HAL
open science

Synthèse et caractérisation de polyesters à partir du diméthylcétène et de composés carbonylés

Marc Brestaz

To cite this version:

Marc Brestaz. Synthèse et caractérisation de polyesters à partir du diméthylcétène et de composés carbonylés. Alimentation et Nutrition. INSA de Rouen, 2009. Français. NNT : 2009ISAM0003 . tel-00560884

HAL Id: tel-00560884

https://theses.hal.science/tel-00560884v1

Submitted on 31 Jan 2011

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.

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE ROUEN

THÈSE

présentée par

M. Marc BRESTAZ

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'INSA de Rouen

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

École Doctorale Normande de Chimie

SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE POLYESTERS À BASE DE DIMÉTHYLCÉTÈNE ET DE COMPOSÉS CARBONYLÉS

Soutenue le 22 octobre 2009 devant le jury composé de :

Mme S. GUILLAUME	Rapporteur
Mme V. LANGLOIS	Rapporteur
M. C. BUNEL	Examinateur
M. N. DESILLES	Examinateur
M. G. DUPAS	Examinateur
M. A. FRADET	Examinateur
M. G. LE	Examinateur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires (L2M – FRE 3101 – PBS) à l'INSA de Rouen sous la direction de Monsieur le Professeur Claude BUNEL, qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Sa grande culture scientifique, l'aide et le soutien qu'il m'a apportés tout au long de ce travail, mais également ses jeux de mollets, resteront pour moi inoubliables.

Je tiens à remercier Madame Sophie GUILLAUME, Professeur à l'université Rennes I, et Madame Valérie LANGLOIS, Professeur à l'université Paris XII, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Alain FRADET, Professeur à l'université Paris VI, pour l'honneur qu'il me fait d'être présent dans ce Jury.

Je souhaite adresser ma reconnaissance à Monsieur Guillaume LÉ, Ingénieur de Recherche au Centre d'Etude, de Recherche et de Développement d'Arkéma à Serquigny, pour sa disponibilité, ses conseils et son soutien qui ont permis une collaboration fructueuse. Je remercie également Monsieur Pierre NOGUÈS, Responsable du Laboratoire de Synthèse des Matériaux au CERD d'Arkéma, pour m'avoir fait confiance en me permettant de travailler sur ce sujet.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Nicolas DESILLES, Maître de conférence à l'INSA de Rouen, pour sa disponibilité, ses conseils, et son aide précieuse lors des grosses manipulations au D3 (par moment ce n'est pas passé loin !) qui m'ont permis de mener à bien ce projet, en espérant être le premier thésard d'une longue lignée.

Mes remerciements s'adressent spécialement à Monsieur Georges DUPAS, Professeur de l'université de Rouen, qui a passé beaucoup de temps avec des chiffres plein la tête pour trouver mes précieux états de transition, sa bonhomie et sa jovialité ont fait de chacune de nos réunions un plaisir.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à Monsieur Benoît BRULÉ, Ingénieur de Recherche au CERD d'Arkéma, ainsi qu'à Messieurs Nicolas CLAIR, David MESLET, Christophe CAREMIAUX, Sylvain QUERUEL et Mohamed MAKE, Techniciens au CERD

d'Arkéma pour l'aide et toute la formation qu'ils m'ont apportées sur les différentes machines que j'ai pu utiliser au cours de cette étude

J'adresse aussi mes plus sincères remerciements à Monsieur Roland VIALLON, verrier à l'IRCOF, pour les réparations de l'ensemble des pièces du montage. Son savoir-faire admirable dans le soufflage du verre, mais aussi sa grande disponibilité à mon égard m'ont été d'une grande aide.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Alain LEDOUX, Maître de Conférence de l'INSA de Rouen, pour les mesures de DSC en capsules étanches, ainsi que Monsieur Stéphane MARCOTTE, Responsable du laboratoire de chimie analytique de l'INSA, pour les analyses par CPG/MS. Je remercie aussi Madame Laetitia BAILLY pour toute l'attention qu'elle a portée au Karl Fisher.

Mes remerciements vont également aux étudiant(e)s qui, lors de leur passage au laboratoire, ont participé avec moi à la réalisation de cette étude. Audrey GLACET et Alice DUVAL, Marylin FERRIER et Elodie RAGOT, El Madhi MOUNIR et Najwa EL KAOUT chacun à sa façon a contribué à ce projet.

Mes plus sincères remerciements s'adressent à tous les membres passés ou présents de l'ahhh FRE 3101 en général, et à ceux du L2M en particulier pour leurs conseils, leur gentillesse et leur bonne humeur qu'ils ont toujours su manifester. Un grand merci aux permanents qui me laisseront de nombreux souvenirs : Hortense que nous avons tous ensemble accompagnée vers son départ, Mumu pour ABBA, la mer et la Bretagne, Philou pour ses récits rocambolesques sur les sommets des Andes, Benoît pour sa gentillesse légendaire, Fa pour ses délicieux tiramisus, Laurence qui a réponse à tout, Nasreddine pour ses blagues à deux balles (de tennis, huhu) et la petite dernière Gaëlle, ainsi que les techniciennes du D3 : Maria, Fatima, Catherine, qui parfois avaient un peu peur de ce qui allait bien pouvoir se passer ! Mais aussi merci aux doctorants, étudiants et stagiaires qui sont passés par le laboratoire : Benja pour ces nombreux cocktails, Mél & Seb (forcément) parce que vous êtes irremplaçables, Ornella pour le partage du stress de fin de parcours, Najib pour ces conseils de lecture, Issam parce que la Tunisie c'est aussi un peu mon pays, Vincent, Jérôme, Samir qui sont partis trop tôt ou arrivés trop tard, Clem, GG, Cam, Nico, Larisa, Antoine, Anne-so, Florian, Camille, Khadija, Hugues, Preetha,…, pour les longues

soirées d'hivers passées à consoler des girafes. Merci également aux Jamrékiens et autres foutriquets pour mes moments perdus. Sans oublier une Spéciale Cace-dédi à Anaïs qui n'est peut-être pas arrivée au meilleur moment, merci pour tout.

Enfin, je n'oublie pas ceux qui m'ont soutenu tout au long de ces années à Rouen, Paris, Plessis-Pâté, St-Symphorien, Arradon, St-Geoire, Oléron, Oslo, Bangkok, San-José, Vientiane, Helsinki, Argelos, Pittsburg, Stockholm, Calgary, Shanghai…

They did not know it was impossible, so they did it!

Mark Twain

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE 5

I.1. Le Diméthylcétène 6

I.1.1. Propriétés physiques et réactivité chimique du diméthylcétène 6

I.1.1.1. Propriétés physiques 6

I.1.1.2. Dangerosité et toxicité 9

I.1.1.3. Réactivité chimique 10

I.1.1.4. Les dimères du diméthylcétène 11

I.1.1.5. Le trimère du diméthylcétène 14

I.1.2. Homopolymérisation du diméthylcétène 14

I.2. Synthèse directe de polyesters à partir du diméthylcétène et de composés carbonylés 15

I.2.1. Copolymérisation directe 15

I.2.2. Amorceurs anioniques 17

I.2.2.1. Métaux alcalins 17

I.2.2.2. Bases 17

I.2.2.3. Organométalliques 18

I.2.2.4. Hydrures métalliques 18

I.2.3. Mécanisme 19

I.2.4. Caractérisation des copolyesters 20

I.2.4.1. Réduction 20

I.2.4.2. Spectroscopie Infrarouge 21

I.2.4.3. Diffraction des Rayons X 22

I.3. Synthèse de β-lactones par cycloaddition [2+2] entre le Dimethylcétène et des composés carbonylés 24

I.3.1. Structure des β-lactones 24

I.3.2. Synthèse de β-lactones à partir du diméthylcétène 26

I.3.3. Mécanisme 27

I.3.4. Purification des β-lactones 28

I.4. Polymérisation des β-lactones 29

I.4.1. Réactivité des β-lactones 29

I.4.2. Synthèse de polyesters à partir de β-lactones 31

I.4.2.1. Polymérisation anionique 32

I.4.2.2. Polymérisation zwitterionique 35
I.4.2.3. Polymérisation cationique 38
I.4.2.4. Coordination-insertion par les alcoolates métalliques de type $(RO)_xM$ 39
I.4.2.5. Copolymérisation 41
I.4.2.6. Propriétés 41
I.5. CONCLUSION 42

CHAPITRE II : SYNTHESE DU DIMETHYLCETENE 47

II.1. Introduction 48

II.2. Rappels Bibliographiques : Préparation du diméthylcétène 49
II.2.1. Régénération des cétènes à partir des dimères 49
II.2.2. Déhydrohalogénation des halogénures d'acyle 49
II.2.3. Déhalogénation des halogénures d'acyle α-halogénés 50
II.2.4. Décomposition des dérivés de l'acide malonique 51
II.2.5. A partir de l'α-carbométhoxy-α,β-diméthyl-β-butyrolactone 52
II.2.6. Pyrolyse des acides carboxyliques et de leurs dérivés 53

II.3. Appareillage utilisé au laboratoire 54
II.3.1. Pyrolyse de l'anhydride isobutyrique 56
II.3.2. Purification du diméthylcétène 58

II.4. Résultats 58
II.4.1. Problèmes survenus en cours de manipulation 58
II.4.2. Détermination de la masse de diméthylcétène isolé 61
II.4.2.1. À partir de la quantité d'acide isobutyrique récupérée 61
II.4.2.2. Par un bilan massique 62
II.4.3. Pyrolyse de l'anhydride isobutyrique 63
II.4.4. Purification du diméthylcétène 65
II.4.4.1. Condensation des impuretés dans le Dewar **D'** 65
II.4.4.2. Purification à travers un solvant dans le piège **F** 67
II.4.4.3. Distillation du DMK dans le piège **G** 68
II.4.4.4. Réacteur **H** 72

II.5. Conclusion 73

CHAPITRE III : COPOLYMERISATION DIRECTE ENTRE LE DIMETHYLCETENE ET LES COMPOSES CARBONYLES 76

III.1. Introduction 77

III.2. Description expérimentale de la copolymérisation 78

III.3. Copolymérisation du DMK avec l'acétone 79

III.3.1. Amorçage par le *n*-butyllithium dans le toluène 80

III.3.1.1. Synthèse 80

III.3.1.2. Caractérisation du copolyester DMK / acétone 84

III.3.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 84

III.3.1.2.2. Analyses par RMN ^{13}C et ^{1}H 86

III.3.1.2.3. Réduction par les hydrures 89

III.3.1.2.4. Chromatographie d'exclusion stérique 91

III.3.1.2.5. Dégradation thermique des copolyesters 92

III.3.1.2.6. Analyse enthalpique différentielle (D.S.C.) 93

III.3.1.2.7. Diffraction des rayons X 98

III.3.1.3. Conclusion concernant ces synthèses 99

III.3.2. Influence du solvant 100

III.3.2.1. Synthèse 100

III.3.2.2. Analyses 102

III.3.2.3. Conclusion 104

III.3.3. Influence de la nature de l'organolithien 104

III.3.3.1. Synthèse 104

III.3.3.2. Analyses 106

III.3.3.3. Conclusion 107

III.3.4. Amorçage par le naphtalène sodium 108

III.3.4.1. Synthèse 108

III.3.4.2. Analyses par infrarouge 109

III.3.4.3. Analyses RMN ^{13}C 110

III.3.4.4. Conclusion 110

III.3.5. Essais de mise en œuvre des copolyesters DMK / acétone 111

III.3.5.1. Films par évaporation de solvant 111

III.3.5.2. Films par compression 111

III.3.5.3. Films par extrusion 112

III.3.5.4. Conclusion 113

III.4. Copolymérisation du DMK avec la méthyléthylcétone 113
III.4.1. Synthèse 113
III.4.2. Analyses 115
III.4.2.1. Spectroscopie infrarouge 115
III.4.2.2. Analyses par RMN ^{13}C 117
III.4.3. Purification à l'éther 119
III.4.4. Chromatographie d'exclusion stérique 120
III.4.5. Propriétés thermiques 121
III.4.5.1. Dégradation thermique 121
III.4.5.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC) 122
III.4.5.3. Diffraction des rayons X 122
III.4.6. Conclusion 123

III.5. Copolymérisation du DMK avec l'acétaldéhyde 123
III.5.1. Résultats de synthèse 123
III.5.2. Analyses par infrarouge 125
III.5.3. Analyses par RMN ^{13}C 127
III.5.4. Réduction par $LiAlH_4$ 130
III.5.5. Chromatographie d'exclusion stérique 132
III.5.6. Dégradation thermique 132
III.5.7. Analyse enthalpique différentielle 133
III.5.8. Diffraction des rayons X 134
III.5.9. Conclusion 134

III.6. Conclusion 135

CHAPITRE IV : ETUDE THEORIQUE DU MECANISME DE COPOLYMERISATION ENTRE LE DIMETHYLCETENE ET L'ACETONE 137

IV.1. Introduction 138

IV.2. Mécanisme de copolymérisation du DMK avec l'acétone 138
IV.2.1. Introduction 138
IV.2.2. Réactions d'amorçage possibles 139
IV.2.3. Amorçage par l'alcoolate de l'acétone 142
IV.2.4. Amorçage par l'énolate de l'acétone 146

IV.3. Conclusion 155

CHAPITRE V : SYNTHESE DES β-LACTONES 158

V.1. Introduction 159

V.2. Description expérimentale de la synthèse des β-lactones 160

V.3. β-lactone DMK / acétone 160

V.3.1. Synthèse 160

V.3.2. Analyses 162

V.3.2.1. Infrarouge 162

V.3.2.2. Analyses par RMN ^{13}C et ^{1}H 164

V.3.3. Purification du mélange β-lactone / dimère 168

V.3.4. Propriétés thermiques 170

V.3.4.1. TGA 170

V.3.4.2. Analyses headspace CPG couplée masse 173

V.3.4.3. Analyses enthalpiques différentielles (DSC) 175

V.3.5. Diffraction des rayons X 176

V.3.6. Conclusion 177

V.4. β-lactone DMK / acétaldéhyde 177

V.4.1. Synthèse 177

V.4.2. Analyses 181

V.4.2.1. Infrarouge 181

V.4.2.2. RMN 183

V.4.3. Analyses thermiques 186

V.4.4. Conclusion 190

V.5. β-lactone DMK / MEK 190

V.5.1. Synthèse 190

V.5.2. Analyses IRTF 191

V.5.3. Analyses RMN 192

V.5.4. Conclusion 195

V.6. Conclusion 195

CHAPITRE VI : POLYMERISATION DES β-LACTONES 197

VI.1. Introduction 198

VI.2. Description expérimentale de la polymérisation des β-lactones 198

VI.3. β-lactone DMK / acétone 199
VI.3.1. Polymérisation 199
VI.3.2. Analyses 201
VI.3.2.1. Infrarouge 201
VI.3.2.2. RMN ^{13}C et ^{1}H 202
VI.3.3. Conclusion 204

VI.4. β-lactone DMK / acétaldéhyde 205
VI.4.1. Polymérisation 205
VI.4.2. Analyses 209
VI.4.2.1. Infrarouge 209
VI.4.2.2. RMN ^{13}C et ^{1}H 209
VI.4.2.3. Masses molaires moyennes 212
VI.4.2.3.1. Chromatographie d'exclusion stérique 212
VI.4.2.3.2. RMN 214
VI.4.2.4. Dégradation thermique 216
VI.4.2.5. Analyses enthalpiques différentielles (DSC) 217
VI.4.2.6. Diffraction des rayons X 222
VI.4.3. Conclusion des essais de polymérisation 222
VI.4.4. Etude cinétique 223
VI.4.4.1. Suivis avec prélèvements journaliers 223
VI.4.4.1.1. Infrarouge 223
VI.4.4.1.2. RMN ^{1}H 225
VI.4.4.1.3. Suivi par chromatographie d'exclusion stérique 227
VI.4.4.2. Suivi avec le MultiMaxIR™ 229

VI.5. Conclusion 234

CONCLUSION GENERALE 237

ANNEXES 241

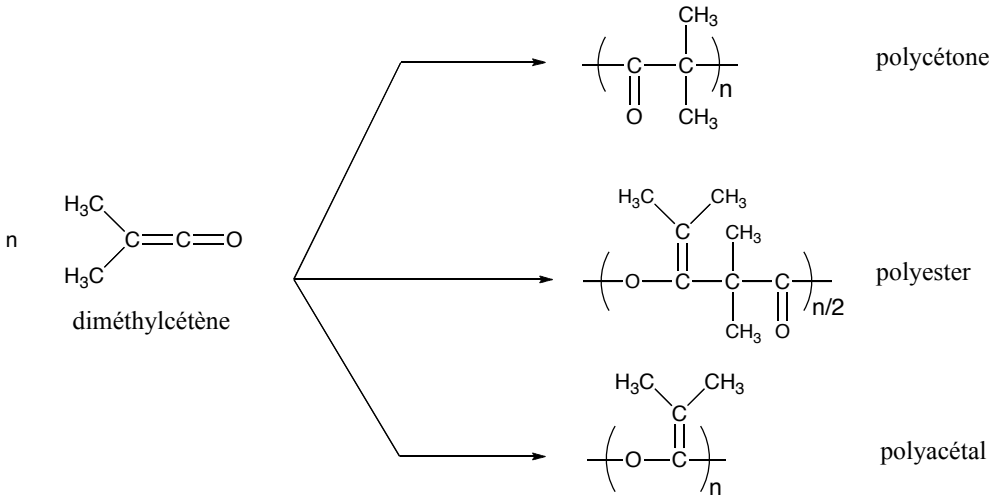
Liste de abréviations

- AIB : acide isobutyrique
- ANIB : anhydride isobutyrique
- CPG : chromatographie en phase gazeuse
- CRIHAN : centre de ressources informatiques de Haute-Normandie
- DMK : diméthylcétène
- DMSO : diméthylsulfoxyde
- DSC : analyse enthalpique différentielle
- HOMO ou HO : orbitale moléculaire la plus haute occupée
- INSA : institut national des sciences appliquées
- IRTF : infrarouge à transformée de Fourier
- LUMO ou BV : orbitale moléculaire la plus basse vacante
- MEK : méthyléthylcétone
- MS : spectroscopie de masse
- RMN : résonance magnétique nucléaire
- RX : diffraction par rayons X
- SEC : chromatographie d'exclusion stérique
- TGA : analyse thermogravitationnelle
- THF : tétrahydrofurane
- UV : ultraviolet

INTRODUCTION

Depuis quelques années, la société Arkéma s'est intéressée à la synthèse et au développement d'un nouveau polymère carbonylé, à base de diméthylcétène, possédant des propriétés barrières aux gaz et capable de concurrencer les composés actuellement utilisés dans l'emballage.

Les premiers travaux de recherche ont été réalisés au Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces, au sein de l'équipe Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Rouen, dans le cadre de deux thèses en 1998 et 2004. L'étude de la polymérisation du diméthylcétène a montré que, suivant les conditions opératoires, trois types de polymères pouvaient être obtenus : une polycétone, un polyester et un polyacétal.



L'étude de la polycétone, dont la structure est proche de celle des polycétones aliphatiques actuellement sur le marché, a permis de confirmer ses excellentes propriétés barrières qui la placent parmi les meilleurs matériaux imperméables à l'oxygène pour des faibles taux d'humidité, mais de loin le meilleur lorsque ce le taux d'humidité est élevé.

Suite à ces études et dans un souci de valorisation du diméthylcétène, ce nouveau travail de thèse a consisté à étudier la copolymérisation du diméthylcétène avec des composés carbonylés (acétone, méthyléthylcétone et acétaldéhyde), dans le but de synthétiser de nouveaux polyesters aliphatiques. En effet, les polyesters aliphatiques tels les polyhydroxyalcanoates ont de bonnes propriétés mécaniques (comparables au polypropylène) tout en ayant le potentiel d'être hydrolysables voire biodégradables.

Les objectifs de ce travail étaient d'obtenir ces polyesters aliphatiques selon deux voies distinctes :

- une copolymérisation directe en mettant en présence les deux comonomères, le diméthylcétène et le composé carbonylé choisi, avec un amorceur adapté ;
- une polymérisation indirecte qui comprend deux étapes : la synthèse de β-lactones diméthylcétène / composés carbonylés suivie de la polymérisation de ces β-lactones par ouverture de cycle. Cette voie présente également l'avantage de permettre le stockage du diméthylcétène qui est un produit dangereux et difficile à conserver, sa synthèse devant obligatoirement se faire juste avant la polymérisation.

Afin de répondre à ces objectifs, il est nécessaire de disposer de quantités appréciables de polymère pour caractériser les produits et réaliser leur mise en œuvre.

Ainsi, la première partie de ce mémoire est consacrée à une étude bibliographique sur les propriétés du diméthylcétène, ainsi que sur la copolymérisation de ce dernier avec des composés carbonylés et la caractérisation de ces copolymères. La synthèse de β-lactones à partir du diméthylcétène et de composés carbonylés est également abordée. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la polymérisation par ouverture de cycle de β-lactones similaires à celles que l'on souhaite synthétiser.

Après un bref rappel des différentes voies de synthèse du diméthylcétène, le deuxième chapitre présente le montage particulier utilisé au laboratoire pour la synthèse du diméthylcétène et traite des améliorations apportées à ce montage en vue d'une meilleure maîtrise des paramètres et d'une meilleure sécurité.

Le troisième chapitre concerne la copolymérisation du diméthylcétène avec l'acétone, la méthyléthylcétone et l'acétaldéhyde, et la caractérisation des polyesters obtenus par infrarouge, RMN (^{13}C et ^{1}H), SEC, TGA, DSC et diffraction des rayons X.

La quatrième partie est consacrée à l'étude théorique par modélisation moléculaire de la réaction d'amorçage de la copolymérisation du diméthylcétène avec l'acétone. Ces calculs *ab-initio* à haut niveau théorique ont été effectués au Centre de Ressources Informatiques de Haute-Normandie (CRIHAN).

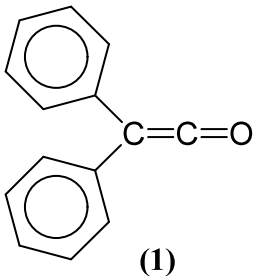
Le cinquième chapitre traite de la synthèse des β-lactones. Il réunit les différents essais ainsi que les caractérisations de ces dernières.

Enfin, le sixième chapitre s'intéresse à la polymérisation par ouverture de cycle des β-lactones synthétisées. Comme dans le cas de la copolymérisation, les polyesters obtenus ont été analysés pour déterminer leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques et thermiques. La fin de ce chapitre est consacrée à des études cinétiques de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde.

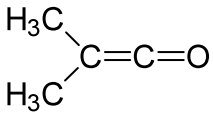
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I.1. LE DIMETHYLCETENE

Les cétènes sont des dérivés des acides carboxyliques contenant un système de deux doubles liaisons adjacentes, l'une de type oléfine et l'autre de type carbonyle (**RR'C=C=O**). Le diphénylcétène (**1**) est le premier composé de cette famille à avoir été préparé à partir du chlorure d'acyle correspondant en présence de zinc et caractérisé en 1905 par H. Staudinger[1]. Puis rapidement la synthèse du diméthylcétène (DMK, **2**) a été réalisée par la même méthode[2].



(1)

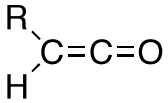


(2)

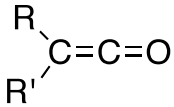
Peu étudiés jusqu'au milieu des années 50, les cétènes, de par leur rôle important dans de nombreuses réactions organiques et procédés de synthèse, ont connu un regain d'intérêt qui a conduit à la parution de plusieurs revues[3-5].

D'une manière générale, la famille des cétènes peut être scindée en deux classes :

- les aldocétènes (**3**), monosubstitués ;
- les cétocétènes (**4**), disubstitués.



(3)



(4)

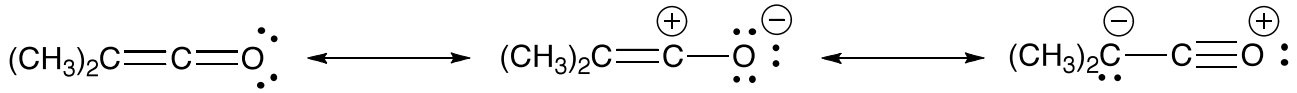
Le premier composé de la série, appelé cétène et de formule **$H_2C=C=O$**, est le seul à avoir connu un développement commercial. La plupart des cétènes étant instables, ils ne peuvent pas être isolés. Préparés en général par des méthodes utilisées pour la synthèse des oléfines, ils possèdent l'avantage de par leur structure, d'être beaucoup plus réactifs que ces dernières.

I.1.1. Propriétés physiques et réactivité chimique du diméthylcétène

I.1.1.1. Propriétés physiques

A température ambiante et sous pression atmosphérique, le diméthylcétène **$(CH_3)_2C=C=O$** est un composé liquide (T_f = -97°C, T_{eb} = 34°C), de couleur jaune et isolable[6].

Son enthalpie de formation est estimée à -154,8 kJ.mol^{-1} et son moment dipolaire plutôt faible, de 1,87 Debye dans le benzène, est dû à la contribution de la forme de résonance (**5**) réduisant la charge négative sur l'oxygène[7].



(5)

Expérimentalement, la structure moléculaire du diméthylcétène a été déterminée grâce à l'enregistrement d'un spectre micro-ondes sur une plage de 8 à 37 GHz[8]. Les paramètres géométriques de la molécule sont reportés dans le Tableau I. 1.

Longueurs de liaison (Å)			**Angles de liaison** (°)		
C = O	$C_\beta = C_\alpha$	$C_\beta CH_3$	$OC_\alpha C_\beta$	$CH_3C_\beta C_\alpha$	$CH_3C_\beta CH_3$
1,171	1,300	1,514	180,0	120,6	118,8

Tableau I. 1: Valeurs expérimentales des longueurs de liaison et des angles de liaison de $(CH_3)_2C_\beta{=}C_\alpha{=}O$.

D'autres études fondamentales, réalisées sur le diméthylcétène et sur ses homologues, ont permis d'obtenir des caractéristiques spectroscopiques par différentes techniques d'analyse et sont rassemblées dans le Tableau I. 2.

Techniques	**Valeurs caractéristiques**	**Références**
RMN ^{13}C	δC_α = 204,9 ppm ($CDCl_3$) δC_β = 24,2 ppm	9
RMN ^{17}O	δ = 329 ppm ($CDCl_3$)	9
RMN ^{1}H	δ = 1,58 ppm ($CDCl_3$) δ = 1,65 ppm (CCl_4)	10 11
UV	λ max = 370 nm	12
IRTF	Bandes principales ν(C-H) = 2880 cm^{-1} ν(C=O) = 2120 cm^{-1} $\delta(CH_3)$ = 1390 cm^{-1}	12
SM	70 (M^+, 100) 41 (M^+, $C_3H_5^+$, 74)	13

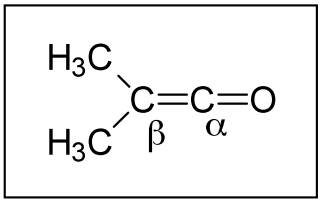
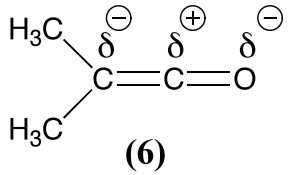


Tableau I. 2: Caractéristiques spectroscopiques du diméthylcétène.

Par RMN ^{13}C et RMN ^{1}H, l'observation d'un champ très élevé sur le carbone en position β reflète la présence d'une forte charge négative sur ce carbone comme le laissait entrevoir la forme de résonance (**5**) précédemment décrite et suggérée par la faible valeur du moment dipolaire de la molécule. Ce caractère est confirmé par le déplacement chimique observé par RMN ^{17}O, inférieur à celui de la cétone correspondante.

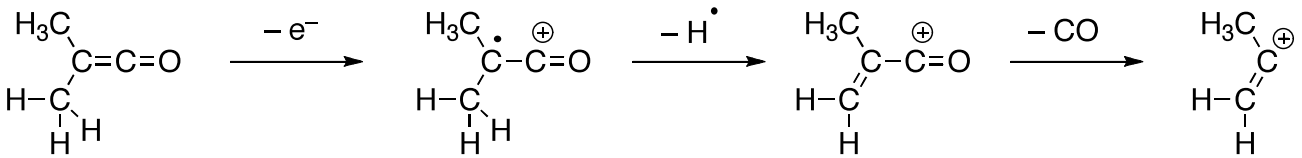
D'une manière générale, la structure des cétènes est isoélectronique de celle des isocyanates. Une charge négative partielle peut être placée sur les atomes de carbone et d'oxygène terminaux et une charge positive partielle sur le carbone central comme représenté sur le diméthylcétène (**6**) ci-dessous. Cette structure de base permet de comprendre la grande majorité des réactions impliquant des composés de cette famille.



(6)

Par IRTF, la vibration du carbonyle à 2120 cm^{-1} se traduit par une bande de forte intensité caractéristique du diméthylcétène. Cependant, la position de cette bande varie selon l'état physique du DMK et le milieu dans lequel l'analyse a été effectuée, ce qui limite les études comparatives.

Enfin en spectroscopie de masse, peu de travaux ont été réalisés à cause de la grande réactivité des cétènes. Cependant, une série non exhaustive de ces composés a pu être analysée et il est possible de dégager de ces résultats le schéma de fragmentation des cétocétènes. Ainsi pour le diméthylcétène, la principale voie de fragmentation est la coupure β de l'ion radical pour donner un ion vinylacylium (**7**). L'ion ainsi obtenu subit alors une décarbonylation (Figure I. 1).

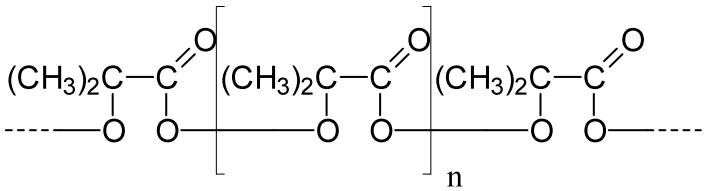


(7)

Figure I. 1: Fragmentation du diméthylcétène.

I.1.1.2. Dangerosité et toxicité

Comme la plupart des cétènes, et particulièrement les plus volatils, le diméthylcétène est sensible à l'humidité et à l'air. Il réagit très facilement avec le dioxygène pour former des peroxydes dangereusement explosifs[14]. Ces composés, isolés par H. Staudinger et coll.[15] sous forme de poudres ou de galettes, sont des polymères décrits comme possédant la structure (**8**).



(8)

H. Staudinger a pu observer, même en présence de faibles quantités, des détonations violentes se produisant par contact ou bien de façon spontanée. Cependant, dans le cas du diméthylcétène, ces peroxydes ne sont stables qu'en dessous de –20°C. Au-dessus de cette dernière, ils se décomposent lentement et sans danger en acétone et en dioxyde de carbone. Leur formation peut donc être évitée en travaillant à des températures supérieures.

Au vu de cette importante réactivité, les cétènes volatils sont des composés dangereux. Selon G.F. Pregaglia et M. Binaghi[16], l'ajout d'une faible quantité d'une solution à 10% en masse de triéthylaluminium dans l'heptane permet de conserver le diméthylcétène pendant plusieurs semaines en évitant son altération ainsi que la formation de peroxydes. Le stockage à basse température de ce composé au laboratoire n'est cependant pas souhaitable pour des raisons de sécurité et reste difficile à mettre en œuvre.

Enfin, il n'existe pas de données de toxicologie concernant le diméthylcétène que ce soit à court ou long terme mais on peut se rapporter à celles du cétène $H_2C=C=O$ dont la toxicité est comparable à celle du phosgène avec un seuil de tolérance de 0,5 ppm. En plus de son caractère irritant pour les muqueuses, son inhalation provoque des œdèmes pulmonaires même dans le cas d'une exposition de courte durée.

I.1.1.3. Réactivité chimique

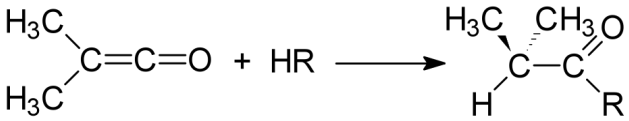
C'est la présence des deux doubles liaisons adjacentes sur les composés de type cétène qui leurs confère une très grande réactivité. L'approche et l'attaque des réactifs peuvent s'expliquer d'une part par les charges partielles des atomes de carbone et d'oxygène du groupe fonctionnel, mais aussi par la structure des orbitales frontières moléculaires HOMO (plus haute orbitale occupée) et LUMO (plus basse orbitale inoccupée) représentées sur la Figure I. 2[7].

HOMO **LUMO**

Figure I. 2: Orbitales frontières moléculaires du diméthylcétène.

Ainsi, la réaction des électrophiles avec les cétènes se fait par une approche perpendiculaire au plan de la molécule sur le carbone β chargé négativement. Au contraire, les réactifs nucléophiles attaquent dans le plan de la molécule de cétène sur le carbone α chargé positivement. La chimie des cétènes est donc dominée par des réactions d'additions nucléophiles ou éléctrophiles ainsi que par des réactions de cycloadditions.

Parmi les réactions d'addition, celles réalisées avec des composés possédant un hydrogène labile donnent des dérivés de l'acide carboxylique correspondant (Figure I. 3)[17].



R = -OH, -OR', -NR'R", -X, -OCOR'

Figure I. 3 : Réaction d'addition d'un composé présentant un hydrogène labile sur le DMK.

Ainsi le DMK réagit violemment avec l'eau et l'éthanol entraînant une importante exothermie, pour donner respectivement l'acide isobutyrique et l'ester éthylique correspondant. De plus, sa réaction beaucoup plus lente avec l'acide isobutyrique produit l'anhydride carboxylique dérivé.

Beaucoup d'autres réactifs donnent des réactions d'additions nucléophiles et électrophiles avec le diméthylcétène[7]. Par exemple, la réaction des cétènes avec des organolithiens[18] permet de synthétiser des cétones tandis que leur réaction avec le diiode[11] ou bien le chlorure de thionyle[19] conduit à des composés halogénés (Figure I. 4).

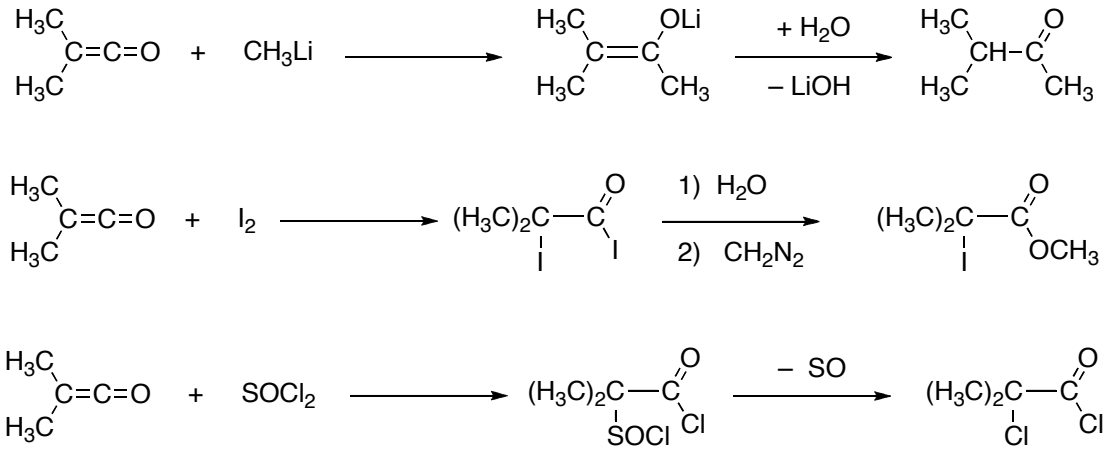


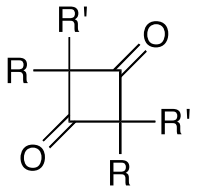
Figure I. 4 : Réactions d'additions nucléophile et électrophiles sur le DMK.

L'autre grande catégorie de réactions caractéristiques de la chimie des cétènes sont les cycloadditions, réalisables sur de nombreux composés possédant des liaisons nucléophiles de type oléfinique, carbonyle ou azo[6]. Les cétènes ont ainsi une étonnante facilité à donner des réactions de cycloaddition [2+2]. Cette particularité offre un intérêt majeur en synthèse : elle permet par exemple, de synthétiser à partir de cétènes et d'alcènes, des cyclobutanones avec dans la plupart des cas une stéréosélectivité importante[6].

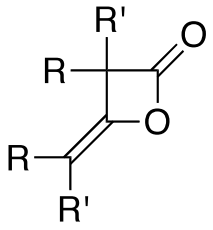
Ainsi, la dimérisation spontanée à température ambiante ou bien par chauffage a été observée sur de nombreux cétènes, même lors de leur première préparation au début du siècle dernier[1]. C'est d'ailleurs cette réaction qui est une des principales causes de limite des études sur les cétènes.

I.1.1.4. Les dimères du diméthylcétène

Les cétènes peuvent se dimériser symétriquement pour donner des cyclobutanediones (**9**) ou asymétriquement pour former des β-lactones (**10**)[20].



(9)

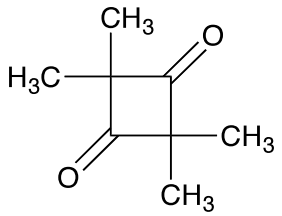


(10)

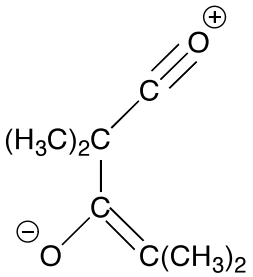
Les aldocétènes ont tendance à former à la fois l'un et l'autre des deux dimères tandis que les cétocétènes conduisent habituellement à des cyclobutanediones de type (**9**)[7]. Les dimères des cétènes ne peuvent être conservés que quelques semaines entre 0 ± 5 °C dans le noir et en présence d'un stabilisant (acide borique contenant 0,5-1 % de cuivre ou de sulfate de magnésium anhydre). Une dilution dans l'acétone peut aussi les stabiliser. Il faut éviter les traces d'acides ou de bases minérales car elles peuvent amorcer une réaction explosive[20].

Le dimère spontané du diméthylcétène, la tétraméthyl-1,3-cyclobutanedione (**11**), a été isolé pour la première fois en 1906 par H. Staudinger[2]. Produit commercial, c'est un solide stable volatil qui a une température de fusion de 115 °C[7].

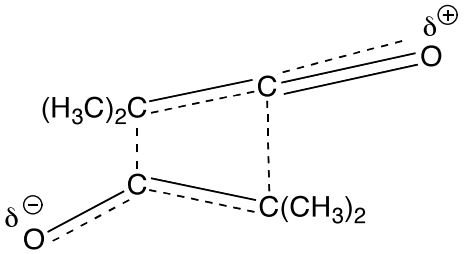
Des mesures cinétiques de la dimérisation dans des solvants tels que CCl_4, $CDCl_3$ ou CH_3CN montrent avec étonnement un effet limité de la polarité sur les valeurs des constantes de vitesse. Le zwitterion (**12a**) suggéré initialement par R. Huisgen et P. Otto[21] comme intermédiaire de la dimérisation paraît donc peu probable. Ceci laisse plutôt supposer la présence d'un état de transition (**12b**) non symétrique avec une séparation partielle des charges et donc implique un mécanisme de dimérisation concerté[7, 21].



(11)

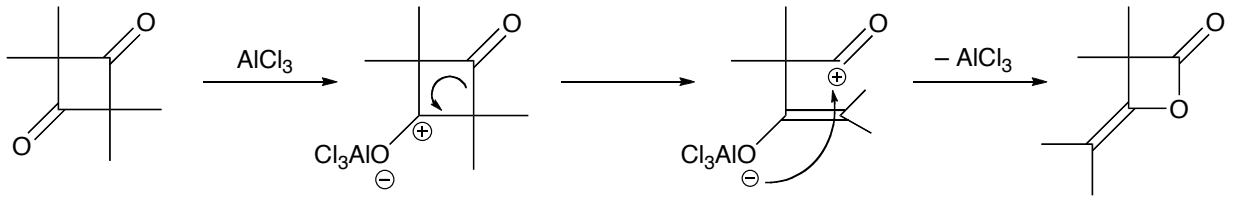


(12a)



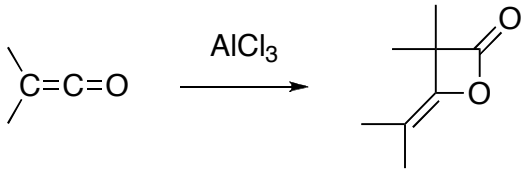
(12b)

La forme β-lactone (**13**) peut être synthétisée, à température ambiante, à partir du dimère symétrique (Figure I. 5) ou directement à partir du diméthylcétène (Figure I. 6) en présence d'un acide de Lewis, comme le chlorure d'aluminium $AlCl_3$[22], ou d'une amine tertiaire[23].



(13)

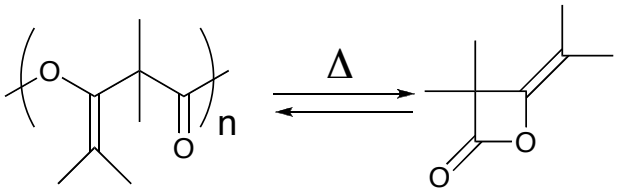
Figure I. 5 : Réarrangement de la cyclobutanedione en β-lactone.



(13)

Figure I. 6 : Synthèse directe du dimère β-lactone du DMK.

Cette même β-lactone **(13)** peut aussi être synthétisée par décomposition thermique de l'homopolyester du DMK[22] (Figure I. 7).



(13)

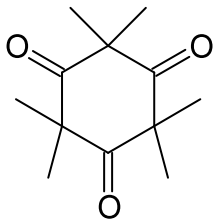
Figure I. 7 : Décomposition du polyester en β-lactone.

La présence d'une double liaison opposée au groupement carbonylé confère à ce type de β-lactones des propriétés particulières : les dimères insaturés ont une tendance à se polymériser plutôt qu'à se dissocier, tendance qui est encore plus importante que pour les β-lactones saturées[20].

Dans la littérature, il est surtout question de la polymérisation du dimère β-lactone du cétène, qui forme un polyester de faible masse molaire (~1600 $g.mol^{-1}$) en présence de chlorure de mercure ($HgCl_2$). Un polymère cristallin a aussi été obtenu en utilisant BF_3 ou des hydroxydes métalliques comme amorceurs[20, 25].

I.1.1.5. Le trimère du diméthylcétène

En présence du chlorure d'aluminium mais à basse température (-30 à -60°C), G.F. Pregaglia et coll.[26] ont isolé un trimère cyclique, la 2,2,4,4,6,6-hexaméthyl-1,3,5-cyclohexanetrione (**14**). Ces mêmes auteurs ainsi que d'autres équipes ont montré que sa préparation peut aussi être réalisée à partir de la cyclobutanedione, du diméthylcétène ou bien encore des polymères de ce dernier en présence d'alcoolate de sodium dans du toluène à reflux[27-29].



(14)

I.1.2. Homopolymérisation du diméthylcétène

Pour la première fois mis en évidence par H. Staudinger au début du siècle dernier[30], ces polymères n'ont été étudiés de façon plus approfondie qu'à partir des années 60. En terme de réaction de polymérisation, le groupement fonctionnel C=C=O permet d'envisager une similarité avec d'une part la polymérisation des oléfines, mais aussi d'autre part avec la polymérisation des aldéhydes aliphatiques.

Suivant l'ouverture de l'une ou l'autre des doubles liaisons, différents homopolymères sont obtenus[31, 32] (Figure I. 8).

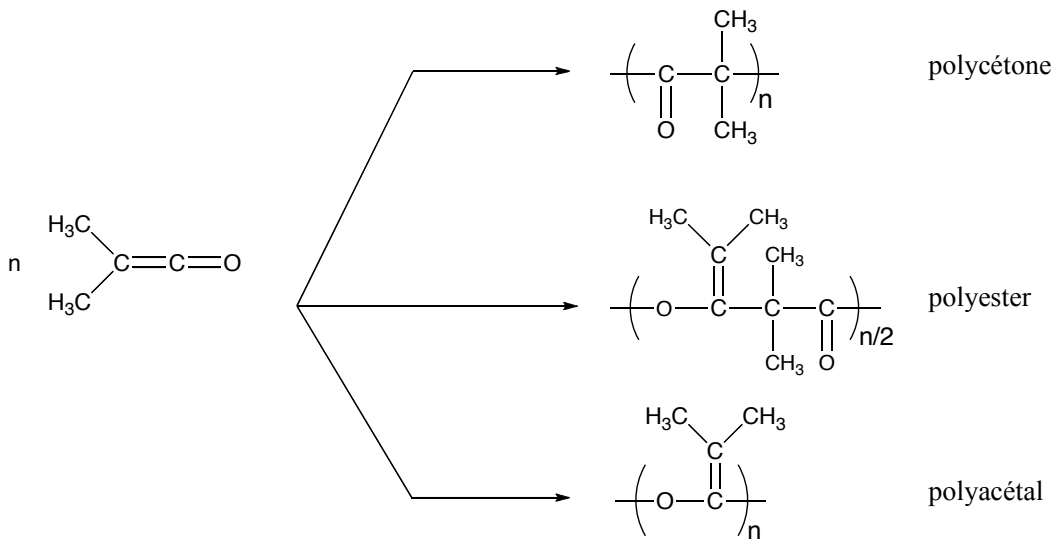


Figure I. 8 : Structures des différents homopolymères du diméthylcétène.

Avec des amorceurs anioniques (naphtalène-sodium, bases, organométalliques), les chaînes polyacétal et polyester se forment préférentiellement. En fonction des autres conditions de réaction (température, solvant), la synthèse conduit aux deux polymères en différentes proportions[16, 22, 27, 31, 33-41].

Avec des amorceurs cationiques (surtout les halogénures d'aluminium : $AlBr_3$, $AlCl_3$), la polycétone et le polyester sont formés de manière privilégiée. Là encore, la polycétone et le polyester sont obtenus en quantités et proportions différentes suivant les conditions de réaction[31, 36, 38, 39, 42, 43].

Une étude complète (RMN, IR, RX, DSC, SEC, dégradations chimique et thermique) de ces homopolymères a déjà été effectuée au laboratoire[31, 32].

I.2. SYNTHESE DIRECTE DE POLYESTERS A PARTIR DU DIMETHYLCETENE ET DE COMPOSES CARBONYLES

I.2.1. Copolymérisation directe

En faisant réagir un composé carbonylé (C=O) avec le DMK, on peut obtenir des copolyesters ayant pour motifs de répétition une alternance entre l'unité DMK et l'unité carbonylée (Figure I. 9) [44]. On remarque que suivant les substituants (R_1 et R_2) portés par les

atomes de carbone du composé carbonylé, il peut y avoir présence de carbones asymétriques dans le polymère.

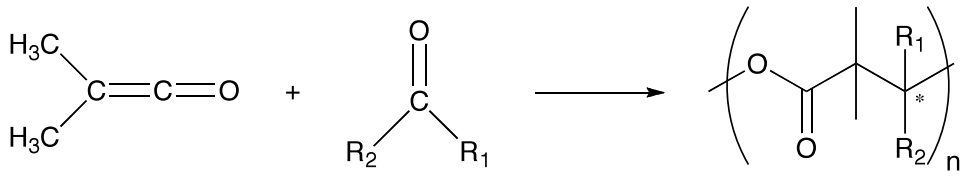


Figure I. 9 : Synthèse directe de polyesters à partir de DMK et de composés carbonylés.

Dans le cas où le composé carbonylé ne peut pas s'homopolymériser, des copolyesters alternés DMK-carbonyle peuvent être obtenus. A l'inverse, si le composé carbonylé peut facilement s'homopolymériser, des copolymères statistiques peuvent être formés en plus du copolymère alterné[44].

Des copolymères (entre le DMK et l'acétone, la méthyléthylcétone, le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde…) ont ainsi été obtenus en utilisant un amorçage par les rayons gamma[44].

Le seul cas de polymérisation cationique permettant d'obtenir des polyesters à partir du DMK a été réalisé avec le trioxane dans le benzène, avec un complexe BF_3-éther comme amorceur[45]. L'utilisation du trioxane est une alternative au formaldéhyde, composé gazeux à température ambiante, qui conduit à un polyester de même structure que celui obtenu avec le DMK et le formaldéhyde. Mais dans le cas exposé, le trioxane est en large excès : le polyester n'est pas alterné et ne contient que 6,5 % en masse de DMK.

Par polymérisation anionique du DMK avec des composées carbonylés, comme l'acétone et divers dérivés substitués (acétophénone, *p*-chloro-acétophénone)[46-50], le benzaldéhyde (et les *p*-chlorobenzaldéhyde et *m*-nitrobenzaldéhyde)[51-54], le formaldéhyde[45, 54, 55] ou le furfural[44], des polyesters ont pu être obtenus. Les catalyseurs anioniques utilisés sont des métaux alcalins, des bases (amines, phosphines…), des organométalliques ou des hydrures métalliques.

I.2.2. Amorceurs anioniques

I.2.2.1. Métaux alcalins

Ces métaux sont souvent utilisés en association avec des composés organiques aromatiques possédant une forte densité électronique. Ceci permet alors de procéder à un amorçage par transfert électronique. Ainsi, par exemple, la réaction du sodium avec le naphtalène conduit à un radical-anion (Figure I. 10) :

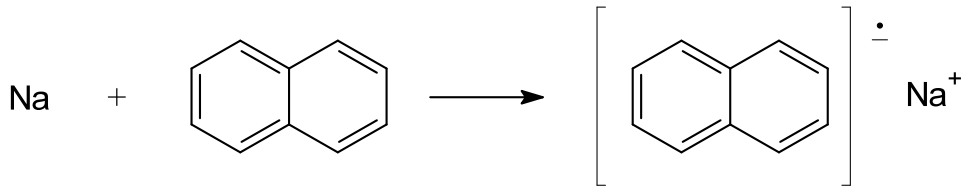


Figure I. 10 : Radical-anion de l'amorceur naphtalène-sodium.

L'utilisation du système naphtalène-lithium comme amorceur à -78 °C, sur un mélange DMK/acétone dans le toluène, conduit à un polymère cristallin avec un rendement de 74 %[47]. Avec le benzaldéhyde et le naphtalène-sodium pour amorceur, à - 30 °C, un polymère amorphe est obtenu avec un rendement de 86 %[44, 51].

I.2.2.2. Bases

Les bases généralement utilisées sont des amines, des phosphines tertiaires (triéthylamine, triphénylphosphine, tributylamine…) ou encore des alcoolates de lithium (LiOBu, LiOMe) dans un solvant apolaire (toluène ou *n*-heptane) [44, 54, 55]. Ces amorceurs ont été utilisés avec le DMK et le formaldéhyde. La structure du polymère dépend des quantités de réactifs introduits. Pour un léger excès de DMK, un polymère cristallin ayant une structure polyester alterné (DMK / formaldéhyde) est obtenu. Avec un large excès de DMK et des longs temps de réaction, seules des séquences homopolyester du DMK sont synthétisées. Enfin, pour un excès de formaldéhyde, les copolymères obtenus présentent des unités ayant une structure polyacétal, dérivées du formaldéhyde, séparées par quelques groupes ester[44, 54, 55].

I.2.2.3. Organométalliques

Ce sont les amorceurs les plus souvent utilisés, en particulier le *n*-butyllithium[44, 46-53]. Les composés carbonylés utilisés sont des aldéhydes ou des cétones. Ces polymérisations s'effectuent à basse température (-78 °C). Avec un excès de composés carbonylés, un polyester alterné est obtenu. Mais si le DMK est en excès, il peut aussi y avoir formation de l'homopolyester du DMK[51].

De plus, la stéréorégularité du copolyester dépend, entre autres, de l'amorceur utilisé : les amorceurs à base de lithium forment des copolyesters cristallins, alors que la synthèse en présence de sodium conduit à des copolyesters amorphes[44].

Les seuls rendements qui sont spécifiés concernent les réactions en présence de *n*-BuLi. Il est de 50 % avec le DMK et l'acétone dans le toluène à – 60 °C[46] et monte de 55 à 68 % dans le *n*-heptane à – 70 °C[50]. De plus, le rendement varie largement en fonction de la substitution : il passe de 12 % avec le furfural dans le toluène à 100 % avec le *p*-chlorobenzaldéhyde[51], alors qu'il n'est que de 29 % avec le *p*-méthoxybenzaldéhyde et le *m*-nitrobenzaldéhyde.

Un autre organométallique a été testé avec succès : l'organozincique $ZnEt_2$. Le rendement de polymérisation est de 43 % avec le benzaldéhyde[44, 53], dans le toluène à basse température (-60 °C). Ce même amorceur donne des copolymères possédant également une structure alternée avec différents aldéhydes (benzaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde, *n*-butyraldéhyde…).

I.2.2.4. Hydrures métalliques

Peu d'exemples de copolymérisations amorcées par les hydrures ont été étudiés. Des copolymères fortement cristallins ont cependant été réalisés entre le DMK et le benzaldéhyde dans le toluène à -78 °C en utilisant l'hydrure d'aluminium lithium ($LiAlH_4$), avec un rendement de 12,5 %[52].

I.2.3. Mécanisme

Dans le cas d'un catalyseur alkyllithium, une hypothèse de mécanisme expliquant l'alternance DMK-carbonyle dans le polyester est donnée par Natta et al.[51]. Un alcoolate de lithium est toujours obtenu quand un carbonyle réagit avec une liaison Li-C : lors de la phase de propagation, l'alcoolate de lithium est donc l'espèce active où P est la chaîne polymère (Figure I. 11). L'unité de répétition du polymère est alors formée par la liaison entre les deux monomères polarisés : le groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) est coordiné sur le lithium par polarisation de la liaison carbonyle, tandis que le DMK montre la distribution de charges évoquée précédemment **(6)**.

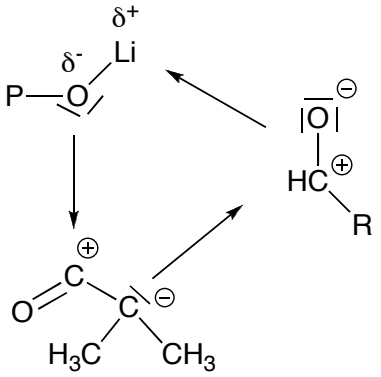


Figure I. 11 : Coordination entre les deux monomères et la chaîne propageante P.

La formation de la nouvelle liaison lithium-oxygène avec le carbonyle restitue alors l'extrémité réactive (Figure I. 12).

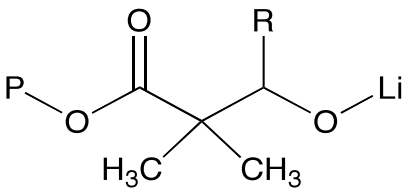


Figure I. 12 : Extrémité de chaîne après addition des deux monomères.

Ce mécanisme explique la formation d'un polymère alterné alors qu'avec les mêmes catalyseurs, le DMK peut s'homopolymériser. Le groupe carbonylé du cétène a donc le comportement d'un acide. Le groupe carbonylé de l'aldéhyde, étant beaucoup plus donneur d'électrons, peut donc plus facilement se coordiner avec le lithium. Le caractère basique plus

important du groupe cétonique, par rapport à l'aldéhyde, justifie de même la copolymérisation alternée du DMK avec l'acétone[51].

Un intermédiaire réactionnel possible lors de la copolymérisation pourrait être la β-lactone correspondant à la cycloaddition du DMK avec le composé carbonylé (Figure I. 13). Les β-lactones DMK/acétone et DMK/benzaldéhyde, mises dans les mêmes conditions de température et de pression et en présence des mêmes catalyseurs que pour la copolymérisation entre le diméthylcétène et le composé carbonylé, n'ont alors montré aucune polymérisation même en présence d'alkyllithium. Seule une décarboxylation a lieu ; les lactones ne sont donc pas des intermédiaires réactionnels[46, 51].

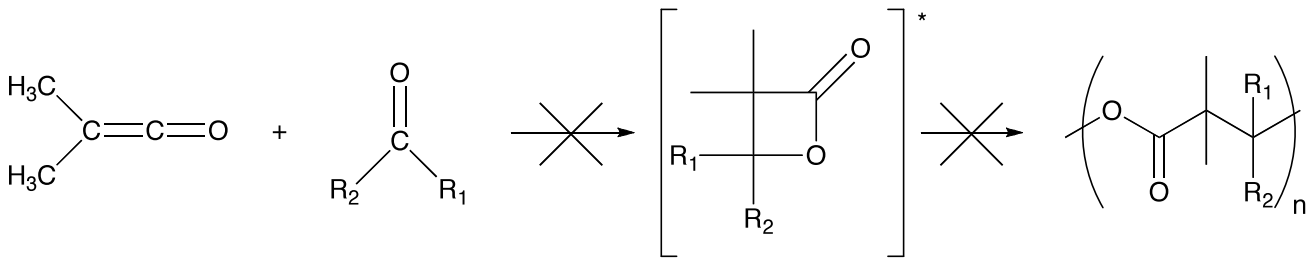


Figure I. 13 : La β-lactone n'est pas un intermédiaire réactionnel de la copolymérisation directe.

I.2.4. Caractérisation des copolyesters

D'une manière générale, peu d'informations sont disponibles concernant les propriétés physiques de ces copolymères malgré quelques exemples de dégradation, de spectroscopie infrarouge et de diffraction des rayons X. Suivant les substituants, les températures de fusion s'étendent de 120 °C (DMK/acétaldéhyde) à 290 °C (DMK/benzaldéhyde)[44].

I.2.4.1. Réduction

La réduction par des bases fortes ($LiAlH_4$ en excès) dans l'éther ou le THF permet de dégrader ces polyesters. Ainsi des alcools de masses molaires peu élevées, plus faciles à analyser, sont formés[35, 46, 50, 53, 56] (Figure I. 14).

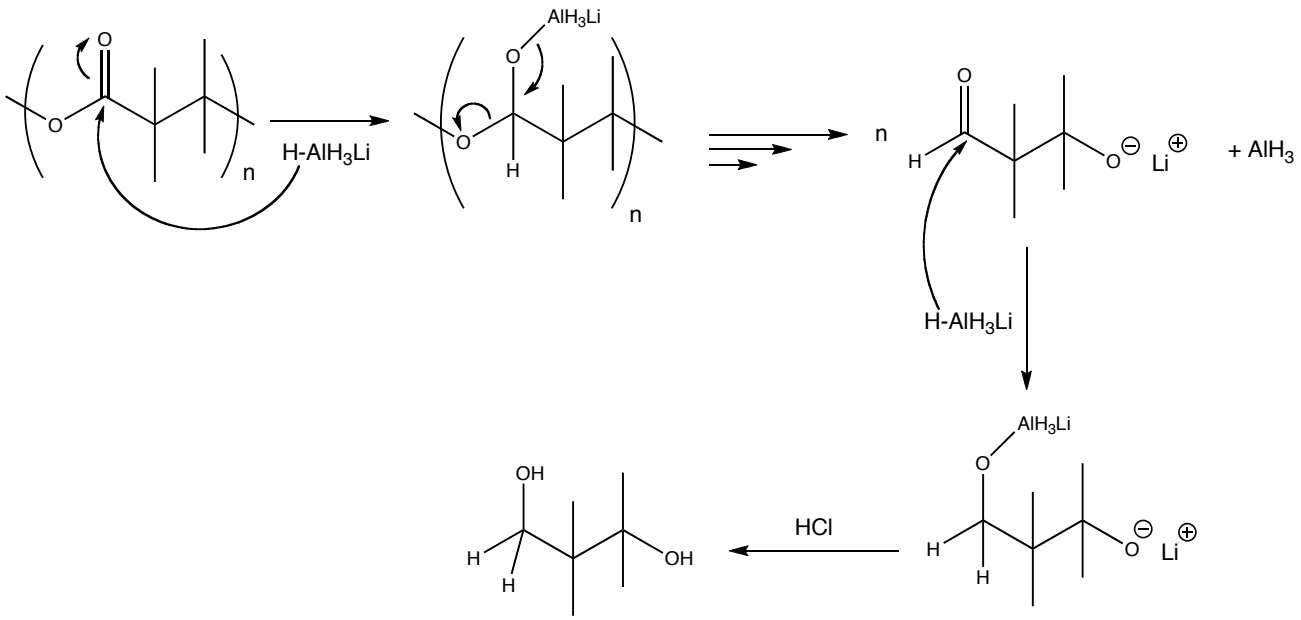


Figure I. 14 : Mécanisme de réduction du copolyester DMK/acétone en alcool.

La Figure I. 15 présente les produits de dégradation des copolymères DMK/acétone et DMK/benzaldéhyde. La structure des alcools obtenus permet de démontrer la régularité du polymère. En effet, on voit clairement les unités monomères qui ont servi à la synthèse.

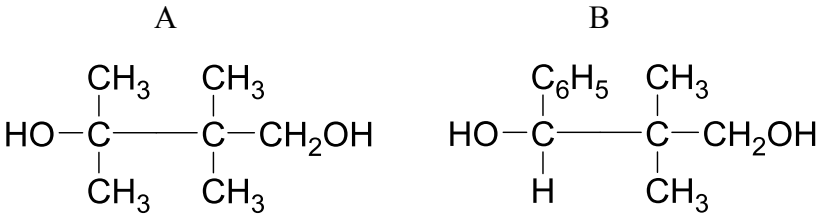


Figure I. 15 : Produits de dégradation de polyesters : A pour le copolymère DMK/acétone et B pour le copolymère DMK/benzaldéhyde.

I.2.4.2. Spectroscopie Infrarouge

Certains des copolymères synthétisés ont été analysés par spectroscopie infrarouge[47, 50-53, 55]. Ces polymères présentent la bande d'absorption caractéristique de la liaison C=O qui est située vers 1730 cm^{-1}. D'autres types de vibrations pour les groupes ester de ces polymères sont visibles à 1160, 865 et 765 cm^{-1}, ces valeurs pouvant varier en fonction des substituants du copolyester.

Les spectres IR de polyesters DMK/formaldéhyde et DMK/benzaldéhyde sont représentés sur les Figure I. 16 et Figure I. 17 [53, 55].

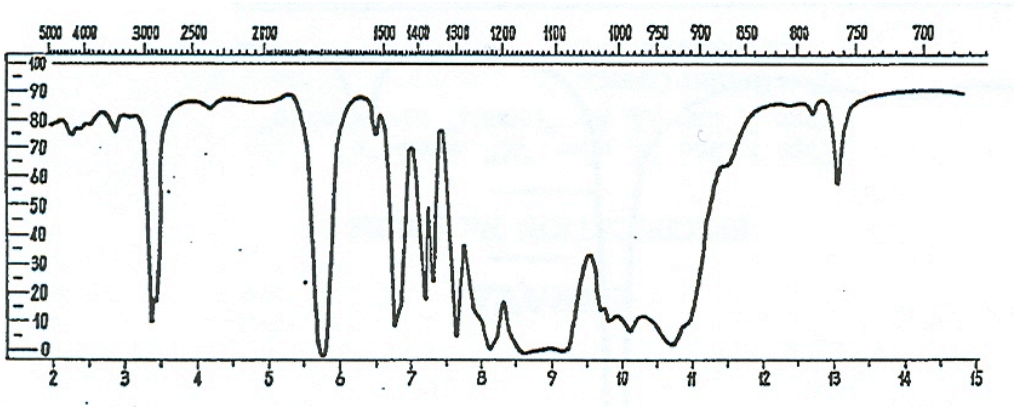


Figure I. 16 : Spectre IR du copolyester DMK/formaldéhyde alterné.

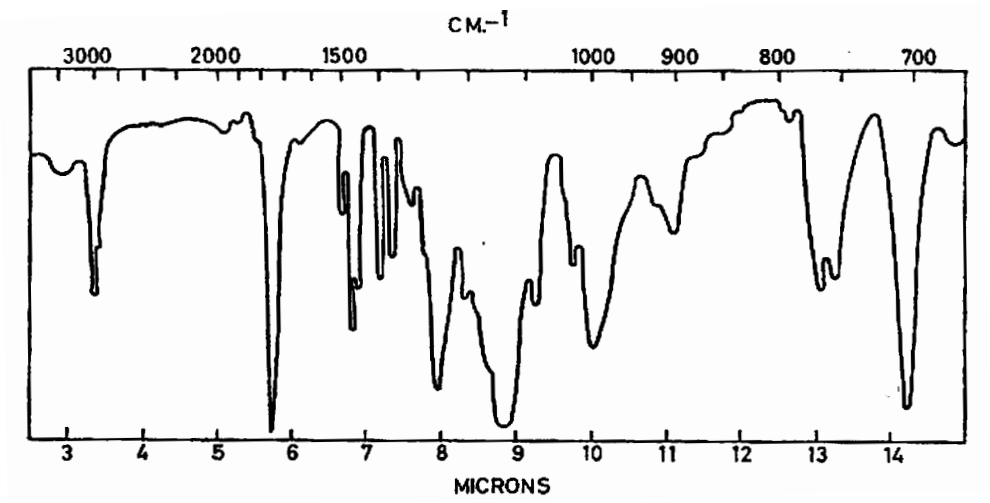


Figure I. 17 : Spectre IR du copolyester DMK/benzaldéhyde alterné.

I.2.4.3. Diffraction des Rayons X

Certains copolymères ont été étudiés par diffraction des rayons X. Ainsi les copolymères du DMK avec le benzaldéhyde[51, 52], le furfural[51], l'acétone[47, 50] et le formaldéhyde[55] sont cristallins.

Le spectre RX du copolymère alterné DMK/formaldéhyde (Figure I. 18)[55] présente quatre grands pics de cristallinité clairement visibles à 2θ = 11,0°, 15,0°, 17,5° et 23,0°. La cristallinité de ce polymère est de 75 % environ et le point de fusion est de 170 °C.

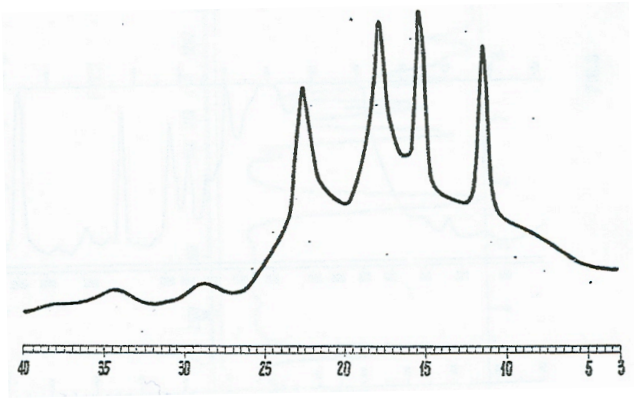


Figure I. 18 : Diffractogramme RX du copolyester DMK/formaldéhyde.

Pour les copolymères DMK/benzaldéhyde (point de fusion 290 °C), le spectre de diffraction des RX ne montre que trois raies cristallines à 2θ = 8,0°, 15,7° et 20,6° (Figure I. 19)[51].

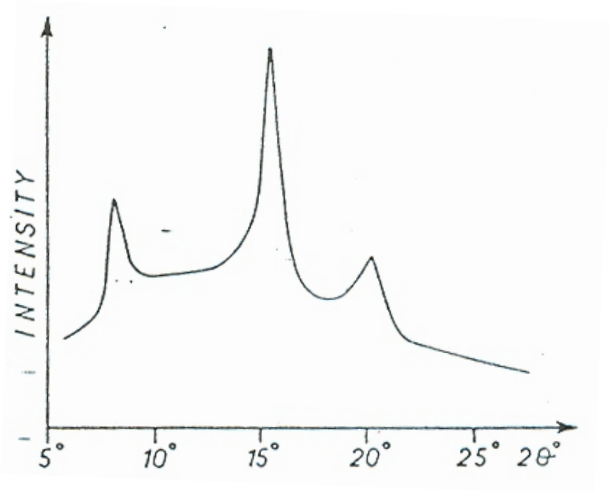


Figure I. 19 : Diffractogramme RX du copolyester DMK/benzaldéhyde
de la fraction non extractible dans le benzène à ébullition.

Des copolymères cristallins sont également obtenus avec le DMK et d'autres comonomères de types aldéhyde (acétadéhyde, propionaldéhyde, *n*-butyraldéhyde, isobutyraldéhyde), sans que ne soit mentionné le taux de cristallinité ou que ne soit présenté de diffractogramme[53].

A l'inverse, les copolymères du DMK avec l'acétophénone[46, 47] et le 3,5,5-triméthyl-hexaldéhyde[53] sont décrits comme amorphes.

I.3. SYNTHESE DE β-LACTONES PAR CYCLOADDITION [2+2] ENTRE LE DIMETHYLCETENE ET DES COMPOSES CARBONYLES

En utilisant certains systèmes catalytiques, différents des amorceurs employés pour la copolymérisation, le DMK en présence de composés carbonylés peut conduire à des β-lactones (Figure I. 20) par une réaction de cycloaddition de type [2+2][24]. Si le composé carbonylé possède deux substituants différents (R_1 et R_2), on remarque que la β-lactone possèdera un carbone asymétrique (C_4), qui influencera ses propriétés physiques.

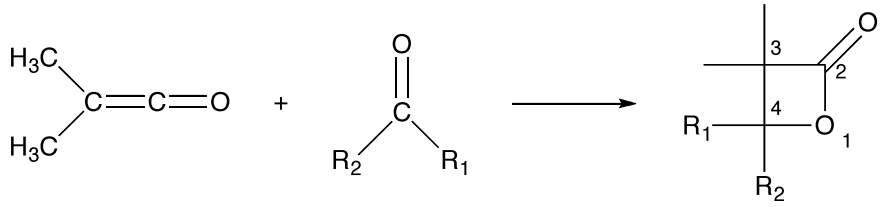


Figure I. 20 : Structure des β-lactones synthétisées à partir du DMK et de composés carbonylés.

I.3.1. Structure des β-lactones

Les lactones sont des esters cycliques. La lettre grecque précédant le nom de la lactone donne une indication sur la taille du cycle. L'α-lactone étant le plus petit ester cyclique existant (trois atomes), les β-lactones possèdent donc quatre atomes dans le cycle. Elles sont également appelées 2-oxétanones.

Les β-lactones les plus simples sont la β-priopiolactone, la β-butyrolactone et la β-pivalolactone (Figure I. 21).

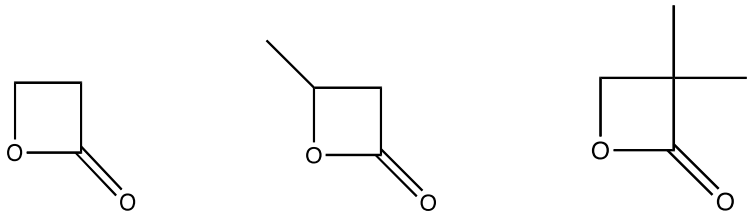


Figure I. 21 : β-propiolactone, β-butyrolactone, β-pivalolactone.

La nomenclature concernant la substitution est la suivante : l'atome d'oxygène du cycle étant numéroté 1, les substituants seront donc précédés du numéro 3 ou 4 suivant leur position en α ou en β du carbonyle (Figure I. 20). Les lettres grecques (α, α', β, β') sont aussi utilisées

pour déterminer le positionnement des substituants, l'atome de référence étant toujours le carbone du carbonyle (Figure I. 22).

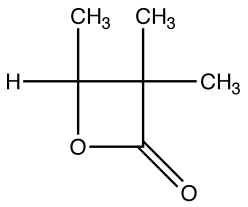


Figure I. 22 : α,α',β–triméthyl-β-lactone ou 3,3,4-triméthyl-β-lactone.

Des études théoriques (semi-empiriques, *ab-initio*) ont été effectuées sur des β-lactones simples (ayant au maximum un substituant) et ont montré que la molécule était plane[24]. Cela est dû à la tension du cycle qui n'a que quatre atomes.

En spectroscopie IR, les β-lactones montrent une forte bande d'absorption à 1810-1840 cm^{-1} due à l'élongation du carbonyle de l'ester cyclique[24]. Cette bande est toujours d'une grande aide dans la détermination de la structure des β-lactones. De plus, elle est bien différenciée de la bande correspondant aux polyesters qui se situe vers 1730 cm^{-1} [46].

En RMN, les déplacements chimiques varient en fonction de la substitution de la lactone et de la nature de ses substituants[24]. Pour la 2-oxétanone, le spectre RMN du proton a été déterminé comme étant du type AA'BB' par Abraham[57].

En RMN du carbone, les ordres de grandeur de ces déplacements sont[24] :

- C_2 : 170 ppm, c'est en effet le carbone le plus déblindé, il a un déplacement semblable au carbone du polyester ;
- C_3 : 80 ppm et C_4 : 50 ppm, ces valeurs sont proches de celles trouvées pour le copolyester, mais ici les carbones sont un peu moins déblindés.

En RMN de l'oxygène[58], le spectre de la propiolactone montre un déplacement de 348,5 ppm pour l'oxygène du carbonyle et un déplacement de 241,0 ppm pour celui de l'ester cyclique. Dans la butyrolactone, le déplacement de ce dernier est de 268,5 ppm.

I.3.2. Synthèse de β-lactones à partir du diméthylcétène

L'une des voies principales pour la synthèse des β-lactones est la lactonisation, qui est la cyclisation d'un hydroxy-acide par la formation d'une liaison oxygène-alkyl ; l'autre voie est la cycloaddition [2+2] entre un cétène et un composé carbonylé[24].

La première cycloaddition entre un cétène (diphénylcétène) et un groupe carbonylé (benzoquinone) a été répertoriée par Staudinger en 1911[59] (Figure I. 23). C'est la seule mention de ce type de cycloaddition réalisée sans catalyseur.

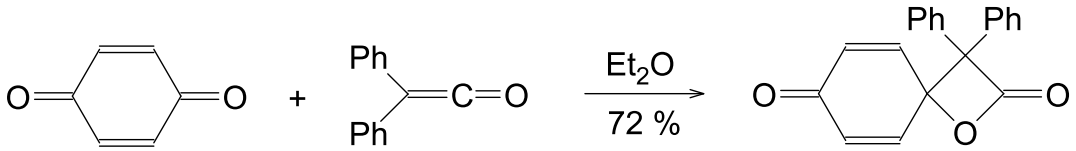


Figure I. 23 : Réaction entre la benzoquinone et le diphénylcétène.

Cependant, la plupart des publications décrivent des synthèses avec le cétène ou des cétocétènes et non avec le diméthylcétène. De même, les composés carbonylés utilisés sont des aldéhydes. Les β-lactones formées sont donc généralement disubstituées, mais n'ont pas deux substituants en β.

Les catalyseurs les plus utilisés pour former des β-lactones à partir du DMK et d'un carbonyle sont des acides de Lewis de type Friedel-Crafts. Ce sont des halogénures métalliques ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $HgCl_2$, $FeCl_3$) utilisés seuls ou en mélange[60-63]. Le chlorure de zinc est le plus étudié et c'est avec lui qu'une large gamme de propio- et butyrolactone substituées a été synthétisée[20, 60-63]. La réaction se fait à une température de 10 °C avec pour solvant l'acétone ou l'acétate d'isopropyle. En utilisant un mélange de chlorures (de zinc, de fer, d'aluminium) et suivant les proportions de ceux-ci, le rendement de réaction varie[61, 63]. Le trifluorure de bore BF_3 est couramment employé[64, 65]. Avec ce catalyseur, de bons rendements ont été obtenus avec les aldéhydes aromatiques, qui sont peu réactifs[66].

Des catalyseurs plus complexes, comme des sels métalliques d'acide difluorophosphorique (Figure I. 24) permettent l'utilisation d'une plus large variété de composés carbonylés (acétaldéhyde, acétone, éthyl-acéto-acétate, *n*-butyraldéhyde,

butanedione, acétophénone, furfural, crotonaldéhyde) [67, 68]. Ces catalyseurs sont également des acides de Lewis et le métal utilisé est bivalent (zinc, cobalt, plomb).

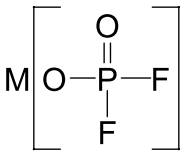


Figure I. 24 : Sel métallique d'acide difluorophosphorique.

Ces réactions ont lieu entre 0 °C et 10 °C dans l'éther. Après réaction, le catalyseur est détruit par ajout de carbonate de sodium dissous dans l'eau. Il se forme alors un précipité qui est éliminé. C'est le seul catalyseur avec lequel il est décrit une synthèse à partir du DMK, avec le formaldéhyde, pour former la pivalolactone[67].

D'autres catalyseurs à base de sels de magnésium, cadmium, cobalt, mercure, uranium, etc. ont également permis d'obtenir des β-lactones[20].

Les β-lactones récemment synthétisées sont essentiellement utilisées comme intermédiaires dans les synthèses de produits d'intérêt biologique. Les dernières recherches les concernant ont donc surtout été axées vers la complexité des substituants et vers la stéréosélectivité[69-74]. Les catalyseurs utilisés sont donc moins classiques. Il existe également de nombreuses méthodes, autres que la cycloaddition [2+2] d'un cétène sur un composé carbonylé, pour synthétiser des β-lactones (rappelons la lactonisation par formation de la liaison oxgène-alkyl d'un hydroxy-acide qui est la méthode principale, ainsi que la formation de la liaison oxygène-acyl). Plusieurs revues plus ou moins récentes en font une bonne synthèse[20, 24, 66].

I.3.3. Mécanisme

Le formaldéhyde ou les petits aldéhydes étant très réactifs, l'utilisation de catalyseurs peu actifs est préconisée pour éviter le risque de polymérisation de la β-lactone et de dimérisation du cétène sous forme dione. Dans le cas des cétones qui sont moins réactives, un catalyseur puissant de type BuLi est nécessaire[20].

