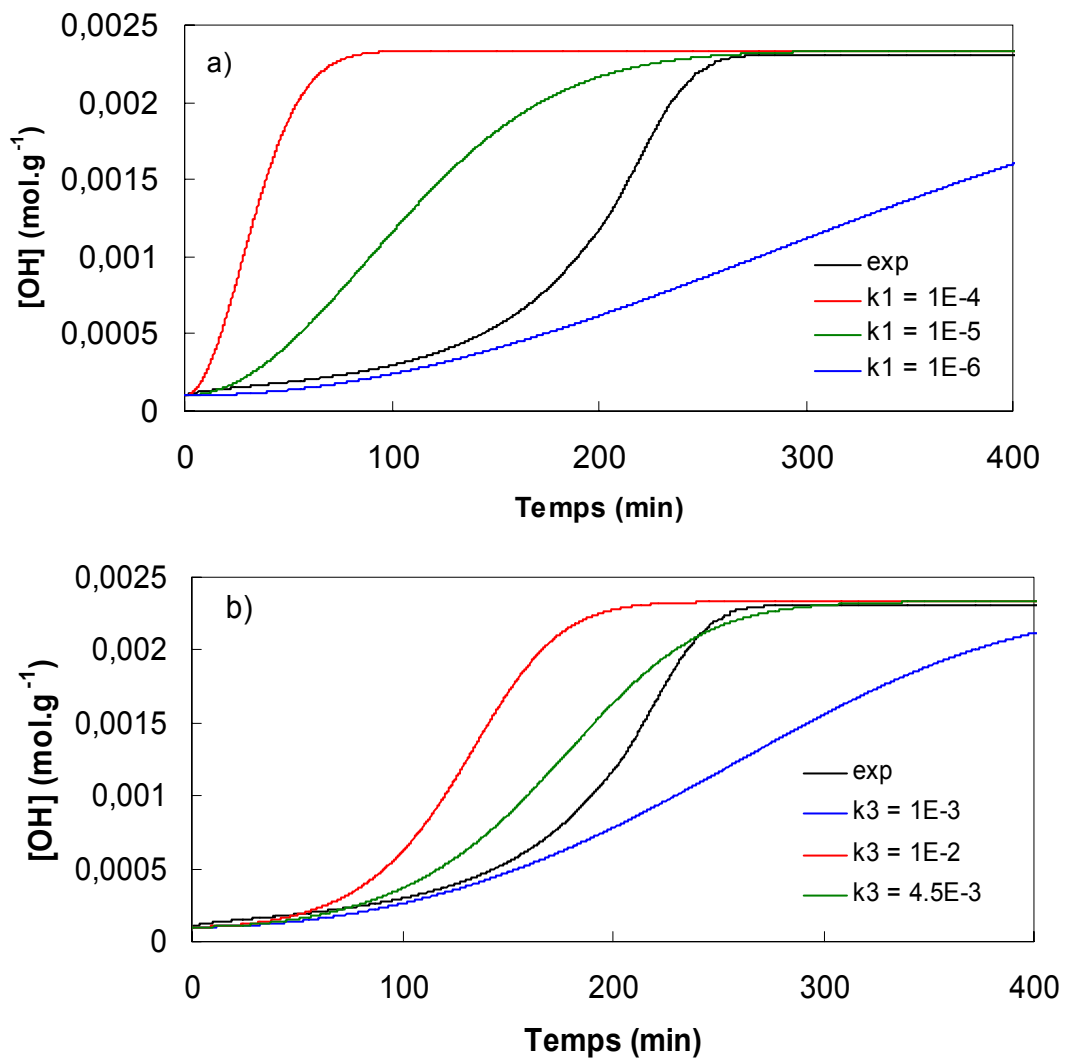
$M_{\text{Boc}}$  la masse molaire du modèle Boc ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$m$  la masse au temps  $t$  (g)

$m_0$  la masse initiale (g)

$\Delta m = m_0 - m$

Basées sur ce modèle, diverses simulations ont été réalisées et comparées aux données expérimentales : a)  $k_1 = \text{variable}$  et  $k_3 = 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , b)  $k_1 = 10^{-6} \text{ min}^{-1}$  et  $k_3 = \text{variable}$  (Figure 5).



**Figure 5. Cinétiques de décomposition calculées et expérimentales pour un isotherme 130 °C; a) influence de  $k_1$  pour  $k_3 = 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ; b) influence de  $k_3$  pour  $k_1 = 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ .**

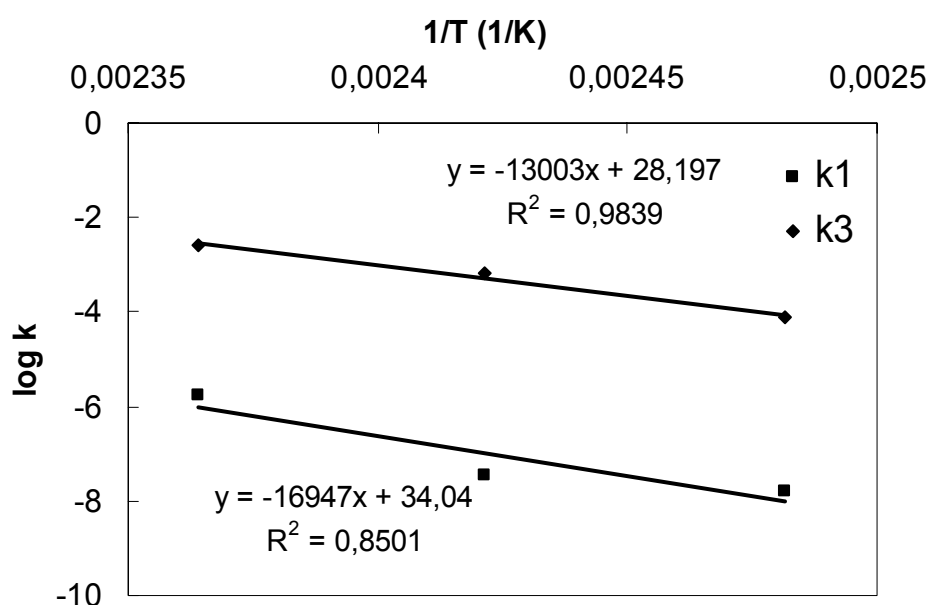
Les résultats obtenus montrent qu'une valeur de  $k_1$  faible ( $10^{-6} \text{ min}^{-1}$ ) rend correctement compte de la cinétique observée (exp) au début du processus (Figure 5a). Une valeur de  $k_3$  proche

de  $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  permet par ailleurs de modéliser l'évolution des fonctions phénoliques pour des temps de réaction plus élevés (*Figure 5b*).

De fait, les deux valeurs  $k_1 = 10^{-6}$  et  $k_3 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  semblent relativement bien adaptées pour décrire le comportement observé ; les différences étant très certainement dues à des mécanismes spécifiques de l'état solide, non pris en compte dans ce modèle. Pour ces valeurs, et d'après différentes mesures expérimentales en mode isotherme, l'énergie d'activation de ces réactions a été déterminée (loi d'Arrhenius :  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ).

Les valeurs obtenues (*Figure 6*),  $E_{a1} = 141 \text{ KJ.mol}^{-1}$  et  $E_{a3} = 108 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , respectivement pour les étapes élémentaires 1 (non catalysée) et 2 (catalysée) sont cohérentes avec celles décrites dans la littérature. On peut noter que les résultats obtenus ( $k_3 > k_1$  et  $E_{a3} < E_{a1}$ ) correspondent bien avec un abaissement de l'énergie d'activation pour une réaction catalysée.

La décomposition des groupements Boc greffés sur un substrat de type phénylquinoxaline se produit donc très probablement selon un processus autocatalytique.



*Figure 6. Représentation de  $\log k$  en fonction de  $1/T$ , la pente des droites représentant  $E_a/R$  selon la loi d'Arrhenius.*

### III.2. Méthodes isoconversionnelles : calcul d'énergie d'activation

Afin de confirmer le résultat précédent, une autre approche cinétique, qui consiste à utiliser des méthodes dites isoconversionnelles, a permis de calculer l'énergie d'activation de la réaction,

en fonction du degré de conversion[6, 7]. Bien que très controversée dans la littérature[8-11], la variation de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de la réaction est généralement utilisée pour décrire des réactions complexes (et particulièrement à l'état solide). Toutefois il est important de noter que l'énergie d'activation déduite a une signification légèrement différente de celles déterminées précédemment. En effet, elle rend ici compte d'un phénomène global pouvant résulter de plusieurs étapes élémentaires.

L'avantage de ces méthodes est qu'elles ne reposent pas sur un modèle cinétique prédéfini. Enfin, les méthodes isoconversionnelles peuvent être appliquées aussi bien en conditions isothermes qu'en non isothermes.

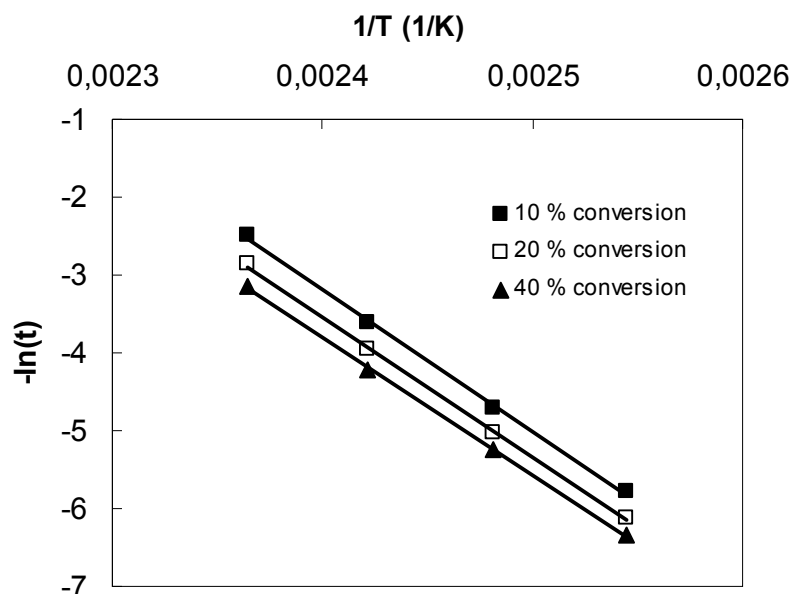
### III.2.1. Condition isotherme

A partir d'isothermes de décomposition, la méthode standard isoconversionnelle permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction d'après l'équation suivante[6] :

$$-\ln t = \ln\left(\frac{A}{g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq. 6})$$

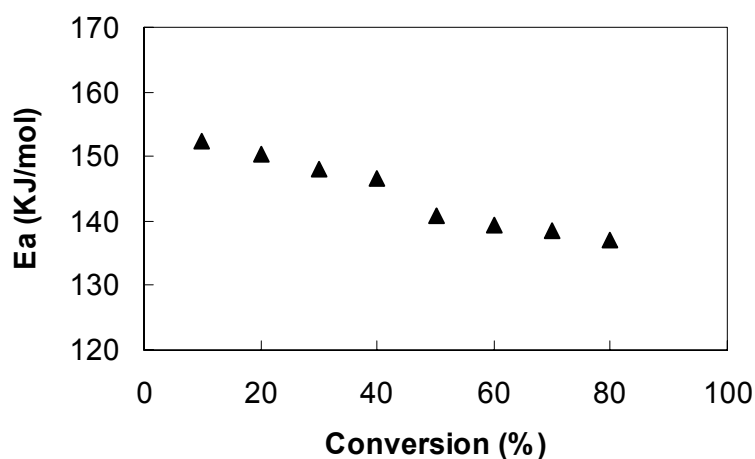
avec  $A$  est le facteur de fréquence  
 $R$  la constante des gaz parfait  
 $g(\alpha)$  la loi cinétique de la réaction.

Ainsi, la représentation de  $-\ln t$  en fonction de  $1/T$  pour chaque degré de conversion  $\alpha$  conduit à  $E_a$  (*Figure 7*).



*Figure 7. Représentation de  $-\ln(t)$  en fonction de  $1/T$ .*

Les énergies d'activation ont été calculées pour des degrés de conversion de 10 à 80 %, avec des coefficients de régression linéaire compris entre 0,9989 et 0,9997. La figure suivante représente l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la conversion de la décomposition.

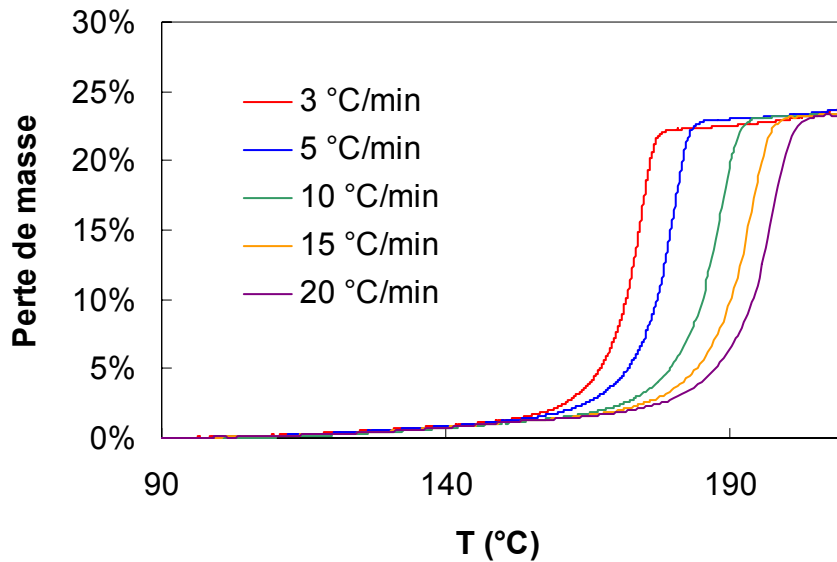


*Figure 8. Variation de l'énergie d'activation avec la conversion.*

Cette méthode a permis de calculer des énergies d'activation qui évoluent de 152 à 137 KJ/mol lorsque la conversion augmente de 10 à 80 %. Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant une méthode différente (méthode dite de Friedman[6], basée sur l'exploitation différentielle de l'équation 6).

### III.2.2. Condition non isotherme

Il est intéressant de comparer l'évolution de l'énergie d'activation précédemment déterminée avec celle déduite d'une méthode isoconversionnelle dans des conditions non isothermes. Pour ce faire, plusieurs ATG ont été réalisées à différentes vitesses de chauffe  $\beta$  (Figure 9).



**Figure 9. ATG de Q-Boc pour différentes vitesses de chauffe.**

La méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW), qui consiste à tracer  $\log(\beta)$  en fonction de  $1/T$ , permet de calculer  $E_a$  selon l'équation suivante[7] :

$$\log \beta = \frac{AE_a}{g(\alpha)R} - 2.315 - 0.457 \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq. 7})$$

avec  $\beta$  la vitesse de chauffage  
 $A$  le facteur de fréquence  
 $R$  la constante des gaz parfaits  
 $g(\alpha)$  la loi cinétique de la réaction

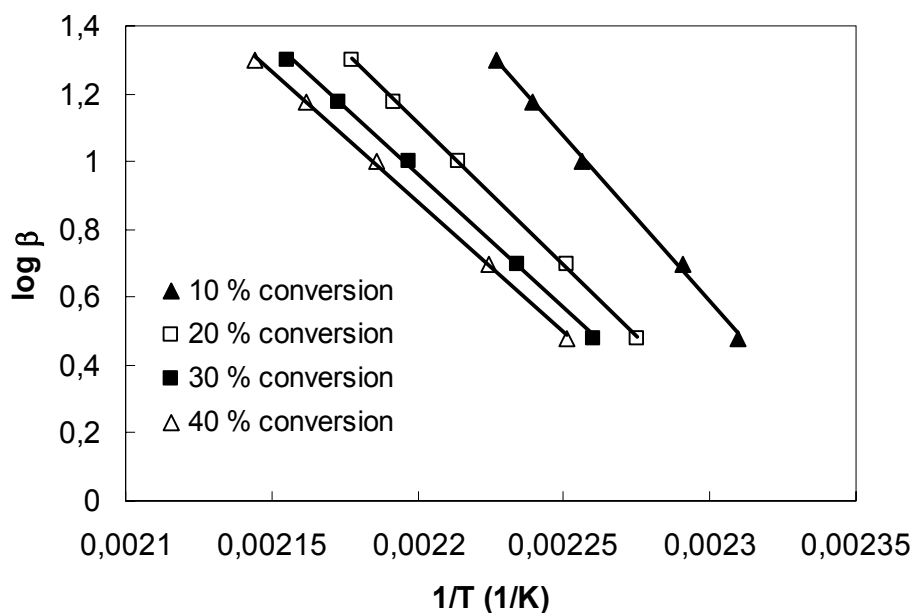


Figure 10. Représentation de  $\log \beta$  en fonction de  $1/T$ .

Les énergies d'activation ont été calculées pour des degrés de conversion de 10 à 90 %, avec des coefficients de régression linéaire compris entre 0,9978 et 0,9996. La figure suivante représente l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la conversion de la décomposition.

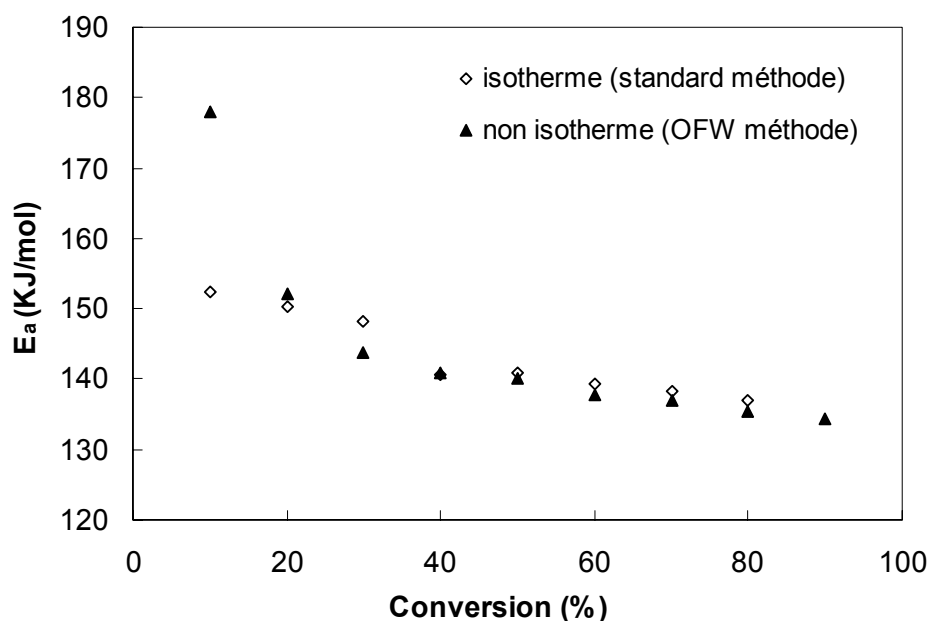


Figure 11. Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion, en conditions isotherme et non isotherme.

Excepté pour les faibles degrés de conversion (auquel cas l'énergie calculée d'après la méthode OFW (non-isotherme) est plus élevée que celle déduite de la méthode standard (isotherme)), les deux méthodes utilisées présentent une évolution similaire de l'énergie d'activation.

Comme décrit dans la littérature[6, 7], les méthodes en condition non isotherme peuvent être sujettes à certaines variations artificielles (l'origine de cette variation peut être attribuée aux différentes variables expérimentales, telles que la taille des particules, la masse, le débit de gaz, etc...). Mais la source d'erreur la plus probable est certainement liée au mode d'analyse isotherme. En effet, pendant l'ATG, lorsque la température d'isotherme est atteinte, la décomposition a déjà commencé pour certaines températures (degré de conversion réel  $> 0$ ). La méthode utilisée ne considérant que la décomposition à la température atteinte, un degré de conversion corrigé a donc été calculé. L'utilisation de la méthode OFW sera donc privilégiée pour la suite de l'étude cinétique.

Quelle que soit la méthode utilisée, l'énergie d'activation de la thermolyse de Q-Boc diminue avec le degré de conversion, ce qui semble indiquer un mécanisme non catalytique prédominant au début de la réaction puis une évolution vers un mécanisme autocatalytique.

## IV. Etude comparative des modèles et polymères

### IV.1. Etude ATG

Les figures suivantes permettent de comparer l'évolution de la décomposition des groupements Boc greffés sur différentes structures, pour une montée en température identique (10 °C/min).

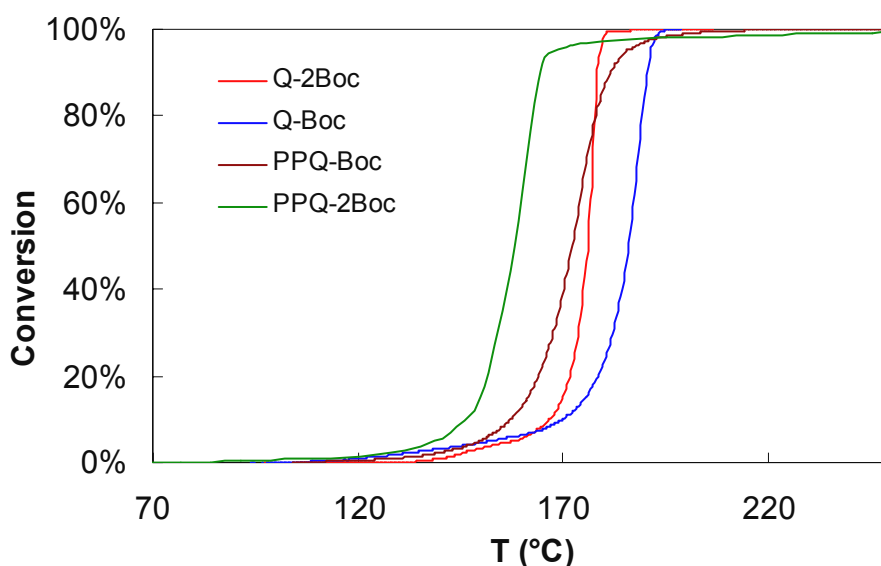


Figure 12. ATG des modèles Q-Boc et Q-2Boc, comparées aux polymères PPQ-Boc et PPQ-2Boc (10 °C/min).



La comparaison entre une structure polymère et son modèle est tout d'abord intéressante. Ainsi les polymères PPQ-Boc et PPQ-2Boc se décomposent à des températures plus faibles (pour un degré de conversion équivalent) que leurs modèles associés. Par exemple les décompositions de PPQ-Boc et Q-Boc sont caractérisées par des vitesses maximum de décomposition à 173 et 187 °C respectivement. Il est probable que cette différence soit en relation avec un état morphologique différent des deux composés (modèle cristallin et polymère amorphe).

On note également un effet important de la structure "Boc " ou "2Boc" sur la décomposition. Ainsi, la décomposition de PPQ-2Boc présente une vitesse maximum à 159 °C vs. 173 °C pour le PPQ-Boc (de même 176 °C pour Q-2Boc vs. 187 °C pour Q-Boc).

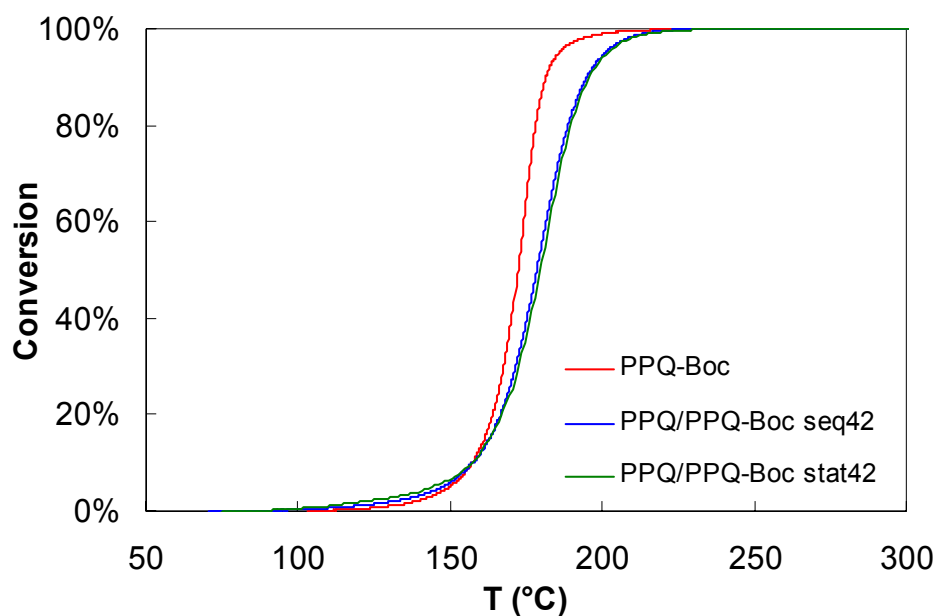


Figure 13. ATG de PPQ-Boc et des copolymères associés (10 °C/min).

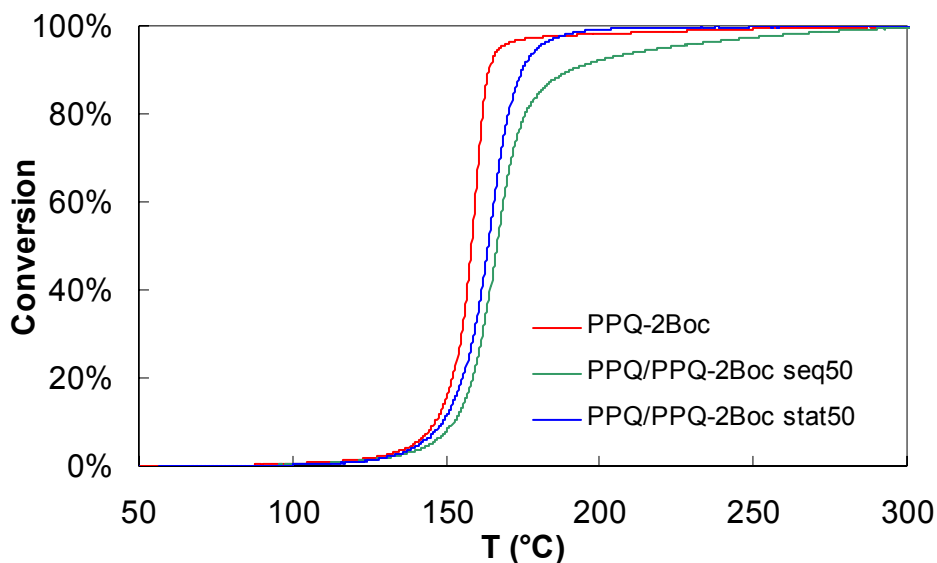


Figure 14. ATG de PPQ-2Boc et des copolymères associés (10 °C/min).

On peut remarquer d'après les Figures 13 et 14 que les structures copolymères se décomposent plus lentement que leurs analogues homopolymères. La quantité de groupements Boc dans la structure initiale semble donc avoir une importance sur la vitesse de décomposition. En effet, une quantité plus importante de Boc conduit au cours de la décomposition à un nombre plus important de fonctions OH, donc à une concentration en catalyseur plus élevée ce qui conduit à une plus grande vitesse de décomposition.

Ces différentes observations ont donc permis de mettre en évidence une décomposition plus "précoce" des homopolymères par rapport au modèle associé, ainsi que des structures "2Boc" par rapport aux structures "Boc". D'autre part, la vitesse de décomposition semble dépendre de la quantité de fonctions Boc initiales.

## IV.2. Calcul et discussion des énergies d'activation

La méthode isoconversionnelle OFW (conditions non isothermes) a été appliquée pour l'ensemble des structures. Les différents thermogrammes sont représentés ci-dessous :

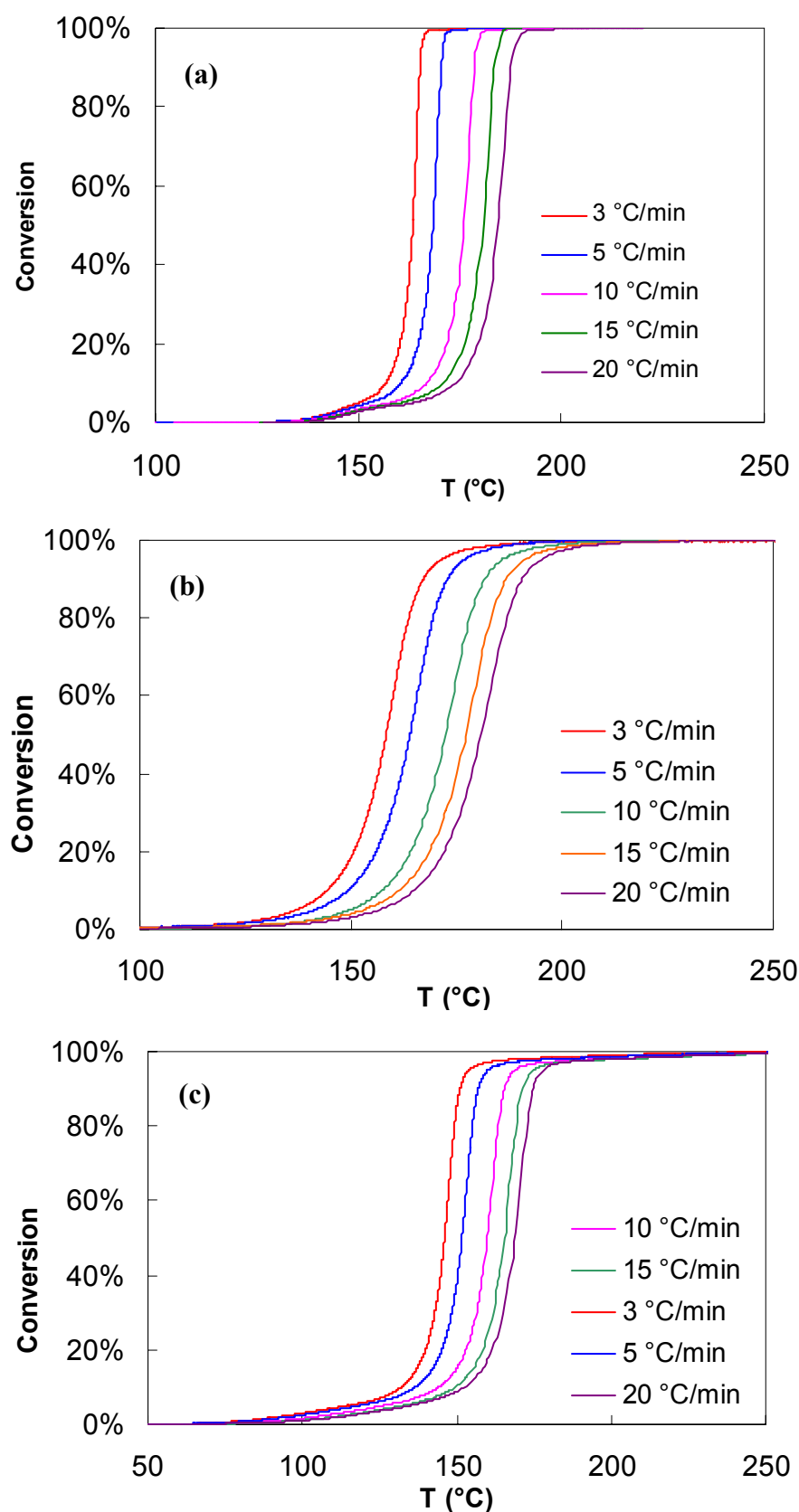
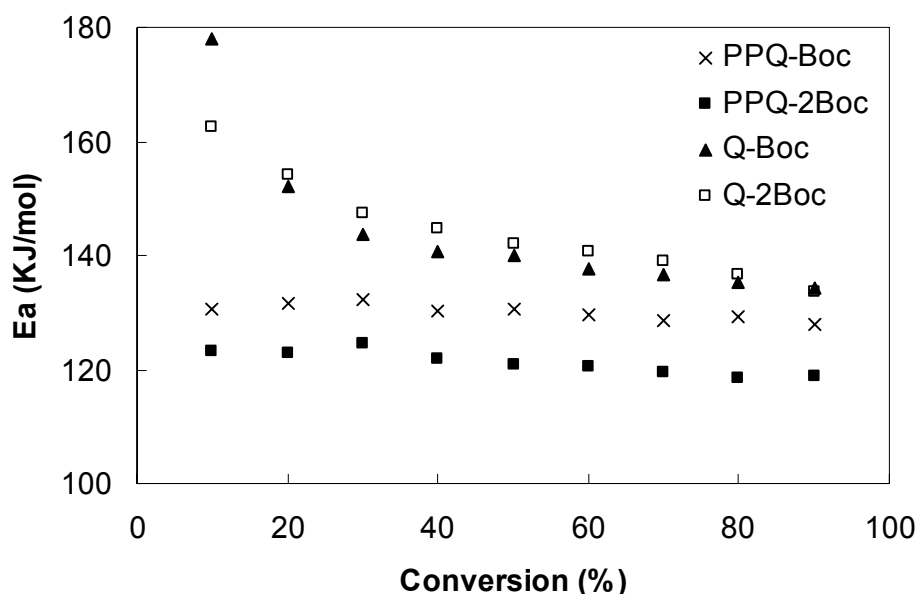


Figure 15. ATG de Q-2Boc(a), PPQ-Boc (b) et PPQ-2Boc (c).

Les énergies d'activation (*Figure 16*) ont été calculées pour des degrés de conversion de 10 à 90 %, avec des coefficients de régression linéaire compris entre 0.9916 et 0.9999.



*Figure 16. Energies d'activation.*

#### Comparaison modèle-polymère :

Les énergies d'activation des réactions de décomposition sur les substrats polymères sont constantes en fonction du degré de conversion. De plus, les valeurs moyennes déterminées (123 et 130 KJ/mol respectivement pour PPQ-Boc et PPQ-2Boc) sont du même ordre de grandeur que les valeurs décrites dans la littérature pour d'autres types de structures[1, 4].

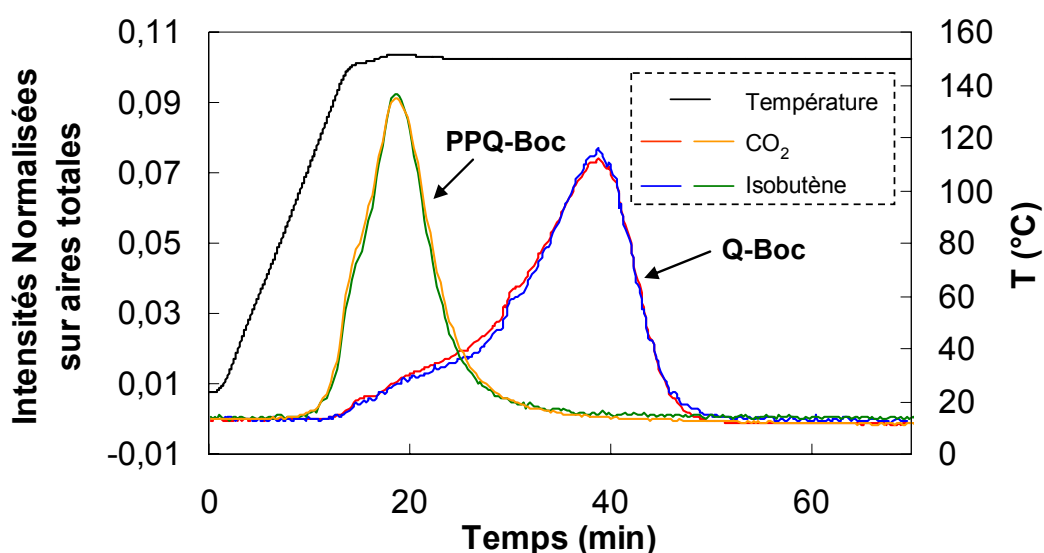
Le comportement des deux modèles semble un peu différent, avec une valeur plus élevée aux faibles degrés de conversion, mais qui diminue progressivement au cours de la réaction. Ce résultat suggère que le mécanisme autocatalytique de dégradation des Boc présents sur un polymère est plus marqué. On peut penser que la présence de fonctions phénols résiduelles (non greffées) pourrait être à l'origine de ces observations.

#### Comparaison structure Boc-structure 2Boc :

Enfin, la réaction de thermolyse sur PPQ-2Boc a une énergie d'activation moyenne inférieure à celle réalisée sur PPQ-Boc. Ce résultat peut être corrélé avec le fait que le PPQ-2Boc se décompose pour des températures plus faibles et avec une vitesse légèrement plus importante (*Figure 12*). Concernant les deux modèles, l'évolution de l'énergie d'activation est quasi identique.

### IV.3. Etude par ATG couplée IRTF

La décomposition des groupements Boc entraîne la formation des deux gaz :  $\text{CO}_2$  et isobutène. L'évolution relative de ces deux gaz peut avoir une influence sur le procédé de moussage. Ainsi, nous avons étudié par analyse ATG couplée IRTF, les gaz produits par la décomposition du polymère PPQ-Boc et de son modèle Q-Boc. L'évolution relative de  $\text{CO}_2$  et d'isobutène a été déterminée durant un isotherme à  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , en suivant leur absorbance respective à  $2363\text{ cm}^{-1}$  et  $887\text{ cm}^{-1}$  (Figure 17).



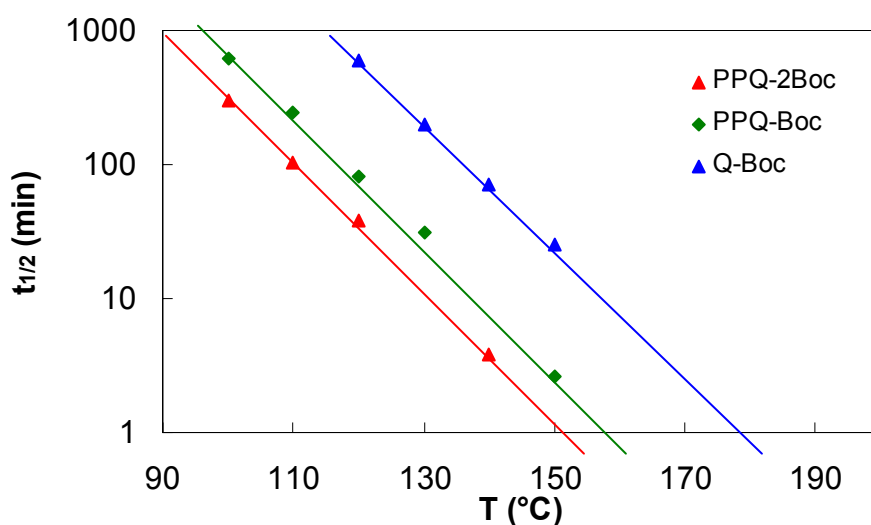
*Figure 17. Evolution du dégagement du  $\text{CO}_2$  (absorption à  $2363\text{ cm}^{-1}$ ) et de l'isobutène (absorption à  $887\text{ cm}^{-1}$ ) pour la décomposition à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  de PPQ-Boc et du modèle Q-Boc. Les intensités sont normalisées par rapport aux aires totales.*

Quelle que soit la nature du substrat, le  $\text{CO}_2$  présente une évolution quasiment identique à celle de l'isobutène. Ce résultat signifie que le  $\text{CO}_2$  et l'isobutène joueront un rôle simultané dans la formation de la porosité.

D'autre part, la comparaison entre le polymère et le modèle montre une décomposition plus lente pour ce dernier, ce qui est en accord avec les résultats de l'étude ATG (Figure 12).

#### IV.4. Temps de demi-décomposition

A partir d'isothermes réalisés à différentes températures, le temps de demi-réaction a été calculé et reporté en fonction de la température ( *Figure 18*). On notera que ce temps de demi-réaction diminue exponentiellement avec la température. Il est donc possible de déterminer une température pour laquelle la réaction est avancée de 50 %, pour une durée de 1 minute. Cette température vaut respectivement 150, 160 et 180 °C pour PPQ-2Boc, PPQ-Boc et Q-Boc. Ces températures limites, associées à un temps de moussage minimum de 2 minutes, constitueront les conditions limites adoptées pour le procédé de moussage.



*Figure 18. Temps de demi-décomposition en fonction de la température d'isotherme.*

## V. Conclusion

Cette étude cinétique a permis de mettre en évidence le mécanisme autocatalytique de la décomposition des *t*-butylcarbonates Boc greffés sur un PPQ, le caractère acide des phénols produits au cours de la réaction jouant le rôle du catalyseur.

L'énergie d'activation de la réaction a été déterminée selon différentes méthodes. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature pour d'autres types de structures polymères.

Un tel mécanisme autocatalytique conduit à une décomposition très rapide des groupements Boc (pour des températures suffisamment élevées), ce qui permet d'envisager des conditions de moussage quasi instantanées.

Basées sur ces résultats, et plus particulièrement sur l'étude de l'évolution du temps de demi-réaction avec la température, des conditions minimum de moussage ont été déterminées pour les deux structures polymères PPQ-Boc et PPQ-2Boc, à savoir respectivement un traitement thermique de 2 min à 160 °C et 2 min à 150 °C.

Enfin il a été mis en évidence la libération simultanée du CO<sub>2</sub> et de l'isobutène lors de la décomposition des groupements boc.

Le chapitre suivant sera donc consacré à l'élaboration de films polymères poreux en appliquant des conditions de moussage adaptées.

## Références

- [1] Ichikawa, R. , Hata, M. , Okimoto, N. , Oikawa-Handa, S. , Tsuda, M., Acid-catalyzed deprotection mechanism of *tert*-butyloxycarbonyloxy polymers in chemically amplified resists, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **1998**, (36), 1035-1042.
- [2] MacDonald, S.A. , Willson, C.G. , Fréchet, J.M.J., Chemical amplification in high-resolution imaging systems, *Acc. Chem. Res.* **1994**, (27), 151-158.
- [3] Notario, R. , Quijano, J. , Sanchez, C. , Vélez, E., Theoretical study of the mechanism of thermal decomposition of carbonate esters in the gas phase, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, (18), 134-141.
- [4] Tanimura, S. , Kumada, T. , Ueyama, A. , Kobayashi, J. , Kuramoto, K., Thermal decomposition analysis of spin-coated films of partly protected polyvinylphenol with the *t*-butoxycarbonyl group using time-resolved IR, *Appl. Spectroscopy* **1997**, (51), 1352-1354.
- [5] Hansen, M.M. , Riggs, J.R., A novel protecting group for hindered phenols, *Tetrahedron Lett.* **1998**, (39), 2705-2706.
- [6] Khawam, A. , Flanagan, D.R., Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics. I isothermal kinetic studies, *Thermochim. Acta* **2005**, (429), 93-102.
- [7] Khawam, A. , Flanagan, D.R., Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics. II Nonisothermal kinetic studies, *Thermochim. Acta* **2005**, (436), 101-112.
- [8] Vyazovkin, S., Reply to "What is meant by the term 'variable activation energy' when applied in the kinetic analyses of solid state decompositions (crytolysis reactions)?" *Thermochim. Acta* **2003**, (397), 269-271.
- [9] Galwey, A.K., What is meant by the term 'variable activation energy' when applied in the kinetic analyses of solid state decompositions (crytolysis reactions)?, *Thermochim. Acta* **2003**, (397), 249-268.
- [10] Galwey, A.K. , Brown, M.E., Solid state decomposition - stagnation or progress?, *J. Therm. Anal.* **2000**, (60), 863-877.
- [11] Brown, M.E., Some kinetic aspects of thermal analysis, *J. Therm. Anal.* **1997**, (49), 17-32.





## **Chapitre V**

**Formation et caractérisation de films**

**PPQ poreux**

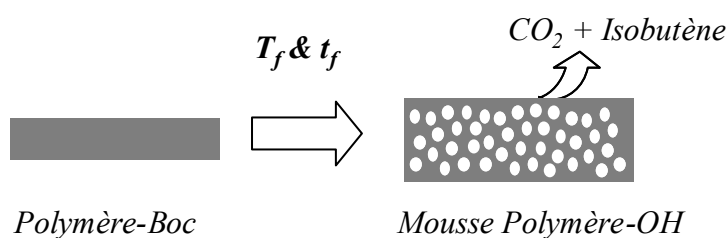


## SOMMAIRE

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>185</b>
<b>II. FORMATION DE LA POROSITE : TAUX VOLUMIQUE DE LA POROSITE.....</b>	<b>186</b>
II.1. MESURE DE LA DENSITE MASSIQUE .....	186
II.2. INFLUENCE DU TEMPS DE MOUSSAGE .....	188
II.3. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA FORMATION DE LA POROSITE .....	189
II.4. TRANSITION TRANSPARENT / OPAQUE .....	191
II.5. CORRELATION AVEC LA VARIATION D'ÉPAISSEUR.....	192
<b>III. ETUDE MORPHOLOGIQUE DE LA POROSITE.....</b>	<b>195</b>
III.1. MORPHOLOGIE CŒUR POREUX/PEAU DENSE (EFFET DE L'ÉPAISSEUR) .....	195
III.2. MOUSSES DE PPQ-OH (TRAITEMENT DE PPQ-BOC) .....	197
III.2.1. Observations MEB et MET.....	197
III.2.2. Caractérisation et mécanisme de formation de la porosité.....	200
III.3. MOUSSES DE PPQ/PPQ-OH (TRAITEMENT DE PPQ/PPQ-BOC).....	203
III.4. MOUSSES DE PPQ-2OH (TRAITEMENT DE PPQ-2BOC) .....	208
III.4.1. Observations MEB et MET.....	208
III.4.2. Caractérisation et mécanismes de formation de la porosité.....	211
III.5. MOUSSES DE PPQ/PPQ-2OH (TRAITEMENT DE PPQ/PPQ-2BOC).....	213
III.5.1. Observations MEB et MET.....	213
III.5.2. Caractérisation et mécanismes de formation de la porosité.....	219
III.5.3. Anisotropie de la porosité.....	224
III.6. CONCLUSION SUR LA MORPHOLOGIE.....	225
<b>IV. ETUDE DIELECTRIQUE DES MOUSSES PPQ .....</b>	<b>227</b>
IV.1. MESURE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE .....	227
IV.2. ETUDE DIELECTRIQUE DES FILMS POREUX .....	229
IV.2.1. Mousse de PPQ-OH.....	229
IV.2.2. Mousse de PPQ/PPQ-OH.....	230
IV.2.3. Mousse de PPQ/PPQ-2OH .....	231
IV.3. CONCLUSION .....	232
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>233</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>235</b>

## I. Introduction

Afin d'élaborer des matériaux poreux, les films denses de poly(phénylquinoxaline)s portant des groupements Boc ont été traités thermiquement sous atmosphère inerte (azote). Les conditions de traitement, à savoir la température et le temps de moussage sont notés respectivement  $T_f$  et  $t_f$ . Pendant ce traitement thermique, la thermolyse des Boc conduit à la libération simultanée de  $\text{CO}_2$  et d'isobutène qui jouent le rôle d'agents de moussage (*Figure 1*).



**Figure 1. Concept de moussage.**

Dans ce procédé, le moussage est très probablement basé sur un mécanisme de nucléation et croissance de cellules. En effet, lors du traitement thermique des PPQ fonctionnalisés, de fortes proportions de gaz sont générées. La matrice polymère, dans un état sursaturé, se trouve alors en instabilité thermodynamique et conduit à la nucléation de cellules. Par analogie avec les procédés conventionnels de moussage, l'expansion de la mousse est due à une croissance des cellules, provenant de la diffusion du gaz contenu dans le polymère vers l'intérieur des cellules. La stabilisation du matériau cellulaire obtenu découle de l'équilibre entre les forces exercées par le gaz dans les cellules et les contraintes imposées par le polymère (tension superficielle, viscosité).

Le gaz libéré et dissous dans le polymère a par ailleurs un effet très important de plastification. En modifiant considérablement les propriétés viscoélastiques du polymère, cette plastification permet une croissance des pores plus ou moins importante.

Enfin, la diffusion du gaz vers l'extérieur du film conduit à une évolution du système d'un état caoutchoutique à un état vitreux, ce qui favorise la stabilisation de la mousse polymère. Il est ainsi essentiel de noter le caractère évolutif du système.

Le moussage est donc issu d'un mécanisme complexe qui dépend de nombreux facteurs tels que  $T_f$  et  $t_f$ , mais aussi de l'épaisseur de l'échantillon, ainsi que des propriétés physico-chimiques et thermomécaniques de la matrice polymère. L'influence de ces facteurs expérimentaux sur les caractéristiques du matériau poreux final sera étudiée, l'objectif étant de comprendre au mieux son mécanisme de formation, voire de le contrôler.

## II. Formation de la porosité : Taux volumique de la porosité

L'obtention de matériaux poreux peut être mise en évidence en mesurant la diminution de la densité massique des films, après traitement thermique.

### II.1. Mesure de la densité massique

La pycnométrie est une méthode de mesure de densité massique simple et communément utilisée, elle n'est cependant pas très adaptée à des échantillons sous forme de films minces (20 – 60  $\mu\text{m}$ ). En effet, les faibles variations de masse et de volume conduisent à une trop grande imprécision de cette méthode.

La densité des films polymère a donc été mesurée par une technique de flottation. L'échantillon est immergé dans un mélange de deux solvants et les proportions de chacun d'eux sont ajustées jusqu'à ce que l'isodensité soit obtenue. La densité du mélange est alors déterminée par la pesée précise d'un volume connu. La valeur mesurée correspond à la densité du film échantillon. En fonction de la densité de l'échantillon, différents mélanges de solvants ont été utilisés :

Solvant 1/Solvant 2	Gamme de densités accessibles (20 °C)
Ether de pétrole (EP) / Cyclohexane	0.647 - 0.765
Cyclohexane / Tétrachloroéthylène	0.765 – 1.621
Eau distillée / NaBr ( $10^3$ g/L) aqueux	0.998 – 1.419

**Tableau 1. Couples de solvants utilisés.**

L'utilisation de plusieurs couples de solvants de densités assez proches permet de déterminer la densité de l'échantillon avec une grande précision.

A partir de la densité d'un échantillon poreux et connaissant la densité du même matériau dense, un calcul rapide selon l'équation (1) permet d'évaluer le taux volumique de porosité par rapport au matériau dense de référence.

$$X = 1 - (d_{\text{isodensité}} / d_{\text{réf}}) \quad (\text{Eq. 1})$$

avec  $X$  le taux volumique de porosité,  $d_{\text{isodensité}}$  la densité du mélange d'isodensité et  $d_{\text{réf}}$  la densité de l'échantillon dense pris comme référence ( $P = 0 \text{ \%vol}$ ).

La densité de référence pour la mesure de la porosité, est celle d'échantillons polymères greffés Boc et traités thermiquement à de faibles températures (ne présentant donc aucune porosité). De façon surprenante, cette densité de référence est généralement inférieure (particulièrement pour les structures 2OH) à celle d'un film de même structure mais obtenu par coulée-évaporation et sans traitement thermique (*Tableau 2*). Il est probable que ces différences soient liées au procédé de mise en œuvre des films, qui s'accompagne d'une organisation macromoléculaire spécifique dans chacun des cas. On suppose en particulier que la présence ou non de fonctions catéchols (respectivement lors de la mise en œuvre de PPQ-2OH et PPQ-2Boc) est à l'origine de ces variations.

Structures	d (20 °C) film <sup>a</sup>	d (20 °C) référence <sup>b</sup>	$\Delta$ (%)
PPQ-OH	1.335	1.337	-0.15
PPQ/PPQ-OH seq42	1.311	1.309	0.15
PPQ/PPQ-OH stat42	1.307	1.298	0.69
PPQ-2OH	1.383	1.352	2.24
PPQ/PPQ-2OH stat50	1.346	1.316	2.23
PPQ/PPQ-2OH seq50A	1.348	1.316	2.37
PPQ/PPQ-2OH seq50B	1.337	1.318	1.42

<sup>a</sup>film obtenu par coulée-évaporation. <sup>b</sup>échantillons de polymères greffés Boc et traités à des températures telles que  $P = 0 \text{ \%}$ .

**Tableau 2. Densité des structures étudiées.**

Les mesures de densité massique donnent accès uniquement à la porosité dite fermée, c'est-à-dire qui ne présente pas d'interconnectivité en particulier avec le milieu extérieur. En effet, toute porosité ouverte sur l'extérieur peut conduire à un remplissage total ou partiel des pores (en fonction de la mouillabilité), ce qui conduit à une sous estimation du taux de porosité réel.

## II.2. Influence du temps de moussage

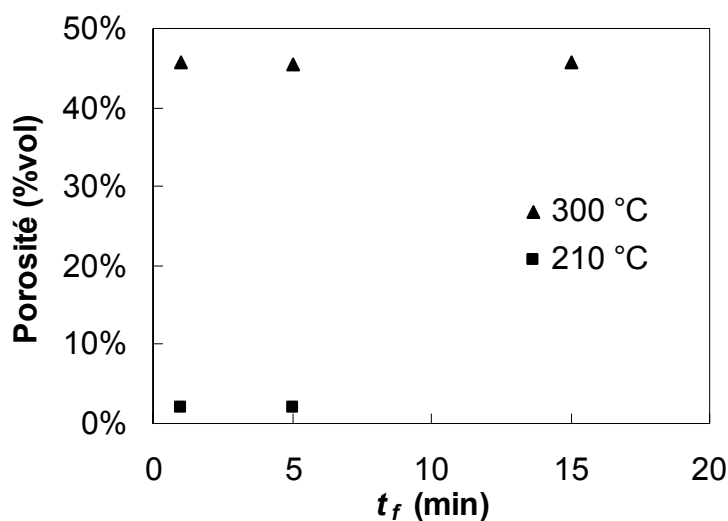
Différents échantillons (films d'épaisseurs de 20 à 50  $\mu\text{m}$ ) ont été traités thermiquement à une température  $T_f$  (de 150 à 300  $^{\circ}\text{C}$ ), pour différents temps de moussage  $t_f$  (de 1 à 15 min).

La décomposition totale des groupements Boc dans de telles conditions a été confirmée par RMN. L'étude cinétique détaillée du chapitre IV avait en effet permis d'extrapoler des conditions de déprotection totale pour les différentes structures de type PPQ-Boc et PPQ-2Boc sous forme de poudres finement divisées. Il était cependant essentiel de vérifier la totalité de la déprotection pour des échantillons sous forme de films (*Tableau 3*).

PPQ-Boc	PPQ-2Boc
210 $^{\circ}\text{C}$ - 1 min	160 $^{\circ}\text{C}$ - 5 min
230 $^{\circ}\text{C}$ - 1 min	180 $^{\circ}\text{C}$ - 5 min
240 $^{\circ}\text{C}$ - 1 min	180 $^{\circ}\text{C}$ - 1 min

**Tableau 3.** Conditions de  $T_f$  et  $t_f$  pour lesquelles la déprotection totale a été confirmée par RMN $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 25  $^{\circ}\text{C}$ ).

La densité des échantillons diminue lorsque  $T_f$  augmente, indiquant une augmentation du taux volumique de la porosité formée. En revanche, pour une température de moussage donnée, aucune variation significative de la porosité n'a pu être observée pour des temps de moussage compris entre 1 et 15 min comme représenté ci-dessous pour des échantillons de PPQ-Boc.



**Figure 2.** Effet du temps de moussage sur la porosité formée pour un échantillon de PPQ-Boc à  $T_f$  de 210 et 300  $^{\circ}\text{C}$  (50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur).

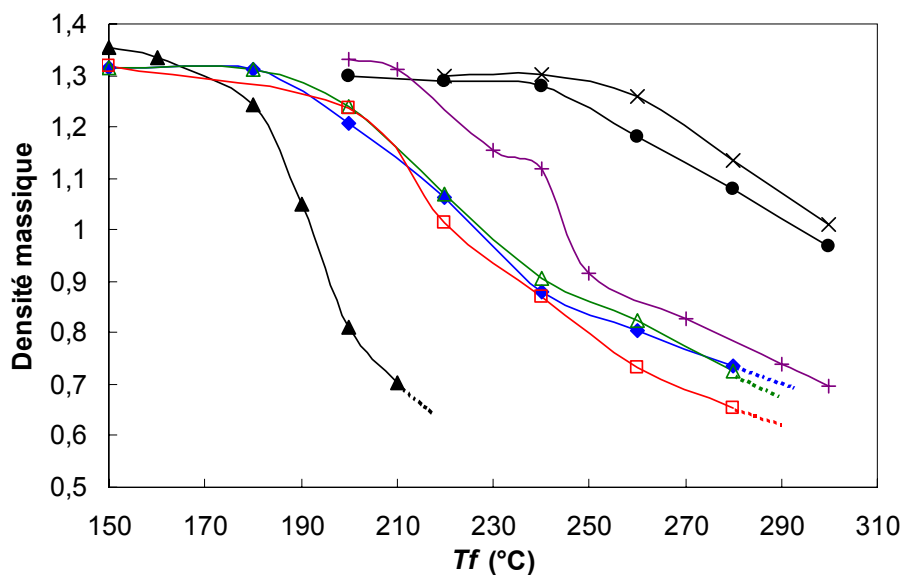


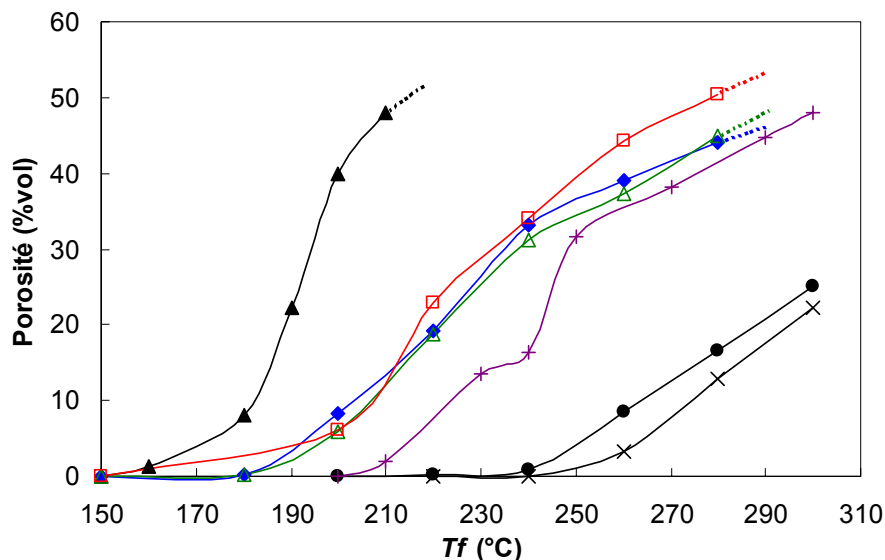
Il semble ainsi que le mécanisme de moussage soit extrêmement rapide et qu'un traitement thermique d'une durée d'une minute soit suffisant pour l'élaboration des films poreux. Ces résultats suggèrent également une bonne stabilité des structures poreuses dans la gamme de temps et de températures étudiées. Ainsi, sauf indication contraire, les échantillons décrits dans ce travail ont été traités thermiquement pour un temps de moussage de 1 min.

D'autre part, Krause *et al.*[1] montrent dans une étude sur les transferts de chaleurs que le temps caractéristique associé devient comparable au temps de moussage (de l'ordre de la minute) si des échantillons d'épaisseurs avoisinant le millimètre sont utilisés. Par contre, pour des épaisseurs de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , le temps nécessaire au transfert de chaleur peut être négligé.

### II.3. Effet de la température sur la formation de la porosité

Des échantillons de films de différentes structures ont été traités thermiquement pendant 1 min à des températures de moussage comprises entre 150 et 300 °C. Les densités massiques mesurées ainsi que les taux volumiques de porosité associés sont présentés dans les figures ci-dessous.





*Figure 3. Evolution de la densité et de la porosité en fonction de la température de moussage pour différents types de structures PPQ.*

*(—▲—) PPQ-2Boc, (—□—) PPQ/PPQ-2Boc seq50B, (—◆—) PPQ/PPQ-2Boc seq50A, (—△—) PPQ/PPQ-2Boc stat50, (—+—) PPQ-Boc, (—●—) PPQ/PPQ-Boc seq42, (—×—) PPQ/PPQ-Boc stat42. Les pointillés indiquent que la densité des échantillons devient inférieure à la limite mesurable. Echantillons d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ .*

Quelle que soit la structure étudiée, il existe une température limite en dessous de laquelle aucune porosité n'est mise en évidence par mesure de densité. Dans de telles conditions, la température de traitement thermique doit se situer au dessous de la  $T_g$  du mélange polymère/gaz et l'absence de porosité pourrait s'expliquer par l'état vitreux du système qui empêche toute déformation viscoélastique. De plus, cette absence de porosité s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur des films de l'ordre de 10 %. Ainsi il est probable que les espaces libres créés par l'élimination des groupements Boc n'atteignent pas une taille thermodynamiquement stable et disparaissent par un effondrement de la structure.

Lorsque la température de moussage est supérieure à cette limite  $T_{\text{min}}$ , la densité mesurée diminue, suggérant la formation d'une porosité. Dans ce cas, la viscosité du système devient suffisamment faible pour permettre le mouvement des chaînes macromoléculaires, ce qui permet un phénomène de moussage par les gaz générés in situ. En accord avec ce qui est communément établi pour le procédé de moussage conventionnel, cette température limite est ainsi assimilée à la  $T_g$  du système polymère/gaz.

Comme indiqué dans le *Tableau 4*, les valeurs de  $T_{\text{min}}$  dépendent fortement de la  $T_g$  de la matrice polymère mais aussi de la proportion de gaz libérés. En revanche, l'architecture ne semble pas avoir une grande influence.

Structures finales	[gaz] (mg/g polymère)	T <sub>g</sub> (TMA) (°C)	T <sub>min</sub> <sup>a</sup> (°C)
PPQ-OH	345	370	200
PPQ/PPQ-OH seq42	150	348	240
PPQ/PPQ-OH stat42	150	348	240
PPQ-2OH	654	355	160
PPQ/PPQ-2OH stat50	343	357	180
PPQ/PPQ-2OH seq50A	343	356	180
PPQ/PPQ-2OH seq50B	343	357	180

<sup>a</sup>Température à partir de laquelle une porosité est observée; assimilée à la  $T_g$  du mélange polymère/gaz.

**Tableau 4. Caractéristiques des structures étudiées et du mécanisme de moussage.**

On peut également remarquer *Figure 3* qu'une augmentation de la quantité de gaz et/ou une diminution de la  $T_g$  du polymère conduit à un taux volumique de porosité plus important (à  $T_f$  équivalentes). Ce résultat est en accord avec la littérature qui relie cette augmentation de porosité à une viscosité plus faible du système.

Probablement grâce à la très haute  $T_g$  des structures étudiées, aucune diminution de porosité n'est observée pour des températures élevées (*Figure 3*), alors qu'un tel comportement est courant pour d'autres polymères[1-3].

## II.4. Transition transparent / opaque

L'aspect final des films poreux dépend de la température du traitement thermique appliqué. Ainsi, alors que les films restent transparents pour des températures relativement faibles, ils deviennent systématiquement opaques à des températures plus élevées. Cette observation suggère que la taille des pores formés dépend fortement des conditions expérimentales et qu'au-delà d'une température correspondant à une transition transparent/opaque  $T_{T/O}$ , une macroporosité (> 400 nm) doit se former.

La température de transition observée pour les différentes structures étudiées ainsi que le taux de porosité sont reportés dans le *Tableau 5*.

Structures	[gaz] (mg/g polymère)	T <sub>min</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>T/O</sub> (°C)	P (%vol)
PPQ-OH	345	200	235	15.0
PPQ/PPQ-OH seq42	150	240	255	6.6
PPQ/PPQ-OH stat42	150	240	255	2.4
PPQ-2OH	654	160	185	15.2
PPQ/PPQ-2OH stat50	343	180	220	18.7
PPQ/PPQ-2OH seq50A	343	180	210	13.7
PPQ/PPQ-2OH seq50B	343	180	210	14.6

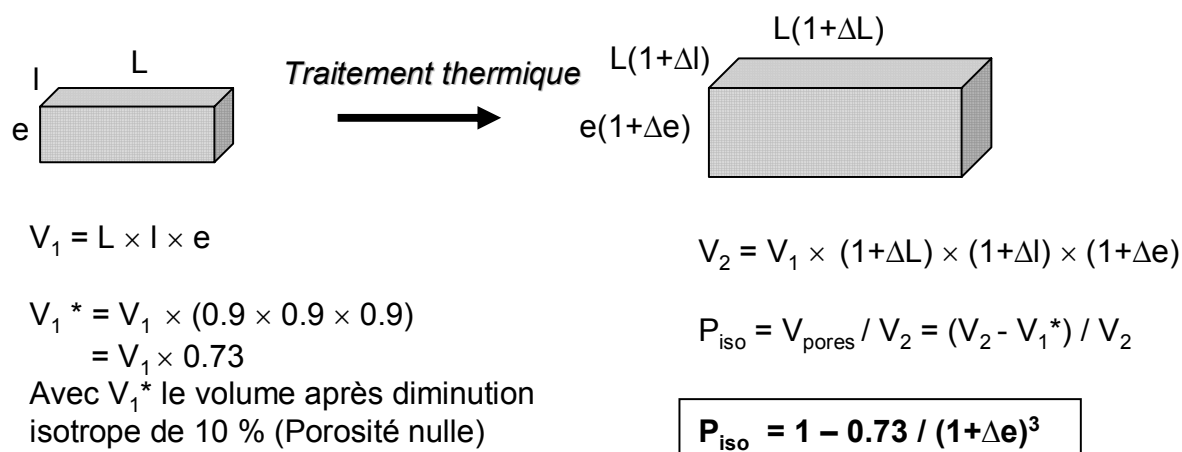
**Tableau 5. Température de transition transparent/opaque et porosité associée.**

La température de transition transparent/opaque est directement reliée à la quantité de gaz libéré. Cette température est d'autant plus basse (185 °C) que le taux de gaz est élevé (654 mg/g).

L'écart entre la température minimum de moussage T<sub>min</sub> et la température de transition T<sub>T/O</sub> peut être défini comme une "fenêtre" pour l'obtention de la nanoporosité. La gamme de température la plus étroite est celle pour les copolymères ayant le taux de groupements thermolabiles le plus faible ([gaz] la plus faible).

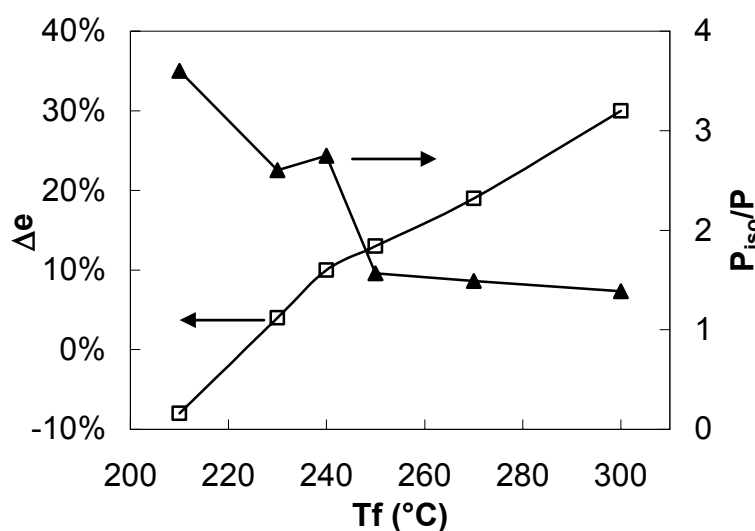
## II.5. Corrélation avec la variation d'épaisseur

L'augmentation de la porosité s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur des films. Cette augmentation a été mesurée. Un exemple est reporté *Figure 5* dans le cas de PPQ-Boc. Il est cependant plus intéressant d'étudier le taux volumique de la porosité que l'on pourrait déduire si la déformation était isotrope. Le schéma ci-dessous représente ainsi la déformation d'un échantillon parallélépipédique suivant les trois longueurs caractéristiques l, L et e. Dans le cas d'une déformation isotrope,  $\Delta l = \Delta L = \Delta e$ . Rappelons également que dans le cas d'un film dense obtenu après traitement, on observe une diminution de l'épaisseur ( $\Delta e = -10\%$ ). Il est alors possible de calculer la porosité théorique dans le cas d'une déformation isotrope et connaissant la variation d'épaisseur expérimentale. Ce calcul est explicité dans la figure ci-dessous.



**Figure 4. Cas d'une déformation isotrope. Calcul théorique de la porosité.**

On peut alors calculer le rapport entre le taux volumique réel ( $P$ ) et celui calculé d'après une déformation isotrope ( $P_{iso}$ ). Ce rapport, représenté sur la *Figure 5*, est ainsi significatif de l'écart à l'isotropie.



**Figure 5. Variation de l'épaisseur et du rapport  $P_{iso}/P$  en fonction de la température de moussage pour un échantillon de PPQ-Boc.**

On observe ainsi un certain écart à l'isotropie, en particulier pour les faibles températures de moussage. Lorsqu'on se déplace vers les plus hautes  $T_f$ , la déformation se rapproche de l'isotropie. On peut en déduire que la déformation se fait préférentiellement selon l'épaisseur, et particulièrement pour les faibles  $T_f$ . Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que l'épaisseur est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  alors que les autres dimensions sont voisines du mm. La diffusion du gaz généré in situ va donc se faire vers l'extérieur selon le chemin le plus court. Cette direction du

chemin préférentiel de diffusion peut donc entraîner une déformation préférentielle selon l'épaisseur.

Enfin, cet écart à l'isotropie a été observé de manière assez similaire pour les autres structures. Il faudra ainsi s'intéresser lors de l'étude morphologique à une orientation possible de la porosité.

### III. Etude morphologique de la porosité

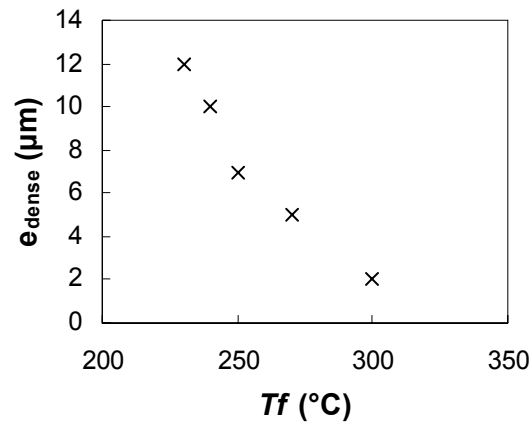
Deux types d'analyses ont été réalisés pour étudier la morphologie des matériaux poreux:

- 1) Les faciès de rupture des différents échantillons ont d'une part été observés au microscope électronique à balayage (MEB), de façon à caractériser les matériaux à l'échelle macroscopique.
- 2) Des analyses par microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées pour accéder à des informations à une échelle nanométrique. Dans ce cas, les clichés correspondant à une coupe dans l'épaisseur des films poreux (ceux-ci ayant préalablement été inclus dans une résine époxy et coupés transversalement au microtome).