Les cycloadditions [2+2] entre les cétènes et les groupements carbonylés mettent en jeu une attaque nucléophile de la HOMO du cétène sur la LUMO du groupement carbonylé suivie par une cyclisation[7, 24] (Figure I. 25) :

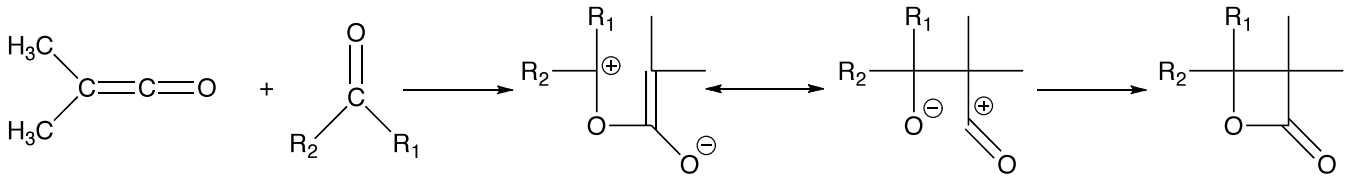


Figure I. 25: Cycloaddition du DMK sur un carbonyle.

Ainsi, la cycloaddition du benzaldéhyde et du dichlorocétène a montré que, plus le substituant du cétène est électro-attracteur, plus le rendement de formation de la β-lactone est important[75].

Expérimentalement, la cycloaddition [2+2] d'un aldocétène sur un aldéhyde conduit en général à un mélange de *cis*- et de *trans*-2-oxétanone-3,4-disubstituée avec une prédominance d'isomère *cis* (Figure I. 26). Cette prédominance, selon Brady, ne peut s'expliquer que par un mécanisme concerté[76]. En effet, à cause des effets stériques, un mécanisme par étape devrait former majoritairement l'isomère *trans*. Ceci est confirmé par les calculs *ab initio* effectués[72, 77, 78].

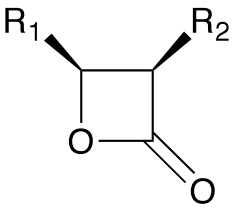


Figure I. 26: *Cis*-2-oxétanone-3,4-disubstituée.

I.3.4. Purification des β-lactones

Pour les β-lactones synthétisées par cycloadditon d'un cétène sur un composé carbonylé, les impuretés généralement rencontrées sont[79] :

- des acides libres (acétique, acrylique, β-chloropropionique…) qui proviennent de la réaction du cétène sur des impuretés, comme l'eau ;

- des anhydrides d'acides (acétique, acrylique), qui sont issus de la réaction du cétène sur les acides libres ;
- des espèces n'ayant pas réagi (cétène, cétone, aldéhyde) ;
- les dimères du cétène.

Si les impuretés restent dans le milieu, la polymérisation risque de ne pas être optimale et donc d'engendrer des polymères de faibles masses molaires.

Pour la propiolactone, une distillation fractionnée est possible mais elle est lente et coûteuse. De plus, les impuretés favorisent le réarrangement de la propiolactone en acide acrylique et il y a un risque de polymérisation et/ou de décarboxylation de la lactone à haute température. Pour éliminer les acides, les anhydrides, les cétones, il est préférable, d'ajouter de l'eau ou du *n*-butanol, ou mieux, de laver le mélange avec une solution diluée d'hydroxyde de sodium[20, 80-83]. Même si le plus utilisé est l'hydroxyde de sodium, les hydroxydes de calcium, de magnésium, de barium, ainsi que le carbonate de calcium ont été testés avec succès. Quel que soit le mélange alcalin utilisé, la méthode consiste en un lavage puis une distillation sous pression réduite[79, 84]. Seul le carbonate de sodium Na_2CO_3 nécessite deux lavages successifs, puis deux distillations sous pression réduite (70 et 20 mmHg)[85].

Dans le cas de la purification de la pivalolactone, pour éliminer le dimère cyclobutanedione du DMK, une hydrogénation de celui-ci en alcool ou en diol peut être effectuée par du ruthénium sur poudre d'alumine. La séparation se fait ensuite par distillation[86].

I.4. POLYMERISATION DES β-LACTONES

I.4.1. Réactivité des β-lactones

La forte tension du cycle de la β-lactone lui confère une réactivité inhabituelle par rapport aux autres esters et lactones. Cette réactivité est connue depuis une quarantaine d'années[20], mais ce n'est que très récemment, dû notamment aux progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes stéréochimiques, que les β-lactones sont utilisées comme intermédiaires. Quatre réactions des β-lactones sont particulièrement importantes[24] (Figure I. 27) :

- la décarboxylation,
- les réarrangements par action d'un acide de Lewis,

- les attaques nucléophiles (et ouverture de cycles),
- les substitutions par réactions avec les électrophiles.

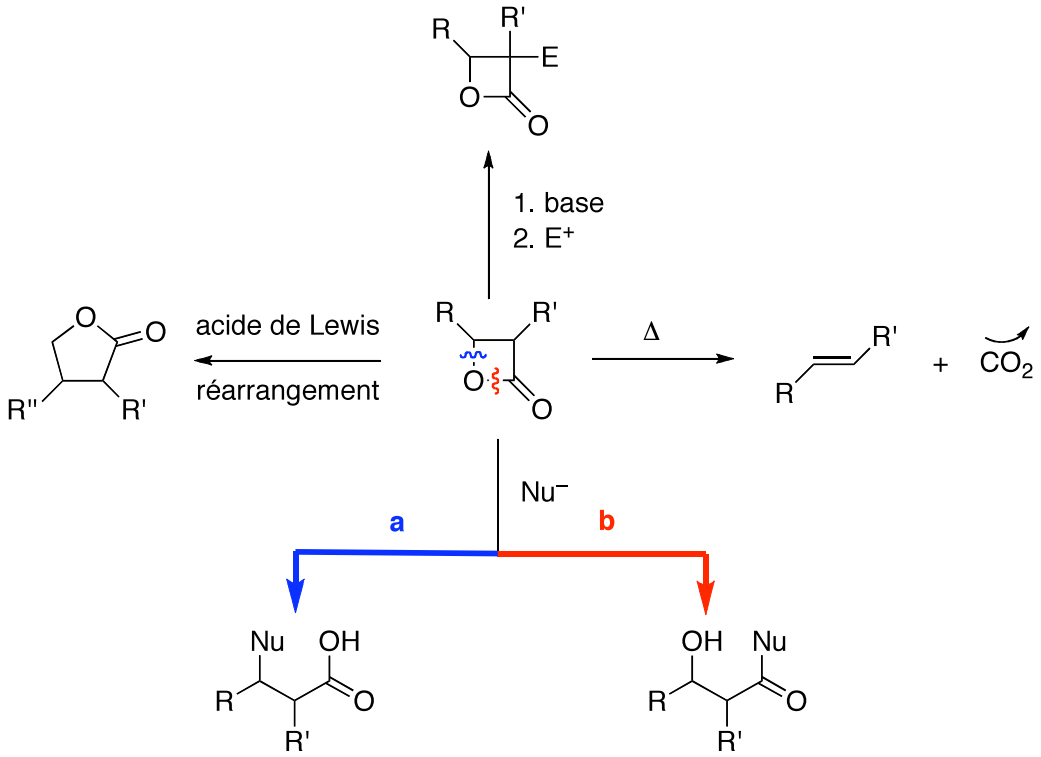


Figure I. 27 : Réactivité des β-lactones.

La décarboxylation des β-lactones a généralement lieu entre 80 et 160 °C[87]. Elle a été largement utilisée, car il s'agit d'une élimination *cis* stéréospécifique : une *cis*-β-lactone donnera un alcène (Z). Le taux de décarboxylation est dépendant du nombre et du type de substituants : un groupement donneur d'électrons favorisera la décarboxylation à l'inverse d'un groupement électro-attracteur. Le mécanisme longtemps considéré comme étant concerté, est maintenant envisagé comme étant une fragmentation par étapes avec passage par un intermédiaire zwitterionique[24].

Les réarrangements à l'aide d'acides de Lewis (BF_3, $MgBr_2$, …) permettent d'augmenter la taille du cycle et de passer ainsi de β-lactones à des γ-lactones. Mais quand les β-lactones sont disubstituées en β, il n'y a pas de réarrangement mais une ouverture de cycle qui conduit, par rupture de la liaison alkyle-oxygène, à un acide carboxylique insaturé[24].

Avec les nucléophiles, les β-lactones vont s'ouvrir via une rupture de la laison alkyl-oxygène ou acyle-oxygène. La rupture de l'une ou l'autre liaison se fera en fonction du nucléophile utilisé, un même groupe de nucléophile pouvant amener l'une ou l'autre rupture, suivant les conditions de réaction, les substituants de la β-lactone[24].

Par l'attaque d'une base puis d'un électrophile sur les β-lactones, des substituants peuvent être introduits en α. Si la β-lactone est substituée en β, l'attaque se fait de manière stéréosélective[24].

I.4.2. Synthèse de polyesters à partir de β-lactones

Les β-lactones se polymérisent sous l'action d'un grand nombre de composés acides ou basiques (Figure I. 28).

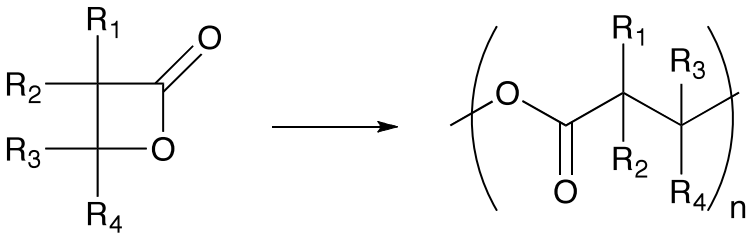


Figure I. 28 : Polymérisation des β-lactones.

De même que pour la synthèse des β-lactones, les principales β-lactones étudiées dans la littérature sont mono ou disubstituées avec quelques rares exemples de trisubsituées[88, 89]. Nous nous focaliserons donc principalement sur les articles concernant la polymérisation de β-lactones ayant des structures simples et proches de celles que nous synthétiserons par la suite avec le DMK, c'est à dire la propiolactone, la butyrolactone et la pivalolactone.

De manière générale, la polymérisation des β-lactones est longue et peut facilement durer plusieurs jours[88, 90-94]. Cela est dû au fait que la température ne doit pas être trop élevée car la β-lactone peut se dégrader. La polymérisation anionique est la plus répandue[66].

I.4.2.1. Polymérisation anionique

De manière générale, les polymérisations avec des bases faibles telles les amines et les carboxylates, se font par ouverture de la liaison alkyle-oxygène de la β-lactone (chemin (a) de la Figure I. 27) , alors qu'avec des bases fortes comme les alcoolates, c'est la liaison acyle-oxygène qui va être impliquée (chemin (b) de la Figure I. 27)[95]. La propagation ne sera donc pas la même suivant la base employée.

Les amorceurs anioniques les plus utilisés sont des carboxylates ou des alcoolates ayant pour contre ion un métal alcalin, généralement le sodium ou le potassium[22, 66, 92-99]. Il existe également des publications faisant étant de la préparation d'une solution à partir d'un miroir de potassium. L'amorceur est alors l'ion K^-, s'il est utilisé seul[92, 93], ou un amorceur classique de type alcoolate si un alcool est ajouté à la solution[93, 100].

L'ajout d'un éther couronne pour complexer le contre-ion augmente le rendement[92, 95, 96, 100]. En solvant polaire (THF, acétate d'éthyle) ou sans solvant, la propagation devient alors très rapide et a lieu sans réaction de transfert[66].

Les dérivés organiques de métaux sont un autre type d'amorceur anionique. Pour les dérivés du zinc, du cadmium ou de l'aluminium la présence d'eau ou d'oxygène est nécessaire ; ce n'est pas le cas des dérivés organiques du lithium, du sodium, du potassium, du magnésium[20] ou de l'antimoine ($Sb(Bu)_3$ et $Sb(Me)_3$)[101].

La polymérisation anionique des β-lactones permet l'obtention de polymères cristallins ayant une masse molaire et un point de fusion élevés. Ces polymères ont des structures hélicoïdales dans lesquelles les groupes ester ont une conformation plane[66].

I.4.2.1.1. Les carboxylates

Les sels d'acides carboxyliques réagissent avec les β-lactones pour former un anion propionate (Figure I. 29) qui va lui-même pouvoir réagir sur une autre molécule de lactone. Les sels les plus souvent utilisés sont l'acétate ou le benzoate de sodium ou de potassium[66].

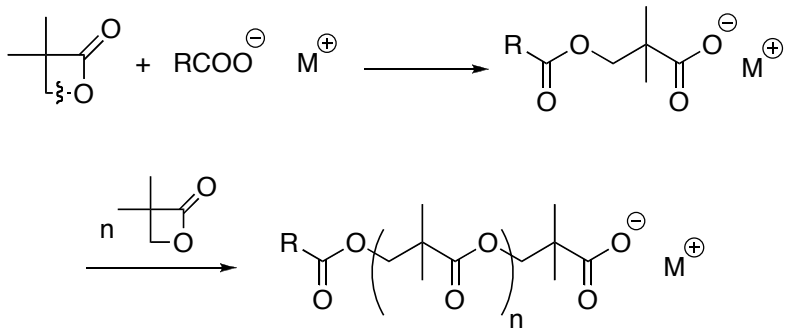
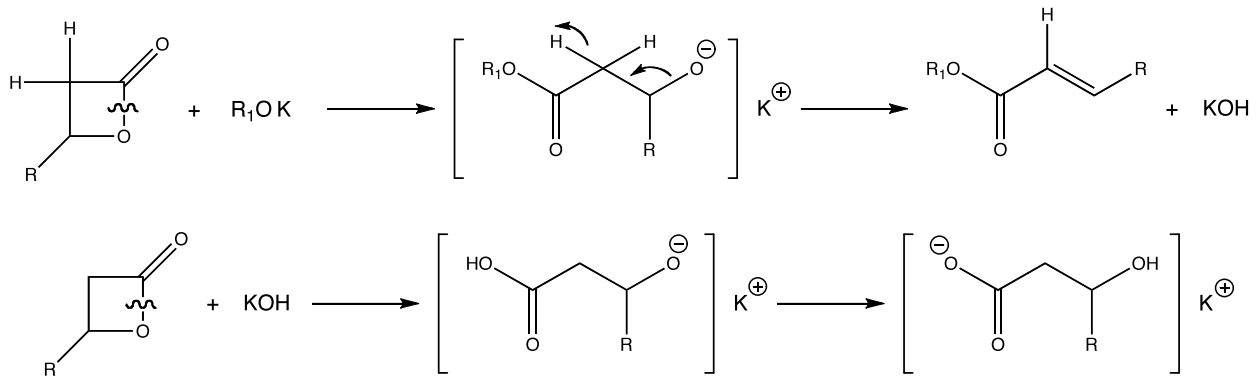


Figure I. 29 : Polymérisation de la pivalolactone par un carboxylate.

Pour les β-butyrolactones substituées et les β-lactones trisubstituées, l'amorceur communément utilisé est le benzoate de tétraéthylammonium[88, 89, 91, 102]. Cette polymérisation s'effectue à 37 °C en masse ou en présence d'un solvant comme le DMSO ou le THF à 22 °C. Elle est lente et peut nécessiter jusqu'à 15 jours.

I.4.2.1.2. Les alcoolates

Avec les alcoolates, le mécanisme est plus complexe et dépend surtout de la substitution de la β-lactone utilisée[94-99]. En effet, si elle contient un proton en α, alors il y a tout d'abord ouverture de la β-lactone et déprotonation, puis amorçage par les ions hydroxydes. La propagation se fait alors par une extrémité carboxylate COO^- (Figure I. 30).



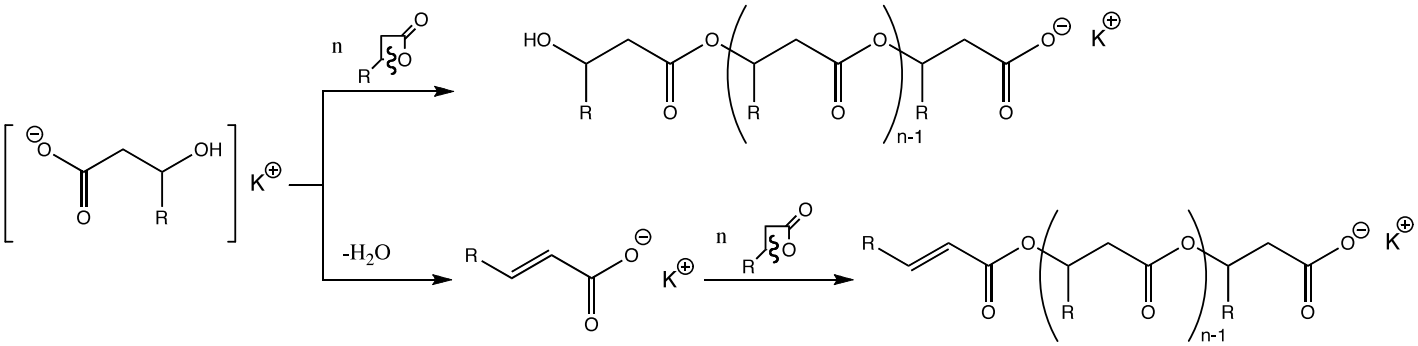


Figure I. 30 : Mécanisme d'amorçage et de propagation dans le cas d'une β-lactone ayant un hydrogène en α, amorcé par un alcoolate de potassium.

A l'inverse, s'il n'y a pas de proton en α, comme c'est le cas pour la pivalolactone et pour toute β-lactone synthétisée à partir du DMK, l'amorçage se fait classiquement, c'est-à-dire grâce à une extrémité alcoolate (Figure I. 31).

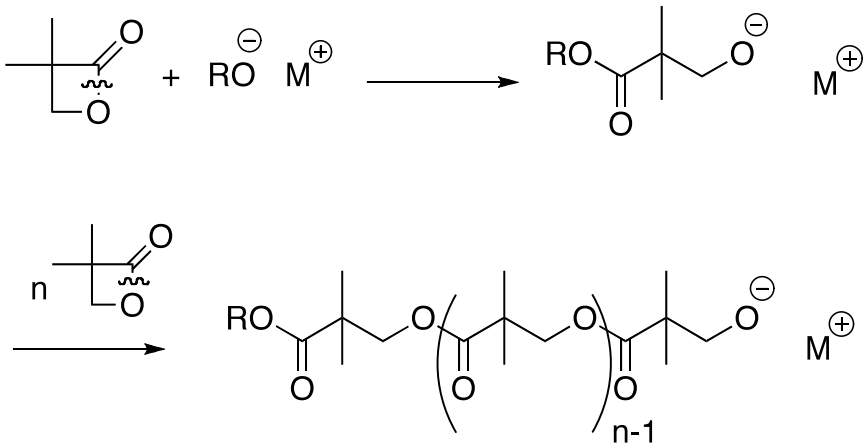


Figure I. 31 : Mécanisme d'amorçage sans déprotonation.

La présence d'extrémités RO^- dans le milieu, conduit à la formation d'oligomères cycliques[94] (Figure I. 32).

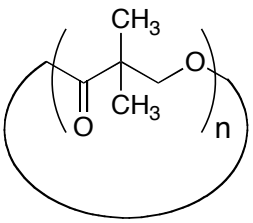


Figure I. 32 : Oligomère cyclique formé en présence d'extrémités RO^- dans le milieu.

I.4.2.1.3. Les solutions de potassium

Avec les solutions formées à partir des miroirs de potassium[92, 93], c'est encore un autre mécanisme qui est impliqué avec comme amorçage la rupture de la liaison C-C de la β-lactone pour former un carbanion, stabilisé par un équilibre tautomérique avec sa forme énolate. Ce carbanion réagit ensuite avec la β-lactone en cassant la liaison acyle-oxygène, pour former un acide carboxylique, qui permettra une propagation classique (Figure I. 33).

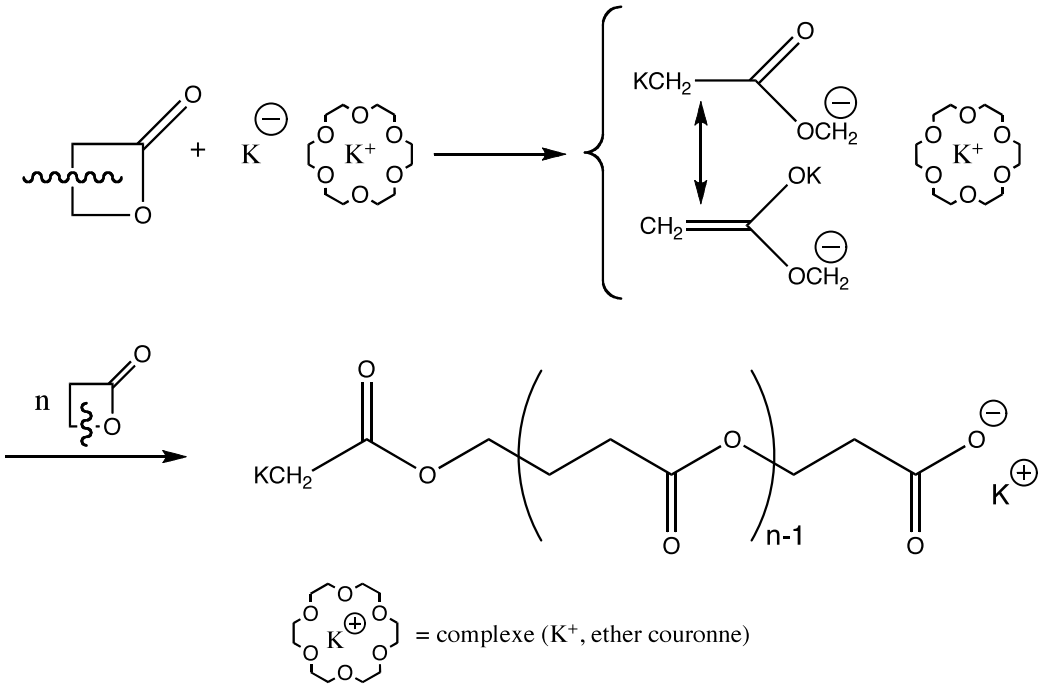


Figure I. 33 : Mécanisme d'amorçage par une solution de potassium.

I.4.2.2. Polymérisation zwitterionique

Les bétaïnes (ou zwitterions) rencontrées sont des molécules qui possèdent une extrémité anionique de type carboxylate COO^- et un cation de type ammonium (R_4N^+), phosphonium, arsenium…

La polymérisation de la β-lactone peut être directement amorcée par un zwitterion, le plus répandu étant le carboxyméthyltriméthylammonium $(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$ [103, 104]. Après l'attaque anionique du carboxylate sur la β-lactone, une polymérisation anionique classique a lieu, pour former des macrozwitterions (Figure I. 34).

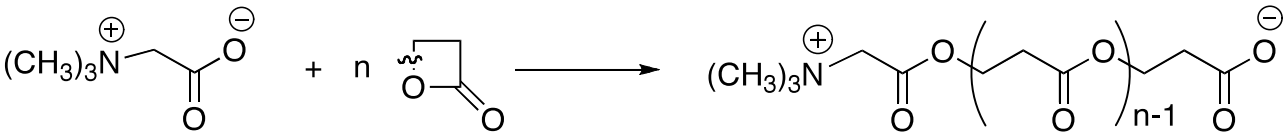


Figure I. 34 : Mécanisme avec amorçage par un zwiterrion.

Avec une β-lactone disubstituée en α et en utilisant des amines ou phosphines tertiaires, la propagation est précédée de la formation de la bétaine[105] (Figure I. 35). La cinétique de formation est influencée par la température et retardée par la basicité du milieu qui tend aussi à inhiber la rupture de la liaison C-O de la β-lactone[20, 106]. Les amines les plus utilisées sont : Et_3N, Me_3N, $(CH_2)_6N_2$ (DABCO) avec une prédominance de la triéthylamine[103, 107]. Avec la pivalolactone, il a également été montré que l'utilisation des phosphines tertiaires (triphényl-, triéthyl-phosphine) était possible[103, 108-111].

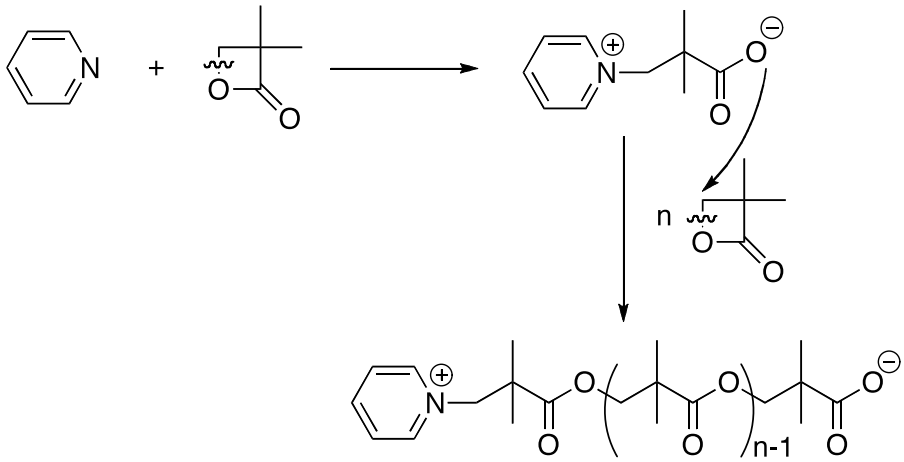


Figure I. 35 : Mécanisme zwitterionique avec amorçage par la pyridine.

Dans certains cas de polymérisation (par exemple avec la 2-éthyloxazolidine comme amorceur), la chaîne propageante peut se cycliser : l'ion carboxylate attaque l'ion pyridinium pour former un oligomère cyclique (Figure I. 36)[105, 112].

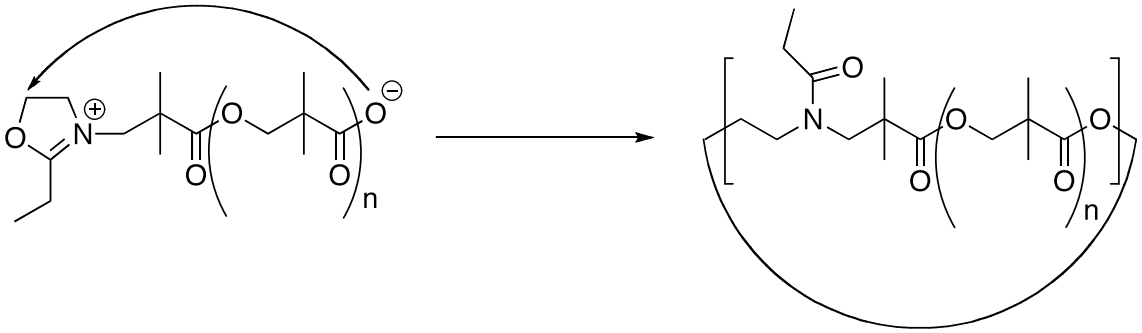


Figure I. 36 : Cyclisation de la chaîne propageante.

En revanche, dans le cas de la polymérisation de la β-propiolactone par la pyridine, le polymère final ne présente pas d'extrémités de chaînes pyridinium mais acrylates. Il a été démontré, par RMN et par MALDI-TOF, que cela provient du fait que lors de l'amorçage, la formation de la bétaïne est suivi de l'élimination de l'ion pyridinium et d'une déprotonation, l'ion acrylate ainsi formé joue le rôle d'amorceur[105, 113] (Figure I. 37).

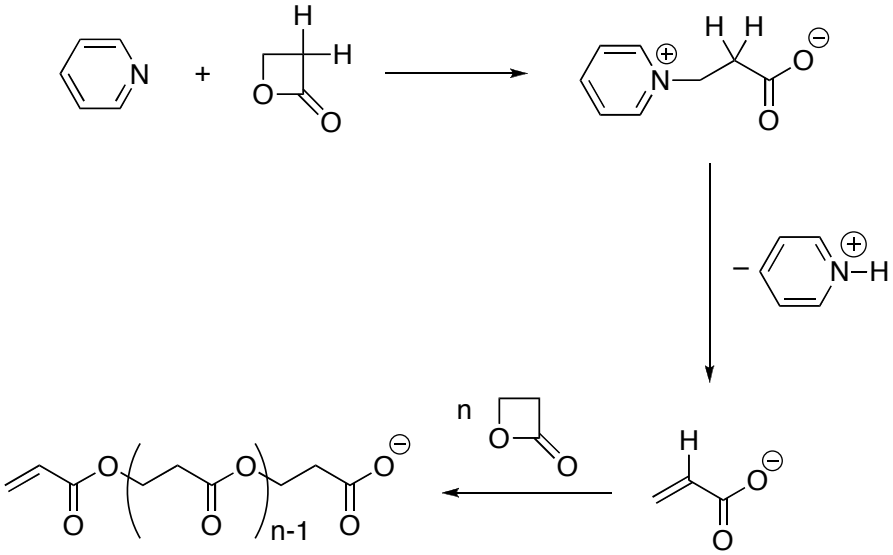


Figure I. 37 : Polymérisation de la β-propiolactone amorcée par la pyridine.

Le solvant est souvent apolaire (alcanes), et la température peut varier entre la température ambiante et 95 °C, suivant l'amorceur et la β-lactone utilisés. Les conversions obtenues sont supérieures à 90 % dès que le temps de polymérisation est suffisamment long (c'est-à-dire supérieur à 30 heures). Des masses molaires allant jusqu'à 200 000 g.mol^{-1} ont pu être obtenues avec ces amorceurs[109].

Les hautes températures nécessaires à la polymérisation peuvent cependant décomposer les β-lactones, ce qui diminue le taux de conversion. De plus les produits de décomposition (l'isobutène et le dioxyde de carbone dans le cas de la pivalolactone) peuvent entraîner une diminution de la réactivité.

Enfin, les masses molaires des polymères sont généralement plus élevées en utilisant une polymérisation zwitterionique par rapport à une polymérisation anionique.

I.4.2.3. Polymérisation cationique

Les amorceurs cationiques utilisés sont des acides protiques, des acides de Lewis, des agents d'alkylation (en particulier les carbocations stabilisés) et des agents d'acylation (en particulier les ions acylium stabilisés)[114].

Les amorceurs les plus couramment employés sont les acides de Lewis de type halogénures : $AlBr_3$, $ZnCl_2$, complexe BF_3-éther, etc. Les carbocations stables, tel que $[(C_6H_5)_3C]^+[SbCl_6]^-$ utilisé dans le xylène à 25 °C, sont une alternative[115].

Le mécanisme commence par l'attaque de l'oxygène de l'ester cyclique par l'amorceur, puis la propagation, mettant en jeu la rupture de la liaison acyle-oxygène, conduit a des polyesters ayant des extrémités de chaînes ester alkyl (Figure I. 38) [114].

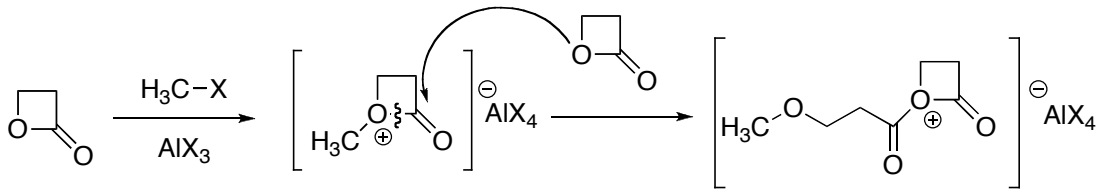


Figure I. 38 : Mécanisme d'amorçage et de propagation cationique avec un composé de type Friedel et Craft.

Avec la propiolactone et les β-lactones peu substituées, une polymérisation violente et exothermique a lieu en absence de solvant. Les polymères obtenus sont d'assez faible masse molaire (M_n~1500 g.mol^{-1}). La réaction peut également s'effectuer à basse température

(-30 °C) en présence d'un solvant. Dans ce cas, la réaction est moins violente. Pour des températures inférieures, la polymérisation n'a pas lieu[20].

A l'inverse, avec des ions carbénium ou acylium, les β-lactones se polymérisent via la rupture de la liaison alkyl-oxygène, après attaque électrophile de l'oxygène du carbonyle sur l'amorceur[114]. En effet, c'est l'oxygène le plus nucléophile, et la délocalisation de la charge positive permet la stabilisation des intermédiaires (Figure I. 39).

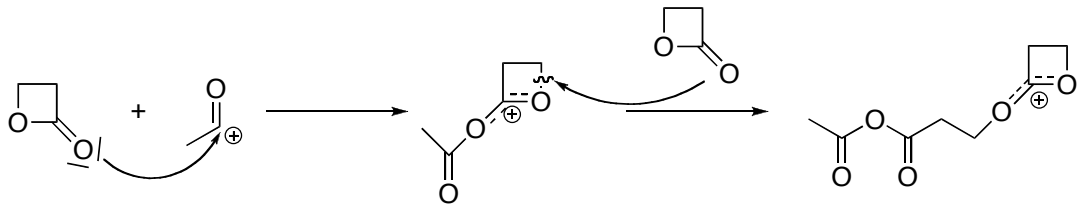


Figure I. 39 : Mécanisme d'amorçage et de propagation cationique avec un ion acylium.

I.4.2.4. Coordination-insertion par les alcoolates métalliques de type $(RO)_xM$

Le mécanisme de coordination-insertion se déroule en deux étapes (Figure I. 40) : la première est la complexation des monomères au niveau de l'oxygène du carbonyle, qui est le site le plus basique des lactones, la seconde étape est la coupure de la liaison acyle-oxygène et donc l'insertion de la lactone dans une liaison métal-oxygène[116].

La température du système doit être de 50 °C minimum. L'amorçage et la propagation sont catalysés par des alcoolates métalliques, qui réagissent comme des agents de coordination (ou de complexation) et non comme des amorceurs anioniques ou cationiques[116-120]. Les plus utilisés et les plus réactifs sont classés dans l'ordre suivant :

$$Zn(O\mathit{n}Pr)_2 > Mg(OEt)_2 > Bu_3SnOMe > Ti(O\mathit{n}Bu)_4 > Al(O\mathit{i}Pr)_3.$$

Les extrémités de chaînes ont été caractérisées en RMN comme étant des alcools ou des esters[120].

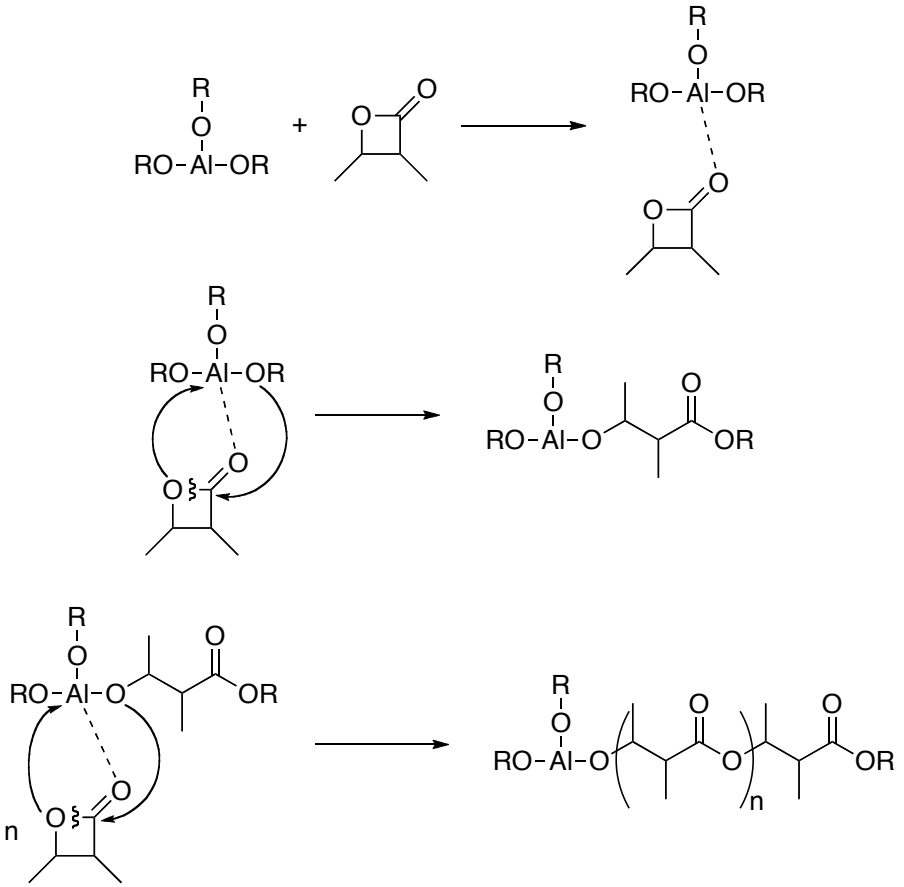


Figure I. 40 : Mécanisme de coordination-insertion avec les alcoolates métalliques.

Tous les alcoolates de métaux covalents permettent la polymérisation de la β-butyrolactone en absence de solvant pour des températures supérieures à 50 °C, alors qu'elle ne réagit pas avec des amorceurs anioniques[116]. La β-butyrolactone et ses dérivés se polymérisent également avec $AlEt_3$-H_2O et plus particulièrement avec un prépolymère comme amorceur : le polyéthylaluminoxane -$(EtAlO)_n$- [90, 121, 122].

Les dérivés du zinc ($ZnPh_2$) en présence de co-amorceur (eau ou alcool), réagissent aussi sur les β-lactones par un mécanisme de coordination-insertion[117].

Suivant la température fixée pour la réaction, la stéréoselectivité des polymères obtenus peut varier. En effet, dans le cas de la polymérisation de la β-butyrolactone amorcée par le Bu_2SnOMe, à 100 °C un polymère atactique et amorphe est obtenu ; tandis qu'à - 17 °C, le polymère est cristallin[120].

I.4.2.5. Copolymérisation

Les copolymères de la propiolactone et de l'éthylène, du styrène, de dérivés acryliques, du butadiène, du trioxane, du THF, etc. ont été synthétisés en utilisant différents types d'amorceurs anioniques[20]. Des copolyesters blocs ont aussi été synthétisés en plusieurs étapes en utilisant l'hydrure de lithium comme catalyseur, en présence d'un ammonium de type NR_4X [123-127].

I.4.2.6. Propriétés

Peu de publications sont parues sur les propriétés de ces polyesters préparés à partir de β-lactones. On sait que la substitution en position β abaisse le point de fusion des polymères formés, et que cela limite aussi le degré de polymérisation obtenu avec des amorceurs usuels[20].

Jusque dans les années 60, les polymères dérivés des β-lactones avaient de faibles masses molaires. De ce fait, ils n'ont été considérés que pour la préparation de produits insaturés obtenus par leur pyrolyse ou leur hydrolyse. Ils n'étaient pas utilisés directement car leurs stabilités chimique et thermique ainsi que leurs propriétés mécaniques étaient médiocres. De plus, leur température de fusion était souvent inférieure à 90 °C[20].

A partir des années 60, les techniques de polymérisation présentées précédemment ont permis de réaliser, à partir de β-lactones α,α-disubstituées, des polymères thermiquement et chimiquement stables, avec des points de fusion pouvant atteindre 250 °C[66].

Les publications les plus récentes concernant la polymérisation des β-lactones sont surtout axées sur la stéréosélectivité de la réaction pour obtenir des polymères chiraux, entre autres, e.g. le poly(β-hydroxybutyrate) par ouverture de la butyrolactone. Le polyester stéréorégulier de configuration R (poly R), qui est un thermoplastique synthétisé par certaines bactéries, a des propriétés physique et mécanique semblables au polypropylène et est en plus biodégradable[100, 128-130].

I.5. CONCLUSION

Le diméthylcétène, par sa double liaison C=C et son groupement carbonyle C=O adjacents, apparaît comme un composé très réactif, grâce à l'alternance de polarité le long de la chaîne C=C=O. Synthétisé pour la première fois au début du siècle dernier, il n'a pourtant été que peu étudié avant le milieu du XXème siècle.

Son système de deux doubles liaisons permet d'envisager une polymérisation intéressante mais complexe avec des similitudes par rapport aux oléfines et aux aldéhydes. Il est également possible d'envisager la synthèse de copolymères avec des composés carbonylés par deux méthodes distinctes : la copolymérisation « directe » ou la polymérisation de β-lactones, formées par cycloaddition [2+2] entre le cétène et un aldéhyde ou une cétone, par ouverture de cycle.

La copolymérisation directe a déjà été réalisée avec succès avec le DMK sur des composés carbonylés en présence d'amorceurs anioniques dont le plus employé est le butyllithium à des températures assez basses (-60 °C) pour limiter l'exothermie de la réaction.

Pour la seconde méthode, il faut d'abord envisager la synthèse de la β-lactone qui se fait en présence d'un acide de Lewis. Mais la purification de ces composés est complexe. De plus, rares sont les exemples de synthèse de β-lactones à partir du DMK.

Quant à la polymérisation des β-lactones, elle peut se faire principalement par deux méthodes : anionique ou coordination-insertion suivant le type de catalyseurs employés, la voie cationique restant encore assez marginale pour le moment. En anionique, l'utilisation de sels de carboxylates ou d'alcoolates permet l'obtention de polymères ayant de fortes masses molaires, des points de fusion élevés et une forte cristallinité. Par coordination-insertion, c'est le choix de la température de réaction qui conditionne la stéréorégularité et donc l'obtention d'un polymère cristallin ou amorphe.

Enfin il ne faut pas oublier de prendre en compte l'aspect sécurité, le diméthylcétène étant d'une part un composé très toxique, et d'autre part un très bon réactif avec l'oxygène de l'air pour former des polyperoxydes dangereusement explosifs. Bien que ces peroxydes se décomposent sans danger au-dessus de -20°C, la dimérisation spontanée du DMK à

température ambiante contraint à manipuler dans la zone de formation et d'instabilité de ces composés. Il est donc nécessaire de prendre des mesures particulières afin d'éviter ces risques.

Références Bibliographiques

1. Staudinger, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905,** *38*, 1735-39.
2. Staudinger, H.; Klever, H. W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906,** *39*, 968-71.
3. Satchell, D. P. N.; Satchell, R. S., *Chem. Soc. Rev.* **1975,** *4* (2), 231-50.
4. Seikaly, H. R.; Tidwell, T. T., *Tetrahedron* **1986,** *42* (10), 2587-613.
5. Zarras, P.; Vogl, O., *Prog. Polym. Sci.* **1991,** *16* (2-3), 173-201.
6. Hasek, R. H., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3ème ed.; Wiley: New-York, 1980; Vol. 13.
7. Tidwell, T. T., *Ketenes*. Wiley Interscience: New-York, 1995; p 665 pp.
8. Nair, K. P. R.; Rudolph, H. D.; Dreizler, H., *J. Mol. Spectrosc.* **1973,** *48* (3), 571-91.
9. Duddeck, H.; Praas, H. W., *Magn. Reson. Chem.* **1993,** *31* (2), 182-4.
10. Masters, A. P.; Sorensen, T. S.; Ziegler, T., *J. Org. Chem.* **1986,** *51* (18), 3558-9.
11. Ogata, Y.; Adachi, K., *J. Org. Chem.* **1982,** *47* (7), 1182-4.
12. Holroyd, R. A.; Blacet, F. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1957,** *79*, 4830-4.
13. Maquestiau, A.; Flammang, R.; Pauwels, P., *Org. Mass Spectrom.* **1983,** *18* (12), 547-52.
14. Turro, N. J.; Chow, M.-F.; Ito, Y., *Singlet Oxygen React. Org. Compd. Polym., [Pap. EUCHEM Conf.]* **1978**, 174-81.
15. Staudinger, H.; Dyckerhoff, K.; Klever, H. W.; Ruzicka, L., *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1925,** *58B*, 1079-87.
16. Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Macromol. Syn.* **1969,** *3*, 152-60.
17. Staudinger, H.; Klever, H. W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907,** *40*, 1149-53.
18. Haener, R.; Laube, T.; Seebach, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1985,** *107* (19), 5396-403.
19. Harpp, D. N.; Bao, L. Q.; Black, C. J.; Gleason, J. G.; Smith, R. A., *J. Org. Chem.* **1975,** *40* (23), 3420-7.
20. Etienne, Y.; Fischer, N., β-Lactones. In *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* , Interscience, Ed. Arnold Weissberger: New-York, 1964; Vol. 19, pp 729-884.
21. Huisgen, R.; Otto, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1968,** *90* (19), 5342-3.
22. Hasek, R. H.; Clark, R. D.; Elam, E. U.; Martin, J. C., *J. Org. Chem.* **1962,** *27*, 60-4.
23. Elam, E. U., *J. Org. Chem.* **1967,** *32* (1), 215-16.
24. Pommier, A.; Pons, J. M., *Synthesis* **1993,** (5), 441-59.
25. Clemens, R. J., *Chem. Rev.* **1986,** *86* (2), 241-318.
26. Pregaglia, G.; Mazzanti, G.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961,** *48*, 234-6.
27. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M.; Cambini, M., *Makromol. Chem.* **1963,** *67*, 10-30.
28. Erickson, J. L. E.; Kitchens, G. C., *J. Org. Chem.* **1962,** *27*, 460-3.
29. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., *J. Org. Chem.* **1963,** *28*, 1152-4.
30. Staudinger, H.; Felix, F.; Harder, H., *Helv. Chim. Acta* **1925,** *8*, 306-32.
31. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétès des polydiméthlcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, 2004.
32. Egret, H. Synthèse et caractérisation des polymères du diméthylcétène, application à la perméabilité aux gaz. INSA de Rouen, Rouen, 1998.
33. Yamashita, Y.; Miura, S.; Nakamura, M., *Makromol. Chem.* **1963,** *68*, 31-47.
34. Yamashita, Y.; Nunomoto, S., *Makromol. Chem.* **1962,** *58*, 244-6.
35. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M.; Peraldo, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1960,** *82*, 4742-3.
36. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961,** *44-46*, 537-49.
37. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M.; Cambini, M., *Makromol. Chem.* **1962,** *51*, 148-53.
38. Process for preparing ketoketene polymers. GB987370, 1965.
39. Egret, H.; Couvercelle, J.-P.; Belleney, J.; Bunel, C., *Eur. Polym. J.* **2002,** *38* (10), 1953-1961.
40. Sugimoto, H.; Kanai, M.; Inoue, S., *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998,** *199* (8), 1651-1655.
41. Cash, G. O., Jr.; Martin, J. C. Dialkyl ketene polymers prepared with butyllithium catalyst. 3321441, 19630509., 1967.
42. Pregaglia, G.; Binaghi, M., Stereochemistry of Macromolecules. 1967; Vol. 2, pp 111-175.
43. Bouchoux, G.; Hoppilliard, Y., *Journal of Physical Chemistry* **1988,** *92* (21), 5869-74.
44. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., Ketene Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley: New-York, 1968; Vol. 8, pp 45-57.
45. Copolymers containing oxymethylene units. GB981008, 1965.
46. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1960,** *82*, 5511-12.
47. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M. Ketone-ketene copolymers. GB1015395, 1963.
48. Ketene-ketone copolymers. GB950507, 19600304., 1962.

49. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M. Process of preparing a copolymer of a ketone and a ketene using a lithium catalyst. US3337502, 1967.
50. Natta, G.; Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., *Macromol. Syn.* **1972,** *4*, 73-5.
51. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G. F.; Pozzi, G., *J. Polym. Sci.* **1962,** *58*, 1201-10.
52. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Pozzi, G. Ketene-aldehyde and ketone-aldehyde linear copolymers. GB950508, 1962.
53. Miller, R. G. J.; Nield, E.; Turner-Jones, A., *Chem. Ind. (London, U. K.)* **1961**, 44-6.
54. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G. F.; Pozzi, G., *Chemistry & Industry* **1962,** (13), 608-608.
55. Natta, G.; Pregaglia, G.; Mazzanti, G.; Binaghi, M.; Pozzi, G.; Oddo, N.; Zamboni, V. Linear ketene-formaldehyde copolymers. GB970018, 1963.
56. Linear, high-molecular-weight ketene polymers. GB893308, 1962.
57. Abraham, R. J., *Journal of the Chemical Society [Section] B: Physical Organic* **1968,** (2), 173-4.
58. Boykin, D. W.; Sullins, D. W.; Eisenbraun, E. J., *Heterocycles* **1989,** *29* (2), 301-306.
59. Staudinger, H.; Bereza, S., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911,** *380*, 243-77.
60. Nations, R. G.; Hasek, R. H. β-Lactones. US3221028, 19630502., 1965.
61. Steadman, T. R. β-Lactones. US2424589, 1947.
62. Hagemeyer, H. J., Jr. β-Lactones from unsaturated aldehydes and ketones. US2478388, 1949.
63. Steadman, T. R.; Breyfogle, P. L. β-Lactones. US2424590, 1947.
64. Kung, F. E. β-Lactones. US2356459, 1944.
65. Hagemeyer, H. J., Jr. Lactones of dicarboxylic acid esters. US2456503, 1948.
66. Searless, S., Oxetanes and oxetenes. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Lwowski, W., Ed. Pergamon: Oxford, 1984; Vol. 7, pp 363-402.
67. Caldwell, J. R. β-Lactones. US2518662, 1950.
68. Caldwell, J. R. β-Lactones. US2739158, 1956.
69. Yang, H. W.; Romo, D., *Tetrahedron* **1999,** *55* (21), 6403-6434.
70. Yang, H. W.; Romo, D., *Tetrahedron* **1999,** *55* (30), 9347.
71. Lecea, B.; Arrieta, A.; Lopez, X.; Ugalde, J. M.; Cossio, F. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1995,** *117* (49), 12314-21.
72. Lecea, B.; Arrieta, A.; Arrastia, I.; Cossio, F. P., *J. Org. Chem.* **1998,** *63* (15), 5216-5227.
73. Singleton, D. A.; Wang, Y.; Yang, H. W.; Romo, D., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002,** *41* (9), 1572-1575.
74. Wilson Jonathan, E.; Fu Gregory, C., *Angew Chem Int Ed Engl* **2004,** *43* (46), 6358-60.
75. Krabbenhoft, H. O., *J. Org. Chem.* **1978,** *43* (7), 1305-11.
76. Brady, W. T.; Smith, L., *Tetrahedron Lett.* **1970,** *11* (34), 2963-2966.
77. Pons, J.-M.; Oblin, M.; Pommier, A.; Rajzmann, M.; Liotard, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1997,** *119* (14), 3333-3338.
78. Lecea, B.; Arrieta, A.; Roa, G.; Ugalde, J. M.; Cossio, F. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1994,** *116* (21), 9613-19.
79. Jansen, J. E.; Roha, M. E. Purification of β-lactones. US2759003, 1956.
80. Gresham, T. L.; Jansen, J. E. Purification of β-propiolactone. US2602802, 1952.
81. Purification of β-lactones. GB904341, 1962.
82. Fisher, G. J.; Wheeler, E. N. Purification of β-lactones containing acid anhydrides. FR1219821, 1967.
83. Ames, W. A.; Ward, J. J. Purification of β-lactones. FR2163601, 19721214., 1973.
84. Taneda, Y.; Tsutada, T. Purifying β-lactones by contact with alkaline earth hydroxides. GB1316019, 19710714., 1972.
85. Gautier, P. A.; Van der Plas, F. J. F. Purification of pivalolactone. GB1122939, 19670710., 1968.
86. Hasek, R. H.; Nations, R. G. Purification of pivalolactone. US3000906, 19600205., 1961.
87. James, T. L.; Wellington, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1969,** *91* (27), 7743-6.
88. Barbaud, C.; Fay, F.; Abdillah, F.; Randriamahefa, S.; Guerin, P., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004,** *205* (2), 199-207.
89. Barbaud, C.; Abdillah, F.; Fabienne, F.; Guerrouache, M.; Guerin, P., *Designed Monomers and Polymers* **2003,** *6* (4), 353-367.
90. Iida, M.; Araki, T.; Teranishi, K.; Tani, H., *Macromolecules* **1977,** *10* (2), 275-284.
91. Ramiandrasoa, P.; Guerin, P.; Girault, J. P.; Bascou, P.; Hammouda, A.; Cammas, S.; Vert, M., *Polym. Bull. (Berlin)* **1993,** *30* (5), 501-8.
92. Jedlinski, Z.; Kurcok, P.; Kowalczuk, M., *Macromolecules* **1985,** *18* (12), 2679-83.
93. Jedlinski, Z.; Kurcok, P.; Kowalczuk, M.; Kasperczyk, J., *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1986,** *187* (7), 1651-1656.
94. Jedlinski, Z.; Kurcok, P.; Kowalczuk, M.; Matuszowicz, A.; Dubois, P.; Jerome, R.; Kricheldorf, H. R., *Macromolecules* **1995,** *28* (21), 7276-80.
95. Kurcok, P.; Matuszowicz, A.; Jedlinski, Z.; Kricheldorf, H. R.; Dubois, P.; Jerome, R., *Macromol. Rapid Commun.* **1995,** *16* (7), 513-19.

96. Jedlinski, Z.; Kowalczuk, M.; Kurcok, P., *Macromolecules* **1991,** *24* (5), 1218-19.
97. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Scharnag, N., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990,** *32* (Invited Lect. Int. Symp. Cationic Polym. Relat. Ionic Processes, 9th, 1989), 285-98.
98. Kricheldorf, H. R.; Scharnagl, N., *J. Macromol. Sci., Chem.* **1989,** *A26* (7), 951-68.
99. Kricheldorf, H. R.; Scharnagl, N.; Jedlinski, Z., *Polymer* **1996,** *37* (8), 1405-11.
100. Kurcok, P.; Kowalczuk, M.; Hennek, K.; Jedlinski, Z., *Macromolecules* **1992,** *25* (7), 2017-20.
101. Hogsed, M. J. Polymerizing pivalolactone. US3412073, 19651228., 1968.
102. Bigdeli, E.; Lenz, R. W., *Macromolecules* **1978,** *11* (3), 493-496.
103. Van der Plas, F. J. F.; Wagner, W. M. Polymerization of pivalolactone. GB1133294, 19670414., 1968.
104. Mathes, N.; Jaacks, V., *Makromol. Chem.* **1971,** *142*, 209-25.
105. Kricheldorf, H. R.; Garaleh, M.; Schwarz, G., *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2005,** *A42* (2), 139-148.
106. Thiebaut, R.; Fischer, N.; Etienne, Y.; Coste, J., *Ind. Plastiques Mod.* **1962,** *14* (2), 13-19.
107. Etienne, Y.; Fischer, N. Polyesters from β-propiolactones. FR1231163, 1960.
108. Wagner, P. L. Polymerizing propiolactones using tertiary phosphine catalysts. US3476715, 19660601., 1969.
109. Klootwijk, A. Polymerization and (or) copolymerization of cyclic anhydrides of hydroxycarboxylic acids. US3268486, 19630628., 1965.
110. Klootwijk, A. Polymerization of β-lactones. US3471456, 19660623., 1967.
111. Degurse, P. J. A.; Rogaar, H. P. Bulk polymerization of a β-lactone with a tertiary or quaternary α-carbon atom. US3669940, 1970.
112. Wilson, D. R.; Beaman, R. G., *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry* **1970,** *8* (8), 2161-70.
113. Yamashita, Y.; Ito, K.; Nakakita, F., *Makromol. Chem.* **1969,** *127*, 292-5.
114. Kricheldorf, H. R.; Jonte, J. M.; Dunsing, R., *Makromol. Chem.* **1986,** *187* (4), 771-85.
115. Klootwijk, A. Cationic initiators for polymerization of pivalolactone. GB1142538, 19671110., 1969.
116. Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N., *Macromolecules* **1988,** *21* (2), 286-93.
117. Vivas, M.; Mejias, N.; Contreras, J., *Polym. Int.* **2003,** *52* (6), 1005-1009.
118. Moller, M.; Kange, R.; Hedrick, J. L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000,** *38* (11), 2067-2074.
119. Kricheldorf, H. R.; Eggerstedt, S., *Macromolecules* **1997,** *30* (19), 5693-5697.
120. Kricheldorf, H. R.; Lee, S.-R.; Scharnagl, N., *Macromolecules* **1994,** *27* (12), 3139-46.
121. Teranishi, K.; Araki, T.; Tani, H., *Macromolecules* **1972,** *5* (5), 660-1.
122. Teranishi, K.; Iida, M.; Araki, T.; Yamashita, S.; Tani, H., *Macromolecules* **1974,** *7* (4), 421-7.
123. Sundet, S. A. Pivalolactone random graft copolymers. US3897513, 19750520., 1977.
124. Foss, R. P. Copolymers of pivalolactone and isoprene or butadiene. US3821331, 19731106., 1975.
125. Foss, R. P. Copolymers of pivalolactone and isoprene or butadiene. US3907933, 19750625., 1977.
126. Sharkey, W. H. Pivalolactone-diene mixed block polymers. US3557255, 1970.
127. Roggero, A.; Gandini, A.; Bruzzone, M. Block copolymers from pivalolactone. FR2552439, 19840928., 1985.
128. Jaipuri, F. A.; Bower, B. D.; Pohl, N. L., *Tetrahedron: Asymmetry* **2003,** *14* (20), 3249-3252.
129. Hori, Y.; Suzuki, M.; Yamaguchi, A.; Nishishita, T., *Macromolecules* **1993,** *26* (20), 5533-4.
130. Getzler, Y. D. Y. L.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W., *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** *124* (7), 1174-1175.

CHAPITRE II :

SYNTHESE DU DIMETHYLCETENE

II.1. INTRODUCTION

La pyrolyse de l'anhydride isobutyrique, voie privilégiée pour la synthèse du diméthylcétène (DMK), a fait l'objet de travaux précédents au laboratoire[1-3]. Elle présente l'avantage d'être une méthode largement décrite, étudiée et validée par la société Eastman Kodak avec la parution de plusieurs brevets[4, 5, 6]. De plus, ce choix est également dicté par l'objectif final, à long terme, d'une production industrielle. En effet, parmi l'ensemble des réactifs pouvant servir à la production du diméthylcétène, l'anhydride isobutyrique est un composé intéressant de par sa disponibilité commerciale ainsi que son faible coût et sa toxicité relativement modérée en comparaison des précurseurs tels que les molécules halogénées ou bien encore les composés cycliques.

Afin de disposer de quantités appréciables de polyesters DMK / composés carbonylés pour effectuer leurs caractérisations et réaliser leurs mises en œuvre, l'objectif principal est l'obtention de 50 à 100 g de monomère DMK par essai. Pour cela nous avons utilisé un montage disponible au laboratoire et mis au point lors des thèses précédentes, qui a cependant subi quelques améliorations.

Ce chapitre rassemble les synthèses de diméthylcétène réalisées au laboratoire dans le cadre de ces travaux de recherche.

Après de brefs rappels bibliographiques, les différentes étapes mises en œuvre lors du procédé de synthèse seront développées.

II.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES : PREPARATION DU DIMETHYLCETENE

Il existe de nombreuses méthodes de préparation des cétènes et plusieurs articles dans la littérature leur sont consacrés[7, 8]. Bien que la voie de synthèse du diméthylcétène utilisée dans ce travail soit déjà fixée et corresponde à l'expérience du laboratoire[2, 3], il semble néanmoins intéressant de rappeler et de réactualiser brièvement les principales méthodes de préparation du DMK.

II.2.1. Régénération des cétènes à partir des dimères

Compte tenu de la dimérisation facile voire spontanée de nombreux cétènes, la reconversion de ces dimères en monomères constitue logiquement une voie de synthèse intéressante. Dans le cas du diméthylcétène, elle peut se faire par thermolyse ou bien photolyse du dimère symétrique, la tétraméthyl-1,3-cyclobutanedione (Figure II. 1)[9, 10].

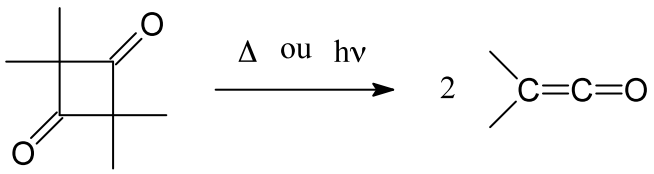


Figure II. 1 : Décomposition du dimère symétrique.

Cependant, les rendements s'avèrent peu élevés (20 à 30% pour la photolyse, par exemple) et la décomposition du diméthylcétène entraîne en parallèle la formation de sous-produits de décarbonylation (diméthylbutène, tétraméthylcyclopropanone et monoxyde de carbone).

II.2.2. Déhydrohalogénation des halogénures d'acyle

La déhydrohalogénation des halogénures d'acyle par la triéthylamine est une méthode largement utilisée pour synthétiser les cétènes.

Utilisée pour la première fois en 1911 par H. Staudinger[11], elle permet d'isoler soit directement le cétène s'il est stable, soit le dimère dans le cas des aldocétènes.

Appliquée au chlorure d'isobutanoyle (**15**) par E. Wedekind et W. Weisswange[12] au début du siècle dernier, cette méthode n'avait alors pas permis d'isoler le diméthylcétène mais son dimère de type cyclobutanedione. Reproduite, mais avec succès à –60 °C par W.T. Brady et coll.[13], cette réaction a été étudiée par IR et RMN ^{1}H, suggérant la formation d'un sel d'acylammonium (**16**) comme précurseur du diméthylcétène (Figure II. 2).

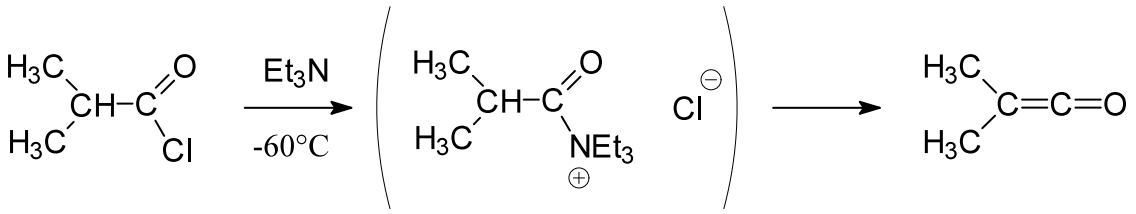


Figure II. 2 : Déhydrohalogénation du chlorure d'isobutanoyle.

L'inconvénient majeur de cette méthode reste l'utilisation d'un réactif halogéné dont la toxicité est importante et le prix relativement élevé.

II.2.3. Déhalogénation des halogénures d'acyle α-halogénés

Les cétènes peuvent aussi être préparés par déhalogénation d'un halogénure d'acyle α-halogéné en présence de zinc ou de triphénylphosphine. Ainsi, la débromation par le zinc du bromure d'α-bromoisobutyryle (**17**), décrite par C.W. Smith et D.G. Norton[14], conduit au diméthylcétène mais il est difficile d'éliminer l'acétate d'éthyle utilisé comme solvant (Figure II. 3).

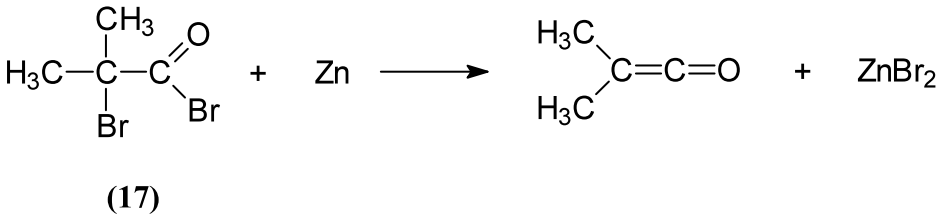


Figure II. 3 : Déhalogénation du bromure d'isobutanoyle α-bromé.

Comme pour la méthode précédente, la présence de deux halogènes sur le réactif de départ accroît sa toxicité et son coût ce qui limite l'utilisation de cette réaction au laboratoire.

II.2.4. Décomposition des dérivés de l'acide malonique

Une autre méthode de préparation des cétocétènes consiste, selon H. Staudinger[15], à décomposer thermiquement des anhydrides maloniques disubstitués simples ou mixtes. Dans le cas du diméthylcétène, la décomposition de l'anhydride mixte (**20**), préparé à partir de l'acide diméthylmalonique (**18**) et du diphénylcétène (**19**) conduit au DMK avec un rendement de 49 % (Figure II. 4).

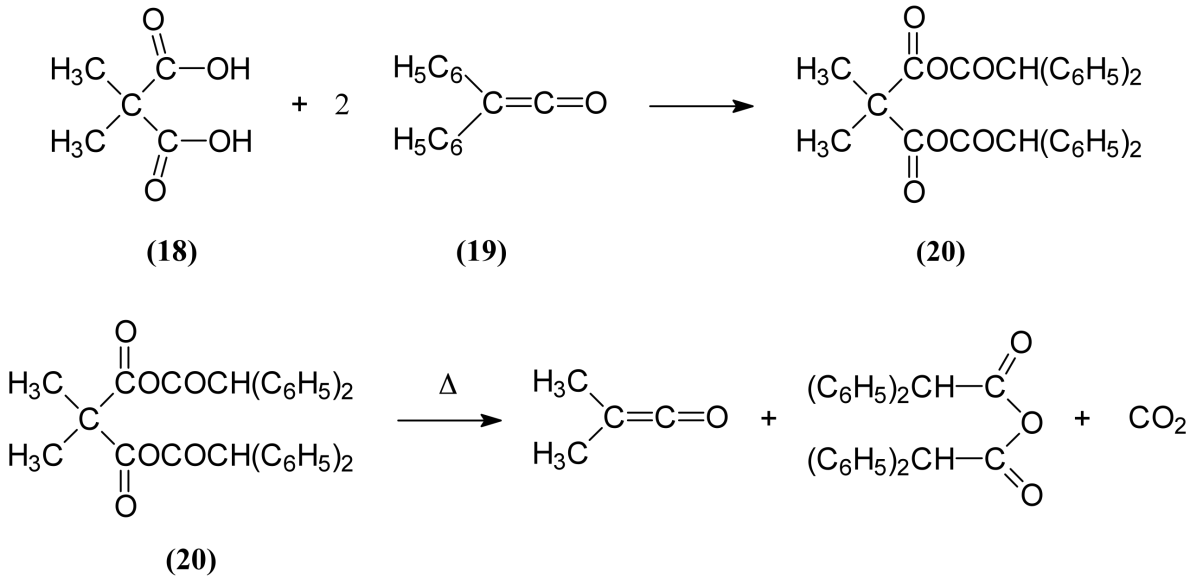


Figure II. 4 : Synthèse et décomposition de l'anhydride mixte.

Mais selon ce même auteur, la préparation du diméthylcétène à partir de l'anhydride simple (**21**) par chauffage à 80°C est plus intéressante et donne le monomère avec un rendement de 80 %[16] (Figure II. 5).

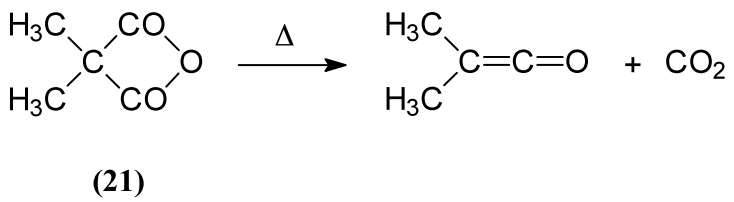


Figure II. 5 : Décomposition de l'anhydride simple.

Enfin, H. Bestian et coll.[17] ont montré que l'acide diméthylmalonique (**18**) conduit, par chauffage modéré en présence d'anhydride acétique, avec élimination de l'acide acétique formé sous pression réduite, à un intermédiaire cyclique (**22**). Ce dernier se décompose thermiquement à 150°C, avec dégagement spontané de dioxyde de carbone, en formant du diméthylcétène (Figure II. 6).

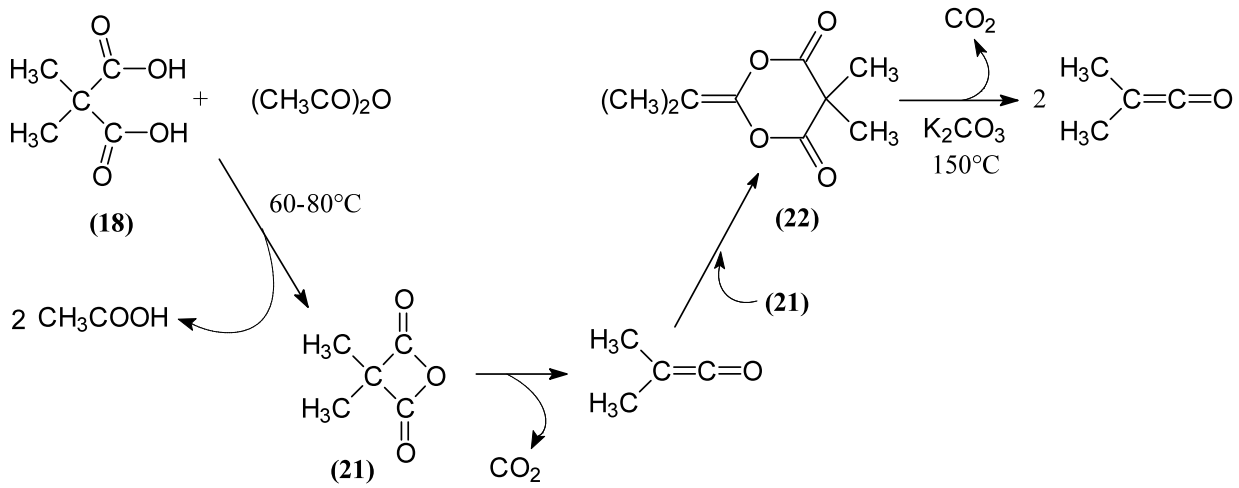
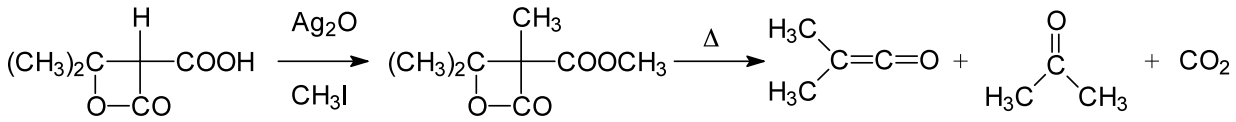


Figure II. 6 : Synthèse du DMK à partir de l'acide diméthylmalonique.

Outre le prix non négligeable du réactif de départ, cette méthode présente l'inconvénient de produire du diméthylcétène intermédiaire à l'acylal de diméthylcétène **(22)** attendu. Une partie de ce diméthylcétène est perdue par entrainement lors du dégagement de dioxyde de carbone et réduit donc le rendement général de la réaction.

II.2.5. A partir de l'α-carbométhoxy-α,β-diméthyl-β-butyrolactone

Cette β-lactone (**24**) est obtenue selon E. Ott[18] à partir de l'acide carboxylique (**23**). L'estérification par un groupement méthyle et la méthylation en position α du carbonyle sont réalisées par de l'iodure de méthyle en présence d'oxyde d'argent. La pyrolyse de cette β-lactone conduit à un mélange diméthylcétène, acétone et dioxyde de carbone avec un rendement de 50% en cétène (Figure II. 7).



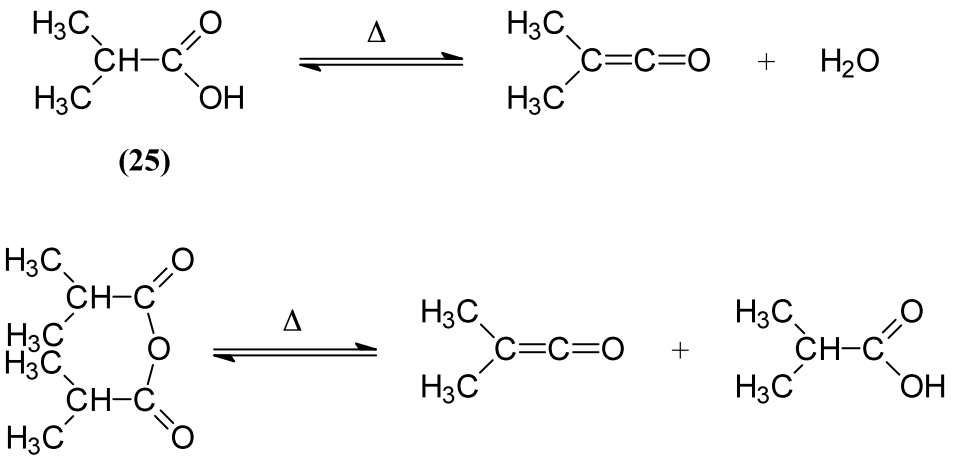
(23) **(24)**

Figure II. 7 : Synthèse et décomposition de l'α-carbométhoxy-α,β-diméthyl-β-butyrolactone.

La quantité de DMK synthétisé reste limitée compte tenu des deux étapes du procédé. De plus, la double méthylation de l'acide (**23**) reste difficile à réaliser (réactif de départ en partie présent en fin de réaction, production de plusieurs sous-produits monométhylés).

II.2.6. Pyrolyse des acides carboxyliques et de leurs dérivés

La préparation des cétènes peut s'effectuer par pyrolyse à haute température des acides carboxyliques et de leurs anhydrides dérivés. Ces réactions sont réversibles et s'effectuent sous vide. M. Mugno et M. Bornengo[19, 20] ont étudié les pyrolyses de l'acide isobutyrique (**25**) et de l'anhydride isobutyrique (**26**) qui engendrent dans les deux cas le diméthylcétène souhaité (Figure II. 8).



(25)

(26)

Figure II. 8 : Pyrolyse de l'acide et de l'anhydride isobutyrique.

Dans le cas de l'acide isobutyrique, la décomposition thermique, catalysée par le phosphate de triéthyle, nécessite des températures élevées de l'ordre de 700 °C avec seulement une faible conversion d'environ 16 %. Cette pyrolyse est moins efficace que celle de

l'anhydride isobutyrique pour laquelle, dans un réacteur recouvert de cuivre, à une température d'environ 600 °C, une conversion de 80 % par rapport à l'anhydride et une pureté supérieure à 90 % pour le DMK sont atteintes.

Plus récemment L.M. Parker et coll.[21] ont testé des composés comme les zéolithes alcalines échangeuses de métal en vue d'améliorer l'efficacité des réactions de pyrolyse des acides. Même si cette méthode permet de désorber du diméthylcétène à des températures plus basses que précédemment (350 °C), ces auteurs ont remarqué le dégagement en parallèle de monoxyde de carbone qu'ils ont attribué à la décomposition du DMK. Ceci réduit donc le rendement de la réaction qui est estimé à seulement 21 % dans le cas de la synthèse du cétène.

Enfin dernièrement, M.A. Barteau et coll.[22] ont eux aussi étudié la synthèse du cétène et du diméthylcétène par déshydratation en phase gaz des acides acétique et isobutyrique. A une température d'environ 500 à 600 °C, et en utilisant comme catalyseur un monolithe de silice fonctionalisé, ils obtiennent un rendement molaire en DMK de 87 % (Figure II. 9).

$$(CH_3)_2CHCOOH + OH_{(ad)} \longrightarrow (CH_3)_2CHCOO_{(ad)} + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2C{=}C{=}O + OH_{(ad)}$$

Figure II. 9 : Déshydratation de l'acide isobutyrique.

Malheureusement, les monolithes de silice commerciaux ne sont pas adéquats pour la synthèse des cétènes. Ils nécessitent un prétraitement afin de fournir une concentration suffisammment importante en groupements hydroxyle à la surface. L'un des inconvénients de cette méthode, même si le catalyseur est régénérable, s'avère donc être le temps de préparation de la silice (activation suivie d'un séchage) qui peut atteindre de 10 à 17 heures[23].

II.3. APPAREILLAGE UTILISE AU LABORATOIRE

L'étude commencée au laboratoire il y a quelques années, sur le DMK et ses polymères, a nécessité la mise au point d'un montage pour la production et la polymérisation de ce monomère. La conception de cet appareillage ainsi que la détermination des conditions

opératoires sont inspirées des procédés industriels décrits dans la littérature[6, 20, 24] mais aussi de considérations sécuritaires compte tenu des quantités importantes de cétène mises en jeu.

L'appareillage utilisé correspond aux trois étapes détaillées par la suite (Figure II. 10) :

- la synthèse du DMK par pyrolyse de l'anhydride isobutyrique (craquage) ;
- la purification du DMK : à travers un solvant puis par distillation ;
- la polymérisation du DMK.

Le protocole expérimental est présenté en annexe 1.

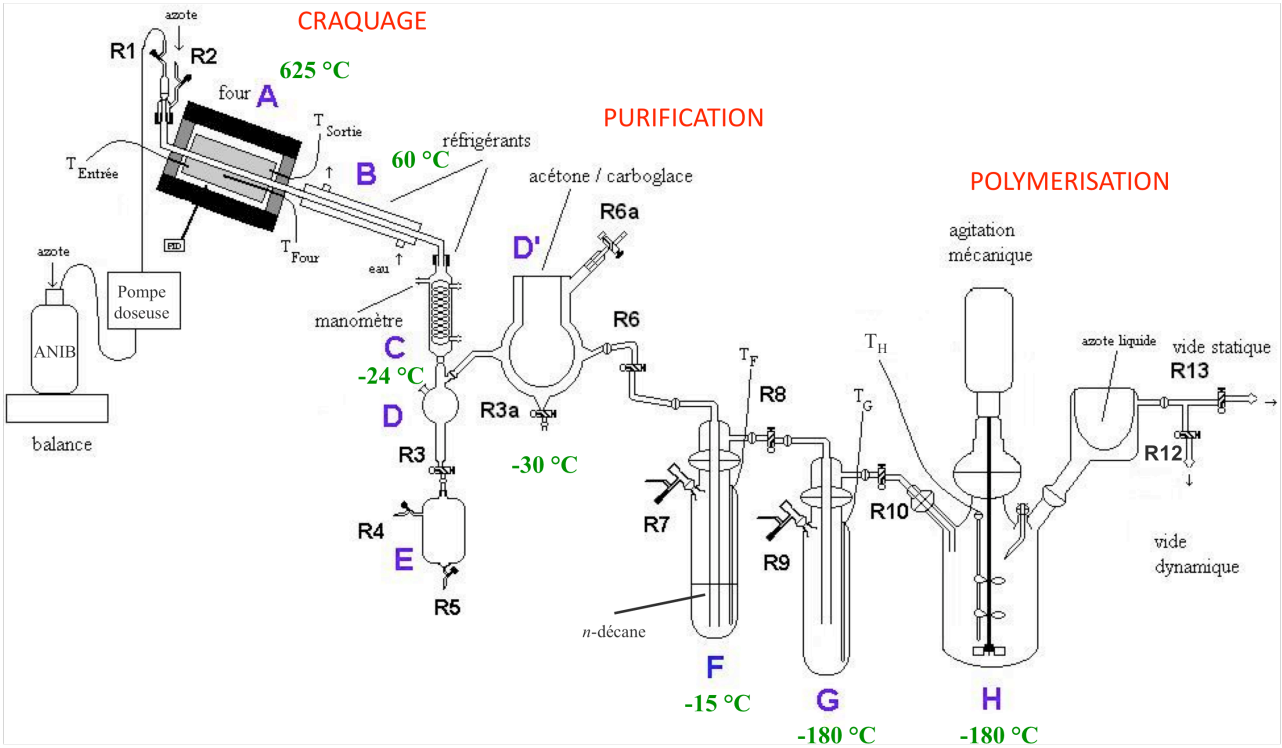


Figure II. 10 : Schéma du montage de synthèse du DMK.

En sortie du montage, on dispose d'un Dewar rempli d'azote liquide pour éviter l'éventuel entraînement de vapeurs de DMK dans les pompes à palettes lors de la manipulation. L'ensemble des deux prises de vide est rassemblé en fin de montage. Le vide statique est un vide poussé (10^{-2} mbar) permettant de contrôler l'appareillage avant chaque essai, tandis que le vide dynamique permet de réguler les 40 mbar nécessaires tout au long de la pyrolyse. Un piège à azote liquide supplémentaire mais non représenté sur le schéma protège la pompe assurant ce vide dynamique.

Les essais de synthèse de DMK précédemment effectués au laboratoire ont permis d'améliorer le montage pour avoir un rendement optimal en DMK. Au cours de ces travaux, nous ne nous attacherons donc pas à améliorer de manière significative le montage existant. Quelques améliorations concernant l'appareillage ont tout de même été effectuées pour la sécurité du montage et des personnes qui l'utilisent (pompe doseuse pour l'introduction d'anhydride isobutyrique (ANIB) dans le montage, manomètre électronique plutôt qu'à mercure, débitmètre à azote à l'entrée du montage au lieu d'un simple bulleur, pousse-seringue pour l'ajout d'amorceur remplaçant une ampoule à brome).

Il faut savoir qu'une manipulation prend une journée entière, la partie prenant le plus de temps étant le craquage de l'ANIB. Pour la préparation du montage, le test sous vide, la distillation des produits (voir annexe 3), puis en fin de manipulation, la désinstallation et le lavage de la verrerie, il faut prévoir au minimum trois journées. Au total, il faut donc compter une semaine par manipulation.

II.3.1. Pyrolyse de l'anhydride isobutyrique

Le montage de pyrolyse disponible au laboratoire (Figure II. 10) est composé d'une unité de craquage constituée d'un bloc d'acier inox réfractaire **A**, traversant un four, suivie d'un premier réfrigérant en acier inoxydable **B**. Des copeaux de cuivre, placés dans le tube d'acier, catalysent la réaction de pyrolyse de l'anydride isobutyrique[24]. Le reste du montage est constitué d'un ensemble de pièces en verre assemblées par des rodages sphériques et maintenues par des pinces.

La veille de chaque manipulation, le montage est assemblé et mis sous pression réduite (10^{-2} mbar) toute une journée afin de le tester (verrerie et rodages) pour vérifier son étanchéité.

Durant tout le craquage, le montage est maintenu sous pression réduite d'azote (40 mbar) à l'aide d'un régulateur sur lequel est montée une électrovanne. L'azote utilisé est de qualité alphagaz 2 certifiant des quantités en dioxygène et en eau inférieures respectivement à 0,1 et 0,5 ppm. A partir de l'essai n° 16 (Tableau II. 1, p. 60), un débitmètre à azote a été ajouté au montage pour permettre un réglage plus facile du débit d'azote introduit dans le montage (jusqu'à présent seul un bulleur permettait de régler grossièrement le débit). L'anhydride

isobutyrique (ANIB), stocké dans sa bouteille commerciale, est acheminé à l'entrée du four à l'aide d'une vanne (réglée manuellement), avec un débit régulier mais non répétable, généralement compris entre 220 et 250 $g.h^{-1}$. A partir de l'essai n° 7, une pompe doseuse a remplacé la simple vanne qui permettait d'amener l'ANIB de la bouteille à l'entrée du four.

Le bloc d'acier réfractaire **A** est chauffé à 625 °C par des résistances électriques reliées à un boîtier PID pour réguler la température à 5 degrés près, et permet le craquage de l'ANIB en DMK et en acide isobutyrique (Figure II. 11). Le réfrigérant **B** est alimenté par de l'eau à une température de 60 °C.

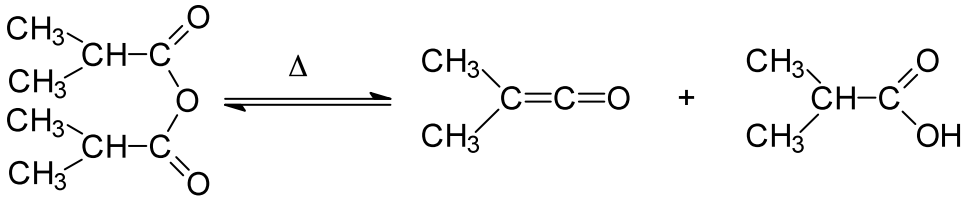


Figure II. 11 : Craquage de l'anhydride isobutyrique.

A la suite du four **A** et du réfrigérant **B**, un condenseur **C** permet d'affiner la séparation des constituants du mélange de vapeurs en sortie du four. L'anhydride n'ayant pas réagi ainsi que l'acide isobutyrique (AIB) produit lors du craquage sont principalement condensés en **D** puis collectés grâce au récupérateur **E**. Le condenseur **C** est alimenté par un liquide de refroidissement à une température de -24 °C. Le double refroidissement progressif en **B** puis en **C**, permet de mieux séparer le DMK d'une part et l'AIB et l'ANIB d'autre part. En effet, un refroidissement trop brutal des vapeurs en sortie de four ne permet pas une séparation optimale[3].

Les vapeurs de DMK (ainsi que l'AIB et l'ANIB résiduels) sont entraînées vers le Dewar **D'** qui est régulé à - 30 °C par un bain acétone/carboglace, température également optimisée au cours des travaux précédents. Ainsi l'AIB et ANIB qui auraient été entraînés y sont condensés (une coloration jaune vive témoigne également de la présence de DMK).

II.3.2. Purification du diméthylcétène

A la sortie du Dewar **D'**, le DMK traverse le piège **F** pour être purifié d'abord par bullage à travers un solvant apolaire, le *n*-décane. Ce piège est refroidi modérément à -15 °C pour éviter une trop grande solubilisation du DMK. Le *n*-décane a été choisi car sa température d'ébullition est assez élevée (174 °C) ce qui permet d'éviter au maximum son entraînement dans le piège suivant. Le DMK est finalement piégé en **G** dans lequel la température est réglée à -180 °C grâce a un bain contenant de l'azote liquide.

Une fois le craquage complètement terminé, et le DMK entièrement piégé en **G**, le monomère est ensuite débarrassé des dernières traces d'AIB et d'ANIB par une distillation sur parois froides, du piège **G** dans l'unité de polymérisation **H**, refroidie à l'azote liquide. Cette distillation s'effectue selon le principe suivant : on opère une lente remontée en température du piège **G** jusqu'à - 10 °C puis on régule la pression de manière contrôlée pour que la distillation ait lieu (environ 100 mbar). Le diméthylcétène devient alors liquide puis gazeux avant de se recondenser dans le réacteur **H**. Le DMK résiduel dans le Dewar **D'** et dans les pièges **F** et **G** est ensuite détruit très lentement par un excès d'éthanol qui est ajouté à travers un septum, formant l'isobutyrate d'éthyle, en contrôlant l'exothermie de la réaction. Si celle-ci est trop importante, les pièges sont plongés dans un Dewar d'azote liquide. Toute cette partie du montage est ensuite démontée, pesée (cf p. 61) et lavée à l'éthanol, sous hotte, pour détruire le DMK restant.

II.4. RESULTATS

II.4.1. Problèmes survenus en cours de manipulation

En raison de la complexité du montage et de la difficulté à maîtriser tous les paramètres, cette manipulation est assez lourde à mettre en œuvre et est difficilement reproductible. De nombreux problèmes, généralement subis, peuvent survenir :

- maîtrise du débit d'ANIB difficile ;
- température anormale du réfrigérant **B** ;
- formation d'un dépôt sur les parois du Dewar **D'** ;

- présence d'une ébullition dans le Dewar **D'** ;
- formation d'un bouchon dans le tube d'entrée du piège **G** ;
- formation d'un bouchon dans le tube d'entrée du réacteur **H** ;
- augmentation de la pression du montage (liée à la formation d'un bouchon) ;
- distillation chaotique (irrégulière, emballement, prise en masse).

Pour enlever les bouchons qui se forment dans les tubes d'entrée du piège **G** et/ou du réacteur **H**, il faut les réchauffer en les sortant de l'azote liquide. Le DMK fond doucement pour ensuite couler au fond du piège et/ou du réacteur. Cette opération doit être réalisée avec la plus grande prudence, le piège ou le réacteur ne devant pas être trop réchauffés pour des raisons de sécurité.

Dans le Tableau II. 1, ces différents problèmes sont récapitulés pour les 41 manipulations qui ont été effectuées au cours de ce travail. Pour limiter ces incidents et mieux maîtriser les débits d'ANIB et d'azote, une pompe doseuse a été ajoutée à partir de l'essai n° 7 et un débitmètre gaz à partir de l'essai n° 16. Un manomètre électronique est également ajouté à partir de l'essai n° 10 pour mieux contrôler les variations de pression dans le montage. La distillation de DMK est effectuée jusqu'à l'essai n° 26 inclus.

Sur ces 41 essais, 29 présentent un problème avant la distillation. Et sur les 26 distillations effectuées, 11 ne se sont pas déroulées correctement. L'impact de ces problèmes sur les rendements de craquage et de synthèse en DMK est développé dans les paragraphes suivants.

n° essai	maîtrise débit ANIB	température refrigérant **B**	dépôt dans **D'**	ébullition dans **D'**	bouchon dans tube entrée **G**	bouchon dans tube entrée **H**	augmentation de la pression dans le montage	commentaires	distillation	problème distillation
1					oui		oui (95 mbar)		oui	
2						oui	oui (60 mbar)		oui	impossible de distiller
3				oui		oui			oui	
4		96 °C							oui	
5	difficile	90 °C			oui				oui	
6	difficile		oui						oui	
7			oui		oui				oui	forte ↗ température (35°C), prise en masse
8						oui			oui	
9				oui		oui			oui	
10									oui	dépôt blanc avant distillation et forte ébullition
11						oui	oui (55 mbar)		oui	détonation, le piège se casse
12			oui			oui	oui (50 mbar)		oui	
13			oui			oui	oui (90 mbar)		oui	
14				oui		oui			oui	prise en masse
15	265 $g.h^{-1}$								oui	prise en masse
16			oui		oui				oui	emballement sur la fin mais maîtrisé
17					oui				oui	
18									oui	
19				oui					oui	
20					oui				oui	irrégulière mais menée à terme
21									oui	
22									oui	
23			oui		oui				oui	prise en masse
24					oui				oui	prise en masse
25			oui						oui	
26				oui	oui			bouchon important, nécessité d'↗ T jusqu'à –70 °C	oui	prise en masse
27			oui	oui				T ↗ -9 °C dans le piège F	non	
28						oui			non	
29									non	
30									non	
31									non	
32									non	
33			oui						non	
34									non	
35									non	
36				oui				problème électronique $T_{sondes} \neq T_{réelles}$	non	
37								problème électronique $T_{sondes} \neq T_{réelles}$ et problème cryostat **C**	non	
38			oui					problème électronique $T_{sondes} \neq T_{réelles}$ et problème cryostat **C**	non	
39									non	
40			oui					problème électronique cryostat **C**	non	
41				oui					non	

Tableau II. 1 : Récapitulatif des problèmes rencontrés lors des manipulations.

II.4.2. Détermination de la masse de diméthylcétène isolé

Afin non seulement de calculer le rendement global de la pyrolyse mais aussi de prévoir les quantités de solvants et d'amorceurs qui seront ultérieurement ajoutées pour la polymérisation, il est nécessaire de connaître le plus précisément possible la masse de diméthylcétène isolé dans le réacteur **H**. Compte tenu de l'encombrement du montage réactionnel, il n'est pas possible de peser directement le réacteur de polymérisation contenant le DMK. Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la masse de diméthylcétène produit, en deux points du montage, qui permettent d'atteindre les rendements de craquage et total de synthèse. Il convient donc de les détailler afin de mieux apprécier les résultats présentés dans les paragraphes suivants.

II.4.2.1. À partir de la quantité d'acide isobutyrique récupérée

Dans cette méthode permettant de calculer la quantité de diméthylcétène craqué, le rendement en diméthylcétène isolé est assimilé au rendement du craquage. La quantité totale de DMK produite est en effet en relation directe avec la masse d'acide isobutyrique (AIB) libérée en sortie du four et majoritairement récupérée par condensation en **D/E**. On détermine la proportion d'AIB contenue dans le mélange AIB-ANIB récupéré en **D/E** par une analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG). En choisissant la programmation présentée en annexe 2, il est possible de séparer l'acide isobutyrique et l'anhydride résiduels (Figure II. 12).

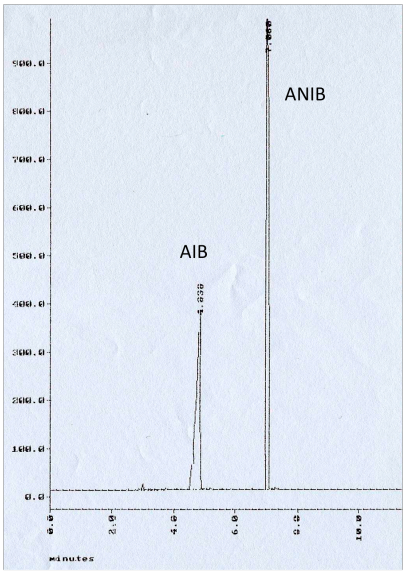


Figure II. 12: CPG d'un mélange AIB-ANIB.

On ne détecte pas de diméthylcétène car il se recombine rapidement avec l'acide isobutyrique pour reformer l'anhydride de départ. L'étalonnage par des solutions des deux composés dans des proportions connues permet de déterminer les coefficients de réponse de chacune des deux espèces pour le détecteur utilisé. L'aire des pics, complétée de la masse de sous-produits récupérés permet alors d'avoir accès à la composition massique en anhydride et en acide du mélange soutiré. On en déduit alors la masse de DMK. En effet, la quantité de diméthylcétène synthétisée et entraînée dans la suite du montage à la sortie du récupérateur **D** est équivalente à la quantité d'AIB récupérée en **E**. Ce suivi au cours du temps de la quantité d'acide isobutyrique produite en sortie du four permet donc d'en déduire le rendement de la pyrolyse.

Le rendement de craquage de l'ANIB se calcule alors de la manière suivante : c'est le rapport du nombre de moles de DMK présentes dans le montage (calculé à partir du nombre de moles d'AIB dans le condensat : pour une mole d'ANIB craquée, une mole d'AIB et une mole de DMK sont formées) sur le nombre de moles de DMK théoriquement formées (pour une conversion totale de l'ANIB).

Des erreurs de mesures peuvent provenir d'une part de la pesée des sous-produits recueillis mais aussi de l'intégration du pic large de l'AIB en CPG qui peut inclure une partie du bruit de fond. Cependant ces fluctuations sont faibles par rapport aux grandeurs des masses pesées et des aires calculées par l'intégrateur. Si de l'AIB est entraîné, les valeurs calculées par cette méthode sont des valeurs par défaut.

II.4.2.2. Par un bilan massique

C'est la méthode la plus précise pour déterminer la masse de DMK réellement présente dans le réacteur de polymérisation, après les différentes purifications. Les pièges **D'**, **F** et **G** sont tarés avant la pyrolyse. Une fois le monomère isolé dans le réacteur de polymérisation, le reste de diméthylcétène dans les pièges **D'**, **F** et **G** est neutralisé par une quantité connue d'éthanol. Il est alors possible à partir de la masse totale d'anhydride isobutyrique craquée à laquelle on soustrait la quantité de sous-produits recueillie en **E**, ainsi que les masses des résidus des pièges **D'**, **F** et **G**, de connaître précisément la masse de monomère disponible pour la polymérisation.

Le rendement de synthèse en DMK correspond alors au nombre de moles de DMK dans le réacteur **H** (calculé à partir du bilan massique) sur le nombre de moles de DMK théoriquement formées (pour une conversion totale de l'ANIB).

II.4.3. Pyrolyse de l'anhydride isobutyrique

A l'issue des travaux de A. Bienvenu[3], le montage de pyrolyse permettait de réaliser le craquage d'une quantité importante d'anhydride isobutyrique (comprise entre 600 et 1300 g) avec des rendements de pyrolyse compris entre 24 et 45 % en diméthylcétène (selon le calcul du paragraphe II.4.2.1.). Lors de ces craquages, d'importantes fluctuations du rendement ont été observées compte tenu des nombreux paramètres (températures, pression, débit) difficiles à maintenir constant d'un essai à l'autre.

Le premier essai réalisé au cours de ce travail a eu tout d'abord pour objectif de remettre en route l'unité de craquage mais aussi de parvenir à nouveau aux résultats des travaux précédents tout en effectuant un apprentissage sur le fonctionnement du procédé (complexité du montage et importance des nombreux paramètres que sont les températures, la pression ou encore le débit d'ANIB). Cet essai a aussi permis de prendre en compte les dangers possibles d'une telle manipulation et donc d'agir en conséquence pour que les manipulateurs soient toujours en sécurité. Lors de ce premier essai, 900 g d'ANIB ont été craqués, le rendement de craquage est élevé (44 %) et se trouve dans la fourchette des résultats obtenus par Bienvenu lors de ses manipulations.

Par la suite, les quantités d'ANIB introduites ont été comprises entre 700 et 900 g. En effet, d'après les travaux effectués par Bienvenu au laboratoire, cette masse permet d'obtenir une centaine de grammes de DMK environ dans le réacteur **H**, quantité nécessaire pour avoir suffisamment de polymère pour effectuer notre étude.

Les différents résultats des 41 essais effectués concernant le craquage de l'ANIB et permettant sa compréhension sont représentés sur la Figure II. 13 :

- masse de condensat (ANIB+AIB) récupérée en **E** rapportée à la quantité totale d'ANIB introduit (●) ;

- rendement de craquage en DMK, calculé à partir de la proportion d'AIB contenue dans le condensat et décrit au paragraphe II.4.2.1. (■).

Le pourcentage de condensat (●) récupéré en **E** reste à peu près constant lors des manipulations effectuées et est le plus souvent compris entre 65 et 80 %. Cela signifie que seulement 35 à 20 % de la masse introduite est entrainée dans la suite du montage. Cette masse correspond majoritairement à du DMK mais également à l'ANIB et l'AIB qui seront piégés successivement en **D'**, **F** et **G**. Pour les manipulations n° 31 et 32, des problèmes de CPG n'ont pas permis les mesures.

Les écarts observés d'une manipulation à l'autre sont explicables par les difficultés rencontrées (Tableau II. 1) et les légères fluctuations de température, de pression, de débits d'azote et d'ANIB qui peuvent se produire. En effet, la complexité du montage et les multiples paramètres (ainsi que leurs gestions) ne permettent pas d'avoir exactement les mêmes valeurs d'une manipulation à l'autre.

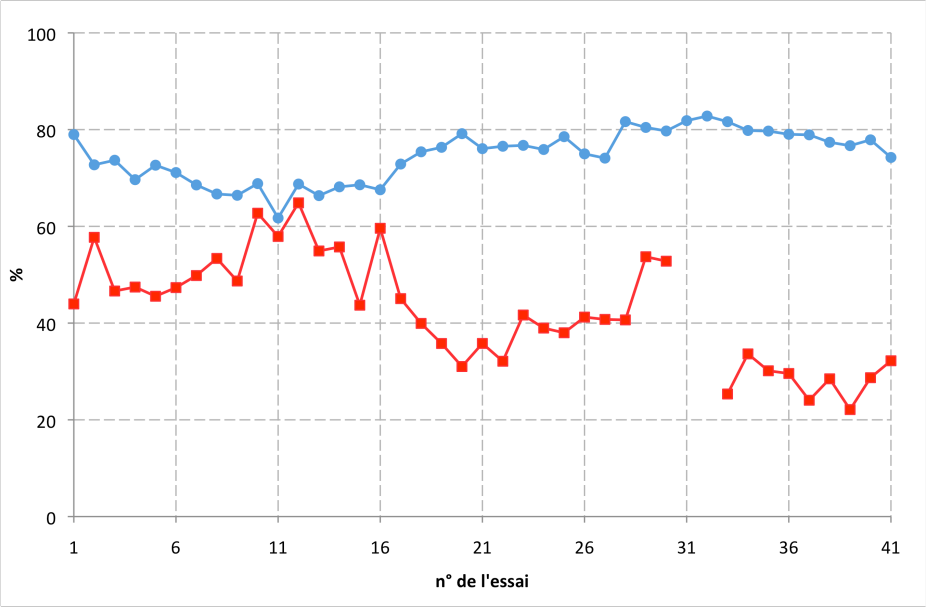


Figure II. 13 : Rendement de craquage (■) et quantité de condensat (●) en **E** par rapport à la masse d'ANIB introduit.

Le rendement de craquage (■) fluctue quant à lui de manière plus importante. De plus, il a tendance à diminuer au cours du temps : en effet pour les dix premiers essais, il est en moyenne de 48 % ce qui correspond aux pourcentages maxima qu'avait obtenus A. Bienvenu

sur ce même montage, alors que pour les dix derniers il n'est plus que de 28 %, ce qui reste toutefois dans la fourchette de valeurs des travaux précédents. Pourtant le montage a été amélioré au cours des manipulations de manière à mieux maîtriser les débits d'ANIB et d'azote (ajout d'une pompe doseuse à partir de l'essai n° 7 et d'un débitmètre gaz à partir de l'essai n° 16) et mieux mesurer les variations de pression (ajout d'un manomètre électronique à partir de l'essai n° 10). Une explication peut peut-être venir du fait que le four contient des copeaux de cuivre pour catalyser le craquage de l'ANIB. Initialement placés dans le tube du four **A**, ces copeaux de cuivre ont pu, au cours des manipulations, s'oxyder (corrosion ou passivation) ou se déplacer vers **B**, ce qui a diminué leur efficacité et expliquerait la baisse observée du rendement. Malheureusement, il n'est pas possible de vérifier l'état physique ou chimique de ces copeaux, inaccessible dès qu'ils sont introduits dans le tube d'acier.

II.4.4. Purification du diméthylcétène

II.4.4.1. Condensation des impuretés dans le Dewar **D'**

Après avoir traversé le four **A** et les réfrigérants **B** et **C**, les vapeurs de DMK sont entraînées vers le Dewar **D'**. En cours de manipulation, un condensat s'y forme. Celui-ci est d'une coloration jaune plus ou moins intense suivant la quantité de DMK condensé.

Sur la Figure II. 14 sont présentées d'une part la masse de condensat récupérée (●) ainsi que les masses d'AIB (■) et d'ANIB (▲) contenues dans le Dewar **D'**. Toutes ces masses sont rapportées à la masse d'ANIB introduit lors du craquage. Les quantités d'AIB et d'ANIB sont calculées à partir des analyses CPG. Pour certains essais, les analyses n'ont pas pu être effectuées suite à des problèmes au niveau de l'appareillage de chromatographie gazeuse.

En fin de manipulation et après neutralisation du DMK, le Dewar **D'** contient donc :

- l'ANIB et l'AIB qui n'ont pas été condensés en **D** et qui ont donc été entraînés avec les vapeurs de DMK ;
- l'ester correspondant à la neutralisation en fin de manipulation du DMK par l'éthanol (qui n'est pas présenté sur la figure) ;
- dans certains cas (voir Tableau II. 1), un dépôt sur les parois de **D'**.

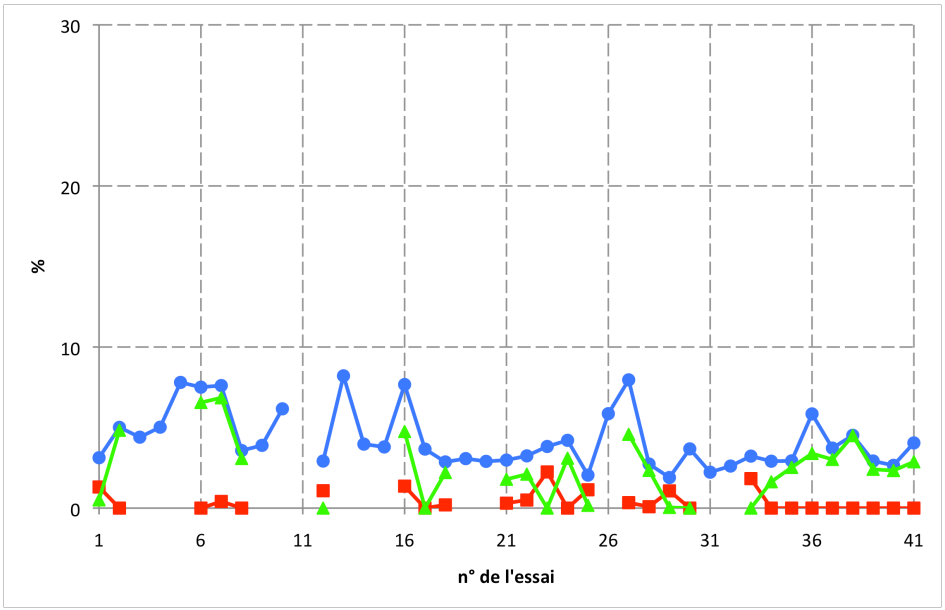


Figure II. 14 : Masses de condensat (●), d'AIB (■) et d'ANIB (▲) en **D'** rapportées à la masse totale d'ANIB introduit.

Pour 80 % des manipulations, la moyenne des masses de produits récupérés dans le Dewar **D'** (●) représente 4 ± 2 % de la masse totale d'ANIB introduit (Figure II. 14). Pour les essais n° 5, 6, 7, 13, 16 et 27, ce pourcentage est supérieur à 6 %. D'après le Tableau II. 1, ces manipulations ont effectivement présenté certains problèmes. Ainsi, les masses importantes récupérées en **D'** peuvent, pour certains essais, être mises en parallèle avec la formation d'un bouchon de DMK dans l'un des tubes du montage. En effet, même si cette formation est repérée et traitée rapidement, elle influe, plus ou moins suivant la taille du bouchon, sur la pression du montage et surtout sur le débit de DMK à travers le tube, et donc sur la pression de vapeur en DMK dans le montage. Le DMK se condense alors plus facilement dans le Dewar **D'**, et la masse récupérée est plus importante.

D'une manière générale, l'AIB (■) est le composé minoritaire dans le condensat, il représente moins de 2,5 % de la masse introduite. L'ANIB (▲) quant à lui représente généralement la quasi totalité de la masse récupérée. On peut donc supposer que les masses plus importantes récupérées dans le Dewar **D'** lors de certains essais résultent d'un entraînement plus important d'ANIB dans le montage.

II.4.4.2. Purification à travers un solvant dans le piège **F**

Le piège **F** contient du *n*-décane pour solubiliser l'ANIB et l'AIB résiduels (aucune trace du dimère du DMK n'a été trouvée lors des différentes analyses CPG). Le *n*-décane solubilise également une partie du DMK.

D'après les travaux précédents[3], une masse d'environ 200 g de *n*-décane à - 15 °C a été jugée optimale afin d'obtenir une bonne solubilisation des impuretés et d'éviter qu'une quantité trop importante de DMK ne soit perdue par solubilisation.

Pour 80 % des essais, la masse de DMK (et d'impuretés) solubilisé est comprise entre 5 et 15 % de la masse totale d'ANIB introduit (Figure II. 15, ●). Cependant, pour certains essais (n° 2, 6, 7, 9, 13, 14, 15 et 27) pour lesquels des problèmes ont été recensés et identifiés dans le Tableau II. 1, cette courbe passe au dessus de 15 %.

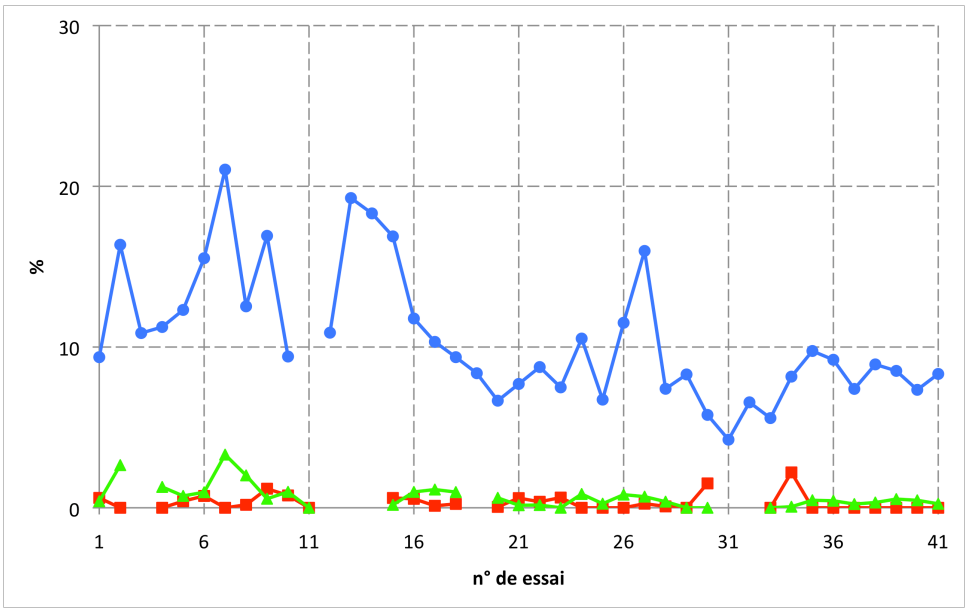


Figure II. 15 : Masse totale récupérée (●), AIB (■) et ANIB (▲) dans le piège **F** rapportée à la masse totale d'ANIB introduit.

Les analyses par chromatographie gazeuse nous renseignent sur les composés présents dans le piège **F**, qui sont :

- l'ANIB et l'AIB qui n'ont été condensés ni en **D** ni dans le Dewar **D'** et qui ont donc été entraînés par les vapeurs de DMK ;

- l'ester correspondant à la neutralisation du DMK par l'éthanol ;
- aucun chromatogramme n'affiche de signaux correspondant à d'autres impuretés.

Ces analyses permettent de tracer les courbes d'AIB (■) et d'ANIB (▲) de la Figure II. 15. Ces valeurs sont très faibles : inférieures à 2 % sauf pour les essais n° 2, 7 et 8 pour l'ANIB (voir les problèmes rencontrés pour ces manipulations dans le Tableau II. 1) et n° 30 et 34 pour l'AIB (pour lesquels aucune anomalie n'a été relevée).

De même que pour **D'**, il n'est donc pas évident de mettre en parallèle les valeurs obtenues par CPG et les masses atypiques avec les anomalies observées lors de la purification à travers le *n*-décane. Encore une fois, une anomalie déclenche une valeur atypique, mais une valeur atypique ne se traduit pas systématiquement par une anomalie observée sur le montage.

II.4.4.3. Distillation du DMK dans le piège **G**

Dans le piège **G** a lieu la distillation sur parois froides du DMK. Cette dernière étape de purification est la plus délicate du montage, la distillation du DMK étant assez compliquée à maîtriser : l'ébullition parfois irrégulière peut déstabiliser le système et le faire prendre en masse. Ces changements de comportement d'un essai à l'autre ne facilitent pas la gestion des paramètres (pression et température) qui permettent le contrôle de la distillation. En effet, pour s'opposer à la diminution de température qui a lieu au cours de la distillation, il faut diminuer graduellement la pression du système. Si cette distillation est mal maîtrisée, une prise en masse du système peut avoir lieu. Dans le Tableau II. 1 sont répertoriés les différents problèmes qui ont été observés (pour les essais n° 2, 7, 10, 11, 14, 15, 16, 23, 24 et 26).

Suivant le moment où est arrêtée la distillation, la masse récupérée (●) dans le piège **G** est plus ou moins importante (Figure II. 16). Cette masse est toujours inférieure à 5 % sauf dans les cas mentionnés ci-dessus.

Les proportions d'AIB (■), d'ANIB (▲), de dimère (X) et de décane (◆) contenues dans le piège **G** calculées à partir des analyses CPG, sont présentées également sur la Figure II. 16. Ces proportions sont toutes inférieures à 1 % sauf dans le cas du dimère pour les essais n° 2 et 24 pour lesquels soit la distillation n'a pas eu lieu soit le milieu a pris en masse.

L'isobutyrate d'éthyle (+) qui résulte de la neutralisation du DMK par l'éthanol est logiquement le produit qu'on trouve en majorité et représente donc la quasi-totalité de la masse qui reste piégée en **G**. En effet, il est préférable d'arrêter la distillation assez tôt plutôt que d'essayer de la mener le plus loin possible et qu'une prise en masse du système intervienne ou que des impuretés soient entraînées dans le réacteur **H**.

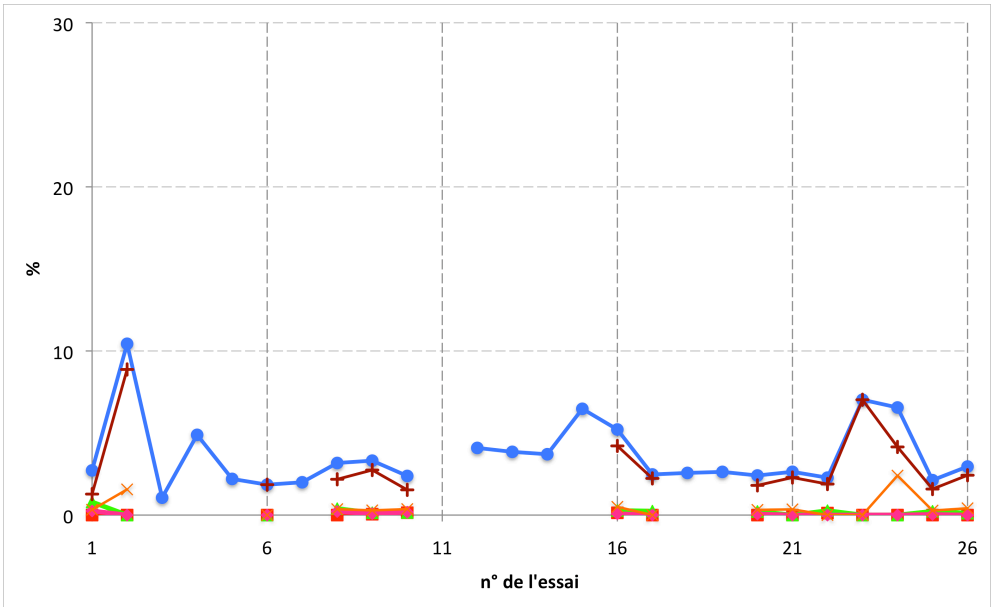


Figure II. 16 : Masse totale récupérée (●), AIB (■), ANIB (▲), dimère (X), de décane (◆) et d'ester (+) dans le piège **G** rapportées à la mase d'ANIB introduite.

On observe donc le même comportement que pour les étapes précédentes : une anomalie remarquée en amont se répercute sur l'ensemble du process et la distillation est perturbée.

Le contenu du piège **G** a été analysé par infrarouge et par RMN (voir annexe 5) pour les distillations conduisant à une prise en masse. La Figure II. 17 présente le spectre infrarouge du solide. D'après le Tableau II. 2 qui rassemble les bandes caractéristiques des homopolymères du DMK, le contenu du piège **G** présente les bandes du polyester (à 1735, 1100 et 1050 cm^{-1}) mais aussi celles du polyacétal à 1710 et 1180 cm^{-1}. Le contenu du piège **G** semble donc être un mélange de ces deux polymères.

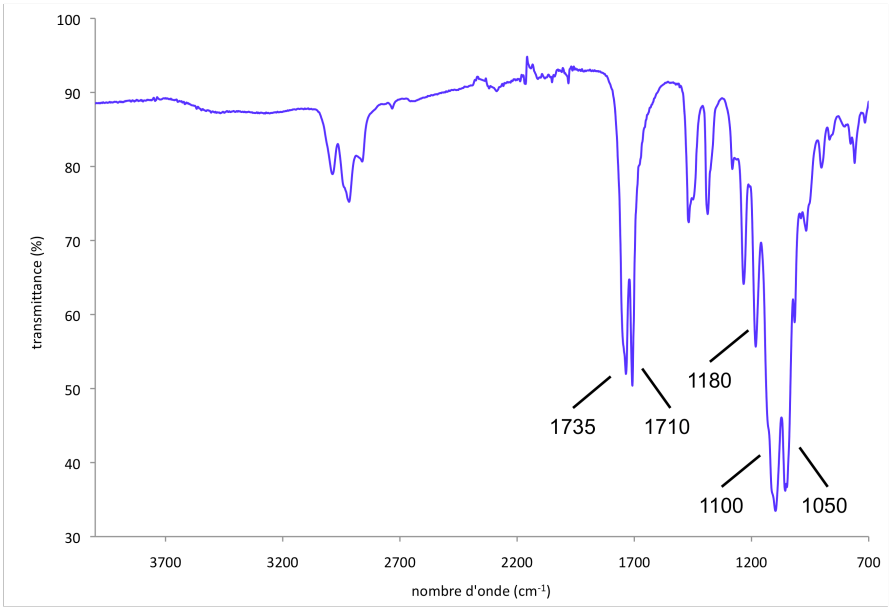


Figure II. 17 : Spectre infrarouge du contenu du piège **G** après prise en masse lors de la distillation.

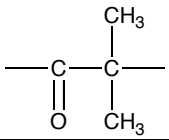
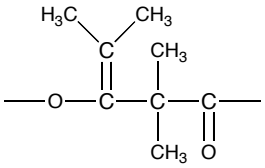
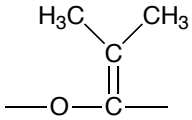
	motif de répétition	bandes caractéristiques (cm^{-1})	groupement
polycétone		1670 1365-1385	ν(C = O) δ(CH_3) géminés
homopolyester		1735 1230, 1100 et 1050	ν(C = O) δ(C – O)
polyacétal		1710 1180	ν(C = C) δ(C – O)

Tableau II. 2 : Bandes caractéristiques en infrarouge des structures des trois homopolymères du DMK[25, 26].

L'analyse RMN C^{13} du contenu du piège **G** est présentée Figure II. 18. D'après le Tableau II. 3, la structure de l'homopolyester du DMK est clairement visible. Le pic caractéristique du polyacétal (noté PA) est également visible vers 100 ppm. Les autres pics du polyacétal (à 143,5 et 16,4 ppm) sont moins visibles car les pics du polyester du DMK sortent à des déplacements similaires.

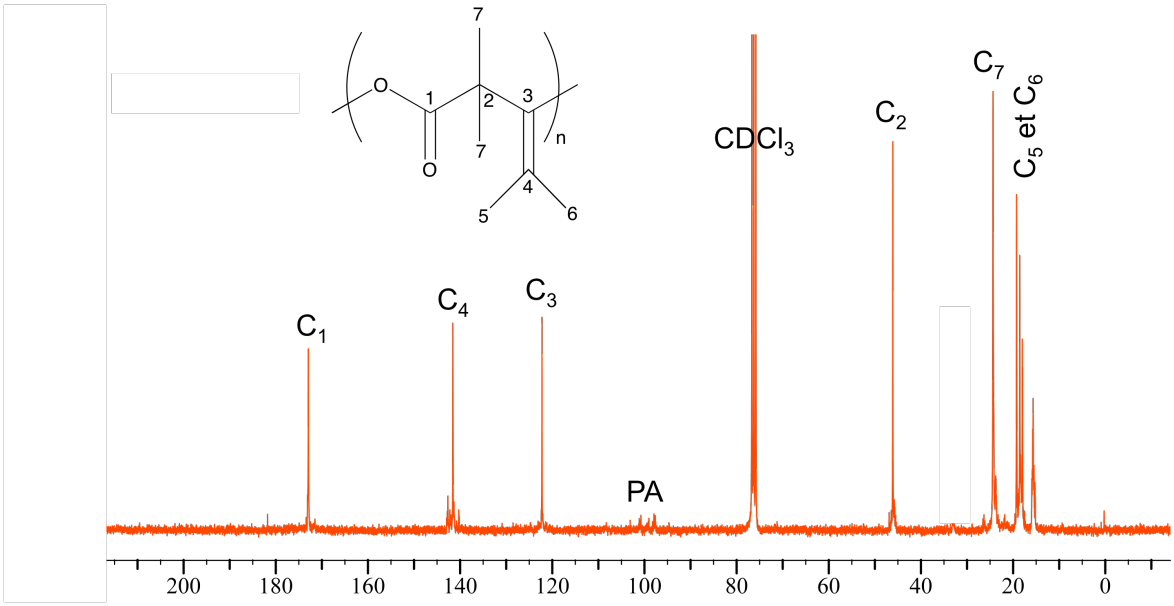


Figure II. 18 : Spectre RMN ^{13}C du contenu du piège **G** après prise en masse lors de la distillation.

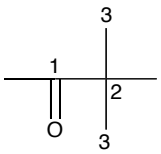
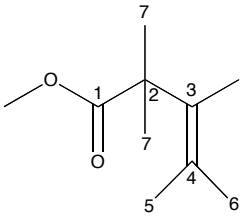
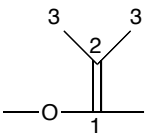
	motif de répétition	déplacements chimiques (ppm)	carbone	déplacements chimiques (ppm)	proton
homopolycétone		213,5 65,5 24,1	C_1 C_2 C_3	1,56	H_3
homopolyester		173,7 142,3 123,0 46,9 19,3 et 20,0 25,1	C_1 C_4 C_3 C_2 C_5 et C_6 C_7	1,56 1,73 1,53	H_6 H_5 H_7 et H_8
homopolyacétal		143,5 98,4 16,5	C_2 C_1 C_3	1,50	H_3

Tableau II. 3 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C et ^{1}H des structures des trois homopolymères du DMK[3].

Le polymère qui se forme lors de la prise en masse qui a lieu pour certaines distillations est donc un mélange composé essentiellement de polyester et de traces de polyacétal du DMK.

Dans la partie soluble qui est récupérée dans ce piège, on note la présence du dimère symétrique du DMK ainsi que de l'isobutyrate d'éthyle.

En raison des nombreuses difficultés rencontrées au cours de cette distillation et le faible pourcentage d'AIB et d'ANIB qui reste dans ce piège, nous avons décidé de ne plus la faire après l'essai n° 26.

II.4.4.4. Réacteur **H**

Après la distillation sur parois froides (essais n° 1 à 26) ou après la purification à travers le *n*-décane (essai n° 27 à 41), le DMK est entraîné dans le réacteur **H** où a lieu la polymérisation. La masse de DMK dans ce réacteur rapportée à la masse d'ANIB introduit est généralement comprise entre 5 et 12 % (Figure II. 19, échelle de gauche) ce qui correspond à une masse de DMK comprise entre 30 et 110 g suivant la masse d'ANIB introduit. Il n'est pas possible d'effectuer d'analyses CPG pour connaître la pureté du DMK contenus dans le réacteur **H**. En effet, il n'est pas envisageable pour des raisons de sécurité de prélever le mélange directement du réacteur pour l'analyser.

Le rendement global de synthèse comprenant le craquage de l'ANIB et la purification du DMK se calcule comme expliqué au paragraphe II.4.2.2. Il peut aussi se lire sur cette même figure avec l'échelle de droite. Il est compris entre 15 et 30 % pour 75 % des essais effectués.

Les essais pour lesquels ce rendement descend en dessous de 10 % sont les n° 6, 7, 13, 14, 15, 24, et 27 dont la plupart d'entre eux ont déjà été mentionnés dans les paragraphes précédents comme ayant présenté un problème.

Pour comparaison, les rendements en DMK isolé obtenu par A. Bienvenu avec le même montage et les mêmes conditions, étaient au maximum de 45 % (avec une moyenne de 25 %). Dans notre cas, le rendement est généralement compris entre 15 et 30 % (avec une moyenne de 20 %), ce qui reste tout à fait comparable. Pour les manipulations n° 2 et 11, le rendement n'a pas été calculé car la distillation n'a pas pu être menée à son terme.

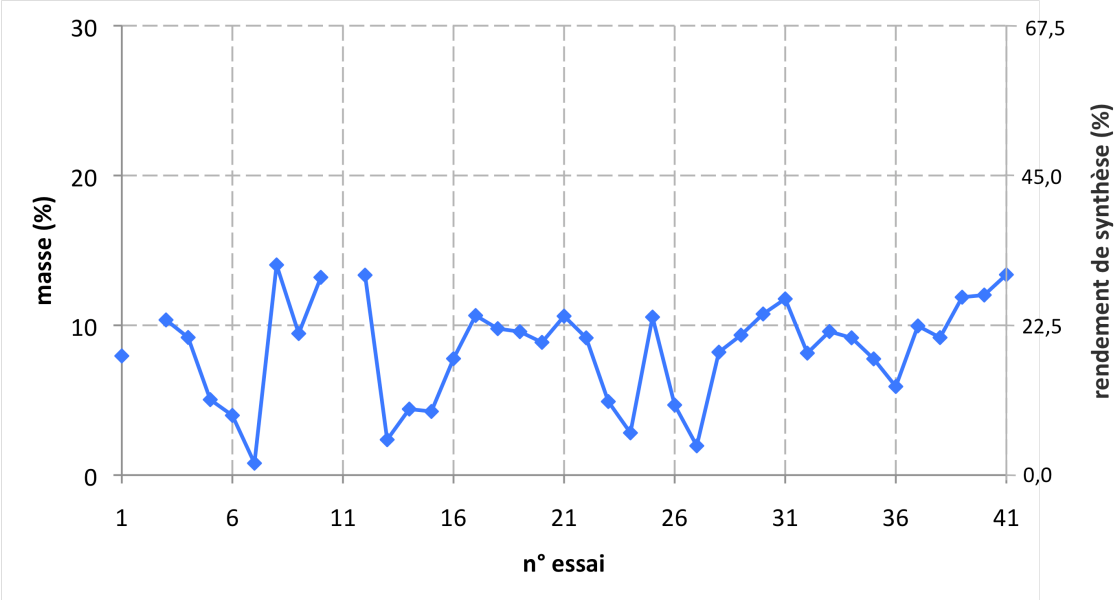


Figure II. 19 : Masse de DMK dans le réacteur H rapportée à la masse totale d'ANIB introduit (◆).

Le rendement est bien évidemment dépendant de tous les problèmes qui ont pu être rencontrés au cours des différentes étapes de chaque manipulation et est notamment largement diminué lorsqu'une grande quantité de DMK a été piégée :

- dans le Dewar **D'** (essais n°5, 6, 7, 10, 13, 16 et 27) ;
- dans le piège **F** (essais n° 2, 6, 7, 9, 13, 14, 15 et 27) ;
- dans le piège **G** (essais n° 2, 4, 15, 16, 23, 24).

A partir du moment où la distillation du DMK a été supprimée à partir de l'essai n°27, les rendements se situent dans la fourchette haute (sauf pour l'essai n° 27 qui a déjà été remarqué dans la liste ci-dessus. On remarque également que ces essais se sont déroulés plus sereinement.

II.5. CONCLUSION

Le DMK étant un composé dangereux et ne pouvant donc pas être stocké, nécessite qu'il soit synthétisé juste avant sa polymérisation. Sa synthèse et sa purification sont particulièrement délicates car le montage utilisé est très spécifique et nécessite une prise en main et un certain savoir-faire qui s'acquiert aux cours des manipulations. De plus, les

nombreux paramètres entrant en jeu, et qu'il est nécessaire de gérer au cours de la synthèse, influent sur le rendement de craquage et sur la purification.

Au cours de la quarantaine de manipulations que nous avons effectuée, en partant d'une masse comprise entre 700 et 900 g d'anhydride isobutyrique, nous avons synthétisé entre 30 et 110 g de diméthylcétène, avec des rendements globaux d'environ 20 % selon les problèmes particuliers rencontrés au cours de la manipulation. Il faut également noter la difficulté à établir des liens de causes à effets entre les différentes parties du montage et les problèmes expérimentaux.

Nous avons également apporté quelques améliorations matérielles au montage pour une plus grande maîtrise des paramètres de synthèse et pour une amélioration de la sécurité et du confort des personnes qui manipulent. Enfin, nous avons supprimé l'étape de distillation du DMK, qui était très difficile à gérer sans encombre et qui ne s'est pas avérée indispensable ultérieurement.

Références bibliographiques

1. Egret, H.; Couvercelle, J.-P.; Belleney, J.; Bunel, C., *Eur. Polym. J.* **2002,** *38* (10), 1953-1961.
2. Egret, H. Synthèse et caractérisation des polymères du diméthylcétène, application à la perméabilité aux gaz. INSA de Rouen, Rouen, 1998.
3. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétès des polydiméthlcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, 2004.
4. Hasek, R. H.; Elam, E. U. Dialkyl ketenes. GB965762, 1964.
5. Hasek, R. H.; Elam, E. U. US3201474, 1965.
6. Stanin, T. E.; Brown, V. L., Jr. Dimethylketene. FR1381831, 1964.
7. Tidwell, T. T., *Ketenes*. Wiley Interscience: New-York, 1995; p 665 pp.
8. Hanford, W. E.; Sauer, J. C., *Org. React. (N. Y.)* **1946**, 108-40.
9. Turro, N. J.; Leermakers, P. A.; Wilson, H. R.; Neckers, D. C.; Byers, G. W.; Vesley, G. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1965,** *87* (12), 2613-19.
10. Haller, I.; Srinivasan, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1965,** *87* (5), 1144-5.
11. Staudinger, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911,** *44*, 1619-23.
12. Wedekind, E.; Weisswange, W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906,** *39*, 1631-46.
13. Brady, W. T.; Scherubel, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1973,** *95* (22), 7447-9.
14. Smith, C. W.; Norton, D. G., *Org. Synth.* **1953,** *33*, 29-31.
15. Staudinger, H.; Felix, F.; Harder, H., *Helv. Chim. Acta* **1925,** *8*, 306-32.
16. Staudinger, H.; Anthes, E.; Schneider, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914,** *46*, 3539-51.
17. Bestian, H.; Guenther, D., *Angew. Chem.* **1963,** *75* (18), 841-5.
18. Ott, E., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1914,** *401*, 159-77.
19. Mugno, M.; Bornengo, M., *Chim. Ind. (Milan, Italy)* **1963,** *45* (10), 1216-21.
20. Mugno, M.; Bornengo, M., *Chim. Ind. (Milan, Italy)* **1964,** *46* (1), 5-9.
21. Parker, L. M.; Bibby, D. M.; Miller, I. J., *J. Catal.* **1991,** *129* (2), 438-46.
22. Martinez, R.; Huff, M. C.; Barteau, M. A., *Appl. Catal., A* **2000,** *200* (1-2), 79-88.
23. Barteau, M.; Huff, M.; Pogodda, U.; Martinez-Rey, R. Silica-functionalized monolith catalysts and a dehydration process for the production of ketenes from carboxylic acids. W0 01/47855 A1, 19991227., 2001.
24. Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Macromol. Syn.* **1969,** *3*, 152-60.
25. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961,** *44-46*, 537-49.
26. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M.; Cambini, M., *Makromol. Chem.* **1963,** *67*, 10-30.

CHAPITRE III :

COPOLYMERISATION DIRECTE ENTRE LE DIMETHYLCETENE ET LES COMPOSES CARBONYLES

III.1. INTRODUCTION

Suite à sa synthèse et à sa purification, le DMK isolé dans le réacteur **H** peut réagir avec des composés carbonylés, dans des conditions spécifiques, pour obtenir les copolymères ou les β-lactones souhaités. Dans ce troisième chapitre, la copolymérisation directe du DMK avec des composés carbonylés a été étudiée en fonction des conditions expérimentales utilisées (solvant, amorceur, rapport monomère sur amorceur, température, concentration). Les copolymères ont ensuite été analysés pour connaître leurs structures et leurs propriétés.

Pour cette étude, le choix des composés carbonylés s'est arrêté sur l'acétone, la méthyléthylcétone et l'acétaldéhyde. En effet, ce sont des composés simples et ne différant les uns des autres que d'un seul substituant plus ou moins encombré (proton, méthyle, éthyle). Les produits synthétisés étant des polyesters, ils pourront par ailleurs présenter un caractère potentiellement dégradable, qui sera fonction de la substitution du motif. De plus les polyesters synthétisés auront une structure relativement voisine d'autres polyesters développés récemment comme les polyhydroxyalcanoates.

L'objet des essais présentés dans ce chapitre est l'obtention de copolyesters composés de motifs alternés issus du DMK et du composé carbonylé utilisé. Ces copolyesters ont pour formule générale celle présentée sur la Figure III. 1.

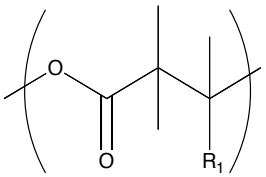


Figure III. 1 : Formule générale des copolyesters, où R_1=CH_3 pour l'acétone, R_1=H pour l'acétaldéhyde et R_1 = C_2H_5 pour la méthyléthylcétone.

III.2. DESCRIPTION EXPERIMENTALE DE LA COPOLYMERISATION

Le réacteur de copolymérisation **H** (Figure III. 2) est situé juste après le piège **G** où a lieu la distillation du DMK (ou après **F** pour les essais sans distillation). Le DMK est ainsi piégé dans le réacteur refroidit à l'azote liquide, jusqu'à la fin du craquage de l'ANIB. Le protocole expérimental est présenté annexe 4.

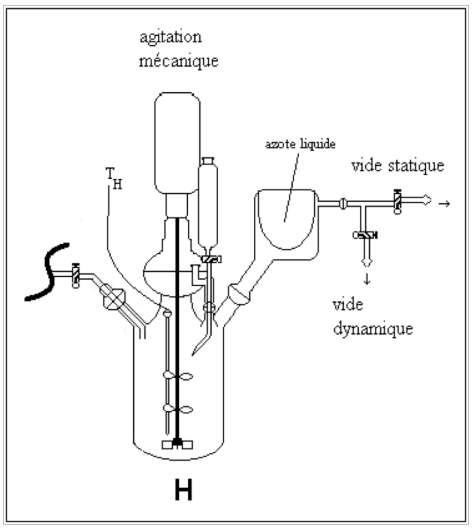


Figure III. 2 : Réacteur de polymérisation.

Le réacteur **H** est équipé d'une agitation mécanique, à entraînement magnétique parfaitement étanche. Ce système d'agitation comporte un ensemble de trois pales (deux en hélice et un disque à pales droites) afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel face à l'augmentation de la viscosité du milieu, voire la précipitation du polymère, observée auparavant avec les homopolymères du DMK[1]. Enfin, le réacteur **H** dispose également d'une sonde de température permettant une mesure à l'intérieur de la cuve ainsi que d'une ampoule de coulée prolongée d'un tube en verre dont l'extrémité est biseautée. Ceci facilite l'ajout au goutte à goutte de l'amorceur au centre du réacteur où l'agitation est la plus efficace ce qui profite donc globalement au contrôle de l'exothermie de la réaction de polymérisation. A partir de l'essai n° 6, l'ampoule de coulée est remplacée par un pousse-seringue permettant un ajout contrôlé de l'amorceur à une vitesse constante de 20 $mL.h^{-1}$.

Les réactions de copolymérisation se déroulent à pression atmosphérique. Une fois la distillation du DMK terminée, la pression dans le montage est augmentée par une entrée d'azote

gazeux (de qualité alphagaz 2, toujours pour des raisons de sécurité vis-à-vis du DMK). Le contrôle de la température de la réaction de polymérisation est assuré par un mélange acétone-carboglace contenu dans un Dewar à la température souhaitée et dans lequel est plongé le réacteur de polymérisation.

Dans le réacteur **H** contenant le DMK, le solvant puis le comonomère (distillés et testés au Karl-Ficher pour connaître leur taux d'humidité, qui ne doit pas excéder 40 ppm, l'eau pouvant réagir violemment avec le DMK) sont ajoutés à travers un septum. Puis, toujours à travers un septum, grâce à l'ampoule de coulée ou du pousse-seringue (à partir de l'essai n° 6), l'amorceur est ajouté tout en surveillant l'exothermie de la réaction. Il faut bien noter que pour des raisons de sécurité, l'ajout de l'amorceur ne peut se faire en une seule fois. Il est donc ajouté goutte à goutte. En cas d'exothermie trop importante, un Dewar rempli d'azote liquide est à disposition. Comme pour les études précédentes[1, 2], les réactions de copolymérisation sont ensuite laissées sous agitation pendant toute une nuit.

En fin de manipulation, le mélange obtenu est de coloration plus ou moins jaune suivant la quantité de DMK qui a été consommée et une partie du polymère formé peut déjà avoir précipité. De l'éthanol absolu est alors ajouté dans le réacteur pour neutraliser l'amorceur et/ou le DMK restant et pour arrêter la polymérisation. Le mélange est ensuite précipité dans un grand volume d'éthanol et filtré sur fritté n° 4. Le solide obtenu sous forme de poudre est ensuite lavé plusieurs fois par de grands volumes d'éthanol puis séché sous vide à température ambiante. Le filtrat de lavage est quant à lui évaporé sous vide afin d'en retirer les solvants. C'est ce qu'on appellera par la suite « résidu de synthèse » qui est un liquide plus ou moins visqueux d'une coloration jaune.

III.3. COPOLYMERISATION DU DMK AVEC L'ACETONE

L'acétone étant un comonomère déjà étudié dans la littérature pour la copolymérisation avec le DMK[3-8], c'est par celui-ci que notre étude commence. En revanche, les précédentes études ne présentent que de succinctes analyses des polymères obtenus. Aucune étude RMN, ni de masses molaires, ni de stabilité thermique ni de cristallinité n'a été effectuée. Le motif du copolymère alterné est représenté sur la Figure III. 3.

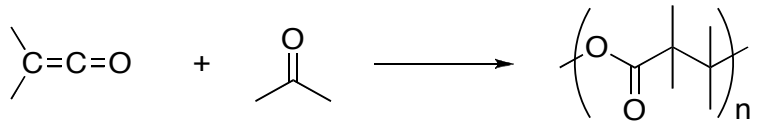


Figure III. 3 : Copolymérisation alternée du DMK et de l'acétone.

Les copolymérisations entre le DMK et l'acétone publiées par Natta[3] sont réalisées dans le toluène à – 60°C, avec pour amorceur le *n*-butyllithium. La concentration en DMK est de 2,8 mol.L^{-1}. Les rapports [DMK] / [*n*-BuLi] et [DMK] / [acétone] sont respectivement de 100 et de 0,8. En effet, pour avoir un copolymère alterné, il faut que le DMK soit en défaut par rapport à l'acétone. Dans le cas inverse, l'homopolyester du DMK est obtenu en majorité[3]. Ces conditions de synthèse sont également celles qu'avait utilisées Egret[2] pour le seul essai de copolymérisation qu'elle a effectué au laboratoire.

Afin d'optimiser les conditions expérimentales d'obtention du copolymère, nous nous sommes intéressés à la variation des paramètres régissant la copolymérisation du DMK avec l'acétone. Ainsi, les essais décrits dans la suite de ce chapitre peuvent être répartis en quatre groupes :

- amorçage par le *n*-butyllithium dans le toluène : nous avons étudié l'influence de la concentration en DMK et du rapport [DMK] / [*n*-BuLi] ;
- amorçage par le *n*-butyllithium dans d'autres solvants : le *n*-heptane et le dichlorométhane ont été testés ;
- amorçage par d'autres types d'organolithiens dans le toluène ;
- utilisation des conditions de synthèse de l'homopolyester du DMK, à savoir amorçage par le naphtalène-sodium dans l'éther éthylique.

III.3.1. Amorçage par le *n*-butyllithium dans le toluène

III.3.1.1. Synthèse

Suivant les conditions établies par Natta[3], les premiers essais ont été réalisés dans le toluène avec le *n*-butyllithium comme amorceur, avec comme paramètres communs à tous ces essais :

- une température de polymérisation de – 60 °C ;
- un rapport [DMK] / [acétone] de 0,8.

Les paramètres de réaction qui varient suivant les essais sont le rapport [DMK] / [*n*-BuLi] et la concentration en DMK. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III. 1.

Pour les trois premiers essais (n° 3, 6 et 10), le *n*-butyllithium est utilisé à sa concentration commerciale, c'est à dire à 1,6 mol.L^{-1} dans l'hexane. Pour les essais suivants (marqués d'un astérisque dans le tableau), l'amorceur est dilué avec du toluène pour atteindre une concentration de 0,5 mol.L^{-1} avant l'ajout dans le réacteur pour un meilleur contrôle de l'exothermie de la réaction.

n° essai	masse DMK (g)	$[DMK]_{réacteur}$ (mol.L^{-1})	[DMK] / [*n*-BuLi]	masse précipitée (g)	rendement (%)	résidu / masse totale (%)
3	82,9	2,8	100	97,1	64	20
6	32,7	2,8	100	47,2	79	9
10	105,7	3,7	100	92,4	48	26
12	93,5	2,8	100*	139,8	82	8
13	20,1	2,8	350*	12,8	35	56
38	68,8	2,8	100*	98,9	79	12
41	93,7	3,0	250*	135,5	79	7

Tableau III. 1 : Paramètres des essais de copolymérisation du DMK avec l'acétone dans le toluène avec le *n*-BuLi. (* [*n*-BuLi] = 0,5 mol.L^{-1} avant ajout dans le réacteur)

Le rendement présenté dans ce tableau est un rendement de polymérisation et non un rendement global, et il suppose que le copolymère obtenu est strictement alterné. Il a été calculé à partir de la masse de précipité obtenue après lavage et séchage, rapportée aux masses de DMK et d'acétone introduites dans le réacteur **H** en proportion équimolaire. En effet, le copolymère possède un motif DMK pour un motif acétone, ce qui ne correspond pas à la composition du milieu réactionnel dans lequel le rapport [DMK] / [acétone] est de 0,8.

Comme il a été expliqué au paragraphe III.2, un résidu de synthèse qui ne précipite pas est également obtenu. Pour le quantifier, le rapport $\frac{\text{masse de résidu}}{\text{masse de résidu + masse de précipité}}$ a été calculé et est présenté dans le Tableau III. 1. Une trop forte proportion de résidu n'est évidemment pas souhaitable.

Au cours de ces synthèses, une exothermie plus ou moins forte se produit. Si elle est trop importante, l'ajout d'amorceur est arrêté. Si cela n'est pas suffisant, un refroidissement à l'azote liquide peut être effectué. Il faut être très vigilant lors de l'ajout d'amorceur car cette exothermie peut être très violente et très soudaine (pour certains essais, la température a augmenté de 50 °C en seulement quelques secondes).

L'essai n° 3 est le premier essai de copolymérisation effectué sur ce montage au laboratoire. Les conditions de réaction choisies sont celles qu'avait utilisées Natta[3]. Une exothermie a lieu avec une température maximale de 0 °C. Le rendement de 64 % obtenu pour cet essai est meilleur que celui obtenu par Natta (55 %). La quantité de résidu de synthèse, dont Natta ne fait pas mention, représente 20 % de la masse totale après synthèse.

L'essai n° 6 a été effectué dans les mêmes conditions de synthèse que le n° 3 mais en utilisant le pousse-seringue pour l'ajout d'amorceur afin de mieux contrôler l'exothermie de la réaction. Il se révèle efficace : l'ajout d'amorceur est plus régulier et l'exothermie est également moins violente que précédemment. La température maximale atteinte n'est plus que de - 22 °C. Le rendement est meilleur que précédemment puisqu'il atteint presque 80 %. De même, la quantité de résidu est beaucoup plus faible et représente moins de 10 %. L'addition à l'aide du pousse-seringue est donc préférable à celle avec l'ampoule de coulée. Par la suite, nous garderons donc le pousse-seringue.

Pour l'essai n° 10, le milieu de réaction est plus concentré (3,7 $mol.L^{-1}$). Une exothermie beaucoup plus importante a lieu avec une température maximale de 34 °C, qui est proche de la température d'ébullition du DMK. Une concentration du milieu en DMK plus importante favorise effectivement la cinétique de réaction mais augmente la température du milieu. Finalement, cette augmentation de la concentration du milieu diminue le rendement qui n'atteint même pas 50 % et augmente la quantité de résidu (26 %).

A partir de l'essai n° 12, et toujours pour contrôler plus efficacement l'exothermie qui peut être violente au cours de la polymérisation, l'amorceur est dilué trois fois avant d'être ajouté dans le réacteur. La concentration de celui-ci avant ajout est donc maintenant de 0,5 $mol.L^{-1}$ au lieu de 1,6 $mol.L^{-1}$. Cet essai reprend donc les mêmes conditions que le n° 6, exceptée la concentration de l'amorceur. Une exothermie a lieu avec une température maximale de - 13 °C. Les résultats sont assez similaires à ceux obtenus pour l'essai n° 6 et même un peu

meilleur : le rendement dépasse 80 % et la quantité de résidu est un peu plus faible (8 %). Ce sera par la suite cet essai qui servira de référence pour la synthèse.

Pour les essais précédents, l'exothermie a lieu après avoir ajouté environ un tiers du volume d'amorceur. Pour savoir si cette exothermie est vraiment nécessaire à la formation du copolymère, l'ajout de l'amorceur de l'essai n° 13 est arrêté juste avant celle-ci, c'est-à-dire un peu avant un tiers du volume d'amorceur prévu pour les synthèses précédentes. Le rapport [DMK] / [*n*-BuLi] est donc de 350 (au lieu de 100 pour les autres synthèses). La quantité de résidu soluble est la plus élevée en dépassant 55 % de la masse totale. Le rendement est également le plus faible de cette série d'essai et atteint tout juste 35 %. L'exothermie de la réaction semble donc être nécessaire pour atteindre un rendement élevé et obtenir des chaînes suffisamment longues pour précipiter. Cet aspect sera discuté avec l'étude des masses molaires (paragraphe III.3.1.2.4).

Comme décrit dans le chapitre précédent, la distillation du DMK sur parois froides n'est plus réalisée à partir de l'essai n° 27. Pour en connaître l'impact sur la synthèse, la structure et les propriétés du copolyester DMK / acétone, l'essai n° 38 a été réalisé dans les mêmes conditions que le n° 12. Une exothermie a lieu avec une température maximale de - 15 °C. Le rendement de polymérisation et la quantité de résidu sont semblables à ceux obtenus pour l'essai n° 12 : la suppression de la distillation n'a donc pas d'influence sur le rendement de la réaction.

Lors des essais précédents, une fois l'exothermie maitrisée, l'ajout du reste de l'amorceur n'entraîne pas d'exothermie supplémentaire. Il a donc été décidé, lors de l'essai n°41, d'arrêter l'ajout d'amorceur juste après l'exothermie, le rapport [DMK] / [*n*-BuLi] est donc ici de 250 et la température maximale suite à l'exothermie est de 18 °C. Le rendement de polymérisation et la quantité de résidu sont semblables à ceux obtenus pour l'essai n° 12.

A -60 °C, la polymérisation est lente et semble donc contrôlée par la température. Une faible exothermie a lieu au cours de la réaction. Au fur et à mesure de l'ajout d'amorceur, la température augmente, ce qui entraîne progressivement une augmentation de la constante de vitesse de polymérisation, et conduit à une autoaccélération qui explique les fortes exothermies observées lors de ces essais. D'autre part, si la température est trop basse et/ou s'il la quantité d'amorceur ajouté n'est pas assez importante, la polymérisation reste lente.

Les meilleurs rendements obtenus sont donc voisins de 80 % pour les essais n° 6, 12, 38 et 41. Et c'est également pour ces essais que la quantité de résidu la plus faible est obtenue. Les autres conclusions concernant ces essais sont les suivantes :

- un ajout d'amorceur mieux maitrisé avec le pousse-seringue est donc préférable ;
- le fait de diluer l'amorceur avant de l'ajouter au milieu réactionnel n'a pas d'influence sur le rendement, même s'il y a toujours une forte exothermie, cela permet aux manipulateurs de mieux la maîtriser ;
- la suppression de la distillation du DMK lors de la purification n'a pas d'influence sur le rendement de polymérisation ;
- après l'exothermie, l'ajout d'amorceur n'a pas d'influence sur le rendement.

III.3.1.2. Caractérisation du copolyester DMK / acétone

Pour chaque précipité obtenu, une série d'analyses a été effectuée pour connaître la structure du polymère (IR, RMN), les masses molaires (SEC) ainsi que certaines propriétés physiques (TGA, DSC, RX).

III.3.1.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique a été employée dans la littérature pour déterminer la structure des homopolymères du diméthylcétène[9, 10] ainsi que pour certains copolyesters du DMK avec les composés carbonylés[4-7, 11-13]. Il est ainsi possible de dresser un tableau indiquant les bandes de vibration caractéristiques du copolyester (Tableau III. 2,), celles de l'homopolymère ayant déjà été présentées dans le Tableau II. 2 (p.70).

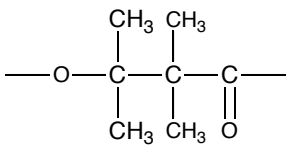
	motif de répétition	bandes caractéristiques (cm^{-1})	groupement
copolyester DMK / acétone		1720 et 1740 cm^{-1}	ν(C = O)

Tableau III. 2 : Bandes caractéristiques en infrarouge du copolyester DMK / acétone[3, 5, 7, 13].

Les spectres des différents polymères synthétisés sont tous identiques (Figure III. 4, e.g. copolymère n° 12). La bande caractéristique du carbonyle du copolyester à 1720 cm^{-1} est bien visible, et celles des homopolymères du DMK (à 1735, 1710 et à 1670 cm^{-1}) ne sont pas présentes. En plus de la bande d'élongation du carbonyle, ces spectres présentent tous deux bandes : l'une à 1260 cm^{-1}, l'autre à 1100 cm^{-1}. Par analogie avec l'homopolyester, ces bandes sont celles de la déformation de la liaison C – O. Celles-ci ne s'accompagnent pas des bandes caractéristiques de l'homopolyester (à 1050 cm^{-1}), du polyacétal (à 1180 cm^{-1}) ou de la polycétone (1365, 1385 cm^{-1}). Cependant, pour confirmer que les produits synthétisés sont bien les copolyesters dont la structure est une alternance DMK / acétone, l'analyse par RMN reste nécessaire.

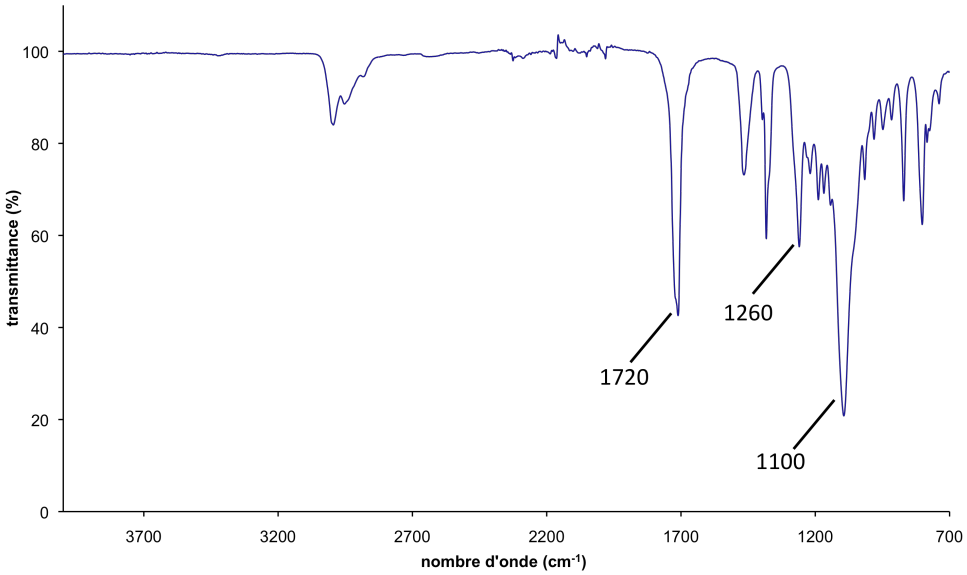


Figure III. 4 : Spectre infrarouge du polyester n° 12.

Sur la Figure III. 5 est représenté le spectre infrarouge du résidu de synthèse de la polymérisation n° 12. Celui-ci présente une allure quasi identique à celle du précipité. Cependant, bien que les bandes caractéristiques soient les mêmes, elles sont légèrement décalées de quelques cm^{-1}. Deux bandes de faibles intensités sont également visibles à 1820 et 1600 cm^{-1}. Elles ne correspondent pas à celles des homopolymères du DMK. Ce résidu semble posséder une structure voisine de celle du copolyester mais dont la masse molaire ne serait pas suffisante pour précipiter.

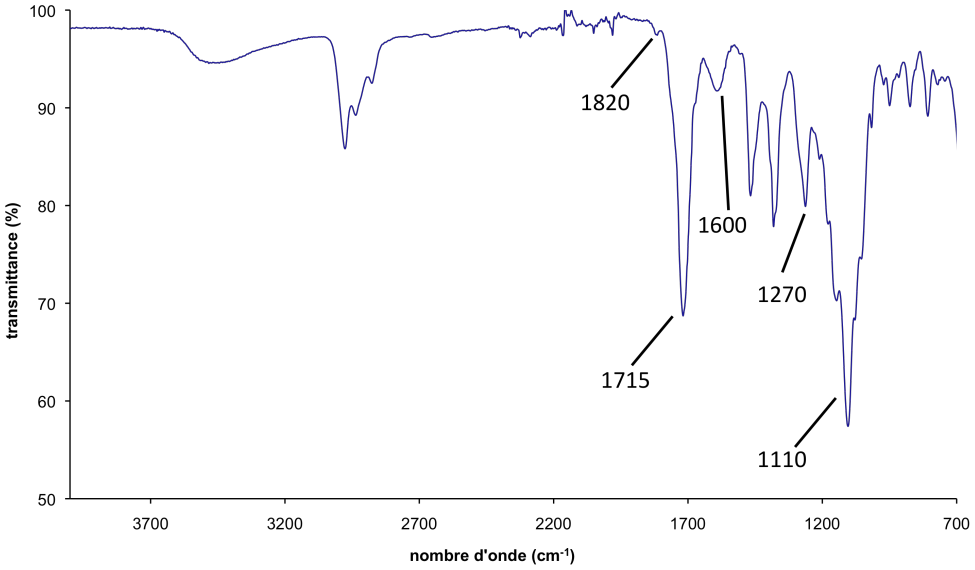


Figure III. 5 : Spectre infrarouge du résidu de synthèse n° 12.

III.3.1.2.2. Analyses par RMN ^{13}C et ^{1}H

La résonance magnétique nucléaire est la technique de choix, complétant la spectroscopie infrarouge, pour déterminer avec précision la structure des polymères. Les déplacements chimiques du copolyester DMK / acétone, prédites par simulations numériques en recoupant les résultats de plusieurs logiciels, sont regroupés dans le Tableau III. 3, ceux des homopolymères du DMK ont déjà été présentés dans le Tableau II. 3 (p.71).

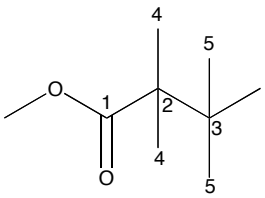
	motif de répétition	déplacements chimiques (ppm)	carbone	déplacements chimiques (ppm)	proton
copolyester DMK / acétone		173,5 – 180,5 48,2 – 48,5 83,3 – 88,7 pic double à 20,0 – 23,4	C_1 C_2 C_3 C_4 et C_5	1,13 1,12	H_4 H_5

Tableau III. 3 : Valeurs simulées des déplacements chimiques en RMN ^{13}C et ^{1}H pour le copolyester DMK / acétone.

Pour la RMN ^{13}C, on remarque que le copolyester DMK / acétone devrait présenter entre 83,3 et 88,7 ppm un pic caractéristique de sa structure alternée. Pour la RMN ^{1}H, tous les pics de ces polymères sont des singulets. Etant portés par des méthyles, les protons du

copolyester DMK / acétone sont prévus très proches l'un de l'autre. D'après ces simulations, il semble difficile de les distinguer des autres protons des homopolymères du DMK.

La Figure III. 6 représente le spectre, dans le chloroforme deutérié, du produit obtenu lors de la synthèse n° 12 (les spectres des autres essais étant identiques). Ce spectre présente les pics caractéristiques du motif alterné entre le DMK et l'acétone :

- 173,9 ppm pour le carbone C_1 du carbonyle ;
- 86,1 ppm pour le carbone C_3 en α de la fonction alcool (pic caractéristique) ;
- 52,4 ppm pour le carbone C_2 en α du carbonyle
- 22,0 ppm pour les carbones C_4 et C_5 des groupements méthyle qui sont équivalents deux à deux, ce pic est double.