#### III.1. Morphologie cœur poreux/peau dense (effet de l'épaisseur)

D'après les images MEB réalisées sur les films obtenus après traitement thermique, la morphologie des matériaux poreux est similaire à celle des mousses générées par les procédés conventionnels, avec un cœur poreux et une peau dense en surface. La présence de l'épaisseur non poreuse est, pour les procédés classiques, attribuée à la diffusion rapide vers l'extérieur des gaz présents en surface, lors des étapes de dépressurisation et de transfert d'enceinte[1]. L'obtention d'une morphologie comparable dans le cadre de notre étude, tend donc à suggérer une diffusion préférentielle des gaz proches de la surface vers l'extérieur, pendant le traitement thermique.

Par ailleurs, l'épaisseur de la couche dense diminue avec la température, ce qui est présenté dans la figure ci-dessous avec l'exemple d'une mousse PPQ-OH. Un tel comportement a déjà été décrit par Krause *et al.*[1].



**Figure 6. Evolution de l'épaisseur de la couche dense en fonction de  $T_f$  pour une mousse de PPQ-OH.**

Pour une  $T_f$  fixée, l'épaisseur de cette couche dense est par ailleurs indépendante de l'épaisseur initiale du film considéré. En conséquence, pour une  $T_f$  donnée, il semblerait qu'il existe une épaisseur critique ( $e^*$ ) au dessous de laquelle aucune porosité ne puisse être obtenue. L'existence d'une telle épaisseur critique ( $e^* = 2 \cdot e_{\text{dense}}$ ) a été vérifiée expérimentalement et corrobore les observations de Doshi *et al.*[4].

Il semble donc difficile par les procédés de moussage (que ce soit avec la méthode conventionnelle ou selon la stratégie adoptée dans cette étude) d'obtenir des couches minces ( $< 1\mu\text{m}$ ) poreuses. Pour pallier ce problème, une solution consistant à "bloquer" ou "limiter" la diffusion du gaz vers l'extérieur pourrait être envisagée. La validité de cette stratégie a très récemment été démontrée par Spontak *et al.*[5, 6] en traitant un film polymère placé en "sandwich" entre deux plaques d'acier. Ce résultat ouvre de nouvelles perspectives pour l'élaboration de matériaux minces multicouches et dont la couche extérieure "barrière" à la diffusion des gaz permettrait de contrôler la formation de la couche poreuse intermédiaire.

Pour chaque type de structure, une évaluation qualitative de la morphologie des films basée sur des observations en MEB et MET sera tout d'abord présentée. Ces résultats seront alors analysés plus en détail de façon à émettre des hypothèses permettant d'expliquer la formation des pores et tenter d'établir des relations structures-morphologies en fonction des conditions expérimentales choisies pour le traitement thermique.

Pour ce faire, les matériaux poreux sont caractérisés principalement par deux paramètres, à savoir la taille des cellules (diamètre moyen) et la densité de cellules  $N_c$ . Cette dernière correspond au nombre de cellules par unité de volume et est exprimée en cellules/cm<sup>3</sup>. Elle est calculée à partir des images MEB et MET en utilisant la méthode proposée par Kumar et Weller[2]:



$$N_c = \frac{I}{I-V_f} \left( \frac{nM^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

avec  $V_f$  le taux de porosité,  $n$  le nombre de cellules sur l'image,  $M$  l'agrandissement et  $A$  l'aire de l'image ( $\text{cm}^2$ ).

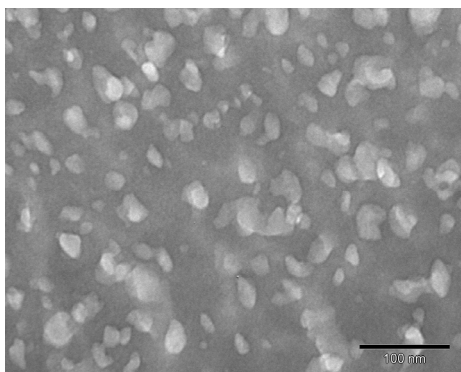
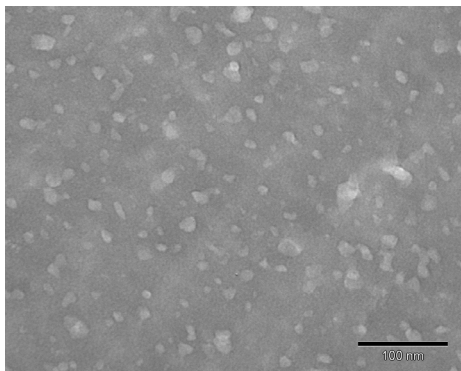
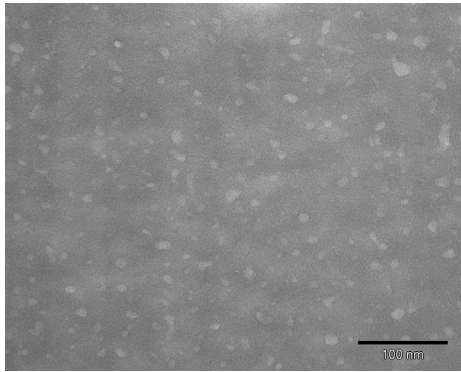
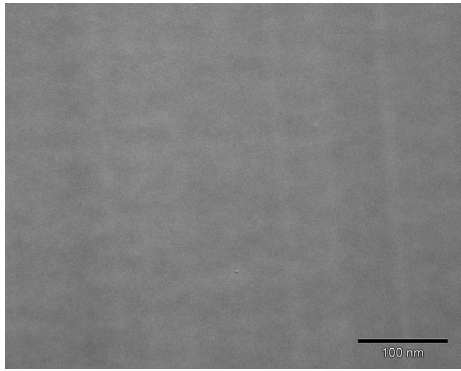
## **III.2. Mousses de PPQ-OH (Traitement de PPQ-Boc)**

### III.2.1. Observations MEB et MET

Comme mentionné précédemment, une porosité a été mise en évidence pour des films de PPQ-Boc traités entre 210 et 300 °C (et le taux volumique de porosité augmente avec la température). Les caractérisations MEB et MET de ces échantillons sont représentés ci-dessous:

Nanoporesité

Coexistence Nano-Macroporesité



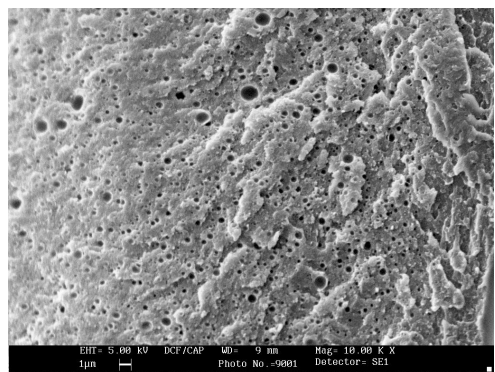
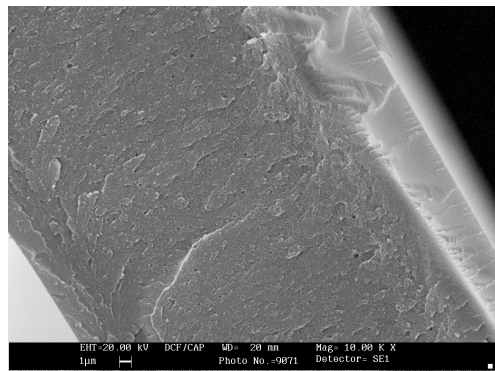
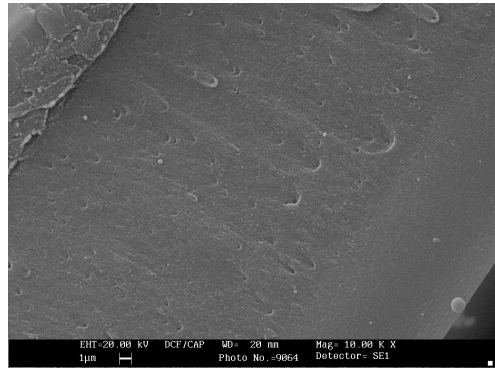
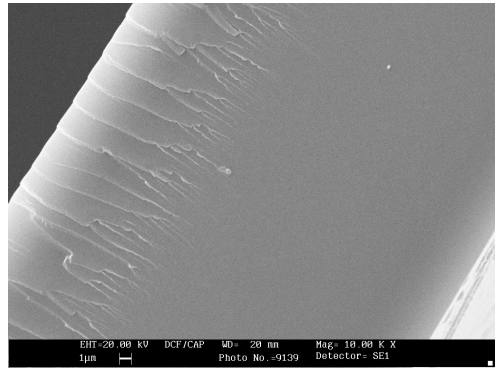
*MET*

210 (2%)

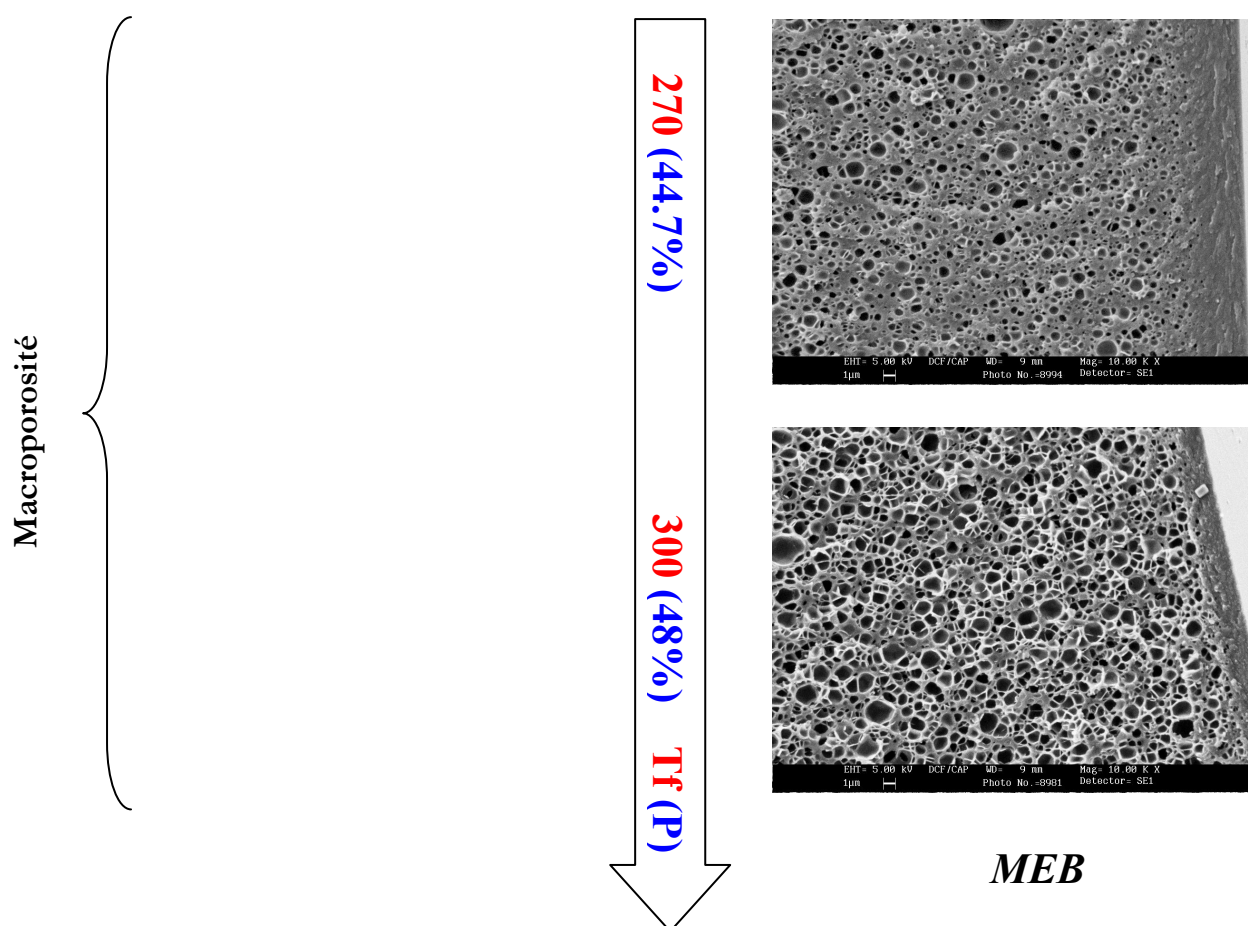
230 (13.6%)

240 (16.3%)

250 (31.6%) **Tf(P)**



*MEB*



**Figure 7. Images MET et MEB de films PPQ-Boc traités thermiquement ( $T_f$  en °C,  $P$  en %vol, épaisseur  $50\ \mu\text{m}$ ).**

En fonction de la température de moussage, plusieurs morphologies peuvent être identifiées.

Pour  $T_f < 240\ ^\circ\text{C}$ , aucune porosité significative ne peut être observée en MEB alors que les clichés MET montrent l'existence d'une porosité fermée homogène et de très faible taille (de l'ordre de  $10\ \text{nm}$ ).

Pour  $240 \leq T_f \leq 250\ ^\circ\text{C}$ , la présence de nano-cellules similaires à celles observées précédemment est confirmée par MET (la taille semble néanmoins augmenter en fonction de la température). Les matériaux traités thermiquement dans cette gamme de température sont par ailleurs caractérisés par l'apparition, à l'échelle macroscopique, de cellules de diamètres plus élevés (MEB). Ces traitements permettent donc d'obtenir des matériaux présentant la coexistence de nano- et macro-cellules. L'analyse par MET à différents grossissements d'un film traité à  $250\ ^\circ\text{C}$  confirme ce type de morphologie (Figure 8).

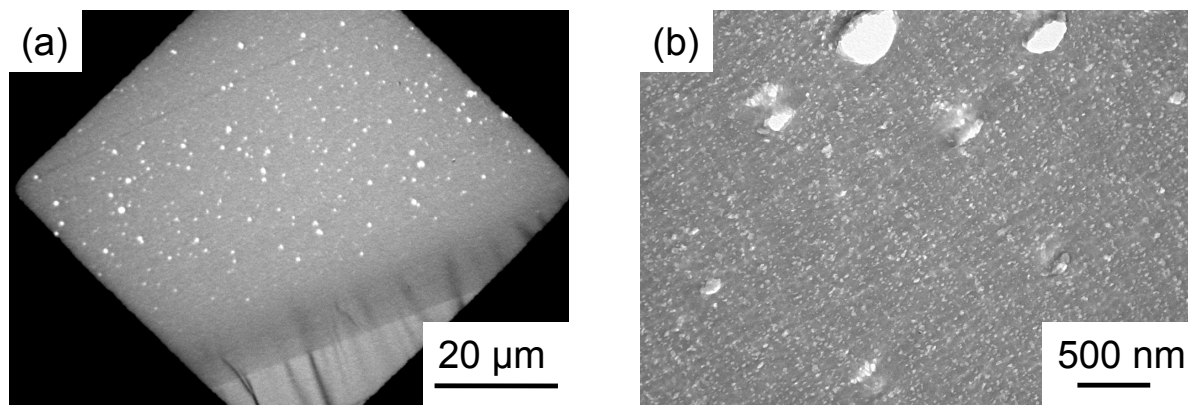


Figure 8. Images MET d'un film PPQ-Boc traité à 250 °C (épaisseur 50 μm).

Enfin, pour  $T_f > 250$  °C, la porosité observée est essentiellement macroscopique. Une structure de type ultramicrocellulaire est alors obtenue.

### III.2.2. Caractérisation et mécanisme de formation de la porosité

L'évolution du diamètre moyen et de la densité de cellules en fonction de la température  $T_f$  est représentée sur la Figure 9 pour les nano-et macro-cellules. Les résultats obtenus résultent d'un traitement d'image à partir d'au moins 3 clichés de microscopie possédant au minimum 100 cellules chacune.

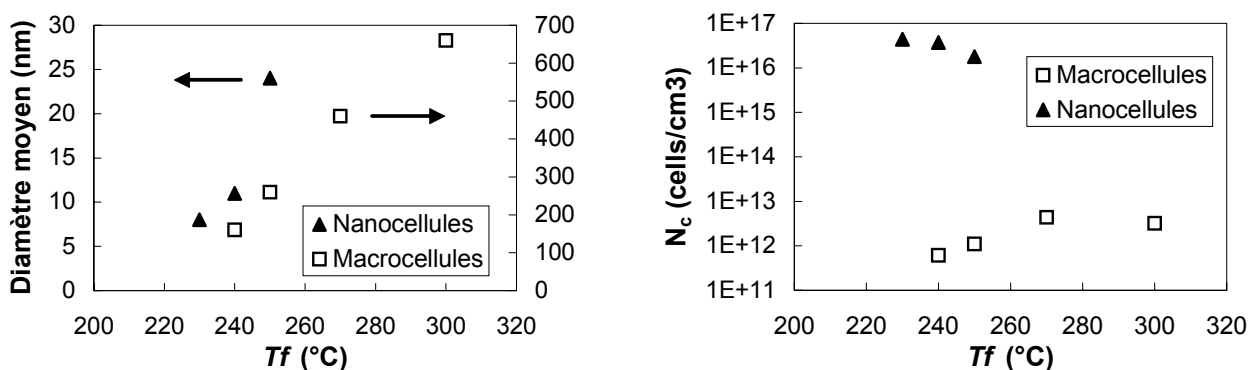


Figure 9. Evolution du diamètre moyen et la densité des nano- et macro-cellules en fonction de  $T_f$ .

$Tf$ (°C)	P (%vol)	$\phi_{\text{NANO}}$ (nm)	$N_{\text{cNANO}}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )	$\phi_{\text{MACRO}}$ (nm)	$N_{\text{cMACRO}}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )
230	13.6	8	$4.4 \cdot 10^{16}$	-	-
240	16.3	11	$3.7 \cdot 10^{16}$	160	$6.1 \cdot 10^{11}$
250	31.6	24	$1.8 \cdot 10^{16}$	260	$1.1 \cdot 10^{12}$
270	44.7	-	-	460	$4.4 \cdot 10^{12}$
300	48.0	-	-	660	$3.2 \cdot 10^{12}$

**Tableau 6. Caractérisation des mousses PPQ-OH.**

*a)  $Tf < 240$  °C*

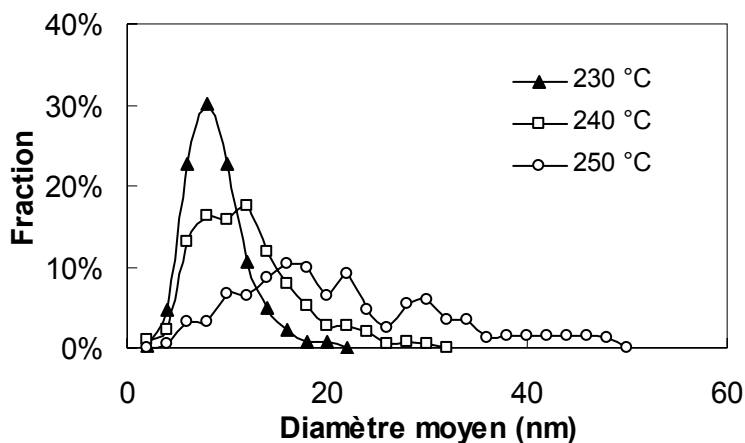
Pour les faibles températures de moussage ( $Tf < 240$  °C), la structure homogène nanoporeuse observée est caractérisée par une taille moyenne de cellule très faible (8 nm) et par une densité de cellules élevée ( $4.4 \cdot 10^{16}$  cellules/cm<sup>3</sup>). L'obtention de telles structures est particulièrement intéressante dans la mesure où, à notre connaissance, aucune méthode conventionnelle de moussage n'a permis à ce jour d'élaborer une telle morphologie.

D'après la théorie classique de la nucléation, la densité de cellules formées dépend fortement de la concentration en gaz dans le polymère. Alors que les concentrations en CO<sub>2</sub> atteintes dans les polymères de hautes  $Tg$  sont généralement comprises entre 37 et 120 mg/g dans les procédés classiques, les concentrations de gaz libérés dans ce procédé sont nettement supérieure (345 mg/g). Cela permet alors d'expliquer les grandes valeurs de densités de cellules observées.

La faible taille des pores (8 nm) est certainement liée à une croissance limitée des cellules nucléées due à la haute  $Tg$  du polymère et donc à une forte viscosité du système pour la température de traitement thermique considérée.

*b)  $240 \leq Tf < 250$  °C*

Lorsque la température augmente (240 et 250 °C respectivement), la taille moyenne des nano-cellules évoluent de 11 à 24 nm. De plus la distribution s'élargie comme indiqué dans la *Figure 10*.



**Figure 10.** Distribution en nombre de la taille des nano-cellules pour des mousses de PPQ-OH.

L'augmentation de la taille avec la température est cohérente avec un mécanisme classique de croissance. En effet, une température élevée conduit à un abaissement de la viscosité du système, permettant une déformation plus importante de la matrice polymère. Cependant l'augmentation de la taille des pores provient certainement aussi d'une coalescence entre nano-cellules. Cette coalescence est suggérée par les formes distordues des nano-cellules observées en MET, ainsi que par la diminution de leur densité  $N_c$ .

L'intervalle de températures  $T_f$  240-250 °C est par ailleurs caractérisé par la coexistence de nano- et macro-cellules (160-260 nm).

Des mousses ayant une coexistence de deux distributions différentes ont déjà été reportées dans la littérature et peuvent avoir plusieurs origines, telles que plusieurs nucléations décalées dans le temps suite à un procédé spécifique[7] ou à une nucléation hétérogène[6, 8]. De telles origines ne sont cependant pas envisageables dans notre cas.

Si l'on suppose que les nano-cellules proviennent d'une nucléation homogène, une explication possible de la coexistence des deux types de porosité repose sur la croissance préférentielle de macro-cellules. Pour un taux volumique de pores donné, les macro-cellules sont thermodynamiquement plus stables car elles présentent une aire surfacique plus faible que les nano-cellules. En considérant que quelques nano-cellules peuvent former des pores de plus grande taille par coalescence, l'aire interfaciale du système peut diminuer par une croissance préférentielle des cellules les plus grosses, diminuant ainsi l'énergie interfaciale totale. Ce mécanisme de réduction de l'énergie interfaciale, appelé mûrissement d'Ostwald[9, 10], permettrait d'expliquer la diminution du nombre de nano-cellules, voire leur disparition pour les températures les plus hautes.

*c)  $T_f > 250\text{ °C}$* 

Traité pour une température supérieure à 250 °C, le film de PPQ-Boc conduit à des mousses ultramicrocellulaires (*Figure 7*) dont la taille moyenne des cellules est comprise entre 460 et 660 nm et  $N_c$  voisine de  $4 \cdot 10^{12}$  cellules/cm<sup>3</sup>. La morphologie obtenue est très similaire à celle des mousses ultramicrocellulaires décrites dans la littérature. Cependant les mousses obtenues présentent une densité supérieure (1 à 2 ordres de grandeur) à celles des mousses de polymères de haute  $T_g$  (polysulfones, poly(éther sulfone)s, poly(éther imide)s)[1, 3]. Les tailles observées sont également plus faibles, ce qui peut être attribué à la forte nucléation et à une croissance relativement faible due à la haute  $T_g$  de PPQ-OH.

Ces premières observations ont permis de montrer que la stratégie adoptée dans ce travail permettait, en fonction des conditions expérimentales, d'obtenir des matériaux poreux avec des tailles de pores allant de la nano à la macroporosité.

Par ailleurs, pour des températures de moussage < 240 °C, des structures homogènes, de taille très faible et ayant une densité de cellule élevée, ont été mis en évidence.

### **III.3. Mousses de PPQ/PPQ-OH (Traitement de PPQ/PPQ-Boc)**

L'analyse des films poreux obtenus à partir des copolymères PPQ/PPQ-Boc permet de comparer les morphologies résultant de deux architectures différentes.

***PPQ/PPQ-Boc seq42***

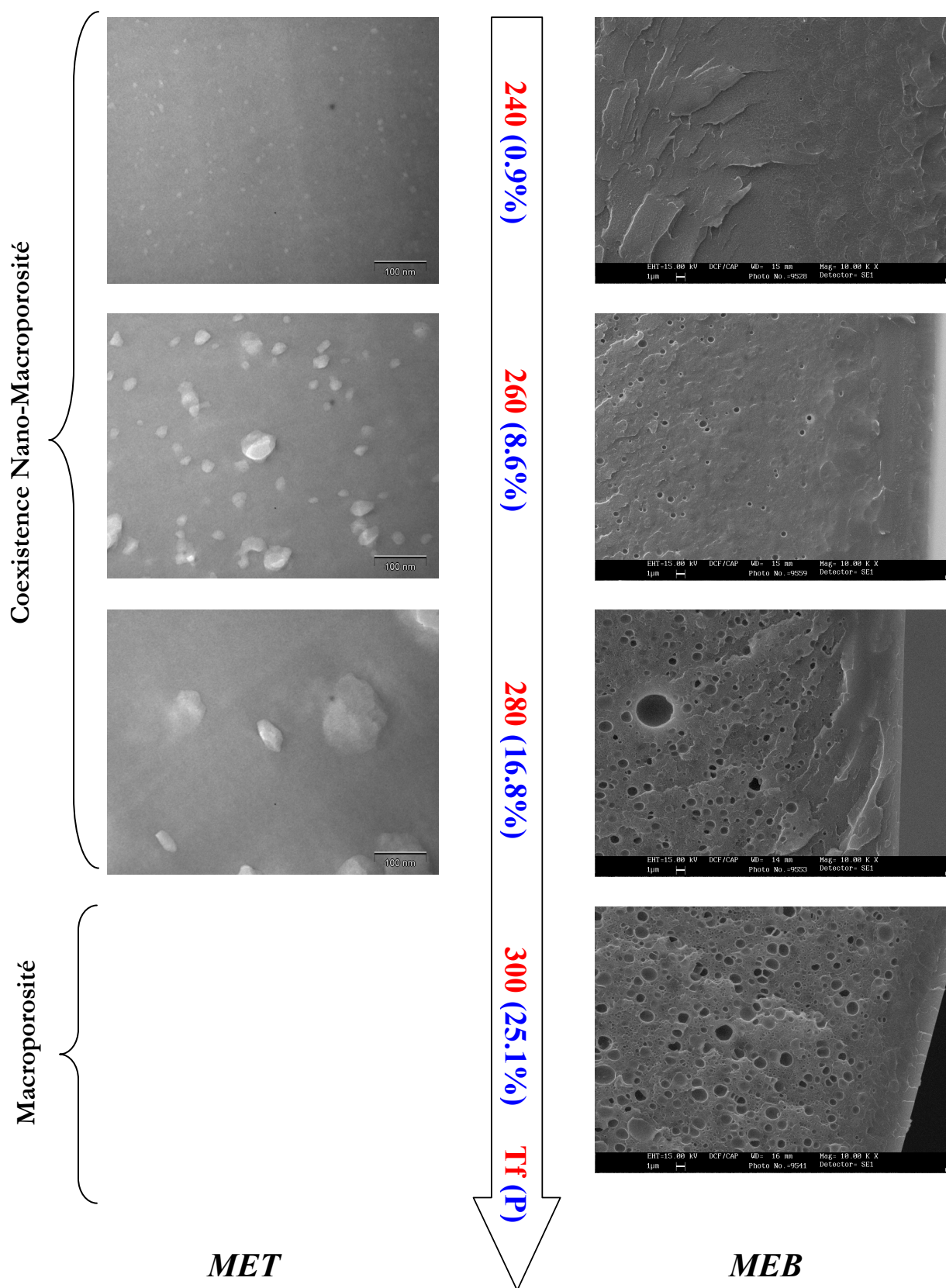
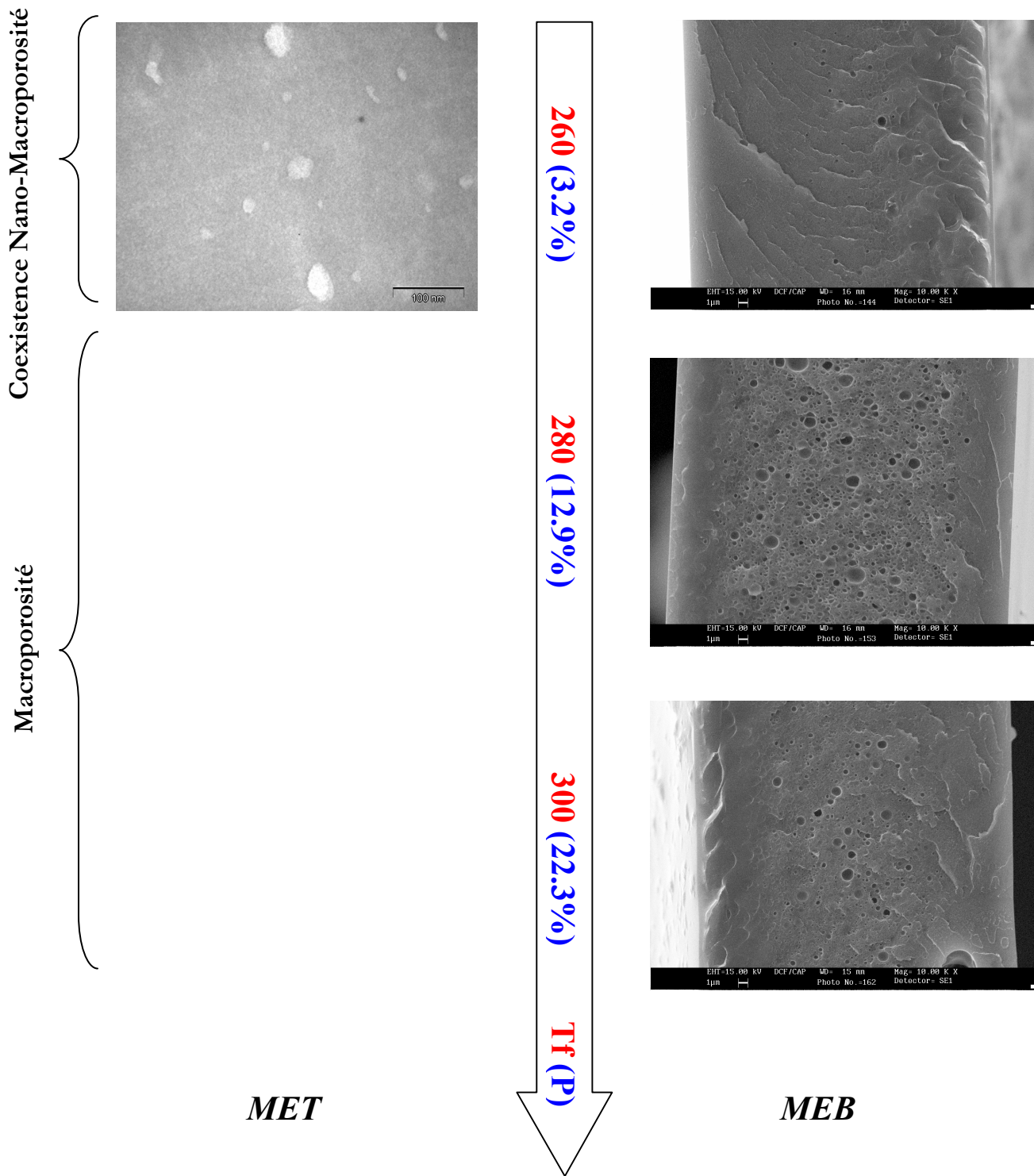


Figure 11. Images MET et MEB d'un film PPQ/PPQ-Boc seq42 traité thermiquement (Tf en °C, P en %vol, épaisseur ≈ 50µm).



***PPQ/PPQ-Boc stat42***



**Figure 12.** Images MET et MEB d'un film PPQ/PPQ-Boc stat42 traité thermiquement ( $T_f$  en °C,  $P$  en %vol, épaisseur  $\approx 30 \mu\text{m}$ ).

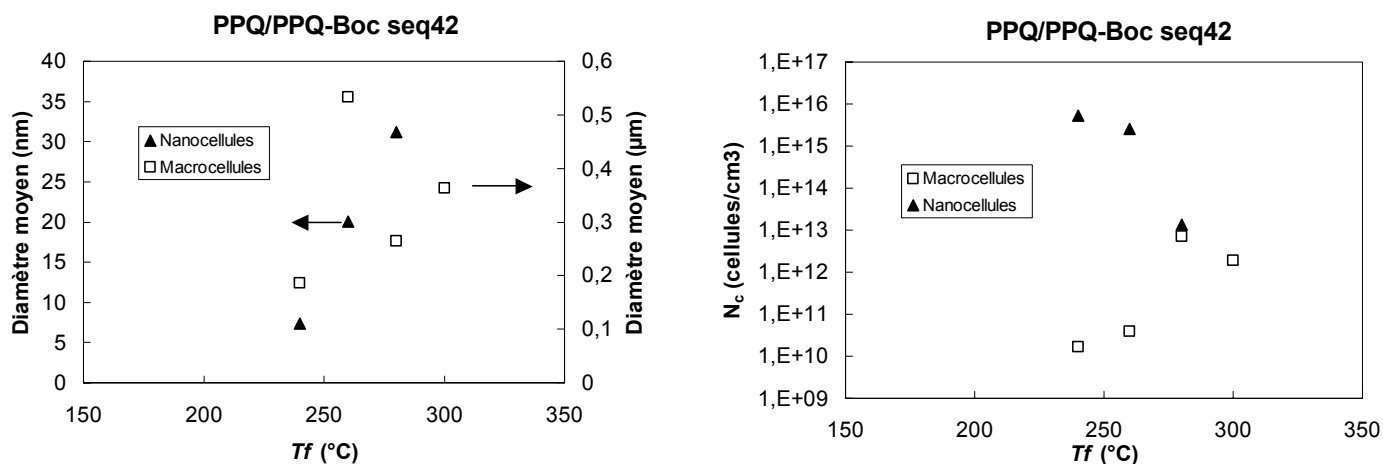


Figure 13. Evolution du diamètre moyen et de la densité des nano- et macro-cellules en fonction de  $T_f$  pour les mousses PPQ/PPQ-Boc seq42.