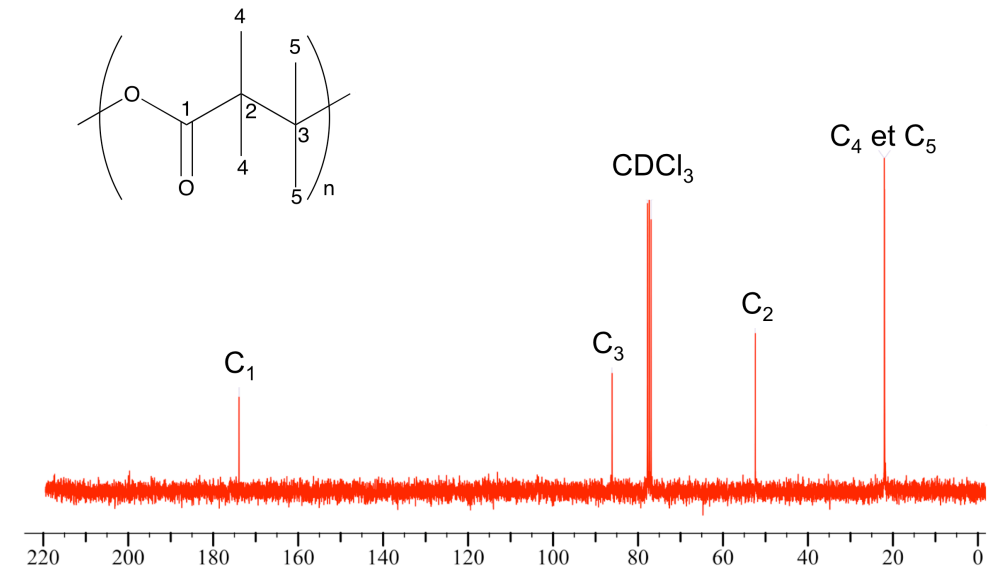


Figure III. 6 : Spectre RMN ^{13}C du copolyester DMK / acétone n° 12.

Les spectres RMN ^{1}H de ces copolyesters ont été effectués (Figure III. 7). Les spectres des autres essais sont rigoureusement identiques à celui-ci. Dans le motif du copolyester, les protons H_4 et H_5 sont des singulets qui sortent respectivement à 1,25 et 1,59 ppm et qui sont bien plus éloignés que ne le prévoient les simulations. Les intégrations de ces deux pics sont dans le rapport $\frac{I_{H_5}}{I_{H_4}} = 1{,}02$.

Les analyses RMN du carbone et du proton confirment les analyses par infrarouge : le produit obtenu est bien le copolyester alterné entre le DMK et l'acétone. Aucune autre structure, notamment les homopolymères du DMK, n'est visible.

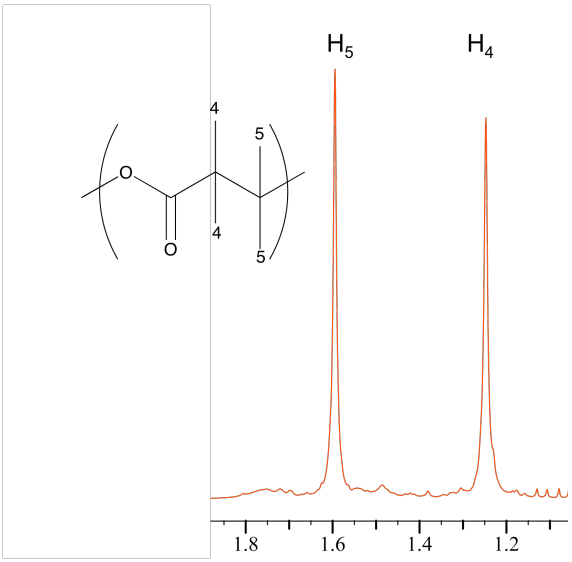


Figure III. 7 : Spectre RMN ^{1}H du copolyester DMK / acétone n° 12.

Un spectre RMN ^{13}C jmod du résidu de synthèse a aussi été réalisé pour déterminer la composition de ce liquide visqueux. Le jmod permet de séparer les carbones primaires et tertiaires d'une part, secondaires et quaternaires d'autre part. Comme le montre la Figure III. 8, de nombreux pics sont présents. D'après le Tableau III. 3, certains peuvent être attribués au copolyester alterné, à l'homopolyester ainsi qu'à l'isobutyrate d'éthyle (qui est l'ester correspondant à la neutralisation du DMK par l'éthanol : à 177,1 ; 60,2 ; 34,1 ; 19,1 et 14,3 ppm). Avec une plus faible intensité, les pics correspondant à l'homopolyacétal et à l'homopolycétone sont également présents. Mais de nombreux signaux n'ont pas pu être identifiés.

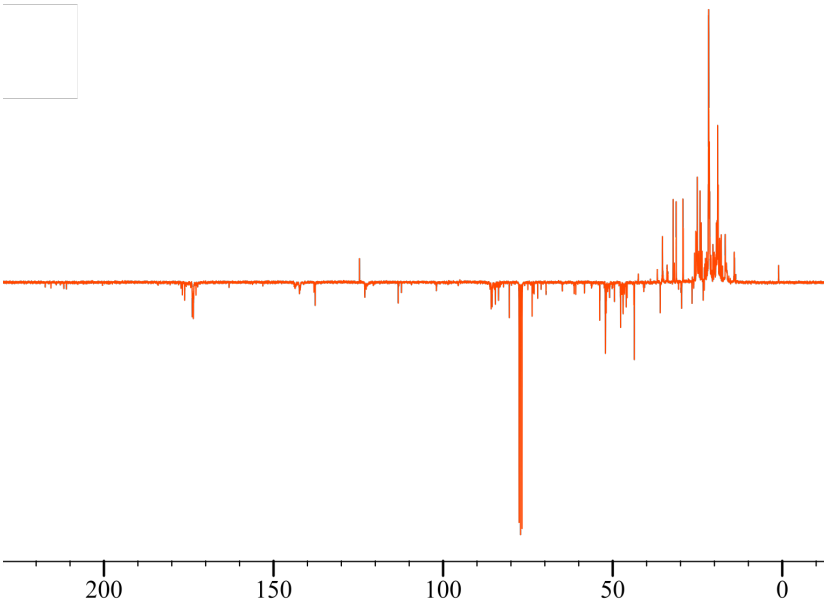


Figure III. 8 : Spectre RMN ^{13}C jmod du résidu de synthèse n° 12.

Le fait que les pics de ce spectre ne sont pas bien définis et que certains se présentent sous forme d'amas, laisse à penser que ce résidu est constitué d'un mélange d'oligomères de structures très complexes.

III.3.1.2.3. Réduction par les hydrures

Une dernière méthode, largement utilisée dans la littérature[3, 5, 11, 14, 15], devrait permettre de confirmer la structure de ces polyesters ; il s'agit de la réduction des polymères obtenus par de l'hydrure d'aluminium et de lithium ($LiAlH_4$). Porté à 60 °C pendant 24 heures dans le THF, le copolyester en présence d'hydrure peut être réduit tout d'abord en acide puis en diol (Figure III. 9).

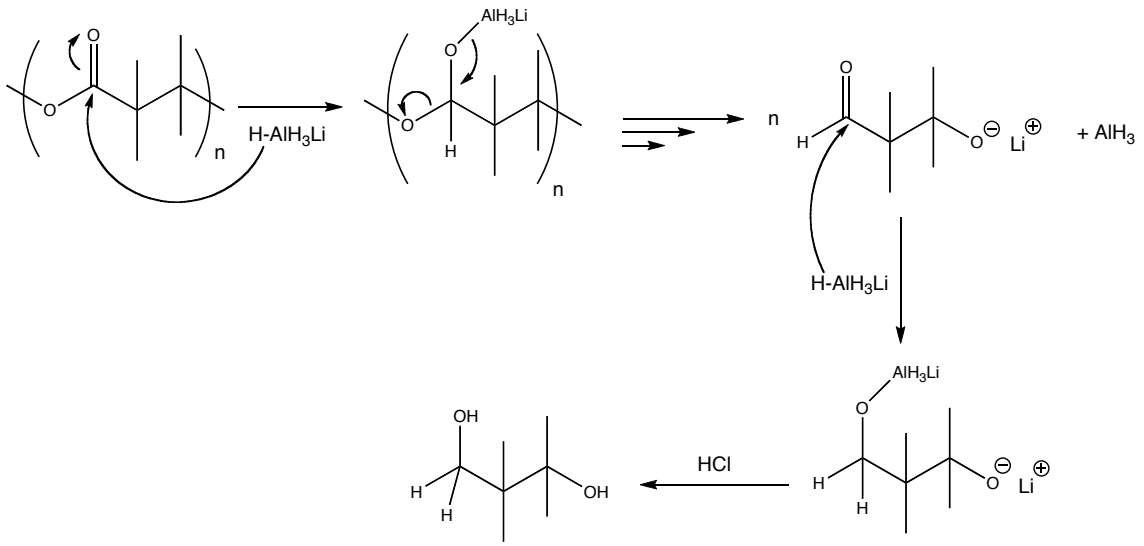


Figure III. 9 : Mécanisme de réduction du copolyester DMK/acétone en diol.

Pour les essais effectués, les différents rendements de cette réduction sont en moyenne de 60 %. Le liquide obtenu après réaction a été ensuite analysé par RMN ^{13}C et ^{1}H (dans l'eau deutériée). Sur la Figure III. 10 les carbones C_1 et C_3, liés aux fonctions alcool, sont les plus déblindés à 76,3 et 68, 8 ppm. Le carbone C_2 est intermédiaire à 40,5 ppm et les carbones les moins déblindés sont ceux des groupements méthyle équivalents deux à deux à 24,3 et 19,6 ppm.

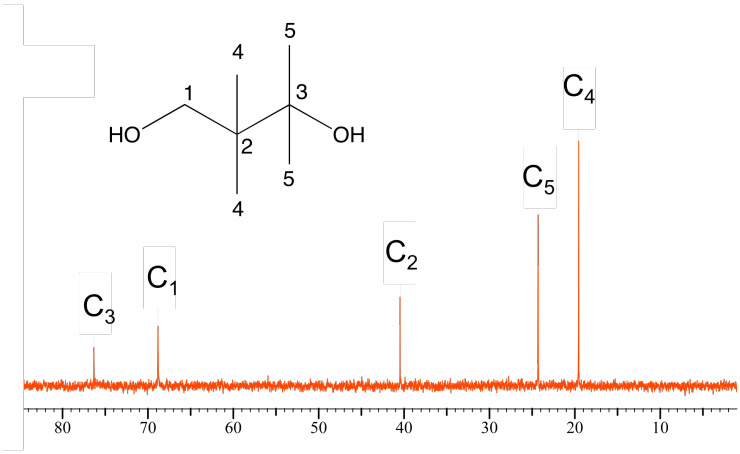


Figure III. 10 : Spectre RMN ^{13}C du produit de la réduction du copolyester DMK / acétone.

Sur le spectre RMN ^{1}H de la Figure III. 11, les protons alcooliques ne sont pas visibles car l'analyse a été effectuée dans l'eau deutériée. Les protons n'étant pas couplés, les pics sont des singulets. Les protons les plus déblindés sont ceux qui sont proches des fonctions alcool, donc ici les deux protons H_1 à 3,5 ppm ; les protons des groupements méthyle H_4 et H_5 sont les moins déblindés à 0,9 et 1,2 ppm. Les intégrations correspondant aux différents protons sont présentées dans le Tableau III. 4.

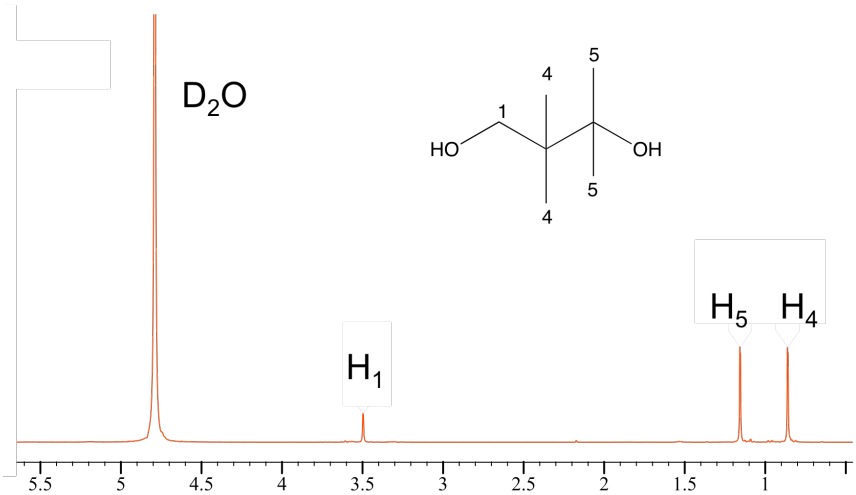


Figure III. 11 : Spectre RMN ^{1}H du produit de réduction du copolyester DMK / acétone.

	déplacement (ppm)	intégration
H_1	3,5	2,00
H_4	0,9	6,24
H_5	1,2	6,08

Tableau III. 4 : Déplacements chimiques et intégrations des protons du diol.

On retrouve bien deux protons en H_1 ainsi que trois protons pour chacun des méthyles en H_4 et H_5. La structure du diol correspond donc parfaitement au composé attendu par réduction de la structure alternée DMK / acétone.

III.3.1.2.4. Chromatographie d'exclusion stérique

Pour connaître les masses molaires moyennes des copolyesters synthétisés, ceux-ci ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le dichlorométhane (voir annexe 6). Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre, données en équivalent polystyrène et les indices de polymolécularité I_p sont regroupés dans le Tableau III. 5.

n° essai	$\overline{M_n}$ (g.mol^{-1})	I_p
3	6300	2,3
6	8000	2,0
10	5800	1,7
12	8400	1,9
13	3600	1,4
38	7000	2,9
41	5800	2,1

Tableau III. 5 : Masses molaires moyennes en nombre obtenues par SEC dans CH_2Cl_2.

Pour tous ces essais, les masses molaires sont du même ordre de grandeur, seul l'essai n° 13 présente des masses plus faibles que les autres (3600 g.mol^{-1}). L'exothermie, qui n'a pas eu lieu lors de cet essai, pourrait être la cause de ce résultat. Les masses molaires les plus élevées sont obtenues pour les essais qui ont eu les meilleurs rendements de réaction, c'est-à-dire les essais n° 6, 12 et 38. Pour ces copolyesters, les masses sont comprises entre 7000 et 8400 g.mol^{-1}.

Les indices de polymolécularité, compris entre 2 et 3, sont assez élevés pour des polymérisations anioniques, mais s'explique par l'addition progressive de l'amorceur qui engendre un amorçage permanent responsable de cette distribution large.

Les masses molaires théoriques, calculées à partir du rapport [DMK] / [*n*-BuLi] (qui est de 100), devraient être de 12800 g.mol^{-1}, la masse molaire du motif étant de 128 g.mol^{-1}. Or les

masses molaires obtenues par SEC sont plus faibles. Il est donc possible que des réactions de transfert aient lieu au cours de la polymérisation. Néanmoins, il est difficile de conclure, à partir de ces masses théoriques, d'autant plus qu'une partie des chaînes amorcées n'a pas précipité et se trouve dans le résidu. Il faut également noter que les masses molaires obtenues par SEC ne représentent pas les masses molaires vraies mais des équivalents polystyrène.

De plus, on remarque que les masses molaires sont fonction du rendement : plus celui-ci est élevé, plus la masse molaire obtenue sera grande (exception faite de l'essai n° 41 qui a un rendement de 79 % avec une masse molaire moyenne de seulement 5800 $g.mol^{-1}$).

Les analyses des résidus de synthèse confirment qu'il s'agit de petites masses molaires qui ne précipitent pas (Tableau III. 6).

n° essai	$\overline{M_n}$ ($g.mol^{-1}$)	I_p
3	500	2,8
6	675	2,2
10	800	2,0
12	500	2,0
13	1000	2,0
38	700	2,3
41	800	2,2

Tableau III. 6 : Masses molaires moyennes en nombre pour les résidus de synthèse.

III.3.1.2.5. Dégradation thermique des copolyesters

Les différents copolyesters ont été analysés par analyse thermogravimétrique (TGA), sous azote à 10 $°C.min^{-1}$, afin de connaître leur température de dégradation (voir annexe 7).

Sur la Figure III. 12, sont représentées la courbe de dégradation du copolyester ainsi que celle du résidu de la synthèse n° 12. Le copolyester est très stable jusqu'à 250 °C puis une perte de masse brutale et totale intervient entre 275 et 350 °C (onset de 280 °C).

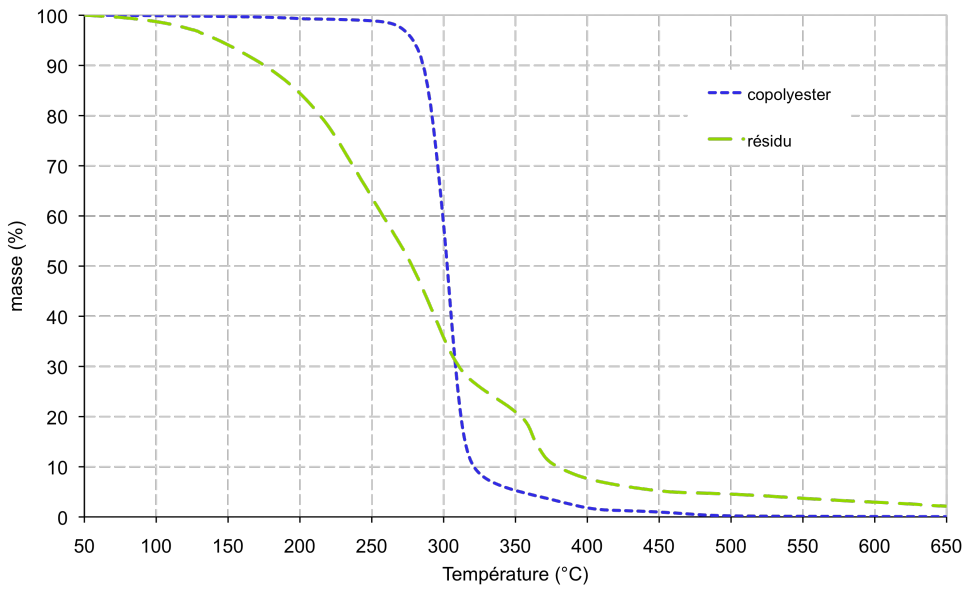


Figure III. 12 : Courbes thermogravimétriques du copolyester n° 12 et du résidu (sous azote, 10 °C/min).

Quant au résidu de synthèse, constitué des masses molaires les plus faibles, on observe une perte de masse lente et continue dès 50 °C.

Les courbes thermogravimétriques des autres copolyesters synthétisés présentent toutes la même allure : ils sont parfaitement stables jusqu'à une température de début de dégradation comprise entre 240 et 260 °C, puis une perte brutale de masse est également observée (onset compris entre 270 et 290 °C).

III.3.1.2.6. Analyse enthalpique différentielle (D.S.C.)

Les analyses DSC ont été réalisées en effectuant trois cycles de - 50 à + 180 °C (voir annexe 9) :

- une première montée en température à 10 °C.min^{-1} ;
- une recristallisation à 5 ° C.min^{-1} ;
- une seconde montée en température à 10 °C.min^{-1}.

Les thermogrammes obtenus sont complexes : la transition vitreuse peut être plus ou moins bien marquée et les pics endothermiques de fusion peuvent présenter soit deux pics distincts, comme c'est le cas Figure III. 13, soit un seul pic avec un épaulement plus ou moins

important. Néanmoins, tous les polymères sont semi-cristallins et présentent donc une transition vitreuse et une fusion. Les tableaux de résultats (Tableaux III. 7, 8 et 9) donnent les enthalpies totales du ou des différents pics, les températures entre parenthèses correspondent aux épaulements des pics de fusion. De plus, généralement lors de la deuxième montée en température, on remarque nettement pour certains échantillons, qu'une cristallisation a lieu en même temps que la fusion.

Ces différents endothermes peuvent être dus à un polymorphisme, comme c'est le cas, en particulier, pour l'homopolycétone du DMK[1], pour laquelle deux phases cristallines α et β ont été déterminées. La phase α est obtenue après précipitation du polymère et la forme β est obtenue par un recuit à 190 °C de la phase α. Les proportions entre les deux phases dépendent du traitement thermique et du temps de recuit. Des anomalies, au niveau de enthalpies mesurées et des taux de cristallinité associés par diffraction des rayons X, sont ainsi mentionnées par Bienvenu[1] lors de l'étude des homopolymères.

Dans notre cas, les thermogrammes sont fortement dépendants de l'essai considéré. La détermination graphique de la ligne de base est parfois délicate ce qui ajoute une incertitude supplémentaire dans le calcul des enthalpies de fusion.

La première montée en température est représentée sur la Figure III. 13 et les résultats compilés dans le Tableau III. 7.

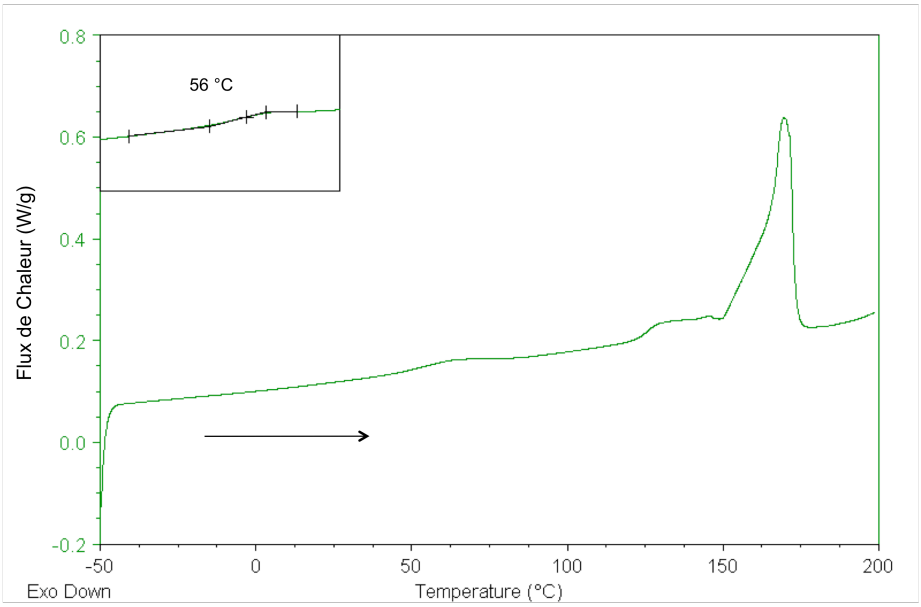


Figure III. 13 : Thermogramme du copolyester n° 6 (1er cycle, 10 °C.min^{-1}).

Les températures de transition vitreuse de ces copolyesters sont toutes du même ordre de grandeur, comprises entre 50 et 61 °C (sauf pour l'essai n° 13). Les températures de fusion sont quant à elles plus disparates. Une première température de fusion (ou épaulement) est comprise entre 125 et 140 °C. Le pic correspondant est toujours plus petit que le second pour lequel la température de fusion est comprise entre 154 et 170 °C (sauf pour l'essai n° 13). Les enthalpies de fusion sont quant à elles comprises entre 30,0 et 34,4 $J.g^{-1}$. Seuls les échantillons n° 3 et 6 présentent une cristallinité plus forte (49,2 et 49,0 $J.g^{-1}$).

n° essai	T_g (°C)	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} ($J.g^{-1}$)
3	53	132 et 163	49,2
6	56	(135) 170	49,0
10	50	(125) 154	30,9
12	61	139 et 170	34,4
13	43	133 et 144	30,0
38	51	140 et 172	32,0
41	56	(140) 170	32,8

Tableau III. 7 : Températures de transition vitreuse, de fusion et enthalpies de fusion des copolyesters (1ère montée).

Le cycle de recristallisation du copolyester est représenté sur la Figure III. 14 et les résultats compilés dans le Tableau III. 8. Les thermogrammes obtenus présentent tous un exotherme de cristallisation bien défini, sauf pour l'essai n° 13 pour lequel il n'y a pas de recristallisation, ce qui est probablement dû aux masses molaires plus faibles de ce copolyester.

Les températures de cristallisation, calculées au sommet du pic, sont alors comprises entre 104 et 129 °C. On remarque donc un phénomène de surfusion important. Les températures les plus faibles sont obtenues pour les masses molaires les plus petites (n° 3, 10, 41). Les enthalpies de cristallisation sont comprises entre 30 et 42 $J.g^{-1}$. Elles sont également du même ordre de grandeur que les enthalpies de fusion, sauf pour les essais n° 3 et 6, pour lesquels elles sont plus faibles (41,5 et 42,5 $J.g^{-1}$).

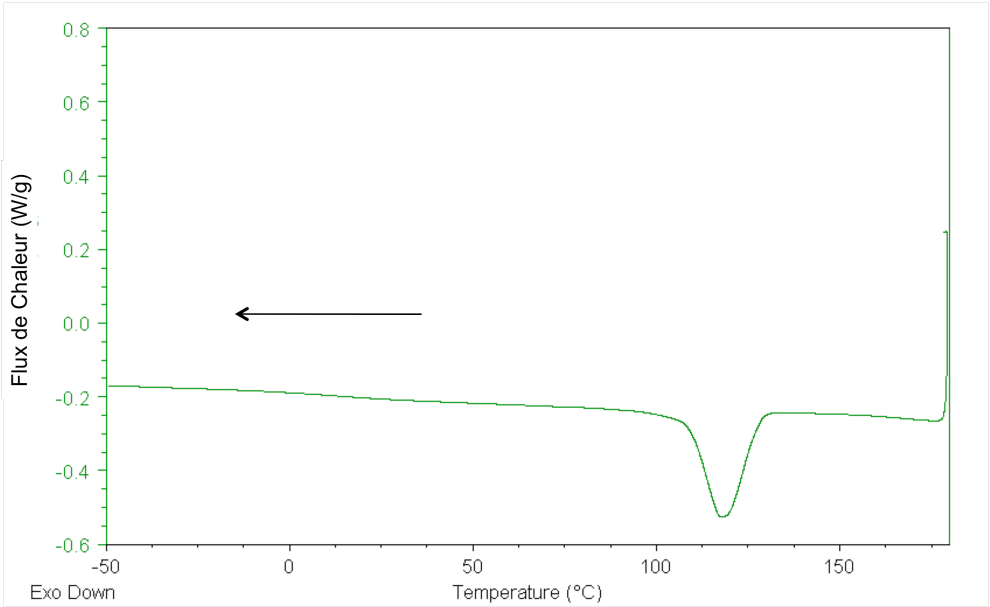


Figure III. 14 : Thermogramme du copolyester DMK / acétone n° 6 (recristallisation, 5 °C.min^{-1}).

n° essai	T_{crist} (°C)	ΔH_{crist} (J.g^{-1})
3	110	41,5
6	117	42,5
10	104	30,2
12	128	37,1
13	pas de recristallisation	
38	129	42,8
41	114	39,8

Tableau III. 8 : Températures et enthalpies de recristallisation des copolyesters.

La 2ème montée en température est représentée sur la Figure III. 15 et les résultats rassemblés dans le Tableau III. 9. Les thermogrammes obtenus sont complexes comme lors de la première montée et présentent tous un ou plusieurs pics de fusion. Au vu de la forme de certains pics, il est incontestable qu'une recristallisation ait lieu en même temps que la fusion. Seul l'essai n° 13 ne présente qu'un petit pic. En effet, aucune recristallisation n'a été observée lors du refroidissement pour cet essai.

Au cours de cette deuxième montée, les températures de transition vitreuse sont nettement moins visibles que lors de la première montée et les valeurs de ces températures, comprises entre 11 et 30 °C, sont beaucoup plus faibles que précédemment.

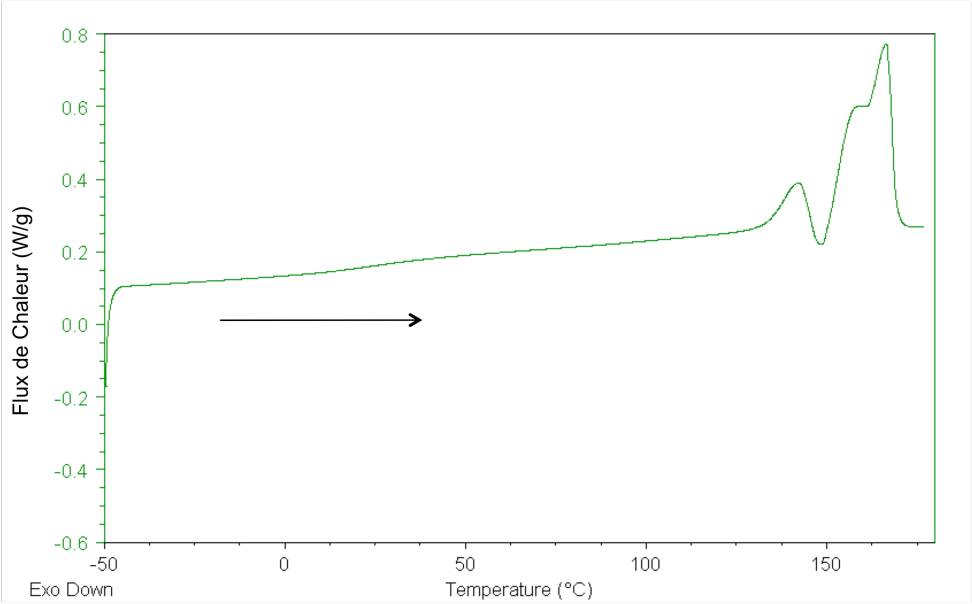


Figure III. 15 : Thermogramme du copolyester n° 6 (2ème montée, 10 °C.min^{-1})

Pour les essais n° 3, 10, 12 et 38, les températures sont quasi-identiques à celles de la première montée. Les essais n° 6 et 41 présentent pour cette deuxième montée en température deux pics de fusion au lieu d'un et pour l'essai n° 13, un pic au lieu de deux.

n° essai	T_g (°C)	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} (J.g^{-1})
3	26	137 (152) 162	42,2
6	24	142 (158) 166	43,7
10	30	(134) 153	33,9
12	13	(144) 153	38,1
13	21	145	0,9
38	11	145 et 161	43,4
41	12	135 et 158	40,5

Tableau III. 9 : Températures de transition vitreuse, de fusion et enthalpies de fusion des copolyesters (2ème montée).

Les enthalpies de fusion sont toujours du même ordre de grandeur que lors de la première montée ou lors de la cristallisation et sont globalement légèrement plus élevées que les enthalpies de cristallisation. La proportion de la phase cristalline n'a donc pas beaucoup varié entre la première et la deuxième montée.

Les analyses DSC montrent que les copolyesters synthétisés sont semi-cristallins. Ils recristallisent à 5 °C.min^{-1} si les masses molaires moyennes sont suffisamment élevées.

III.3.1.2.7. Diffraction des rayons X

L'analyse des copolyesters par diffraction des rayons X permet de confirmer la structure cristalline de ces matériaux, et de calculer le taux de cristallinité (voir annexe 8). Les différents copolyesters synthétisés présentent le même diffractogramme RX dont l'un est représenté sur la Figure III. 16, ainsi que sa déconvolution.

Les diffractogrammes des copolyesters présentent une raie principale à 17,2° ainsi que des raies de diffraction moins bien définies à des angles de diffraction (2θ) de 16,3° et 18,9°.

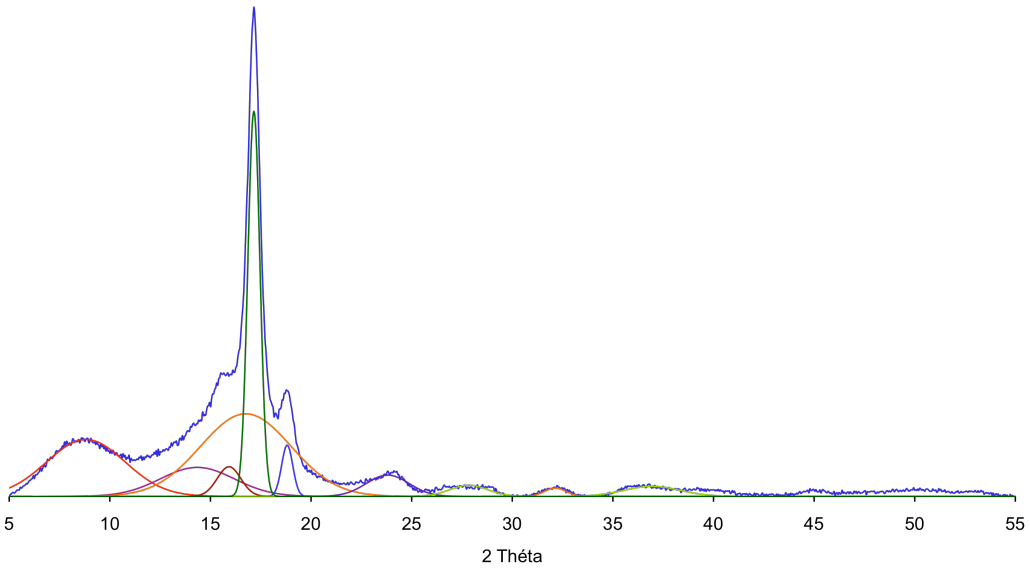


Figure III. 16 : Déconvolution du spectre de diffraction des RX du copolyester n° 12.

A partir des traitements mathématiques effectués sur les déconvolutions des spectres, les taux de cristallinité des copolyesters ont pu être calculés et rassemblés dans le Tableau III. 10.

n° essai	Taux de cristallinité Xc (%)	ΔH_0 pour Xc = 100 % ($J.g^{-1}$)
3	33	149
6	34	144
10	32	94
12	40	85
13	38	79
38	37	86
41	49	67

Tableau III. 10 : Estimation des taux de cristallinité des copolyesters.

Les copolyesters ont des taux de cristallinité compris entre 32 et 49 %. Par contre ces taux de cristallinité ne sont pas vraiment corrélés avec les enthalpies de fusion mesurées par DSC lors de la première montée. Les enthalpies les plus élevées correspondent ici aux taux de cristallinité les plus faibles (essais n° 3 et 6).

Des particularités identiques ont été reportées par Bienvenu[1] plus spécifiquement pour l'homopolycétone du DMK. Le polymorphisme de ce type de polymère et les transitions entre les phases cristallines en cours d'analyse sont vraisemblablement responsables de ces observations.

A partir des taux de cristallinité de ces copolyesters et des résultats de DSC, on peut calculer l'enthalpie de fusion d'un matériau 100 % cristallin, en supposant que les ΔH_0 de fusion des différentes phases cristallines associées aux différents endothermes sont identiques. Les valeurs calculées dans le Tableau III. 10 sont comprises entre 67 et 149 $J.g^{-1}$. Cette large plage de ΔH_0 doit être le reflet de la coexistence des différentes phases cristallines, qui sont présentes en proportions variables suivantes les synthèses, et suggère que l'hypothèse suivant laquelle les enthalpies de fusion sont identiques pour les différentes formes cristallines n'est pas valable.

III.3.1.3. Conclusion concernant ces synthèses

Nous avons synthétisé des copolymères DMK / acétone avec des rendements proches de 80 %, et supérieurs à ceux reportés dans la littérature. Après analyses par infrarouge et RMN, les structures des produits obtenus au cours de ces synthèses ont bien été définies comme celles de copolyesters alternés DMK / acétone. Les masses molaires des copolyesters restent modestes avec une valeur moyenne de 7300 $g.mol^{-1}$ pour les meilleurs rendements. Ces copolyesters sont semi-cristallins et présentent un taux de cristallinité moyen de 36 %. Leurs thermogrammes DSC sont particuliers, ce qui est sûrement dû à un polymorphisme. Des températures moyennes de transition vitreuse de 54 °C et de fusion de 163 °C ont été observées. Etant donné leur température de dégradation comprise entre 250 et 300 °C, cela laisse une fenêtre de température assez large pour leur transformation.

III.3.2. Influence du solvant

III.3.2.1. Synthèse

Dans ce paragraphe, l'influence du solvant sur la copolymérisation du DMK avec l'acétone a été étudiée, en termes de rendement, de structure et de propriétés. Deux nouveaux solvants ont donc été testés : l'heptane ($\varepsilon = 1,8$, voisine de celle du toluène pour lequel $\varepsilon = 2,4$) et le dichlorométhane, solvant un peu plus polaire que les précédents ($\varepsilon = 8,9$).

L'heptane a déjà été utilisé par Natta en 1972[5], avec les conditions de synthèse suivantes :

- DMK / acétone = 0,8 ;
- [DMK] / [BuLi] = 60 ;
- [DMK] = 1,4 mol.L^{-1} ;
- T = – 70 °C, la réaction a lieu dans un réacteur plongé dans un bain de carboglace saturée en méthanol.

Afin de se rapprocher des conditions utilisées dans le toluène, nous avons alors adapté ces paramètres, de sorte à avoir :

- DMK / acétone = 0,8 (rapport identique aux essais précédents) ;
- [DMK] / [BuLi] = 100 ;
- [DMK] = 1,4 mol.L^{-1} ;
- température de polymérisation = – 60 °C ;
- amorceur : *n*-butyllithium à 0,5 mol.L^{-1}.

L'essai dans le dichlorométhane, quant à lui, reprend exactement les mêmes conditions que l'essai n° 12, avec une concentration en DMK de 2,8 mol.L^{-1}.

Dans le Tableau III. 11, sont récapitulés les résultats de ces polymérisations. L'essai n° 12 est à nouveau indiqué à titre de comparaison.

n° essai	solvant	masse DMK (g)	$[DMK]_{réacteur}$ ($mol.L^{-1}$)	masse précipitée (g)	Rendement (%)	Résidu / masse totale (%)
12	toluène	93,5	2,8	139,8	82	8
22	heptane	45,8	1,4	53,5	64	22
23	CH_2Cl_2	34,4	2,8	45,2	72	14

Tableau III. 11 : Résultats en fonction du solvant utilisé.

Pour l'essai n° 22 réalisé dans l'heptane, aucune exothermie violente n'a été observée. La température augmente néanmoins jusqu'à – 45 °C au cours de l'ajout. Avec un rendement de 64 %, cet essai conduit à un rendement similaire à ceux trouvés par Natta[5], qui étaient compris entre 55 et 68 %, mais il reste inférieur au rendement obtenu dans le toluène. La quantité de résidu de synthèse avec l'heptane est plus importante que dans l'essai n° 12 et atteint 22 % de la masse totale récupérée. Pour les essais réalisés dans le toluène, la diminution de la concentration du milieu de 3,7 $mol.L^{-1}$ à 2,8 $mol.L^{-1}$ avait induit une augmentation du rendement. Si la dilution est un facteur positif vis-à-vis du rendement, on peut supposer que dans l'heptane, qui a une polarité voisine du toluène, le rendement aurait été encore moins bon avec une concentration de 2,8 $mol.L^{-1}$ qu'avec une concentration de 1,4 $mol.L^{-1}$.

Pour la manipulation n° 23, il n'y a également pas eu d'exothermie (la température maximale lors de l'ajout d'amorceur étant de – 55 °C). Le rendement obtenu est cependant assez proche de ceux des essais effectués dans le toluène. La quantité de résidu se trouve elle aussi dans les mêmes proportions que pour les essais précédents.

A la vue de ces premiers résultats, il semblerait que la polarité du solvant n'a pas une influence très importante sur le rendement de polymérisation, le toluène restant le meilleur solvant

Il faut cependant noter que dans le dichlorométhane, la réaction d'amorçage est différente. En effet, l'anion Bu^- attaque d'abord le dichlorométhane pour former un carbène qui est le véritable amorceur de la polymérisation (Figure III. 17).

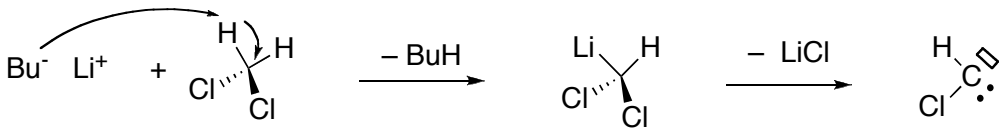


Figure III. 17 : Formation du carbène en présence de dichlorométhane et de *n*-butyllithium[16].

Cet essai ne constitue donc plus uniquement un changement de solvant mais également un autre type d'amorçage.

III.3.2.2. Analyses

Les résultats des analyses structurales (infrarouge, RMN et réduction par $LiAlH_4$) de ces polymères sont identiques à celles présentées au paragraphe III.3.1.2. Les produits obtenus lors des essais n° 22 et 23 sont donc des copolyesters alternés DMK / acétone.

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique indiquent que les masses molaires des copolyesters obtenus dans l'heptane et le dichlorométhane sont plus petites que celles obtenues dans le toluène (Tableau III. 12). Ces valeurs sont néanmoins du même ordre de grandeur. Les indices de polymolécularité restent similaires.

n° essai	$\overline{M_n}$ (g.mol^{-1})	I_p
12	8400	1,9
22	5500	2,3
23	4500	2,2

Tableau III. 12 : Masses molaires obtenues par SEC dans le dichlorométhane, en équivalent polystyrène.

Les courbes thermogravimétriques obtenues par TGA (sous azote à 10 °C.min^{-1}) présentent les mêmes allures que pour les essais précédents. Ces polymères sont stables jusqu'à une température de 240 °C (onset) puis la perte de masse chute brutalement et est totale entre 300 °C et 350 °C.

Les thermogrammes DSC ont toujours des allures complexes. Lors de la première montée (10 °C.min^{-1}), une transition vitreuse et deux pics endothermiques de fusion sont bien visibles (Tableau III. 13).

n° essai		T_g (°C)	T_{fus} ou T_{crist} (°C)	ΔH_{fus} ou ΔH_{crist} (J.g^{-1})
12	1ère montée	61	139 170	34,4
	recristallisation	-	128	37,1
	2ème montée	13	(144) 159	38,1
22	1ère montée	63	122 et 167	30,2
	recristallisation	-	119	34,2
	2ème montée	13	(135) 156	37,7
23	1ère montée	56	127 et 160	37,5
	recristallisation	-	124	37,5
	2ème montée	non visible	138 157	41,1

Tableau III. 13 : Température de transition vitreuse, températures et enthalpies de fusion (1ère montée).

Les températures de transition vitreuses voisines de 60 °C, sont proches de celles obtenues précédemment. Il en est de même pour les températures et les enthalpies de fusion qui sont du même ordre de grandeur.

Lors de la recristallisation (5 °C.min^{-1}), un seul pic exothermique est visible. Les températures sont également voisines de celles obtenues précédemment. Pour l'essai n° 23, l'enthalpie de recristallisation, malgré des masses molaires plus faibles, est également voisine de l'enthalpie de fusion.

Pour la deuxième montée en température (10 °C.min^{-1}), la transition vitreuse est beaucoup moins visible que lors de la première (voire pas du tout pour l'essai n° 23) et également plus faible.

Deux pics endothermiques de fusion sont visibles, mais ne sont pas bien séparés. Les températures de fusion sont identiques pour les essais n° 22 et 23. Les enthalpies de fusion sont un peu plus élevées que celles de recristallisation. En comparant avec les valeurs obtenues pour l'essai n° 12, bien que les masses molaires des essais n° 22 et 23 soient plus petites, les

enthalpies de fusion sont voisines. La valeur du taux de cristallinité de ces polymères devrait donc être du même ordre de grandeur.

En ce qui concerne les analyses de diffraction des rayons X, les spectres obtenus pour les essais n° 22 et 23 ont la même allure que les précédents et présentent les mêmes raies cristallines. Les résultats des calculs de taux de cristallinité à partir des déconvolutions des spectres sont présentés dans le Tableau III. 14.

n° essai	Taux de cristallinité Xc (%)	ΔH_0 pour Xc = 100 % ($J.g^{-1}$)
12	40	85
22	27	112
23	28	134

Tableau III. 14 : Taux de cristallinité calculés par déconvolution des spectres RX.

Ces taux de cristallinité sont légèrement inférieurs à ceux obtenus précédemment (qui étaient aux alentours de 35 %) mais les masses molaires sont ici un peu plus faibles. Cependant, ces résultats sont toujours en désaccord avec les analyses DSC qui montraient des enthalpies de fusion et de recristallisation équivalentes aux essais réalisés dans le toluène.

III.3.2.3. Conclusion

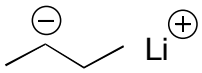
Le meilleur solvant utilisé pour la copolymérisation du DMK avec l'acétone reste le toluène, bien que les rendements obtenus avec l'heptane et le dichlorométhane soient tout à fait corrects. Avec ces deux solvants, les copolymères obtenus, bien qu'ayant des masses molaires un peu plus faibles, présentent la même structure alternée DMK / acétone et ont des propriétés thermiques équivalentes à celles des copolyesters synthétisés dans le toluène.

III.3.3. Influence de la nature de l'organolithien

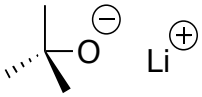
III.3.3.1. Synthèse

Après l'influence du solvant, celle de la structure de l'amorceur a été étudiée. Pour cela, tout en gardant un amorceur de type lithié, deux autres amorceurs ont été testés :

- le *sec*-butyllithium, avec lequel l'amorçage sera du même type qu'avec le *n*-butyllithium, l'encombrement stérique de ce carbanion pouvant influencer la synthèse ;



- le *tert*-butylate de lithium : en plus de l'encombrement stérique qui peut à nouveau avoir une influence, l'extrémité active de l'amorceur est de type alcoolate (*tert*-BuO$^-$).



Les conditions de synthèse sont identiques à celles utilisées pour l'essai n° 12, c'est-à-dire :

- solvant : toluène ;
- [DMK] = 2,8 mol.L^{-1} ;
- DMK / acétone = 0,8 ;
- [DMK] / [BuLi] = 100 ;
- température de polymérisation = – 60 °C ;
- les amorceurs sont ajoutés dans le milieu réactionnel à une concentration de 0,5 mol.L^{-1}.

Dans le Tableau III. 15, sont récapitulés les résultats de ces polymérisations. L'essai n° 12 est à nouveau indiqué à titre de comparaison.

n° essai	amorceur	masse DMK (g)	masse précipitée (g)	Rendement (%)	Résidu / masse totale (%)
12	*n*-BuLi	93,5	139,8	82	8
32	*sec*-BuLi	57,0	60,0	58	25
33	*tert*-BuOLi	67,1	65,5	53	31

Tableau III. 15 : Résultats des manipulations avec différents amorceurs.

Pour l'essai n° 32, une forte exothermie a lieu (T_{max} = 12 °C), par contre pour l'essai n° 33, aucune exothermie n'a été observée. Avec 58 et 53 % de rendement, ces deux essais sont

nettement moins bons qu'avec le *n*-butyllithium. Les quantités de résidus de synthèse sont aussi beaucoup plus élevées. Cela peut s'expliquer par l'encombrement stérique des amorceurs.

III.3.3.2. Analyses

Les résultats des analyses structurales (infrarouge, RMN et réduction) de ces polymères sont identiques à celles présentées au paragraphe III.3.1.2. Les produits obtenus lors des essais n° 32 et 33 sont donc des copolyesters alternés DMK / acétone.

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique indiquent que les masses molaires moyennes en nombre des copolyesters sont plus petites que celles obtenus avec le *n*-BuLi (Tableau III. 16). En particulier l'essai n°32, qui avec une masses molaire moyenne de 2600 $g.mol^{-1}$, est l'essai pour lequel la masse la plus petite est obtenue avec un indice de polymolécularité élevé.

n° essai	$\overline{M_n}$ ($g.mol^{-1}$)	I_p
12	8400	1,9
32	2600	2,8
33	4500	1,9

Tableau III. 16 : Masses moyennes en nombre obtenues par SEC dans le dichlorométhane.

Les courbes thermogravimétriques obtenues par TGA présentent les mêmes allures que pour les essais précédents. Ces polymères sont stables jusqu'à une température de 275 °C pour l'essai n° 32 et de 250 °C pour l'essai n° 33. Puis la perte de masse augmente brutalement et la dégradation est complète à 350 °C.

Les thermogrammes, obtenus lors des analyses DSC, ont les mêmes allures complexes que précédemment. Les mesures des différentes températures et enthalpies sont récapitulées dans le Tableau III. 17. Les remarques qui ont été faites précédemment sont également valables ici.

n° essai		T_g (°C)	T_{fus} ou T_{crist} (°C)	ΔH_{fus} ou ΔH_{crist} ($J.g^{-1}$)
12	1ère montée	61	139 et 170	34,4
	recristallisation	-	128	37,1
	2ème montée	13	(144) et 159	38,1
32	1ère montée	60	(125) et 158	33,7
	recristallisation	-	111	35,1
	2ème montée	18	136 et 155	36,5
33	1ère montée	58	(127) et 159	31,5
	recristallisation	-	111	35,1
	2ème montée	17	136 et 157	35,3

Tableau III. 17 : Températures de transition vitreuse, de fusion et enthalpies de fusion des copolyesters.

En ce qui concerne les analyses de diffraction des rayons X, les spectres obtenus pour les essais n° 32 et 33 ont la même allure que les précédents et présentent les mêmes raies cristallines. Les résultats des calculs de taux de cristallinité à partir des déconvolutions des spectres sont présentés dans le Tableau III. 18 et montrent les mêmes particularités que celles déjà mentionnées précédemment.

n° essai	Taux de cristallinité Xc (%)	ΔH_0 pour Xc = 100 % ($J.g^{-1}$)
12	40	85
32	27	125
33	31	102

Tableau III. 18 : Taux de cristallinité calculés à partir de la déconvolution des spectres.

III.3.3.3. Conclusion

Les deux amorceurs testés n'améliorent pas les résultats obtenus avec le *n*-butyllithium. Les structures des nouveaux polymères sont toujours alternées DMK / acétone. Ils présentent des masses molaires un peu plus faibles et se dégradent aux mêmes températures. Les résultats des analyses DSC et RX sont semblables à ceux des copolyesters synthétisés avec le *n*-butyllithium.

III.3.4. Amorçage par le naphtalène sodium

III.3.4.1. Synthèse

Un autre type d'amorceur a été testé. Notre choix s'est porté sur le naphtalène-sodium qui est l'amorceur de choix pour synthétiser l'homopolyester du DMK. Les conditions optimum pour cet homopolyester correspondent à un amorçage réalisé par transfert électronique à partir d'une solution de naphtalène-sodium dans le THF, la polymérisation se déroulant dans l'éther diéthylique à – 10 °C, avec un rapport [DMK] / [amorceur] de 50 et une concentration en DMK de 1,7 $mol.L^{-1}$. La concentration de l'amorceur avant ajout est de 1 $mol.L^{-1}$. Dans ces conditions, le rendement de synthèse en homopolyester est au maximum de 96 % et les masses molaires moyennes en nombre de 13200 $mol.L^{-1}$ (I_p = 2,4) [1].

Nous avons choisi de nous placer dans des conditions semblables pour synthétiser des copolymères, en espérant que l'ajout d'acétone modifie peu le milieu et que l'amorçage ait toujours lieu pour permettre une alternance DMK – acétone.

Pour les trois essais effectués (Tableau III. 19), à la fin de l'ajout d'amorceur, il a fallu réguler l'exothermie en plongeant le réacteur dans l'azote liquide T_{max} = 5 °C.

n° essai	masse DMK (g)	DMK/acétone	$[DMK]_{réacteur}$ (mol/L)	masse précipitée (g)	rendement (en précipité) (%)	résidu / masse totale (%)
24	19,7	0,8	1,7	0,0	0	100
26	37,6	0,8	1,5	0,7	1	98
27	13,7	2,0	1,5	2,3	9	87

Tableau III. 19 : Essais de copolymérisation avec le naphtalène-sodium.

L'essai n° 24 a été effectué dans les conditions optimales des travaux précédents. Le rendement en polymère précipité est nul car uniquement un résidu de synthèse a pu être récupéré.

Pour l'essai n°26, il a donc été décidé de légèrement diminuer la concentration en DMK à 1,5 $mol.L^{-1}$ et d'augmenter le débit d'ajout d'amorceur qui est pour cet essai de 40 $mL.h^{-1}$ au

lieu des 20 mL.h^{-1} habituels. Mais le rendement en polymère précipité reste toujours aussi médiocre, avec une très grande proportion de résidu de synthèse.

On sait que le diméthylcétène se polymérise facilement en présence de naphtalène-sodium. La présence d'acétone semble donc ici empêcher la formation de polymère : l'amorçage ne semble pas se faire. Afin de le favoriser, nous avons décidé pour l'essai n° 27 de diminuer la concentration en acétone. Le rapport DMK / acétone est donc ici de 2. La vitesse d'ajout de l'amorceur est fixée à son niveau initial de 20 mL.h^{-1}. Dans ces conditions, le rendement est quelque peu amélioré (quasiment 10 %) mais le résidu de synthèse reste tout de même prédominant.

Pour ces trois essais, la polymérisation n'a quasiment pas eu lieu malgré l'exothermie importante de la réaction. Les précipités obtenus lors des essais n° 26 et 27 ont tout de même été analysés.

III.3.4.2. Analyses par infrarouge

Les analyses par infrarouge, concernant les deux produits qui ont été précipités, nous indiquent que les bandes caractéristiques de l'homopolyester sont présentes à 1740, 1230, 1100 et 1050 cm^{-1} (Figure III. 18).

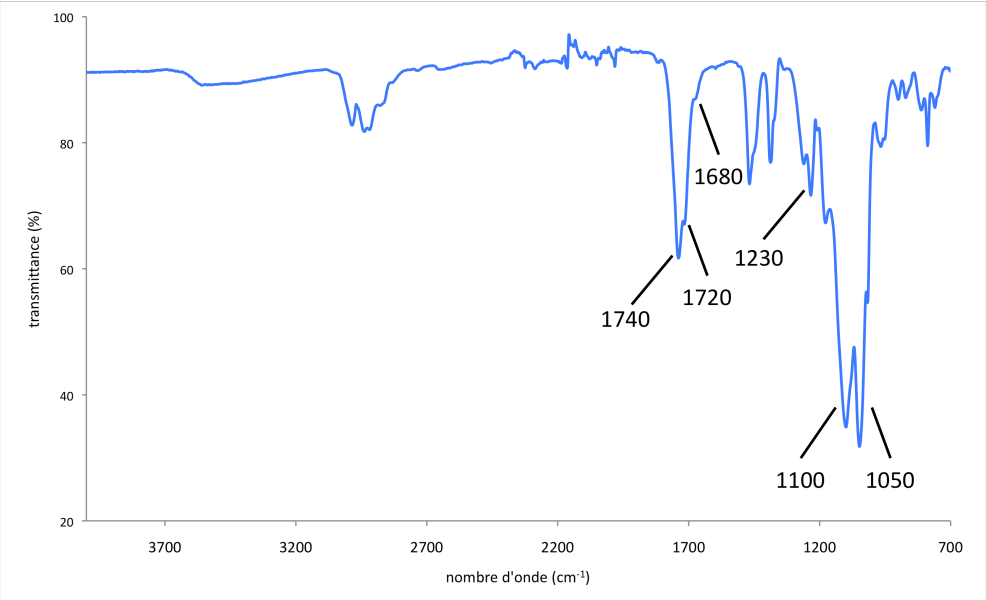


Figure III. 18 : Spectre infrarouge du précipité n° 26.

Mais sont également présentes, bien qu'un peu plus faibles, les bandes caractéristiques du copolyester à 1720 cm^{-1} et celle de la polycétone à 1680 cm^{-1}. Le produit formé semble donc être majoritairement de l'homopolyester, avec en quantité plus faible, le copolyester et la polycétone.

III.3.4.3. Analyses RMN ^{13}C

L'analyse par RMN ^{13}C (Figure III. 19) confirme les analyses par infrarouge à savoir que les pics caractéristiques de l'homopolester du DMK présentés dans le Tableau III. 3 sont bien présents.

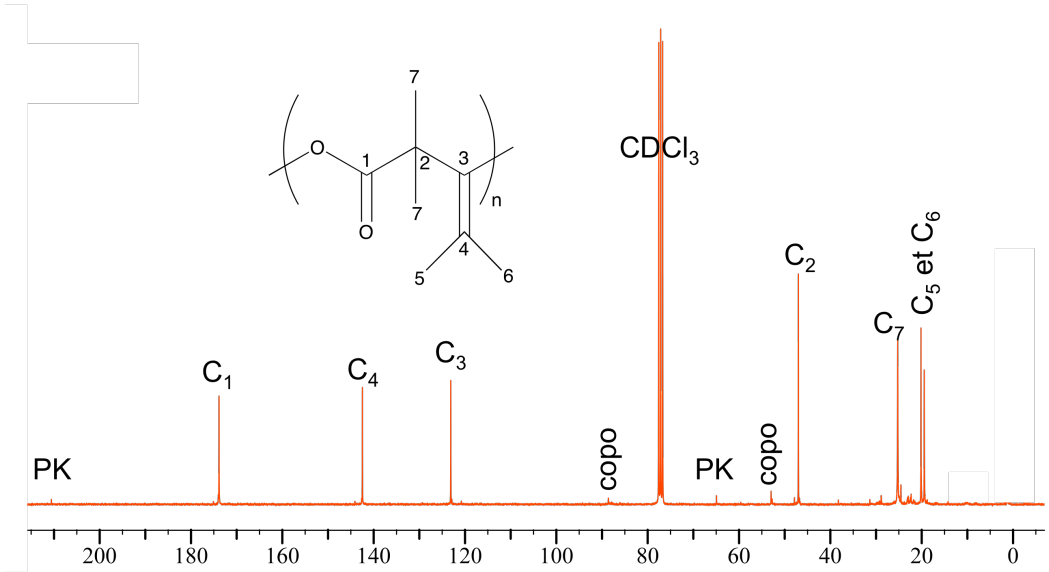


Figure III. 19 : Spectre RMN ^{13}C du précipité n° 26.

On remarque également des pics de très faibles intensités qui sont caractéristiques du copolyester (noté « copo » à 86 et 52 ppm) ainsi que ceux de la polycétone (noté « PK » à 213 et 65 ppm).

III.3.4.4. Conclusion

Les précipités obtenus pour les essais n° 26 et 27 sont donc majoritairement l'homopolyester du DMK. Mais sont également présents en plus faible quantité des motifs copolyester DMK / acétone et polycétone. Le naphtalène-sodium dans l'éther n'est donc pas un bon système d'amorçage pour faire un copolymère alterné entre le DMK et l'acétone.

Les analyses des résidus ne sont pas présentées ici. En effet, comme pour les essais avec le *n*-butyllithium dans le toluène pour lesquels le résidu a été analysé, les résidus de réaction sont des mélanges complexes d'oligomères difficilement identifiables.

III.3.5. Essais de mise en œuvre des copolyesters DMK / acétone

Au cours des travaux précédents[1], la mise en œuvre des homopolyesters du DMK a été étudiée. La préparation de films a été testée par évaporation de solvant et également par compression à chaud.

De la même manière, nous avons tenté de former des films de copolyester DMK / acétone en utilisant les mêmes méthodes mais également par extrusion. Les produits utilisés pour ces essais sont issus des manipulations n° 3, 6 et 12.

III.3.5.1. Films par évaporation de solvant

Le principe consiste à dissoudre le polyester dans un bon solvant puis à placer la solution de polymère dans un moule en teflon® et laisser évaporer lentement le solvant à température ambiante.

Les essais ont été réalisés dans le dichlorométhane et le toluène en faisant varier la concentration massique en copolyester de 5 à 15 $g.L^{-1}$ et la vitesse d'évaporation. Par cette technique, aucun essai n'a été concluant, les films présentant une mauvaise cohésion.

III.3.5.2. Films par compression

L'appareillage utilisé est une presse chauffante CARVER équipée de deux plateaux en acier de 150 mm de côté. Deux régulateurs reliés à des résistances chauffantes permettent de fixer séparément la température des plateaux. Un vérin hydraulique rempli d'huile et muni d'un manomètre à aiguille permet d'appliquer un poids de 100 kg à 11 tonnes entre les deux plateaux. Afin de s'assurer de l'obtention de films plans, sans déformation due aux défauts des

plateaux, deux plaques en acier inoxydable, de 100 mm de côté et d'épaisseur 12 mm, ont été ajoutées au dessus et en dessous du moule contenant le copolyester.

La compression a été effectuée directement sur la poudre, après un court séchage de 5 minutes environ dans une étuve à 90 °C. La poudre est compressée à une température supérieure à $T_f = 170$ °C puis refroidie dans un bain d'eau froide. De nombreux essais ont été réalisés en faisant varier la température des plateaux entre 170 et 210 °C, la pression exercée, le temps de maintien, la quantité de poudre ou bien encore la nature des matériaux utilisés comme moule : feuillards en inox, feuilles d'aluminium ou feuilles de téflon® tissées (Figure V. 1).

Nous avons observé que le copolyester se détachait plus facilement lorsqu'il était compressé entre des feuilles de téflon® tissé. Les deux feuillards sont cependant nécessaires afin de former un ensemble rigide manipulable.

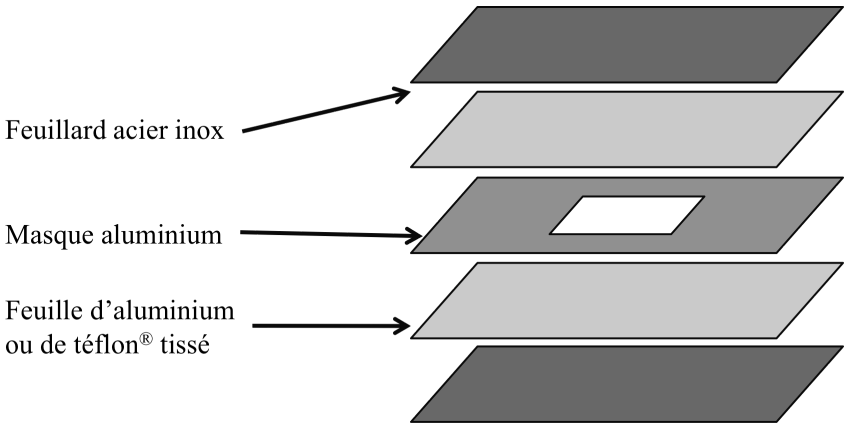


Figure V. 1 : Exemples de moules utilisés pour la mise au point de la préparation de films de copolyester DMK / acétone.

Les différentes tentatives n'ont pas permis d'obtenir des films exploitables. Dans de nombreux cas, la poudre s'étale complètement, devient compacte, forme un film sans tenue mécanique qui s'effrite très facilement. L'ensemble reste particulièrement difficile à manipuler du fait d'une très grande fragilité.

III.3.5.3. Films par extrusion

Les essais ont été effectués sur l'extrudeuse DSM micro 15 du CERDATO avec une sortie de filière ronde ou plate, pour former des joncs ou des films (voir annexe 11).

L'utilisation de cette petite extrudeuse bivis pour la mise en œuvre industrielle du polymère nécessite une consommation néanmoins importante de produit pour les réglages de l'appareil et la mise au point des films (environ 10 g de produit par essai).

Pour être extrudée, la poudre est d'abord introduite dans un fourreau dont la température et le temps de chauffe sont réglables. Des essais d'extrusion à des températures comprises entre 170 et 210 °C ont été réalisés, avec une vitesse de rotation des vis de 100 tours par minute. Pour les températures les plus basses, l'extrusion se fait difficilement car la poudre n'est pas totalement fondue. En revanche dès que celle-ci est sous forme liquide, sa viscosité est beaucoup trop faible en sortie de filière pour conduire à des films.

Des essais de viscosimétrie réalisés avec une géométrie plan-plan d'un diamètre de 25 mm, entre 170 et 175 °C, ont confirmé ces résultats. Même à ces températures proches de la fusion, la viscosité du copolyester est inférieure à 5 Pa.s, ce qui est certainement dû aux masses molaires trop faibles du copolyester pour qu'il y ait une cohésion du matériau final. Au vu de ces résultats, les essais d'extrusion n'ont pas été prolongés.

III.3.5.4. Conclusion

Le copolyester montre donc d'importantes difficultés de mise en œuvre. Bien que de nombreuses conditions de préparation aient été testées, il est difficile d'obtenir des films exploitables pour des analyses ultérieures.

III.4. COPOLYMERISATION DU DMK AVEC LA METHYLETHYLCETONE

III.4.1. Synthèse

Le deuxième composé carbonylé étudié pour être copolymérisé avec le DMK est la méthyléthylcétone (MEK) (Figure III. 20) qui posséde un groupement éthyle à la place du groupement méthyle de l'acétone. L'influence de l'encombrement stérique du composé

carbonylé sur la polymérisation pourra ainsi être étudiée. La MEK ayant deux substituants différents, le motif de répétition du copolymère formé présente un carbone asymétrique.

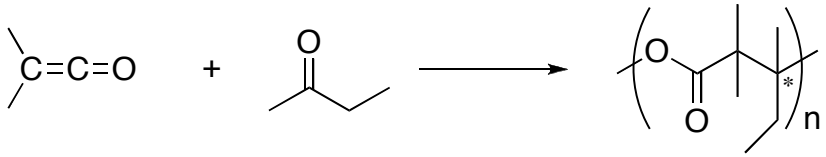


Figure III. 20 : Copolymérisation du DMK avec la MEK.

Les conditions expérimentales identiques à toutes ces manipulations reprennent en partie celles des copolymérisations entre le DMK et l'acétone :

- solvant : toluène ;
- amorceur : *n*-butyllithium avec une concentration de 1,6 mol.L^{-1} pour les essais n° 4, 7 et 8 ou dilué à 0,5 mol.L^{-1} pour l'essai n° 14 (marqué d'un astérisque) ;
- [DMK] / [BuLi] = 100 ;
- température = – 60 °C.

Les autres paramètres (concentration en DMK dans le réacteur et rapport DMK / MEK) qui varient suivant les essais ainsi que les résultats de polymérisation sont récapitulés dans le Tableau III. 20.

n° essai	masse DMK (g)	DMK/MEK	$[DMK]_{réacteur}$ (mol.L^{-1})	masse précipitée (g)	rendement (%)	résidu / masse totale (%)
4	73,53	0,80	2,8	72,50	48	23
7	6,35	0,33	0,46	0,50	4	88
8	115,3	0,67	2,8	36,90	15	68
14	30,87	0,80	2,8*	14,51	23	68

Tableau III. 20 : Résultats de copolymérisation du DMK avec la MEK.

L'essai n° 4 a été effectué dans les mêmes conditions qu'avec l'acétone (essai n° 3). L'exothermie n'a pas été très violente et a été facilement maîtrisée (température maximale de 10 °C). Il a quand même été nécessaire de changer momentanément le bain du réacteur de polymérisation à -60 °C par un Dewar d'azote liquide. Le rendement, proche de 50 %, est plus faible qu'avec l'acétone dans les mêmes conditions. La quantité de résidu est assez importante mais reste dans la moyenne supérieure de celles obtenus avec l'acétone.

Pour l'essai suivant (n° 7), en raison d'une prise en masse lors de la distillation (voir chapitre II), la quantité de DMK présente dans le réacteur est faible (seulement 6 g). Compte tenu de la grande capacité du réacteur de polymérisation, qu'il est impossible de changer en cours de manipulation, et afin que l'agitation mécanique soit efficace, il a fallu diluer le milieu réactionnel. La concentration en DMK n'est donc plus que 0,46 mol.L^{-1}. Pour cela il a été décidé d'augmenter la quantité de solvant (le toluène), mais également d'augmenter la quantité de comonomère (la MEK). Ainsi le rapport DMK / MEK n'est plus que de 0,33 au lieu de 0,8. Aucune exothermie n'a été observée lors de cette réaction. Le rendement de polymérisation est très faible (4 %) et la quantité de résidu de synthèse très importante.

Compte tenu des résultats des essais précédents, il a été décidé pour l'essai n° 8 de reprendre les conditions initiales de concentration en DMK (2,8 mol.L^{-1}) tout en diminuant le rapport DMK / MEK à 0,67 afin d'avoir davantage de MEK dans le milieu et donc d'espérer favoriser la copolymérisation à l'homopolymérisation du DMK. L'exothermie de la réaction est maîtrisée bien que la température augmente jusqu'à 10 °C. Le rendement de réaction reste assez faible (15 %), avec une quantité de résidu encore majoritaire.

Pour le dernier essai effectué avec la MEK (n° 14), il a été choisi de reprendre les meilleures conditions de copolymérisation avec l'acétone qui correspondent à l'essai n° 12, c'est-à-dire en utilisant le *n*-butyllithium à une concentration de 0,5 mol.L^{-1} plutôt que 1,6 mol.L^{-1}. L'exothermie est bien maîtrisée et la température maximale n'est plus que de - 10 °C. Mais là encore, bien que le rendement (23 %) ait encore augmenté par rapport à la manipulation précédente, celui-ci n'est toujours pas meilleur que lors du premier essai et reste même deux fois plus faible. La quantité de résidu (68 %) est quant à elle identique à celle de l'essai n° 8.

III.4.2. Analyses

III.4.2.1. Spectroscopie infrarouge

Sur la Figure III. 21 est représenté le spectre du produit obtenu lors de la copolymérisation n° 4. Les spectres des produits de polymérisation n° 8 et 14 sont identiques à celui-ci. D'après le Tableau III. 2, qui présente les bandes caractéristiques des différents motifs, celles des polyesters sont présentes à 1710 et 1090 cm^{-1} sur ce spectre. Mais sont également

présentes les bandes caractéristiques de l'homopolyester du DMK à 1740, 1240 et 1050 cm^{-1} et celles de l'homopolyacétal à 1180 cm^{-1}.

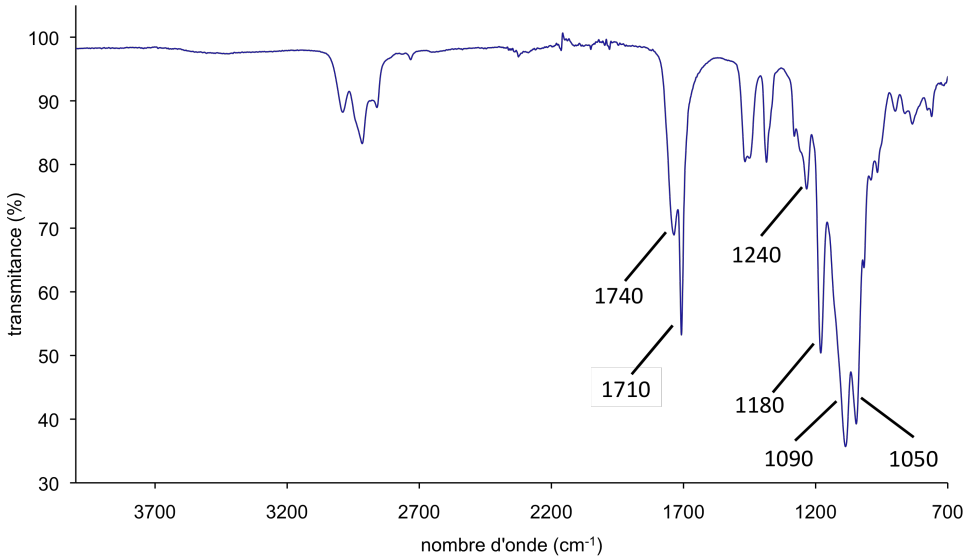


Figure III. 21 : Spectre infrarouge du précipité de la synthèse n° 4.

Ces analyses nous indiquent donc que dans le produit précipité sont présents des motifs copolyester DMK / MEK, homopolyester et homopolyacétal.

Pour l'essai n° 7, les bandes caractéristiques sont celles de l'homopolyester du DMK (à 1735, 1240, 1100 et 1050 cm^{-1}).

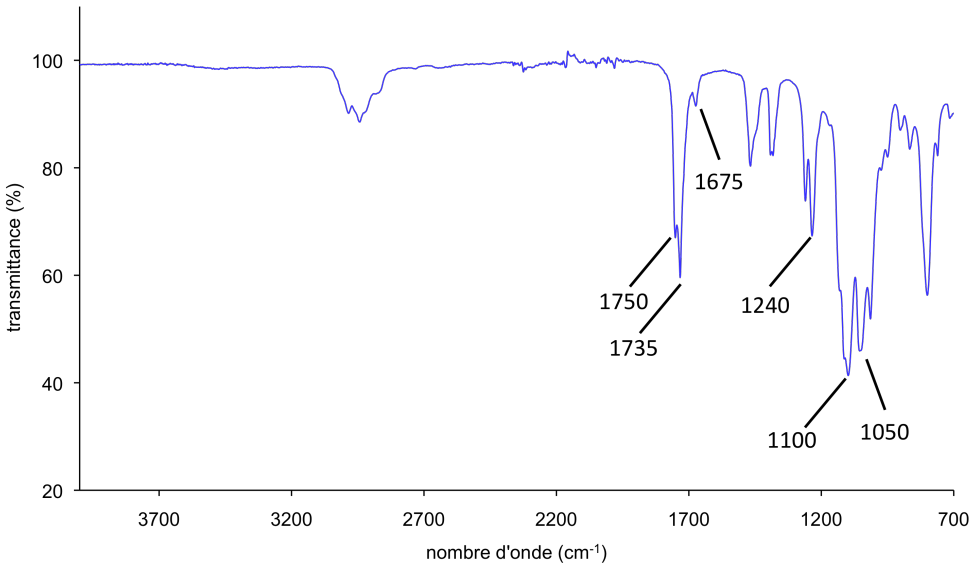


Figure III. 22 : Spectre infrarouge du produit brut de la synthèse n° 7.

Il n'y a pas de bande correspondant au copolyester à 1710 cm^{-1}, mais une bande caractéristique de la polycétone à 1675 cm^{-1}. Quant à l'épaulement situé à 1750 cm^{-1}, il ne correspond à aucun motif de polymère avec le DMK. Le produit synthétisé est donc sûrement en majorité un homopolyester, avec d'autres motifs dont la polycétone, en plus faible quantité.

III.4.2.2. Analyses par RMN ^{13}C

Afin de déterminer la structure des polymères obtenus au cours des différentes synthèses, ceux-ci ont été analysés par RMN du carbone. De même que pour le copolyester DMK / acétone, les valeurs des déplacements chimiques ont été calculées par simulations numériques (Tableau III. 21).

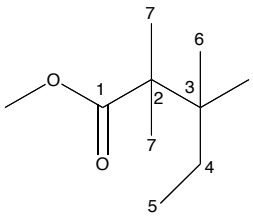
	motif de répétition	déplacements chimiques (ppm)	carbone	déplacements chimiques (ppm)	proton
copolyester DMK / MEK		173,2 – 178,8 46,8 – 47,5 84,1 – 88,3 24,4 – 25,8 3,5 19,0 – 21,9 pic double entre 19,9 – 22,9	C_1 C_2 C_3 C_4 C_5 C_6 C_7	1,65 (multiplet) 1,51 (singulet) 0,92 (triplet) 1,26 (singulet)	H_4 H_5 H_6 H_7

Tableau III. 21 : Valeurs simulées des déplacements chimiques en RMN ^{13}C et ^{1}H du copolyester DMK / MEK.

En RMN ^{13}C, on remarque que le copolyester DMK / MEK devrait présenter deux pics caractéristiques de sa structure alternée : le C_3 entre 84,1 et 88,3 ppm et le C_5 à 3,5 ppm. En RMN ^{1}H, les protons ne sont plus uniquement des singulets comme pour les homopolymères du DMK. Leurs déplacements chimiques sont par contre similaires à ceux des homopolymères. Il ne sera donc pas facile de les distinguer les uns des autres.

Concernant le spectre RMN ^{13}C de l'essai n° 7, il présente les pics caractéristiques de l'homopolyester du DMK (Figure III. 23). Mais des pics de très faibles intensités sont également présents, qui correspondent :

- au copolymère DMK / MEK, noté « copo » à 10 et à 88 ppm, masqués par ceux de l'homopolyester, entre autres à 47, 142 et 175 ppm ;
- à la polycétone, notée « PK » à 210 et 65 ppm.

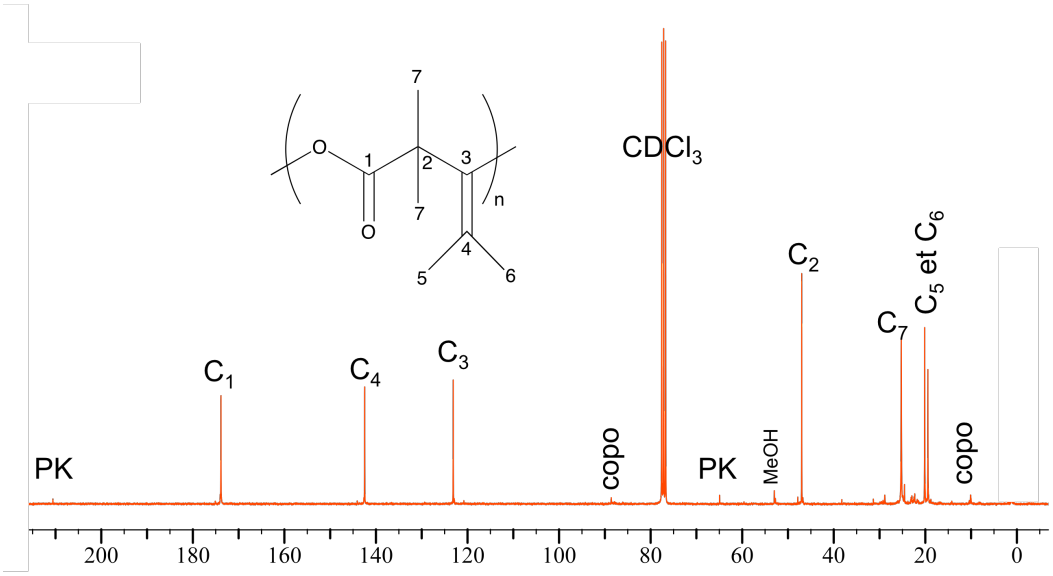


Figure III. 23 : Spectre RMN ^{13}C de l'essai n° 7 dans $CDCl_3$.