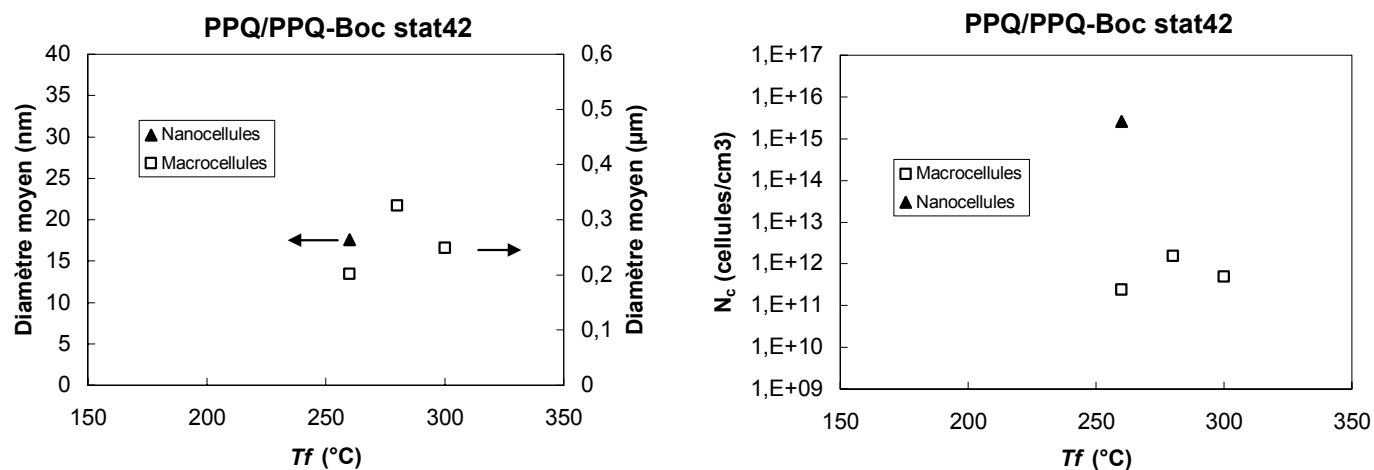


Figure 14. Evolution du diamètre moyen et de la densité des nano- et macro-cellules en fonction de  $T_f$  pour les mousses PPQ/PPQ-Boc stat42.

**PPQ/PPQ-OH seq42**

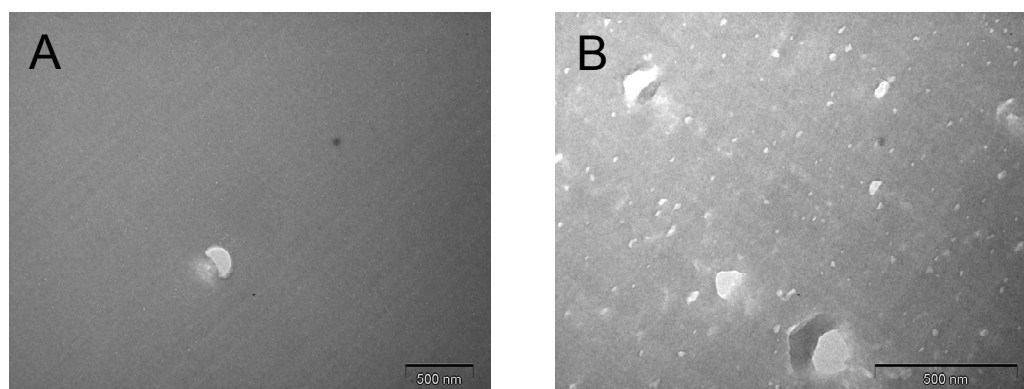
$T_f$ (°C)	P (%vol)	$\phi_{\text{NANO}}$ (nm)	$N_{\text{cNANO}}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )	$\phi_{\text{MACRO}}$ (nm)	$N_{\text{cMACRO}}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )
240	0.9	7	$5.3 \cdot 10^{15}$	185	$1.7 \cdot 10^{10}$
260	8.6	20	$2.6 \cdot 10^{15}$	532	$3.9 \cdot 10^{10}$
280	16.8	31	$1.4 \cdot 10^{13}$	264	$7.1 \cdot 10^{12}$
300	25.1	-	-	364	$1.9 \cdot 10^{12}$

## PPQ/PPQ-OH stat42

$T_f$ (°C)	P (%vol)	$\phi_{\text{NANO}}$ (nm)	$N_{\text{cNANO}}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )	$\phi_{\text{MACRO}}$ (nm)	$N_{\text{cMACRO}}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )
260	3.2	17	$2.5 \cdot 10^{15}$	202	$2.4 \cdot 10^{11}$
280	12.9	-	-	326	$1.6 \cdot 10^{12}$
300	22.3	-	-	249	$5.0 \cdot 10^{11}$

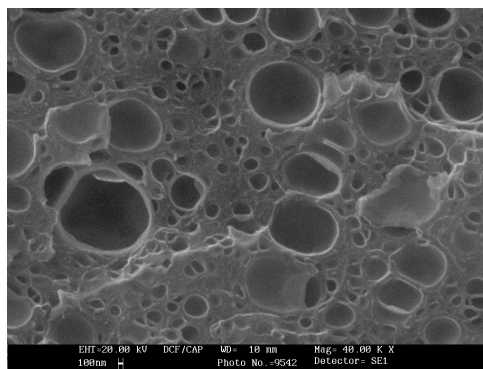
**Tableau 7. Caractéristiques des mousses PPQ/PPQ-OH.**

Pour les deux copolymères ("statistique" ou "séquencé"), une structure nano-cellulaire est observée pour les faibles températures de moussage. Toutefois, les taux de porosité et la densité de cellules restent faibles, ce qui peut être expliqué par la faible quantité de gaz générés. Par ailleurs, ces structures ne sont pas homogènes puisque dès les plus faibles températures de moussages des macro-cellules sont observées. On a donc rapidement une coexistence entre nano-et macro-cellules dans le mécanisme de formation de la porosité (Figure 15).



**Figure 15. Images MET de PPQ/PPQ-Boc seq42 traité à 240 °C (A) et PPQ/PPQ-Boc stat42 traité à 260 °C (B).**

En ce qui concerne la macroporosité, elle semble évoluer avec  $T_f$  vers une distribution bimodale (Figure 16). Cette caractéristique n'a pas été observée pour les mousses de PPQ-OH et est donc susceptible de provenir d'une morphologie spécifique, telle qu'une séparation de phase microscopique entre les séquences PPQ et PPQ-Boc lors de la formation du film.



*Figure 16. Image MEB de PPQ/PPQ-Boc seq42 traité à 300 °C.*

Alors que le taux de porosité formé ne cesse d'augmenter en fonction de la température, l'évolution du diamètre moyen des macro-cellules est plus surprenante (augmente jusqu'à une valeur maximale, diminue puis augmente à nouveau). Ce comportement, particulièrement observable pour PPQ/PPQ-boc seq42 pourrait indiquer que certaines nano-cellules deviennent des macro-cellules par croissance et coalescence. Dans ce cas, il semble logique que la taille moyenne des macro-cellules diminue, que leur densité augmente alors que la densité des nano-cellules soit abaissée.

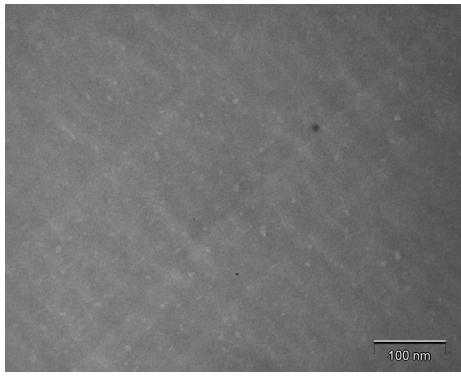
Une comparaison rigoureuse entre les deux architectures est néanmoins difficile dans la mesure où il n'y a pas d'échantillons d'architecture "statistique" et "séquencée" et de même taux volumique de porosité. Il faudrait en effet, dans l'idéal, comparer deux échantillons avec un état de croissance identique. On peut toutefois remarquer que le copolymère « statistique » semble présenter une nanoporosité de taille plus élevée à taux de porosité équivalent.

### **III.4. Mousses de PPQ-2OH (Traitement de PPQ-2Boc)**

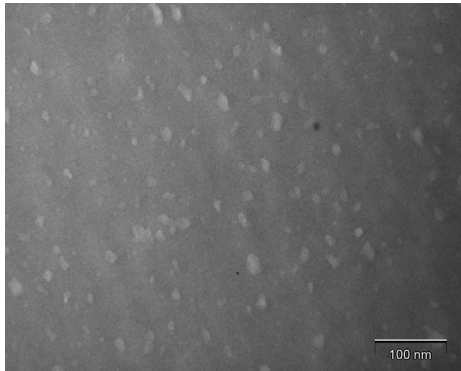
#### III.4.1. Observations MEB et MET

La caractérisation des films obtenus par traitement thermique de structures PPQ-2Boc permet d'étudier l'effet d'une proportion très importante de gaz générés (654 mg/g), associée à un abaissement de la  $T_g$  de la matrice polymère. Les traitements thermiques utilisés s'étendent sur une large gamme de température (180 °C -300 °C).

Nanoporosité



Coexistence Nano-Macroporosité



Macroporosité

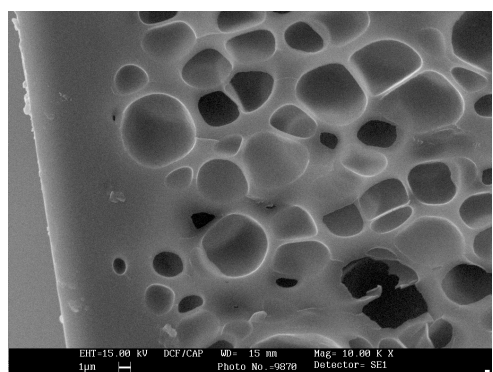
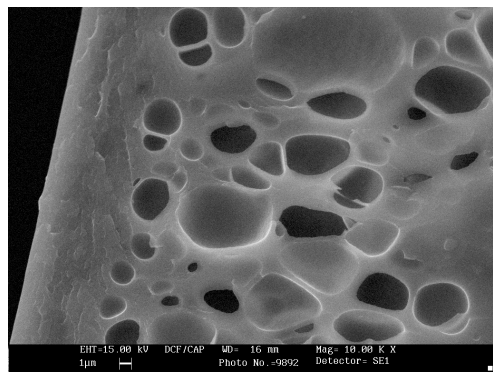
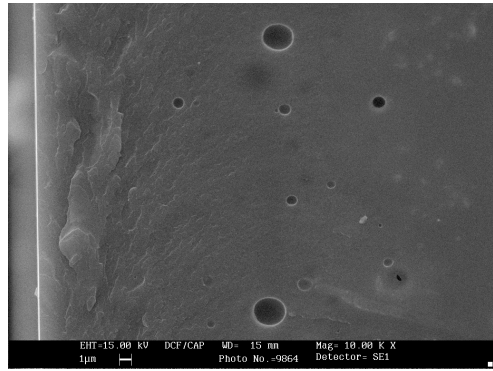
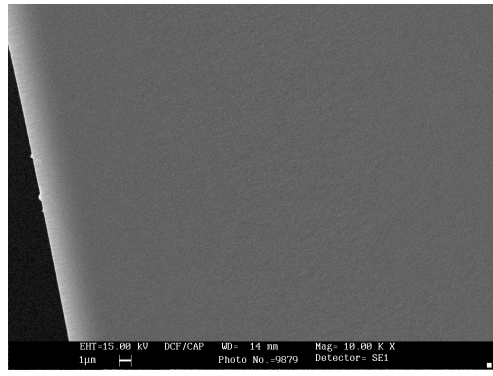
180 (8.1%)

190 (22.2%)

200 (40%)

210 (48.1%)

Tf (P)



*MET*

*MEB*

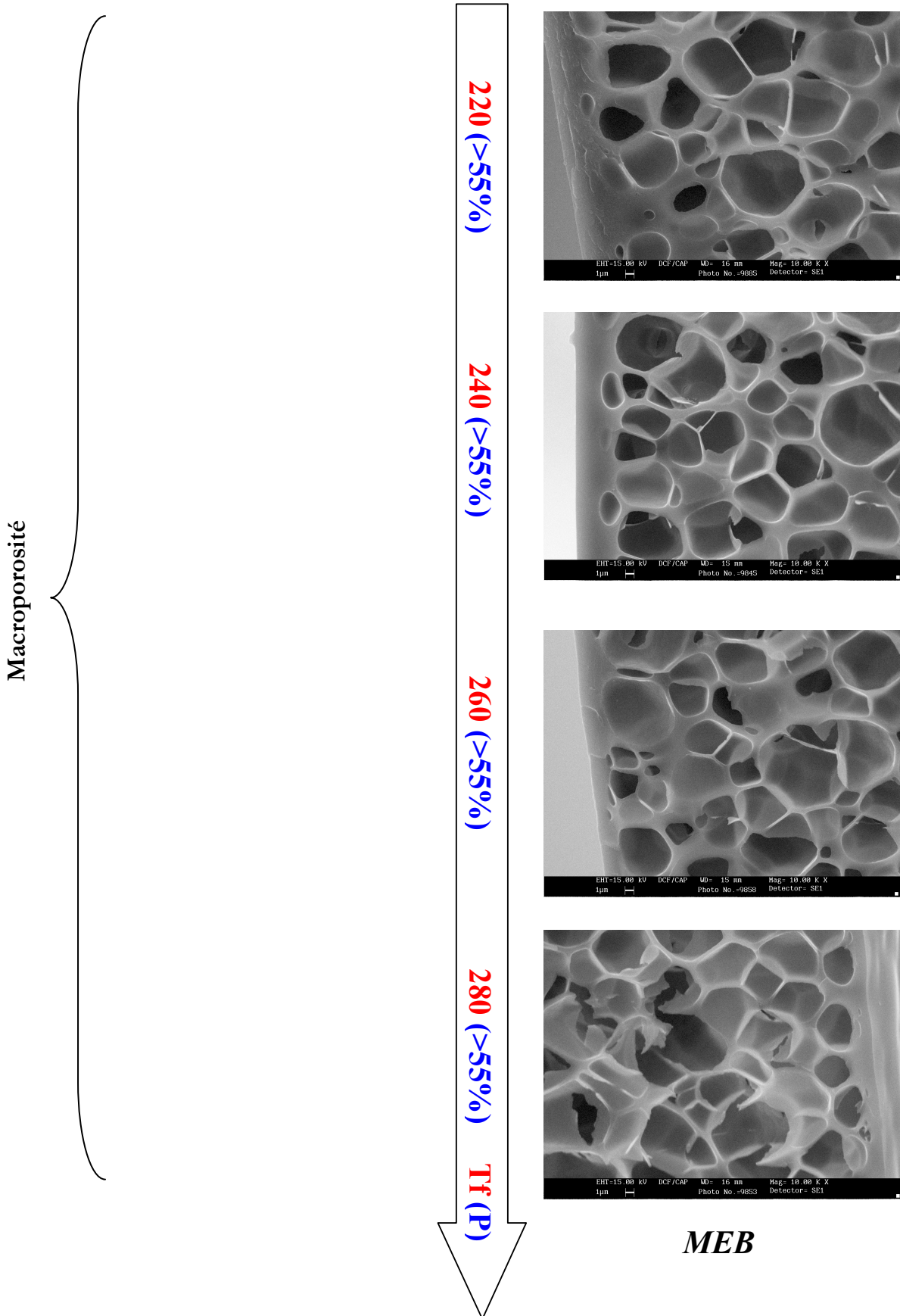


Figure 17. Images MET et MEB d'un film PPQ-2Boc traité thermiquement ( $T_f$  en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $P$  en %vol, épaisseur  $\approx 50\mu\text{m}$ ).

De manière très similaire à ce qui avait été observé pour les films poreux de PPQ-OH, 3 cas de morphologies différentes peuvent être distinguées.

- Une morphologie nanocellulaire homogène, de taille relativement faible (8 nm) pour  $T_f < 190$  °C.

- La coexistence de nano-cellules et de macro-cellules entre 190 et 200 °C

- Des mousses microcellulaires sont obtenues au-delà de 200 °C. On peut cependant remarquer que les macro-cellules ont des tailles bien supérieures à celles obtenues dans les mousses PPQ-OH.

### III.4.2. Caractérisation et mécanismes de formation de la porosité

Les mousses de PPQ-2OH ont été caractérisées en taille et densité de cellules. Les résultats sont présentés ci-dessous.

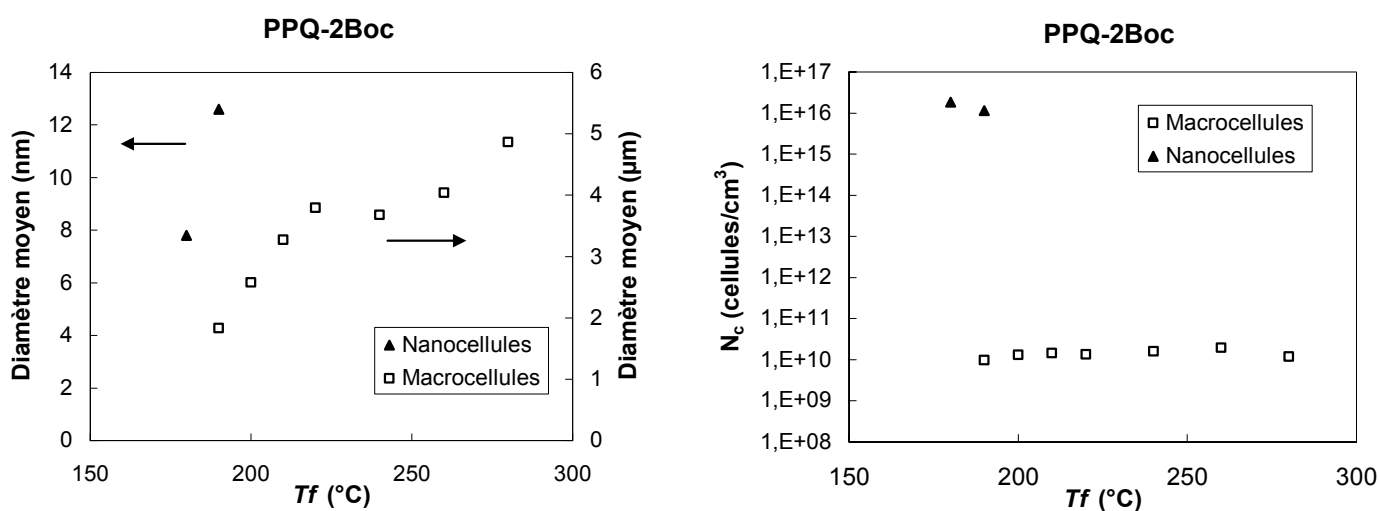


Figure 18. Evolution du diamètre moyen des nano- et macro-cellules en fonction de  $T_f$ , ainsi que leur densité de cellules pour les mousses PPQ-2Boc.

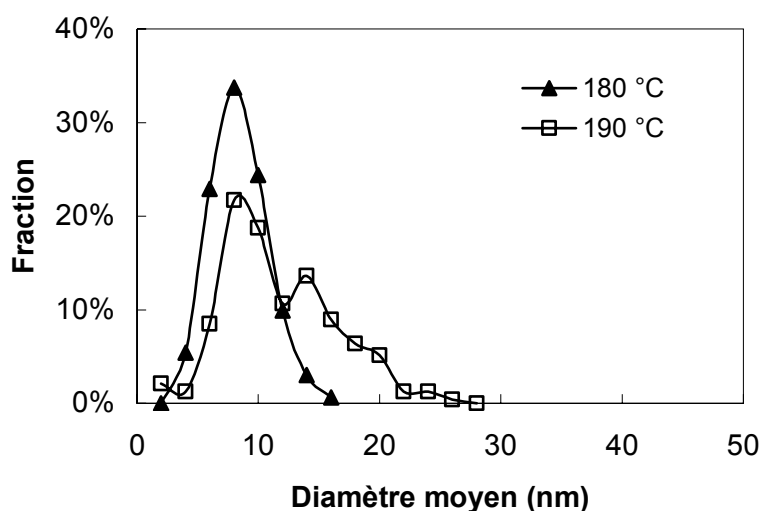
$Tf$ (°C)	P (%VOL)	$\phi_{\text{NANO}}$ (nm)	$N_{\text{cNANO}}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )	$\phi_{\text{MACRO}}$ (μm)	$N_{\text{cMACRO}}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )
180	8.1	8	$1.8 \cdot 10^{16}$	-	-
190	22.2	13	$1.1 \cdot 10^{16}$	1.8	$9.8 \cdot 10^9$
200	40.0	-	-	2.6	$1.3 \cdot 10^{10}$
210	48.1	-	-	3.3	$1.5 \cdot 10^{10}$
220	>50.8	-	-	3.8	$1.4 \cdot 10^{10}$
240	>50.8	-	-	3.7	$1.6 \cdot 10^{10}$
260	>50.8	-	-	4.0	$1.9 \cdot 10^{10}$
280	>50.8	-	-	4.9	$1.2 \cdot 10^{10}$

**Tableau 8. Caractéristiques des mousses PPQ-2OH.**

Les mousses PPQ-2OH nano-cellulaires ont une taille moyenne et une évolution quasiment identique aux mousses de PPQ-OH. La densité de cellules est cependant légèrement plus faible. En effet, les images MET des faibles  $Tf$  (180 °C) permettent de distinguer beaucoup moins de nano-cellules que pour PPQ-OH. Ceci est de plus vérifié par un taux volumique de porosité plus faible. Ce résultat est surprenant car selon la théorie de la nucléation homogène, la quantité plus importante de gaz générés (654 mg/g) devrait conduire à une densité de cellules plus élevée que pour le PPQ-OH.

La taille des nano-cellules montre une distribution étroite qui évolue en s'élargissant, signe d'un mécanisme de croissance et de coalescence.





*Figure 19. Distribution en nombre de la taille des nano-cellules pour des mousses de PPQ-2OH.*

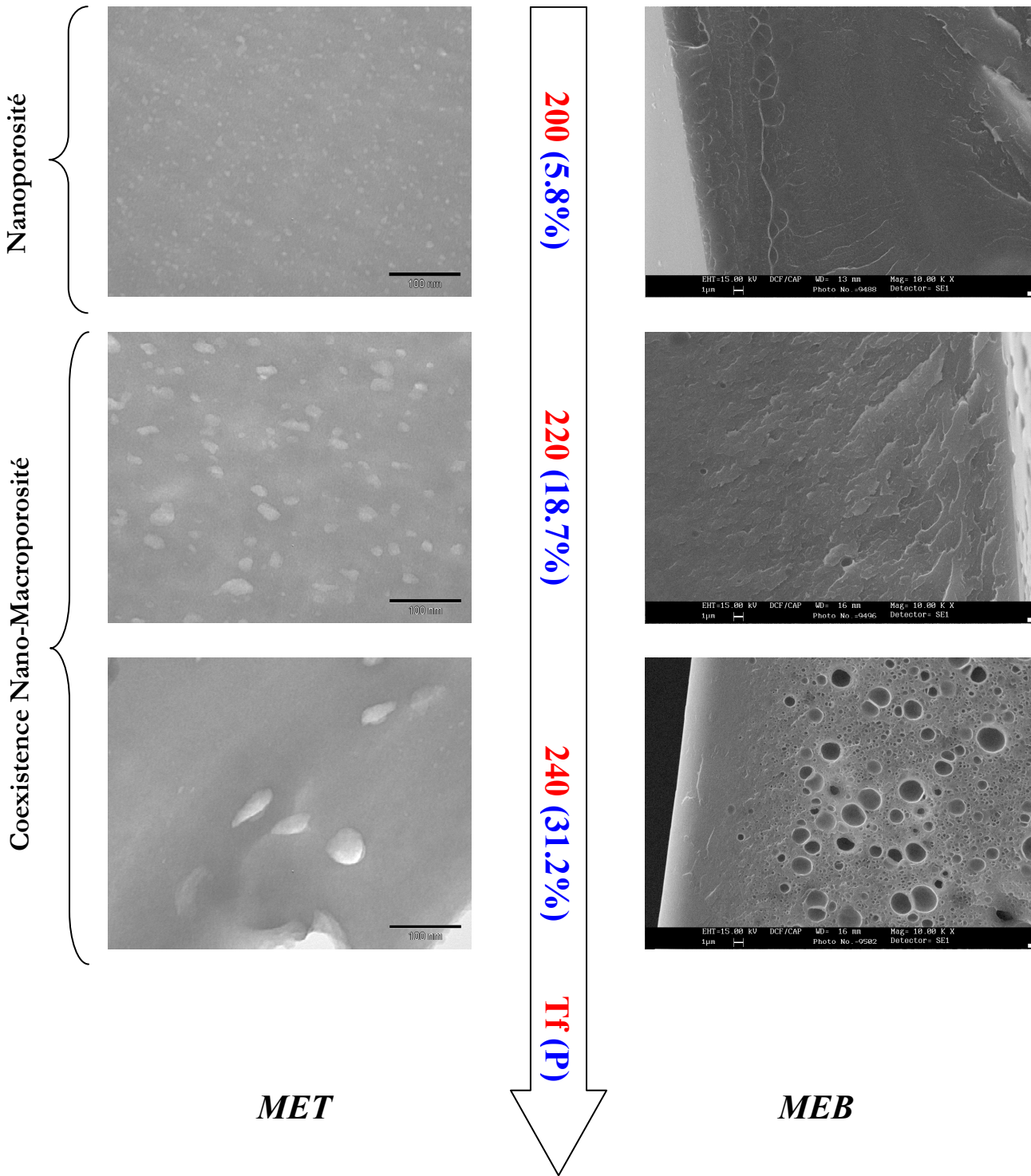
Les macro-cellules ont une taille moyenne qui augmente de 2.5 à 4.8  $\mu\text{m}$  avec l'augmentation de  $T_f$ . Ces tailles sont très supérieures à celles reportées pour les mousses de PPQ-OH (160 - 660 nm). La densité de cellule est d'autre part plus faible d'un ordre 2. Comme énoncé plus haut, la quantité importante de gaz conduit certainement à une forte densité de nucléation (selon la théorie de nucléation). Néanmoins cet effet doit être rapidement accompagné par un fort abaissement de la viscosité du système (plastification importante), ce qui favorise la croissance et la coalescence des cellules, conduisant aux faibles densités de cellules observées.

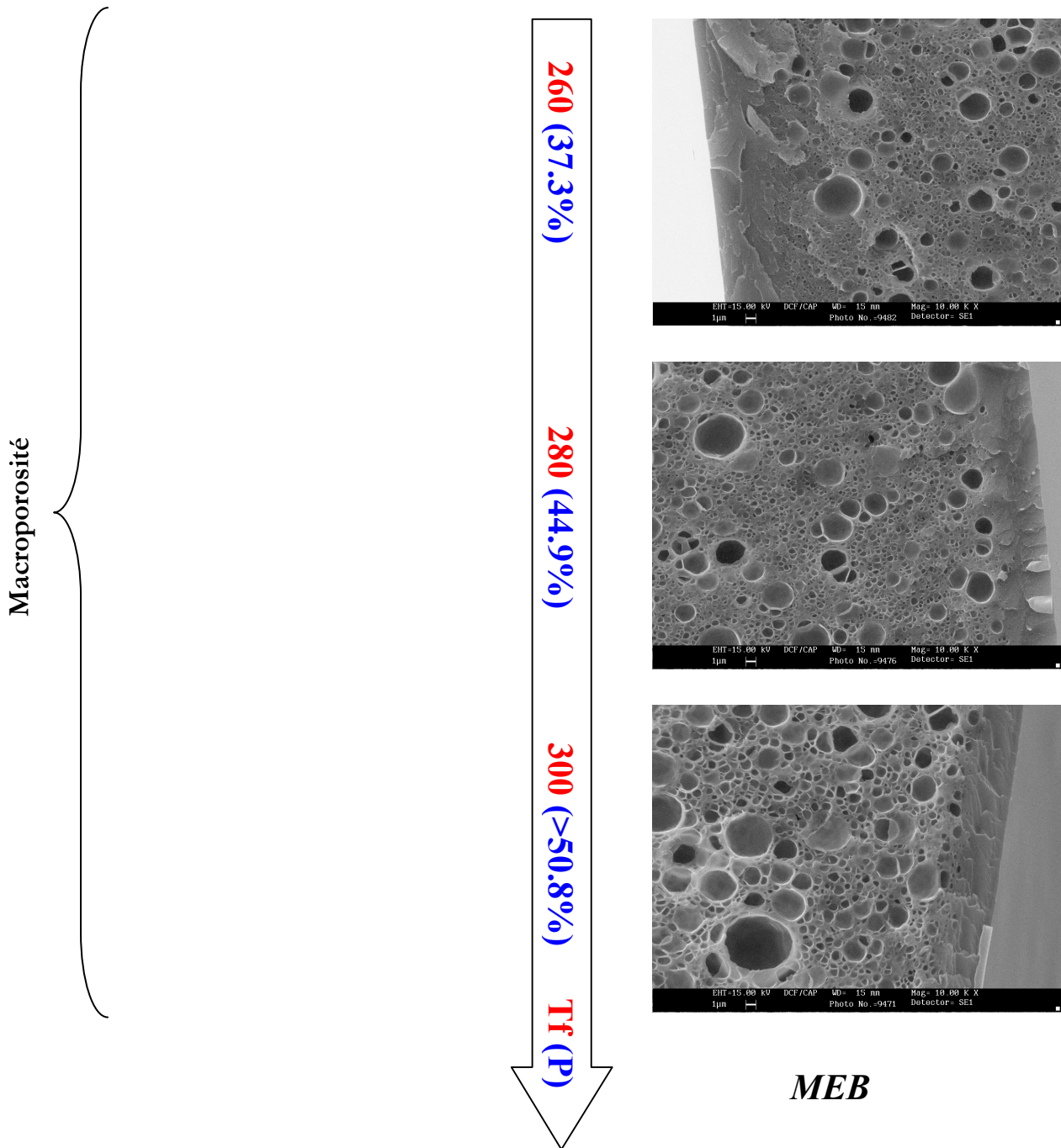
### III.5. Mousses de PPQ/PPQ-2OH (Traitement de PPQ/PPQ-2Boc)

Le dernier volet de l'étude morphologique des films concerne les matériaux réalisés à partir de PPQ/PPQ-2Boc. La comparaison des films poreux obtenus dans ce cas avec ceux élaborés à base de PPQ-Boc est particulièrement intéressante puisque la concentration en gaz libérés est sensiblement identique dans les deux cas.

#### III.5.1. Observations MEB et MET

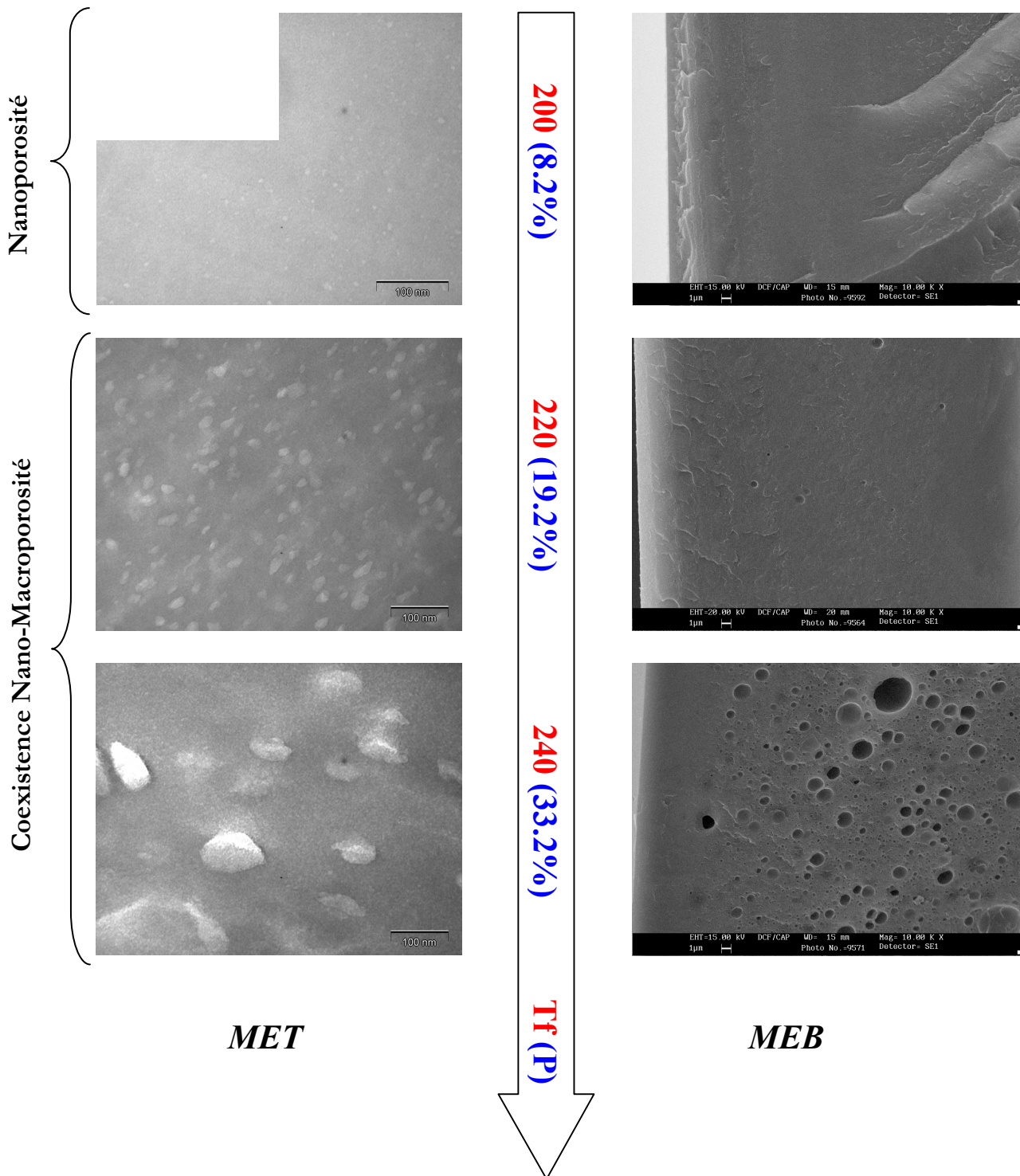
***PPQ/PPQ-2Boc stat50***

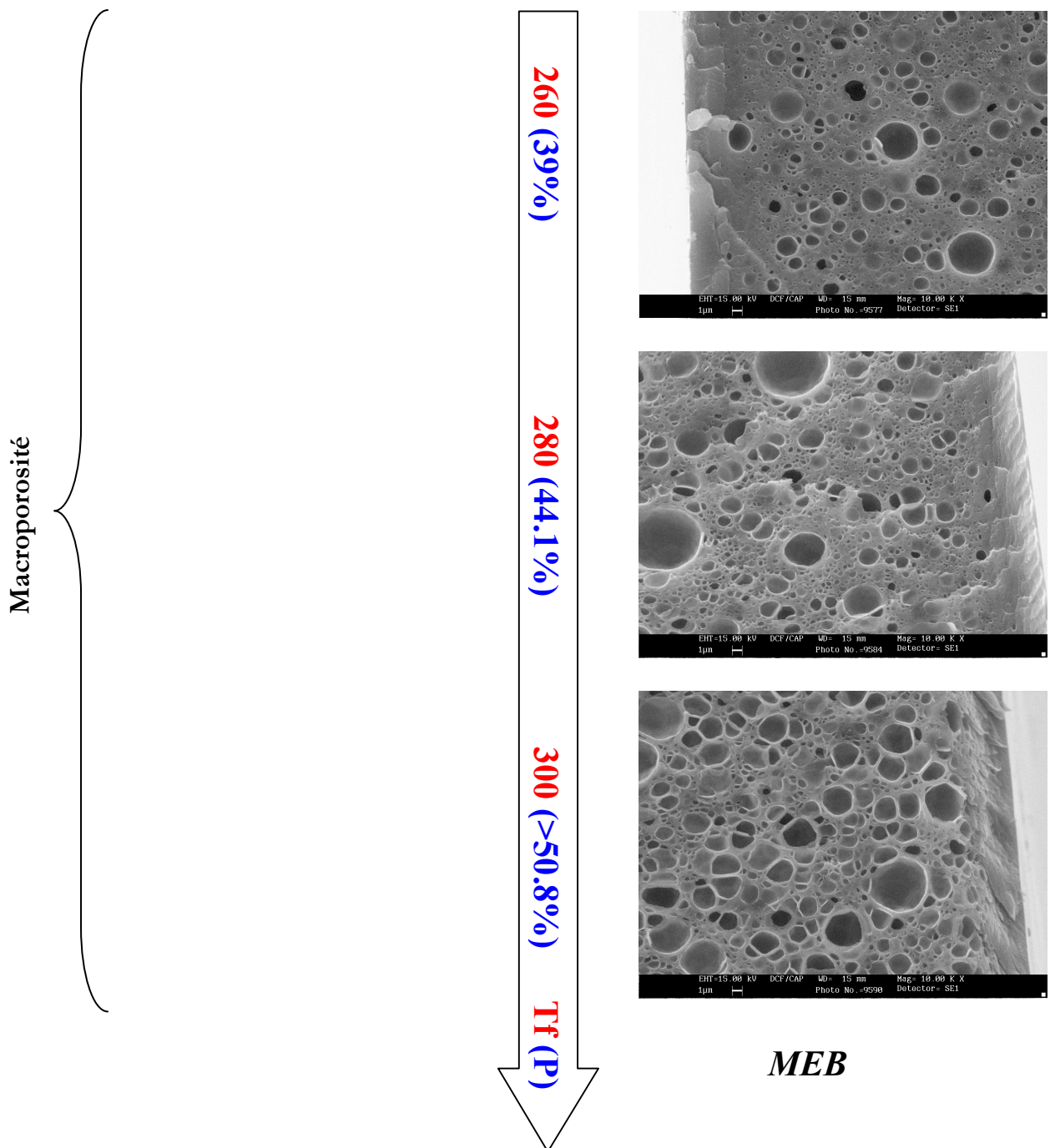




*Figure 20. Images MET et MEB d'un film PPQ/PPQ-2Boc stat50 traité thermiquement (Tf en °C, P en %vol, épaisseur ≈ 50µm).*

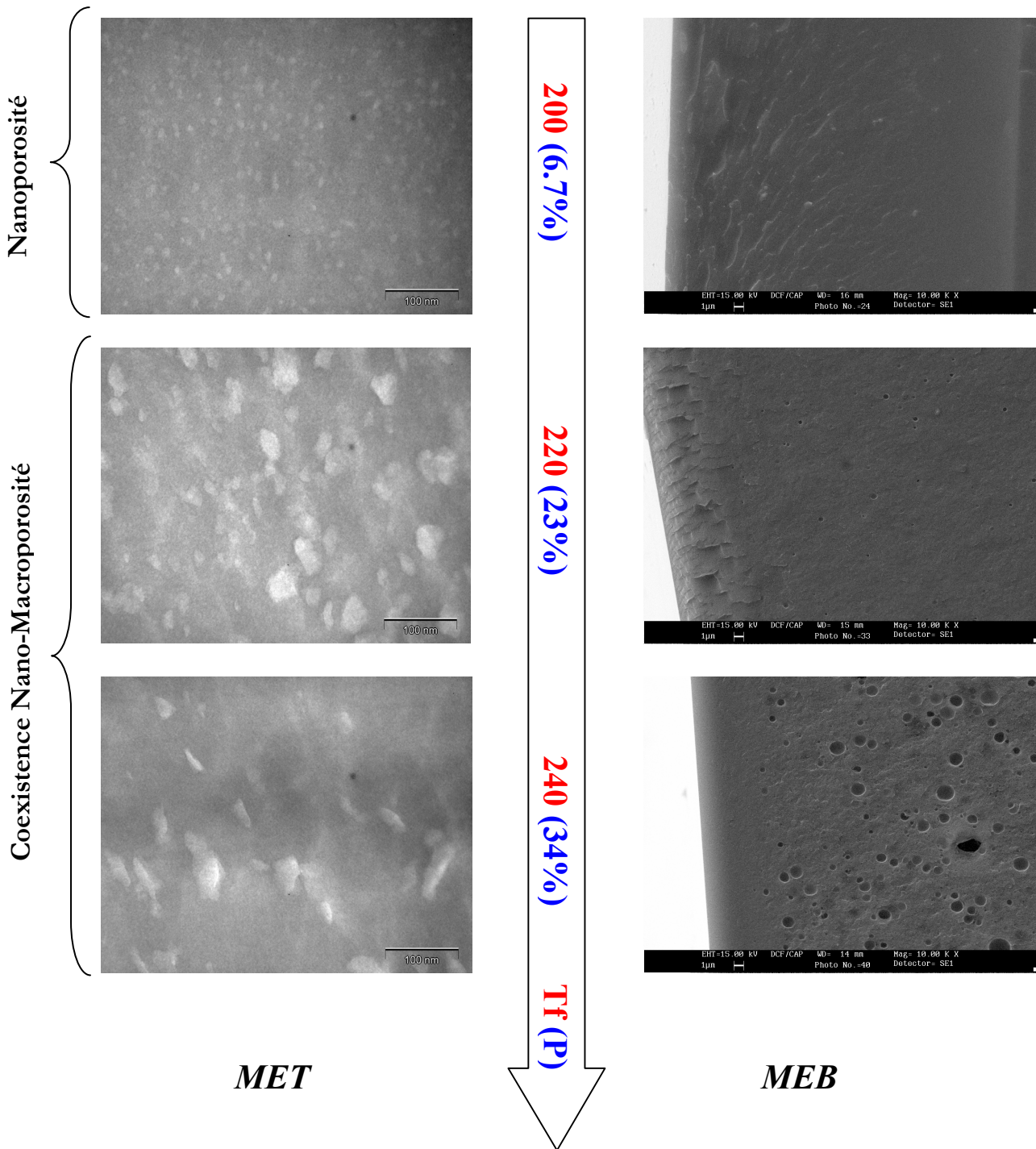
***PPQ/PPQ-2Boc seq50A***





*Figure 21. Images MET et MEB d'un film PPQ/PPQ-2Boc seq50A traité thermiquement (Tf en °C, P en %vol, épaisseur ≈ 50µm).*

***PPQ/PPQ-2Boc seq50B***



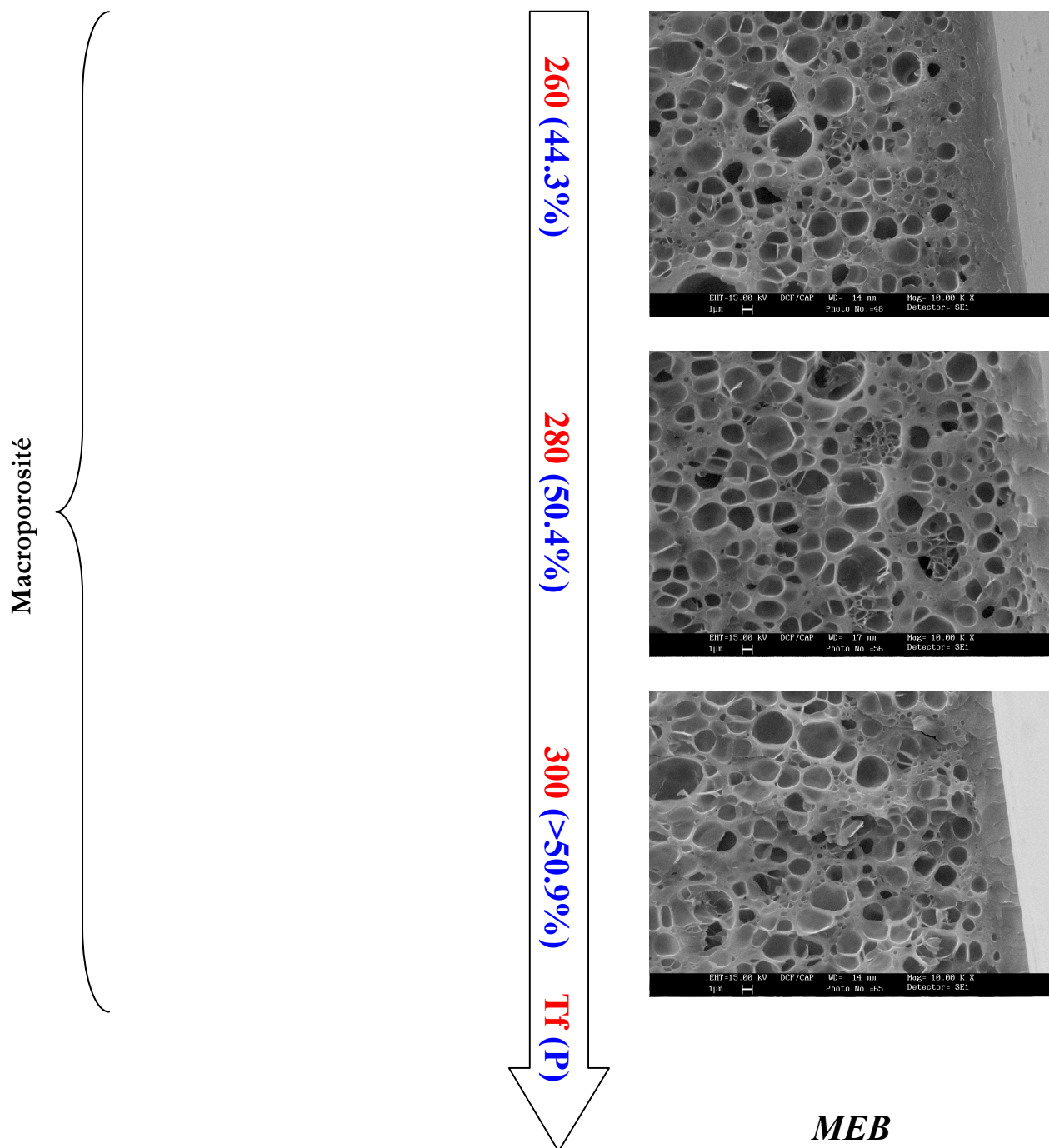


Figure 22. Images MET et MEB d'un film PPQ/PPQ-2Boc seq50B traité thermiquement (Tf en °C, P en %vol, épaisseur  $\approx 50\mu\text{m}$ ).

### III.5.2. Caractérisation et mécanismes de formation de la porosité

La densité et la taille des cellules ont été déterminées pour les différentes architectures PPQ/PPQ-2Boc et sont données ci-dessous.

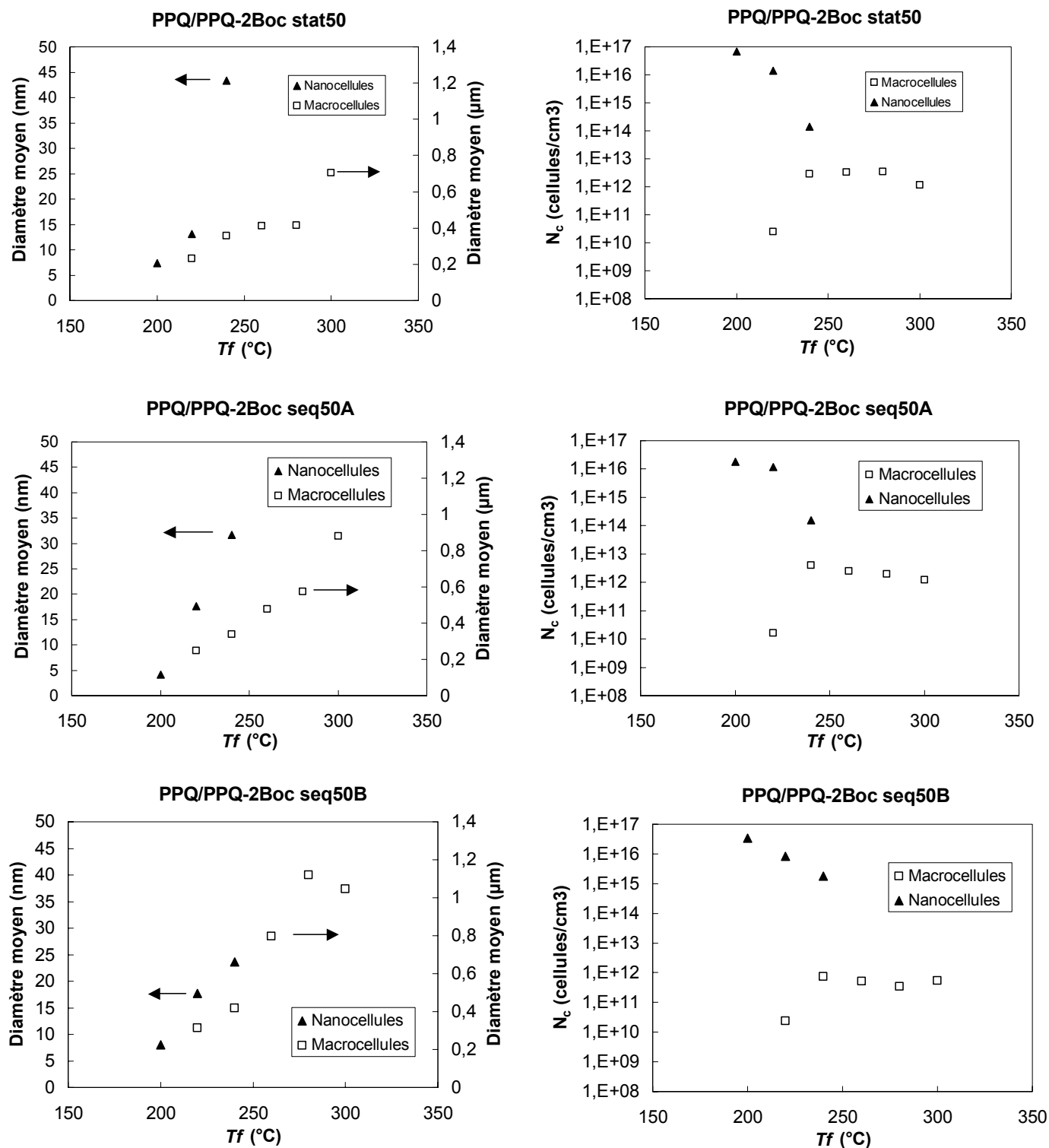


Figure 23. Evolution du diamètre moyen et de la densité des nano- et macro-cellules en fonction de  $T_f$  pour les mousses PPQ/PPQ-2Boc.



## PPQ/PPQ-2OH stat50

$Tf(^{\circ}C)$	P (%vol)	$\phi_{NANO}$ (nm)	$N_{cNANO}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )	$\phi_{MACRO}$ (nm)	$N_{cMACRO}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )
200	5.8	7	$6.8 \cdot 10^{16}$	-	-
220	18.7	13	$1.4 \cdot 10^{16}$	231	$2.4 \cdot 10^{10}$
240	31.2	43	$1.4 \cdot 10^{14}$	356	$2.9 \cdot 10^{12}$
260	37.3	-	-	413	$3.2 \cdot 10^{12}$
280	44.9	-	-	415	$3.6 \cdot 10^{12}$
300	>50.8	-	-	705	$1.2 \cdot 10^{12}$

## PPQ/PPQ-2OH seq50A

$Tf(^{\circ}C)$	P (%vol)	$\phi_{NANO}$ (nm)	$N_{cNANO}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )	$\phi_{MACRO}$ (nm)	$N_{cMACRO}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )
200	8.2	4	$1.8 \cdot 10^{16}$	-	-
220	19.2	17	$1.2 \cdot 10^{16}$	247	$1.6 \cdot 10^{10}$
240	33.2	32	$1.6 \cdot 10^{14}$	340	$4.0 \cdot 10^{12}$
260	39.0	-	-	476	$2.5 \cdot 10^{12}$
280	44.1	-	-	575	$2.0 \cdot 10^{12}$
300	>50.8	-	-	880	$1.2 \cdot 10^{12}$

## PPQ/PPQ-2OH seq50B

$Tf(^{\circ}C)$	P (%vol)	$\phi_{NANO}$ (nm)	$N_{cNANO}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )	$\phi_{MACRO}$ (nm)	$N_{cMACRO}$ (Cellules/cm <sup>3</sup> )
200	6.7	8	$3.4 \cdot 10^{16}$	-	-
220	23.0	17	$8.4 \cdot 10^{15}$	315	$2.4 \cdot 10^{10}$
240	34.0	24	$1.8 \cdot 10^{15}$	420	$7.5 \cdot 10^{11}$
260	44.3	-	-	796	$5.3 \cdot 10^{11}$
280	50.4	-	-	1120	$3.4 \cdot 10^{11}$
300	>50.8	-	-	1045	$5.5 \cdot 10^{11}$

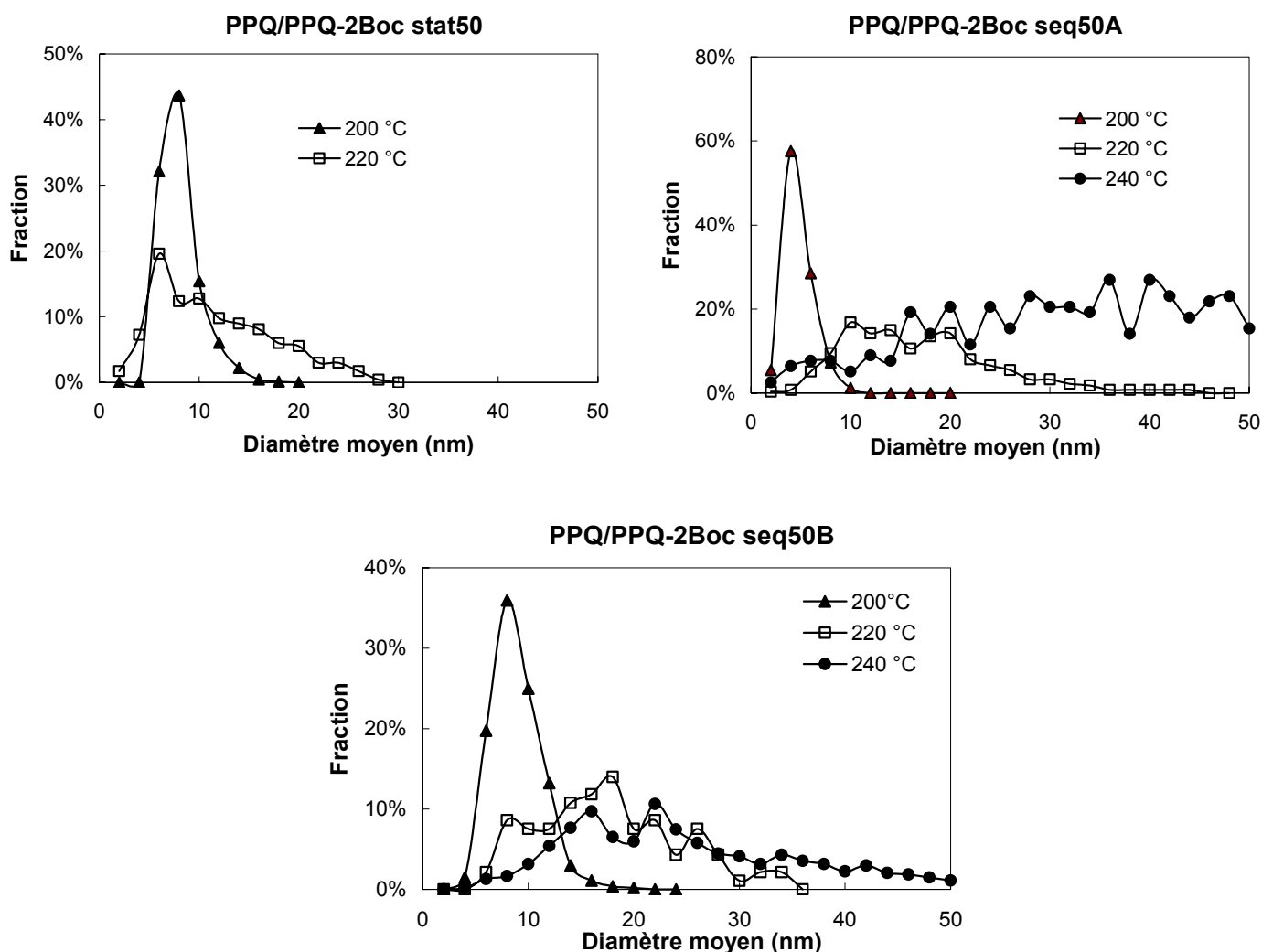
**Tableau 9. Caractéristiques des mousses PPQ/PPQ-2OH.**

Ces observations permettent de distinguer pour l'ensemble des architectures étudiées les 3 morphologies suivantes :

1)  $T_f < 220$  °C conduit à un matériau nanoporeux homogène ayant une porosité fermée de taille très faible (entre 4 et 8 nm). On ne note pas de réelle différence entre les architectures.

Ajoutons que les morphologies obtenues (taille, densité de cellules, porosité) sont très comparables à celles des mousses de PPQ-OH. Cette analogie est très certainement issue de la quantité de gaz générée identique, associée à des valeurs de  $T_g$  relativement proches (PPQ-OH : 370 °C vs. PPQ/PPQ-2OH : 357 °C).

Néanmoins, les nano-cellules semblent croître plus rapidement dans le cas des copolymères. Ceci peut être illustré par l'évolution de leur distribution *Figure 24*.

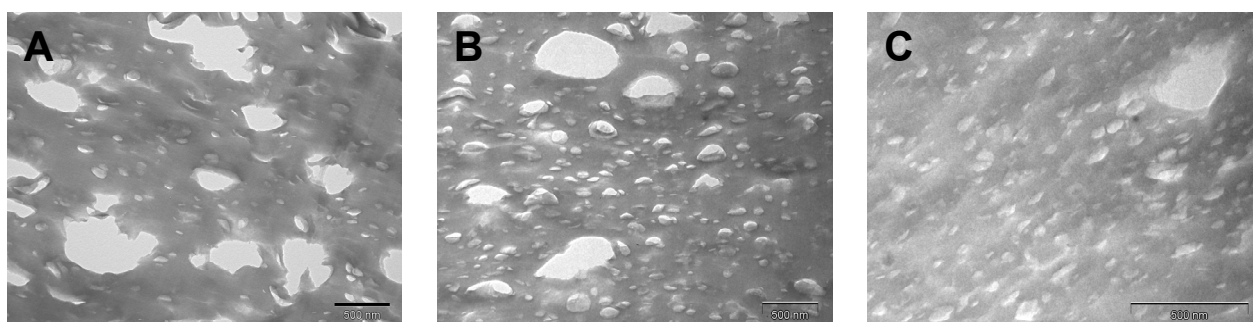


*Figure 24. Distribution en nombre de la taille des nano-cellules pour des mousses de PPQ/PPQ-2OH.*

Les nano-cellules sont donc assujetties à une croissance plus importante dans le cas des copolymères que pour les mousses de PPQ-OH. Cette plus forte croissance peut-être expliquée par une  $T_g$  légèrement plus faible des copolymères.

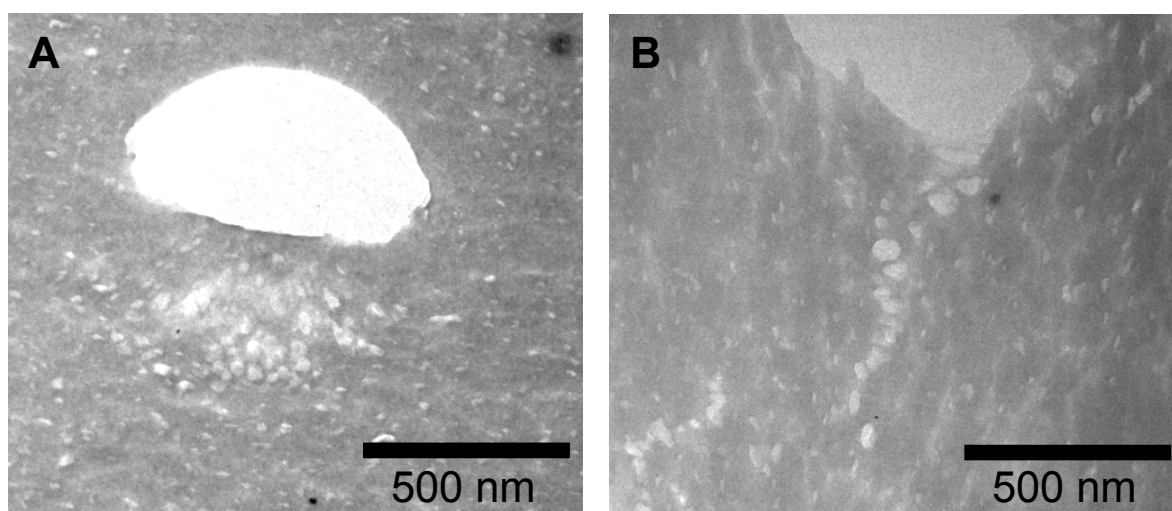
L'évolution de la distribution met également en évidence l'évolution des nano-cellules en macro-cellules. Ceci est particulièrement visible sur la distribution de PPQ/PPQ-2Boc seqA pour une  $T_f$  de 240 °C, où on note que la fraction de nano-cellules de taille 50 nm devient importante, signe qu'un certain nombre de nano-cellules a vu sa taille passer au delà des 50 nm.

2) Une coexistence entre nano-cellules et macro-cellules est ensuite observée entre 220 et 240 °C. Cette coexistence peut être observée sur les images MET à plus faible grossissement en *Figure 25*.



**Figure 25.** Images MET de films PPQ/PPQ-2Boc traités à 240 °C : coexistence entre nano- et macro-cellules pour les architectures "statistique" (A), "séquence A" (B) et "séquence B" (C).

L'hypothèse émise précédemment (*cf.* p. 207) pour expliquer la coexistence de nano- et macro-cellules (croissance préférentielle de certaines cellules par "mûrissement" d'Ostwald) semble être confortée par les observations MET de la *Figure 26*. Elles paraissent en effet représenter une certaine évolution des petites cellules vers les plus grosses.

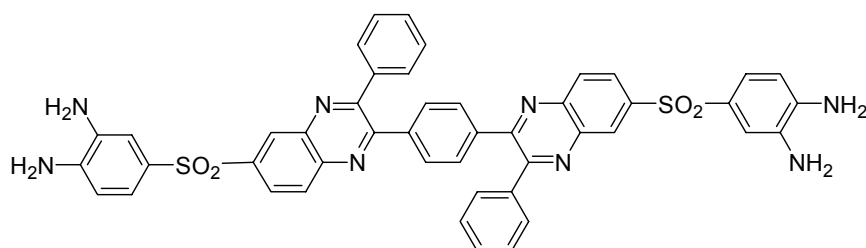


**Figure 26.** Images MET d'un film PPQ/PPQ-2Boc seqA (A) et seqB (B) traités à 220 °C.

3) Enfin, une température  $\geq 260$  °C résulte en la formation de mousses ultramicrocellulaires. Comme observée pour les mousses de PPQ/PPQ-OH, les macro-cellules présentent clairement une distribution bimodale.

Cette hétérogénéité dans la taille des macro-cellules semble beaucoup plus marquée dans le cas de l'architecture "statistique", puis diminue progressivement du polymère "séquencé A" au "séquencé B". Rappelons que ces architectures doivent être de mieux en mieux contrôlées et doivent alors présenter respectivement des longueurs "réelles" de séquences de plus en plus faibles, et par conséquent conduire à des tailles de ségrégation de phase plus faibles. Ces observations corroborent donc l'hypothèse selon laquelle l'origine de la distribution bimodale observée proviendrait d'une ségrégation de phase.

La préparation d'un copolymère PPQ/PPQ-2OH d'architecture parfaitement alternée permettrait de confirmer cette hypothèse. Malheureusement une telle structure est difficilement réalisable par polycondensation classique des deux bis( $\alpha$ -dicétones) T et T-4OH. Une voie détournée consisterait à élaborer un monomère bis(o-diamine) par condensation de deux molécules de 3,3',4,4'-tétraaminodiphényle sulfone sur une molécule de T (*Figure 27*). Par condensation sur T-4OH, ce macromonomère permettrait de synthétiser un copolymère PPQ/PPQ-2OH parfaitement alterné. Cette démarche laisse toutefois présager certaines difficultés de synthèse et purification du macromonomère.

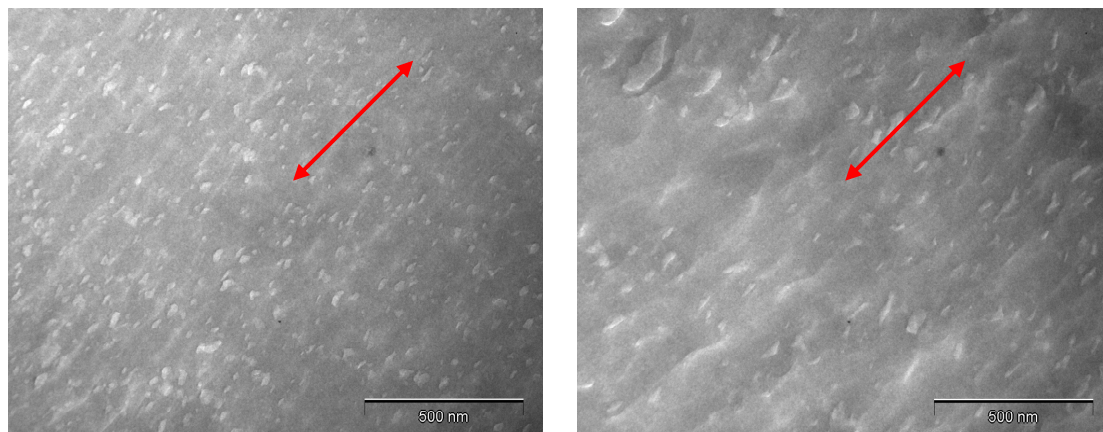


**Figure 27. Monomère bis(o-diamine) qui permettrait la préparation d'un copolymère PPQ/PPQ-2OH parfaitement alterné par polycondensation avec T-4OH.**

### III.5.3. Anisotropie de la porosité

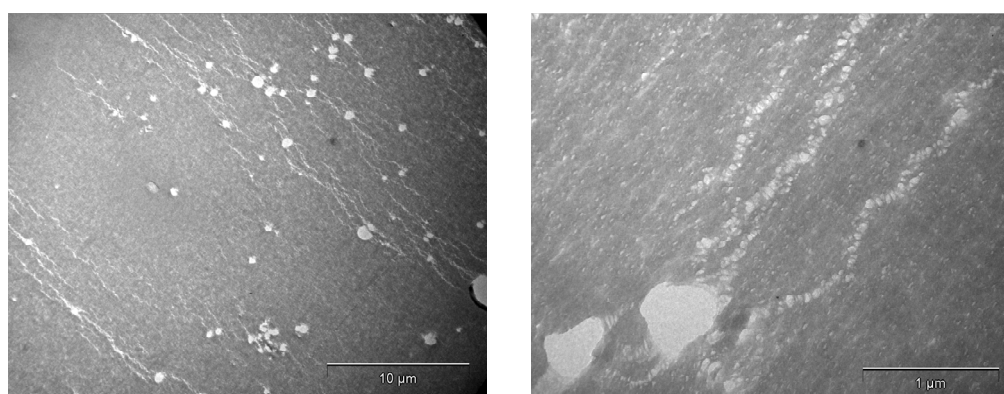
Comme vu précédemment (*cf.* II.5) la variation d'épaisseur au cours du moussage avait suggéré une certaine anisotropie dans la déformation (préférentielle selon l'épaisseur), et particulièrement pour les faibles températures de moussage.

Si la plupart des structures étudiées n'ont pas présenté de telles caractéristiques, une certaine anisotropie a été observée pour les structures nano-cellulaires de PPQ/PPQ-2OH seq50B. Les images MET ci-dessous montrent des nano-cellules ayant une forme allongée et orientées perpendiculairement à la surface du film.



**Figure 28.** Images MET de PPQ/PPQ-2Boc seq50B traités à 220 °C : orientation des nano-cellules. La flèche représente l'axe normal à l'épaisseur.

Par ailleurs, une anisotropie (davantage dans la répartition que dans la forme) des macro-cellules est apparue pour les faibles températures, sur les mousses de PPQ/PPQ-2OH seq50A et seq50B. En effet un alignement de macro-cellules a été observé, ressemblant à des fissures, et dans la direction de l'épaisseur (Figure 29).



**Figure 29.** Images MET d'un film PPQ/PPQ-2Boc seq50B traité à 220 °C.

### III.6. Conclusion sur la morphologie

Le tableau ci-dessous donne un bref récapitulatif des résultats obtenus, en termes de tailles moyennes et de densités de cellules pour des traitements thermiques effectués pendant 1 min à des températures comprises entre 180 et 300 °C.

Structures	$\phi_{\text{NANO}}$ (nm)	$N_{\text{cNANO}}$ (cellules/cm <sup>3</sup> )	$\phi_{\text{MACRO}}$ (nm)	$N_{\text{cMACRO}}$ (cellules/cm <sup>3</sup> )
PPQ-OH	8-24	4.4-1.8 10 <sup>16</sup>	160-660	6.1 10 <sup>11</sup> -3.2 10 <sup>12</sup>
PPQ/PPQ-OH seq42	7-31	5.3 10 <sup>15</sup> -1.4 10 <sup>13</sup>	185-364	7.7 10 <sup>10</sup> -1.9 10 <sup>12</sup>
PPQ/PPQ-OH stat42	17	2.5 10 <sup>15</sup>	202-249	2.4-5.0 10 <sup>11</sup>
PPQ-2OH	8-13	1.8-1.1 10 <sup>16</sup>	1800-4900	9.8 10 <sup>9</sup> -1.2 10 <sup>10</sup>
PPQ/PPQ-2OH stat50	7-43	6.8 10 <sup>16</sup> -1.4 10 <sup>14</sup>	231-705	2.4 10 <sup>10</sup> -1.2 10 <sup>12</sup>
PPQ/PPQ-2OH seq50A	4-32	1.8 10 <sup>16</sup> -1.6 10 <sup>14</sup>	247-880	1.6 10 <sup>10</sup> -1.2 10 <sup>12</sup>
PPQ/PPQ-2OH seq50B	8-24	3.4 10 <sup>16</sup> - 1.8 10 <sup>15</sup>	315-1045	2.4 10 <sup>10</sup> - 5.5 10 <sup>11</sup>

**Tableau 10. Caractéristiques de l'ensemble des structures étudiées.**

Cette étude valide le succès de la stratégie choisie pour l'obtention d'une large gamme de porosités et de fractions volumiques significatives: de la macro ( $\phi$  : 0.2 à 5  $\mu\text{m}$  – P : 20 à 50 %vol) à la nanoporosité ( $\phi$  : 7 à 40 nm – P : 10 à 20 %vol).