Par RMN ^{1}H (spectre non présenté), les protons des motifs présents dans le polymère n° 7 (homopolyester, polycétone et copolyester DMK / MEK) sortent à des déplacements chimiques semblables (entre 1,0 et 2,0 ppm). Il n'est donc pas possible de faire une intégration correcte pour connaître les proportions de chaque motif.

Pour les spectres des essais n° 4, 8 et 14, les pics du copolyester DMK / MEK sont présents (à 174, 98, 47 ppm pour les carbones C_1, C_2 et C_3 de la chaîne polymère, entre 10 et 30 ppm pour le méthyle et l'éthyle). Ces deux derniers sont plus difficiles à attribuer précisément car de nombreux pics sont présents dans cette zone (Figure III. 24).

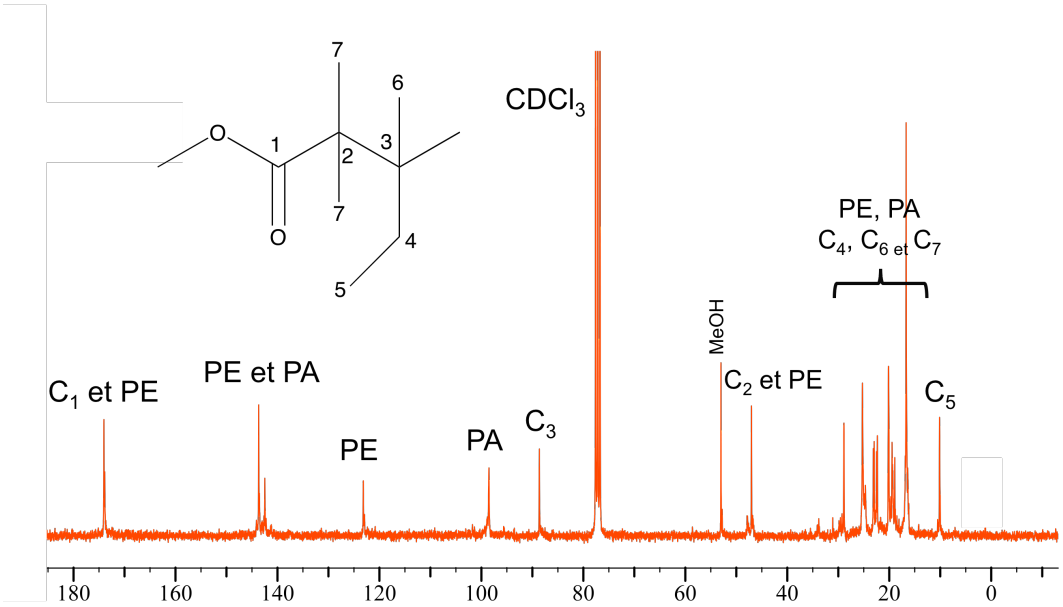


Figure III. 24 : Spectre RMN ^{13}C du copolyester brut n° 8 dans $CDCl_3$.

Les pics caractéristiques de l'homopolyester du DMK sont également présents, en particulier ceux à 175, 142, 123 et 47 ppm (notés « PE » sur la figure) et les pics de polyacétal du DMK à 142 et 98 ppm (notés « PA »). Pour les pics des carbones tertiaires de ces polymères, situés entre 15 et 30 ppm, il est assez difficile de les attribuer précisément car les pics sont nombreux dans cette zone.

Comme précédemment, les spectres RMN ^{1}H ne permettent pas de différencier les protons des différents motifs polymères présents qui sortent aux mêmes déplacements chimiques (entre 1,0 et 2,0 ppm).

Comme l'indiquaient déjà les analyses par infrarouge, les polymères formés lors de ces synthèses présentent donc des motifs copolymères DMK / MEK, mais également homopolyester et homopolyacétal. Il est assez difficile de savoir s'il s'agit juste de motifs présents dans la chaîne ou un mélange d'homopolymères et du copolymère DMK / MEK.

III.4.3. Purification à l'éther

Afin de préciser la structure des polymères des essais n° 4, 8 et 14, des purifications par extraction à reflux au Soxhlet ont été réalisées sur les produits bruts. L'extraction est effectuée

sur une durée de 24 heures dans l'éther diéthylique qui est un solvant de l'homopolyacétal mais également des petites chaînes d'homopolyester[1]. Les produits obtenus sont ensuite séchés sous vide. Les pourcentages extraits à l'éther par rapport à la masse introduite sont présentés dans le Tableau III. 22.

n° essai	extrait à l'éther (%)
4	47,3
8	37,4
14	42,3

Tableau III. 22 : Résultats de la purification.

Les quantités extraites à l'éther représentent une forte proportion des produits bruts, indiquant à priori une quantité importante de polyacétal. Les produits purifiés et extraits des essais n° 4, 8 et 14 ont été analysés par infrarouge et par RMN. Les spectres des produits extraits et purifiés présentent les mêmes pics que ceux des produits bruts présentés dans les paragraphes précédents. Les produits extraits peuvent donc être des chaînes de polyacétal ou des faibles masses de polyesters contenant des motifs polyacétal. Sachant qu'il y a également des motifs polyacétal dans le produit purifié, ceux-ci sont donc inclus dans des chaînes de polyester. Les polymères synthétisés au cours des essais n° 4, 8 et 14 présentent donc une polydispersité de structure avec plusieurs motifs (ester, acétal, alterné DMK / MEK) au sein d'une même chaîne.

III.4.4. Chromatographie d'exclusion stérique

Les valeurs obtenues pour les polymères bruts, purifiés et extraits sont présentées dans le Tableau III. 23. Les masses molaires obtenues ici sont plus faibles que celles des copolyesters DMK / acétone. Les chromatogrammes de ces produits sont monomodaux. Cela conforte nos conclusions sur leurs structures, à savoir que les chaînes de polymères formés au cours de ces polymérisations ne sont pas des mélanges d'homopolymères.

n° essais	échantillon	$\overline{M_n}$ (g.mol^{-1})	I_p
4	brut	3500	2,5
	purifié	4300	1,9
	extrait	1600	2,2
8	brut	1200	2,6
	purifié	1300	2,2
	extrait	1100	1,5
14	brut	1500	2,3
	purifié	2000	2,1
	extrait	1400	1,9

Tableau III. 23 : Masses molaires moyennes en nombre obtenues par SEC, dans le dichlorométhane, en équivalent polystyrène.

III.4.5. Propriétés thermiques

III.4.5.1. Dégradation thermique

Les polymères ont été analysés par TGA pour connaître leurs stabilités thermiques (Figure III. 25).

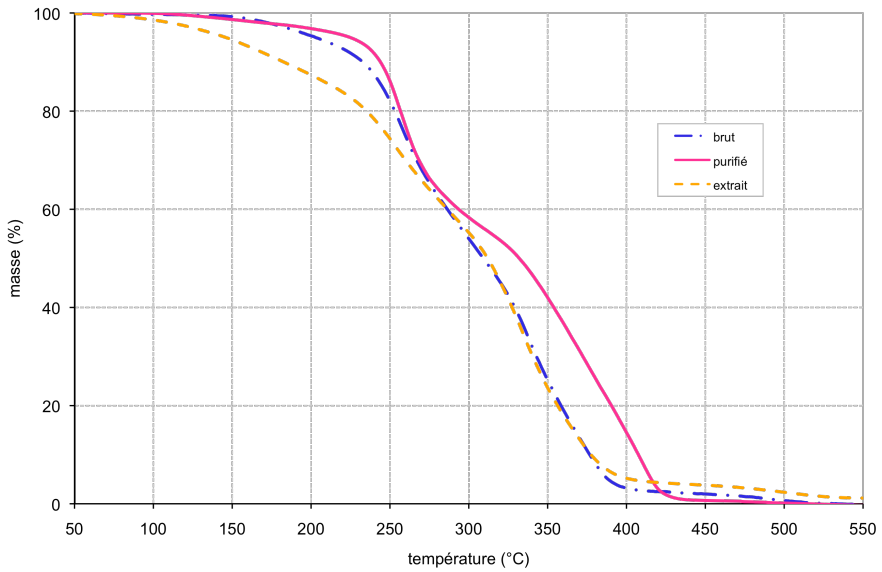


Figure III. 25 : Courbes thermogravimétriques du polymère n° 8 (sous azote, 10 °C/min).

Les masses molaires de ces polymères étant très faibles, il n'est pas surprenant de constater que leur dégradation commence pour des températures assez faibles (dès 150 °C).

Cette dégradation n'est pas brutale mais s'effectue par étapes, ce qui peut être dû au caractère statistique des chaînes de polymère. En effet, il a été montré[1] que la présence de motifs acétal au sein d'une chaîne polyester diminuait fortement la stabilité thermique du polymère. Les thermogrammes obtenus justifieraient la présence d'une concentration plus importante de motif polyacétal dans l'extrait.

III.4.5.2. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les analyses ont été effectuées suivant la même méthode que pour les copolyesters DMK / acétone. Les thermogrammes des différents essais ne présentent aucun pic de fusion ou de recristallisation. Bien qu'amorphe, aucune T_g n'est détectée.

III.4.5.3. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont néanmoins été effectuées pour confirmer le caractère amorphe de ces polymères déterminé par DSC. Selon la déconvolution choisie, le polymère peut être considéré comme totalement amorphe, en accord avec les résultats DSC, ou faiblement cristallin (Figure III. 26).

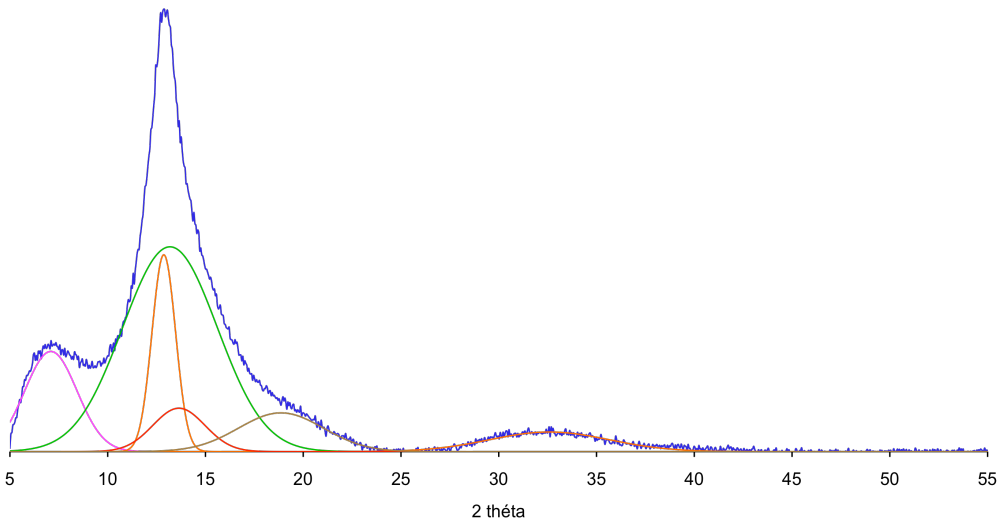


Figure III. 26 : Diffractogramme des rayons X et déconvolution pour l'essai n° 8.

Les taux de cristallinité les plus élevés, obtenus par calculs à partir de la déconvolution de ces diffractogrammes sont présentés dans le Tableau III. 24. Pour l'essai n° 14, quelle que soit la déconvolution choisie, le taux de cristallinité reste nul.

n° essai	Taux de cristallinité Xc (%)
4	9,7
8	14,2
14	0,0

Tableau III. 24 : Estimation des taux de cristallinité maximum des essais de copolymérisation entre le DMK et la MEK.

III.4.6. Conclusion

Les essais de synthèse directe de copolyesters alternés entre le DMK et la MEK n'ont pas conduit aux résultats escomptés. En effet, d'après les analyses IRTF et RMN, des polymères présentant une forte diversité en structure ont été synthétisés.

III.5. COPOLYMERISATION DU DMK AVEC L'ACETALDEHYDE

III.5.1. Résultats de synthèse

Le troisième composé carbonylé testé pour synthétiser des copolyesters alternés avec le DMK est l'acétaldéhyde (Figure III. 27). Le copolyester attendu devrait posséder un centre asymétrique dans son motif de répétition.

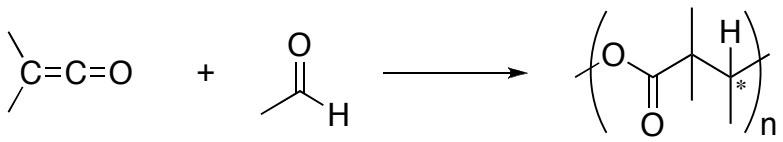


Figure III. 27 : Copolymérisation du DMK avec l'acétaldéhyde.

L'encombrement stérique de cette molécule est moindre par rapport à l'acétone, et son influence sur la polymérisation pourra donc être discutée. Il est déjà connu que pour ce type de polymérisation, les aldéhydes sont beaucoup plus réactifs que les cétones[4, 17].

Les conditions de synthèse, pour ces essais, reprennent celles de la copolymérisation entre le DMK et l'acétone et sont donc les suivantes :

- solvant : toluène ;
- amorceur : *n*-butyllithium à 1,6 mol.L^{-1} pour les essais n° 5 et 9 ou dilué à 0,5 mol.L^{-1} pour les essais n° 15 et 39 ;
- DMK / acétaldéhyde = 0,8 ;
- [DMK] / [BuLi] = 100 ;
- température de polymérisation – 60 °C.

Les résultats des essais effectués avec l'acétaldéhyde sont récapitulés dans le Tableau III. 25.

n° essai	m DMK (g)	$[DMK]_{réacteur}$ (mol/L)	masse précipitée (g)	rendement (%)	résidu / masse totale (%)
5	40,35	2,8	10,50	16	74
9	47,3	1,4	3,10	4	96
15	29,7	2,8	0,46	1	99
39	83,17	2,8	12,88	9	39

Tableau III. 25 : Résultats des copolymérisations du DMK avec l'acétaldéhyde.

Le premier essai (n° 5) a été effectué dans les mêmes conditions de synthèse qu'avec l'acétone (essai n° 3). Comme prévu, l'acétaldéhyde est beaucoup plus réactif que l'acétone ou la MEK. Ainsi pour la première réaction effectuée, après l'ajout de seulement quelques gouttes d'amorceur (sans pousse-seringue), une fumée blanche se forme dans le réacteur parallèlement à une exothermie très violente : la température augmente de – 40 °C à + 20 °C en deux secondes. Le réacteur est mis rapidement sous flux d'azote gazeux et le bain de carboglace est changé pour un bain d'azote liquide. Une fois que la température est redescendue à – 40 °C, l'ajout d'amorceur est ensuite poursuivi. Le rendement de polymérisation (16 %) est très faible par rapport aux manipulations avec l'acétone ou la MEK. Pourtant l'exothermie violente aurait pu présager d'un meilleur rendement en polymère. La quantité de résidu de synthèse est elle très importante et atteint ici 74 %.

Pour l'essai suivant (n° 9), afin de réduire les risques encourus et d'éviter, ou tout au moins limiter, l'exothermie de la réaction, la concentration en DMK a été diminuée de moitié à

1,4 mol.L^{-1}. Néanmoins, lors de l'exothermie, la température augmente jusqu'à 30 °C, mais de manière moins violente. Le rendement quant à lui est nettement plus faible que pour l'essai précédent et n'atteint que 4 %. Le résidu de synthèse représente donc la quasi totalité de la masse récupérée en fin de réaction.

Pour l'essai n° 15, afin d'augmenter le rendement, les conditions de l'essai n° 5 ont été reprises mais avec une concentration du *n*-butyllithium ajouté de 0,5 mol.L^{-1}, comme pour le meilleur essai avec l'acétone (n° 12). L'exothemie de la réaction lors de l'ajout de l'amorceur est alors totalement maîtrisée. Néanmoins, après l'ajout, la température augmente brutalement jusqu'à - 30 °C. Le rendement est quasiment nul et les quantités obtenues ne seront pas suffisantes pour effectuer les différentes analyses.

Le dernier essai a été effectué sans l'étape de distillation du DMK, mais dans les mêmes conditions que le n° 15, afin d'obtenir cette fois-ci assez de polymère pour qu'il puisse être analysé. Au cours de cette manipulation, au moment du changement du Dewar de carboglace par celui d'azote liquide suite à l'augmentation de la température lors de l'exothermie, le rodage du réacteur s'est cassé (sûrement en raison d'un défaut du verre qui n'a pas supporté le changement brutal de température). L'ajout d'amorceur a alors été immédiatement interrompu. En ajoutant de l'éthanol au milieu réactionnel, la polymérisation a été arrêtée et le DMK restant neutralisé. Un polymère s'est quand même formé, avec un rendement faible (9 %).

Les rendements de ces synthèses sont donc très faibles par rapport à celles avec l'acétone. La réaction est violente et est très difficilement maîtrisable. Les conditions de la dernière manipulation semblent être les meilleures, le rendement étant plus élevé malgré le fait que tout le polymère synthétisé n'a pas pu être récupéré et que l'ajout d'amorceur n'a pu être mené à terme. Néanmoins, pour des raisons de sécurité, nous avons choisi d'arrêter les essais de copolymérisation DMK / acétaldéhyde, cette réaction étant incontrôlable.

III.5.2. Analyses par infrarouge

Le polymère n° 9 présente une bande forte d'absorption C=O à 1735 cm^{-1} ainsi que des bandes à 1100 et 1050 cm^{-1} qui correspondent à la déformation de la liaison C – O, ce qui indiquerait que c'est l'homopolyester qui a été synthétisé. Il y a également une faible bande

caractéristique du polyacétal à 1680 cm^{-1}. La bande à 1750 cm^{-1} ne correspond à aucun motif de polymère avec le DMK.

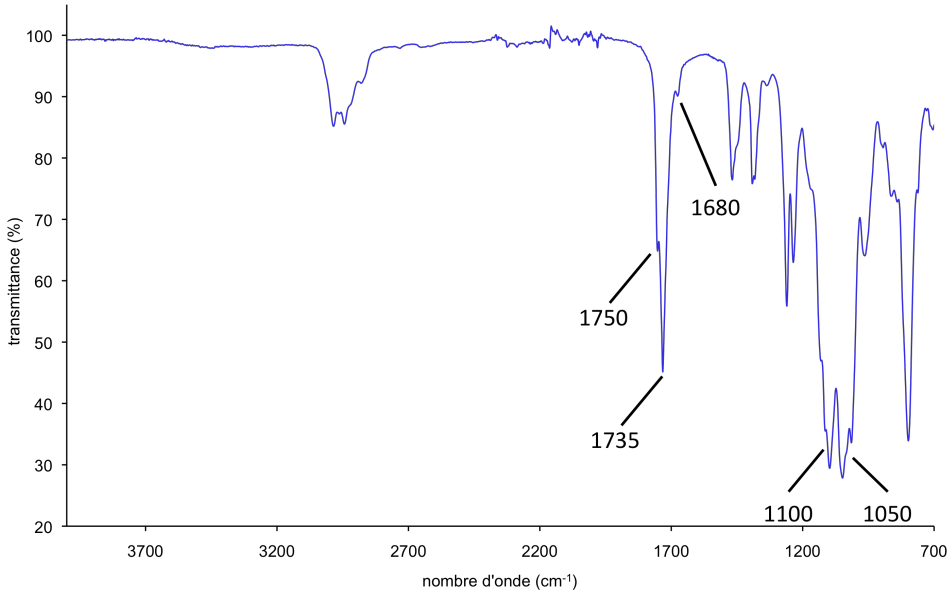


Figure III. 28 : Spectre infrarouge du polymère n° 9.

Le spectre du produit obtenu au cours de la synthèse n° 39 est représenté sur la Figure III. 29.

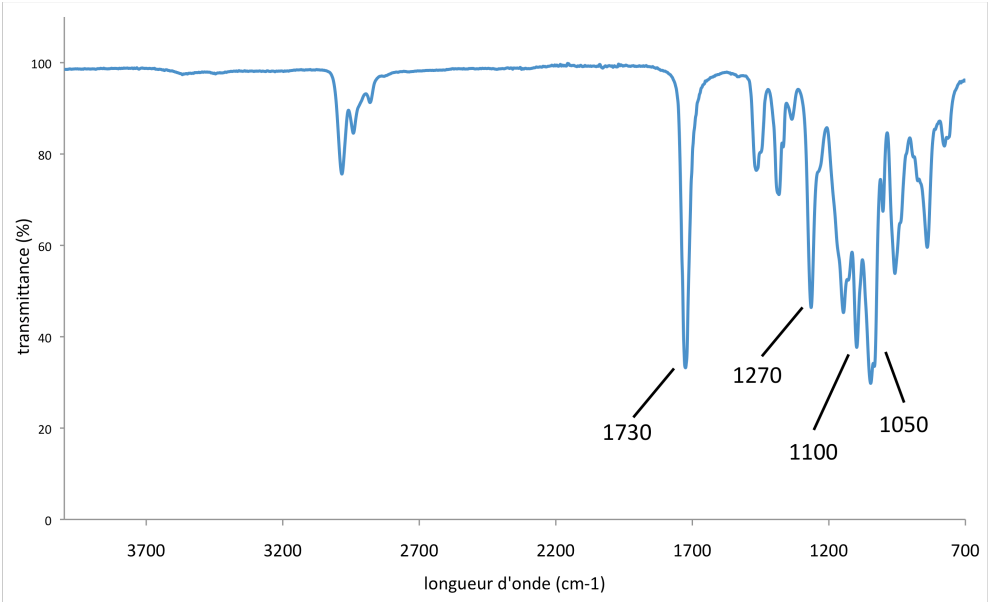


Figure III. 29 : Spectre infrarouge du copolyester n° 39.

Celui-ci présente les bandes caractéristiques des copolyesters à 1730, 1270 et 1100 cm^{-1}. La bande d'élongation de la liaison carbonyle (1730 cm^{-1}) est légèrement décalée par rapport à celle du copolyester DMK / acétone et est donc assez proche de celle de

l'homopolyester du DMK. De plus la bande de déformation à 1050 cm^{-1} de l'homopolyester est visible alors que ce n'était pas le cas pour le copolyester DMK / acétone. Ce produit semble donc être un mélange de copolyester DMK / acétaldéhyde et d'homopolyester.

Le spectre infrarouge du polymère n° 5 présente les mêmes bandes que celui de l'essai n° 39. Il présente du plus une bande à 1670 cm^{-1} qui est une bande caractéristique des motifs polycétone. Ce polymère doit donc être un mélange de polyester et de polycétone. L'analyse par RMN est donc nécessaire pour déterminer les structures exactes de ces polymères.

III.5.3. Analyses par RMN ^{13}C

Les spectres obtenus pour ces trois essais sont tous différents. De même que pour les copolyesters précédents, les valeurs des déplacements chimiques ont été calculées par simulations numériques (Tableau III. 26).

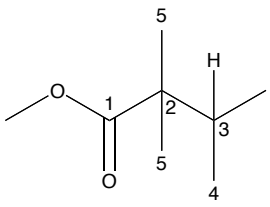
	motif de répétition	déplacements chimiques (ppm)	carbone	déplacements chimiques (ppm)	proton
copolyester DMK / acétaldéhyde		171,8 – 178,3 47,9 – 49,3 77,1 – 82,1 14,8 – 16,6 pic double à 18,3 – 22,4	C_1 C_2 C_3 C_4 C_5	4,55 (quadruplet) 1,22 (doublet) 1,12 (singulet)	H_3 H_4 H_5

Tableau III. 26 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C et ^{1}H calculés par simulation numérique pour le copolyester DMK / acétaldéhyde.

En RMN ^{13}C, on remarque que le copolyester DMK / acétaldéhyde devrait présenter un pic caractéristique de sa structure alternée : le C_3 entre 77,1 et 82,1 ppm. En RMN ^{1}H, les protons ne sont plus uniquement des singulets comme pour les homopolymères du DMK. Le quadruplet H_3 à 4,55 ppm facilement identifiable est caractéristique de cette structure alternée.

Sur le spectre RMN ^{13}C de l'essai n° 9 (Figure III. 30), les pics de l'homopolyester sont majoritairement présents (homoPE). Mais les pics caractéristiques de l'homopolycétone (PK) sont également visibles de manière beaucoup moins intense ainsi que ceux du copolyester

DMK / acétaldéhyde à 72 ppm, les autres pics devant être cachés par les pics de l'homopolyester à 173 et 47 ppm. Lors de cette synthèse, le milieu réactionnel avait été dilué par mesure de sécurité. Un homopolyester avait également été obtenu en milieu dilué lors de l'essai de copolymérisation DMK / MEK n° 7. La dilution ne favorise donc pas la formation du copolyester.

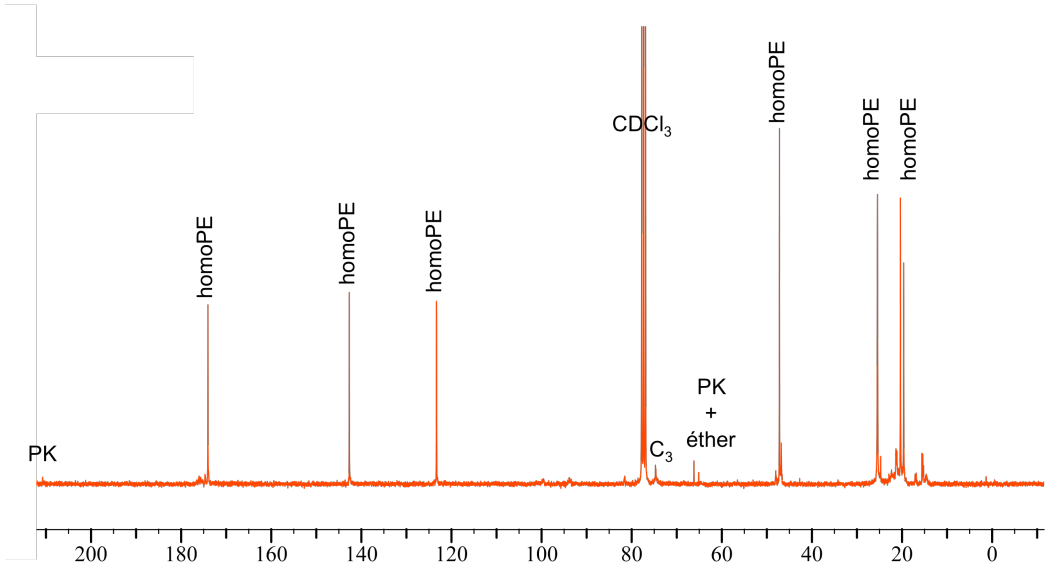


Figure III. 30 : Spectre RMN ^{13}C du polymère n° 9 dans $CDCl_3$.

Sur le spectre n° 5 (Figure III. 31), les pics du copolyester DMK / acétaldéhyde sont présents, le pic caractéristique de ce motif situé à 72 ppm et qui correspond au carbone C_3 est visible.

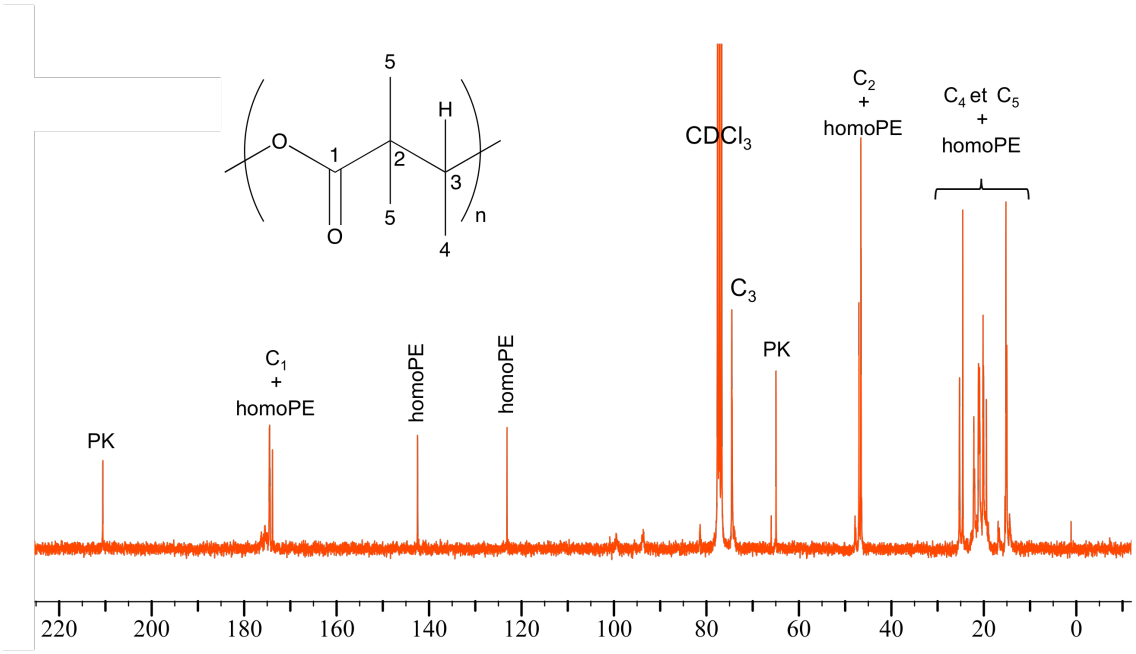


Figure III. 31 : Spectre RMN ^{13}C du polymère n° 5 dans $CDCl_3$.

Mais sont également présents avec des intensités équivalentes, les pics caractéristiques de l'homopolyester, à 142 et 123 ppm et ceux de la polycétone à 213, et 65 ppm. Les pics compris entre 10 et 30 ppm sont assez nombreux sur ce spectre et ne peuvent donc pas être attribués précisément. Ils correspondent aux groupements méthyle des polymères.

Par RMN ^{1}H, les protons des motifs présents dans le polymère n° 5 (homopolyester, homopolycétone et copolyester DMK / acétaldéhyde) sortent aux mêmes déplacements chimiques (entre 1,0 et 2,0 ppm). Il n'est donc pas possible d'utiliser les intégrations pour calculer les proportions de chaque motif.

Une extraction à l'éther a été effectuée sur le polymère n° 5. L'homopolycétone étant insoluble dans l'éther, seules les faibles chaînes de polyester devraient être solubilisées. La quantité extraite représente 23,5 % de la masse introduite. Les spectres IRTF et RMN des produits bruts, purifiés et extraits présentent les mêmes pics. Nous avons donc affaire à des polymères présentant des motifs cétone et esters, et non à un mélange d'homopolymères.

Pour l'essai n° 39, la structure du copolyester alterné DMK / acétaldéhyde est clairement visible avec le pic caractéristique de cette structure à 72 ppm (C_3) et sans pic correspondant aux motifs des polymères du DMK (Figure III. 32). On note néanmoins la présence de certains pics qui n'ont pas peut être attribués. Ils sont sûrement issus de réactions secondaires induites par les problèmes évoqués au paragraphe III.5.1 qui ont eu lieu au cours de cette polymérisation.

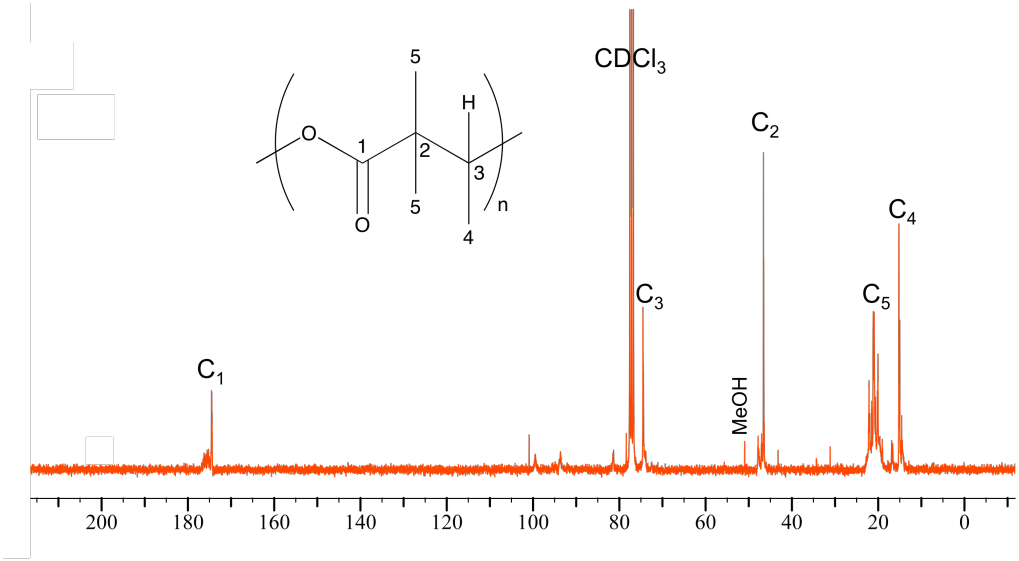


Figure III. 32 : Spectre RMN ^{13}C de copolyester n° 39 dans $CDCl_3$.

Le spectre RMN ^{1}H de ce polymère est présenté Figure III. 33. Le multiplet H est bien séparé à 5,1 ppm et les protons H_4 et H_5 sortent non séparés entre 1,0 et 1,2 ppm. Conformément au spectre RMN ^{13}C, il n'y a aucun pic correspondant aux motifs des homopolymères du DMK. Mais, on remarque la présence à 1,3 ; 3,9 et 5,9 ppm de pics non attribués (noté « ? »). Ces pics doivent donc correspondre à un polymère qui ne n'a pas pu être identifié. De plus, les pics se chevauchant, les intégrations n'ont pas pu être faites entre 1,0 et 1,4 ppm. Ce polymère pourrait donc contenir un autre motif que celui DMK / acétaldéhyde.

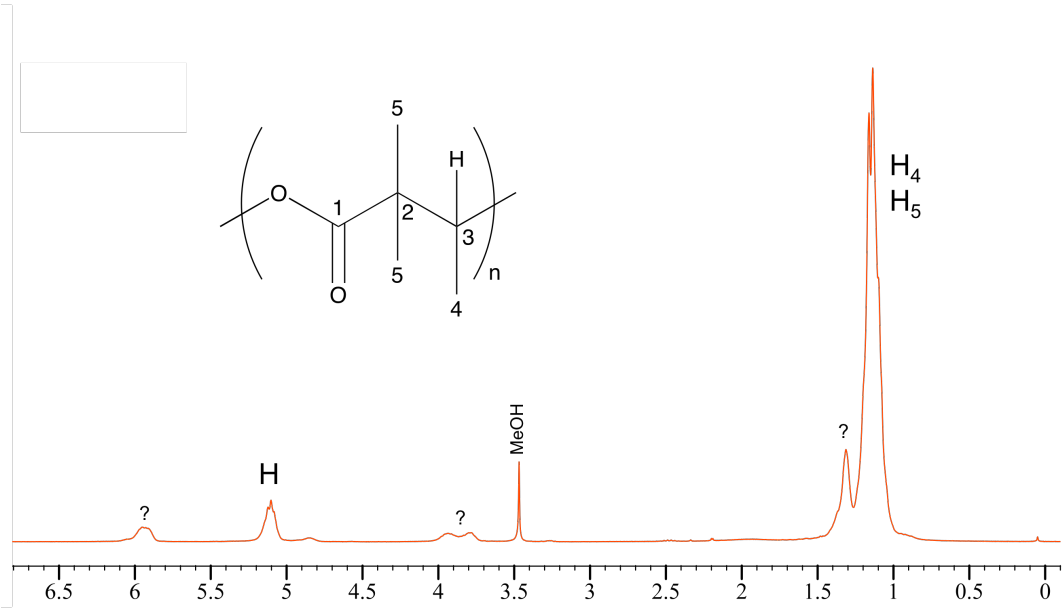


Figure III. 33 : Spectre RMN ^{1}H de copolyester n° 39 dans $CDCl_3$.

III.5.4. Réduction par $LiAlH_4$

Pour confirmer la structure alternée de copolyester n° 39, celui-ci a été réduit par de l'hydrure d'aluminium et de lithium et le produit obtenu a été analysé par RMN dans l'eau deutériée.

Sur le spectre RMN ^{13}C (Figure III. 34), la structure du diol est facilement identifiable :

- les carbones C_1 et C_3, liés aux fonctions alcool, sont les plus déblindés à 72,3 et 69,2 ppm ;
- le carbone C_2 de la chaîne est intermédiaire à 40,5 ppm ;
- les carbones les moins déblindés sont ceux des deux groupements méthyle C_4 et C_5 à 19,8 et 18,4 ppm et le C_6 étant le moins déblindé de tous à 16,5 ppm.

- aucun autre pic correspondant à la structure non identifiée précédemment n'est visible.

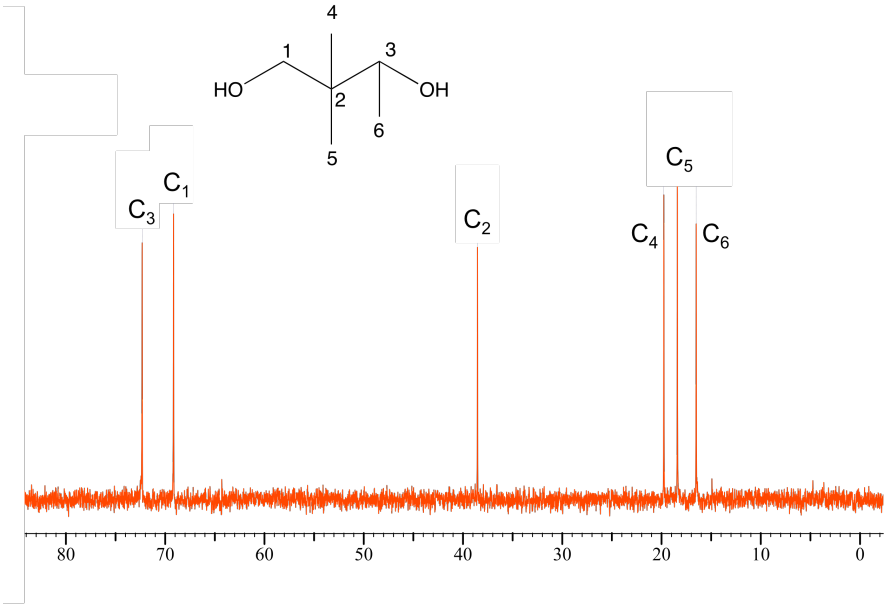


Figure III. 34 : Spectre RMN ^{13}C de la réduction du copolyester n° 39 dans D_20.

Sur le spectre RMN ^1H de la Figure III. 35, les protons alcooliques ne sont pas visibles car l'analyse a été effectuée dans l'eau deutériée. Dans la molécule de diol obtenue après réduction, le proton H_4 est couplé avec les protons H_3. Le spectre présente donc un quadruplet (3,7 ppm) et un doublet (1,1 ppm) avec un couplage de 6,51 Hz. Les protons H_1 ne sont pas équivalents et sortent sous forme de deux doublets qui sont ici très proches l'un de l'autre, centrés à 3,37 ppm (J = 11,16 Hz). De la même façon, les protons des méthyles en H_2 ne sont pas équivalents et donnent deux singulets très proches l'un de l'autre (0,78 et 0,82 ppm).

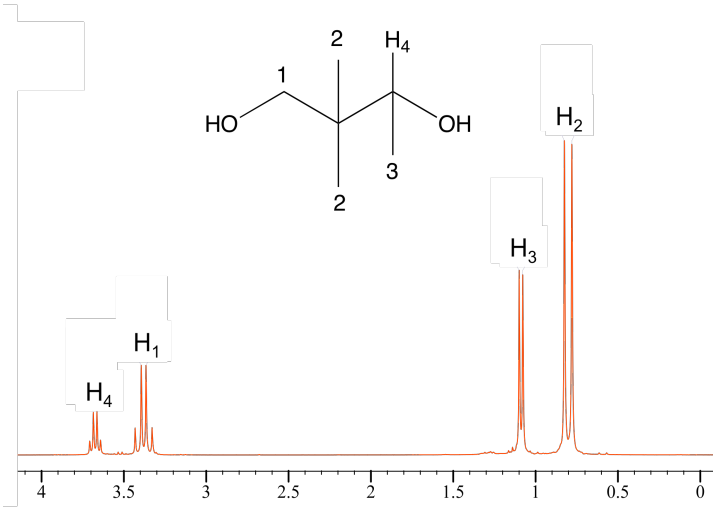


Figure III. 35 : Spectre RMN ^1H de la réduction du copolyester n° 39 dans D_20.

Les intégrations correspondant aux différents protons sont présentées dans le Tableau III. 27. On retrouve bien deux protons en H_1 ainsi que six protons qui correspondent aux deux méthyles H_2, trois protons pour le groupement méthyle en H_3 et un proton en H_4. La réduction du polymère n° 39 confirme donc bien le caractère alterné DMK / acétaldéhyde de ce copolyester.

	déplacement (ppm)	intégration
H_1	3,4	2,1
H_2	0,8	6,2
H_3	1,1	3,1
H_4	3,7	1,0

Tableau III. 27 : Déplacements chimiques et intégrations des protons du glycol (produit de réduction du copolyester n° 39).

III.5.5. Chromatographie d'exclusion stérique

Les résultats concernant les polymères n° 5 et 39 sont récapitulés dans le Tableau III. 28. Le polymère n° 5 qui est essentiellement l'homopolyester du DMK, présente une masse molaire élevée et un indice de polymolécularité relativement faible. Pour l'essai n° 39, sa masse molaire est faible en raison des problèmes rencontrés lors de la synthèse.

n° essai	$\overline{M_n}$ (g.mol^{-1})	I_p
5	12200	1,5
39	2200	2,0

Tableau III. 28 : Masses molaires moyennes en nombre obtenue par SEC pour les essais de copolymérisation entre le DMK et l'acétaldéhyde.

III.5.6. Dégradation thermique

Les courbes thermogravimétriques obtenues pour l'essai n° 39 sont présentées sur la Figure III. 36. Ce polymère est stable jusqu'à 200 °C (onset de 210 °C) puis se dégrade assez rapidement et totalement. Cette température de dégradation est plus basse que pour les

polymères déjà étudiés. Le copolyester présente néanmoins une bonne tenue thermique compte tenu de sa faible masse molaire.

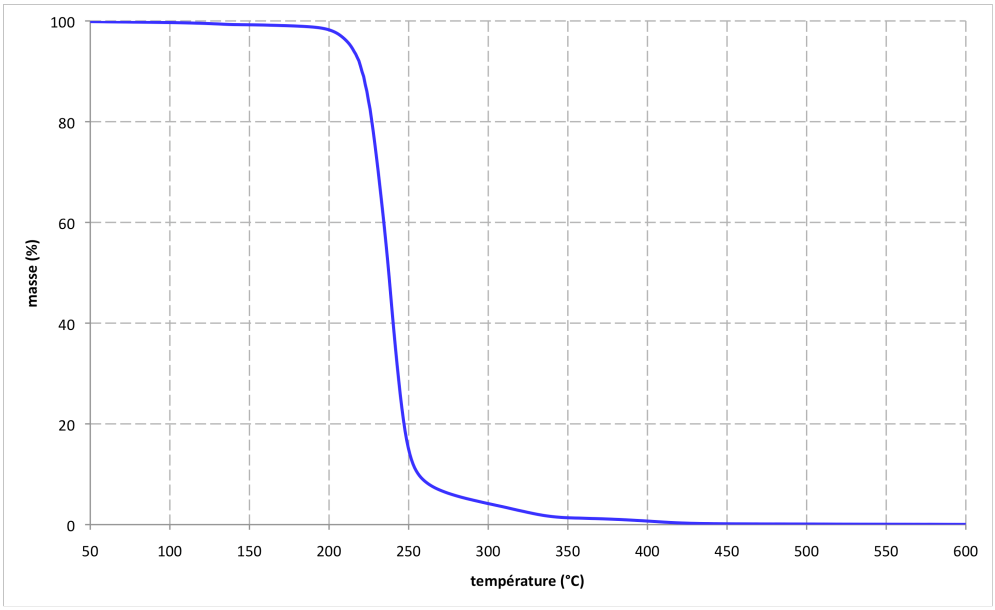


Figure III. 36 : Courbes thermogravimétriques de l'essai n° 39.

III.5.7. Analyse enthalpique différentielle

Les résultats des analyses du copolyester n° 39 sont compilés dans le Tableau III. 29.

	T_g (°C)	T (°C)	ΔH ($J.g^{-1}$)
1ere montée	0,5	(125) 143	40,2
recristallisation	non visible	93	30,9
2ème montée	non visible	112 (131) 139	31,8

Tableau III. 29 : Résultats des analyses DSC de l'essai n° 39.

La température de transition vitreuse est très faible 0,5 °C. Lors de la deuxième montée, cette T_g n'est plus visible. Lors de la premier montée en température, le pic endothermique à 143 °C présente un épaulement, tandis que lors de la deuxième montée, deux pics de fusion son visibles (à 110 et 139 °C). Les enthalpies de fusion et de cristallisation sont du même ordre de grandeur que celles des copolyesters DMK / acétone. Malgré une masse molaire faible, les

enthalpies de fusion et de cristallisation de ce copolyester sont comparables à celles du copolyester DMK / acétone.

III.5.8. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de l'essai n° 39 est présenté sur la Figure III. 37. Des raies cristallines sont visibles, dont la principale à l'angle $2\theta = 15{,}5$ °. D'autres raies de diffraction sont également visibles pour des angles 2θ de 12,6° ; 14,7° ; 16,3° et 17,8°.

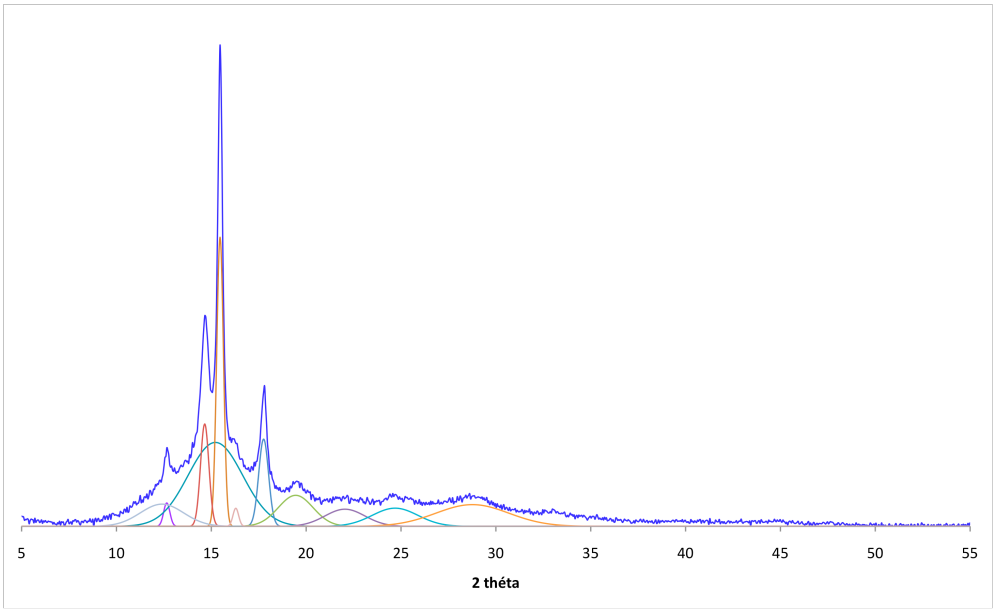


Figure III. 37 : Diffractogramme des rayons X et déconvolution pour l'essai n° 39.

Le taux de cristallinité calculé à partir de la déconvolution du spectre RX est de 28,7 %. Cette valeur est relativement importante au regard de la faible masse molaire et correspond à un ΔH_0 de 140 $J.g^{-1}$.

III.5.9. Conclusion

Les copolymérisations avec l'acétaldéhyde sont très difficiles à mettre en œuvre du fait du caractère très réactif de celui-ci et donc de la dangerosité de ces manipulations. Nous avons néanmoins réussi à synthétiser un copolyester DMK / acétaldéhyde (essai n° 39) semi-cristallin dont la structure alternée est parfaitement identifiée. Un problème ayant eu lieu au cours de

cette manipulation, les masses molaires de ce copolyester ne sont pas élevées et les propriétés physiques s'en trouvent sûrement réduites.

III.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons tenté la synthèse directe de copolymères alternés entre le DMK et différents composés carbonylés.

Avec l'acétone, les analyses infrarouge, RMN ^{13}C et ^{1}H, et les réductions par l'hydrure d'aluminium ont déterminé que le copolyester synthétisé présente des motifs strictement alternés DMK / acétone. Les copolyesters synthétisés présentent des masses molaires moyennes de 7300 $g.mol^{-1}$ et sont semi-cristallins avec un taux de cristallinité déterminé par diffraction des rayons X de 36 % en moyenne. Ce copolyester se dégrade brutalement entre 250 et 300 °C. Après différents essais de solvant et d'amorceur, un rendement maximum de 80 % a été obtenu dans le toluène avec le *n*-butyllithium.

Les essais avec la MEK ont été moins concluants. Les rendements sont moins élevés (avec un maximum de 47 %) et les structures des polymères sont plus complexes et présentent en plus du motif alterné DMK / MEK minoritaire, des motifs polyester et polyacétal du DMK. De fait de ces structures, ces copolymères ne sont pas cristallins.

L'acétaldéhyde étant très réactif, les polymérisations ont été assez problématiques. Cependant un copolyester alterné DMK / acétaldéhyde a tout de même été synthétisé avec une masse molaire moyenne de 2200 $g.mol^{-1}$. D'après les analyses DSC et par diffraction des rayons X, ce copolyester a une cristallinité comparable à celle du copolyester DMK / acétone.

Références bibliographiques

1. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétès des polydiméthlcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, 2004.
2. Egret, H. Synthèse et caractérisation des polymères du diméthylcétène, application à la perméabilité aux gaz. INSA de Rouen, Rouen, 1998.
3. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1960,** *82*, 5511-12.
4. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G. F.; Pozzi, G., *J. Polym. Sci.* **1962,** *58*, 1201-10.
5. Natta, G.; Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., *Macromol. Syn.* **1972,** *4*, 73-5.
6. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Pozzi, G. Ketene-aldehyde and ketone-aldehyde linear copolymers. GB950508, 1962.
7. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M. Ketone-ketene copolymers. GB1015395, 1963.
8. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M. Process of preparing a copolymer of a ketone and a ketene using a lithium catalyst. US3337502, 1967.
9. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961,** *44-46*, 537-49.
10. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M.; Cambini, M., *Makromol. Chem.* **1963,** *67*, 10-30.
11. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G. F.; Pozzi, G., *Chemistry & Industry* **1962,** (13), 608-608.
12. Natta, G.; Pregaglia, G.; Mazzanti, G.; Binaghi, M.; Pozzi, G.; Oddo, N.; Zamboni, V. Linear ketene-formaldehyde copolymers. GB970018, 1963.
13. Ketene-ketone copolymers. GB950507, 1962.
14. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M.; Peraldo, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1960,** *82*, 4742-3.
15. Linear, high-molecular-weight ketene polymers. GB893308, 1962.
16. Closs, G. L.; Closs, L. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1960,** *82*, 5723-8.
17. Miller, R. G. J.; Nield, E.; Turner-Jones, A., *Chem. Ind. (London, U. K.)* **1961**, 44-6.

CHAPITRE IV :

ETUDE THEORIQUE DU MECANISME DE COPOLYMERISATION ENTRE LE DIMETHYLCETENE ET L'ACETONE

IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons voulu élucider le mécanisme d'amorçage de la copolymérisation parfaitement alternée du DMK avec l'acétone. Des calculs de chimie quantique à haut niveau théorique sur toutes les orbitales de cœur et de périphérie (*ab-initio*) ont été effectués afin de pouvoir identifier les intermédiaires réactionnels et les états de transition possibles.

IV.2. MECANISME DE COPOLYMERISATION DU DMK AVEC L'ACETONE

IV.2.1. Introduction

Lors d'une réaction chimique, les réactifs en présence vont suivre un chemin réactionnel pour atteindre un état final de plus basse énergie. Ce chemin réactionnel passe par un état de transition qui est l'état correspondant à l'énergie maximale de ce chemin. La différence d'énergie entre l'état de transition et l'état initial correspond à l'énergie d'activation de cet état de transition (Figure IV. 1). En général, plus cette énergie est faible, plus la réaction est favorisée. L'énergie de la réaction correspond à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final.

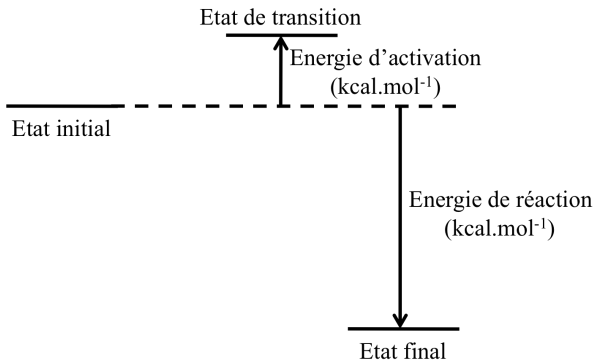


Figure IV. 1 : Schéma d'un chemin réactionnel.

Le but de ce chapitre est de modéliser grâce à des calculs théoriques *ab-initio* les différents états de transition possibles impliqués dans la copolymérisation entre le DMK et l'acétone ainsi que de calculer leurs énergies d'activation afin de déterminer quel mécanisme est favorisé.

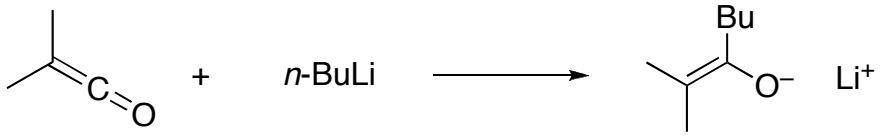
Les calculs *ab-initio* présentés dans ce paragraphe ont été effectués par le logiciel GAUSSIAN-03[4] parallélisé sur le cluster IBM du CRIHAN (voir annexe 12). Ces calculs sont effectués à haut niveau théorique, les temps de calcul sont donc très longs (plus de 1000 heures) et de nombreux essais ont été nécessaires pour approcher les états de transition. Ces calculs sont effectués sur des espèces non agrégées, dans le vide, mais en tenant compte du contre-ion de l'amorceur qui joue un rôle déterminant dans l'organisation des intermédiaires réactionnels.

IV.2.2. Réactions d'amorçage possibles

Nous nous focaliserons ici sur la copolymérisation du DMK avec l'acétone qui a lieu dans le toluène avec comme amorceur le *n*-butyllithium. Cette polymérisation anionique conduit à un copolyester dont la structure est strictement alternée entre le DMK et l'acétone. Il s'agira donc ici de comprendre le mécanisme d'amorçage de cette polymérisation et le mécanisme qui conduit à l'alternance entre le DMK et l'acétone que l'on retrouve dans le copolymère final.

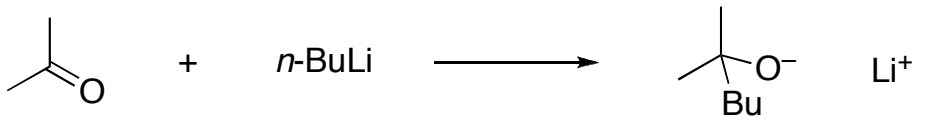
L'amorçage de cette polymérisation par le *n*-butyllithium peut s'effectuer suivant trois réactions possibles :

- la réaction d'alkylation du *n*-butyllithium avec le DMK pour former un énolate :



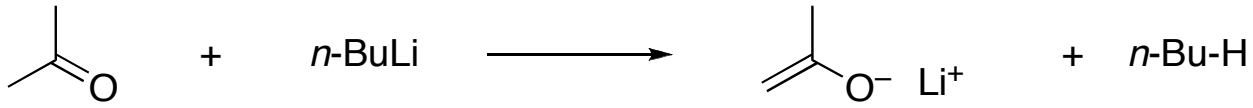
réaction (1)

- la réaction d'alkylation du *n*-butyllithium avec l'acétone qui conduit à un alcoolate de lithium :



réaction (2)

- la réaction du *n*-butyllithium avec l'acétone pour former un énolate de lithium :



réaction (3)

Une réaction chimique peut être étudiée suivant deux approches : d'un point de vue orbitalaire (raisonnement sur les orbitales frontières des réactifs) ou du point de vue des états de transition (raisonnement sur la stabilité).

Dans les deux premières réactions, le *n*-butyllithium, qui est le nucléophile, attaque la fonction carbonyle du DMK (réaction 1) ou celle de l'acétone (réaction 2). D'une manière générale, l'attaque d'un nucléophile sur une fonction carbonyle s'effectue suivant la trajectoire de Burgi-Dunitz : dans un plan perpendiculaire à la fonction carbonyle, avec un angle d'environ 107° [5, 6].

D'un point de vue orbitalaire, la facilité de cette réaction est gouvernée par la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO ou HOMO) du nucléophile et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV ou LUMO) du dérivé carbonylé. Plus cette différence est faible, plus la réaction est facile. Pour un même nucléophile, la réaction est donc d'autant plus facile que la BV du dérivé carbonylé est plus basse.

Nous avons calculé les énergies des BV du DMK et de l'acétone au niveau théorique DFT-6-31G*. Elles sont respectivement de - 0,69 eV et de - 0,30 eV. Le DMK a donc une BV énergétiquement plus basse que celle de l'acétone. On peut donc penser que l'addition d'un nucléophile est plus facile sur le DMK que sur l'acétone.

Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre bibliographique, la structure particulière des orbitales frontières du DMK est représentée sur la Figure IV. 2. Sa HO se trouve dans le plan perpendiculaire à la molécule (et aux deux groupements méthyles) tandis que sa BV se trouve dans le plan de la molécule.

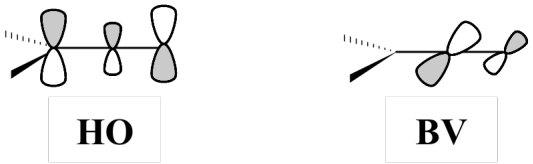


Figure IV. 2 : Orbitales frontières moléculaires du diméthylcétène.

Dans notre cas d'attaque nucléophile, l'approche se faisant sur la BV du DMK, celle-ci se fera donc dans le plan de la molécule.

En raisonnant maintenant sur les états de transition de la réaction d'addition du nucléophile, l'approche de celui-ci, se fait toujours avec un angle de 107°. En revanche, cette approche paraît plus facile dans le cas de l'acétone comparé à celle du DMK. En effet, pour l'acétone, l'approche se fera dans le plan perpendiculaire au plan de la molécule (Figure IV. 3). Il n'y a donc aucune gène stérique entre les différents groupements portés par l'acétone et par l'amorceur.

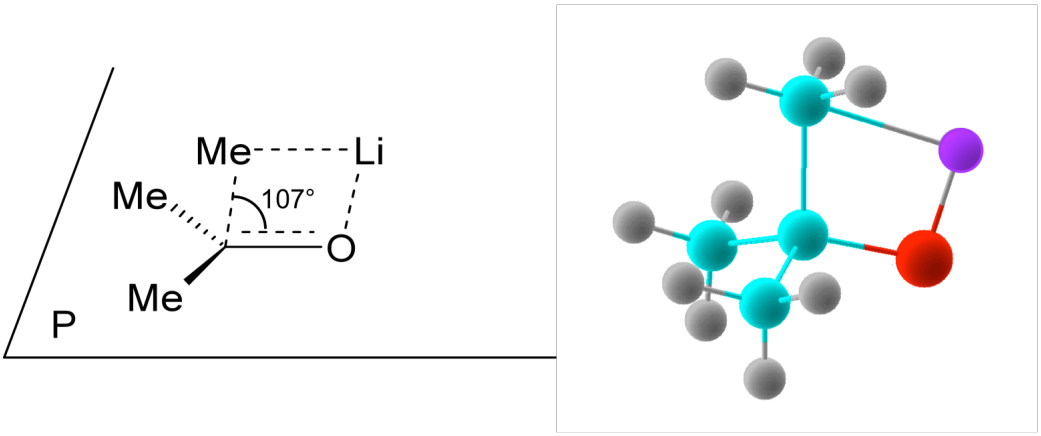


Figure IV. 3 : Approche perpendiculaire au plan P du nucléophile sur l'acétone (cas du MeLi) carbone (●), oxygène (●), hydrogène (●), lithium (●).

Dans le cas du DMK, l'attaque se faisant dans le plan de la molécule, il y aura donc une gène stérique car le groupement méthyle du nucléophile sera dans le même plan et donc très proches de ceux du DMK (Figure IV. 4).

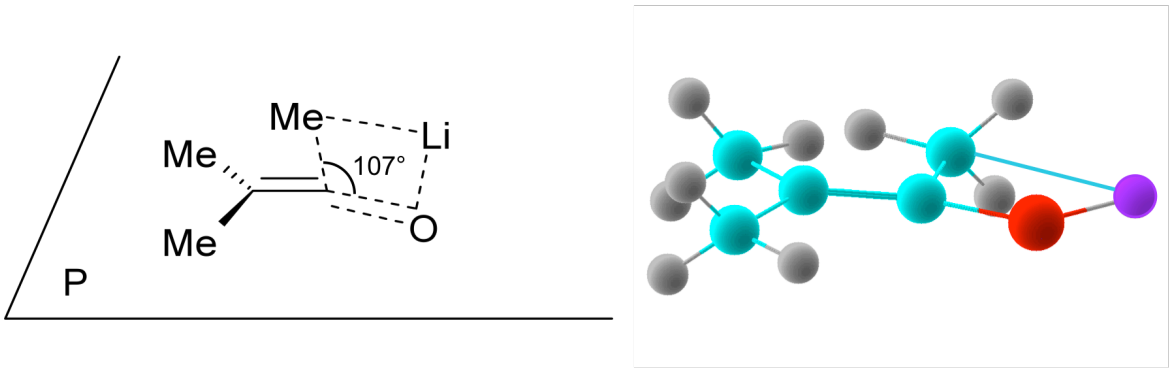


Figure IV. 4 : Approche dans le plan P du nucléophile sur le DMK (cas du MeLi)
carbone (●), oxygène (●), hydrogène (●), lithium (●).

Sur ces figures, c'est le méthyllithium qui est représenté. Une approche avec le *n*-butyllithium, dont le groupement butyle est encore plus encombrant, est logiquement encore moins favorisée dans le cas de l'attaque sur le DMK. D'un point de vue stérique, l'attaque nucléophile favorisera donc une approche de l'acétone plutôt que du DMK. Ainsi, bien que l'amorçage de la polymérisation du DMK par le *n*-butyllithium soit possible, puisque c'est l'amorceur utilisé pour la formation de l'homopolyester, cette réaction d'amorçage du *n*-butyllithium sur le DMK (réaction 1) ne sera pas favorisée en présence d'acétone.

Les deux autres réactions d'amorçage qui se font sur l'acétone ont été calculées et sont présentées dans les paragraphes suivants.

IV.2.3. Amorçage par l'alcoolate de l'acétone

La réaction d'alkylation du *n*-butyllithium avec l'acétone va former un alcoolate A_1 (Figure IV. 5).

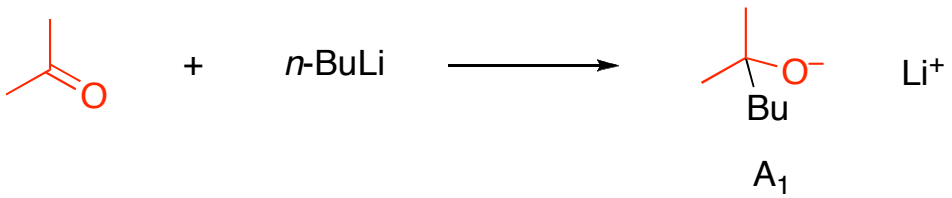


Figure IV. 5 : Réaction d'amorçage du *n*-butyllithium sur l'acétone pour former l'alcoolate A_1.

Pour prouver l'alternance dans la structure du copolyester, une fois l'alcoolate A_1 formé, il faut que celui-ci réagisse sur le DMK par une réaction de *O*-alkylation (Figure IV. 6). Nous avons donc tenté de caractériser l'état de transition $TS_{A1\text{-}DMK}$ de cette réaction.

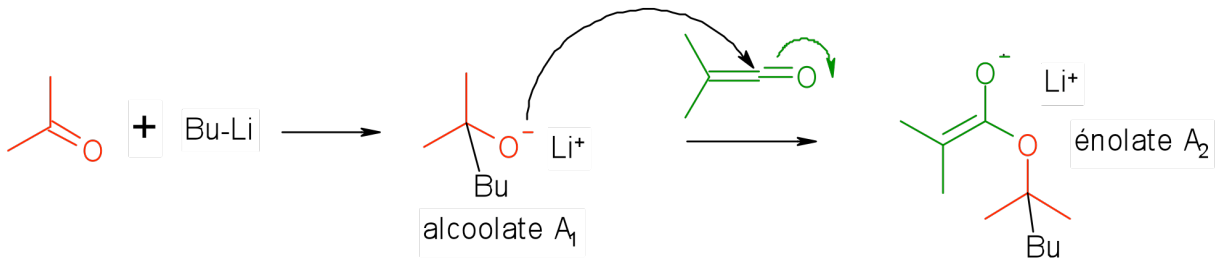


Figure IV. 6 : Réaction d'*O*-alkylation entre l'alcoolate A_1 de l'acétone et le DMK.

Aucune convergence vers un état de transition n'a pu être observée. Cela ne signifie pas pour autant que cet état n'existe pas. Cette réaction de *O*-alkylation fournit cependant un énolate A_2 avec une énergie de - 8,42 kcal.mol^{-1} (Figure IV. 7).

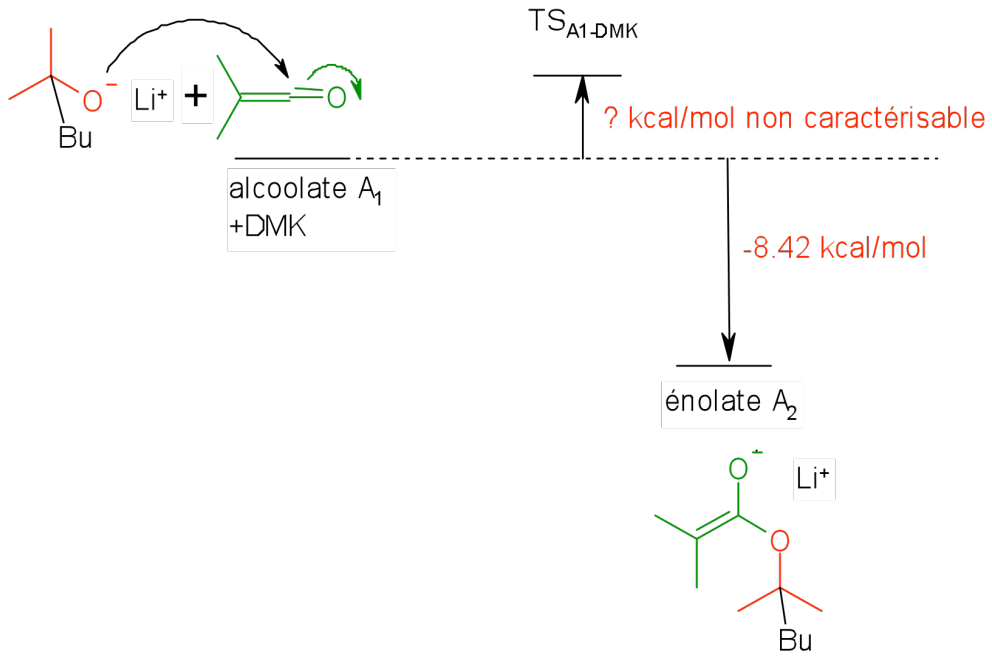


Figure IV. 7 : Chemin réactionnel de la réaction entre l'alcoolate de l'acétone et le DMK.

L'état de transition $TS_{A1\text{-}DMK}$ de cette réaction n'a pas été identifié, mais nous pouvons caractériser cependant un complexe final (Figure IV. 8). L'approche de l'anion oxygène est rendue très difficile en raison d'une répulsion entre les groupes méthyle du DMK et de l'alcoolate.

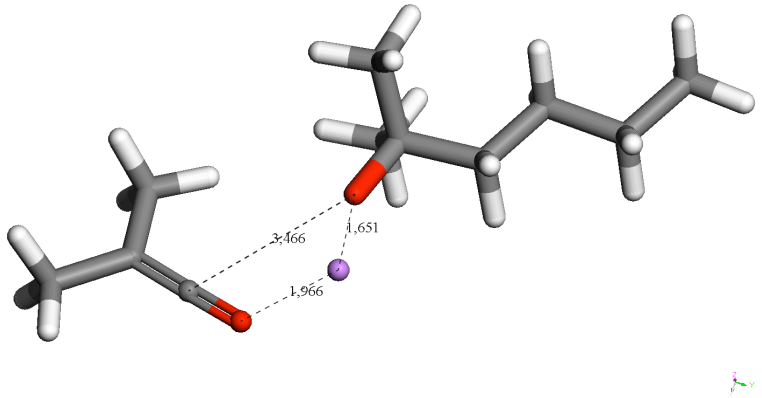


Figure IV. 8 : Tentative de caractérisation de l'état de transition de la réaction entre A_1 et le DMK : géométrie obtenue après 150 itérations sans convergence
carbone (●), oxygène (●), hydrogène (○), lithium (●).

Même si l'état de transition de la première étape n'a pas été trouvé, nous avons tout de même étudié la réaction entre l'énolate A_2 et l'acétone dans un processus de *C*-alkylation expliquant l'alternance observée dans le copolymère final (Figure IV. 9).

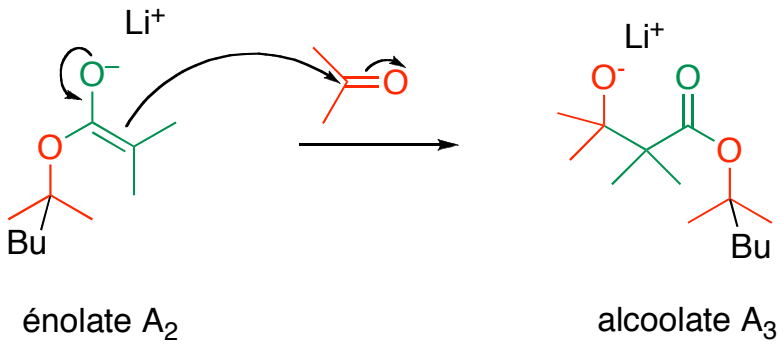


Figure IV. 9 : *C*-alkylation de l'énolate A_2 sur l'acétone.

Nous avons cette fois isolé avec certitude un état de transition $TS_{A2\text{-acétone}}$ possédant un ion lithium tri-coordinné par les atomes d'oxygène (Figure IV. 10). L'énergie d'activation de cet état de transition est négative (- 8,43 kcal.mol^{-1}), ce qui signifie qu'une fois l'énolate A_2 formé, celui-ci va réagir spontanément avec l'acétone pour former cet état de transition qui est donc très favorisé.

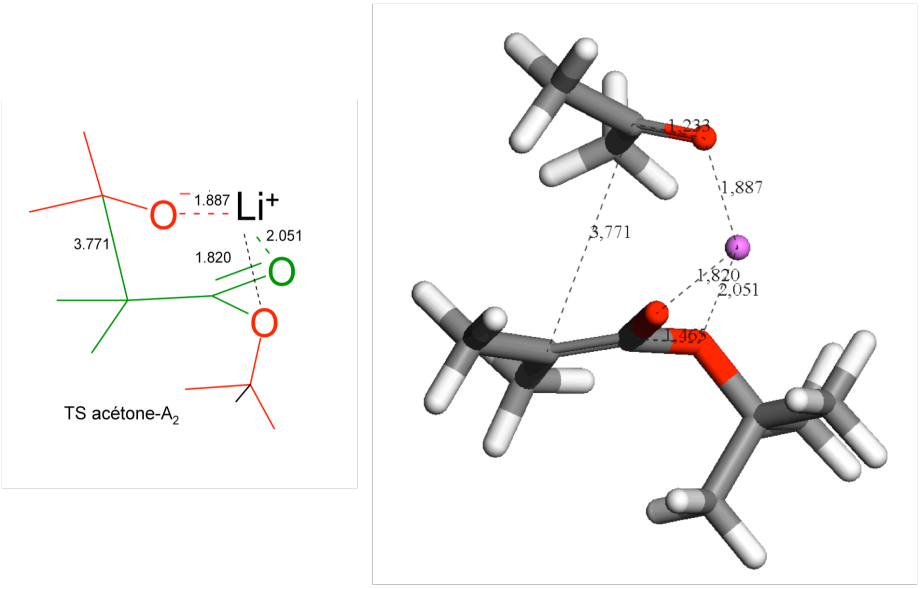


Figure IV. 10 : Etat de transition de la réaction entre l'énolate A_2 et l'acétone.

Cet état de transition évolue ensuite vers l'espèce A_3 de plus basse énergie où le lithium n'est plus chélaté que par deux atomes d'oxygène (Figure IV. 11). L'énergie de cette réaction est - 9,16 kcal.mol^{-1}.

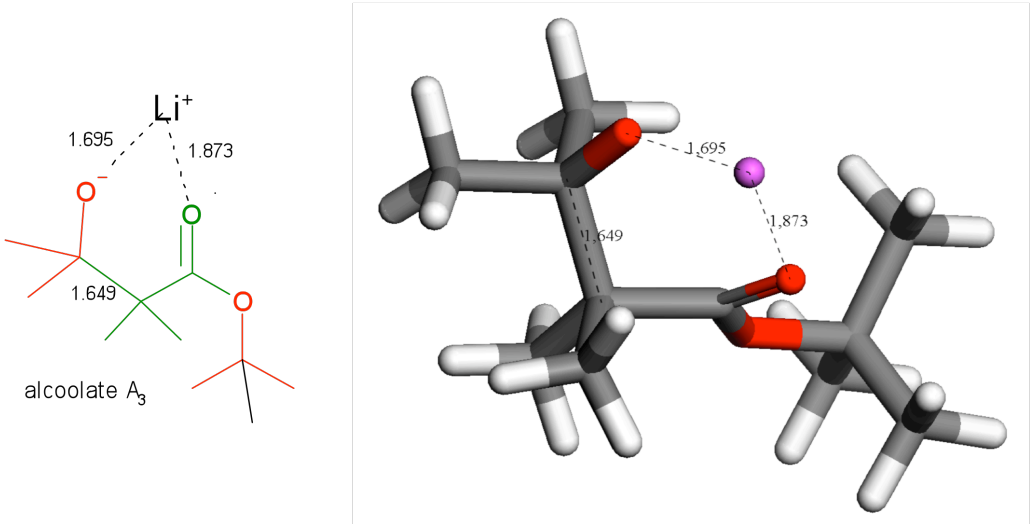


Figure IV. 11 : Espèce A_3, produit final de la *C*-alkylation de l'acétone par l'énolate A_2.

Ce phénomène est attribuable à un gain entropique dû au fait que la tricoordination du lithium ordonne de façon tout à fait remarquable le système réactionnel. Le chemin réactionnel de l'addition de l'énolate A_2 sur l'acétone est présenté Figure IV. 12.

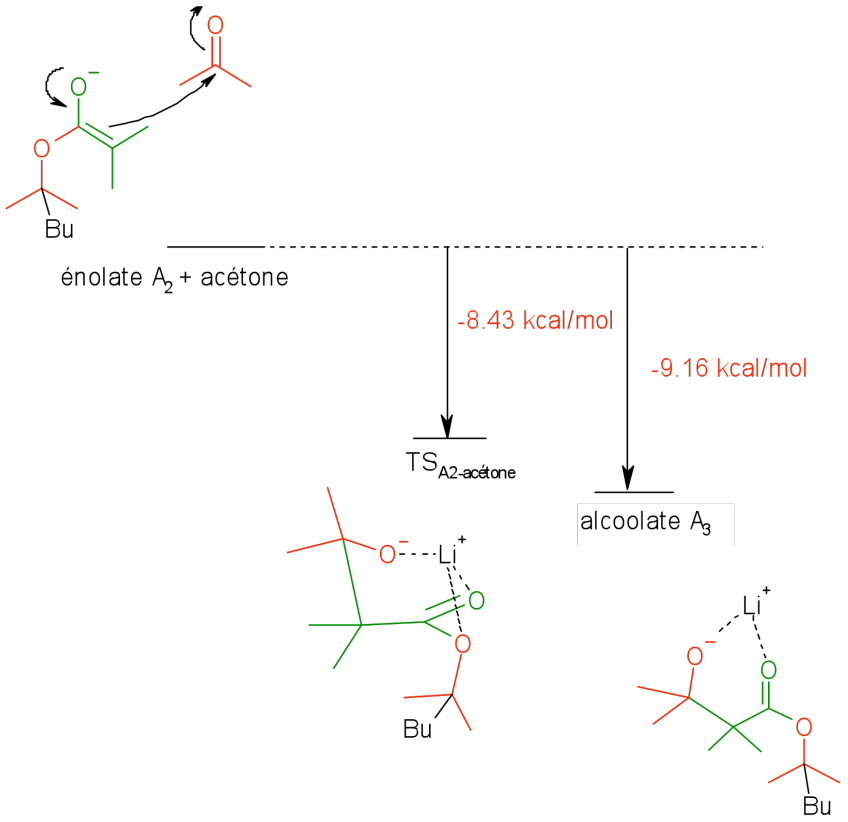


Figure IV. 12 : Chemin réactionnel de la *C*-alkylation de l'acétone par l'énolate A_2.

L'amorçage par l'alcoolate est donc particulier. En effet, l'état de transition de la réaction de l'alcoolate A_1 sur le DMK n'a pas pu être caractérisé, cela ne voulant pas dire qu'il n'existe pas et l'étape suivante (énolate A_2 sur acétone) est néanmoins très favorisée du fait que l'énergie de l'état de transition est négative.

Pour le moment, on ne peut se prononcer sur cet amorçage.