La formation de matériaux macroporeux conduit à des mousses ultra- et microcellulaires de morphologies similaires à celles obtenues par des procédés conventionnels au CO<sub>2</sub> supercritique. D'autre part, l'élaboration de matériaux nanocellulaires, de porosité fermée, à partir d'une stratégie de moussage n'a jamais, à notre connaissance, été décrite dans la littérature.

## IV. Etude diélectrique des mousses PPQ

### IV.1. Mesure de la constante diélectrique

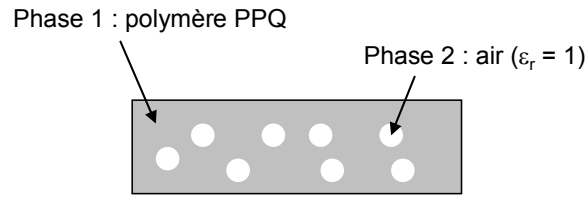
La constante diélectrique, aussi appelée permittivité relative, se définit comme le rapport entre la permittivité  $\epsilon$  du matériau considéré et la permittivité du vide  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m. Elle décrit la réponse d'un milieu donné soumis à un champ électrique et dépend ainsi de la fréquence et de la température.

Elle intervient dans de nombreux domaines, en particulier en optique, via l'indice de réfraction. Au niveau microscopique, la constante diélectrique est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu.

Les matériaux poreux, en particulier nanoporeux, ont un grand potentiel d'application en tant que diélectriques intercouches pour les nouvelles générations de microprocesseurs. En effet, l'amélioration des performances et la miniaturisation des systèmes nécessite des matériaux de constantes diélectriques de plus en plus faibles (*low-k*). L'objectif des constructeurs est aujourd'hui de pouvoir incorporer des matériaux diélectriques avec  $\epsilon_r \leq 2$ [11]. Afin d'atteindre des valeurs aussi faibles, l'approche actuelle est d'incorporer de l'air ( $\epsilon_r = 1$ ) au sein du matériau diélectrique. De nombreuses recherches académiques et industrielles portent ainsi sur l'élaboration de matériaux *low-k* nanoporeux en essayant de contrôler le taux, la taille et la répartition des nanopores[12, 13].

La réduction de la constante diélectrique en fonction du taux de porosité peut être prédite par un modèle de constante diélectrique des matériaux composites. Il existe différents modèles décrivant la relation entre constante diélectrique d'un composite et les caractéristiques de chacune des phases qui le composent. Parmi ceux-ci, deux sont particulièrement utilisés pour la caractérisation des matériaux poreux.

Le premier, développé par Maxwell-Garnett[14-16], considère un composite constitué d'inclusions sphériques dispersées dans une matrice (*Figure 30*).



**Figure 30. Composite considéré pour le modèle de Maxwell-Garnett.**

Dans ce cas, la constante diélectrique du composite ci-dessus est décrite par la relation :

$$\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_P}{\varepsilon_C + 2\varepsilon_P} = f \frac{1 - \varepsilon_P}{1 + 2\varepsilon_P} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec  $\varepsilon_C$  la constante diélectrique du matériau poreux (composite),  $\varepsilon_P$  celle de la matrice polymère et  $f$  la fraction volumique de la porosité.

Le second modèle, développé par Bruggeman[17, 18], est assez proche du précédent mais considère plutôt un modèle composite constitué de deux phases bicontinues. Les structures poreuses obtenues étant constituées de cellules fermées, le premier modèle est donc a priori le plus adapté.

Le comportement diélectrique des films a été analysé au moyen d'un spectromètre diélectrique. Le principe consiste à appliquer à l'échantillon une tension alternative et à mesurer les phénomènes de polarisation induits par ce champ électrique. L'analyse du signal permet alors d'évaluer les permittivités diélectriques (composante réelle ( $\varepsilon'$ ) et imaginaire ( $\varepsilon''$ )) et l'angle de perte  $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$  en fonction de la fréquence de sollicitation et de la température. Les analyses ont été réalisées dans une gamme de fréquences allant de 30 Hz à 1 MHz.

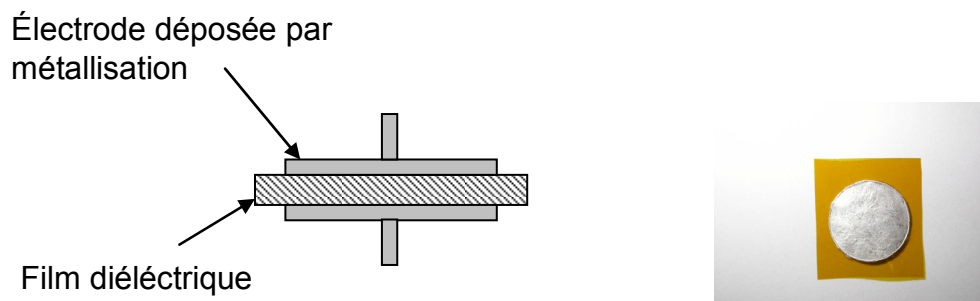
L'analyse consiste à mesurer la capacité du condensateur formé par le film échantillon pris en sandwich entre deux électrodes (Figure 31). La constante diélectrique du matériau est alors obtenue à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon_r = \frac{C \times e}{s \times \varepsilon_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

avec  $C$  la capacité (F),  $s$  la surface des électrodes ( $\text{m}^2$ ),  $e$  l'épaisseur de l'échantillon (m) et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m).



Afin d'améliorer le contact matériau-électrode, les échantillons sont métallisés soit avec un dépôt d'aluminium ( $\approx 1\mu\text{m}$ ) par évaporation (évaporation sous vide), soit avec un dépôt d'argent effectué avec une laque d'argent (*Figure 31*).



*Figure 31. Principe de la mesure diélectrique et image d'un échantillon métallisé à l'argent.*

En pratique, la constante diélectrique (composante réelle) et le facteur de dissipation ( $Tg\delta$ ) sont déterminés à 30 °C et 1kHz après un traitement de séchage in-situ. Le séchage a une grande importance puisque l'eau résiduelle peut conduire à une forte variation de la constante diélectrique de part sa propre constante diélectrique élevée (80).

## IV.2. Etude diélectrique des films poreux

L'ensemble des structures poreuses PPQ a été étudié pour quelques températures de moussage. Les résultats sont présentés ci-dessous et sont également comparés au modèle de Maxwell-Garnett et de Bruggeman.

### IV.2.1. Mousse de PPQ-OH

	P (%vol) <sup>a</sup>	$\epsilon_r$ (30 °C, 1kHz)	$Tg\delta$ (30 °C, 1kHz)
	0	$3.83 \pm 0.08$	$4.0 \cdot 10^{-3}$
<b>PPQ-OH</b>	16.3	$3.26 \pm 0.08$	$3.6 \cdot 10^{-3}$
	48.0	$2.44 \pm 0.04$	$6.5 \cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup>déterminée par mesure de densité massique.

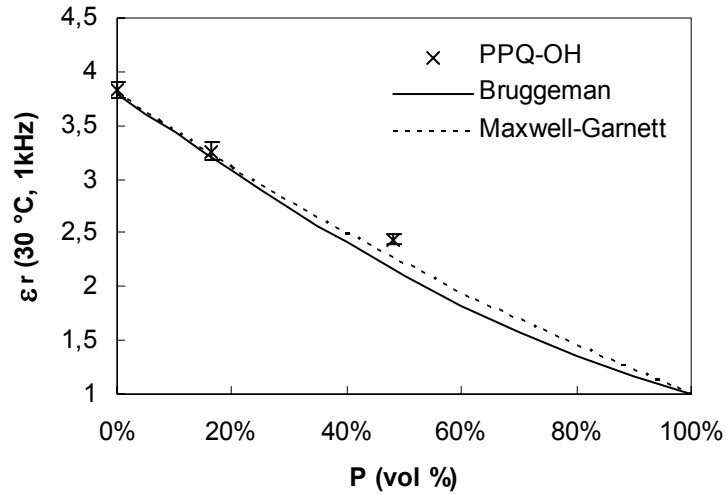


Figure 32. Valeurs et représentation graphique de la constante diélectrique d'un film PPQ-OH en fonction du taux volumique de porosité.

#### IV.2.2. Mousses de PPQ/PPQ-OH

	P (%vol) <sup>a</sup>	$\epsilon_r$ (30 °C, 1kHz)	Tg $\delta$ (30 °C, 1kHz)
PPQ/PPQ-OH stat42	0	3,34±0.11	1.7 10 <sup>-3</sup>
	12.9	3,43±0.10	2.2 10 <sup>-3</sup>
	22.3	2,76±0.07	1.4 10 <sup>-3</sup>
PPQ/PPQ-OH seq42	0	3.45±0.07	1.9 10 <sup>-3</sup>
	25	2.67±0.04	1.4 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup>déterminée par mesure de densité massique.

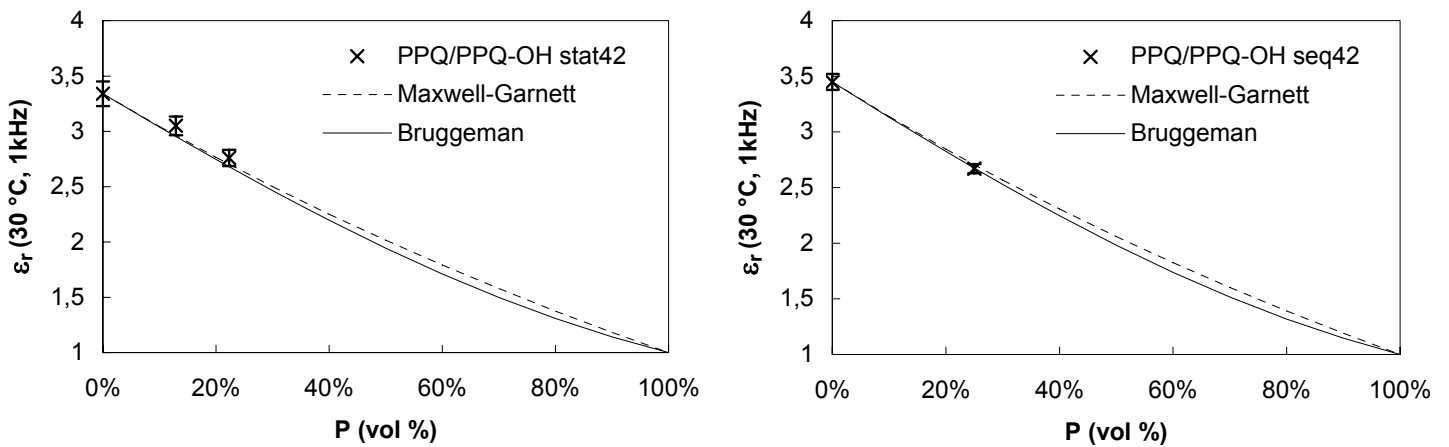


Figure 33. Valeurs et représentation graphique de la constante diélectrique d'un film PPQ/PPQ-OH stat42 et seq42, en fonction du taux volumique de porosité.

## IV.2.3. Mousses de PPQ/PPQ-2OH

	P (%vol) <sup>a</sup>	$\epsilon_r$ (30 °C, 1kHz)	Tg $\delta$ (30 °C, 1kHz)
<b>PPQ/PPQ-2OH stat50</b>	0	3.90±0.08	1.2 10 <sup>-2</sup>
	18.7	3.24±0.05	9.2 10 <sup>-3</sup>
	31.2	2.94±0.04	8.2 10 <sup>-3</sup>
<b>PPQ/PPQ-2OH seq50A</b>	0	3.82±0.09	1.0 10 <sup>-2</sup>
	19.2	3.34±0.07	9.4 10 <sup>-3</sup>
	33.2	3.00±0.06	8.8 10 <sup>-3</sup>
<b>PPQ/PPQ-2OH seq50B</b>	0	3.90±0.11	1.3 10 <sup>-2</sup>
	23.0	2.98±0.06	8.8 10 <sup>-3</sup>
	34.0	2.70±0.06	7.8 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup>déterminée par mesure de densité massique.

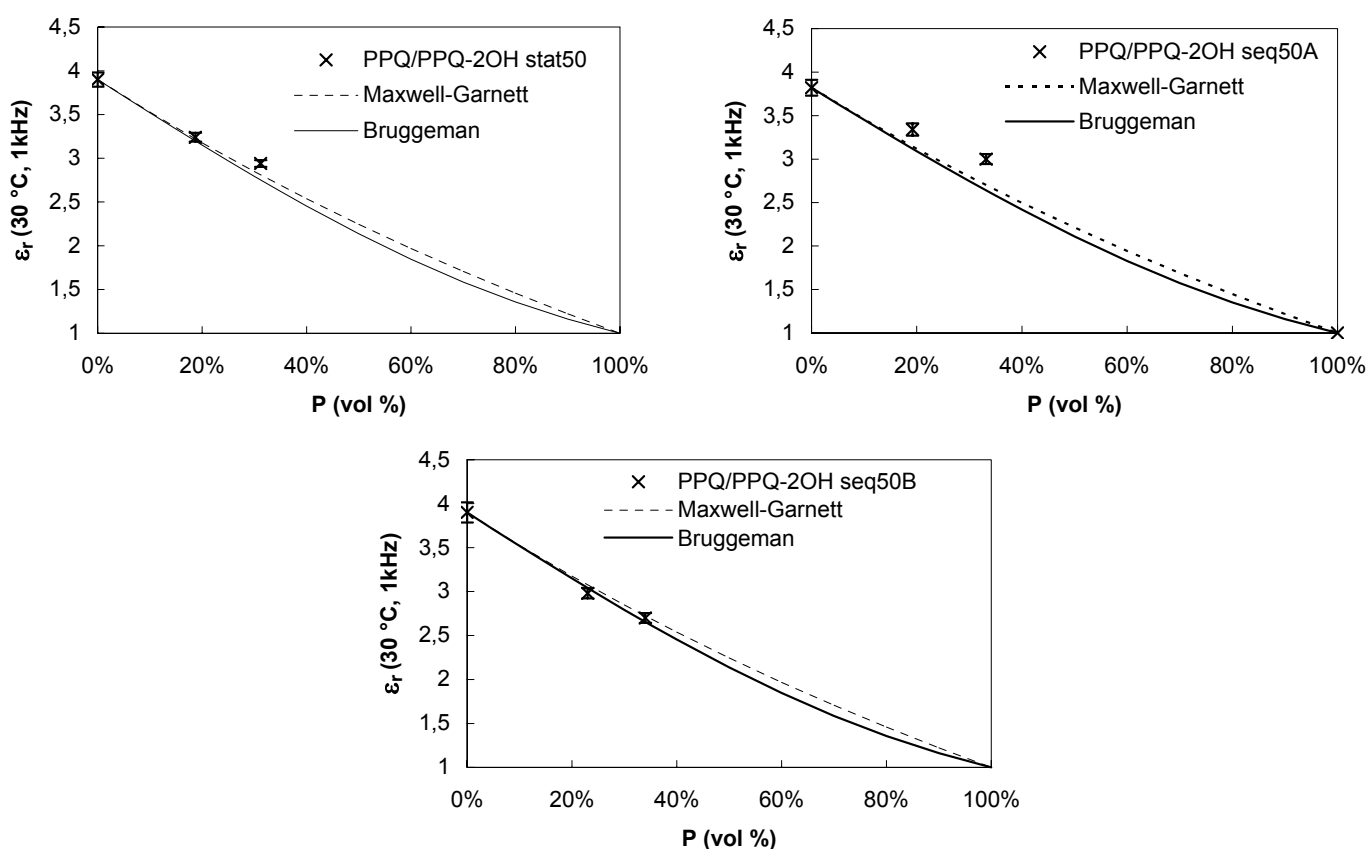


Figure 34. Valeurs et représentation graphique de la constante diélectrique d'un film PPQ/PPQ-2OH stat50, seq50A et seq50B, en fonction du taux volumique de porosité.

### **IV.3. Conclusion**

Quelle que soit la structure étudiée, les résultats montrent un abaissement conséquent de la constante diélectrique avec le taux volumique de porosité. La comparaison des constantes diélectriques expérimentales avec la prédiction des modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman montre un bon accord. Il pourrait ainsi être envisageable de déterminer le taux volumique de porosité à partir de l'abaissement de constante diélectrique. Cette méthode reste cependant beaucoup moins précise que la détermination à partir de la densité massique de l'échantillon (2.2 % vs. 0.2 %).

## V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la formation et la caractérisation de films poly(phénylquinoxaline)s poreux. Le procédé utilisé est le moussage du film par la décomposition in situ de groupements thermolabiles greffés sur les chaînes polymères.

La porosité a été mise en évidence et caractérisée par différentes techniques expérimentales, à savoir la mesure de la densité massique, la microscopie électronique et la spectroscopie diélectrique. Elle a été caractérisée en termes de taux volumique, de taille et de densité de cellules.

Cette étude a fait ressortir les trois paramètres essentiels permettant de contrôler le processus de moussage qui est à l'origine de la formation de la porosité: la concentration en gaz (de 150 à 654 mg/g), la  $T_g$  du polymère (de 355 à 370 °C) et la température de moussage (de 150 à 300 °C).

L'utilisation de températures de moussage élevées (> 200 à 250 °C suivant les structures considérées) a permis l'élaboration de mousses PPQ macroporeuses dont la morphologie est similaire à ce qui est obtenu par des procédés conventionnels au CO<sub>2</sub> supercritique. La macroporosité est de taille variable en fonction des autres paramètres. Ainsi une concentration élevée en gaz, associée à une  $T_g$  relativement faible (mousses de PPQ-2OH: [gaz] = 654 mg/g,  $T_g$  = 355 °C), conduit à des matériaux microcellulaires de porosités importantes ( $\phi$ : 2-5  $\mu\text{m}$  –  $N_c$ :  $10^{10}$  cellules/cm<sup>3</sup> – P > 40 %vol). A l'inverse, une concentration plus modérée et une  $T_g$  plus élevée (mousses de PPQ-OH: [gaz] = 345 mg/g,  $T_g$  = 370 °C), conduit à des matériaux ultramicrocellulaires ( $\phi$ : 0.16-0.66  $\mu\text{m}$  –  $N_c$ :  $6 \cdot 10^{10}$ - $3 \cdot 10^{12}$  cellules/cm<sup>3</sup> – P: 30-50 %vol). De telles différences sont attribuées aux changements des propriétés rhéologiques de la matrice (effet de plastification) qui influe sur la croissance et la coalescence des cellules. Enfin l'utilisation d'architectures "séquencées" (copolymères à blocs) permet la formation de matériaux ultra et microcellulaires ayant une double distribution de porosité. Cette distribution bimodale est très probablement issue d'une ségrégation de phase microscopique.

Par ailleurs, l'utilisation de température de moussage faibles (< 200 à 250 °C suivant les structures considérées) a permis, pour l'ensemble des polymères étudiés, la formation de matériaux nanocellulaires de porosité fermée. Ce résultat est la première démonstration de la formation et stabilisation de nano-cellules (8-40 nm) par un mécanisme de nucléation &

croissance au sein d'une matrice polymère. On a montré que l'obtention de tailles faibles et de densités de cellules élevées, nécessite une bonne stabilisation et une faible croissance des nanocellules nucléées. Les mousses de PPQ-OH présentent ainsi le meilleur compromis entre une quantité de gaz importante (345 mg/g: fort taux de nucléation) et une  $T_g$  élevée (370 °C), en conduisant à des matériaux nanocellulaires intéressants:  $\phi$ : 8-11 nm –  $N_c$ :  $4 \cdot 10^{16}$  cellules/cm<sup>3</sup> – P: 14-16 %vol.

## Références

- [1] Krause, B., Mettinkhof, R., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M., Microcellular foaming of amorphous high-Tg polymers using carbon dioxide, *Macromolecules* **2001**, (34), 874-884.
- [2] Kumar, V., Weller, J.E., A process to produce microcellular PVC, *Int. Polym. Process.* **1993**, (8), 73-80.
- [3] Sun, H., Mark, J.E., Preparation, characterization, and mechanical properties of some microcellular polysulfone foams, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, (86), 1692-1701.
- [4] Doshi, P., Simon, S., Modeling nanoporosity development in polymer films for low-k applications, *Polym. Eng. Sci.* **2005**, (45), 640-651.
- [5] Siripurapu, S., DeSimone, J.M., Khan, S.A., Spontak, R.J., Low-temperature, surface-mediated foaming of polymer films, *Adv. Mater.* **2004**, (16), 989-994.
- [6] Siripurapu, S., DeSimone, J.M., Khan, S.A., Spontak, R.J., Controlled foaming of polymer films through restricted surface diffusion and the addition of nanosilica particles or CO<sub>2</sub>-philic surfactants, *Macromolecules* **2005**, (38), 2271-2280.
- [7] Arora, K.A., Lesser, A.J., McCarthy, T.J., Preparation and characterization of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules* **1998**, (31), 4614-4620.
- [8] Yokoyama, H., Sugiyama, K., Nanocellular structures in block copolymers with CO<sub>2</sub>-philic blocks using CO<sub>2</sub> as a blowing agent: crossover from micro- to nanocellular structures with depressurization temperature, *Macromolecules* **2005**, (38), 10516-10522.
- [9] Voorhees, P.W., The theory of Ostwald ripening, *J. Stat. Phys.* **1985**, (38), 231-252.
- [10] Voorhees, P.W., Ostwald ripening of two-phase mixture, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, (22), 197-215.
- [11] *The international technology roadmap for semiconductors*, Semiconductor industry association, San Jose, CA, 2003.
- [12] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* **1998**, (279), 548-552.
- [13] Miller, R. D., In search for low-k dielectrics, *Science* **1999**, (286), 421-423.
- [14] Maxwell Garnett, J.C., Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions, *Phil. Trans. A* **1904**, (203), 385-420.
- [15] Gehr, R.J., Boyd, R.W., Optical properties of nanostructured optical materials, *Chem. Mater.* **1996**, (8), 1807-1819.

[16] Hedrick, J.L., Carter, K.R., Labadie, J.W., Miller, R.D., Volksen, W., Hawker, C.J., Yoon, D.Y., Russell, T.P., McGrath, J.E., Briber, R.M., Nanoporous Polyimides, *Adv. Poly. Sci.* **1999**, (141), 1-43.

[17] Long, T.M., Swager, T.M., Molecular design of free volume as a route to low-k dielectric materials, *JACS* **2003**, (125), 14113-14119.

[18] Bruggeman, D.A.G., *Ann. Phys.* **1935**, (24), 636-640.





## **Conclusion Générale**



L'objectif de ce travail consistait à élaborer des matériaux polymères de hautes performances ayant une porosité fermée de taille submicronique. Pour cela, nous avons adopté une stratégie de moussage basée sur la décomposition in situ de groupements thermolabiles liés de façon covalente aux chaînes polymères.

Après avoir choisi une matrice polymère de type poly(phénylquinoxaline)s et ayant sélectionné deux sortes de groupements thermolabiles (cycloadduit de Diels-Alder et carbonates Boc), une étude sur molécules modèles a permis de définir précisément la démarche suivie dans ce travail. Dans un premier temps, les conditions expérimentales de synthèse des monomères bis( $\alpha$ -dicétone)s ont été optimisées. A partir des molécules obtenues, le greffage des deux types de groupements thermolabiles sur des fonctions phénols a pu être validé. Toutefois, parmi les deux approches envisagées pour l'obtention de PPQ greffés (polymérisation de monomères bis( $\alpha$ -dicétone)s greffés ou post-fonctionnalisation de PPQ ayant des fonctions phénols latérales), la première a été écartée à cause de réactions secondaires indésirables pouvant se produire dans les conditions de polymérisation.

Enfin, la mise en évidence de réactions secondaires lors de la décomposition thermique de modèle quinoxalines greffés cycloadduit a conduit à écarter ces groupements thermolabiles. En revanche, la décomposition des groupements Boc (libération de CO<sub>2</sub> et isobutène) s'est avérée très propre, totale et laissant présager un meilleur contrôle du processus de moussage du système PPQ + CO<sub>2</sub>/isobutène.

Différentes bis( $\alpha$ -dicétone)s ont été synthétisées puis polymérisées, pour conduire à des PPQ portant des groupements phénoliques en chaîne latérale. Suivant les conditions expérimentales choisies, ont été réalisées des structures ayant des taux de fonctions phénols variables, et une répartition particulière de ces fonctions selon la nature du monomère ou des architectures "statistiques" ou "séquencées". Le greffage de fonctions carbonates sur ces phénols a permis d'accéder à des taux de gaz générés élevés et variant de 150 à 654 mg/g, avec une répartition directement liée à celle des fonctions phénols initiales.

Nous nous sommes également intéressés à la mise en évidence du mécanisme autocatalytique de la décomposition des t-butylcarbonates Boc greffés sur un PPQ, le caractère acide des phénols produits au cours de la réaction jouant le rôle du catalyseur. Un tel mécanisme autocatalytique conduit à une décomposition très rapide des groupements Boc (pour des

températures suffisamment élevées), avec libération simultanée de CO<sub>2</sub> et d'isobutène. Cette étude a permis d'envisager des conditions de moussage quasi instantanées.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de films PPQ poreux. Cette étude a fait ressortir les trois paramètres essentiels permettant de contrôler les caractéristiques des matériaux obtenus (taille et densité de cellules, taux volumique de porosité): la concentration en gaz généré, la  $T_g$  du polymère et la température de moussage.

L'utilisation de températures de moussage élevées a permis d'élaborer des mousses de PPQ macroporeuses (ultra- et microcellulaires) dont la morphologie est similaire aux matériaux obtenus par des procédés conventionnels au CO<sub>2</sub> supercritique. Les caractéristiques de cette macroporosité peuvent être contrôlées en fonction de la concentration en gaz et de la  $T_g$  du polymère.

Par ailleurs, l'utilisation d'architectures "séquencées" (copolymères à blocs) permet la formation de matériaux ultra et microcellulaires ayant une double distribution de porosité. Cette distribution bimodale est très probablement due à une ségrégation de phase microscopique.

Des températures de moussage modérées ont permis, pour l'ensemble des polymères étudiés, la formation de matériaux nanocellulaires de porosité fermée. Ces résultats montrent donc qu'il est possible de former et de stabiliser des nano-cellules (8-40 nm) par un mécanisme de nucléation-croissance, dans une matrice polymère. L'obtention de tailles très faibles et de densités de cellules élevées, nécessite un taux de nucléation important (concentration en gaz élevée) et une faible croissance des nanocellules nucléées (viscosité du système élevée). Parmi les différentes structures étudiées, les mousses de PPQ-OH présentent le meilleur compromis entre une quantité de gaz importante (345 mg/g) et une  $T_g$  élevée (370 °C) et conduisent à des matériaux nanocellulaires particulièrement intéressants ( $\phi$ : 8-11 nm –  $N_c$ :  $4 \cdot 10^{16}$  cellules/cm<sup>3</sup> – P: 14-16 %vol).

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux nanostructurés. Les deux pistes de réflexion suivantes peuvent être suggérées:

- ❖ Il pourrait être intéressant de combiner l'approche de moussage utilisée dans ce travail avec une approche "template". Ceci pourrait être réalisé à partir de copolymères à blocs ayant des séquences "rigides" et des séquences "souples" greffées Boc. Il

s'agirait alors de limiter le phénomène de moussage à l'intérieur de domaines nanométriques "souples".

- ❖ Le moussage d'un matériau multicouches constitué d'une couche mince de polymère greffé Boc surmontée d'une couche "barrière" de diffusion pourrait être envisagé pour élaborer des couches minces nanoporeuses.



## **Partie expérimentale**





---

**SOMMAIRE**

<b>I. SYNTHÈSE DES MODÈLES ET MONOMÈRES.....</b>	<b>244</b>
I.1. PROCÉDURE GÉNÉRALE D'ACYLATION.....	244
I.1.1. Méthode A : Synthèse de 1, 8 et 12.....	244
I.1.2. Méthode B : Synthèse de 4 et 10.....	245
I.2. PROCÉDURE GÉNÉRALE D'OXYDATION.....	246
I.3. PROCÉDURE GÉNÉRALE DE COUPURE.....	247
I.3.1. Méthode Thermique:.....	247
I.3.2. Méthode micro-ondes (MW):.....	248
I.3.3. Méthode HBr :.....	248
I.3.4. Méthode AlCl <sub>3</sub> /NaI :.....	249
I.4. PROCÉDURE GÉNÉRALE DE FORMATION Q-OH ET Q-2OH.....	249
I.5. PROCÉDURE GÉNÉRALE DE FORMATION DE Q-BOC ET Q-2BOC.....	250
<b>II. SYNTHÈSE DES POLYMERES POLY(PHENYLQUINOXALINE)S.....</b>	<b>251</b>
II.1. PROCÉDURE GÉNÉRALE DE POLYMERISATION.....	251
II.1.1. Purification des monomères commerciaux.....	251
II.1.2. Homopolymères.....	251
II.1.3. Copolymères séquencés (méthode A).....	252
II.1.4. Copolymères séquencés (méthode B).....	253
II.2. PROCÉDURE GÉNÉRALE DE POST-FONCTIONNALISATION.....	253
<b>III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>255</b>

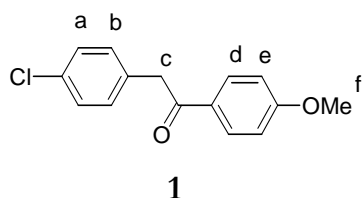
## I. Synthèse des modèles et monomères

### I.1. Procédure générale d'acylation

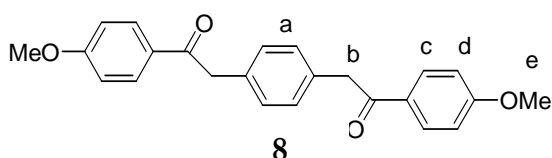
#### I.1.1. Méthode A : Synthèse de **1**, **8** et **12**

Synthèse du chlorure d'acide: Dans un ballon monocol équipé d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant surmonté d'un indicateur de débit, le 1,4-dicarboxyméthylbenzène est mis en suspension dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.3 mmol/ml). Deux équivalents de chlorure d'oxalyle ( $\text{ClCOCOCl}$ ) sont ajoutés à la suspension, puis 4 gouttes de DMF. Le milieu est porté à 40 °C pendant 3 heures. L'évolution de la réaction est suivie par la solubilisation de l'acide et le dégagement gazeux provenant de la réaction du chlorure d'oxalyle sur l'acide. La solution est ensuite refroidie puis évaporée sous vide pour récupérer le chlorure d'acide qui est utilisé immédiatement pour la réaction d'acylation.

Dans un ballon bicol équipé d'une agitation magnétique et d'un balayage d'azote, une solution du réactif considéré (anisole ou fluorobenzène) (2.4 eq./fonction acide) est préparée dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.8 mmol/ml), à laquelle est ajouté du chlorure d'aluminium anhydre ( $\text{AlCl}_3$ ) (1.45 eq./fonction acide). Ce mélange est refroidi à -5 °C (0 °C dans le cas du fluorobenzène) et le chlorure d'acide, dilué dans une petite quantité de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , est ajouté à l'aide d'une ampoule de coulée. La température est maintenue inférieure à 0 °C (5 °C dans le cas du fluorobenzène). Après addition totale du chlorure d'acide, le mélange est maintenu à la même température pendant 1h puis versé sur un mélange glace +  $\text{HCl}(\text{aq})$ . L'évaporation du solvant et de l'excès de réactif conduit à un précipité blanc. Le solide est filtré, lavé à l'eau jusqu'à neutralité et séché une nuit à 100 °C sous pression réduite. Le solide est ensuite recristallisé dans l'éthanol lorsque nécessaire.

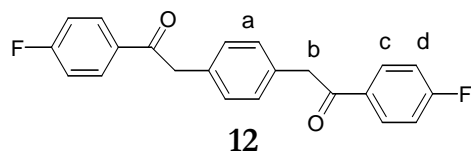


Rendement: 90 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d'$ -DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm)  
 8.02 (d, 2H<sub>d</sub>), 7.37 (d, 2H<sub>a</sub>), 7.27 (d, 2H<sub>b</sub>), 7.05 (d, 2H<sub>e</sub>),  
 4.35 (s, 2H<sub>c</sub>), 3.84 (s, 3H<sub>f</sub>).



Rendement: 95 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d'$ -DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm)  
 8.02 (d, 4H<sub>d</sub>), 7.19 (s, 4H<sub>a</sub>), 7.04 (d, 4H<sub>d</sub>), 4.27 (s, 4H<sub>b</sub>),  
 3.84 (s, 6H<sub>e</sub>).

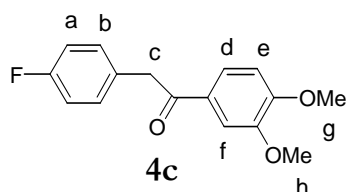
3.83 (s, 6H<sub>c</sub>); RMN <sup>13</sup>C (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 87 °C) δ (ppm)  
192.4, 163.2, 133.3, 130.4, 129.6, 129.1, 113.7, 55.1, 44.1.



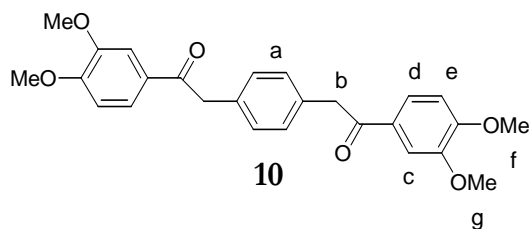
Rendement: 73 %. RMN <sup>1</sup>H (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C) δ (ppm)  
8.13 (dd, 4H<sub>c</sub>), 7.36 (dd, 4H<sub>d</sub>), 7.20 (s, 4H<sub>a</sub>), 4.27 (s, 4H<sub>b</sub>)

### I.1.2. Méthode B : Synthèse de **4** et **10**

Dans un ballon monocol équipé d'une agitation magnétique, le réactif acide (1,4-dicarboxyméthylbenzène, acide 4-fluorophénylacétique) est mis en solution (0.5 mmol/ml) dans le réactif d'Eaton (1 g de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans 10 g d'acide méthane sulfonique) et portée à 80 °C. Le diméthoxybenzène (2.4 eq./fonction acide) est ajouté en une fois. La solution devenue rouge foncée est conservée sous agitation pendant 10 min, puis versée sur de la glace. Le précipité formé est filtré, lavé avec une solution aqueuse de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puis à l'eau jusqu'à neutralité et enfin à l'éther de pétrole pour éliminer l'excès de diphenol. Le produit est ensuite recristallisé dans l'acétonitrile pour éliminer les isomères présents, filtré puis séché une nuit à 80 °C sous vide.



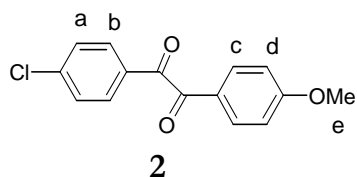
Rendement: 78 %. RMN <sup>1</sup>H (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C) δ (ppm)  
7.76 (dd, H<sub>c</sub>), 7.50 (dd, H<sub>d</sub>), 7.30 (dd, 2H<sub>e</sub>), 7.15-7.08 (m, H<sub>f</sub> + 2H<sub>b</sub>), 4.35 (s, 2H<sub>g</sub>), 3.85 (s, 3H<sub>h</sub>), 3.81 (s, 3H<sub>h</sub>).



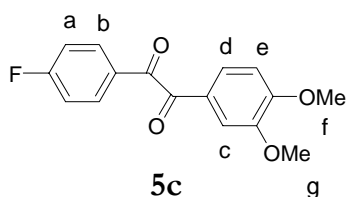
Rendement: 70 %. RMN <sup>1</sup>H (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C) δ (ppm)  
7.73 (dd, 2H<sub>d</sub>), 7.48 (dd, 2H<sub>e</sub>), 7.20 (s, 4H<sub>a</sub>), 7.06 (d, 2H<sub>c</sub>), 4.28 (s, 4H<sub>b</sub>), 3.87 (s, 6H<sub>f</sub>), 3.79 (s, 6H<sub>g</sub>). RMN <sup>13</sup>C (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 87 °C) δ (ppm) 196.0, 153.0, 148.5, 133.5, 129.4, 129.0, 123.3, 110.7, 110.4, 55.6, 55.3, 43.8.

## I.2. Procédure générale d'oxydation

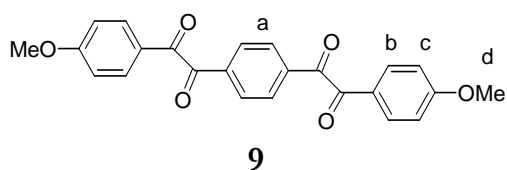
Dans un ballon monocol équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, le composé  $\alpha$ -méthyl cétone est dissous dans un mélange 50/50 de DMSO et d'acétate d'éthyle (0.4 mmol/ml) en présence de  $\text{CuBr}_2$  (2 eq./ $\text{CH}_2$ ). La solution noire est portée à reflux pendant 24 h puis refroidie et versée dans l'eau distillée. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé à l'eau jusqu'à neutralité, puis séché à 80 °C sous vide. Le solide est ensuite extrait au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (à l'aide d'un soxhlet dans le cas où la solubilité du produit est trop faible) pour éliminer le sous produit insoluble blanc  $\text{DMS}:\text{CuBr}_2$ . Le produit  $\alpha$ -dicétone est ensuite récupéré par évaporation sous vide du solvant, recristallisé dans l'acétonitrile si nécessaire, et enfin séché une nuit sous vide à 100 °C.



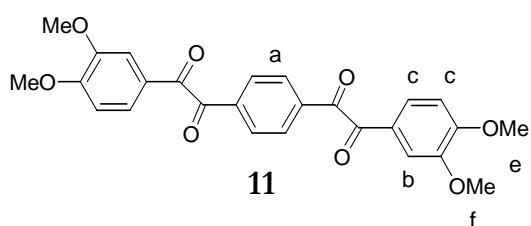
Rendement : 95 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 7.88-7.94 (m,  $2\text{H}_b + 2\text{H}_c$ ), 7.70 (d,  $2\text{H}_a$ ), 7.15 (d,  $2\text{H}_d$ ), 3.88 (s,  $3\text{H}_e$ ).



Rendement: 93 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 7.95-8.00 (m,  $2\text{H}_b$ ), 7.50 (d,  $\text{H}_c$ ), 7.36-7.46 (m,  $2\text{H}_a + \text{H}_d$ ), 7.11 (d,  $\text{H}_e$ ), 3.85 (s,  $3\text{H}_f$ ), 3.81 (s,  $3\text{H}_g$ ).

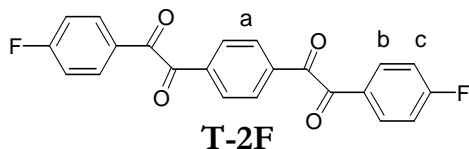


Rendement: 75 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 8.08 (s,  $4\text{H}_a$ ), 7.90 (d,  $4\text{H}_b$ ), 7.12 (d,  $4\text{H}_c$ ), 3.88 (s,  $6\text{H}_d$ );  
RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$  1:1, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 196.7, 195.9, 168.2, 138.6, 134.9, 132.0, 126.0, 116.4, 56.7.



Rendement: 86 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 57 °C)  $\delta$  (ppm) 8.10 (s,  $4\text{H}_a$ ), 7.53 (d,  $2\text{H}_b$ ), 7.47 (dd,  $2\text{H}_c$ ), 7.13 (dd,  $2\text{H}_d$ ), 3.88 (s,  $6\text{H}_e$ ), 3.85 (s,  $6\text{H}_f$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOD}$  1:1, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 194.5, 194.0,

161.8, 161.1, 160.5, 159.8, 156.2, 149.6, 137.5, 130.8, 128.5, 125.6, 121.3, 116.8, 112.3, 111.1, 111.0, 107.8.

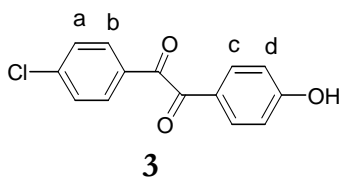


Rendement: 60 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 77 °C)  $\delta$  (ppm) 8.15 (s, 4H<sub>a</sub>), 8.08 (dd, 2H<sub>b</sub>), 7.45 (t, 2H<sub>c</sub>). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $d^6$ -DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 193.6, 192.3, 168.9, 164.8, 137.3, 133.5, 133.4, 130.7, 129.6, 129.5, 117.3, 116.9.

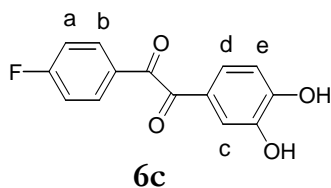
### I.3. Procédure générale de coupure

#### I.3.1. Méthode Thermique:

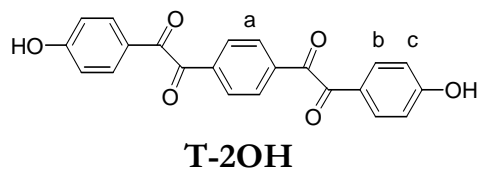
Le composé comportant des fonctions méthoxy est placé dans un ballon, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, en présence de sel de chlorure de pyridinium (5 eq./fonction méthoxy), puis porté à une température comprise entre 160 °C et 200 °C en fonction de la structure considérée. Après une durée de 9 à 15 h, le milieu est refroidi et une solution aqueuse HCl 1.0 M est ajoutée dans le ballon. Le précipité ainsi obtenu est filtré puis longuement lavé à l'eau acide puis neutre pour éliminer toute trace de pyridine. Après la filtration, le solide obtenu est séché puis redissous dans l'acétate d'éthyle et purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice Si 60, 40-63  $\mu\text{m}$ ) avec le même solvant. Après évaporation de l'acétate d'éthyle, le produit phénolique est séché une nuit à 100 °C sous vide.



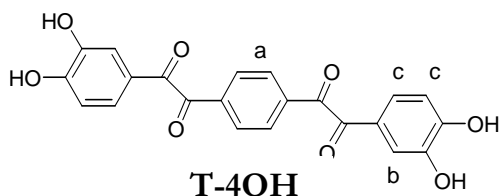
Rendement : 91 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 10.96 (s, OH), 7.90 (d, 2H<sub>c</sub>), 7.80 (d, 2H<sub>b</sub>), 7.69 (d, 2H<sub>a</sub>), 6.95 (d, 2H<sub>d</sub>).



Rendement : 40 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 7.94-7.99 (m, 2H<sub>b</sub>), 7.45 (dd, 2H<sub>a</sub>), 7.32 (d, H<sub>c</sub>), 7.21 (dd, H<sub>d</sub>), 6.89 (d, H<sub>e</sub>).



Rendement: 90 %. RMN  $^1\text{H}$  (*d*-DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 10.99 (s, 2OH), 8.09 (s, 4H<sub>a</sub>), 7.82 (d, 4H<sub>b</sub>), 6.95 (d, 4H<sub>c</sub>);  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (*d*-DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 192.4, 192.0, 164.5, 136.8, 132.7, 130.2, 123.5, 116.3.



Rendement: 87 %. RMN  $^1\text{H}$  (*d*-DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 10.15 (s, 4OH), 8.08 (s, 4H<sub>a</sub>), 7.35 (d, 2H<sub>b</sub>), 7.24 (dd, 2H<sub>c</sub>), 6.90 (d, H<sub>d</sub>). RMN  $^{13}\text{C}$  (*d*-DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm) 194.9, 192.6, 153.8, 146.4, 137.0, 130.5, 124.7, 124.0, 116.2, 115.5.

### I.3.2. Méthode micro-ondes (MW):

Le composé comportant des fonctions méthoxy (2 g maximum) est placé dans un réacteur sous pression en téflon, en présence de chlorure de pyridinium (5 eq./fonction méthoxy). Ce réacteur, équipé d'un capteur de température et de pression, est placé dans un four à micro-onde programmable Milestone Ethos E. Une puissance de 200 à 300 W est appliquée en fonction de la structure étudiée, et ce pour une durée allant de 20 à 30 min. Une température maximale de 160 °C permet de réguler la puissance appliquée de telle manière que lorsque la température du milieu excède 160 °C, la puissance est automatiquement coupée à 0 W.

Une solution aqueuse HCl 1.0 M est ensuite ajoutée dans le réacteur. Le précipité ainsi obtenu est filtré puis longuement lavé à l'eau acide puis neutre pour éliminer toute trace de pyridine. Après la filtration, le solide obtenu est séché puis dissous à nouveau dans de l'acétate d'éthyle et purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice Si 60, 40-63  $\mu\text{m}$ ) avec le même solvant. Après évaporation de l'acétate d'éthyle, le produit phénolique est séché une nuit à 100 °C sous vide.

### I.3.3. Méthode HBr :

Dans un ballon bicol équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, le composé comportant des groupements méthoxy est dissous dans un large excès de HBr 48 % dans l'acide acétique. La solution est mise à reflux sous léger balayage d'azote pendant 5 jours, puis versée

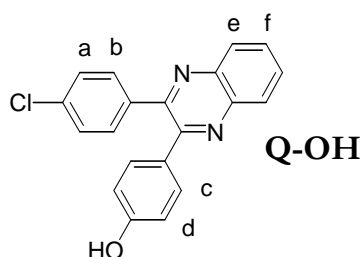
dans un excès d'eau. Le produit précipité est filtré, lavé jusqu'à neutralité puis séché à 80 °C sous vide pendant 24h. Pour tous les composés considérés, les analyses RMN  $^1\text{H}$  ont identifié des réactions incomplètes.

#### I.3.4. Méthode $\text{AlCl}_3/\text{NaI}$ :

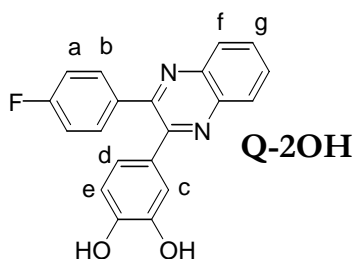
Dans un ballon bicol équipé d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'un balayage d'azote, le composé comportant des fonctions méthoxy (0.18 mmol/ml) est mis en présence d' $\text{AlCl}_3$  (5 eq./fonction méthoxy) et de NaI (5 eq./fonction méthoxy) dans de l'acétonitrile. Le mélange est agité à la température de 30 °C pendant 48 h. La solution est ensuite versée dans un excès d'eau et le produit précipité est recueilli, lavé et séché à 80 °C sous vide pendant 24 h. Les analyses RMN  $^1\text{H}$  ont montré la formation de nombreux produits non identifiées.

### I.4. Procédure générale de formation Q-OH et Q-2OH

Dans un ballon bicol équipé d'un balayage d'azote, le composé  $\alpha$ -dicétone est mis en présence d'orthodiaminobenzène (1.1 eq./fonction  $\alpha$ -dicétone) dans de l'acide acétique (0.3 mmol/ml). La solution est agitée à température ambiante pendant 2h. Le produit quinoxaline est ensuite précipité dans l'eau, filtré, lavé à l'eau jusqu'à neutralité et enfin séché une nuit à 80 °C sous vide.



Rendement: 95 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm)  
9.86 (s, OH), 8.10 (m,  $2\text{H}_e$ ), 7.85 (m,  $2\text{H}_f$ ), 7.49 (m,  $2\text{H}_a$   
+  $2\text{H}_b$ ), 7.32 (d,  $2\text{H}_c$ ), 6.75 (d,  $2\text{H}_d$ ).

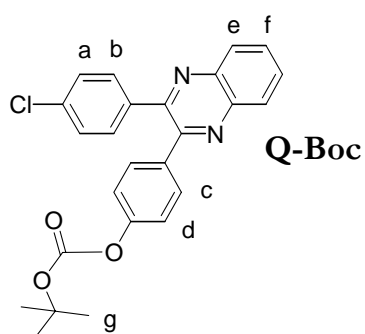


Rendement: 89 %. RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 25 °C)  $\delta$  (ppm)  
9.18 (s, 2OH), 8.10 (m,  $2\text{H}_f$ ), 7.84 (m,  $2\text{H}_g$ ), 7.56 (m,  
 $2\text{H}_b$ ), 7.23 (dd,  $2\text{H}_a$ ), 7.01 (s,  $\text{H}_d$ ), 6.68 (s,  $\text{H}_c$  +  $\text{H}_e$ ).

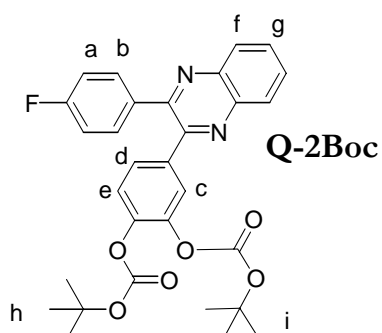


### I.5. Procédure générale de formation de Q-Boc et Q-2Boc

Dans un ballon bicolis équipé d'une agitation magnétique et d'un balayage d'azote, une solution du modèle phénylquinoxaline phénolique dans la NMP (séchée sur tamis moléculaire 4 Å) (0.2 mmol/ml), le ditertbutyldicarbonate (Boc<sub>2</sub>O) (1.2 eq./fonction OH) est ajouté en une seule fois. Une solution de diméthylaminopyridine (DMAP) (0.4 mmol/ml) (6% mol/Boc<sub>2</sub>O) est ajoutée goutte à goutte en quelques minutes. La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 3h. L'évolution de la réaction peut être suivie par le dégagement gazeux résultant de la réaction de Boc<sub>2</sub>O sur une fonction OH. La solution est ensuite versée dans une solution aqueuse NaCl 1.0 M. Le précipité ainsi formé est filtré puis lavé à l'eau et à l'éther de pétrole.



Rendement: 95 %. RMN <sup>1</sup>H (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C) δ (ppm) 8.17 (m, 2H<sub>e</sub>), 7.91 (m, 2H<sub>f</sub>), 7.44-7.56 (m, 2H<sub>a</sub>+2H<sub>b</sub>+2H<sub>d</sub>), 7.23 (d, 2H<sub>c</sub>), 1.50 (s, 9H<sub>g</sub>). RMN <sup>13</sup>C (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C) δ (ppm) 151.8, 151.6, 151.0, 150.5, 140.3, 140.2, 137.4, 135.9, 133.6, 132.6, 131.2, 130.7, 130.3, 130.2, 128.6, 137.9, 82.2, 27.1.



Rendement: 89 %. RMN <sup>1</sup>H (*d*<sup>6</sup>-DMSO, 25 °C) δ (ppm) 8.18 (m, 2H<sub>e</sub>), 7.91 (m, 2H<sub>f</sub>), 7.55 (m, 2H<sub>b</sub>), 7.34-7.45 (m, H<sub>c</sub>+H<sub>d</sub>+H<sub>e</sub>), 7.24 (dd, H<sub>a</sub>), 1.49 (s, 9H<sub>i</sub>), 1.47 (s, 9H<sub>h</sub>).

## II. Synthèse des polymères poly(phénylquinoxaline)s

### II.1. Procédure générale de polymérisation

#### II.1.1. Purification des monomères commerciaux

Dans un ballon monocol équipé d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, sont introduits la 3,3',4,4'-tétraaminodiphényl sulfone (20 g, 72 mmol) et l'acétonitrile (230 ml). Le mélange est porté à reflux jusqu'à dissolution totale puis refroidi et laissé au repos une nuit. Les cristaux obtenus sont filtrés et séchés sous vide à 80 °C pendant une nuit. Rendement de la recristallisation de 83 %.

Dans un ballon monocol équipé d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, sont introduits le 1,4-bis[phénylglyoxalyl]benzène (bis( $\alpha$ -dicétone) non phénolique T) (40 g, 117 mmol) et l'acétonitrile (370 ml). Le mélange est porté à reflux jusqu'à dissolution totale puis refroidi et laissé au repos une nuit. Les cristaux obtenus sont filtrés et séchés sous vide à 80 °C pendant une nuit. Rendement de la recristallisation de 70 %.

#### II.1.2. Homopolymères

Dans un ballon tricol équipé d'une agitation mécanique et d'un balayage d'azote sont introduits le(s) monomère(s) bis( $\alpha$ -dicétone), une quantité stœchiométrique de 3,3',4,4'-tétraaminodiphényl sulfone et un volume de m-crésol tel que la concentration totale des monomères soit 20 %wt dans le milieu. Le mélange est porté à 60 °C puis agité lentement pendant 24 h. La solution visqueuse obtenue est ensuite diluée avec du m-crésol et refroidie à température ambiante. Le polymère est précipité dans le méthanol. Les fibres jaunes obtenues sont alors broyées puis filtrées et lavées abondamment pour éliminer les traces de m-crésol. Le polymère est ensuite séché à 100 °C sous vide pendant 48h.

**PPQ.** RMN  $^1\text{H}$  (NMP+coax  $d_6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 8.55 (s, 2H), 8.03-8.18 (m, 4H), 7.25 (s, 8H), 7.10 (s, 6H).

**PPQ-OH.** RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 9.57 (s, 2OH), 8.79 (s, 2H), 8.30 (s, 4H), 7.54 (s, 4H), 7.37 (d, 4H), 6.77 (d, 4H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 159.1, 158.9, 155.6, 155.2, 154.8, 154.3, 142.6, 141.9, 141.6, 141.5, 141.0, 140.9, 139.8, 139.5, 139.4, 139.1, 131.5, 131.4, 131.0, 130.9, 129.7, 129.3, 128.4, 126.9, 126.3, 115.2.

**PPQ-2OH.** RMN  $^1\text{H}$  ( $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 8.78 (d, 2H), 8.30 (s, 4H), 7.58 (s, 4H), 7.15 (s, 4H), 6.73 (s, 4H).

**PPQ-F.** RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm) 8.93 (d, 2H), 8.27 (s, 4H), 7.49-7.57 (m, 8H), 7.02 (t, 4H).

**PPQ/PPQ-OH stat42.** 42 %mol PPQ-OH. RMN  $^1\text{H}$  (NMP+coax  $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 9.52 (s, OH), 8.56 (m), 8.07-8.15 (m), 7.11-7.26 (m), 6.53 (s).

**PPQ/PPQ-2OH stat50.** 50 % mol PPQ-2OH. RMN  $^1\text{H}$  (NMP+coax  $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 8.56 (m), 8.07-8.15 (m), 6.98-7.35 (m), 6.48 (s).

### II.1.3. Copolymères séquencés (méthode A)

Dans un ballon tricol équipé d'une agitation mécanique et d'un balayage d'azote est introduit le premier monomère bis( $\alpha$ -dicétone) non phénolique T avec 0.83 équivalent de 3,3',4,4'-tétraaminodiphényl sulfone, et un volume de m-crésol tel que la concentration totale des monomères soit 20 %wt dans le milieu. Le mélange est agité lentement à température ambiante pendant 24 h. On obtient après cette première étape des oligomères PPQ téléchéliques ayant un nombre d'unité de répétition (NUR) de 5, et terminés  $\alpha$ -dicétone. L'excès de monomère bis( $\alpha$ -dicétone) T est déterminé par le NUR voulu à partir de la formule suivante :

$$r = \frac{1 + \text{NUR}}{\text{NUR}} \quad \text{avec } r = \frac{\text{nombre de mole de T}}{\text{nombre de mole de l'a min e}}$$

On ajoute ensuite à la solution devenue légèrement visqueuse, la quantité du second monomère bis( $\alpha$ -dicétone) (T-2OH ou T-4OH) correspondant à la proportion voulue. On ajoute ensuite la quantité de 3,3',4,4'-tétraaminodiphényl sulfone, calculée pour avoir une quantité

stœchiométrique totale de monomère bis(o-diamine) par rapport aux monomères bis( $\alpha$ -dicétone). Le volume de m-crésol est ajusté pour conserver une concentration totale en monomère de 20 %wt. Puis le mélange est agité lentement à 60 °C pendant 24 h. La solution visqueuse obtenue est ensuite diluée avec du m-crésol et refroidie à température ambiante. Le polymère est alors précipité dans le méthanol. Les fibres jaunes obtenues sont alors broyées puis filtrées et lavées abondamment pour éliminer les traces de m-crésol. Le polymère est ensuite séché à 100 °C sous vide pendant 48h.

**PPQ/PPQ-OH seq42.** 42 % mol de PPQ-OH. RMN  $^1\text{H}$  (NMP+coax  $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 9.52 (s, OH), 8.58 (m), 8.09-8.16 (m), 7.13-7.35 (m), 6.56 (s).

**PPQ/PPQ-2OH seq50A.** 50 % mol de PPQ-2OH. RMN  $^1\text{H}$  (NMP+coax  $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 8.46-8.56 (m), 7.98-8.15 (m), 6.99-7.34 (m), 6.48 (s).

#### II.1.4. Copolymères séquencés (méthode B)

Le protocole de synthèse est strictement identique à celui présenté ci-dessus pour la méthode A. Seule la proportion des monomères change. Ainsi le premier monomère bis( $\alpha$ -dicétone) non phénolique T est introduit dans une première étape, avec 1.20 équivalent de 3,3',4,4'-tétraaminodiphényl sulfone. On obtient après cette première étape des oligomères PPQ téléchéliques de NUR = 5, et terminés o-diamines. La méthode pour calculer l'excès de bis(o-diamine) à partir du DP utilise la même équation présentée plus haut. La suite du protocole est identique à celui de la méthode A.

**PPQ/PPQ-2OH seq50B.** 50 % mol de PPQ-2OH. RMN  $^1\text{H}$  (NMP+coax  $d^6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 8.46-8.56 (m), 8.06-8.15 (m), 6.98-7.34 (m), 6.48 (s).

## II.2. Procédure générale de post-fonctionnalisation

Dans un ballon bicol équipé d'une agitation magnétique et d'un balayage d'azote, une quantité connue de polymère phénolique est dissoute dans la NMP (séché sur tamis moléculaire 4Å) pour conduire à une solution à 9 %wt. Le  $\text{Boc}_2\text{O}$  (1.2 eq./fonction OH) est ensuite ajouté en une fois. Cette solution est agitée à température ambiante et sous un flux d'azote. Une solution de diméthylaminopyridine (DMAP) (0.4 mmol/ml) (6% mol/ $\text{Boc}_2\text{O}$ ) est ajoutée goutte à goutte en

quelques minutes, puis le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante et sous azote pendant 10 h. Le polymère fonctionnalisé est ensuite précipité dans le méthanol. Les fibres jaunâtres obtenues sont alors broyées, puis filtrées et lavées abondamment pour éliminer les traces de NMP. Le polymère est ensuite séché à 50 °C sous vide pendant 48h.

**PPQ-Boc.** RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm) 8.96 (d, 2H), 8.27 (d, 4H), 7.56 (m, 8H), 7.16 (m, 4H), 1.52 (s, 18H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $d_6$ -DMSO, 87 °C)  $\delta$  (ppm) 155.1, 154.2, 152.3, 152.2, 151.1, 142.9, 142.7, 140.3, 140.1, 135.1, 135.0, 131.1, 130.7, 130.1, 127.1, 121.3, 84.9, 27.7.

**PPQ-2Boc.** RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm) 8.96 (d, 2H), 8.26 (m, 4H), 7.57-7.62 (m, 6H), 7.34 (m, 2H), 7.22 (m, 2H), 1.51 (s, 9H), 1.45 (s, 9H).

**PPQ/PPQ-Boc stat42.** 42 %mol PPQ-Boc. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm) 8.94(d), 8.27 (m), 7.49-7.54 (m), 7.34 (m), 7.17 (s), 1.52 (s).

**PPQ/PPQ-2Boc stat50.** 50 % mol PPQ-2Boc. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm) 8.95(d), 8.27 (m), 7.49-7.62 (m), 7.26-7.35 (m), 1.51 (s), 1.47 (s).

**PPQ/PPQ-Boc seq42.** 42 % mol de PPQ-Boc. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm) 8.94(d), 8.27 (m), 7.49-7.59 (m), 7.34 (m), 7.17 (s), 1.52 (s).

**PPQ/PPQ-2Boc seq50A.** 50 % mol de PPQ-2Boc. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm) 8.94(d), 8.27 (m), 7.49-7.62 (m), 7.26-7.35 (m), 1.51 (s), 1.47 (s).

**PPQ/PPQ-2OH seq50B.** 50 % mol de PPQ-2Boc. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm) 8.94(d), 8.27 (m), 7.49-7.62 (m), 7.26-7.35 (m), 1.51 (s), 1.47 (s).

### **III. Techniques expérimentales**

#### **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

Le spectromètre utilisé pour l'analyse des produits en solution est un BRUKER AC250 multisonde. La fréquence d'analyse est de 250 MHz pour le proton, 235 MHz pour le fluor, et de 63 MHz pour le carbone. La référence interne est le tétraméthylsilane (TMS) pour le proton et carbone, et le fluorotrichlorométhane ( $\text{FCl}_3\text{C}$ ) pour le fluor.

#### **Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

L'appareil utilisé est un NICOLET 20SX. Des pastilles sont obtenues en broyant le produit à l'état solide en présence de KBr. Les analyses sont réalisées en mode transmission sous balayage d'azote.

#### **Spectroscopie IRTF couplée ATG**

Les analyses ont été effectuées par Anne Bonhomme du Service Centrale d'Analyse (SCA) de Solaize. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil 2050TGA de TA Instruments. Une montée en température de 10 °C/min sous azote a été appliquée. Les analyses infrarouges ont été effectuées sur un NICOLET NEXUS.

#### **Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)**

L'appareil employé pour la détermination des masses molaires des macromolécules par SEC est constitué des éléments suivant : deux colonnes PIGEL Mixed-D en série à 70°C, réfractomètre différentiel W410 et pompe HPLC Waters W510. La colonne est calibrée avec des étalons de polystyrène.

#### **Chromatographie Phase Vapeur couplée avec un Spectromètre de Masse (GC-MS)**

Nous avons utilisé un appareil CPV HP 5890 series II couplé avec un détecteur IR HP 5965B et un spectromètre de masse HP 5971A. La programme employé correspond à une rampe de température de 150 à 300°C à 10°C/min.

### Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil 2950TGA de TA Instruments. Nous avons appliqué une montée en température de 10°C/min sous hélium (40 mL/min à la balance et 60 mL/min dans le four) sur une gamme allant de l'ambiante à 500°C.

### Analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC)

L'appareil utilisé pour l'analyse calorimétrique des macromolécules est une DSC 822 de Mettler Toledo. Les échantillons sont soumis à une montée en température de 5°C/min sous argon (80 mL/min) dans un intervalle de températures allant de 20 à 300°C.

### Analyse thermomécanique (TMA)

L'appareil employé est un TMA Q400 de TA instruments. La montée en température appliquée est de 5°C/min sous azote (100 mL/min) sur une gamme allant de l'ambiante à 400°C.

### Mesure de la viscosité inhérente

La viscosité inhérente a été mesurée avec un viscosimètre capillaire de Ubbelohde. Les temps d'écoulements ont été déterminés sur des solutions de polymères à 0.50 g/dL dans la NMP et à 30.0±0.1 °C.

La relation déterminant la viscosité inhérente ( $\eta_{inh}$ ) du polymère en fonction du temps d'écoulement est donnée ci-dessous:

$$\eta_{inh} = \frac{l}{c} \ln \left( \frac{t}{t_0} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

avec  $c$ , la concentration de la solution de polymère;  $t$ , le temps d'écoulement du polymère et  $t_0$ , le temps d'écoulement du solvant pur.

### Mesure de densité

La densité des films polymère a été mesurée par une technique de flottation. L'échantillon est immergé dans un mélange de deux solvants miscibles et les proportions sont ajustées jusqu'à ce que l'iso-densité soit obtenue. La densité du mélange est alors déterminée par la pesée d'un volume connu et précis. Cette densité étant égale à la densité du film échantillon.

En fonction de la densité de l'échantillon, différents mélanges ont été utilisés :

Solvant 1/Solvant 2	Gamme de densité accessible (20 °C)
Ether de pétrole (EP) / Cyclohexane	0.647 - 0.765
Cyclohexane / Tétrachloroéthylène	0.765 – 1.621
Eau distillée / NaBr (10 <sup>3</sup> g/L) aqueux	0.998 – 1.419

Notons que la méthode utilisée (mesure directe de la densité du mélange d'isodensité) est plus simple, plus rapide et plus précise que en utilisant un étalonnage de la densité à partir des fractions volumiques (précision de l'ordre de 0.2 % par rapport à 1.5 % en utilisant l'étalonnage).

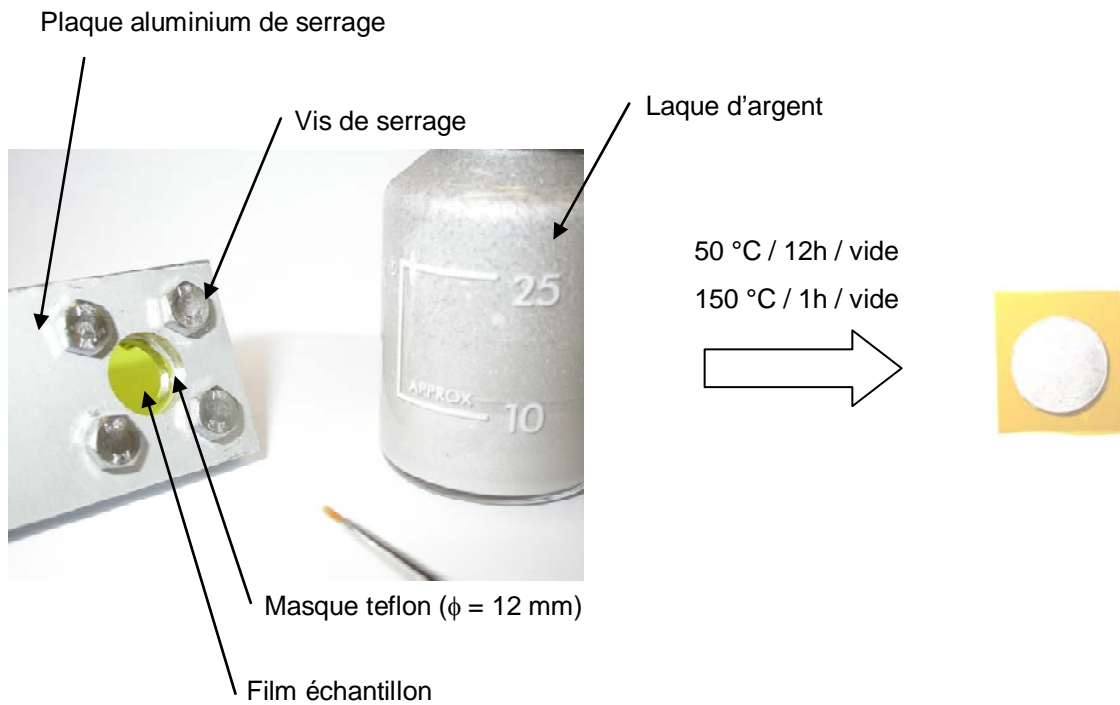
### Spectroscopie diélectrique (DETA)

Le comportement diélectrique des films polymères a été analysé au moyen d'un spectromètre diélectrique Hewlett Packard 4284A. Les échantillons ont été métallisés par deux méthodes :

La première est le dépôt d'une fine couche d'aluminium ( $1.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ) par évaporation sous vide. Ce dépôt a été réalisé par André Chosson du Laboratoire d'Hyperfréquences et Caractérisation de l'université de Savoie.

La seconde consiste à utiliser une laque de particules d'argent en suspension (Laque D Argent 200 Degussa). Un masque a alors été conçu au laboratoire pour réaliser un dépôt d'argent homogène et symétrique de part et d'autre du film (*Figure 1*). Après couverture complète de la surface, la laque est séchée à 50 °C sous vide pendant 12 h puis à 150 °C sous vide pendant 1h.





**Figure 1. Dispositif de masque pour le dépôt de la laque d'argent**

Les analyses diélectriques ont été réalisées dans une gamme de fréquences allant de 30 Hz à 1MHz et pour des températures comprises entre 30 et 150 °C. Une première montée en température est nécessaire jusqu'à 150 °C à 2 °C/min et sous flux d'azote de 8 ml/min pour éliminer les traces éventuelles d'eau dans l'échantillon. La mesure est ensuite effectuée lors d'une montée en température à 150 °C (2 °C/min) et sous flux d'azote (8 ml/min).

### **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations de microscopie électroniques à balayage (MEB) ont été réalisées par Olivier Romeyer sur un microscope Leica Stereoscan 440 du service de microscopie de l'université de Savoie. Un faciès de rupture a été réalisé dans l'azote liquide puis métallisé au carbone (0.1 mbar et 30 mA pendant 2 min).

### **Microscopie électronique à transmission (TEM)**

Les observations de microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées par Christelle Boulet du Centre Technologique des Microstructures de l'université Claude Bernard-Lyon I, sur un microscope Philips CM120, opérant à 80 kV. Les échantillons ont été enrobés

dans une résine époxy et coupés à température ambiante en sections ultrafines (70-80 nm) par microtomie.

### **Traitement d'image par Image J**

L'analyse des images de microscopie a été effectuée à l'aide du logiciel Image J 1.33u<sup>\*†</sup>. Les images ont été dans un premier temps binarisées avec une amélioration du contraste préalable, en particulier pour les images de TEM. L'analyse des images binarisées a permis la détermination du nombre de cellules par unité d'aire et la taille moyenne des cellules. Les résultats présentés sont la moyenne d'analyses faites sur au moins 3 images qui contiennent chacune plus de 100 cellules.

---

\* Image J est un programme de traitement d'image dont le code source se trouve dans le domaine public.

† Le code source du logiciel peut être demandé à l'auteur, Wayne Rasband, à l'Institut National de Santé Mentale au Maryland (USA) à l'adresse suivante : [wayne@codon.nih.gov](mailto:wayne@codon.nih.gov) ou téléchargé depuis le site officiel <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.