IV.2.4. Amorçage par l'énolate de l'acétone

Comme il a déjà été écrit au début de ce chapitre le *n*-butyllithium peut également réagir sur l'acétone pour former un énolate de lithium (Figure IV. 13). Dans les conditions opératoires de concentration et de solvant utilisées pour la copolymérisation, cette réaction acide-base est la plus favorisée par rapport aux deux précédentes.

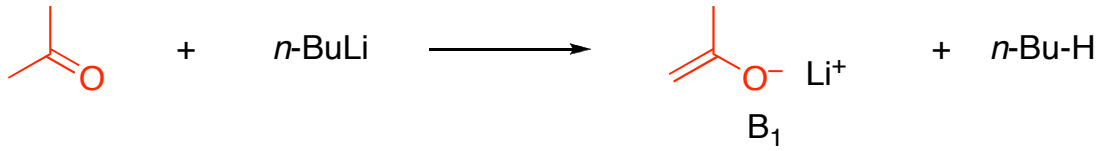


Figure IV. 13 : Réaction du *n*-butyllithium sur l'acétone pour former l'énolate B_1.

Une fois l'énolate formé, celui-ci est susceptible de réagir avec l'acétone et donner lieu à une aldolisation suivant un processus de *C*-alkylation. Il peut également réagir avec le DMK. Il y a donc possibilité de compétition entre la réaction avec le DMK ou avec l'acétone.

Considérons dans un premier temps une réaction d'un énolate sur l'acétone (Figure IV. 14).

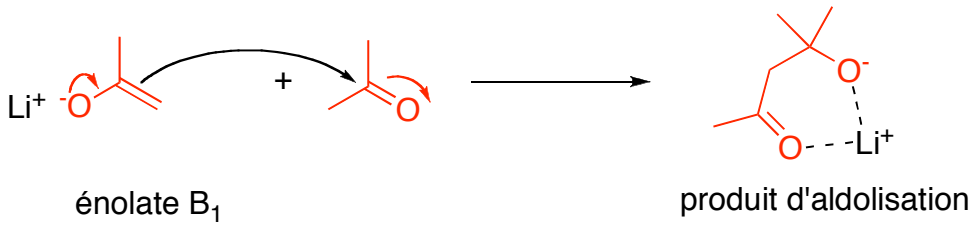


Figure IV. 14 : Réaction d'aldolisation d'un énolate sur l'acétone par *C*-alkylation.

Il est connu que l'état de transition de cette réaction forme un cycle à six centres qui a une conformation « pseudo-chaise » de type Zimmerman-Traxler[7] (Figure IV. 15). Une forte interaction 1,3 diaxale entre l'énolate (rouge) et l'acétone (vert) rend cet état de transition fugace. Il n'a donc jamais été isolé et son énergie d'activation n'a pas pu être calculée.

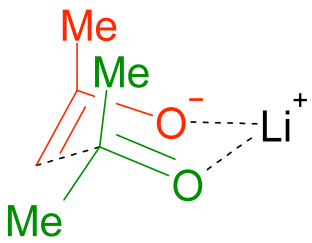


Figure IV. 15 : Etat de transition pseudo-chaise dit de « Zimmerman-Traxler ».

L'énolate de l'acétone peut ainsi conduire à des produits de polyaddition par *C*-alkylation ayant le chemin réactionnel présenté sur la Figure IV. 16. Cette réaction est connue comme étant lente à - 60 °C, température de la copolymérisation[8]. De plus elle n'a

jamais été observée dans nos conditions expérimentales. Elle n'est donc pas favorisée par rapport à celle de l'addition de l'énolate sur le DMK.

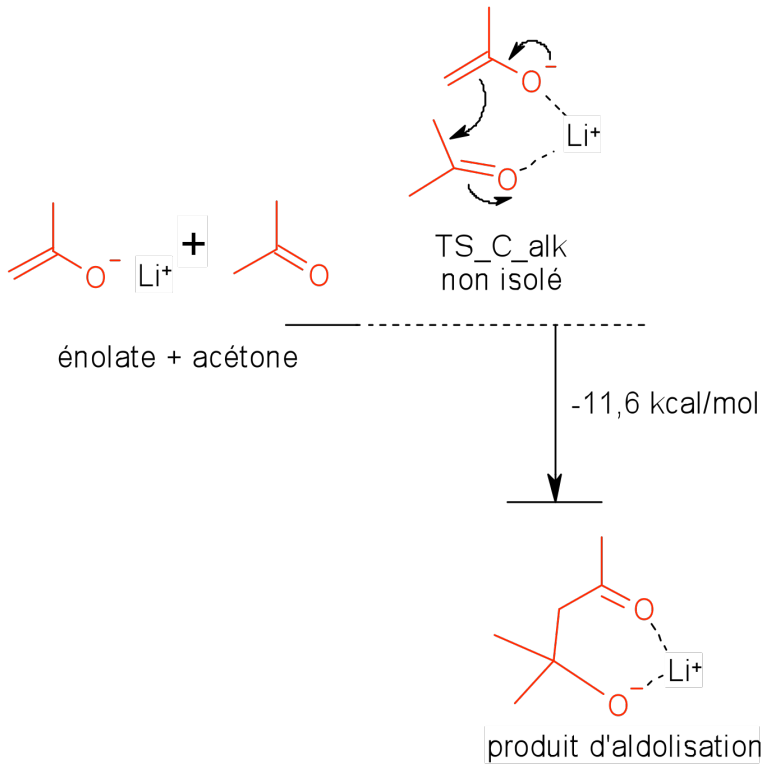


Figure IV. 16 : Chemin réactionnel de l'aldolisation de l'acétone par l'énolate B_1.

Considérons maintenant la réaction d'addition de l'énolate sur le DMK. A nouveau, deux réactions sur le DMK entrent en compétition : l'*O*-alkylation d'une part et la *C*-alkylation d'autre part. Mais dans ce type de réactions, le comportement des cétènes est différent de celui des aldéhydes et des cétones. En effet, Tidwell *et al*[9] ont démontré que les énolates de lithium donnent des produits de *O*-acylation avec les cétènes. Ils ont ensuite effectué des calculs théoriques pour comparer les chemins réactionnels de la *C*-alkylation et de la *O*-alkylation du cétène (I) par l'énolate de lithium de l'acétaldéhyde (II) (Figure IV. 17) [10].

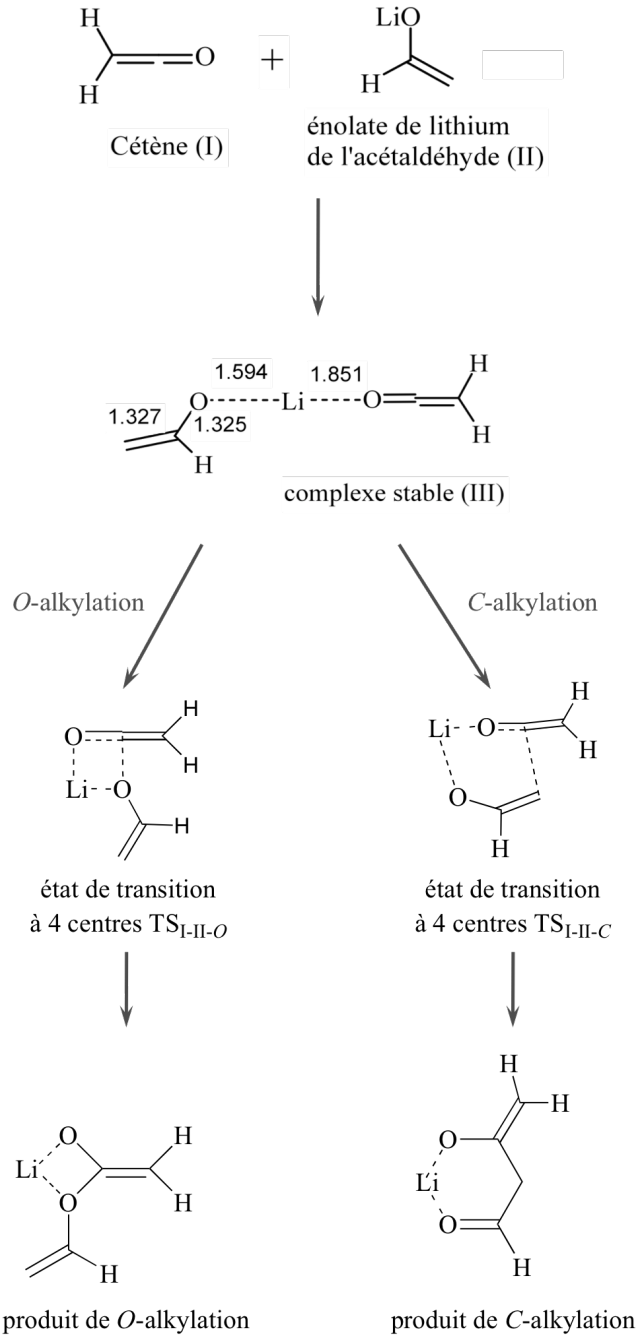


Figure IV. 17 : *O*-alkylation et *C*-alkylation de l'énolate de lithium sur le cétène[10].

Les composés (I) et (II) s'associent de façon linéaire pour former un complexe stable (III) avec une liaison O-Li d'environ 1,851 Å. Cette stabilisation électrostatique abaisse l'énergie totale de 22,4 kcal/mol. Pour la *O*-alkylation, les auteurs mettent en évidence un état de transition précoce (13 %) TS_{I-II-O} à quatre centres, quasi plan dont l'énergie d'activation est de 5,5 kcal.mol^{-1}. Pour la *C*-alkylation, ils localisent un état de transition plus tardif (19 %) TS_{I-II-C} avec une conformation demi-chaise dont l'énergie d'activation est de 6,7 kcal.mol^{-1}.

Cette différence d'énergie d'activation est faible mais est en accord avec les résultats expérimentaux. Il nous paraît donc raisonnable de penser également que la réaction prépondérante entre le DMK et l'énolate de l'acétone B_1 corresponde à une *O*-alkylation (Figure IV. 18).

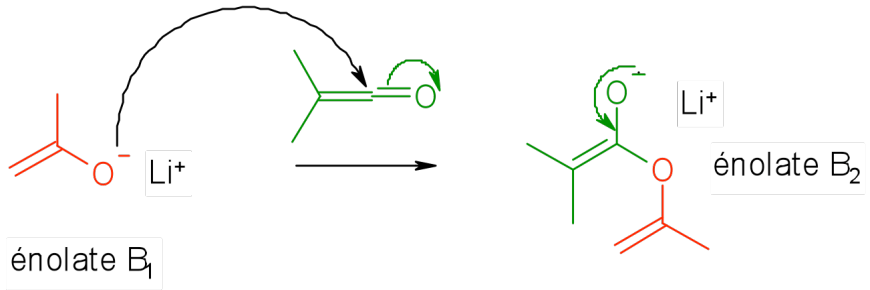


Figure IV. 18 : Réaction d' *O*-alkylation de l'énolate B_1 sur le DMK.

Les calculs en HF-3-21G de Tidwell ont été effectués à une époque où la méthode DFT (Density Functionnal Theory) n'était pas encore utilisée. De plus, les énergies totales n'ont pas été corrigées. Nous avons donc décidé d'effectuer des calculs similaires sur la réaction entre le DMK et l'énolate de l'acétone B_1, au niveau HF avec une base plus complète 6-31G* et au niveau DFT avec la même base. Les énergies totales ont été corrigées après un calcul de modes vibratoires. Cela nous permet de vérifier que les géométries correspondent soit à des points stationnaires (aucun mode vibratoire de module négatif) ou à des états de transition (un mode vibratoire négatif et un seul).

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux de Tidwell *et al*[9]. Nous observons la formation préalable d'un complexe linéaire DMK-Li-B_1 (Figure IV. 19).

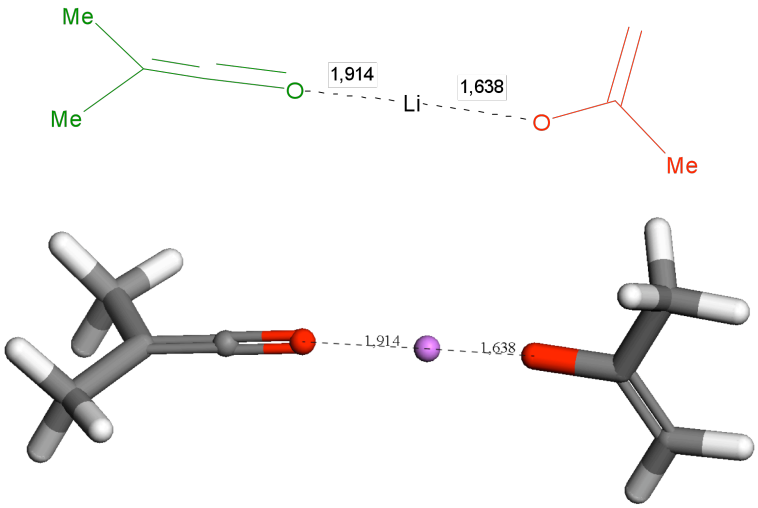


Figure IV. 19 : Complexe linéaire DMK-Li-énolate B_1 en DFT B3LYP-6-31G* [11, 12].

Ce complexe évolue ensuite vers un état de transition à quatre centres que nous avons pu caractériser avec certitude (Figure IV. 20).

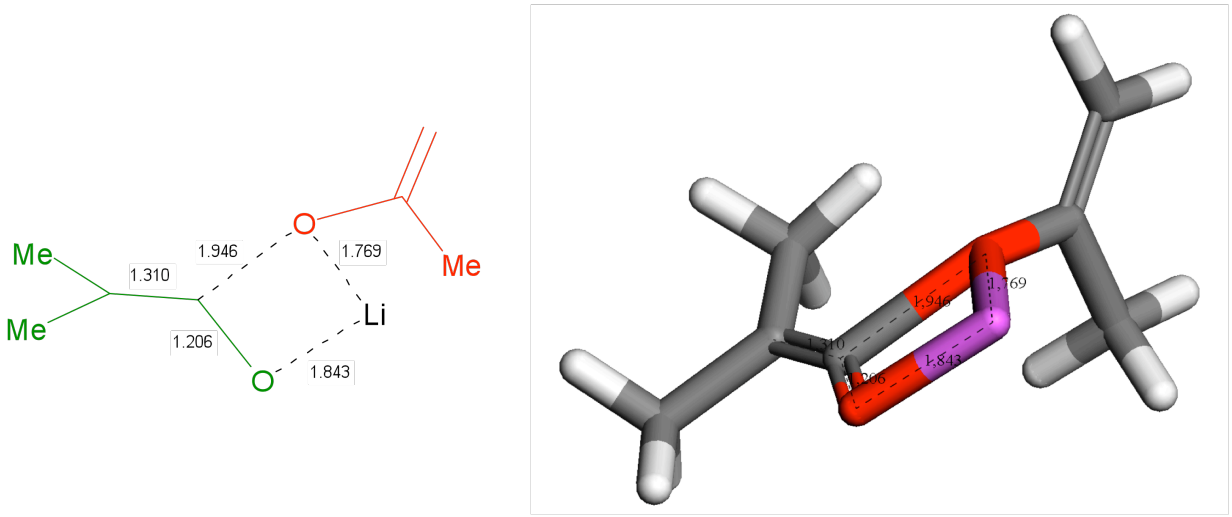


Figure IV. 20 : Etat de transition $TS_{DMK\text{-}B1}$ de la réaction de *O*-alkylation entre le DMK et l'énolate B_1.

Enfin cet état de transition conduit au produit final B_2 de *O*-alkylation de l'acétone sur le DMK. Ce chemin réactionnel est résumé dans la Figure IV. 21.

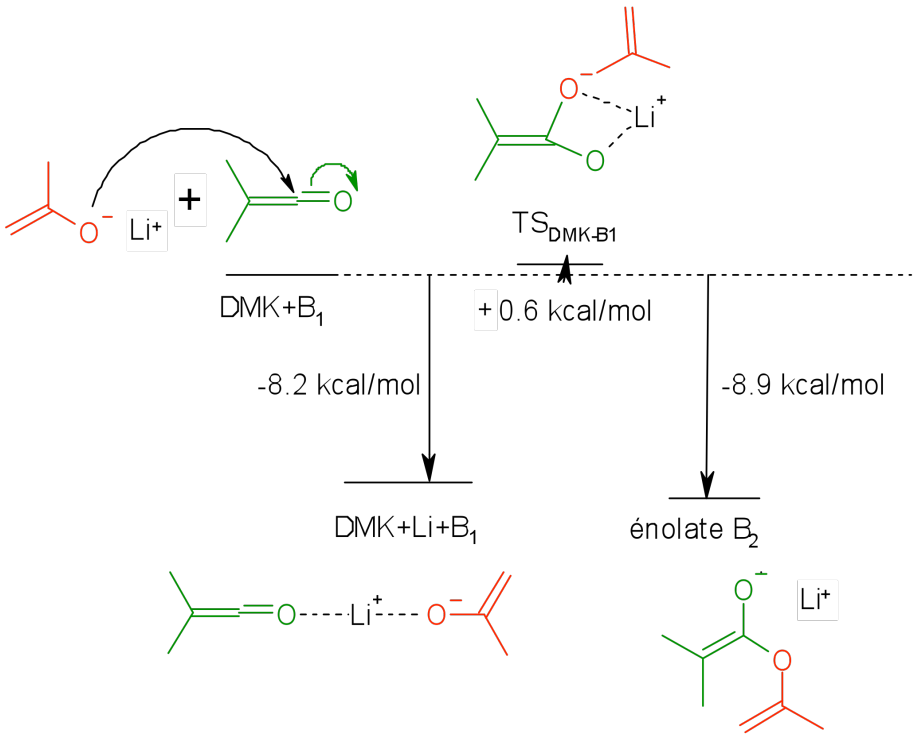


Figure IV. 21 : Chemin réactionnel de *O*-alkylation de l'énolate B_1 sur le DMK.

Cette réaction de *O*-alkylation fournit donc un énolate B_2 avec un état de transition parfaitement caractérisé TS_{DMK-B1}, ayant une énergie d'activation très faible de 0,6 kcal.mol^{-1}.

L'énolate B_2 avec un énergie d'activation de -8,91 kcal.mol^{-1} est énergétiquement favorisé par rapport à l'énolate A_2 résultant de la *O*-alkylation de l'alcoolate A_1 sur le DMK (-8,42 kcal.mol^{-1}). De plus, l'état de transition TS_{A1-DMK} de l'alcoolate n'a pas été caractérisé. Ces deux derniers faits semblent donc prouver que l'amorçage par l'énolate B_1 est plus favorisé que l'amorçage par l'alcoolate A_1.

Il existe cependant toujours la compétition entre la *O*-alkylation et la *C*-alkylation. Pour savoir laquelle de ces deux réactions est plus favorisée, nous avons ensuite modélisé l'état de transition et le produit final de la réaction de *C*-alkylation du DMK avec l'énolate de l'acétone B_1 en nous basant sur celui obtenu par Tidwell *et al*[9].

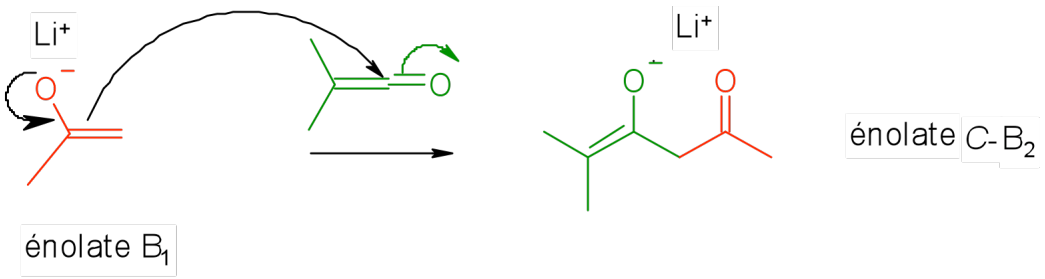


Figure IV. 22 : Réaction de *C*-alkylation de l'énolate B_1 sur le DMK.

Là encore, ces résultats sont similaires à ceux de Tidwell en ce qui concerne la géométrie à six centres du produit final de *C*-alkylation : l'espèce *C*-B_2 (Figure IV. 23 et Figure IV. 24).

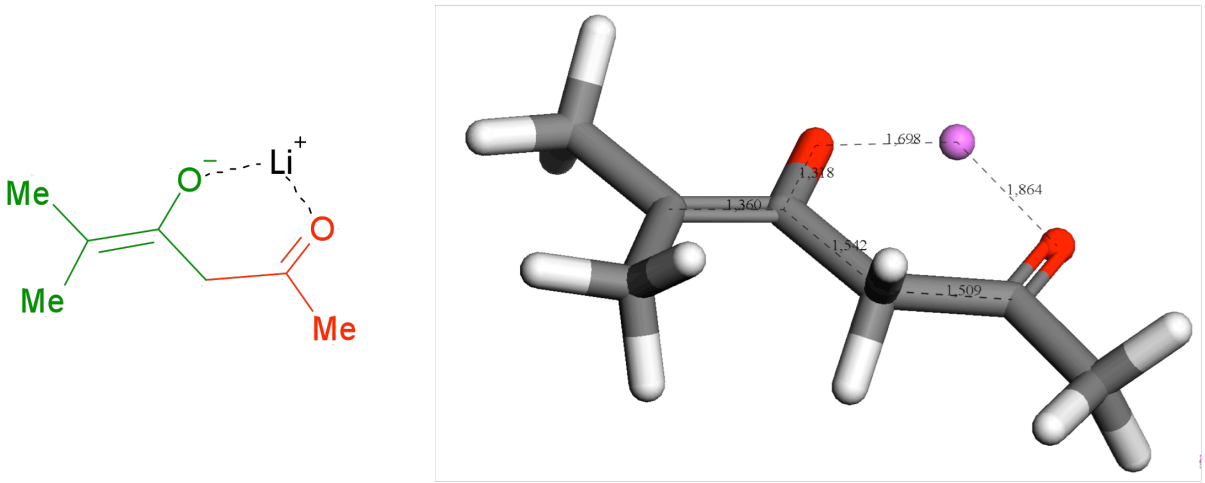


Figure IV. 23 : Espèce *C*-B_2, produit final de la réaction de *C*-alkylation du DMK par l'énolate B_1.

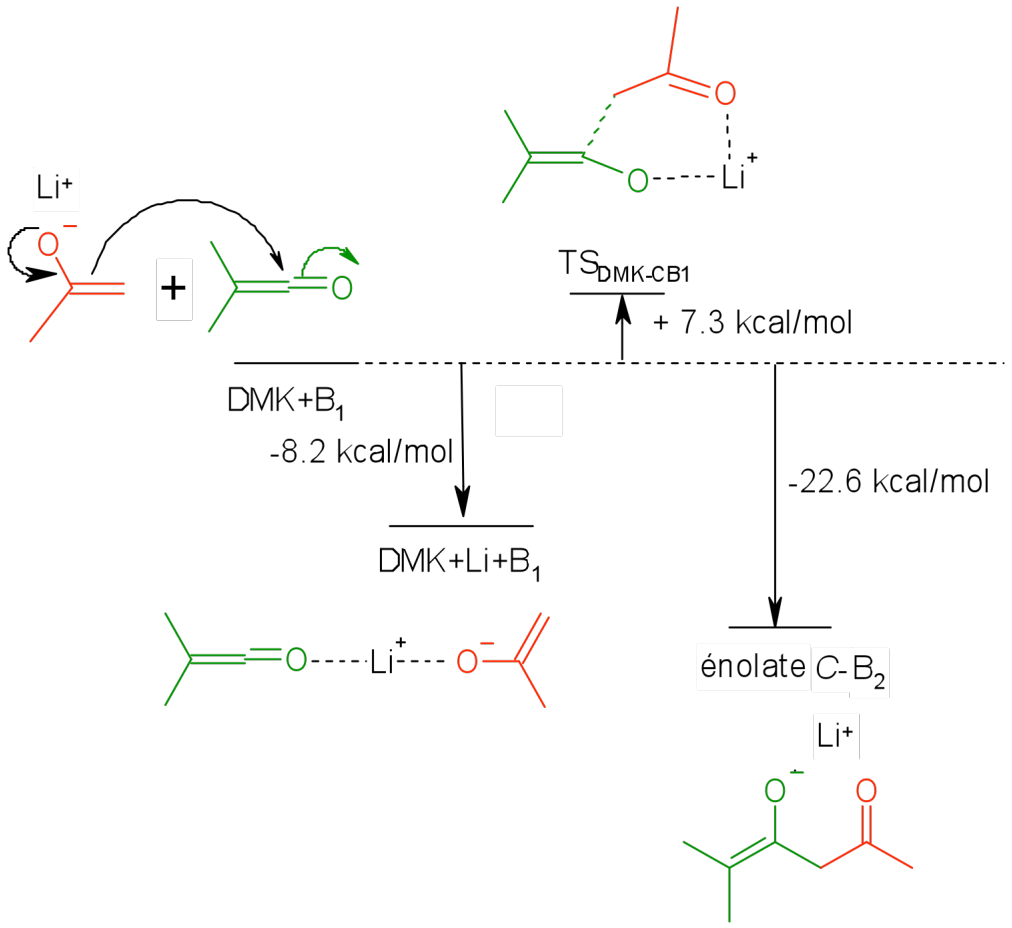


Figure IV. 24 : Chemin réactionnel de *C*-alkylation de l'énolate de l'acétone sur le DMK.

L'énergie d'activation de l'état de transition de la *C*-alkylation (TS_{DMK-B1}) est de 7,3 kcal.mol^{-1} contre 0,6 kcal.mol^{-1} pour la *O*-alkylation. C'est donc l'état de transition de la *O*-alkylation qui nécessite le moins d'énergie, c'est donc lui qui est le plus favorisé. Le schéma décrit dans la Figure IV. 21 nous paraît donc le plus probable. Ces résultats sont comparables à ceux décrits par Tidwell.

Le produit de *O*-alkylation B_2 ainsi obtenu, peut maintenant réagir sur l'acétone ou sur le DMK. Afin que la structure du polymère final soit alternée, il faut que l'énolate B_2 réagisse en *C*-alkylation avec l'acétone (Figure IV. 25).

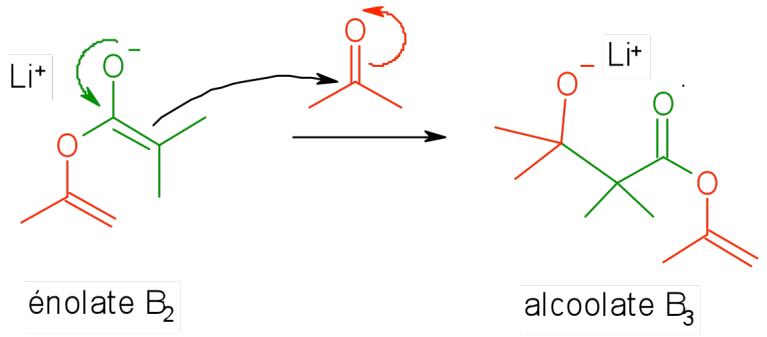


Figure IV. 25 : Réaction de *C*-alkylation entre l'énolate B_2 et l'acétone.

Aucun état de transition en *O*-alkylation n'a pu être caractérisé. Nous pensons que cet énolate est trop volumineux pour réagir de cette manière. Par contre, pour un processus de *C*-alkylation entre l'énolate B_2 et l'acétone, nous avons pu caractériser avec certitude un état de transition correspondant à la réaction de B_2 avec l'acétone (Figure IV. 26).

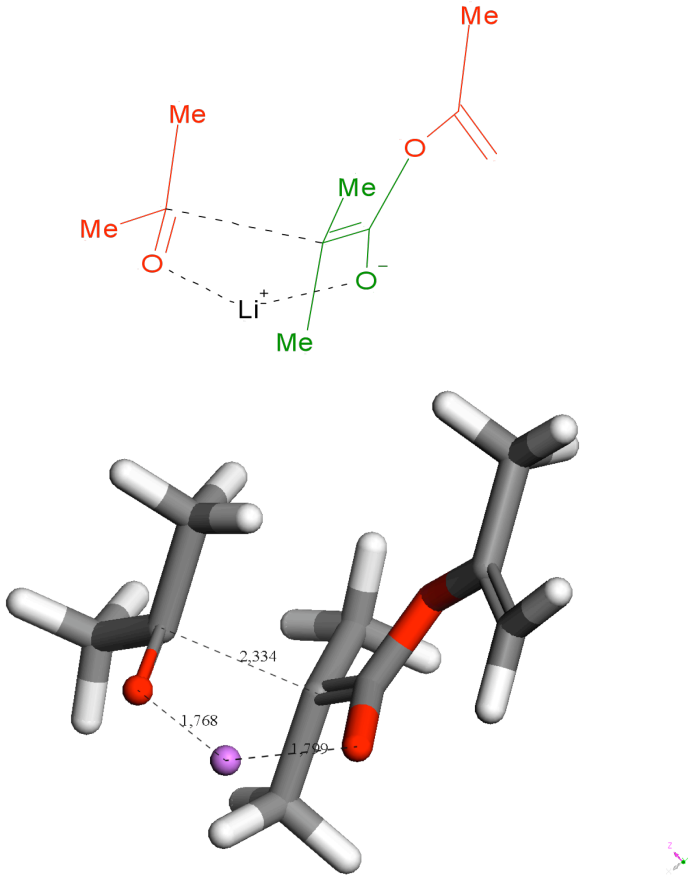


Figure IV. 26 : Etat de transition $TS_{B2\text{-acétone}}$ de la réaction entre l'énolate B_2 et l'acétone.

Le chemin réactionnel de cette *C*-alkylation (Figure IV. 27) montre que l'énergie d'activation de l'état de transition est 3,85 kcal.mol^{-1}.

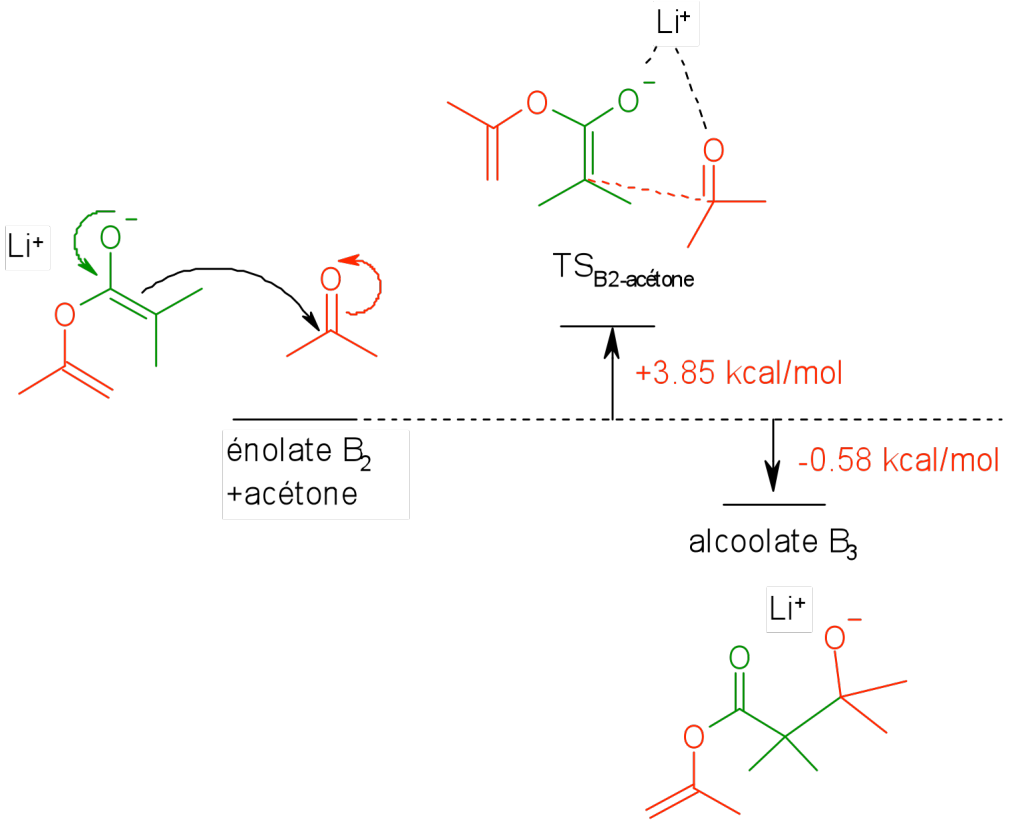


Figure IV. 27 : Chemin réactionnel de la réaction entre l'énolate B_2 et l'acétone.

Dans le cas de l'amorçage par l'énolate de l'acétone B_1, nous avons donc montré par des calculs théoriques que l'enchaînement le plus favorisé est le suivant : la réaction de l'énolate B_1 par une *O*-alkylation avec le DMK pour former un énolate B_2, qui va réagir sur l'acétone par une *C*-alkylation.

IV.3. CONCLUSION

L'amorçage de la copolymérisation entre le DMK et l'acétone par le *n*-butyllithium peut se faire par trois voies différentes :

- la formation d'un énolate (DMK + BuLi) ;
- la formation d'un alcoolate de lithium (acétone + BuLi) ;
- la formation d'un énolate de lithium (acétone + BuLi).

D'après l'approche du *n*-butyllithium sur le DMK et l'acétone (angle de 107°, Burgi-Dunitz), la première voie est défavorisée du fait de la gène stérique.

La seconde voie est plus favorisée que la première du point de vue de la gène stérique, mais les calculs théoriques ne permettent pas de déterminer le premier état de transition. De plus l'énolate formé est énergétiquement moins favorisé que celui de la troisième voie.

L'amorçage par la formation de l'énolate de l'acétone est donc la voie la plus probable. Tout d'abord, l'attaque du *n*-butyllithium sur l'acétone pour former un énolate est largement favorisée dans nos conditions de polymérisation. De plus les états de transition et les intermédiaires réactionnels ont été parfaitement modélisés et ceux amenant à l'alternance acétone / DMK ont une énergie de formation plus faible et sont donc favorisés. L'amorçage va donc se faire par cette voie (Figure IV. 28).

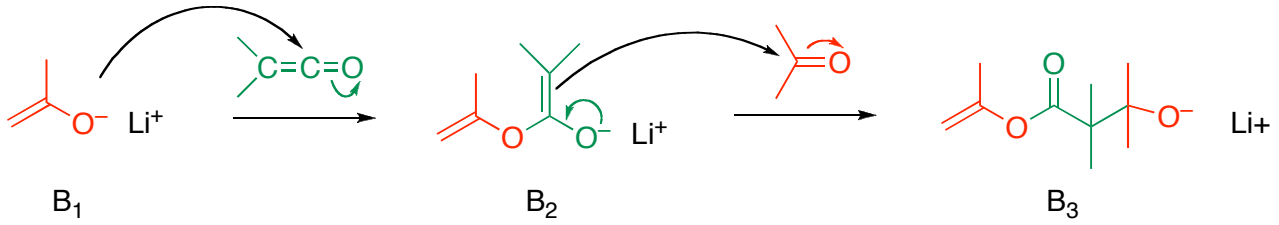


Figure IV. 28 : Mécanisme d'amorçage de la copolymérisation entre le DMK et l'acétone.

Pour continuer la structure alternée, l'alcoolate B_3 doit réagir sur le DMK pour former un énolate, puis celui-ci sur l'acétone pour former un alcoolate, etc. Or cet enchaînement a été étudié dans le paragraphe IV.2.3. En effet, la chaîne propageante, peut être assimilée à l'extrémité butyle de l'alcoolate A_1, ce qui conduit au schéma réactionnel suivant :

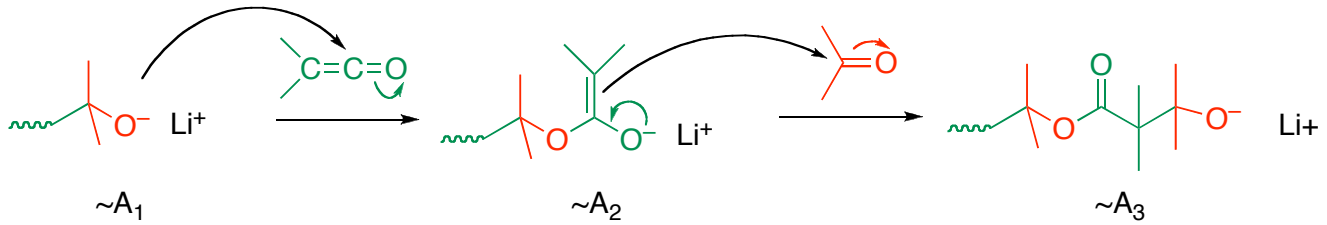


Figure IV. 29 : Mécanisme de propagation expliquant l'alternance entre le DMK et l'acétone.

Références bibliographiques

1. Egret, H. Synthèse et caractérisation des polymères du diméthylcétène, application à la perméabilité aux gaz. INSA de Rouen, Rouen, 1998.
2. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétès des polydiméthlcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, 2004.
3. Hasek, R. H.; Clark, R. D.; Elam, E. U.; Martin, J. C., *J. Org. Chem.* **1962,** *27*, 60-4.
4. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Jr., T. V.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian-03, Revision C.02*, Gaussian Inc: Wallingford CT, 2004.
5. Burgi, H. B.; Shefter, E.; Dunitz, J. D., *Tetrahedron* **1975,** *31*, 3089.
6. Burgi, E.; Dunitz, J. D., *Acc. Chem. Res.* **1983,** *16*, 153.
7. Li, Y.; Paddon-Row, M. N.; Houk, K. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1988,** *110*, 3684-3686.
8. Neilsen, A. T.; Houlihan, W. J., *Org. React. (N. Y.)* **1968,** *16*, 1-438.
9. Baigrie, L. M.; Leung-Toung, R.; Tidwell, T. T., *Tetrahedron Lett.* **1988,** *29*, 1673-1676.
10. Leung-Toung, R.; Tidwell, T. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1990,** *112*, 1042-1048.
11. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993,** *98*, 5648-5652.
12. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988,** *37*, 785-789.

CHAPITRE V :

SYNTHESE DES β-LACTONES

V.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre III, la copolymérisation directe entre le DMK et trois composés carbonylés a été étudiée. Pour former ces mêmes copolymères, une autre voie a été suggérée : synthétiser tout d'abord des β-lactones entre le DMK et ces composés carbonylés par addition [2+2], puis polymériser ces β-lactones par ouverture de cycle. Le présent chapitre est consacré à la synthèse de ces β-lactones et se découpe en trois sous-chapitres qui correspondent aux trois composés carbonylés étudiés : l'acétone, l'acétaldéhyde et la méthyléthylcétone (MEK).

Les β-lactones sont des esters cycliques dont le cycle comprend quatre atomes au total. Ces composés peuvent être considérés comme des intermédiaires stables impliqués dans la polymérisation entre le DMK et les composés carbonylés, bien qu'ils ne soient pas des intermédiaires réactionnels de la copolymérisation directe. Les β-lactones, stables à température ambiante, peuvent être également un moyen de stocker le DMK synthétisé, qui lui n'est pas stockable du fait de sa réactivité et de sa toxicité. La formule des β-lactones synthétisées est présentée sur la Figure V. 1.

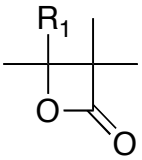


Figure V. 1 : Formule générale des β-lactones, où $R_1 = CH_3$ pour l'acétone, $R_1 = H$ pour l'acétaldéhyde et $R_1 = C_2H_5$ pour la MEK.

La synthèse des β-lactones entre les cétènes et des composés carbonylés est assez connue et plusieurs essais ont déjà été effectués avec des cétones ou des aldéhydes[1-7]. Le but de ce chapitre est de résumer les différents essais effectués qui se sont inspirés des systèmes de synthèse développés dans la littérature pour d'autres couples cétène / composé carbonylé, dans l'optique d'obtenir les meilleurs rendements avec une pureté maximale, l'objectif final étant la polymérisation de ces β-lactones.

V.2. DESCRIPTION EXPERIMENTALE DE LA SYNTHESE DES β-LACTONES

Le montage utilisé pour la synthèse et la purification du DMK est celui présenté dans le chapitre II. Les quantités de DMK utilisées sont du même ordre de grandeur (la centaine de grammes).

Les réactions se déroulent à pression atmosphérique. Les solvants et les réactifs sont distillés et testés au Karl-Ficher pour que leurs taux d'humidité ne dépassent pas 40 ppm. Les catalyseurs employés pour ces synthèses de β-lactones sont des acides de Lewis, ajoutés grâce à un pousse-seringue, à une vitesse de 20 $mL.h^{-1}$. Une attention particulière est encore portée à l'exothermie de la réaction.

Suivant le co-réactif utilisé, la β-lactone synthétisée peut être solide (avec l'acétone ou la MEK) ou liquide (avec l'acétaldéhyde). Les manipulations sont laissées toute une nuit à réagir. Pour neutraliser le DMK n'ayant pas réagi ainsi que le catalyseur, de l'éthanol est ajouté au milieu réactionnel. L'éthanol étant un solvant des β-lactones, nous avons veillé à en ajouter toujours le minimum.

V.3. β-LACTONE DMK / ACETONE

V.3.1. Synthèse

L'acétone est le premier composé carbonylé de notre étude. La β-lactone correspondante (Figure V. 2) a déjà été synthétisée par cette voie au laboratoire lors de travaux précédents[8].

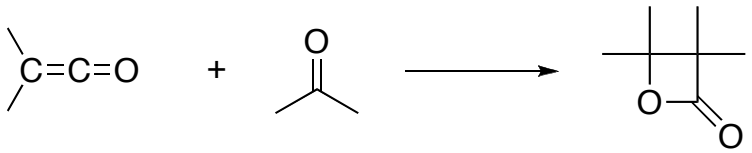


Figure V. 2 : Synthèse de la β-lactone entre le DMK et l'acétone.

Les conditions de synthèse initialement utilisées pour la synthèse de la β-lactone DMK / acétone sont celles utilisées par Egret[8] :

- DMK / acétone = 0,5 (l'acétone est ici le solvant de réaction) ;

- DMK / catalyseur = 140 ;
- [DMK] = 4,25 mol.L^{-1} ;
- catalyseur : bromure d'aluminium ($AlBr_3$) dilué dans un solvant (nitrobenzène ou toluène) à une concentration de 1 mol.L^{-1}, avant ajout.

Les résultats des différentes synthèses effectuées avec l'acétone sont regroupés dans le Tableau V. 1

n° essai	catalyseur	masse DMK (g)	température (°C)	masse lactone (g)	rendement (%)
16	$AlBr_3$ dans $PhNO_2$	63,2	- 60	44,2	39
17	$AlBr_3$ dans toluène	85,2	0	71,1	45
20		70,9		62,2	55
40		105,9		118,0	61

Tableau V. 1 : Paramètres et résultats des synthèses de la β-lactone entre le DMK et l'acétone.

L'essai n° 16 est le premier essai de synthèse de la β-lactone, en suivant les conditions d'Egret[8], avec comme catalyseur le bromure d'aluminium dissous dans le nitrobenzène. Aucune exothermie n'est observée au cours de cette manipulation. Le mélange contenu dans le réacteur en fin de réaction est un précipité en suspension dans un liquide jaune. Un minimum d'éthanol est ajouté pour neutraliser le DMK restant et le catalyseur. Le précipité est filtré et lavé plusieurs fois toujours avec un minimum d'éthanol : une poudre de couleur blanche est obtenue. Le rendement de réaction, calculé à partir de la masse de poudre blanche récupérée, est ici de 39 % ce qui est beaucoup plus faible que ce qu'avait obtenu Egret (97 %). Les solvants de lavage sont ensuite éliminés à l'évaporateur rotatif. Une poudre jaune, qui sera purifiée par la suite, est récupérée.

Pour l'essai n° 17, afin de limiter la toxicité du système catalytique, le toluène est utilisé comme solvant à la place du nitrobenzène. Pour augmenter le rendement de réaction, et comme aucune exothermie n'a été observée lors de l'essai précédent, la température du système est fixée à 0 °C. Pour cet essai, une légère exothermie maîtrisée a lieu (température maximale de 9 °C). L'apparence du produit synthétisé est identique à l'essai précédent : une poudre blanche est obtenue par filtration (≈ 70 g) et une jaune (≈ 50 g) par évaporation des solvants de lavage.

Le rendement de la réaction toujours calculé sur le solide blanc, est de 45 % : il est légèrement meilleur qu'avec le bromure d'aluminium dissous dans le nitrobenzène.

Les essais suivants (n° 20 et 40) ont été réalisés dans les mêmes conditions que l'essai n° 17. Ils ont servi à synthétiser en quantité importante la β-lactone DMK / acétone nécessaire aux essais de polymérisation. Les rendements de ces deux dernières synthèses sont un peu plus élevés que précédemment avec 55 % et 60 %.

V.3.2. Analyses

De même que pour les copolymères synthétisés dans le chapitre précédent, les produits de réaction (poudres blanche et jaune) sont analysés par infrarouge et RMN pour connaître leurs structures et leurs puretés.

V.3.2.1. Infrarouge

Les β-lactones ont une bande caractéristique comprise entre 1800 et 1840 cm^{-1} suivant leurs substituants[9]. Cette bande correspond à l'élongation de la liaison C = O et va permettre de reconnaître rapidement si une β-lactone a été synthétisée. De plus, cette bande est bien différenciée de celle des polyesters synthétisés dans le chapitre précédent, qui se situe vers 1730 cm^{-1}.

Les poudres blanches obtenues ont un spectre infrarouge identique à celui représenté sur la Figure V. 3. Le pic d'élongation à 1800 cm^{-1} est bien visible, preuve qu'un ester cyclique a été synthétisé.

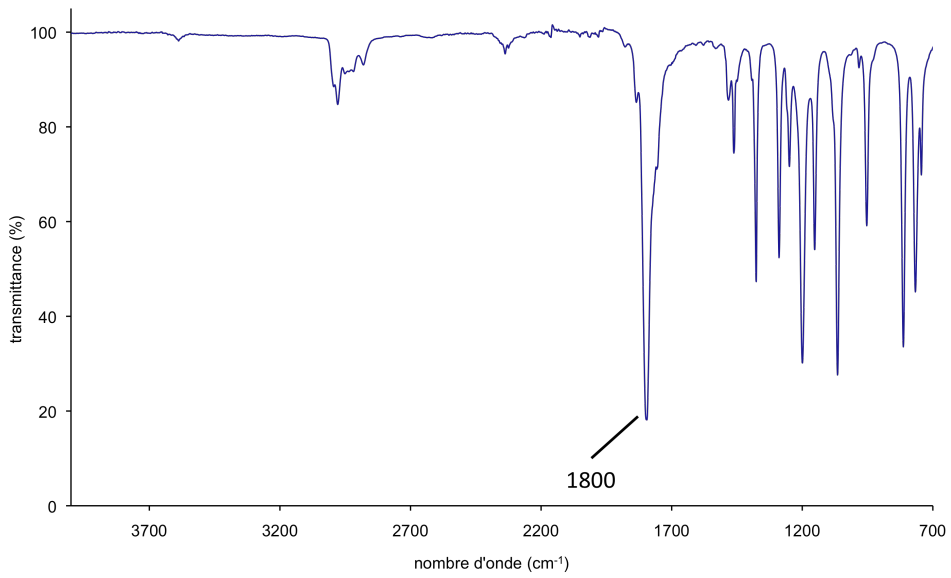


Figure V. 3 : Spectre infrarouge de la poudre blanche (essai n° 17).

La poudre jaune est aussi analysée par infrarouge. Son spectre est représenté sur la Figure V. 4. La bande d'élongation de l'ester cyclique est bien visible à 1800 cm^{-1}, mais sont également présents à 1750 et 1720 cm^{-1} les deux pics caractéristiques du dimère symétrique du DMK, la 2,2,4,4-tétraméthylcyclobutanedione.

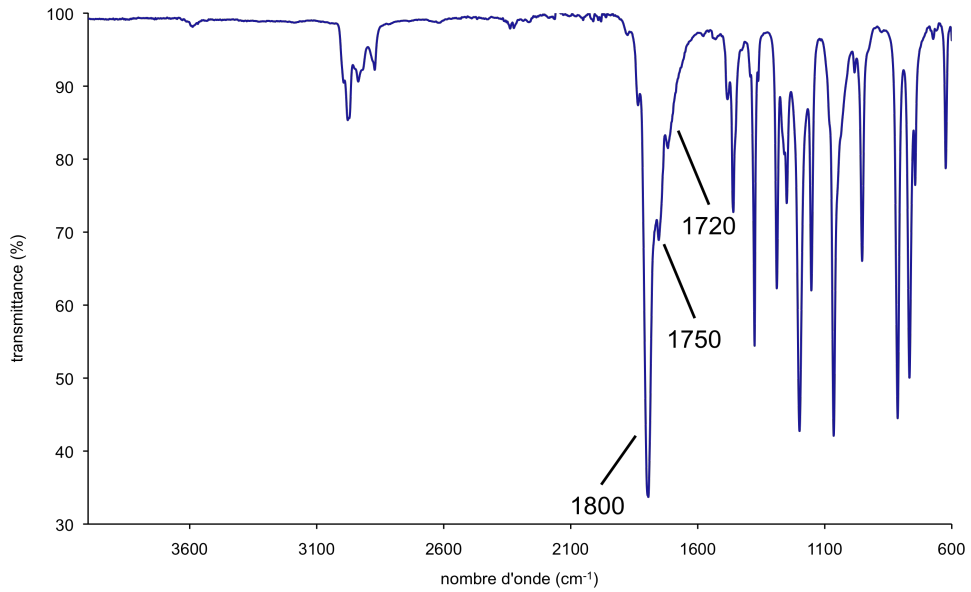


Figure V. 4 : Spectre infrarouge de la poudre jaune (essai n° 17).

Cette poudre jaune semble donc être un mélange d'ester cyclique et de dimère du DMK. Des analyses RMN ont alors été effectuées pour identifier ces composés.

V.3.2.2. Analyses par RMN ^{13}C et ^{1}H

Pour déterminer précisément la structure de la poudre blanche qui présente un pic d'élongation à 1800 cm^{-1} en infrarouge, des analyses RMN ^{13}C et ^{1}H ont été effectuées dans le chloroforme deutérié. Les déplacements chimiques trouvés expérimentalement par Adam[10] sont présentés dans le Tableau V. 2. Ces déplacements sont assez proches de ceux du copolyester alterné DMK / acétone.

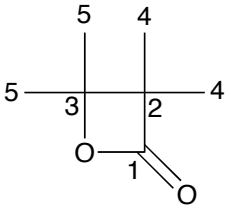
	structure	déplacements chimiques (ppm)	carbone	déplacements chimiques (ppm)	proton
β-lactone DMK / acétone		176,1 54,6 83,8 19,3 24,0	C_1 C_2 C_3 C_4 C_5	1,25 (singulet) 1,45 (singulet)	H_4 H_5

Tableau V. 2 : Déplacements chimiques en RMN ^{13}C et ^{1}H de la β-lactone DMK / acétone[10].

Les pics présents sur le spectre RMN ^{13}C de la Figure V. 5 correspondent à ceux de la β-lactone entre le DMK et l'acétone :

- carbone C_1 du carbonyle le plus déblindé à 175,8 ppm ;
- carbone C_2 en α du carbonyle à 54,3 ppm ;
- carbone C_3 en α de l'oxygène de l'ester un peu plus déblindé à 83,6 ppm ;
- carbones C_4 et C_5 des groupements méthyle équivalents deux à deux respectivement à 19,0 et 23,7 ppm.

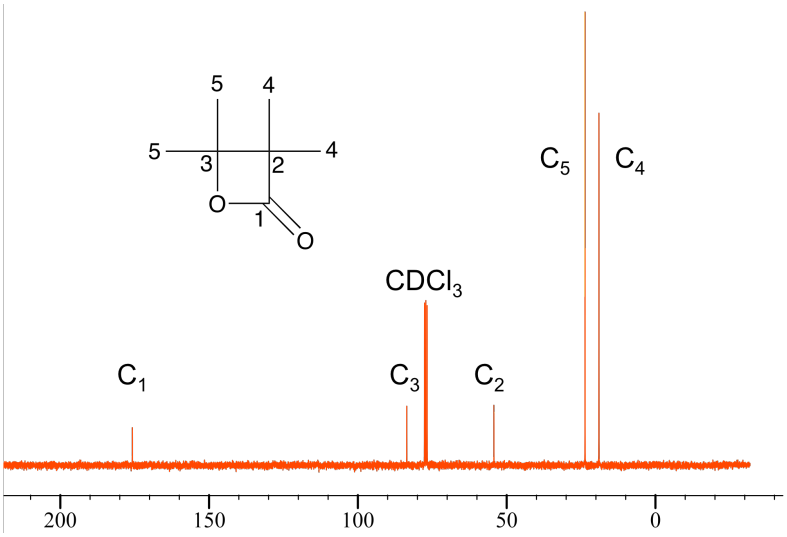


Figure V. 5 : Spectre RMN ^{13}C de la poudre blanche dans $CDCl_3$ (essai n° 17).

Le spectre RMN ^{1}H de la poudre blanche est présenté sur la Figure V. 6. Le spectre RMN ^{1}H ne présente que deux pics, qui correspondent aux deux groupements méthyle portés par chacun des carbones en α et en β du carbonyle. Les protons de ces méthyles sont équivalents deux à deux et sont peu déblindés. Les pics sont des singulets car ces protons ne sont pas couplés entre eux.

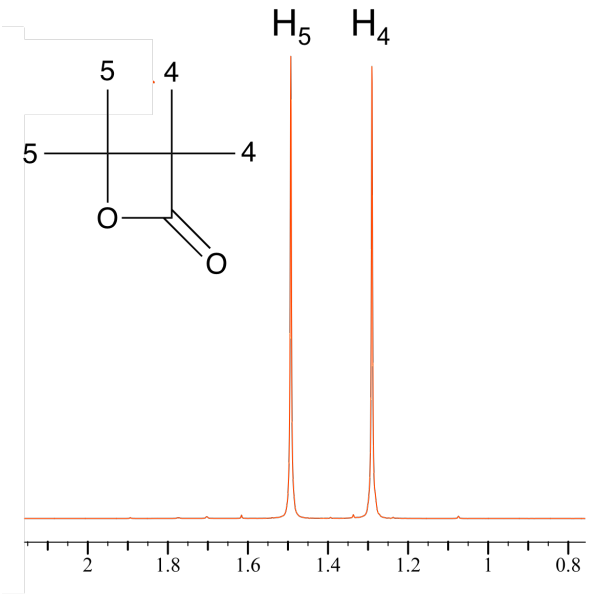


Figure V. 6 : Spectre RMN ^{1}H de la poudre blanche dans $CDCl_3$ (essai n° 17).

Les protons les plus déblindés sont ceux portés par le carbone en β du carbonyle, c'est-à-dire les protons H_5, avec un déplacement chimique de 1,5 ppm. L'intégration de ces deux pics est identique.

Les analyses infrarouge et RMN indiquent donc bien que la poudre blanche récupérée par simple lavage à l'éthanol est la β-lactone DMK / acétone. D'après ces analyses, cette β-lactone ne comporte pas d'impuretés. Il en est de même pour les essais n° 16, 20 et 40.

La poudre jaune a également été analysée par RMN (Figure V. 7). Sur ce spectre, sont clairement visibles les pics correspondants à la β-lactone DMK / acétone (carbones C_1, C_2, C_3, C_4 et C_5).

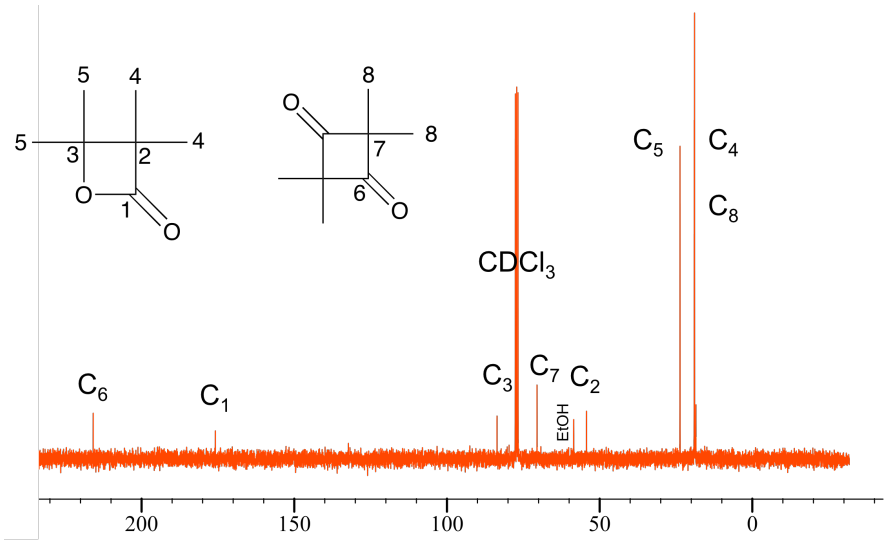


Figure V. 7 : Spectre RMN ^{13}C de la poudre jaune dans $CDCl_3$ (essai n° 17).

Mais sont également visibles les pics correspondants au dimère symétrique du DMK :

- C_6, les carbones des carbonyles à 215,8 ppm ;
- C_7, les carbones en α des carbonyles à 70,5 ppm ;
- C_8, qui correspond aux quatre groupements méthyle équivalents à 18,9 ppm, ce pic est confondu avec les carbones C_4 de la β-lactone.

Sur ce spectre sont également présents les pics de l'éthanol résiduel à 58,3 et 18,4 ppm.

Le spectre RMN ^1H de ce mélange β-lactone DMK / acétone et dimère du DMK est représenté sur la Figure V. 8, les déplacements chimiques et les intégrations de ces protons sont dans le Tableau V. 3. Comme il a déjà été dit précédemment, les protons de ces molécules sortent sous forme d'un singulet. Les protons H_4 de la β-lactone et H_8 du dimère sortent au même déplacement chimique (1,3 ppm). Lors de l'intégration, ceux-ci n'ont donc pas pu être séparés.

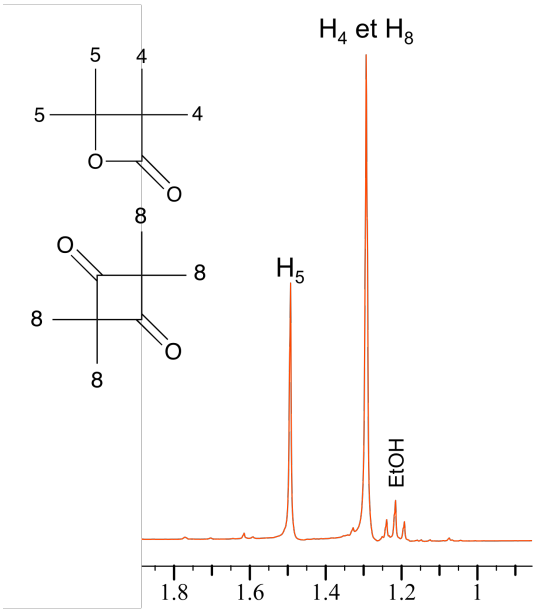


Figure V. 8 : Spectre RMN ^{1}H de la poudre jaune dans $CDCl_3$ (essai n° 17).

A partir des résultats du Tableau V. 3, il est possible de calculer les proportions de DMK selon l'expression suivante, où I_{H_x} représente l'intégration du proton x :

$$\%\ \text{dimère} = \frac{(I_{H_4} + I_{H_8}) - I_{H_5}}{(I_{H_4} + I_{H_8}) + I_{H_5}} \times 100 = 34\ \%.$$

	déplacement (ppm)	intégration
H_5	1,5	6,0
H_4 et H_8	1,3	12,3

Tableau V. 3 : Déplacements chimiques et intégration des protons de la poudre jaune.

Les proportions molaires de dimère dans la poudre jaune pour les différents essais sont récapitulées dans le Tableau V. 4. Elles sont toutes du même ordre de grandeur, voisine de 35 %.

n° essai	proportion de dimère dans la poudre jaune (%)
16	42
17	34
20	36
40	35

Tableau V. 4 : Proportion molaire de dimère dans la poudre jaune.

V.3.3. Purification du mélange β-lactone / dimère

Nous avons tenté dans un premier temps plusieurs essais de distillation à pression réduite (P = 20 mbar, T variant de 20 à 100 °C), qui se sont vite révélés non concluants. Nous nous sommes alors tournés vers la sublimation afin de purifier cette poudre jaune. En effet, sur un banc Köfler cette β-lactone passe directement de l'état solide à l'état gazeux à 125 °C.

La sublimation a alors été effectuée sous une pression de 20 mmHg à T = 60 °C. Des cristaux blancs sont récupérés et une poudre jaune reste dans le fond du piège de sublimation. Les cristaux présentent un spectre identique à celui de la Figure V. 3, avec uniquement un pic à 1800 cm^{-1}, les analyses RMN confirment la structure et la pureté de la β-lactone. La poudre jaune, résidu de sublimation, présente deux pics à 1750 et 1720 cm^{-1} (Figure V. 9) qui sont les pics caractéristiques du dimère symétrique du DMK. Mais on note également un petit pic à 1800 cm^{-1}, ce qui signifie qu'il doit rester un peu de β-lactone dans ce résidu.

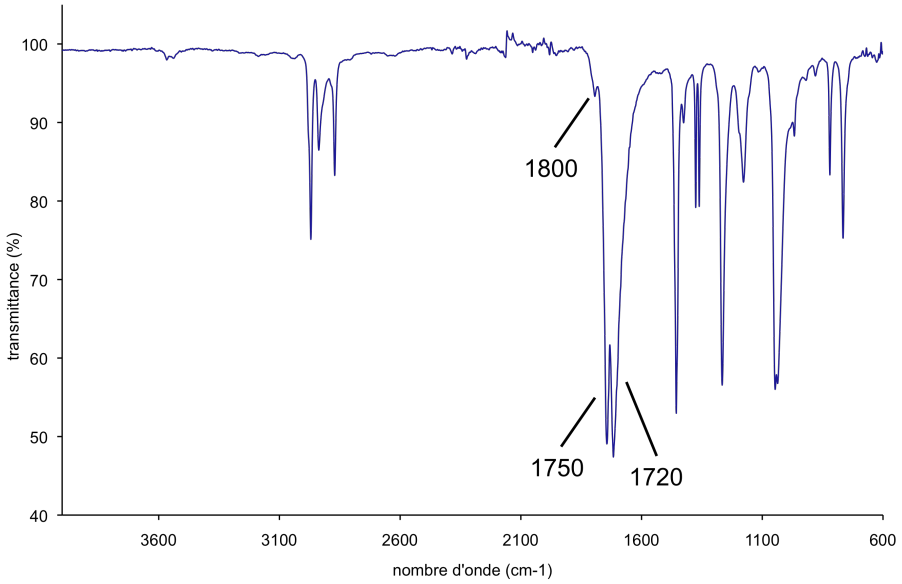


Figure V. 9 : Spectre infrarouge du résidu de sublimation.

Sur la Figure V. 10 est représenté le spectre RMN ^{13}C du résidu de sublimation. Les pics du dimère symétrique sont facilement reconnaissables (à 215,8 ; 70,5 et 18,9 ppm). Les pics de la β-lactone restante ne sont pas visibles.

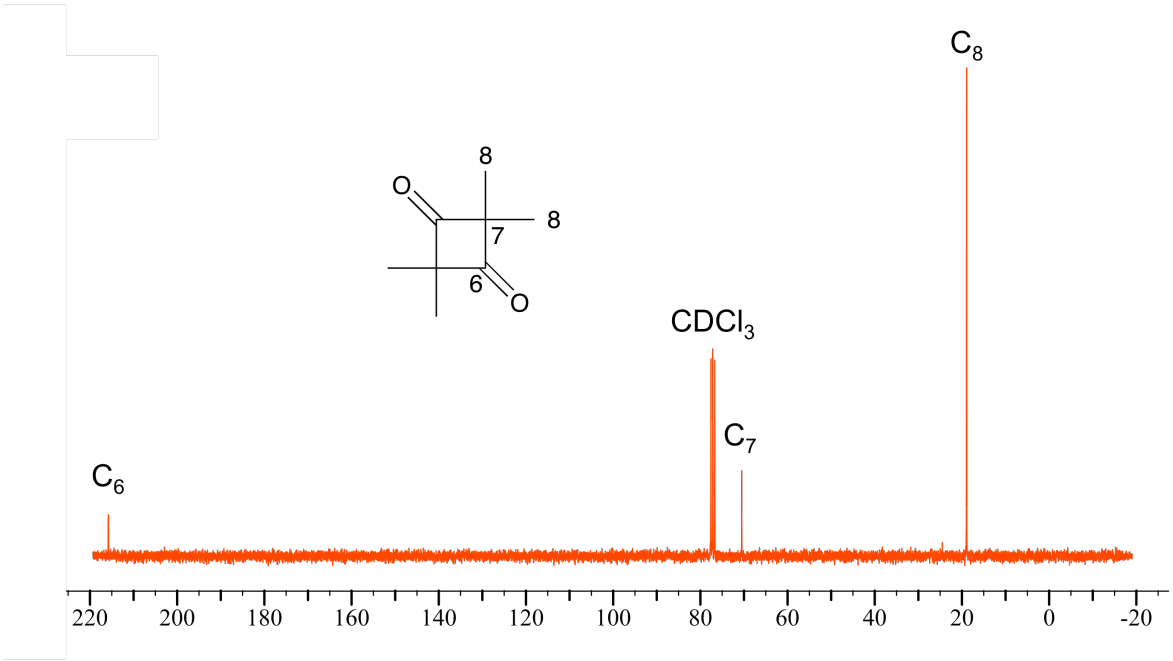


Figure V. 10 : Spectre RMN ^{13}C du résidu de purification (dans $CDCl_3$).

Sur le spectre RMN 1H du résidu de purification (Figure V. 11) le pic H_8 du dimère est très marqué et on aperçoit également le pic H_5 de la β-lactone. Il reste donc un peu de β-lactone dans le résidu de purification, comme l'infrarouge l'avait laissé penser.

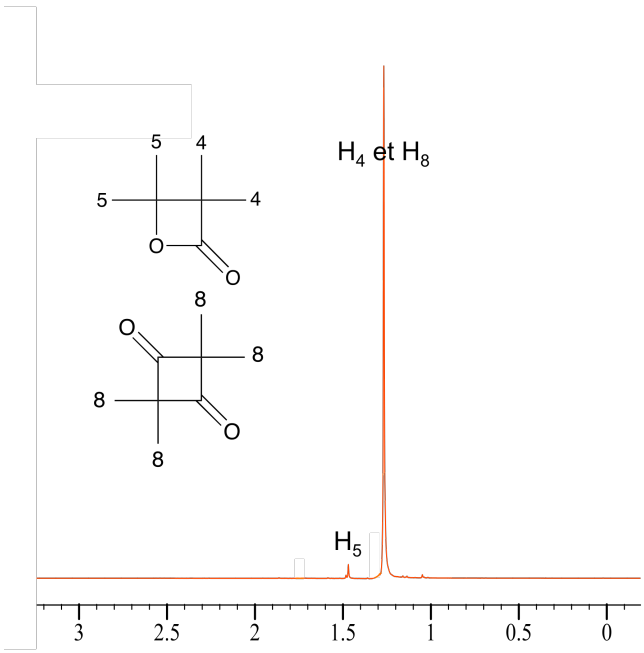


Figure V. 11 : Spectre RMN ^{1}H du résidu de purification (dans $CDCl_3$).

Les intégrations de ces pics permettent de calculer la proportion molaire de β-lactone par rapport au dimère, elle est ici de 5 %. La sublimation a donc permis une bonne séparation de la β-lactone DMK / acétone et du dimère symétrique du DMK.

En faisant le rapport de la masse de β-lactone DMK / acétone recristallisée en fin de sublimation sur la masse de β-lactone DMK / acétone dans la poudre jaune, calculée à partir de l'intégration du spectre RMN ^{1}H de la Figure V. 8, on obtient un rendement massique de purification de 70 % environ. Grâce à cette purification, pour l'essai n° 17, 35 g de β-lactone DMK / acétone ont été récupérés. Le rendement de réaction en β-lactone DMK / acétone n'est donc plus de 45 % mais de 68 %. Les rendements de synthèse totaux pour les autres essais sont présentés dans le Tableau V. 5.

n° essai	rendement total (%)
16	56
17	68
20	61
40	73

Tableau V. 5 : Rendements totaux β-lactone DMK / acétone après purification.

V.3.4. Propriétés thermiques

V.3.4.1. Dégradation thermique

Une première analyse sur un banc Köfler a déjà permis d'avoir une estimation de la température de sublimation de cette β-lactone (125 °C). L'analyse par TGA (Figure V. 12) présente trois phases bien distinctes :

- de 40 à 90 °C, une perte de masse faible (moins de 10 %) ;
- de 90 à 105 °C, une perte de masse brutale (55 %) ;
- de 105 à 140 °C, une perte un peu plus lente (35 %).
- à 140 °C la perte de masse est totale, il n'y a plus de β-lactone dans la capsule de pesée.

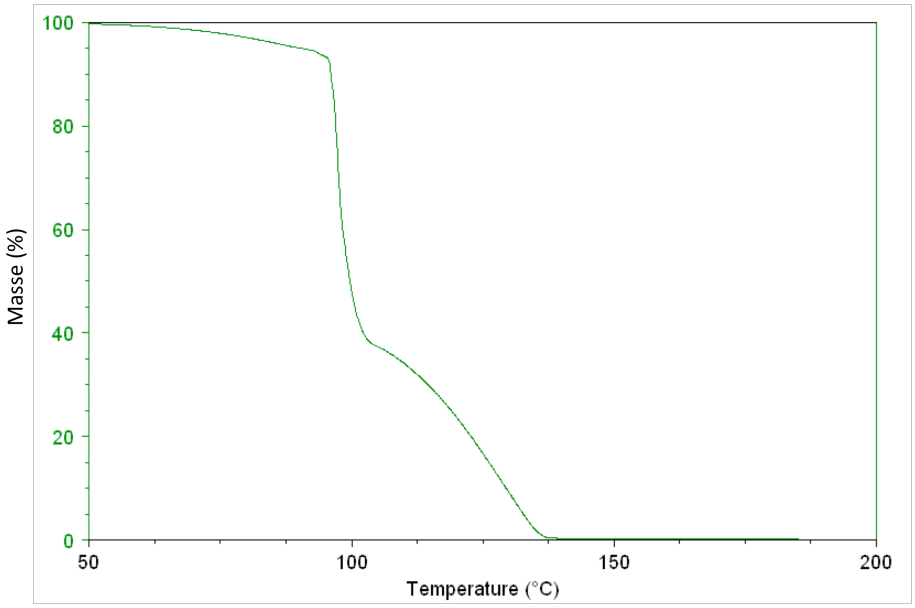


Figure V. 12 : Courbe thermogravimétrique de la β-lactone DMK / acétone.

Cette analyse met en évidence différentes étapes de pertes de masse. La sublimation peut accompagner la perte de masse associée à la tendance qu'ont les β-lactones à se dégrader thermiquement par décarboxylation[9]. La β-lactone DMK / acétone formerait alors du dioxyde de carbone et du 2,3-diméthylbut-2-ène. (Figure V. 13).

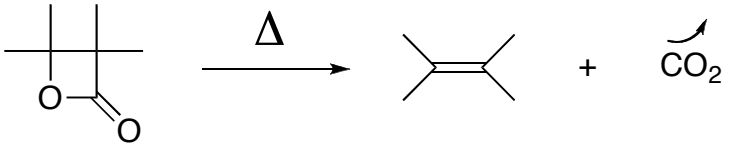


Figure V. 13 : Décarboxylation de la β-lactone DMK / acétone.

La courbe isotherme de la Figure V. 14 est un exemple réalisé à 50 °C pendant une heure qui montre bien le caractère aléatoire de la sublimation/dégradation de cette β-lactone face à la température. En effet, les différentes analyses effectuées présentent des sauts de perte de masse qui ne sont pas reproductibles. Sur la Figure V. 14, par exemple, après une brusque diminution de la masse dans les premières minutes, la β-lactone semble être plus stable et sa masse ne diminue que très lentement (moins de 15 % de perte de masse en une heure). Le dioxyde de carbone gazeux, en se libérant, peut provoquer la projection de β-lactone hors de la capsule d'analyse de la TGA, ce qui explique également les sauts de perte de masse à différentes températures (effet pop-corn).

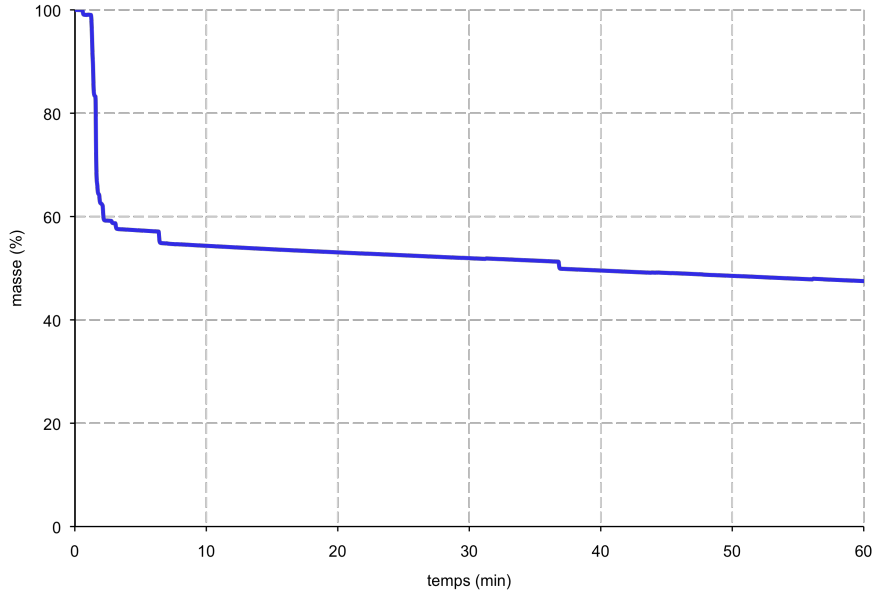


Figure V. 14 : Courbe isotherme à 50 °C de la β-lactone DMK / acétone.

Des courbes isothermes à plusieurs températures (entre 30 et 65 °C) ont donc été effectuées sur cette β-lactone (Figure V. 15). La β-lactone semble être stable à des températures proches de l'ambiante, mais dès que la température augmente au dessus de 45 °C, la masse diminue brutalement. Et dès 65 °C, la perte de masse est totale.

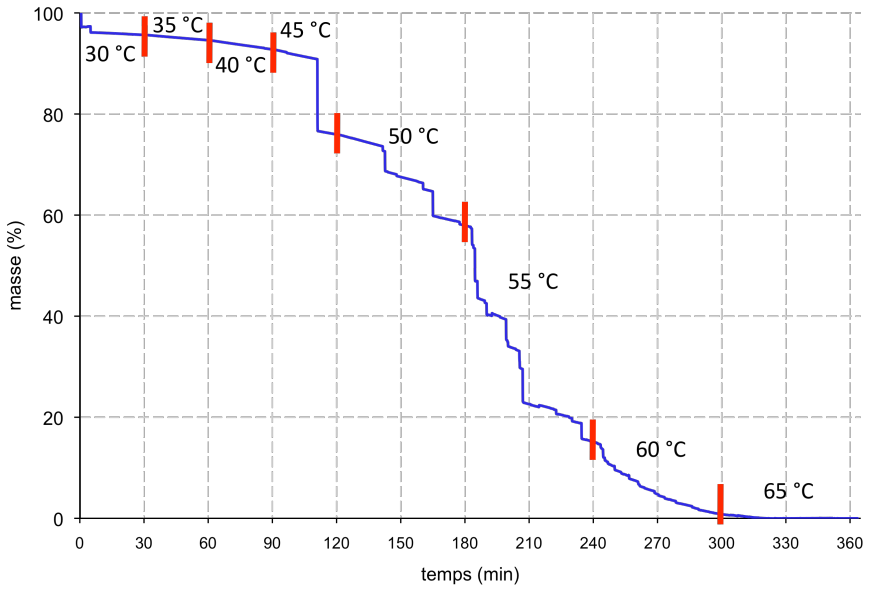


Figure V. 15 : Courbes isothermes à différentes températures de la β-lactone DMK / acétone.

Ces analyses thermiques renseignent sur la manière aléatoire dont réagit la β-lactone en fonction de la température mais pas sur son mode de dégradation. Des analyses de CPG/MS ont donc été effectuées afin de mieux cerner ces phénomènes.

V.3.4.2. Analyses headspace CPG couplée masse

Les analyses headspace consistent à mettre le produit dans un pilulier hermétiquement fermé à une certaine température (ici 80 °C pendant 1 heure) puis à analyser la phase gazeuse par CPG/MS (voir annexe 10). Le chromatogramme de la phase gazeuse est présenté sur la Figure V. 16. Cette phase est constituée de deux produits qui sortent respectivement à 2,63 et 12,70 min.

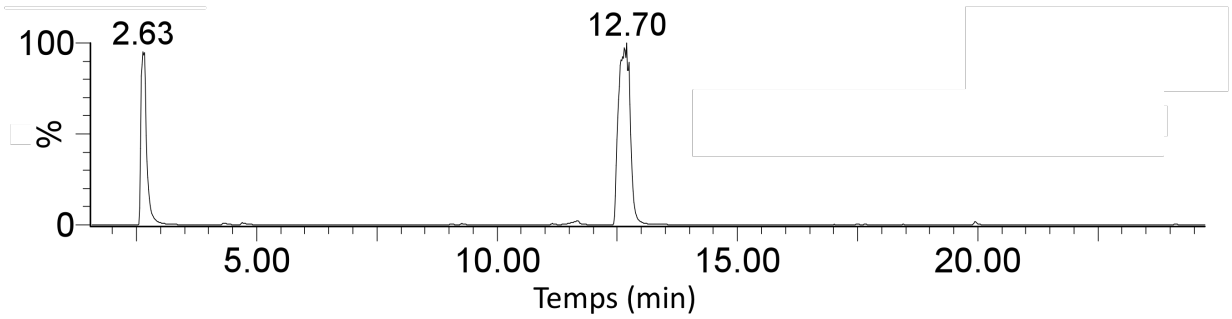


Figure V. 16 : Chromatogramme de la phase gazeuse de la β-lactone DMK / acétone.

Le spectrogramme de masse du premier produit est présenté sur la Figure V. 17. Le pic de masse m/z = 84, correspond au 2,3-diméthylbut-2-ène, qui est le produit de la décarboxylation de la β-lactone DMK / acétone (voir la Figure V. 13).

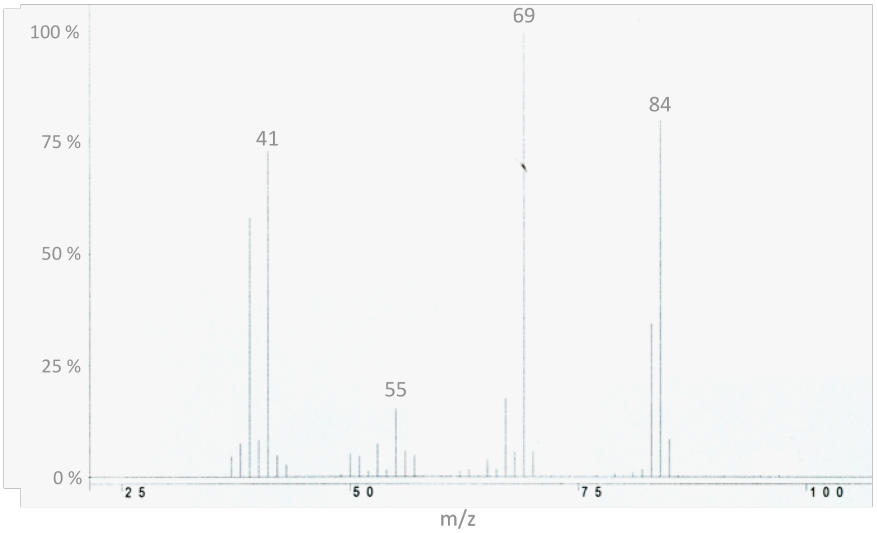


Figure V. 17 : Spectrogramme de masse du premier produit sorti en CPG.

Les pics m/z = 69, 55 et 41, correspondent à la perte d'un CH_3 ou d'un CH_2, suivant le mécanisme de la Figure V. 18.

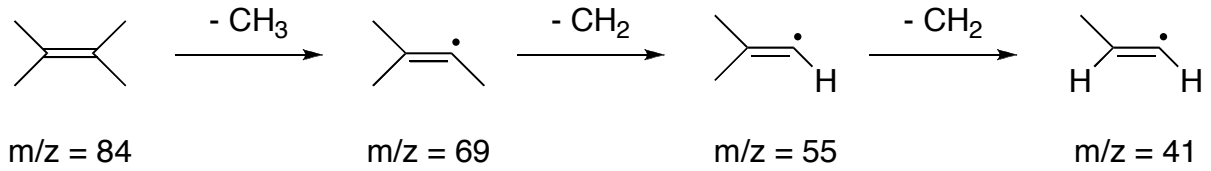


Figure V. 18 : Décomposition du 2,3-diméthylbut-2-ène.

Le spectrogramme de masse du second produit est présenté sur la Figure V. 19. Un pic est visible à m/z = 128, il correspond au pic de masse de la β-lactone DMK / acétone (M = 128 g.mol^{-1}). La décomposition de la β-lactone par perte d'un CO_2 permet d'obtenir le 2,3-diméthylbut-2-ène, pic à m/z = 128 – 44 = 84. Les pics à m/z = 41, 55 et 69 sont identiques au spectre précédent et correspondent à la décomposition du 2,3-diméthylbut-2-ène.

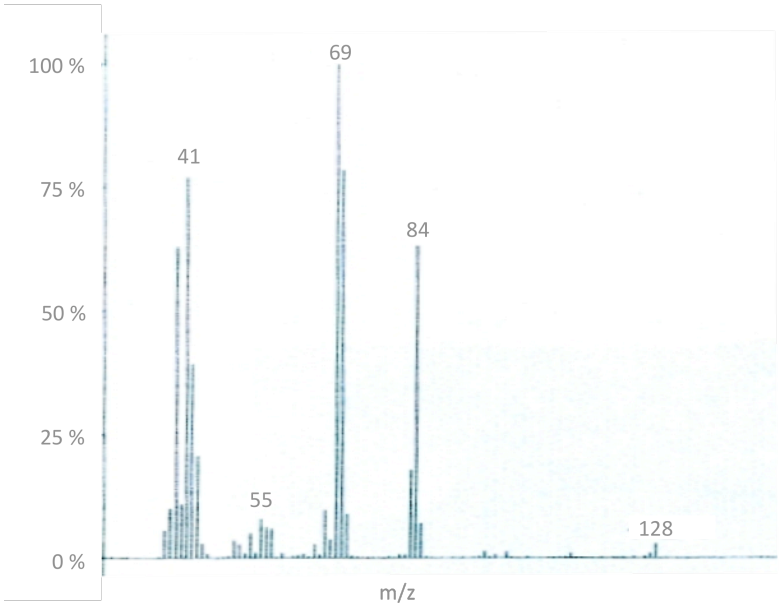


Figure V. 19 : Spectrogramme de masse du second produit sorti en CPG.

Ces analyses CPG/MS permettent donc d'identifier clairement la β-lactone DMK / acétone et le 2,3-diméthylbut-2-ène comme étant les deux composés présents dans la phase gazeuse de la β-lactone qui a été chauffée. Cela confirme que lorsque la β-lactone est chauffée, une partie se sublime et une autre partie se décarboxyle pour former le 2,3-diméthylbut-2-ène.

V.3.4.3. Analyses enthalpiques différentielles (DSC)

Les analyses ont été effectuées avec des capsules en or qui sont étanches et résistent à la pression (20 bar). Lors de ces analyses, deux montées en température ont été effectuées de + 20 à + 150°C avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1}. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure V. 20 et les résultats sont récapitulés dans le Tableau V. 6.

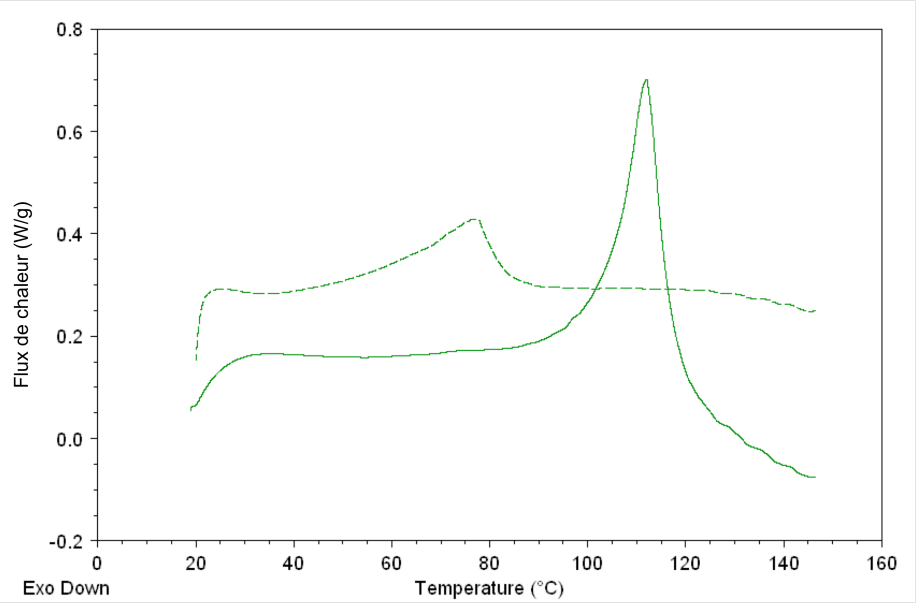


Figure V. 20 : Thermogrammes de la β-lactone DMK / acétone en capsule étanche (1er passage ——, 2ème passage – – –).

Sur ces deux thermogrammes, un pic endothermique est visible, mais pas à la même température. Lors de la première montée, il se situe à 112 °C et doit correspondre à la décarboxylation de la β-lactone ; alors que pour la seconde montée, il se situe à une température plus basse (77 °C) correspondant à la température d'ébullition du produit de décarboxylation : le 2,3-diméthylbut-2-ène (73 °C).

Les enthalpies également sont très différentes et passent de 74,3 J.g^{-1} pour la première montée à seulement 25,7 J.g^{-1} pour la seconde.

	T (°C)	ΔH (J.g^{-1})
1ère montée	112	74,3
2ème montée	77	25,7

Tableau V. 6 : Températures et enthalpies de réaction de la β-lactone DMK / acétone en capsule étanche.

V.3.5. Diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X ont également été effectuées (Figure V. 21). Le diffractogramme présente trois raies cristallines principales pour des angles 2θ de 16,4° ; 18,7° et 33,6°.

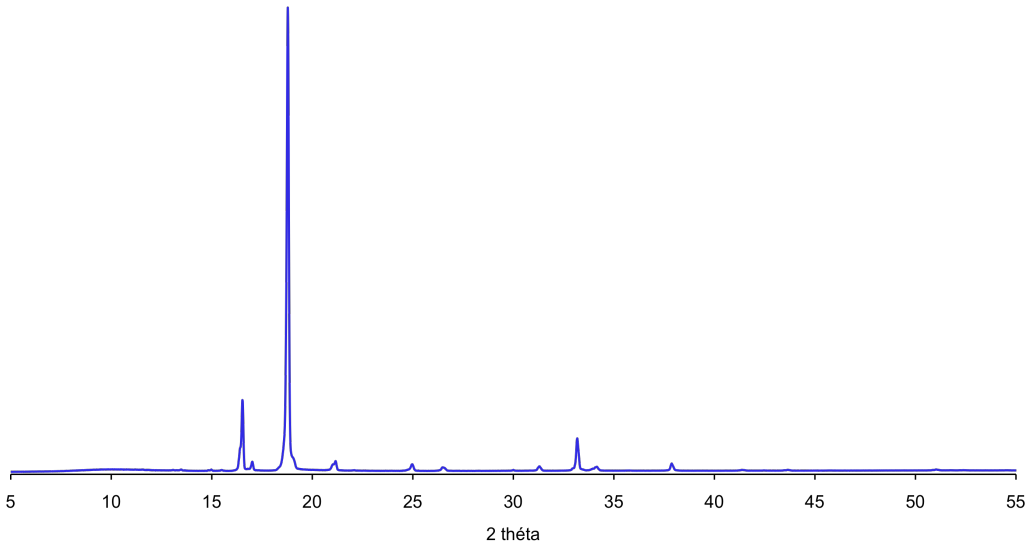


Figure V. 21 : Diffractogramme des rayons X de la β-lactone DMK / acétone.

V.3.6. Conclusion

La β-lactone DMK / acétone a été synthétisée en présence de bromure d'aluminium avec un rendement qui atteint plus de 70 % après purification. Cette β-lactone est un solide cristallin à température ambiante et a été parfaitement caractérisée par infrarouge et par RMN. Les analyses thermiques nous ont également renseigné sur son mode de dégradation : cette β-lactone se sublime dès 50 °C et se dégrade également aux mêmes températures pour former du dioxyde de carbone et du 2,3-diméthylbut-2-ène.

V.4. β-LACTONE DMK / ACETALDEHYDE

V.4.1. Synthèse

Le deuxième composé carbonylé testé pour synthétiser des β-lactones est l'acétaldéhyde. La structure attendue est celle présentée sur la Figure V. 22.

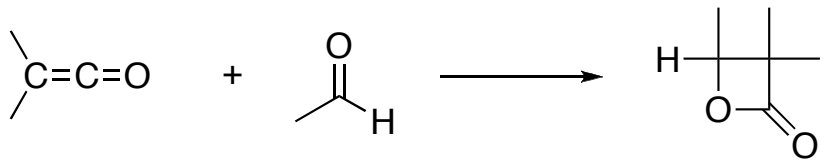


Figure V. 22 : Synthèse de la β-lactone entre le DMK et l'acétaldéhyde.

Contrairement à la β-lactone DMK / acétone, celle-ci s'est révélée être liquide à température ambiante. Il ne sera donc pas possible de la récupérer par filtration comme c'était le cas précédemment. En fin de réaction, un volume minimum d'éthanol est toujours ajouté pour neutraliser le catalyseur et le DMK restant dans le réacteur. Les solvants sont ensuite éliminés à l'évaporateur rotatif. La β-lactone, moins volatile, reste dans le ballon.

Plusieurs couples amorceurs solvants ont été testés afin d'obtenir la β-lactone avec un rendement et une pureté maximum. Les paramètres utilisés pour ces essais (rapports DMK / acétaldéhyde, DMK / catalyseur, température, concentration) sont donc variables et sont présentés dans le Tableau V. 7.

Le premier essai de synthèse de la β-lactone DMK / acétaldéhyde (n° 18) a été réalisé dans les conditions de synthèse de la β-lactone DMK / acétone qui avait donné de bons résultats (n° 17) en utilisant l'acétaldéhyde comme solvant de réaction, le bromure d'aluminium étant solubilisé dans le toluène.

Pour les essais n° 29, 31 et 36, les conditions utilisées s'inspirent de celles de Mc Connel et Moore[7]. En effet, cette publication fait état de la synthèse de la β-lactone entre le DMK et le butyraldéhyde, pour laquelle le co-réactif n'est plus le solvant de réaction, avec les paramètres suivants :

- solvant : éther,
- catalyseur : chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ;
- DMK / butyraldéhyde = 1 ;
- DMK / $ZnCl_2$ = 275 ;
- $[DMK]_{réacteur}$ = 3,3 $mol.L^{-1}$;
- température comprise entre 20 et 28 °C.

Pour la synthèse de la β-lactone DMK / acétaldéhyde, nous avons conservé ces paramètres, sauf la température qui, pour des raisons de sécurité, a été initialement abaissée à - 15 °C.

Dans ces mêmes conditions, le chlorure d'aluminium et le bromure d'aluminium ont été utilisés comme catalyseurs respectivement pour les essais n° 25 et 35.

Pour les essais n° 28 et 30, les conditions de Küng[1] ont été utilisées. Dans ce brevet, la synthèse de la β-lactone entre l'acétaldéhyde et le cétène a été étudiée. Dans ce cas également, le co-réactif ne sert pas de solvant et les conditions sont les suivantes :

- solvant : éther,
- catalyseur : éthérate de trifluorure de bore : BF_3-$(OEt)_2$,
- cétène / acétaldéhyde = 0,9,
- cétène / BF_3-$(OEt)_2$ = 30,
- [cétène] = 3,9 mol.L^{-1},
- température = 10 – 15 °C.

La température sera cependant baissée à – 15°C pour des raisons de sécurité. Pour l'essai n° 34, ce sont les conditions de Mc Cornell qui ont été utilisées mais avec le catalyseur de Küng.

n° essai	catalyseur	solvant	masse DMK (g)	DMK / acétaldéhyde	$[DMK]_{réacteur}$ (mol/L)	DMK/ catalyseur	température (°C)	rendement (%)
18	$AlBr_3$ dans toluène	acétaldéhyde	68,5	0,52	4,25	142	0	0
29	$ZnCl_2$ dans éther	éther	65,4	1	3,3	275	-15	95
31			82,4				-15	97
36			41,4				-30	73
25	$AlCl_3$ dans éther	éther	73,9	1	3,3	275	-15	77
35	$AlBr_3$ dans éther	éther	58,2	1	3,3	275	-15	81
28	BF_3-$O(Et)_2$ dans éther	éther	35,0	0,9	3,9	30	-15	88
30			75,3					69
34			64,2	1	3,3	275	-15	54

Tableau V. 7 : Synthèses de la β-lactone entre le DMK et l'acétaldéhyde.

Pour l'essai n° 18, lors de l'ajout de l'acétaldéhyde dans le réacteur et avant celui du catalyseur, une violente montée en température à lieu, jusqu'à 55 °C, température supérieure aux températures d'ébullition du DMK et de l'acétaldéhyde, et une surpression dans le système a fait sauter le septum. Une fois la température redescendue à 0 °C, le catalyseur est ajouté. Aucune exothermie n'a lieu lors de cet ajout. En fin de réaction, le mélange reste jaune. Après évaporation des solvants, seul un résidu de synthèse visqueux et jaune est récupéré (50 g) qui

après analyses se révélera ne pas être la β-lactone DMK / acétaldéhyde, et justifie le rendement nul mentionné dans le Tableau V. 7.

Pour l'essai n° 29, le catalyseur utilisé est une solution commerciale de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) à 1 mol.L^{-1} dans l'éther. Lors de la réaction, après la fin de l'ajout du catalyseur, une exothermie a lieu, la température augmentant jusqu'à 9 °C. Le mélange devient incolore au cours de la nuit. Après neutralisation et une fois les solvants évaporés, il reste un liquide incolore. Le rendement de réaction est très élevé (95 %) et correspond à la β-lactone attendue (voir paragraphe V.4.2).

Sur la base de l'essai n° 29 et afin de synthétiser de grandes quantités de β-lactone pour ensuite faire les essais de polymérisation, l'essai n° 31 est effectué dans les mêmes conditions. Le rendement est du même ordre de grandeur (97 %). Cependant, une forte exothermie ayant eu lieu lors de cet essai (jusqu'à 30 °C), l'essai n° 36 a été réalisé à - 30 °C au lieu de -15 °C. Le rendement de cet essai est un peu plus faible que pour les essais précédents (73 %).

L'essai n° 25 utilise comme catalyseur le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), avec les conditions de l'essai n° 29. L'exothermie est régulière et contenue jusqu'à + 2 °C. Le mélange se décolore rapidement au bout d'une heure. Après évaporation des solvants, le rendement obtenu est assez élevé (77 %).

L'essai n° 35 a été réalisé dans les mêmes conditions que le n° 25, mais avec le bromure d'aluminium ($AlBr_3$) pour catalyseur. L'exothermie de la réaction est beaucoup plus faible qu'avec les catalyseurs précédents (température maximale de - 7 °C). En fin de réaction le mélange réactionnel est toujours très jaune, ce qui signifie que le DMK n'a pas été entièrement consommé. Le mélange après évaporation des solvants est quant à lui incolore. Le rendement de cet essai reste pourtant assez élevé (81 %).

Les deux essais suivants sont effectués dans les conditions de Küng avec un complexe éther-trifluorure de bore (BF_3-$O(Et)_2$) comme catalyseur. Pour l'essai n° 28, une exothermie inattendue et violente (28 °C) a été observée avant l'ajout du catalyseur. En fin de réaction, le mélange est de coloration marron foncé avant l'ajout de soude nécessaire pour neutraliser le catalyseur restant. Le rendement de cet essai est 88 %.

L'essai n° 30 reprend exactement les mêmes conditions que le n° 28. Cette fois-ci, aucune exothermie n'a lieu avant l'ajout du catalyseur. Une montée en température régulière est observée jusqu'à - 4 °C. Le mélange en fin de réaction est toujours jaune. Le rendement est cependant assez élevé (69 %), mais néanmoins plus faible que les précédents.

L'essai n° 34 utilise les conditions de synthèse de McConnel et Moore avec l'amorceur de Küng : le complexe éther - trifluorure de bore. Aucune exothermie n'a lieu et le mélange en fin de réaction est toujours très jaune. Le rendement est quant à lui le moins bon obtenu avec ce catalyseur (54 %).

V.4.2. Analyses

V.4.2.1. Infrarouge

Un spectre infrarouge du résidu de synthèse de l'essai n° 18 est effectué (Figure V. 23). Celui-ci présente un pic à 1710 cm^{-1}, bande qui n'est pas caractéristique des β-lactones. Comme on le pensait initialement, lors de cet essai la β-lactone n'a donc pas été synthétisée. Sur le spectre RMN jmod ^{13}C, on retrouve des amas de pics aux déplacements qui correspondent à l'homopolyester (173, 142, 123, 46, 25, 20 et 19 ppm) à l'homopolyacétal (143, 98, 16 ppm) et d'autres pics qui ne sont pas identifiés. Ce résidu est donc un mélange complexe d'oligomères. Les analyses concernant cet essai n'ont pas été poursuivies.

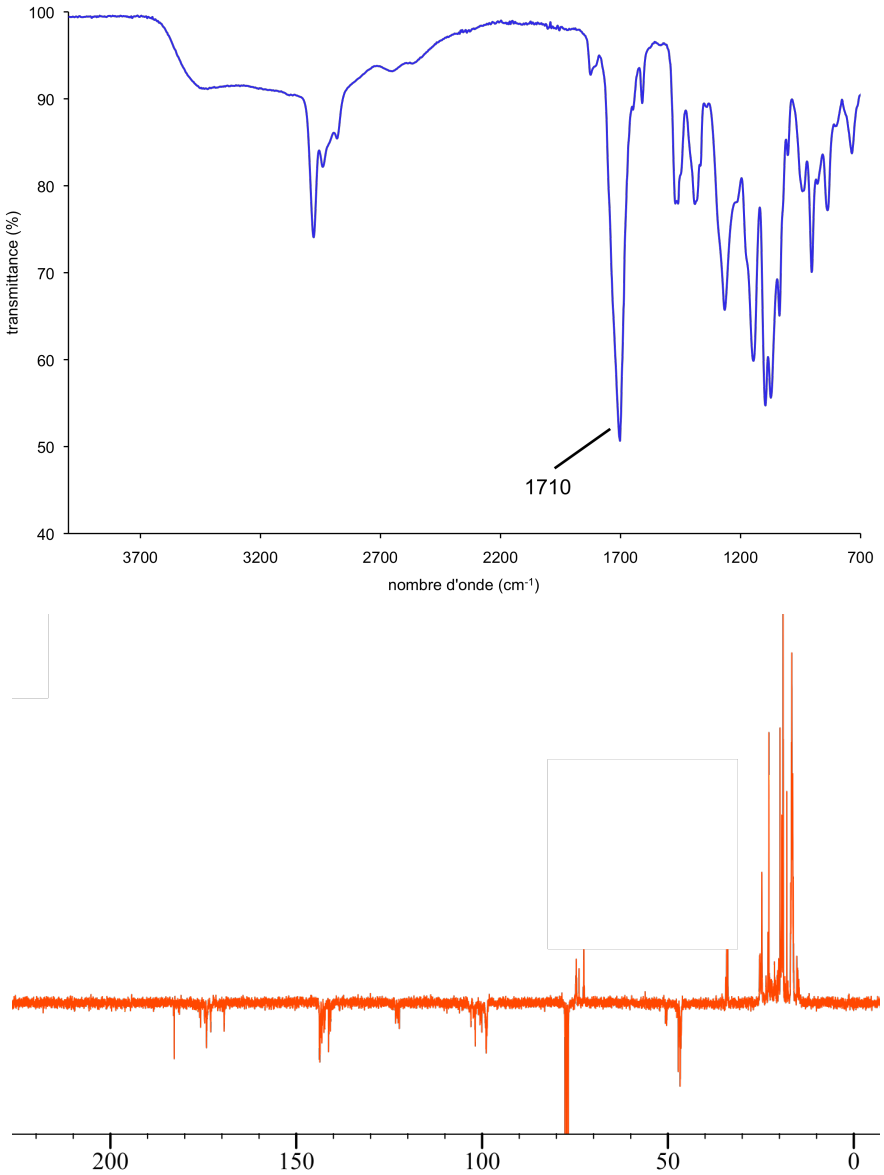


Figure V. 23 : Spectre infrarouge et spectre RMN jmod ^{13}C du résidu de synthèse de l'essai n° 18.

Un spectre infrarouge de la β-lactone DMK / acétaldéhyde (essai n° 29) est présenté sur la Figure V. 24. La bande caractéristique des β-lactones est bien visible à 1815 cm^{-1}, légèrement décalée par rapport à celle de la β-lactone DMK / acétone. On remarque également un pic plus ou moins important suivant les synthèses qui se situe à 1740 cm^{-1}, le reste du spectre étant identique. Ce pic doit donc correspondre à une impureté.

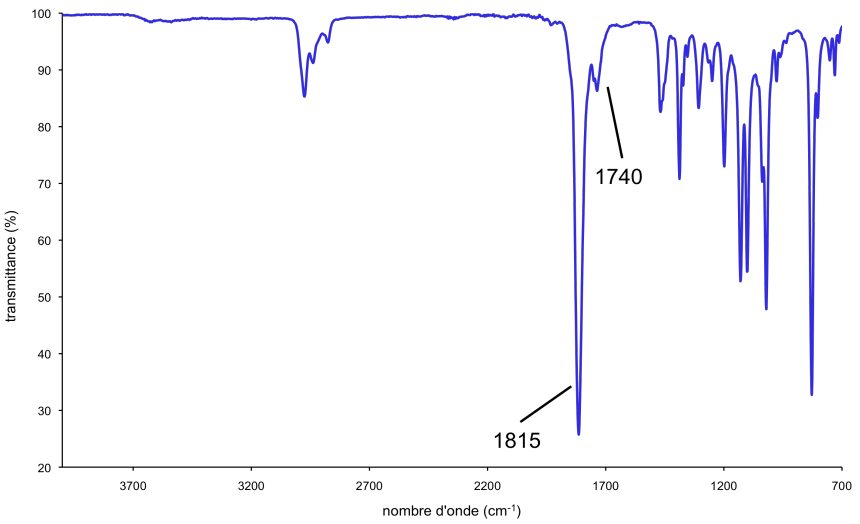


Figure V. 24 : Spectre infrarouge de la β-lactone DMK / acétaldéhyde (essai n° 29).

V.4.2.2. RMN

Pour caractériser complètement les structures de la β-lactone DMK / acétaldéhyde et connaître leur pureté, les analyses RMN ^{13}C et ^{1}H ont été réalisées. Les valeurs des déplacements chimiques caractéristiques ont auparavant été calculées par simulation numérique (Tableau V. 8).

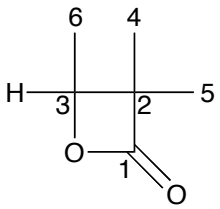
	structure	déplacements chimiques (ppm)	carbone	déplacements chimiques (ppm)	proton
β-lactone DMK / acétaldéhyde		173,2 – 175,9 49,2 – 58,2 79,8 – 83,6 21,5 – 22,3 13,4 – 16,9	C_1 C_2 C_3 C_4 et C_5 C_6	1,26 – 1,29 (singulet) 1,26 – 1,29 (singulet) 1,27 – 1,46 (doublet) 4,53 – 4,54 (quadruplet)	H_4 H_5 H_6 H

Tableau V. 8 : Valeurs simulées des déplacements chimiques de la β-lactone DMK / acétaldéhyde.

D'après ce tableau, la β-lactone DMK / acétaldéhyde devrait présenter en RMN ^{13}C un pic caractéristique entre 79,8 et 83,6 (C_3) et en RMN ^{1}H un quadruplet H à 4,54 ppm. Du fait de la planéité de la molécule et d'un environnement différent, les protons H_4 et H_5 ne sont pas magnétiquement équivalents[9] et devrait possèder des déplacements chimiques différents.

Les pics présents sur le spectre RMN ^{13}C de la Figure V. 25 correspondent aux valeurs du Tableau V. 8 :

- carbone C_1 du carbonyle le plus déblindé à 175,9 ppm ;
- carbone C_2 en α du carbonyle à 53,5 ppm ;
- carbone C_3 en α de l'oxygène de l'ester un peu plus déblindé à 79,6 ppm ;
- carbones C_4 et C_5 des groupements méthyle respectivement à 16,4 et 15,9 ppm ;
- carbone C_6 du substituant méthyle à 22,3 ppm.

Le spectre de cette β-lactone ne présente pas d'autres pics non attribués.

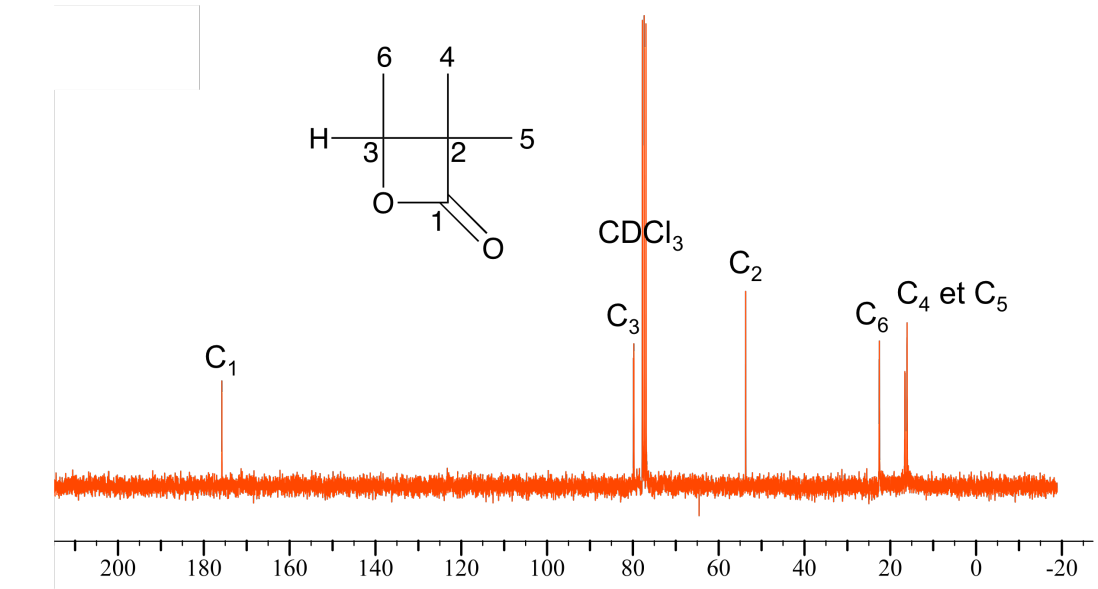


Figure V. 25 : Spectre RMN ^{13}C de la β-lactone DMK / acétaldéhyde dans $CDCl_3$ (essai n° 29).

La Figure V. 26 présente le spectre proton de cette β-lactone. Les protons sont bien attribués et leurs déplacements chimiques ainsi que leurs intégrations sont récapitulés dans le Tableau V. 9.

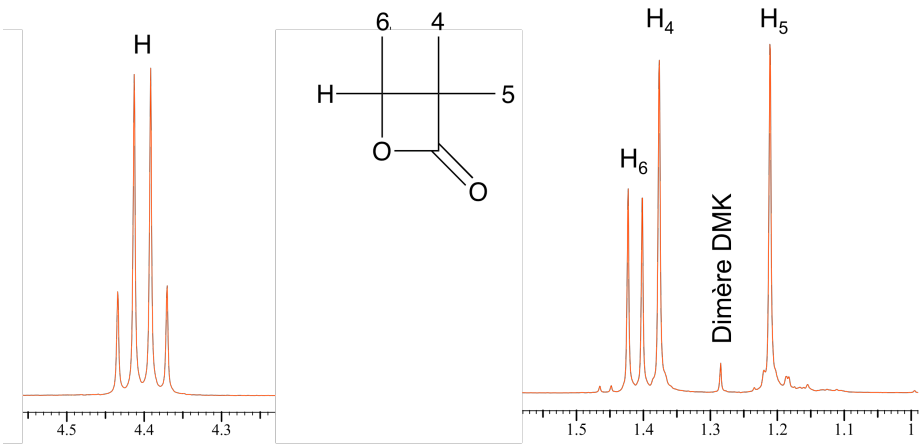


Figure V. 26 : Spectre RMN ^{1}H de la β-lactone DMK / acétaldéhyde dans $CDCl_3$ (essai n° 29).

Pour cette β-lactone, le proton H est couplé avec les protons en H_6, formant respectivement un quadruplet et un doublet. Les protons H_4 et H_5 ne sont pas couplés et sortent sous forme de singulets. Le proton H étant porté par le carbone en α de l'oxygène, c'est lui qui est le plus déblindé à 4,4 ppm. Les protons des méthyles sortent tous quasiment aux mêmes déplacements chimiques (entre 1 et 1,5 ppm). Les protons H_4 et H_5 sortent bien à des déplacements légèrement différents. Le singulet du dimère symétrique à 1,28 ppm est aussi plus ou moins visible suivant les synthèses.

	déplacement (ppm)	intégration
H	4,40	1,0
H_6	1,42	2,9
H_4	1,37	3,0
H_5	1,21	3,3
dimère	1,28	0,2

Tableau V. 9 : Déplacements chimiques et intégrations du spectre RMN ^{1}H de la β-lactone DMK / acétaldéhyde (essai n° 29).

Avec les intégrations des protons de cette β-lactone, on retrouve bien un proton pour H et trois protons pour chacun des méthyles H_6, H_4 et H_5. Comme précédemment avec la β-lactone DMK/acétone, il est possible de calculer grâce à ces intégrations la proportion molaire de dimère dans ce mélange. La proportion molaire de dimère est ici pour la β-lactone n° 29 de 1,6 %. Les proportions molaires de dimère pour les différentes synthèses sont récapitulées dans le Tableau V. 10.

n° essai	catalyseur/ solvant	proportion de dimère (%)
29	$ZnCl_2$/éther	1,6
31	$ZnCl_2$/éther	1,6
36	$ZnCl_2$/éther	<1
25	$AlCl_3$/éther	6,9
35	$AlBr_3$/éther	11,2
28	BF_3-$O(Et)_2$/éther	22,4
30	BF_3-$O(Et)_2$/éther	14,9
34	BF_3-$O(Et)_2$/éther	52,4

Tableau V. 10 : Proportions molaires de dimère suivant les synthèses de β-lactone DMK / acétaldéhyde.

Les plus fortes proportions en dimère correspondent aux essais effectués avec le trifluorure de bore (n° 28, 30, 34) et les proportions en dimère les plus faibles sont obtenues pour les synthèses effectuées avec le chlorure de zinc comme catalyseur (n° 29, 31 et 36).

Puisque la β-lactone DMK / acétaldéhyde est liquide à température ambiante, des essais de distillation ont été effectués afin de séparer le dimère. Malheureusement, ces essais n'ont pas été concluants. En effet, le dimère est entrainé avec la β-lactone et une partie cristallise dans la colonne de distillation. Des purifications par chromatographie sur couche mince ont également été tentées avec des solvants de différentes polarités et en différentes proportions : cyclohexane ($\varepsilon = 2{,}02$), chloroforme ($\varepsilon = 4{,}81$), dichlorométhane ($\varepsilon = 8{,}93$), acétate d'éthyle ($\varepsilon = 6{,}02$), méthanol ($\varepsilon = 32{,}70$), acétonitrile ($\varepsilon = 37{,}50$). Elles n'ont pas non plus été concluantes : la β-lactone DMK / acétaldéhyde et le dimère étant des petites molécules de structures voisines, elles s'éluent de façon similaire quel que soit le solvant (ou mélange de solvants) utilisé. Pour la suite des analyses, seules les β-lactones synthétisées avec le chlorure de zinc, et donc avec un pourcentage molaire de dimère ≤ 2 %, seront étudiées.

V.4.3. Analyses thermiques

Comme pour la β-lactone DMK / acétone, la courbe TGA montre que la β-lactone DMK / acétaldéhyde présente une perte de masse pour des températures faibles : 60 °C (Figure V. 27). Néanmoins, cette perte de masse se produit de manière plus régulière qu'avec la β-lactone DMK / acétone, ce qui semble exclure la décarboxylation observée précédemment. De plus, cette β-lactone s'évapore pour des températures un peu plus élevées : il n'y a plus de β-lactone dans la capsule pour une température de 300 °C.

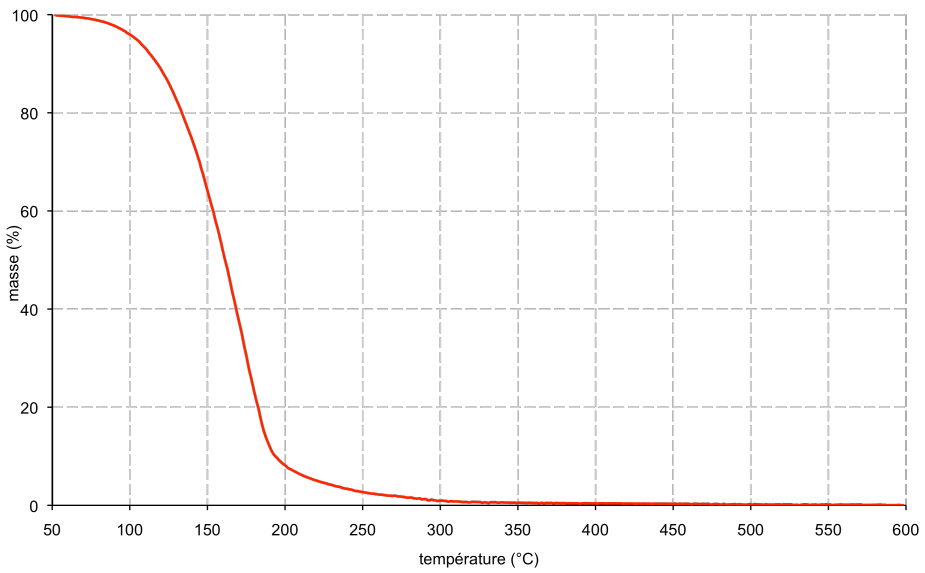
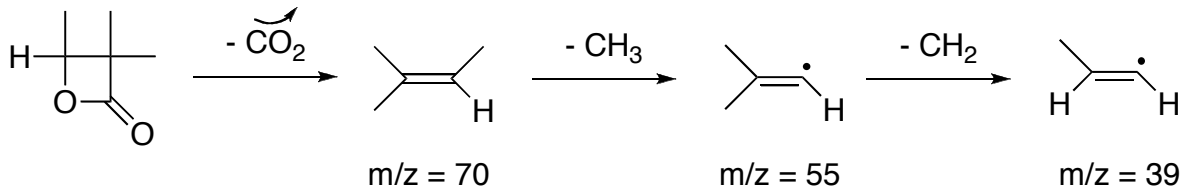


Figure V. 27 : Courbe thermogravimétrique de la β-lactone DMK / acétaldéhyde.

L'analyse headspace par CPG/MS a été utilisée afin de mieux comprendre ce qui se passe quand cette β-lactone est chauffée. Comme précédemment, la β-lactone DMK / acétaldéhyde est chauffée à 80 °C pendant une heure dans un pilulier hermétiquement fermé. Un prélèvement de la phase gazeuse est effectué et analysé. Le chromatogramme CPG ne montre qu'un seul pic. La β-lactone est donc soit totalement décarboxylée, soit pas du tout. Le spectrogramme de masse de la Figure V. 28 indique qu'il s'agit de la β-lactone. Grâce au pic de masse m/z = 115 ($M_{lactone}$ = 114 g.mol^{-1}). Le pic à m/z = 70 correspond au produit de décarboxylation de cette β-lactone, c'est à dire le 2-méthyl-but-2-ène, ce qui correspond donc à la dégradation suivante :



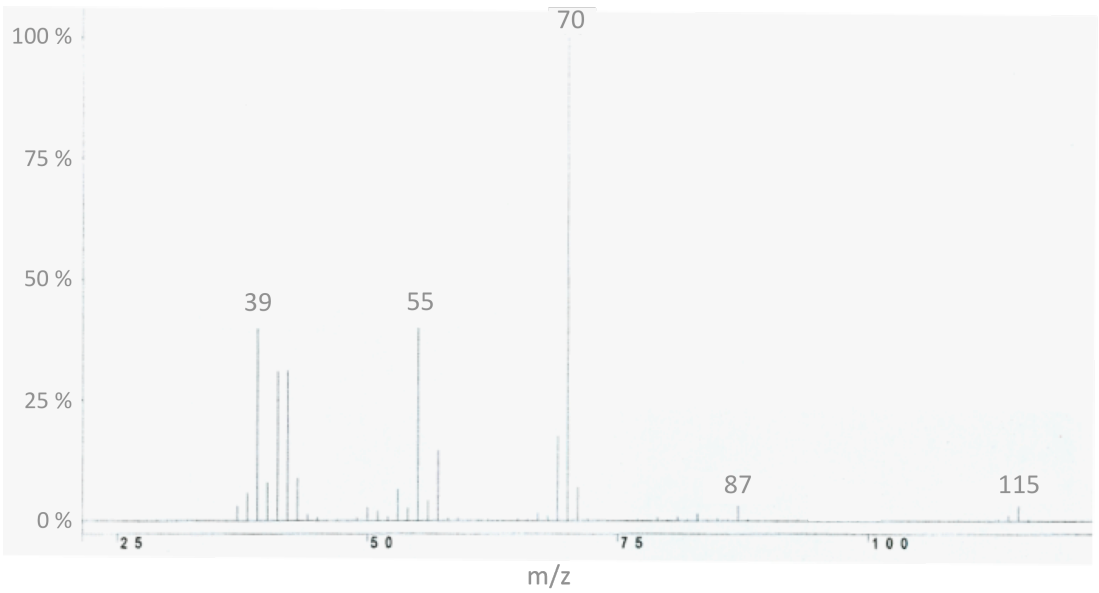


Figure V. 28 : Spectrogramme de masse de la β-lactone DMK / acétaldéhyde.

Ces analyses nous permettent de conclure que contrairement à la β-lactone DMK / acétone, celle avec l'acétaldéhyde a tendance à passer en phase gazeuse plutôt qu'à se décarboxyler.

Des analyses DSC en capsules hermétiques (3 bars) ont ensuite été réalisées entre - 70 °C à + 50 °C. Trois cycles ont été effectués à ces températures :

- 1ère montée en température : 10°C.min^{-1} ;
- recristallisation : 5°C.min^{-1} ;
- 2ème montée en température : 10°C.min^{-1}.

La Figure V. 29 présente la première montée en température et la recristallisation. La deuxième montée, strictement identique à la première, n'est pas présentée. Lors de la première montée, deux pics endothermiques sont visibles à – 7,2 et + 7,1 °C. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau V. 11. A température ambiante, la β-lactone DMK / acétaldéhyde est un liquide, ces pics endothermiques sont donc des pics de fusion, d'enthalpie totale 87,4 J.g^{-1}.

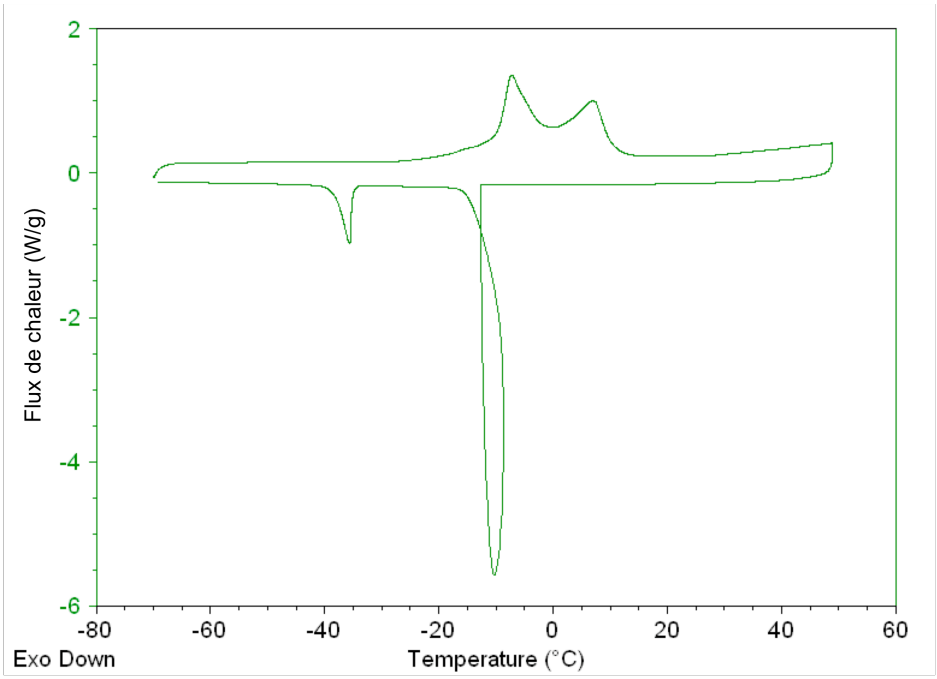


Figure V. 29 : Thermogramme de la β-lactone DMK / acétaldéhyde (1ère montée, 10 °C.min^{-1} et recristallisation, 5 °C.min^{-1}).

Lors du refroidissement, deux pics exothermiques sont visibles. Le premier, situé vers - 10 °C, a une forme particulière, qui est dû à un état métastable de la β-lactone. Dans ce genre de cas, la recristallisation du produit est tellement brutale que l'appareil n'arrive pas à imposer la température de consigne. Plusieurs essais ont été effectués avec des vitesses variant de 1 °C.min^{-1} à 10 °C.min^{-1} mais même pour ces vitesses de refroidissement, la courbe a la même allure. L'enthalpie ne peut évidemment pas être calculée. Le second pic exothermique, à - 35,6 °C, correspond à une deuxième cristallisation, celle-ci plus classique, dont l'enthalpie est de 23,4 J.g^{-1}.

	T (°C)	ΔH (J.g^{-1})
1ère montée	-7,2 et 7,1	91,4
recristallisation partielle	-35,6	23,4
2ème montée	-7,2 et 7,0	81,6

Tableau V. 11 : Températures et enthalpies de fusion et de recristallisation partielle de la β-lactone DMK / acétaldéhyde.

Pour la deuxième montée, les mêmes températures que lors de la première montée sont retrouvées pour les deux pics endothermiques. La valeur de l'enthalpie est néanmoins légèrement plus faible.

V.4.4. Conclusion

La β-lactone DMK / acétaldéhyde a pu être synthétisée avec des rendements élevés (jusqu'à 97 %), sa structure a été clairement établie par infrarouge et par RMN. Suivant les synthèses, cette β-lactone contient plus ou moins de dimère symétrique du DMK (entre 1 et 50 % molaire). C'est avec le chlolure de zinc comme catalyseur que le rendement est le meilleur et la proportion de dimère la plus petite. Cette β-lactone est un liquide à température ambiante.

V.5. β-LACTONE DMK / MEK

V.5.1. Synthèse

Le dernier composé carbonylé testé pour la synthèse des β-lactones est la méthyléthylcétone (MEK). La β-lactone correspondante aura la structure présentée sur la Figure V. 30.

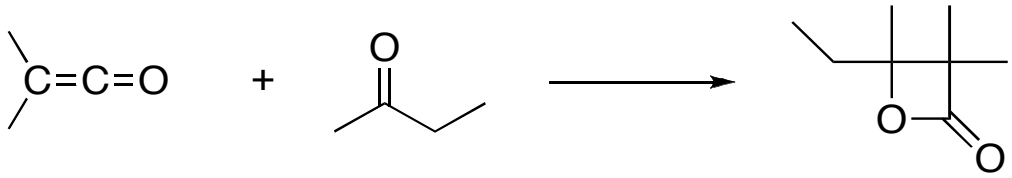


Figure V. 30 : Synthèse de la β-lactone entre le DMK et la MEK.

Comme la β-lactone DMK / acétone, celle avec la MEK s'est révélée être un solide sous forme de cristaux à température ambiante. Il pourra donc être assez facile de la récupérer par filtration. En fin de réaction, un minimum d'éthanol est toujours ajouté pour neutraliser le catalyseur et le DMK restant dans le réacteur. Puis le mélange est filtré sur fritté. Le rendement de synthèse a été calculé à partir de la masse de cristaux récupérés.

Deux couples catalyseurs / solvants ont été testés afin d'obtenir la β-lactone avec un rendement et une pureté maximum. Les paramètres utilisés pour ces essais sont ceux qui ont donné les meilleurs rendements et les meilleures puretés pour la β-lactone DMK / acétone (essai n° 19) et pour la β-lactone DMK / acétaldéhyde (essai n° 37). Ces paramètres sont présentés dans le Tableau V. 12.

n° essai	catalyseur	solvant	masse DMK (g)	DMK / MEK	$[DMK]_{réacteur}$ (mol/L)	DMK/ catalyseur	température (°C)	rendement (%)
19	$AlCl_3$ dans toluène	MEK	67,1	0,52	4,25	140	0	36,0
37	$ZnCl_2$ dans éther	éther	74,4	1	3,3	275	-30	2,0

Tableau V. 12 : Paramètres et résultats des synthèses de β-lactone entre le DMK et la MEK.

Pour l'essai n° 19, les conditions sont identiques à celles des essais n° 17, 20 et 40. L'exothermie de la réaction est modérée. En fin de réaction, le mélange est toujours très jaune et des cristaux sont en suspension. Le rendement, calculé sur la masse de cristaux récupérés, est un petit peu plus faible (36 %) que celui de la synthèse de la β-lactone DMK / acétone dans les mêmes conditions.

L'essai n° 37 a été réalisé dans les conditions de synthèse de la β-lactone DMK / acétaldéhyde (essai n° 29). Pour cette réaction, il n'y a pas eu d'exothermie et le mélange est toujours très jaune en fin de réaction. La température augmente lors de la neutralisation, ce qui signifie que le DMK restant est en proportion importante. La quantité de cristaux récupérés est faible : seulement 3 g, rendement de 2 %.

V.5.2. Analyses IRTF

Les cristaux obtenus lors de ces deux essais ont été analysés pour identifier leur structure. Sur le spectre infrarouge de la Figure V. 31 (essai n° 19), la bande d'élongation des esters cycliques à 1815 cm^{-1} est bien visible. Sont également présentes deux autres bandes d'élongation à 1750 et 1725 cm^{-1} qui correspondent aux bandes du dimère symétrique du DMK. Le produit synthétisé est donc vraisemblablement un mélange de β-lactone DMK / MEK et de dimère.

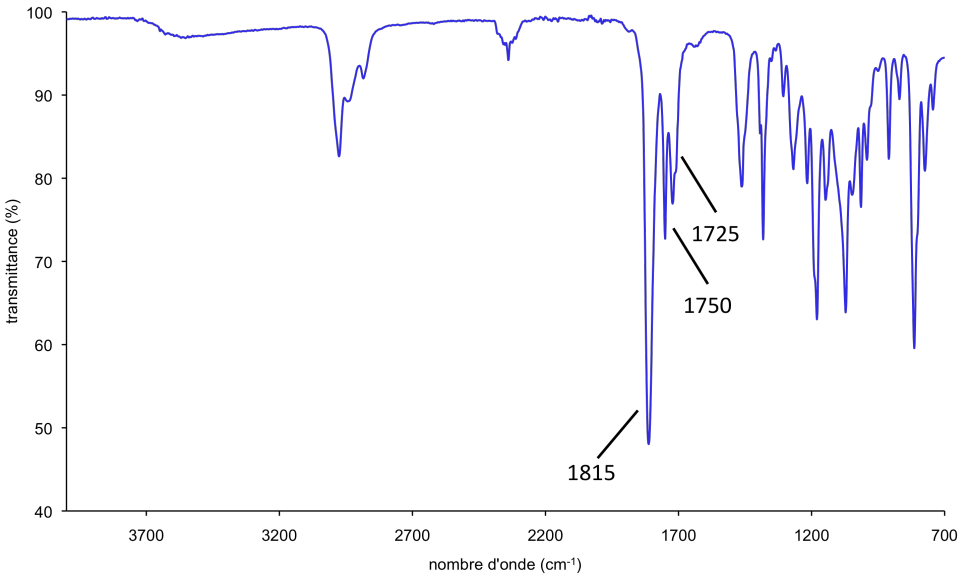


Figure V. 31 : Spectre infrarouge des cristaux de l'essai n° 19.

Sur le spectre infrarouge des cristaux de l'essai n° 37, seules les bandes d'élongation à 1750 et 1725 cm^{-1}, caractéristiques du dimère du DMK, sont visibles. La β-lactone DMK / MEK n'a donc pas été synthétisée.

V.5.3. Analyses RMN

Une simulation numérique a permis de calculer les déplacements chimiques de cette β-lactone (Tableau V. 13).

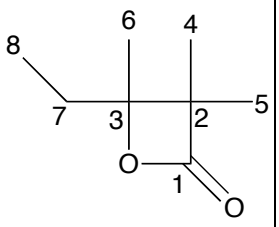
	structure	déplacements chimiques (ppm)	carbone	déplacements chimiques (ppm)	proton
β-lactone DMK / MEK		173,2 – 175,2	C_1		
		52,6 – 54,7	C_2	1,20 - 1,30 (singulet)	H_4
		81,3 – 94,1	C_3	1,20 - 1,30 (singulet)	H_5
		17,9 – 22,8	C_4 et C_5	1,45 – 1,47 (singulet)	H_6
		19,3 – 20,9	C_6	1,47- 1,85 (multiplet)	H_7
		24,4 – 28,5	C_7	1,01 - 1,03 (triplet)	H_8
		4,0 – 8,0	C_8		

Tableau V. 13 : Valeurs simulées des déplacements chimiques de la β-lactone DMK / MEK.

En RMN ^{13}C, le pic caractéristique de cette β-lactone est le C_7 devrait sortir entre 24,4 et 28,5 ppm et en RMN ^{1}H un triplet correspondant à H_8 entre 1,01 et 1,03 ppm. H_7 est un multiplet car les deux protons ne sont pas identiques.

Les pics présents sur la Figure V. 32 correspondent bien à ceux de la β-lactone DMK / MEK :

- carbone C_1 du carbonyle, le plus déblindé à 176,1 ppm ;
- carbone C_2 en α de carbonyle à 54,5 ppm ;
- carbone C_3 en α de l'oxygène de l'ester, un peu plus déblindé à 86,2 ppm ;
- carbones C_4 et C_5 sortant quasiment au même déplacement à 19,3 et 19,6 ppm ;
- carbone C_6 à 18,2 ppm ;
- carbone C_7 à 29,5 ppm ;
- carbone C_8, le moins déblindé, à 8,6 ppm.

Mais sont également présents sur ce spectre les pics correspondants au dimère symétrique du DMK (215,8 ; 70,5 et 18,9 ppm), ainsi que d'autres impuretés non identifiées.

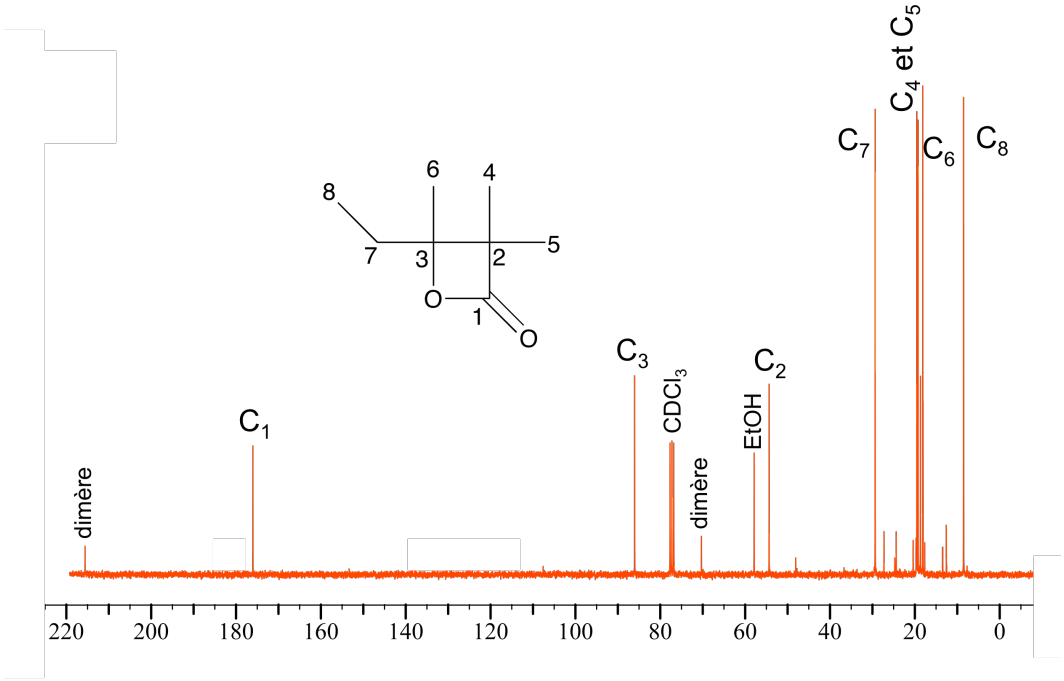


Figure V. 32 : Spectre RMN ^{13}C de la β-lactone DMK / MEK dans $CDCl_3$ (essai n° 19).

Le spectre RMN ^{1}H de la β-lactone DMK / MEK est présenté sur la Figure V. 33, les déplacements chimiques et les intégrations des protons sont rassemblés dans le Tableau V. 14. Sur ce spectre sont présents :

- un triplet correspondant aux protons H_8 qui sont couplés avec les protons H_7 et qui sont les moins déblindés à 0,85 ppm ;
- un quadruplet dédoublé correspondant aux protons H_7 qui sont les plus déblindés entre 1,6 et 1,8 ppm ;
- les protons H_6, H_4 et H_5, n'étant couplés avec aucun proton sont donc des singulets, respectivement à 1,3 ; 1,19 et 1,21 ppm ;
- le singulet du dimère du DMK à 1,17 ppm ;
- d'autres pics qui n'ont pas pu être attribués, entre autres un triplet à 0,80 ppm et un pic à 1,15 ppm.

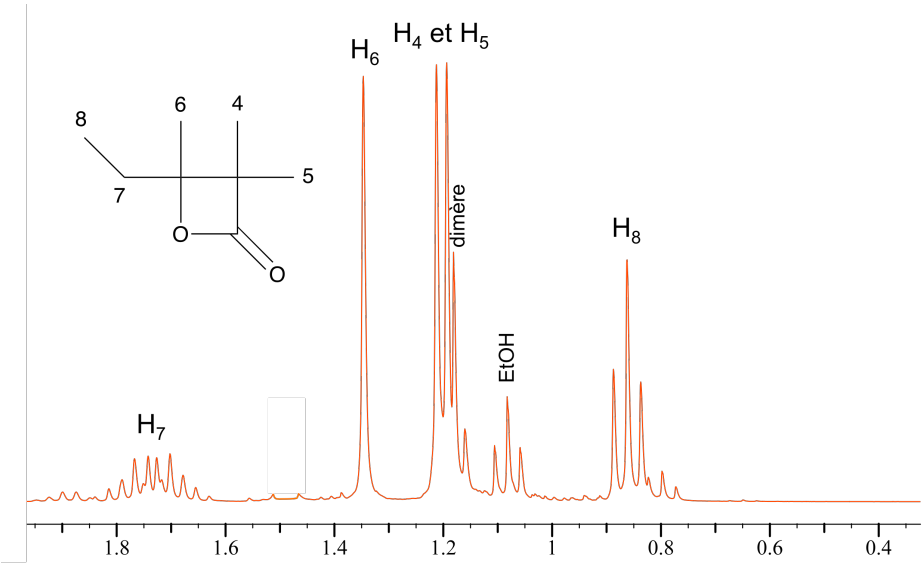


Figure V. 33 : Spectre RMN ^{1}H de la β-lactone DMK / MEK dans $CDCl_3$ (essai n° 19).

Les protons H_4 / H_5 et le proton du dimère étant très proches les uns des autres, leurs intégrations ne peuvent pas être séparées. Les déplacements chimiques et les intégrations sont reportés dans Tableau V. 14. La proportion molaire de dimère calculée à partir de ces intégrations est de 17 %.

	déplacement (ppm)	intégration
H_1	0,85	3,0
H_2	1,6-1,8	2,0
H_3	1,3	3,0
H_4 et H_5	1,19 et 1,21	5,9
dimère	1,17	3,0

Tableau V. 14 : Déplacements chimiques et intégrations des protons de la β-lactone DMK / MEK.

De même que pour les β-lactones précédentes, différents systèmes de purification ont été testé (distillation à pression réduite, sublimation) mais aucun n'a permis d'améliorer la pureté de la β-lactone DMK / MEK.

V.5.4. Conclusion

La synthèse de la β-lactone entre le DMK et la MEK est possible mais des réactions secondaires se produisent dans les conditions les plus favorables avec l'acétone et l'acétaldéhyde. Les rendements sont faibles et les tentatives de purification n'ont pas permis d'isoler une β-lactone parfaitement pure.

V.6. CONCLUSION

La β-lactone DMK / acétone a été synthétisée avec le bromure d'aluminium comme catalyseur, l'acétone étant le solvant de réaction. Après purification par sublimation, le rendement maximum est 73 %. Le comportement de cette β-lactone avec la température est assez particulier : cette β-lactone est un solide cristallin à température ambiante qui se décarboxyle facilement dès 60 °C.

La β-lactone DMK / acétaldéhyde a été synthétisée avec un rendement maximal de 97 % avec le chlorure de zinc, le solvant étant ici l'éther. Elle contient dans les meilleurs cas, moins de 2 % molaires de dimère.

La β-lactone DMK / MEK a été quant à elle synthétisée avec un rendement plus faible de 36 % en présence de chlorure d'aluminium dans le toluène. Les essais de purification de cette β-lactone ne se sont pas révélés efficaces.

Références bibliographiques

1. Küng, F. E. β-Lactones. US2356459, 1944.
2. Caldwell, J. R. β-Lactones. US2518662, 1950.
3. Steadman, T. R. β-Lactones. US2424589, 1947.
4. Steadman, T. R.; Breyfogle, P. L. β-Lactones. US2424590, 1947.
5. Nations, R. G.; Hasek, R. H. β-Lactones. US3221028, 19630502., 1965.
6. Hagemeyer, H. J., Jr. β-Lactones from unsaturated aldehydes and ketones. US2478388, 1949.
7. McConnell, W. V.; Moore, W. H., *J. Org. Chem.* **1963,** *28*, 822-7.
8. Egret, H. Synthèse et caractérisation des polymères du diméthylcétène, application à la perméabilité aux gaz. INSA de Rouen, Rouen, 1998.
9. Pommier, A.; Pons, J. M., *Synthesis* **1993,** (5), 441-59.
10. Adam, W.; Rojas, C. I., *Synthesis* **1972,** (11), 616-18.

CHAPITRE VI :

POLYMERISATION DES β-LACTONES

VI.1. INTRODUCTION

Après avoir étudié la synthèse des β-lactones dans le chapitre précédent, l'obtention de copolyesters par la polymérisation de ces mêmes β-lactones fait l'objet du présent chapitre. Le but est alors de synthétiser des polyesters qui ont une structure identique à celle des copolymères alternés DMK / composé carbonylé, synthétisés dans le chapitre III (Figure VI. 1).

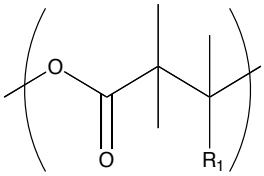


Figure VI. 1 : Formule générale des copolyesters alternés, où R_1=CH_3 pour l'acétone, R_1=H pour l'acétaldéhyde et R_1 = C_2H_5 pour la méthyléthylcétone.

La polymérisation des β-lactones par ouverture de cycle a été largement étudiée dans la littérature, notamment pour les β-propio-[1-11], β-butyro-[7-19] et β-pivalolactones[3, 20, 21], les β-lactones monosubstituées en β[22-25] et disubstituées en α[11, 26, 27]. Quelques publications font également état de polymérisations avec des β-lactones trisubstituées en α, α', β[28, 29]. Mais aucune polymérisation d'une β-lactone tétrasubstituée n'a été répertoriée. L'objet de ce chapitre est donc d'adapter à nos β-lactones les systèmes de synthèse développés dans la littérature pour d'autres β-lactones et de résumer les différents essais effectués au cours de ces travaux de thèse. Dans le cas de la β-lactone DMK / acétaldéhyde, une étude cinétique de la polymérisation a été développée.

VI.2. DESCRIPTION EXPERIMENTALE DE LA POLYMERISATION DES β-LACTONES

Une fois les β-lactones synthétisées dans le réacteur **H**, celles-ci sont stockées dans des piluliers. Les polymérisations des β-lactones se font donc sur des montages classiques comprenant un ballon muni d'un agitateur magnétique et bouché par un septum ou muni d'un

réfrigérant à eau, suivant la température de réaction envisagée. Les quantités de β-lactones utilisées pour ces essais sont de l'ordre de quelques grammes.

Les réactions se déroulent à pression atmosphérique. Les solvants et les réactifs sont toujours distillés et testés au Karl-Ficher pour que leur taux d'humidité ne dépasse pas 40 ppm. Les amorceurs employés pour ces polymérisations sont des acides ou des bases, une large gamme d'amorceur ayant été testée.

Quand la polymérisation a effectivement eu lieu, les centres actifs sont désactivés avec du méthanol, qui permet également la précipitation du polymère formé. Celui-ci est ensuite filtré et lavé plusieurs fois, toujours avec du méthanol, puis séché et analysé.

VI.3. β-LACTONE DMK / ACETONE

VI.3.1. Polymérisation

La β-lactone DMK /acétone est le premier composé de cette étude de polymérisation (Figure VI. 2). Dans la littérature, il n'est pas fait mention de la polymérisation d'une telle β-lactone tétrasubstituée. Pour ces essais, les amorceurs et les conditions de polymérisation seront donc adaptés des polymérisations d'autres β-lactones.

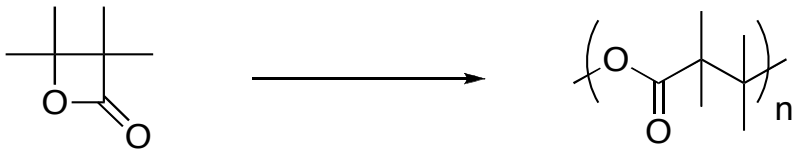


Figure VI. 2 : Polymérisation de la β-lactone DMK /acétone.

La β-lactone utilisée pour ces essais de polymérisation est celle qui a été synthétisée lors des essais n° 16, 17, 20 et 40 et purifiée par sublimation. Le Tableau VI. 1 résume les essais qui ont été réalisés au laboratoire.

Pour tous ces amorceurs, une première série a été réalisée avec des temps de réaction assez courts, compris entre 24 et 48 heures. Puis, au vu des résultats de la littérature[25, 28], les temps de réaction ont été augmentés jusqu'à 27 jours pour certains essais.

n° essai	amorceur	solvant	[β-lactone] (mol.L^{-1})	température (°C)	durée (jours)	produit final
42	HCOONa* [8, 9, 21]	THF	1,3	30	1 et 10	β-lactone
43	HCOOK* [8, 9, 21]	THF	1,3	30	1 et 10	β-lactone
44	CH_3COOK* [21]	THF	1,3	30	1 et 10	β-lactone
45	CH_3COONa* [21]	THF	1,3	30	1 et 10	β-lactone
46	CH_3ONa* [30]	THF	1,0	30	1 et 10	β-lactone
47	CH_3OK* [8-10]	THF	1,0	30	1 et 10	β-lactone
48	tBuOK* [8, 9]	THF	1,0	30	1 et 10	β-lactone
49	KB [31]	THF	1,3	37	1 et 10	β-lactone
50	TEAB [25, 28, 29, 31]	THF	1,3	37	1 et 10	β-lactone
51	KOH* [8, 11]	THF	1,0	30	1 et 10	β-lactone
52	BuLi	THF	1,4	30	1 et 17	β-lactone
53	Et_3N [18, 19]	toluène	1,0	30	4	β-lactone
54	$AlBr_3$	THF	1,4	30	1 et 7	β-lactone
55	$Al(OiPr)_3$ [7]	dioxane	1,4	30	10	β-lactone
56	acide triflique [4]	DMSO	1,0	30	1 et 7	β-lactone
57	Bu_3SnOMe [16, 17]	toluène	1,0	30	1 et 27	β-lactone
58	Bu_2SnO [16]	toluène	1,0	30	1 et 27	β-lactone

Tableau VI. 1 : Essais de polymérisation de la β-lactone DMK / acétone (* polymérisation avec un éther couronne), TEAB : benzoate de tétraéthylammonium, KB : benzoate de potassium.

Le rapport M / A = 100 est le même que celui utilisé pour les copolymérisations directes. La quantité de β-lactone introduite est de 2 à 5 g et le volume de solvant utilisé, entre 10 et 40 mL, ce qui donne des concentrations comprises entre 1,0 et 1,4 mol.L^{-1}.

Pour la plupart des amorceurs anioniques de type alcoolate ou carboxylate, avec pour contre ion le sodium ou le potassium, un agent complexant, l'éther couronne 18-C-6, est ajouté dans les mêmes proportions que l'amorceur (essais notés *). Celui-ci permet de piéger le contre ion de l'amorceur et ainsi de dissocier les paires d'ions afin d'améliorer la cinétique de polymérisation.

Le rapport de la masse finale récupérée après filtration et séchage sur la masse initiale de β-lactone DMK / acétone introduite est supérieur à 90 % pour tous les essais, c'est-à-dire que presque toute la masse introduite est récupérée en fin de réaction, ce qui signifie que la β-lactone ne subit pas de décarboxylation dans nos conditions expérimentales. En effet, pour ces températures, comme cela a déjà été noté dans le chapitre précédent, la décarboxylation est faible mais tout de même possible surtout sur des temps très longs, ce qui est le cas ici.

Plusieurs essais, avec comme amorceur CH_3OK, Et_3N, $Al(OiPr)_3$ ou l'acide triflique ont également été effectués à des températures plus élevées, comprise entre 50 et 100 °C, et pour des durées de trois jours (Tableau VI. 2). Le rapport de la masse initiale sur la masse finale a toujours été beaucoup plus faible dans ces cas-là (en dessous de 50 %), ce qui est dû au fait que cette β-lactone est très sensible à la température et se décarboxyle rapidement. Cette instabilité thermique représente un inconvénient majeur lors de ces polymérisations : elle empêche d'augmenter la température dans le but de favoriser la réaction en augmentant sa vitesse.

n° essai	amorceur	solvant	[β-lactone] ($mol.L^{-1}$)	température (°C)	produit final
59	CH_3OK*	THF	1,0	50	β-lactone
60	Et_3N	toluène	1,0	75	β-lactone
61	$Al(OiPr)_3$	dioxane	1,4	75	β-lactone
62	acide triflique	DMSO	1,0	90	β-lactone

Tableau VI. 2 : Essais de polymérisation de la β-lactone DMK / acétone à des températures plus élevées sur des durées de trois jours (* polymérisation avec un éther couronne).

Comme pour la polymérisation directe, la poudre obtenue lors de ces essais est séchée puis analysée par infrarouge et RMN ^{13}C et ^{1}H pour connaître sa structure.

VI.3.2. Analyses

VI.3.2.1. Infrarouge

Le spectre infrarouge d'une poudre obtenue après un essai de polymérisation (n° 48) est présenté sur la Figure VI. 3. La bande caractéristique des β-lactones à 1800 cm^{-1} est clairement visible. Ce spectre est d'ailleurs en tout point identique à celui de la β-lactone DMK / acétone

présenté au chapitre précédent. Cela signifie donc que la β-lactone n'a pas été polymérisée lors de ces essais.

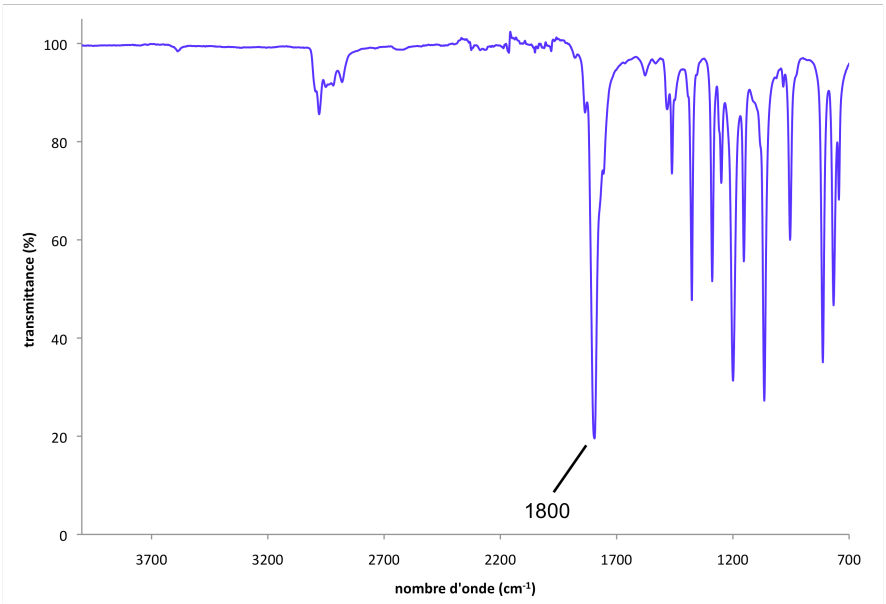


Figure VI. 3 : Spectre infrarouge du produit de réaction de l'essai n° 48.

Pour tous les essais présentés dans le Tableau VI. 1, le même spectre infrarouge est obtenu, aucune polymérisation n'a donc eu lieu.

VI.3.2.2. RMN ^{13}C et ^{1}H

Sur la Figure VI. 4 est représenté le spectre RMN ^{13}C de la poudre obtenue lors de l'essai n° 48. D'après le Tableau V. 2 du chapitre précédent, les pics caractéristiques de la β-lactone DMK / acétone sont clairement visibles :

- C_1 : carbone du carbonyle à 175,8 ppm
- C_2 : carbone en α du carbonyle à 54,3 ppm
- C_3 : carbone en β du carbonyle à 83,6 ppm
- C_4 et C_5 : substituants méthyles respectivement à 23,7 et 19,0 ppm.

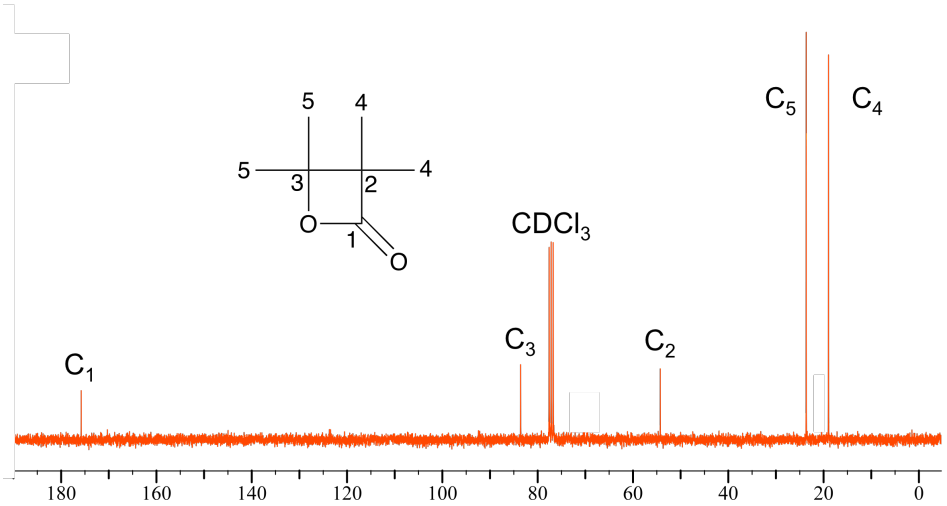


Figure VI. 4 : Spectre RMN ^{13}C de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétone dans $CDCl_3$ (essai n° 10, amorceur tBuOK).

La Figure VI. 5 présente le spectre RMN ^{1}H de cette poudre. Et là encore, seuls les pics de la β-lactone DMK / acétone sont visibles :

- H_5 à 1,48 ppm ;
- H_4 à 1,27 ppm.

Les intégrations de ces deux pics sont dans le rapport $\frac{I_{H_5}}{I_{H_4}} = 0{,}98$.

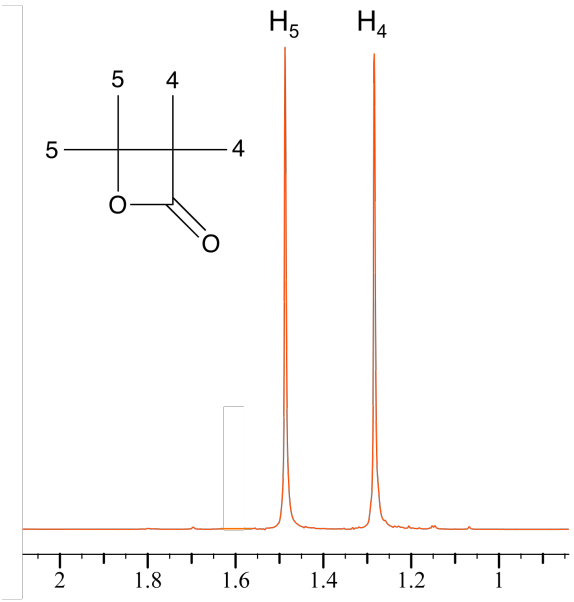


Figure VI. 5 : Spectre RMN ^{1}H de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétone dans $CDCl_3$ (essai n° 48, amorceur tBuOK).

Pour tous les autres essais, les spectres RMN ^{13}C et ^{1}H sont identiques à ceux présentés ici. Ces analyses RMN confirment donc l'analyse infrarouge, à savoir que la β-lactone DMK / acétone n'a pas été polymérisée lors de ces essais.

VI.3.3. Conclusion

La polymérisation de cette β-lactone s'est révélée impossible quel que soit le type d'amorceur utilisé (cationique, anionique). Cela est notamment dû au fait que cette β-lactone est très sensible à la température et ne peut pas être trop chauffée car elle se décarboxyle facilement dès 50 °C.

De plus, cette β-lactone ne se polymérise pas en raison de sa tétrasubstitution. En effet, comme le montre la modélisation dans l'espace de la β-lactone DMK / acétone, cette molécule est quasiment plane et l'encombrement stérique est ici maximal, à cause des quatre substituants méthyle (Figure VI. 6).