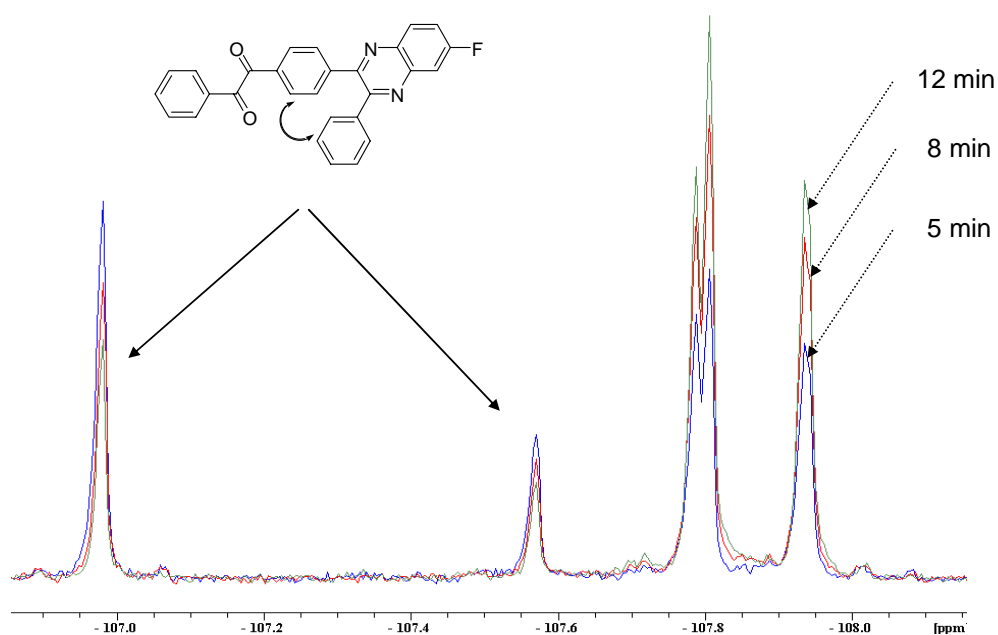
## **Annexes**



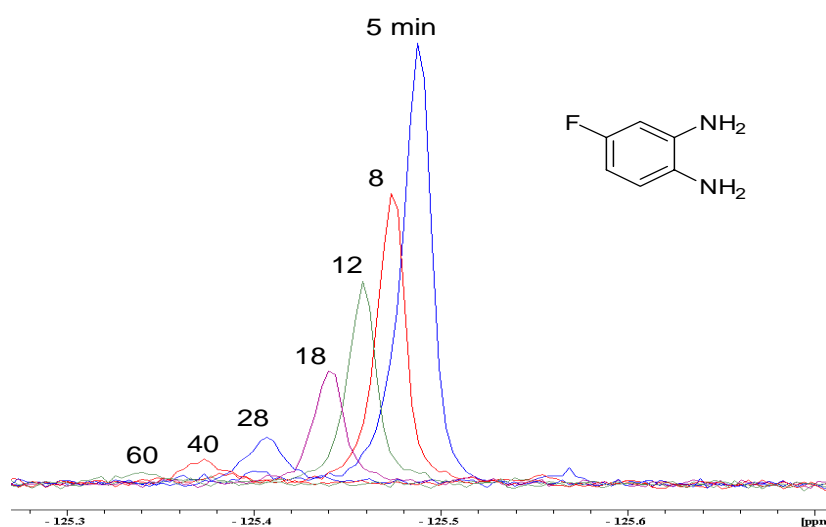
Annexe 1 : Réactivité des bis( $\alpha$ -dicétone)s

Etude cinétique de T :

## Isomères bis(quinoxaline)s



*RMN  $^{19}\text{F}$  (m-crésol/DMSO 50/50, réf. externe DMSO+ $\text{FCCL}_3$ , 25 °C). Etude cinétique de la formation des produits de réaction avec T.*



*RMN  $^{19}\text{F}$  (m-crésol/DMSO 50/50, réf. externe DMSO+ $\text{FCCL}_3$ , 25 °C). Etude cinétique de la consommation de l'o-diamine.*

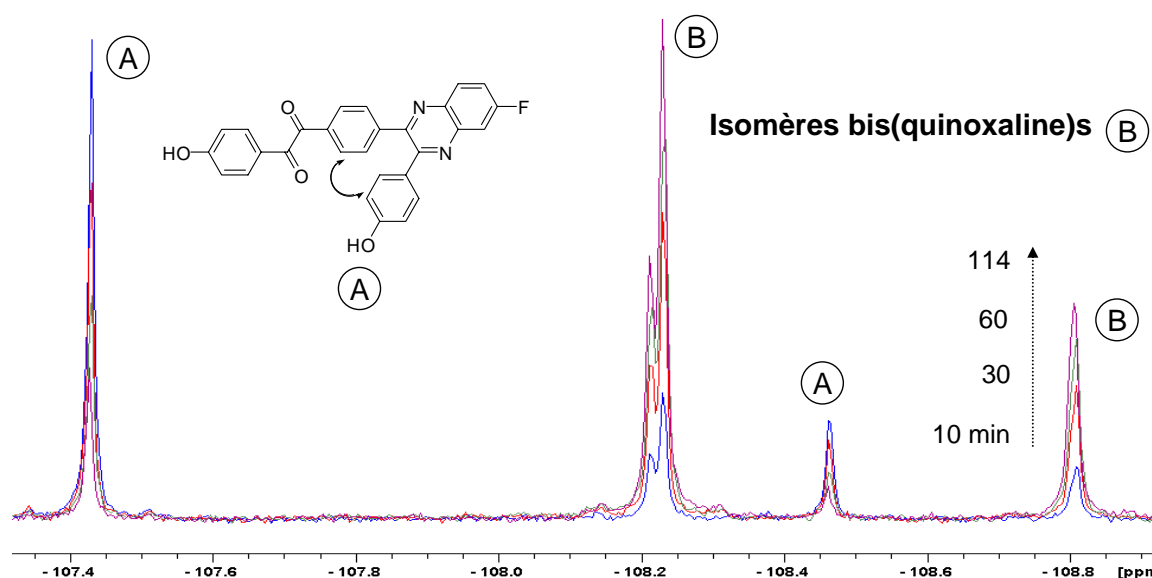
t (min)	I <sub>A</sub>	I <sub>Q</sub>	I <sub>A+Q</sub>	Conversion de A
0	I <sub>A0</sub> = 14.90			0%
5	4.05	10.61	14.66	72.9%
8	2.70	12.23	14.93	81.9%
12	1.92	13.20	15.12	87.1%
18	1.09	12.59	13.68	92.7%
28	0.60	8.22	8.82	96.0%
40	0.33	4.76	5.09	97.8%
60	0.17	2.90	3.07	98.9%
255	0.00	1.64	1.64	100.0%

Cellules grisées: précipitation des isomères bis(quinoxaline)s dans le milieu. Unité d'intégrale arbitraire. I<sub>A</sub>, l'intégrale de l'o-diamine. I<sub>Q</sub>, l'intégrale de l'ensemble des signaux quinoxalines. I<sub>A+Q</sub> = I<sub>A</sub> + I<sub>Q</sub>.

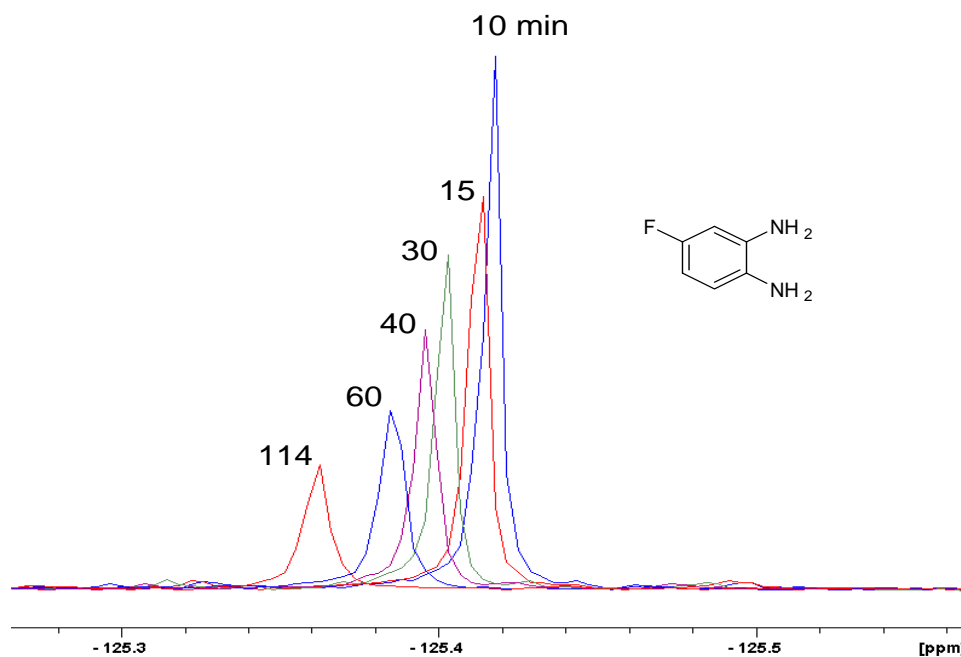
$$I_{A0} = I_A + \sum I_Q \quad (\text{Eq. 1})$$

avec I<sub>A0</sub> la valeur initiale de l'intégrale de l'o-diamine, I<sub>A</sub> l'intégrale mesurée au temps t de l'o-diamine et I<sub>Q</sub> l'intégrale d'un cycle quinoxaline mesurée au temps t.

### Etude cinétique de T-2OH :



RMN <sup>19</sup>F (m-crésol/DMSO 50/50, réf. externe DMSO+FCCL<sub>3</sub>, 25 °C). Etude cinétique de la formation des produits de réaction avec T-2OH.



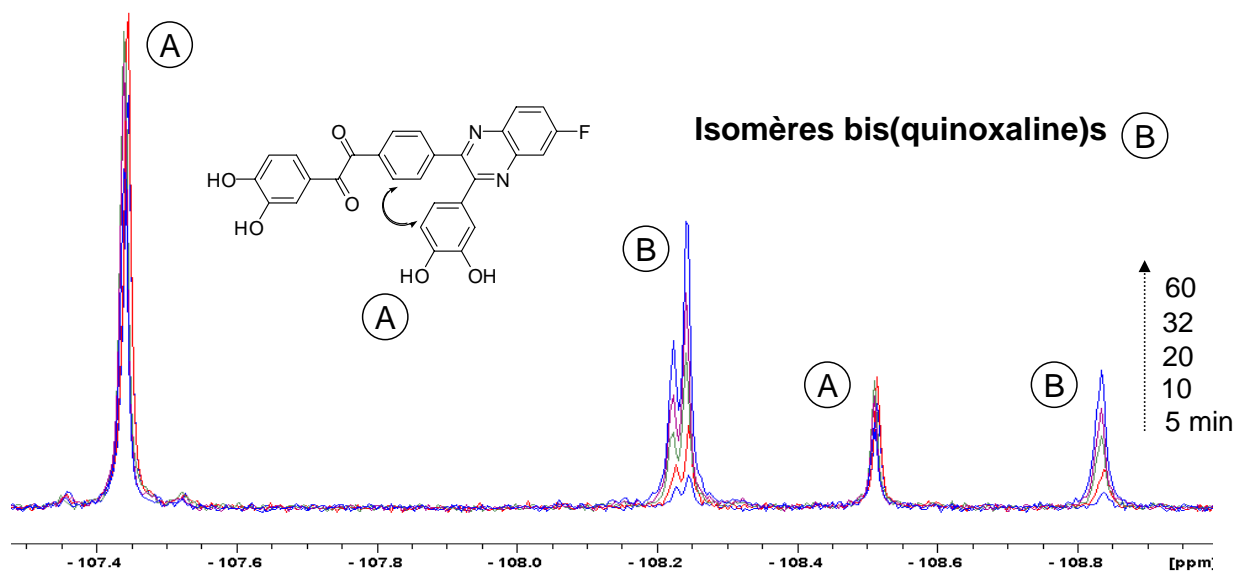
*RMN  $^{19}\text{F}$  (m-crésol/DMSO 50/50, réf. externe DMSO+ $\text{FCCl}_3$ , 25 °C). Etude cinétique de la consommation de l'o-diamine.*

t (min)	$I_A$	$I_Q$	$I_{A+Q}$	Conversion de A
0	$I_{A0} = 12.84$			0%
6	7.24	5.64	12.88	45.2%
10	6.44	6.40	12.84	51.7%
15	5.54	7.14	12.67	59.0%
20	5.12	7.76	12.88	62.4%
30	4.47	8.47	12.94	67.6%
40	4.05	8.54	12.59	71.0%
60	3.05	9.39	12.44	79.1%
114	2.05	9.99	12.04	87.2%
1200	0.46	1.67	2.13	100.0%

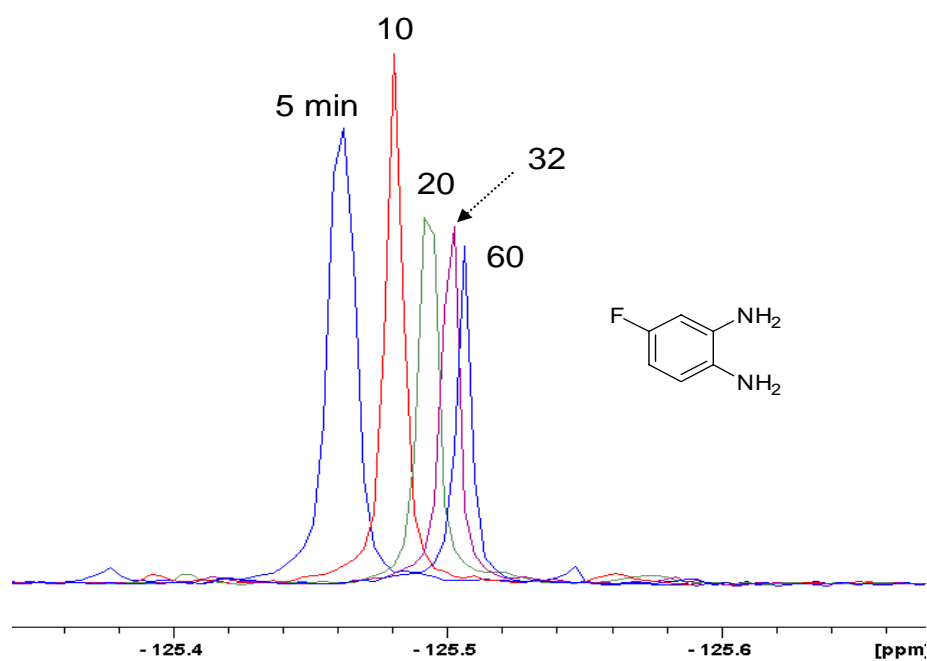
Cellules grisées: précipitation des isomères bis(quinoxaline)s dans le milieu. Unité d'intégrale arbitraire.  $I_A$ , l'intégrale de l'o-diamine.  $I_Q$ , l'intégrale de l'ensemble des signaux quinoxalines.  $I_{A+Q} = I_A + I_Q$ .

#### IV.2.4. Etude cinétique de T-4OH :





*RMN  $^{19}\text{F}$  (m-crésol/DMSO 50/50, réf. externe DMSO+ $\text{FCCl}_3$ , 25 °C). Etude cinétique de la formation des produits de réaction avec T-4OH.*



*RMN  $^{19}\text{F}$  (m-crésol/DMSO 50/50, réf. externe DMSO+ $\text{FCCl}_3$ , 25 °C). Etude cinétique de la consommation de l'o-diamine.*

## Annexe I

---

<b>t (min)</b>	<b>I<sub>A</sub></b>	<b>I<sub>Q</sub></b>	<b>I<sub>A+Q</sub></b>	<b>Conversion de A</b>
0	IA <sub>0</sub> = 12.85			0%
5	8,10	4,84	12,95	37,5%
10	6,45	6,31	12,76	50,6%
15	5,33	6,44	11,77	59,5%
20	5,06	7,00	12,06	61,6%
32	4,41	7,58	11,98	66,7%
40	4,07	8,11	12,18	69,4%
60	3,48	8,61	12,10	74,0%
1440	0,20	12,12	12,32	100,0%

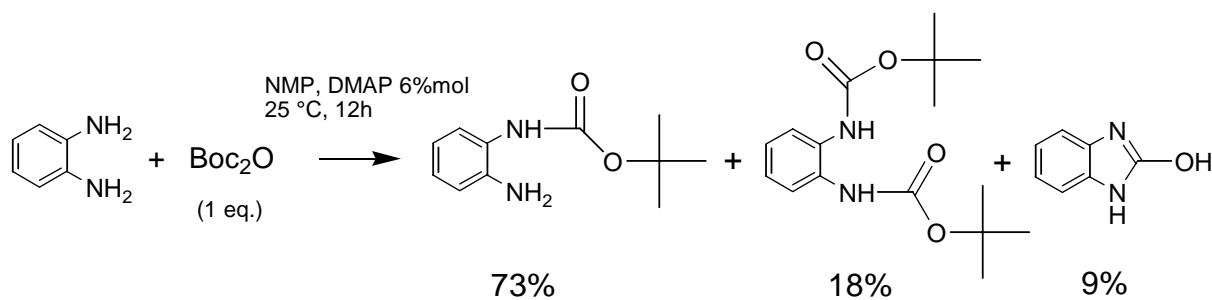
---

Unité d'intégrale arbitraire. I<sub>A</sub>, l'intégrale de l'o-diamine. I<sub>Q</sub>, l'intégrale de l'ensemble des signaux quinoxalines. I<sub>A+Q</sub> = I<sub>A</sub> + I<sub>Q</sub>.

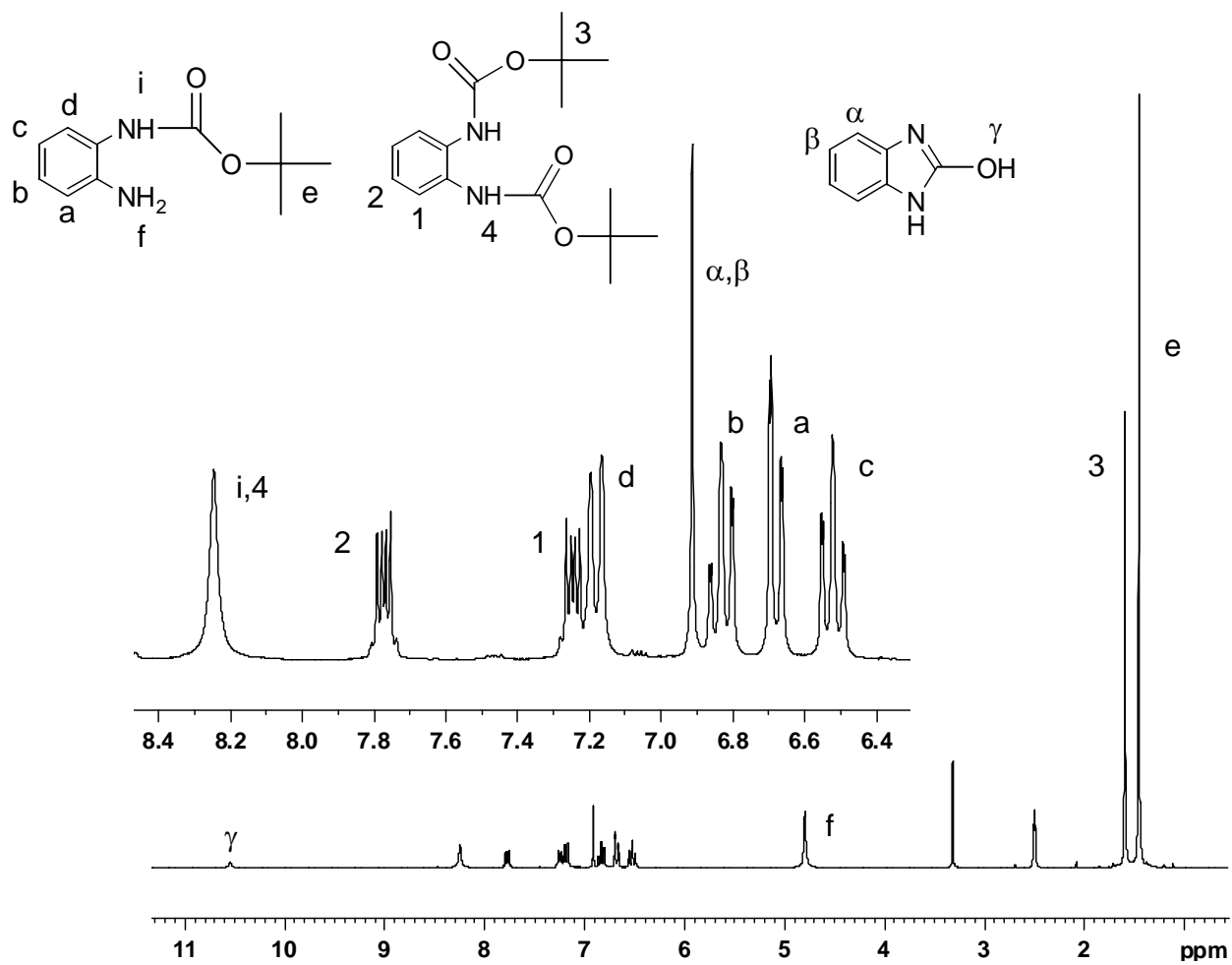


## Annexe II : Etude de réactivité entre o-diamines et groupements Boc sur molécules modèles

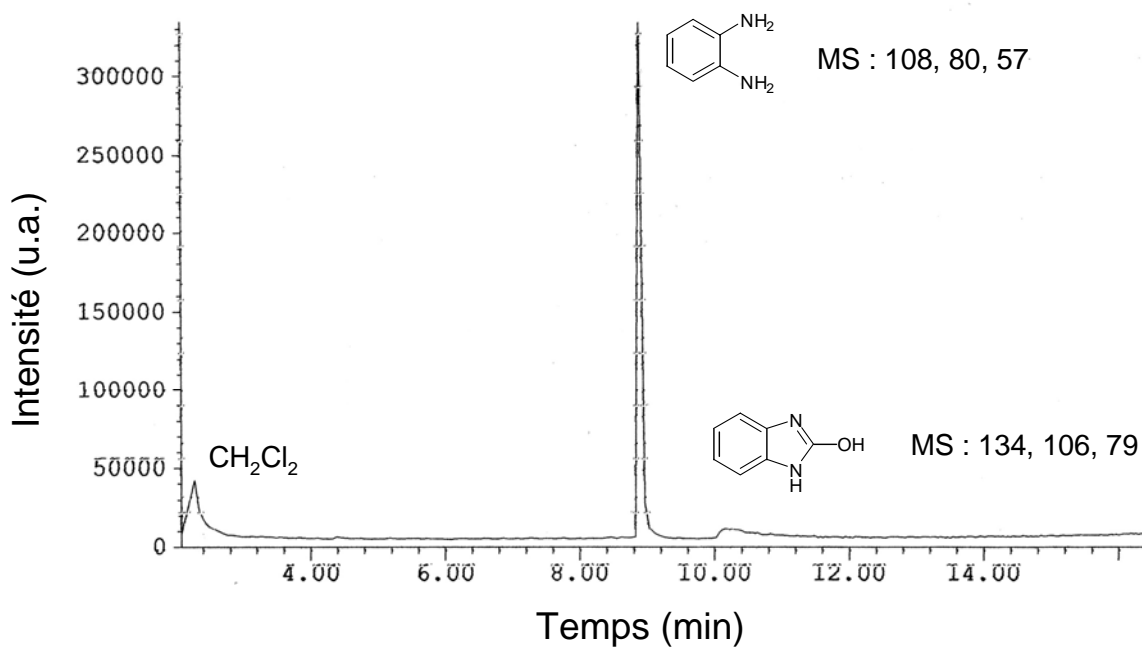
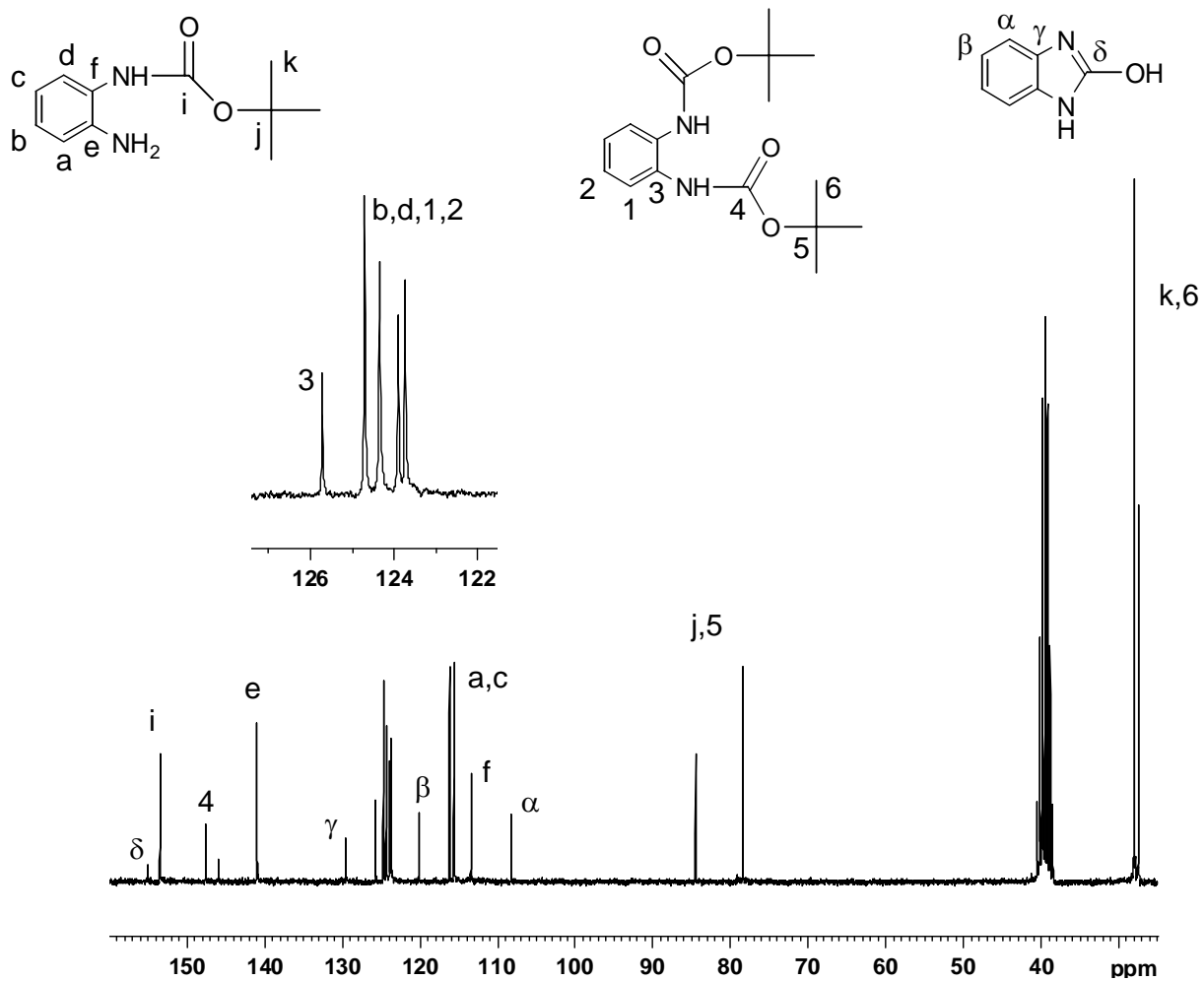
Une réaction modèle a été étudiée en faisant réagir le 1,2-diaminobenzène avec 1 équivalent de  $\text{Boc}_2\text{O}$ , dans les conditions de post-modification, ie., dans la NMP à température ambiante et pendant 12h. L'analyse par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et GC-MS des produits de la réaction a permis d'établir le bilan suivant.



*Bilan de la réaction de l'o-diaminobenzène sur le  $\text{Boc}_2\text{O}$ .*

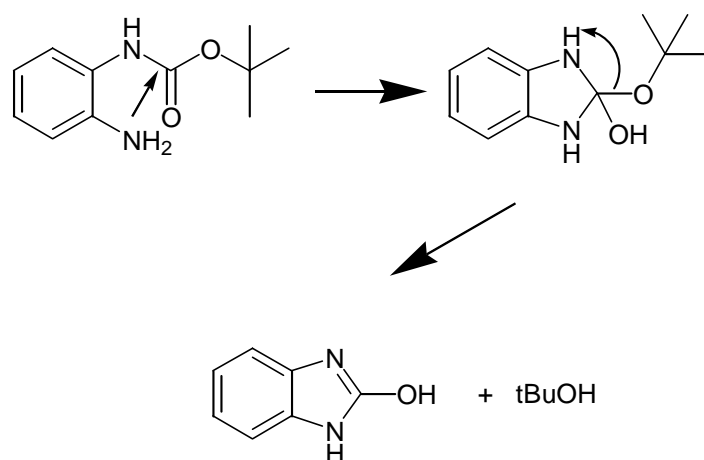


*RMN<sup>1</sup>H ( $d^6$ -DMSO, 25 °C) du produit brut de la réaction.*



GC-MS du produit brut de la réaction.

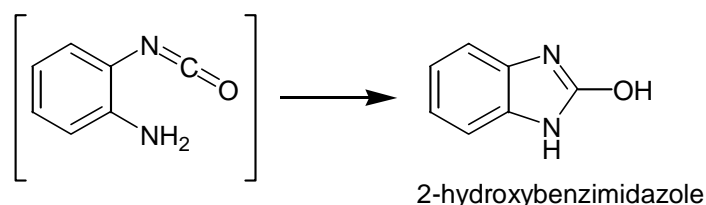
Les analyses présentées ci-dessus confirment la bonne réactivité de Boc<sub>2</sub>O sur les amines primaires avec la formation majoritaire du dérivé mono-protégé. Les proportions obtenues indiquent que la réactivité de la seconde amine est plus faible, certainement pour des raisons d'encombrement stérique. Ces analyses montrent par ailleurs la présence d'un troisième composé, identifié comme le 2-hydroxybenzimidazole (les spectres RMN du proton et carbone coïncident en effet avec les données de la littérature[1]). Une première hypothèse permettant d'expliquer la présence de ce composé repose sur la cyclisation intramoléculaire du dérivé mono-protégé, comme proposé dans le schéma suivant:



***Mécanisme peu probable de formation du 2-hydroxybenzimidazole.***

La stabilité connue[2] des carbamates face aux attaques nucléophiles et le fait que la proportion de 2-hydroxybenzimidazole n'évolue pas après 48h de réaction rendent néanmoins ce mécanisme peu probable.

D'après le mécanisme proposé par Gain *et al.*[3] un intermédiaire isocyanate serait susceptible de se former, puis de réagir sur une amine libre. Selon ce schéma, la formation d'espèces 2-hydroxybenzimidazole pourrait s'expliquer par un réarrangement intramoléculaire entre une fonction isocyanate et une fonction amine libre présente en position ortho:



***Réarrangement conduisant au 2-hydroxybenzimidazole.***

Cette étude montre donc que la présence de fonction o-diamines résiduelles sur les chaînes polymères peut entraîner des réarrangements intramoléculaires. On notera toutefois que ce type de réaction ne conduit pas à des couplages de chaînes.

## Références

[1] Gabriele, B., Salerno, G., Mancuso, R. and Costa, M., Efficient synthesis of ureas by direct palladium-catalyzed oxidative carbonylation of amines, *J. Org. Chem.* **2004**, (69), 4741-4750.

[2] Greene, T.W. and Wuts, G.M., Protection for the amino group *in* Protective groups in organic synthesis **1999**, Wiley, New York, 494-550.

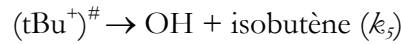
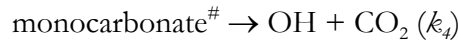
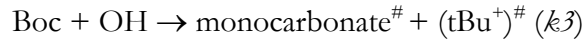
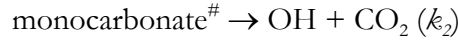
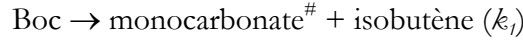
[3] Gain, O., Seytre, G., Garapon, J., Vallet, J. and Sillion, B., Synthesis and characterization of porous polyimide films for dielectric applications *in* High-temperature properties and applications of polymeric materials **1995**, Tant, M. R., Connell, J. W. and McManus, H. L. N., Washington, 22-36.





## Annexe III : Calcul du modèle cinétique de décomposition

Soit le modèle cinétique suivant, proposé dans le chapitre IV :



On applique l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS) sur les deux intermédiaires réactionnels, le monocarbonate<sup>#</sup> et le carbocation tert-butyle (tBu<sup>+</sup>)<sup>#</sup> :

$$\frac{d[\text{monocarbonate}]}{dt} = k_1[\text{Boc}] - k_2[\text{monocarbonate}] + k_3[\text{Boc}][\text{OH}] - k_4[\text{monocarbonate}] = 0$$

$$\text{D'où} \quad [\text{monocarbonate}] = \frac{k_1[\text{Boc}] + k_3[\text{Boc}][\text{OH}]}{k_2 + k_4} \quad (\text{éq. 1})$$

$$\text{Puis, } \frac{d[\text{tBu}^+]}{dt} = k_3[\text{Boc}][\text{OH}] - k_5[\text{tBu}^+] = 0$$

$$\text{D'où} \quad [\text{tBu}^+] = \frac{k_3[\text{Boc}][\text{OH}]}{k_5} \quad (\text{éq. 2})$$

La vitesse de formation du phénol s'exprime en fonction des différentes constantes de vitesses par :

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_2[\text{monocarbonate}] + k_4[\text{monocarbonate}] + k_5[\text{tBu}^+] - k_3[\text{Boc}][\text{OH}]$$

D'après les équations (1) et (2), l'expression finale est obtenue:

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{Boc}] + k_3[\text{Boc}][\text{OH}]$$

L'expression de la concentration en espèce Boc peut être directement déduite des équations cinétiques :

$$\frac{d[\text{Boc}]}{dt} = -k_1[\text{Boc}] - k_3[\text{Boc}][\text{OH}]$$

Ces équations ont été résolues en calculant les concentrations du phénol et du carbonate Boc par incrémentation à partir des équations précédentes :

$$[OH]_{t+\Delta t} = [OH]_t + k_1[Boc]_t \Delta t + k_3[Boc]_t [OH]_t \Delta t$$

$$[Boc]_{t+\Delta t} = [Boc]_t - k_1[Boc]_t \Delta t - k_3[Boc]_t [OH]_t \Delta t$$

avec  $[OH]$  la concentration du phénol ( $\text{mol.g}^{-1}$ )  
 $[Boc]$  la concentration du carbonate ( $\text{mol.g}^{-1}$ )

Enfin, les concentrations en phénol et carbonates ont été calculées à partir des données expérimentales de la décomposition en ATG, à savoir la perte de masse en fonction du temps (pour une température isotherme fixée).

La concentration en phénol, exprimée en  $\text{mol.g}^{-1}$ , est donc définie par le nombre de mole de OH par gramme d'échantillon par la formule suivante :

$$[OH] = \frac{1}{(M_{iso} + M_{CO_2})} \frac{\Delta m}{m}$$

La concentration en espèce Boc, définie de manière identique, peut être exprimée par le nombre de mole initiale de Boc retranché du nombre de mole de phénol. Après simplification, la concentration en Boc est donc exprimée selon l'équation ci-dessous :

$$[Boc] = \frac{m_0}{M_{Boc} m} - [OH]$$

avec  $M_{iso}$  la masse molaire de l'isobutène ( $\text{g.mol}^{-1}$ )  
 $M_{CO_2}$  la masse molaire du  $CO_2$  ( $\text{g.mol}^{-1}$ )  
 $M_{Boc}$  la masse molaire du modèle Boc ( $\text{g.mol}^{-1}$ )  
 $m$  la masse au temps  $t$  (g)  
 $m_0$  la masse initiale (g)  
 $\Delta m = m_0 - m$