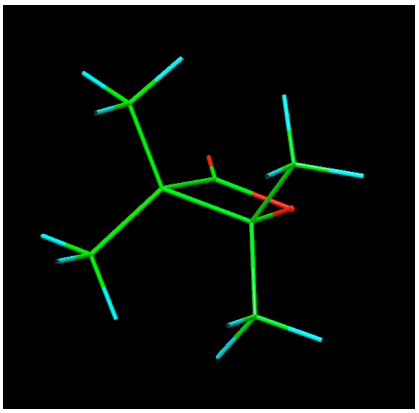


Figure VI. 6 : Modélisation de la β-lactone DMK / acétone.

En effet, comme cela a déjà été mentionnée dans la partie bibliographique, on sait :

- que l'attaque d'un amorceur carboxylate se fait sur le carbone en α de l'oxygène or celle-ci ne se fait pas en raison de l'encombrement stérique au niveau de cet atome qui possède deux substituants méthyle ;
- que l'attaque d'un amorceur alcoolate se fera sur le carbone du carbonyle avec un angle de 107 ° d'après Burgi-Dunitz[32, 33], les substituants méthyle se trouvant sur la

trajectoire d'attaque du nucléophile sur la fonction carbonyle, celle-ci ne peut se faire.

Un amorceur anionique ne peut donc pas approcher la β-lactone.

Au vu de ces résultats, il n'a pas été tenté de polymériser la β-lactone DMK / MEK. En effet, indépendamment de sa pureté limitée, cette β-lactone est également tétrasubstituée et son encombrement stérique est encore supérieur, de par son groupement éthyle.

VI.4. β-LACTONE DMK / ACETALDEHYDE

VI.4.1. Polymérisation

La seconde β-lactone que l'on a tentée de polymériser est celle avec le DMK et l'acétaldéhyde. Comme il a déjà été énoncé dans l'introduction, la polymérisation de β-lactones trisubstituées similaires (α, α', β) a déjà été décrite[28, 29]. Le polymère formé ici devrait avoir une structure identique à celle obtenue lors de la polymérisation directe (Figure VI. 7).

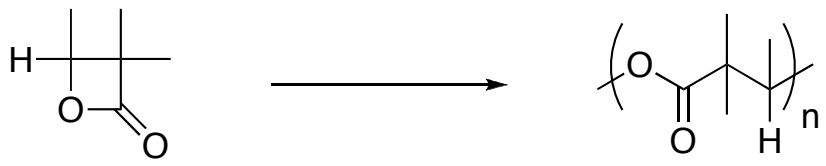


Figure VI. 7 : Polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde.

Les mêmes amorceurs que lors de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétone ont été utilisés. Les paramètres des différents essais sont présentés dans les Tableau VI. 3 et Tableau VI. 4.

Les amorceurs ont généralement été testés dans deux solvants différents : le THF ($\varepsilon = 7{,}6\ F.m^{-1}$) et le DMSO ($\varepsilon = 46{,}7\ F.m^{-1}$). Quelques essais ont également été réalisés dans le toluène, comme décrit dans la littérature pour ces amorceurs. Pour certains essais, une augmentation importante de la viscosité rendant l'agitation inefficace, a été observée. La réaction a donc été arrêtée par ajout de méthanol. Lorsque cette augmentation de viscosité n'a pas été observée, la réaction a été poursuivie sur des temps très longs (40, 50 jours).

Pour ces essais, la masse introduite est d'environ 2 g et le volume de solvant d'environ 10 mL. Pour les amorceurs de type alcoolate et carboxylate du Tableau VI. 3, un éther couronne (18-C-6) a été introduit avec un ratio 1 : 1 par rapport à l'amorceur dans le milieu réactionnel (essais notés *). Pour tous ces essais, la température choisie est de 30 °C.

Le rendement présenté ici est le rapport de la masse de produit précipité (lavé, filtré, séché) sur la masse de β-lactone DMK / acétaldéhyde introduite. Quand aucun précipité ne se forme, le milieu est évaporé (évaporateur rotatif) : il reste alors un liquide incolore qui a été identifié comme étant la β-lactone DMK / acétaldéhyde.

n° essai	amorceur	solvant	[lactone]	β-lactone / amorceur	durée (jours)	rendement (%)	produit
62	CH_3ONa* [30]	THF	1,5	100	40	50	polymère
63	HCOONa* [8, 9, 21]	THF	1,5	100	27	35	polymère
64		DMSO	1,5	100	10	10	polymère
65	HCOOK* [8, 9, 21]	THF	1,5	100	30	25	polymère
66		DMSO	1,5	100	10	35	polymère
67	CH_3COONa* [21]	THF	1,5	100	40	52	polymère
68		DMSO	1,5	100	10	52	polymère
69	CH_3COOK* [21]	THF	1,5	100	19	60	polymère
70		DMSO	1,5	100	10	30	polymère
71	KOH* [8, 11]	THF	1,5	100	12	45	polymère
72		THF	0,7	100	40	30	polymère
73	KOH [8, 11]	THF	1,5	100	40	-	β-lactone
74	$AlEt_3$-H_2O [22-24]	toluène	2,0	50	40	-	β-lactone
75		toluène	2,0	20	40	-	β-lactone
76		toluène	2,0	10	1	10	polymère
77	Bu_2SnO [16]	toluène	2,0	100	50	-	β-lactone
78	Bu_3SnOMe [16, 17]	toluène	2,0	100	50	-	β-lactone

Tableau VI. 3 : Paramètres de polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde (* = polymérisation en présence d'un éther couronne).

Ce tableau nous permet de tirer quelques conclusions concernant ces polymérisations :

- pour les amorceurs de type alcoolate, carboxylate et hydroxyde, et en présence d'un éther couronne, les polymérisations ont effectivement lieu, avec des rendements maxima de 60 % pour des temps de réaction compris entre 10 et 40 jours ;
- le solvant joue un rôle déterminant sur la viscosité du milieu, elle augmente plus rapidement dans le DMSO que dans le THF ;
- cette augmentation de la viscosité n'est pas obligatoirement synonyme d'un meilleur rendement (pour les essais avec HCOONa et CH_3COOK, les rendements dans le THF sont meilleurs que dans le DMSO) ;
- les essais avec KOH permettent de conclure que si le milieu est dilué (n° 72), la polymérisation est plus longue avec un moins bon rendement. Et si il n'y a pas d'éther couronne dans le milieu (n° 73), la polymérisation n'a pas lieu ;
- avec l'amorceur $AlEt_3$-H_2O, seul l'essai n° 76 pour lequel la concentration en amorceur est la plus élevée, présente une augmentation de viscosité due à la formation d'un polymère avec un rendement très faible ;
- les amorceurs à base d'étain (essais n° 77 et 78) ne sont pas efficaces.

Une autre série d'essais a ensuite été effectuée avec comme amorceur le benzoate de potassium (KB) ou le benzoate de tétraéthylammonium (TEAB) (Tableau VI. 4). La β-lactone DMK / acétaldéhyde étant un liquide, elle peut être polymérisée en masse, ce qui a été tenté avec ces deux amorceurs. Le THF et le DMSO ont également été utilisés comme solvant, les rapports M / A ont été fixés à 100 et 50, et la température à 37 °C. Comme pour les essais précédents, quand la viscosité devient trop importante pour que l'agitation soit efficace, la polymérisation est arrêtée par ajout de méthanol.

n° essai	amorceur	solvant	[β-lactone]	β-lactone / amorceur	durée (jours)	rendement (%)	produit
79	KB [31]	masse	-	100	40	-	β-lactone
80		THF	1,5	100	40	-	β-lactone
81			1,5	50	40	-	β-lactone
82		DMSO	1,5	100	3	50	polymère
83			1,5	50	3	55	polymère
84	TEAB [25, 28, 29, 31]	masse	-	100	15	65	polymère
85		THF	1,5	100	30	27	polymère
86			1,5	50	20	30	polymère
87		DMSO	1,5	100	3	55	polymère
88			1,5	50	1	60	polymère

Tableau VI. 4 : Paramètres de polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde avec KB et TEAB comme amorceurs.

Pour l'amorceur KB, les essais en masse et dans le THF ne donnent aucune polymérisation. Mais dans le DMSO la viscosité augmente rapidement en 3 jours : ces essais conduisent à des polymères avec des rendements de 50 et 55 % suivant le rapport M/A, qui n'a donc ici pas réellement d'influence.

Avec l'amorceur TEAB, tous les essais conduisent à un polymère. La viscosité des essais dans le DMSO augmente beaucoup plus rapidement que celle des essais dans le THF. Pour un solvant donné, la viscosité augmente plus vite si le rapport M/A est plus petit mais les rendements sont voisins quel que soit ce rapport. En revanche, ces rendements sont nettement plus importants dans le DMSO que dans le THF, le rendement le plus élevé obtenu étant pour la polymérisation en masse.

Le TEAB semble donc être le meilleur amorceur. On peut supposer que plus le contre-ion est important, meilleure est la polymérisation car les paires d'ions sont mieux séparées. Les solvants tendent aussi vers cette conclusion : plus les paires d'ions sont solvatées (par un solvant plus polaire), plus rapide est l'augmentation de viscosité.

VI.4.2. Analyses

VI.4.2.1. Infrarouge

Les précipités sont tout d'abord analysés par infrarouge. Le spectre de la Figure VI. 8 (essai n° 63) présente une bande intense à 1730 cm^{-1} qui est caractéristique de la présence de la fonction carbonyle d'un polyester. Des bandes moins intenses à 1270, 1100 et 1050 cm^{-1} sont également visibles. Comme indiqué au chapitre III, ces bandes sont aussi caractéristiques d'un homopolyester. Ce spectre présente les mêmes bandes caractéristiques que le copolyester alterné DMK / acétaldéhyde n° 39, la bande à 1100 cm^{-1} étant ici légèrement faible.

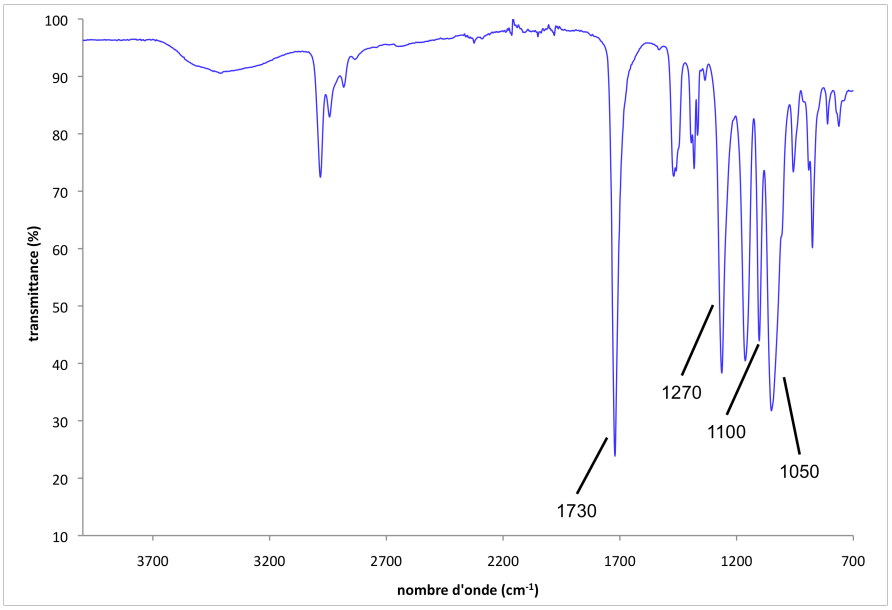


Figure VI. 8 : Spectre infrarouge du produit de polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde (amorceur HCOONa, essai n° 63).

Tous les précipités récupérés lors de ces essais de polymérisation présentent un spectre identique à celui-ci. Ces produits sont donc des polyesters.

VI.4.2.2. RMN ^{13}C et ^{1}H

Le spectre RMN ^{13}C jmod du produit de polymérisation de l'essai n° 63 est présenté sur la Figure VI. 9. La structure alternée du copolyester est retrouvée avec :

- C_1 le carbone du carbonyle à 174,7 ppm ;

- C_2, le carbone de la chaîne à 46,7 ppm ;
- C_3 le carbone en α de l'oxygène à 74,5 ppm ;
- C_4 et C_5, les substituants méthyles entre 15 et 22 ppm.

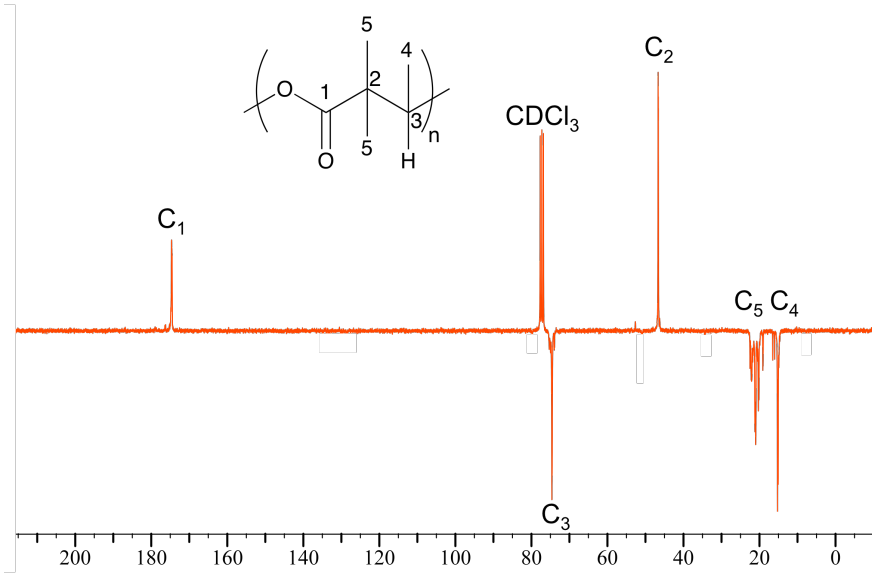


Figure VI. 9 : Spectre RMN ^{13}C jmod du produit de polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde dans $CDCl_3$ (essai n° 63).

La RMN ^{1}H permet de confirmer la structure de ce polyester avec :

- l'hydrogène de la chaîne polymère à 5 ppm ;
- les hydrogènes des substituants méthyle à 1,0 ppm.

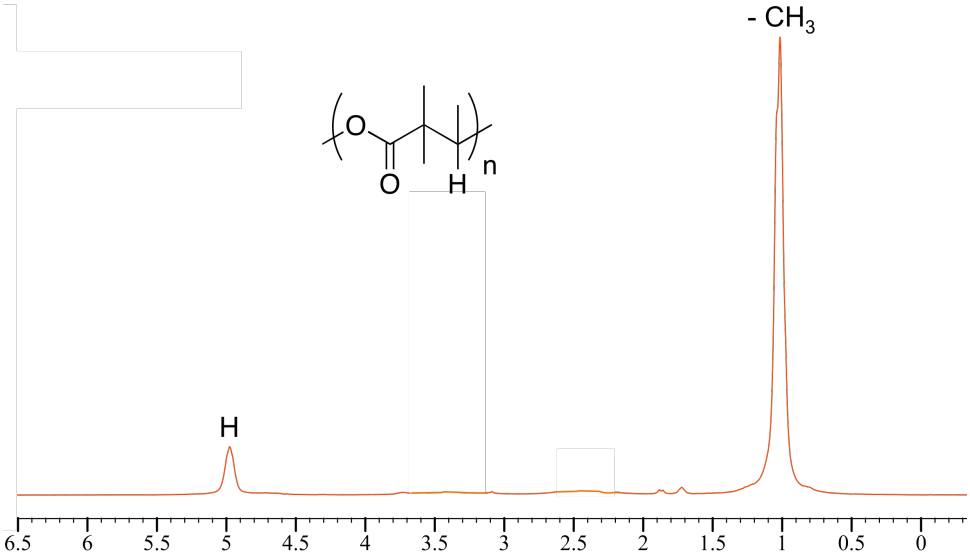


Figure VI. 10 : Spectre RMN ^{1}H du produit de polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde dans $CDCl_3$ (essai n° 63).

Les intégrations de ces deux pics sont dans le rapport $\frac{I_{-CH_3}}{I_{-H}} = 9{,}2$; correspondant bien à ce qui est attendu pour ce polyester.

On retrouve la même structure que celle du copolyester alterné DMK / acétaldéhyde. Le pic du C_5 étant ici aussi sous forme d'un multiplet peut-être dû à une stéréosensibilité. Tous les précipités qui ont été récupérés lors de ces essais de polymérisation présentent des spectres identiques à ceux-ci.

La réduction par l'hydrure d'aluminium et de lithium du polymère obtenu permet une dernière confirmation de cette structure (Figure VI. 11, Figure VI. 12 et Tableau VI. 5). Les spectres sont identiques à ceux décrits lors de la copolymérisation directe. En effet, les pics en RMN ^{13}C et ^{1}H correspondent bien au diol, produit de la réduction du polyester, et les intégrations en RMN ^{1}H concordent également parfaitement avec le nombre de protons portés par chaque carbone de cette molécule.

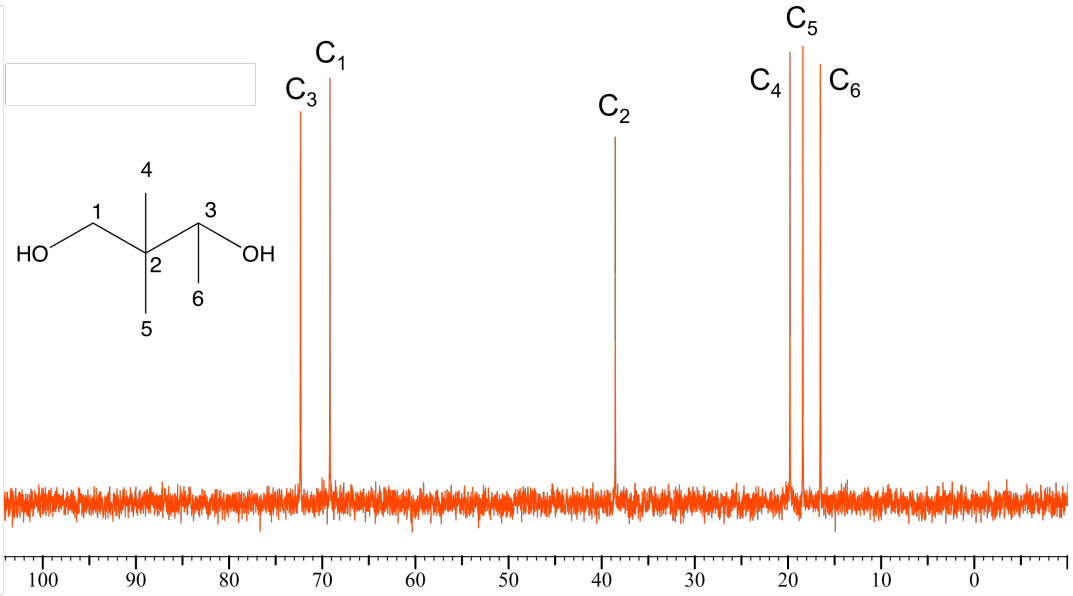


Figure VI. 11 : Spectre RMN ^{13}C de la réduction du produit de polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde dans D_2O.

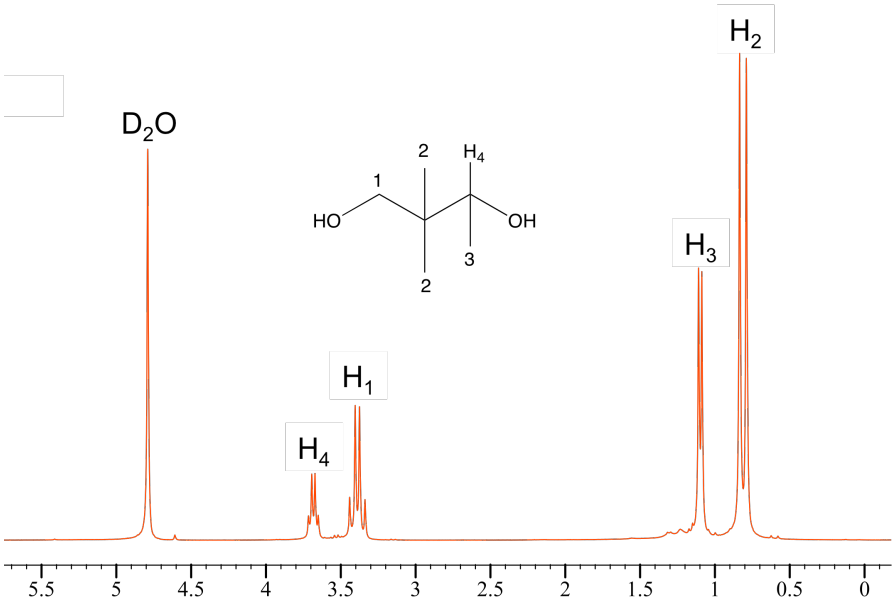


Figure VI. 12 : Spectre RMN ^{1}H de la réduction du produit de polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde dans D_2O.

	déplacement (ppm)	intégration
H_1	3,4 (quadruplet)	2,0
H_2	0,8 (quadruplet)	6,2
H_3	1,1 (doublet)	3,0
H_4	3,7 (doublet)	1,0

Tableau VI. 5 : Déplacements chimiques et intégrations des protons du produit de réduction de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde.

Les analyses concernant les masses molaires moyennes et les propriétés thermiques de ces polyesters ont ensuite été effectuées.

VI.4.2.3. Masses molaires moyennes

VI.4.2.3.1. Chromatographie d'exclusion stérique

Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre des essais de polymérisation sont résumées dans le Tableau VI. 6 et le Tableau VI. 7. Elles sont toujours exprimées en équivalents polystyrène.

n° essai	amorceur	solvant	$\overline{M_n}$ (g.mol^{-1})	I_p
62	CH_3ONa*	THF	1100	1,2
63	HCOONa*	THF	1700	1,3
64		DMSO	1900	1,3
65	HCOOK*	THF	2500	1,4
66		DMSO	2900	1,5
67	CH_3COONa*	THF	700	1,2
68		DMSO	1100	1,2
69	CH_3COOK*	THF	2400	1,2
70		DMSO	2700	1,3
71	KOH*	THF	1100	1,3
72		THF	700	1,2
73	KOH	THF	β-lactone	
74	$AlEt_3$-H_20	toluène	β-lactone	
75		toluène	β-lactone	
76		toluène	900	1,3
77	Bu_2SnO	toluène	β-lactone	
78	Bu_3SnOMe	toluène	β-lactone	

Tableau VI. 6 : Masses molaires moyennes en nombre obtenues par SEC (* : polymérisation en présence d'un éther couronne).

Ces masses sont toutes du même ordre de grandeur, comprises entre 700 et 2900 g.mol^{-1}. Nous avons vu que la viscosité n'avait pas de lien direct avec le rendement. En revanche, la viscosité du milieu réactionnel et la masse molaire varient dans le même sens. Les valeurs de $\overline{M_n}$ sont supérieures lorsque la polymérisation a été menée dans le DMSO. Les indices de polymolécularité sont assez faibles et sont compris entre 1,2 et 1,5 quels que soient l'amorceur et le solvant.

Pour les essais avec le KB ou le TEAB (Tableau VI. 7) les mêmes tendances sont retrouvées en ce qui concerne les solvants à savoir que les masses sont légèrement plus petites dans le THF que dans le DMSO pour un amorceur donné. La polymérisation en masse permet d'obtenir une masse molaire légèrement plus élevée. Les indices de polymolécularité sont toujours proches de l'unité.

n° essai	amorceur	solvant	$\overline{M_n}$ (g.mol^{-1})	I_p
79	KB	masse	β-lactone	
80		THF	β-lactone	
81			β-lactone	
82		DMSO	1300	1,1
83			1500	1,1
84	TEAB	masse	2500	1,2
85		THF	1400	1,3
86			1000	1,3
87		DMSO	1800	1,2
88			1500	1,1

Tableau VI. 7 : Masses molaires moyennes en nombre obtenues par SEC.

Mêmes si les masses molaires moyennes obtenues lors de ces essais d'ouverture de β-lactones sont du même ordre de grandeur que lors de la copolymérisation directe (qui étaient de 2000 g.mol^{-1}, pour l'essai n° 39), les indices de polymolécularité sont quant à eux beaucoup plus faibles (2,0 pour l'essai n° 39). Notons que cette dernière caractéristique n'est vraisemblablement pas à relier au processus de propagation mais plutôt à un fractionnement lors de la précipitation.

VI.4.2.3.2. RMN

A partir du spectre RMN ^{1}H, il est possible de calculer la longueur de chaîne du polyester formé. En effet, avec l'amorceur TEAB, les extrémités de chaîne, qui correspondent au noyau benzénique du carboxylate, sont visibles (Figure VI. 13) :

- protons ortho (o) à 7,9 ppm ;
- protons méta (m) à 7,4 ppm ;
- proton para (p) à 7,5 ppm.

Les intégrations correspondant aux différents protons du polyester sont regroupées dans le Tableau VI. 8.

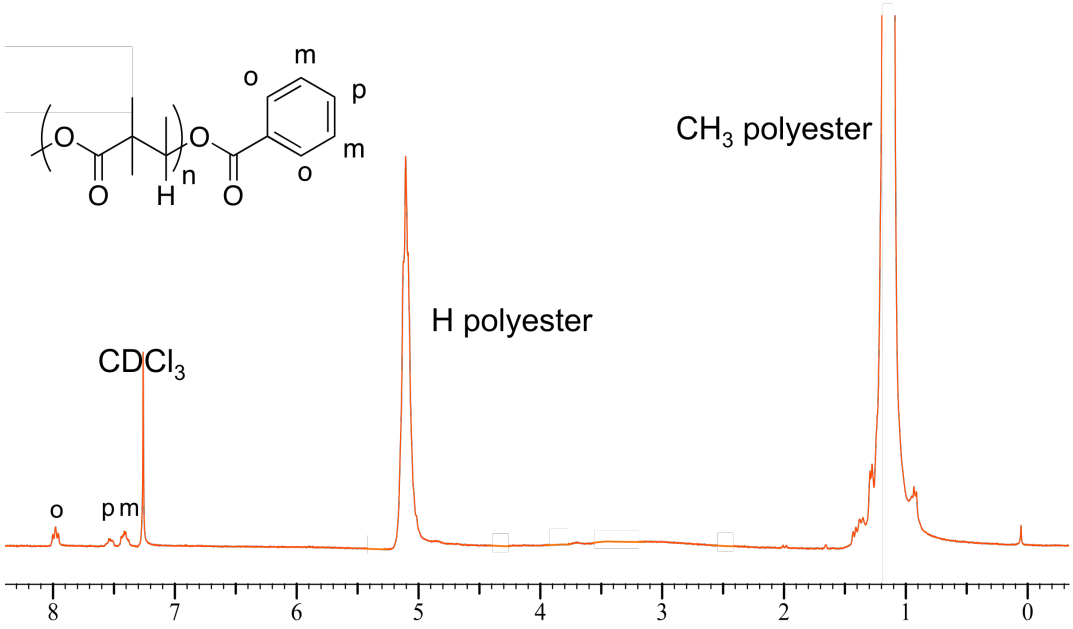


Figure VI. 13 : Spectre RMN ^{1}H du polyester DMK / acétaldéhyde dans $CDCl_3$, essai n° 84.

	déplacement (ppm)	intégration
H polyester	5,1	1,0
CH_3 polyester	1,0	9,3
H (ortho)	7,9	0,027
H (méta)	7,4	0,026
H (para)	7,5	0,013

Tableau VI. 8 : Déplacements chimiques et intégrations des protons de la chaîne et des extrémités de chaîne du polyester (essai n° 84).

A partir des intégrations de ces extrémités de chaînes et des protons de la chaîne de polyester et en faisant les hypothèses que chaque chaîne ne comporte qu'une seule extrémité benzoate c'est à dire qu'il n'y a pas de réaction de transfert lors de la polymérisation, un degré de polymérisation moyen en nombre peut être calculé selon :

$$\overline{X_n} = \frac{\text{nombre de motifs}}{\text{nombre d'extrémités}} = \frac{\dfrac{\text{intégration } H + CH_3 \text{ polyester}}{10}}{\dfrac{\text{intégration ortho + méta + para}}{5}} = 78.$$

On en déduit donc que la masse moyenne en nombre du polymère est égale à : $\overline{X_n} \times M_{\beta\text{-lactone}} + M_{\text{extrémités}} = 78 \times 114 + 126 \approx 9000$ g.mol^{-1}.

Malgré l'incertitude sur les intégrations des extrémités de chaîne à la limite de la précision de la RMN, ce résultat est largement supérieur à celui obtenu par SEC (2500 $g.mol^{-1}$) en équivalents polystyrène. Le dichlorométhane est vraisemblablement un meilleur solvant du polystyrène que du polyester.

Une masse molaire théorique peut être calculée en prenant en compte le rendement et en supposant que tout l'amorceur ajouté est efficace. Pour l'essai n° 84, celle-ci est égale à :
$M_{\beta\text{-lactone}} \times$ rapport M/A $\times$ rendement $+M_{extrémités} = 114 \times 100 \times 0{,}65 + 126 \approx 7500$ $g.mol^{-1}$.
L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau VI. 9. Dans tous les cas, les masses molaires calculées par RMN sont supérieures à celles par SEC. Elles sont également supérieures aux masses théoriques. Dans ce dernier cas, les raisons peuvent être soit l'existence de réactions de transfert soit une efficacité de l'amorceur inférieure à 1.

			RMN	SEC
n° essai	amorceur	M_n théoriques ($g.mol^{-1}$)	M_n ($g.mol^{-1}$)	M_n ($g.mol^{-1}$)
84	TEAB-masse	7500	9000	2500
85	TEAB-THF	3200	5300	1400
86	TEAB-THF	1800	4100	1000
87	TEAB-DMSO	6400	6600	1800
88	TEAB-DMSO	3500	5500	1500

Tableau VI. 9 : Calcul des masses molaires à partir des intégrations RMN ^1H.

VI.4.2.4. Dégradation thermique

La dégradation de ces polymères (Figure VI. 14) commence pour des températures comprises entre 300 et 330 °C (onset). La perte de masse est ensuite brutale et totale pour des températures comprises entre 350 et 380 °C. Ces courbes thermogravimétriques montrent une dégradation plus franche que celle observée sur le copolyester de la copolymérisation directe.

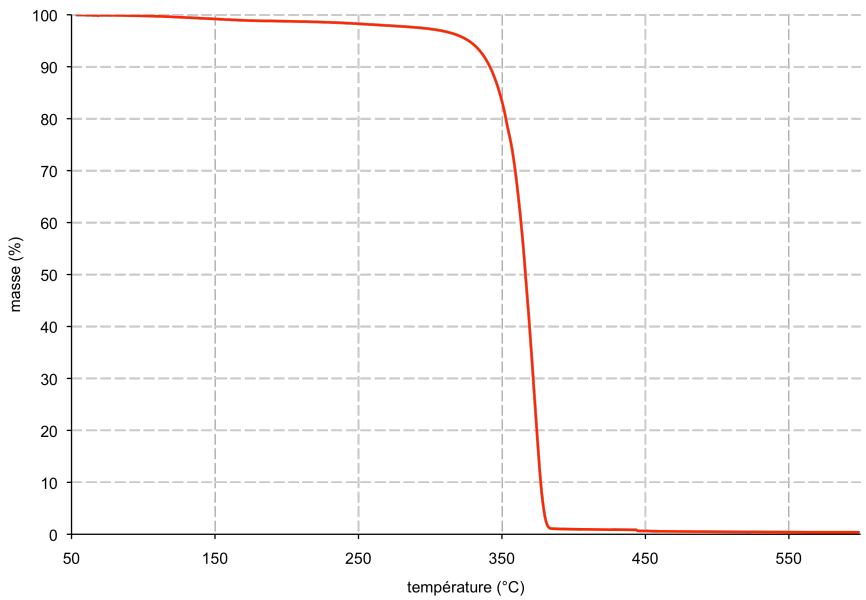


Figure VI. 14 : Courbe thermogravimétrique sous azote, 10 °C.min^{-1} (essai n° 84).

VI.4.2.5. Analyses enthalpiques différentielles (DSC)

L'analyse DSC a été effectuée avec les mêmes cycles de montée et de descente en température que précédemment. Les thermogrammes sont toujours complexes. La première montée est présentée sur la Figure VI. 15 et les résultats sont compilés dans le Tableau VI. 10. D'un polyester à l'autre, les thermogrammes présentent un ou deux pics de fusion, qui ne sont jamais séparés complètement (les enthalpies de fusion sont toujours mesurées pour l'ensemble des deux pics) et parfois une transition vitreuse (la plupart du temps celle-ci n'est pas visible). Ces polyesters sont donc semi-cristallins, malgré leurs masses molaires moyennes relativement faibles. Seul le copolyester n° 76 (amorceur $AlEt_3$-H_2O) ne présente aucun pic de fusion.

Les températures de fusion sont toutes du même ordre de grandeur et sont comprises entre 110 et 160 °C (comme c'était le cas pour la copolymérisation directe). Les enthalpies de fusion varient, tout en étant généralement plus grandes pour les polyesters ayant des masses plus élevées. Elles sont également du même ordre de grandeur que celles de l'essai n° 39 (qui était de 40,2 J.g^{-1}). Il faut noter que les essais n° 67 et 68 ayant pour amorceur CH_3COONa, présentent des températures et des enthalpies de fusion plus faibles que les autres essais (comprises entre 78 et 106 °C).

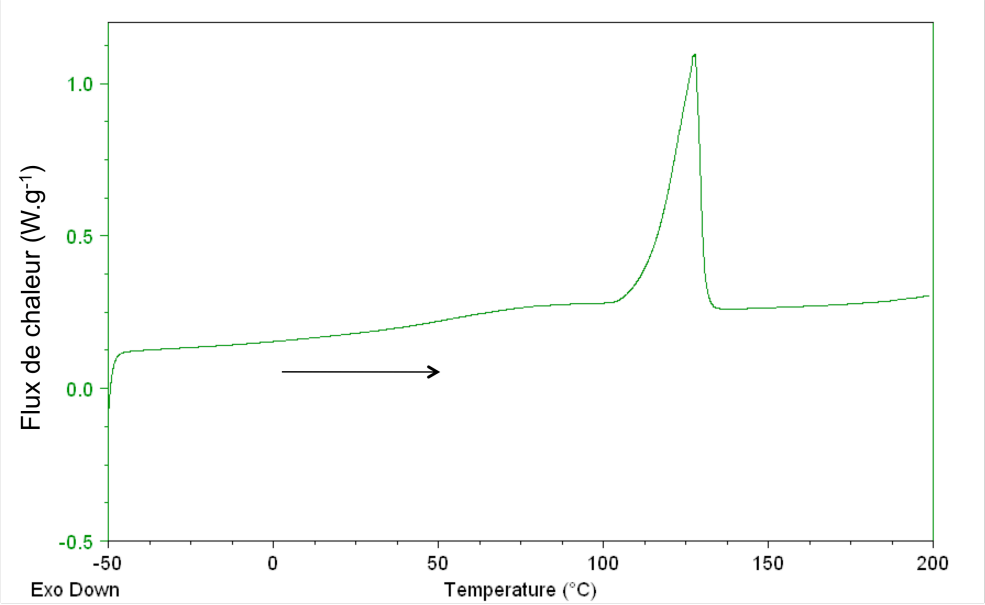


Figure VI. 15 : Thermogramme du copolyester de l'essai n° 83 (1ère montée, 10 °C.min^{-1}).

n° essai	amorceur	solvant	T_g (°C)	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} (j.g^{-1})
62	MeONa*	THF	non visible	144	35,8
63	HCOONa*	THF	58	139	49,5
64		DMSO	pas assez de matière		
65	HCOOK*	THF	non visible	140	33,7
66		DMSO	non visible	135	32,1
67	CH_3COONa*	THF	non visible	(78) 85	22,7
68		DMSO	non visible	(89) 106	27,5
69	CH_3COOK*	THF	48	157	42,8
90		DMSO	56	152	47,9
71	KOH*	THF	non visible	142	31,9
72		THF (dilué)	non visible	115	22,1
76	$AlEt_3$-H_20	toluène	pas de pics		
82	KB	DMSO	58	110 et 120	34,2
83			59	128	52,1
84	TEAB	masse	30	133 et 145	51,4
85		THF	non visible	138	31,0
86			non visible	141	30,1
87		DMSO	54	143	41,2
88			non visible	125	35,7

Tableau VI. 10 : Températures de transition vitreuse, de fusion et enthalpies de fusion des polyesters, * : synthèse avec éther couronne (1ère montée).

Le cycle de recristallisation est présenté sur la Figure VI. 16 et les résultats sont compilés dans le Tableau VI. 11. Tous les thermogrammes sont semblables et présentent un pic exothermique de cristallisation (sauf pour l'essai n° 76 avec comme amorceur $AlEt_3$-H_2O).

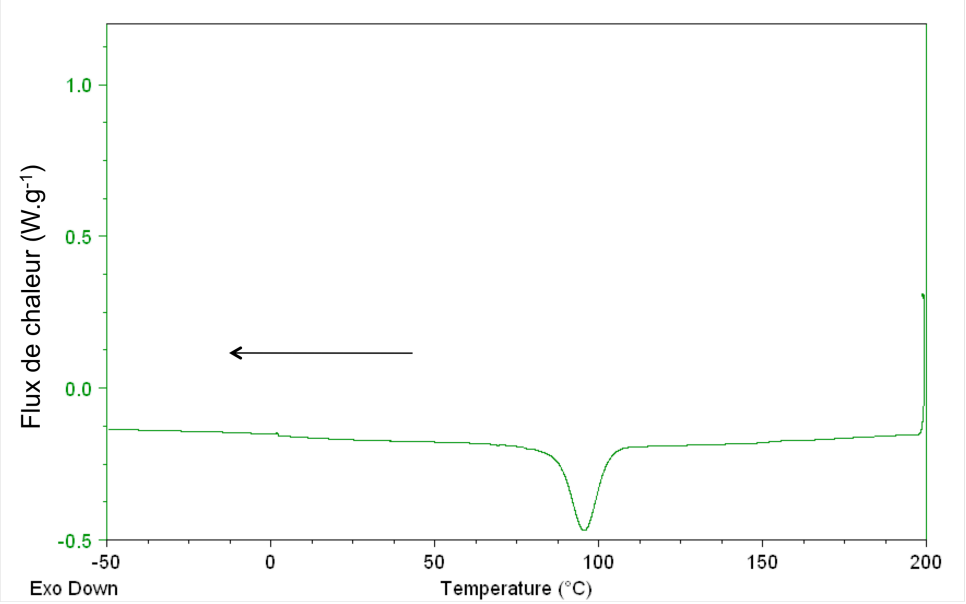


Figure VI. 16 : Thermogramme du polyester de l'essai n° 83 (recristallisation, 5 °C.min^{-1}).

n° essai	amorceur	solvant	T_{crist} (°C)	ΔH_{crist} (j.g^{-1})
62	MeONa*	THF	111	35,6
63	HCOONa*	THF	108	41,0
64		DMSO	pas assez de matière	
65	HCOOK*	THF	107	35,3
66		DMSO	113	37,4
67	CH_3COONa*	THF	46	21,6
68		DMSO	83	31,2
69	CH_3COOK*	THF	121	36,4
90		DMSO	118	43,8
71	KOH*	THF	114	35,1
72		THF (dilué)	94	20,5
76	$AlEt_3$-H_20	toluène	pas de pics	
82	KB	DMSO	92	32,2
83			95	37,0
84	TEAB	masse	111	44,2
85		THF	103	33,2
86			119	34,7
87		DMSO	106	32,5
88			92	31,4

Tableau VI. 11 : Températures et enthalpies de cristallisation des polyesters, recristallisation (* : polymérisation avec un éther couronne).

Les températures de cristallisation sont comprises entre 92 et 121 °C (sauf pour les essais n° 67 et 68, pour lesquels comme pour la première montée, les températures sont plus faibles). D'une manière générale, les températures les plus basses sont obtenues pour les masses molaires les plus faibles. Les enthalpies de cristallisation sont du même ordre de grandeur que celles de fusion du tableau précédent. Ces valeurs de températures et d'enthalpies de cristallisation sont voisines de celles obtenues pour la copolymérisation directe (essai n° 39 : T_{crist} = 93 °C et ΔH_{crist} = 30,9 $J.g^{-1}$).

La deuxième montée en température est présentée sur la Figure VI. 17 et dans le Tableau VI. 12. Dans les cas où la transition vitreuse est visible, celle-ci est beaucoup plus faible lors de la deuxième montée en température (comprise entre 6 et 19 °C) que lors du premier passage (comprise entre 30 et 60 °C).

Lors de cette rampe de température, les thermogrammes présentent deux pics de fusion non séparables compris entre 110 et 156 °C (sauf pour les essais n° 67 et 68 pour lesquels il n'y a qu'un seul pic de fusion et pour lesquels les températures sont plus faibles). Dans la plupart des cas, le second pic de fusion du second passage a une température voisine de celle du pic de fusion du premier passage. Les enthalpies de fusion sont quasiment les mêmes que les enthalpies de cristallisation. Ces valeurs de températures et d'enthalpies de fusion sont voisines de celles obtenues pour la copolymérisation directe (essai n° 39 : T_{fus} = 112 et 139 °C ; ΔH_{fus} = 31,8 $J.g^{-1}$).

Comme c'était le cas pour les copolyesters obtenus par polymérisation directe, certains thermogrammes présentent une cristallisation au cours de la montée en température, ce qui explique partiellement les deux pics de fusion observés. Cela est vraisemblablement dû à un polymorphisme, comme cela a déjà été mis en évidence dans le cas de la polycétone du DMK[34].

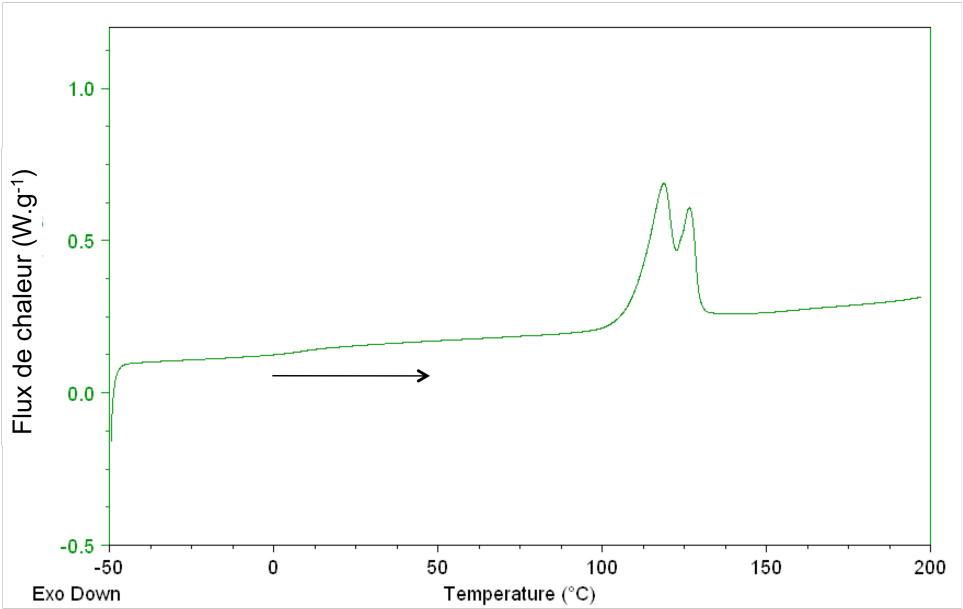


Figure VI. 17 : Thermogramme du polyester de l'essai n° 83 (2ème montée, 10 °C.min^{-1}).

n° essai	amorceur	solvant	T_g (°C)	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} (j.g^{-1})
62	MeONa*	THF	non visible	136 et 147	39,8
63	HCOONa*	THF	non visible	124 et 138	42,4
64		DMSO	pas assez de matière		
65	HCOOK*	THF	non visible	125 et 143	36,5
66		DMSO	non visible	121 et 138	37,9
67	CH_3COONa*	THF	non visible	(68) 87	25,0
68		DMSO	non visible	111	32,4
69	CH_3COOK*	THF	16	139 et 156	37,2
90		DMSO	19	135 et 149	44,8
71	KOH*	THF	non visible	128 et 140	35,4
72		THF (dilué)	non visible	110 et 129	22,3
76	$AlEt_3$-H_20	toluène	pas de pics		
82	KB	DMSO	9	116 et 122	34,8
83			9	119 et 127	38,0
84	TEAB	masse	12	120 et 143	45,5
85		THF	non visible	117 et 131	36,0
86			non visible	135 et 144	36,9
87		DMSO	6	124 et 140	32,7
88			non visible	110 et 121	32,0

Tableau VI. 12 : Températures de transition vitreuse, de fusion et enthalpies de fusion des polyesters, * : synthèse avec éther couronne (2ème montée).

VI.4.2.6. Diffraction des rayons X

Les analyses RX n'ont pu être effectuées que pour l'essai n° 84 (TEAB en masse). Pour les autres essais, la quantité de polymère synthétisée n'était pas suffisante. Ce diffractogramme (Figure VI. 18) présente des pics de cristallinité aux angles 2θ = 12,7° ; 14,7° ; 15,5° ; 17,7°, qui sont identiques à ceux du copolyester (n° 39). Le taux de cristallinité calculé à partir de la déconvolution des pics est de 45 %, ce qui est beaucoup plus élevé que celui obtenu pour l'essai de copolymérisation directe (29 %). Les valeurs de l'enthalpie de fusion lors du premier passage sont en effet plus grande pour le polyester issu de la β-lactone (51,4 $J.g^{-1}$, essai n° 84) que celui obtenu lors de la copolymérisation directe (40,2 $J.g^{-1}$). Néanmoins, le ΔH_0 de l'essai n° 84 est plus faible (101 $J.g^{-1}$) que celui de l'essai n° 39 (140 J $.g^{-1}$).

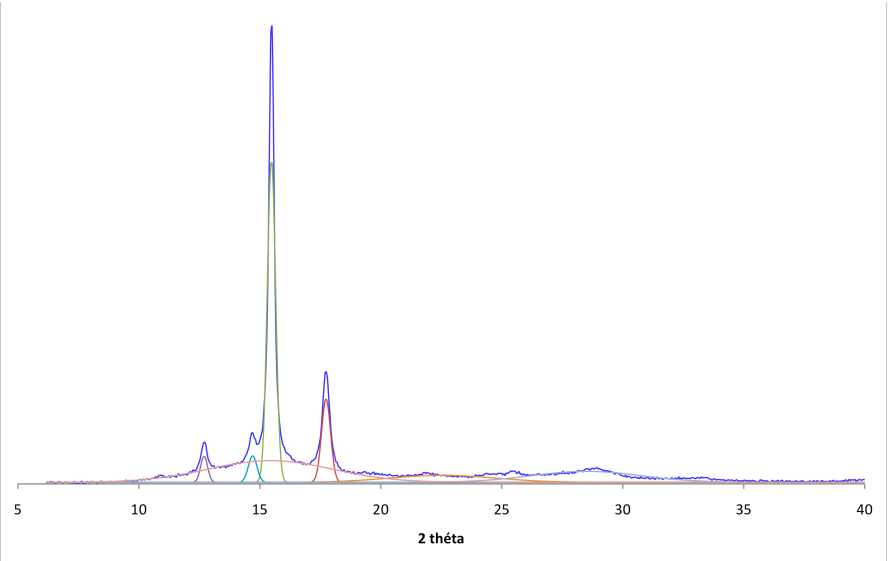


Figure VI. 18 : Diffraction des rayons X et déconvolution pour l'essai n° 84 (TEAB en masse).

VI.4.3. Conclusion des essais de polymérisation

Les essais de polymérisation par ouverture de la β-lactone DMK / acétaldéhyde se sont révélés efficaces avec une large variété d'amorceurs. La structure de ces polyesters a été parfaitement caractérisée. Les différentes analyses de ces polyesters montrent des comportements identiques à celui obtenu par la copolymérisation directe, la différence majeure de ces polyesters étant leur faible masse molaire qui conduit à un indice de polymolécularité voisin de 1 après fractionnement, et qui augmente leur cristallinité.

VI.4.4. Etude cinétique

D'après le paragraphe précédent, l'amorceur le plus concluant est le benzoate de tétraéthylammonium (TEAB). C'est donc avec cet amorceur que les différentes études cinétiques ont été effectuées.

Une première étude cinétique effectuée au laboratoire, en masse, sera développée. Cette étude a été réalisée par infrarouge, RMN et SEC en effectuant un prélèvement par jour dans le réacteur de polymérisation. Puis des tests ont été réalisés au CERDATO d'Arkema sur le MultiMaxIR™ qui est un appareil qui permet simultanément un suivi par infrarouge de quatre manipulations dans quatre réacteurs différents.

VI.4.4.1. Suivis avec prélèvements journaliers

Pour le suivi cinétique effectué au laboratoire, 10 grammes de β-lactone DMK / acétaldéhyde ont été introduits dans un ballon, ainsi que l'amorceur TEAB en quantité telle que M / A = 100. La température est fixée à 37 °C. Le ballon est mis sous azote alphagaz 2 afin d'avoir un minimum d'humidité dans le système. D'après les essais précédents, cette polymérisation en masse dure une quinzaine de jours. Un prélèvement est donc effectué chaque jour pour être analysé par infrarouge, RMN et SEC.

VI.4.4.1.1. Infrarouge

Le pic caractéristique de la β-lactone se situe à 1815 cm^{-1} tandis que celui caractéristique du polyester est à 1730 cm^{-1}. Il est donc aisé de quantifier la disparition de la β-lactone au fur et à mesure qu'elle est consommée et l'apparition du pic du polyester au fur et à mesure de la polymérisation. La Figure VI. 19 regroupe les spectres IRTF de ce suivi.

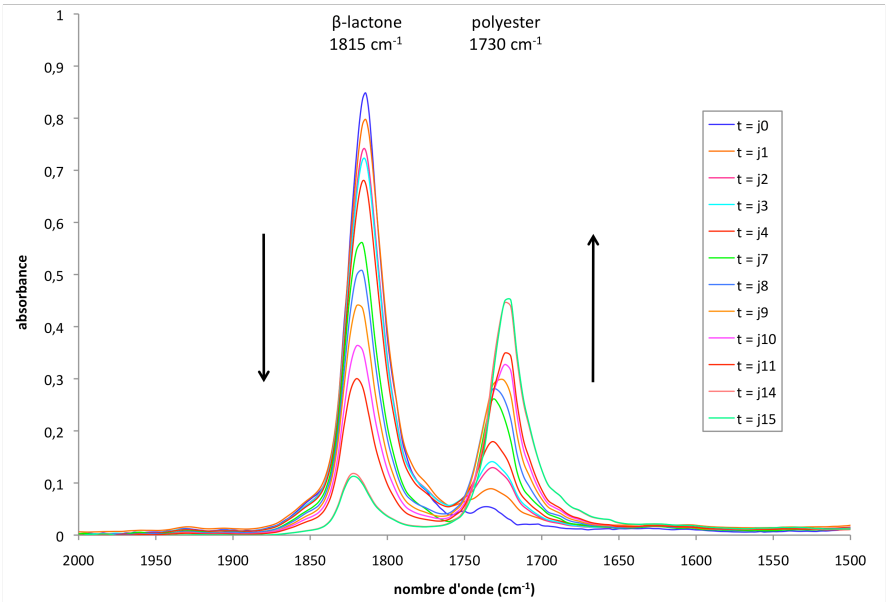


Figure VI. 19 : Spectres infrarouge du suivi de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde en masse avec le TEAB.

Au fur et à mesure de la polymérisation, le milieu devient de plus en plus visqueux pour être totalement solide à partir de 9 jours. On remarque cependant que les pics correspondant à la β-lactone continuent de diminuer. Le dernier spectre à 16 jours est celui du polymère lavé, la β-lactone en a été éliminée, les pics correspondant ne sont donc plus visibles.

Avec ces spectres, il est possible de calculer la proportion de β-lactone restante dans le mélange, et ainsi de tracer un suivi de la conversion en fonction de temps (Figure VI. 20). Il faut d'abord choisir un pic de référence qui ne varie pas au cours de la réaction, ici les pics correspondants aux groupements méthyle à 2980 cm^{-1}. En effet, les groupements méthyle de la β-lactone se retrouvent dans le polymère final. Puis pour chaque spectre, on calcule le rapport suivant :

$$\%\ \text{conversion}\ \beta-\text{lactone} = \frac{\left(\frac{A_{1815\ cm^{-1}}}{A_{2980\ cm^{-1}}}\right)_{t=0} - \left(\frac{A_{1815\ cm^{-1}}}{A_{2980\ cm^{-1}}}\right)_{t}}{\left(\frac{A_{1815\ cm^{-1}}}{A_{2980\ cm^{-1}}}\right)_{t=0}} \times 100$$

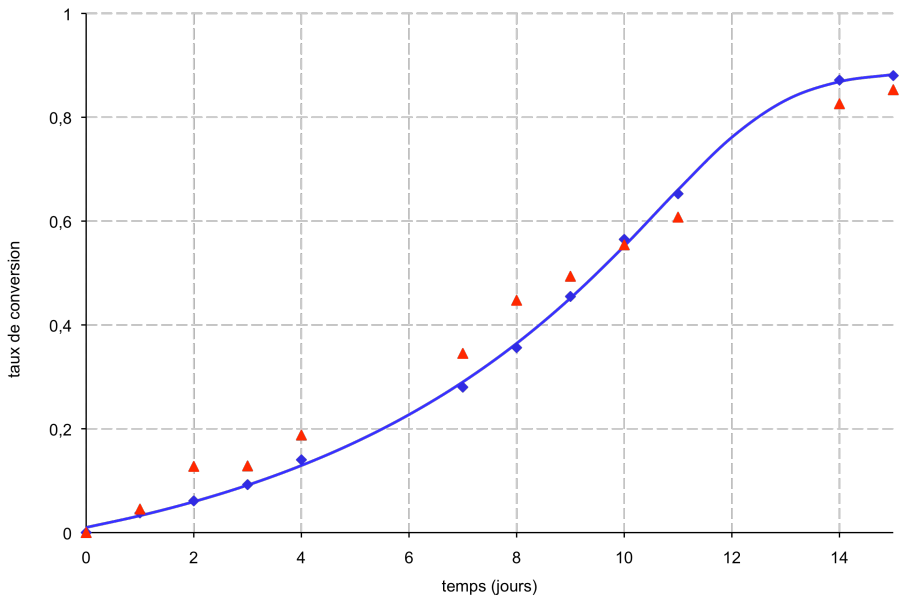


Figure VI. 20 : Suivi de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde, en masse avec le TEAB, par infrarouge (◆) et par RMN ^{1}H (▲).

D'après cette courbe, la vitesse de polymérisation est lente au début, pour atteindre une vitesse maximum à 60 % de conversion.

VI.4.4.1.2. RMN ^{1}H

Avec les prélèvements effectués chaque jour, une analyse RMN du proton a été également réalisée (Figure VI. 21). Les différents protons de la β-lactone et du polyester sortent avec un léger décalage l'un par rapport à l'autre. Il est donc aisé de voir la disparition des protons de la β-lactone (H_1, H_2, H_3 et H_4) et l'apparition des protons du polyester.

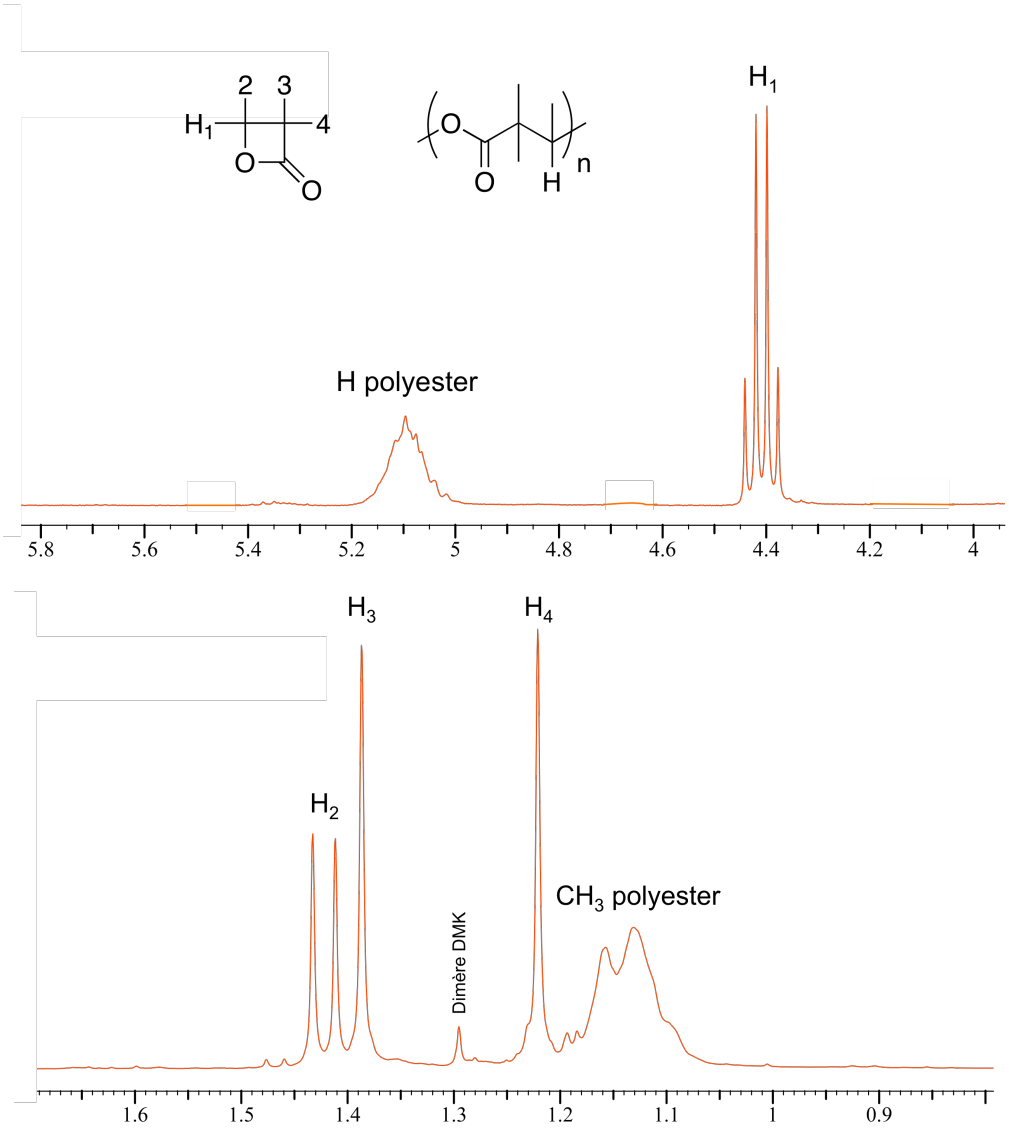


Figure VI. 21 : Spectre RMN ^{1}H d'un suivi de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde en masse avec le TEAB (14 jours).

L'ensemble des spectres ^{1}H du suivi sont présentés sur la Figure VI. 22.

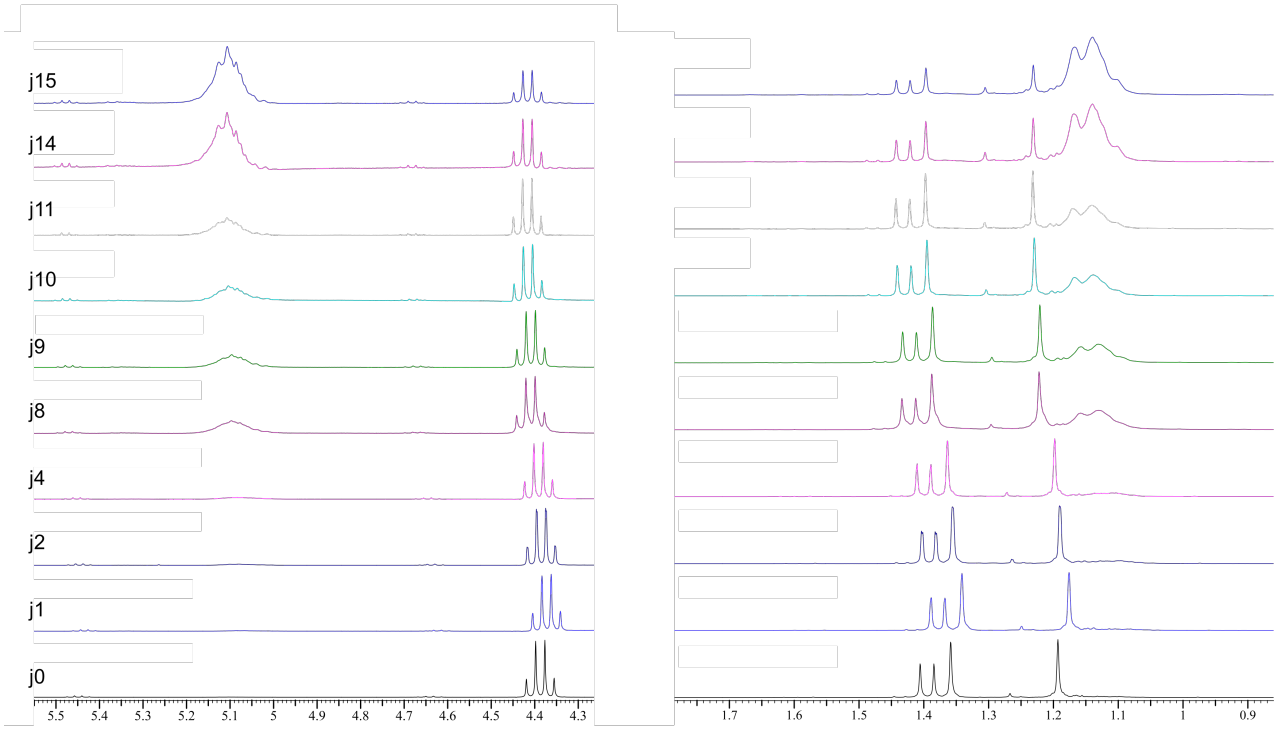


Figure VI. 22 : Suivi par RMN ^{1}H de la de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde en masse avec le TEAB (dans $CDCl_3$).

A partir de ces spectres, il est possible de calculer la proportion de β-lactone restante selon :

$$\%\ \text{polyester à t} = \frac{\text{intégration des protons polyester}}{\text{intégration totale}} \times 100.$$

Ainsi, sur la Figure VI. 20 les conversions calculées (▲) ont pu être tracées sur le même graphique que celles calculées à partir des données infrarouge (◆). Les conversions calculées par RMN s'avèrent très proches de celles calculées par infrarouge.

VI.4.4.1.3. Suivi par chromatographie d'exclusion stérique

Un suivi par une chromatographie d'exclusion stérique est également réalisé (Figure VI. 23). Sur cette figure, on retrouve le pic de la β-lactone en négatif au niveau du solvant d'élution. Le pic correspondant au polyester se décale au fur et à mesure vers les masses molaires plus élevées.

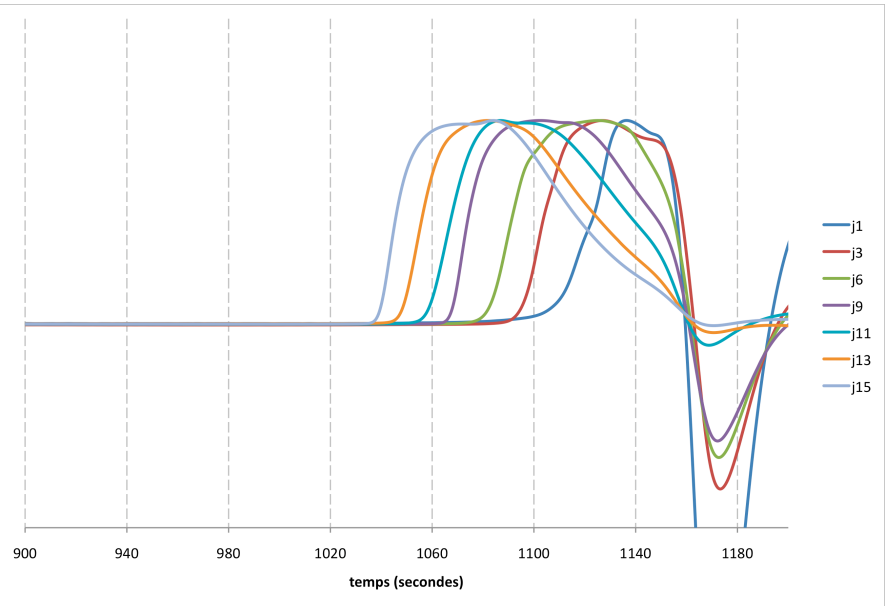


Figure VI. 23 : Chromatographies d'exclusion stérique, suivi de la polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde en masse avec le TEAB.

L'évolution de la masse molaire moyenne en fonction du temps (Figure VI. 24) présente une allure similaire à la conversion calculée par RMN et par infrarouge.

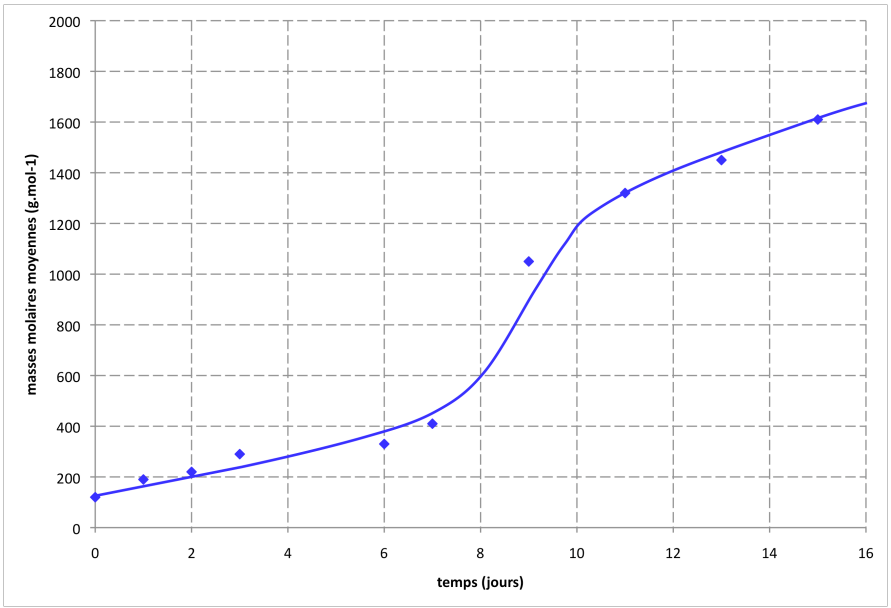


Figure VI. 24 : Evolution de la masse moyenne en fonction du temps (polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde en masse avec le TEAB).

L'évolution de la masse molaire moyenne en fonction de la conversion est présentée sur la Figure VI. 25.

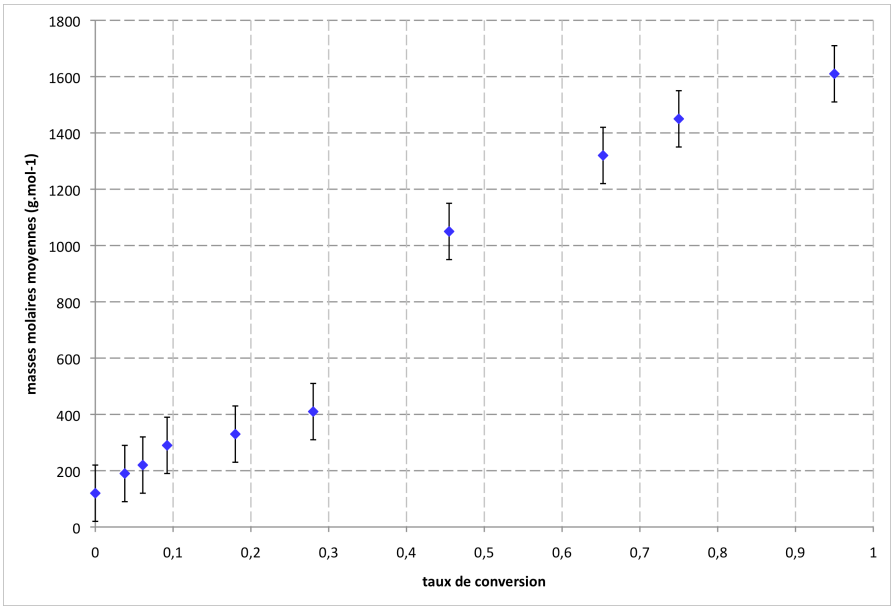


Figure VI. 25 : Evolution de la masse moyenne en fonction de la conversion (polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde en masse avec le TEAB).

Cette augmentation de la masse molaire avec la conversion serait plutôt en faveur de l'absence de réaction de transfert.

VI.4.4.2. Suivi avec le MultiMaxIR™

Les suivis ont été réalisés en masse et dans le DMSO. Le DMSO a été choisi car c'est avec ce solvant que les polymérisations sont les plus rapides. L'influence de la température, du rapport M/A, et de la concentration en monomère (dans le cas du DMSO) sur la polymérisation a été étudiée. D'un point de vu matériel, il n'est pas possible de faire durer ces suivis plus de que sept jours. Cinq séries d'essais ont été effectuées, avec les paramètres de réaction suivants :

- en masse, pour M/A=100, la température variant de 20 °C à 50 °C ;
- en masse, pour T = 45 °C, le rapport M/A variant de 50 à 500 ;
- dans le DMSO pour M / A = 100, la température variant de 20 à 50 °C ;
- dans le DMSO pour T = 45 °C, le rapport M / A variant de 50 à 500 ;

La Figure VI. 26 présente le suivi d'une réaction. La diminution du pic de la β-lactone DMK / acétaldéhyde à 1815 cm^{-1} et l'augmentation du pic du polyester à 1730 cm^{-1} sont clairement visibles au cours de la polymérisation.

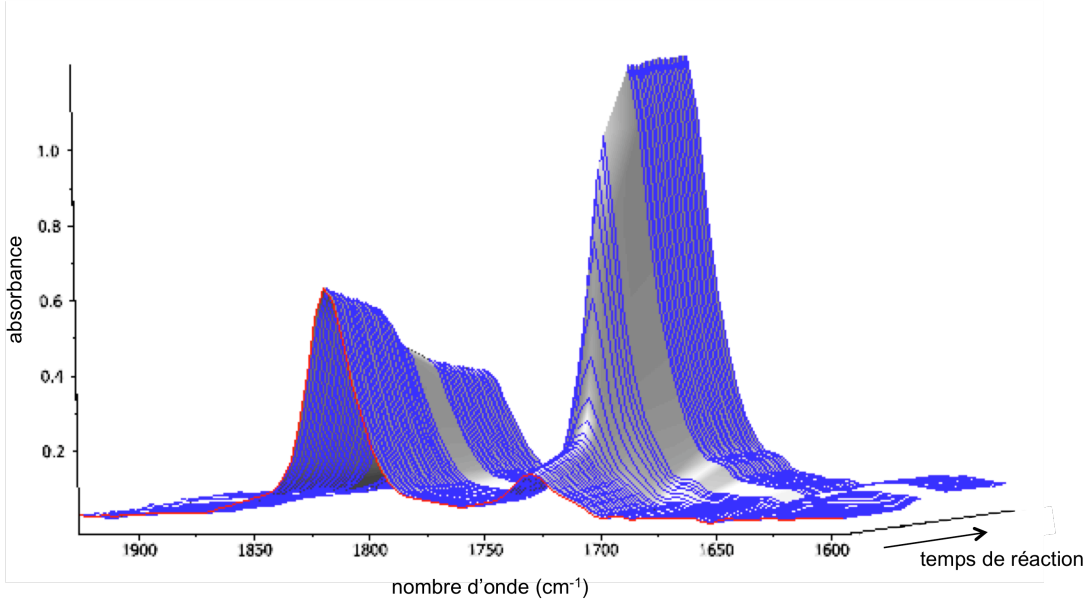


Figure VI. 26 : Suivi MultiMaxIR™ de la troisième série d'essais entre les scans 50 et 150 (soit entre t = 10 et 30 heures).

Ces évolutions des pics au cours du temps permettent des calculs de conversion qui sont identiques à ceux présentés au paragraphe VI.4.4.1.1.

Sur la Figure VI. 27 est représentée l'évolution de la conversion en β-lactone dans le cas de la polymérisation en masse avec M/A = 100, la température variant de 20 à 50 °C.

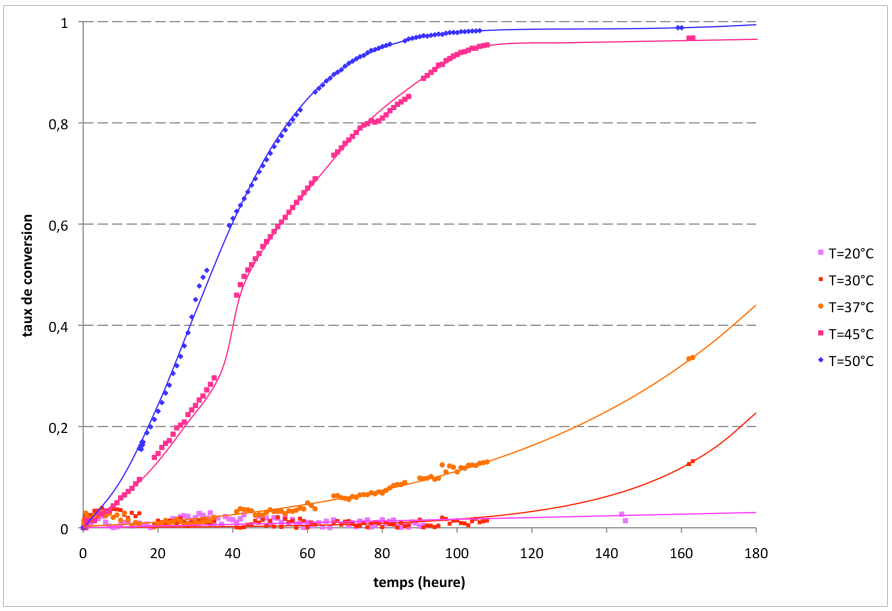


Figure VI. 27 : Suivi infrarouge en fonction de la température (en masse, M/A=100).

A 20 °C la polymérisation n'a quasiment pas lieu au bout de 160 heures, et le taux de conversion n'est que de 0,15 pour 30 °C. Pour 37 °C, la polymérisation reste lente et le taux de conversion atteint 0,35. Par contre pour 45 et 50 °C, la polymérisation est beaucoup plus rapide et la conversion est presque totale pour un temps de 100 heures. Ce comportement est caractéristique d'un amorçage plus lent que la propagation, l'accélération étant due à l'augmentation progressive de la concentration en centres actifs.

Ensuite, l'influence du rapport M/A a été étudiée. Pour cela les essais suivants ont tous été réalisés à la même température, 45°C, qui nous a paru optimale pour nous permettre d'observer une polymérisation même pour des rapports M/A élevés. Dans cette série, les rapports M/A s'échelonnent de 50 à 500, la concentration en monomère étant constante ([M] = 8,75 g.mol^{-1}). Les suivis sont présentés sur la Figure VI. 28.

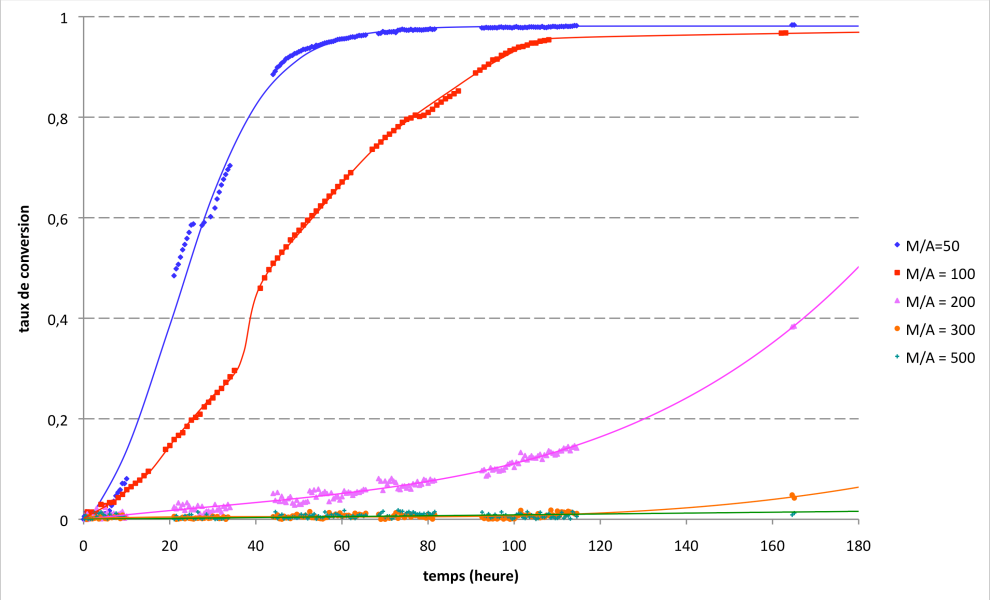


Figure VI. 28 : Suivi infrarouge en fonction de M/A (en masse, T=45 °C, avec ([M] = 8,75 g.mol^{-1}).

Pour le rapport M/A = 50, la polymérisation est rapide et le taux de conversion atteint rapidement 1. Plus le rapport M/A augmente, plus la polymérisation est lente et la conversion de plus en plus faible pour être quasiment nulle à 160 heures pour M/A = 300 et 500. En effet, le rapport M/A augmente lorsque la concentration en amorceur diminue ce qui diminue la vitesse d'amorçage et donc la concentration en centres actifs.

Les deux séries d'essais suivants ont ensuite été réalisées dans le DMSO. La première, pour un rapport M/A constant à 100 et la température variant de 30 à 50 °C est présentée sur la Figure VI. 29.

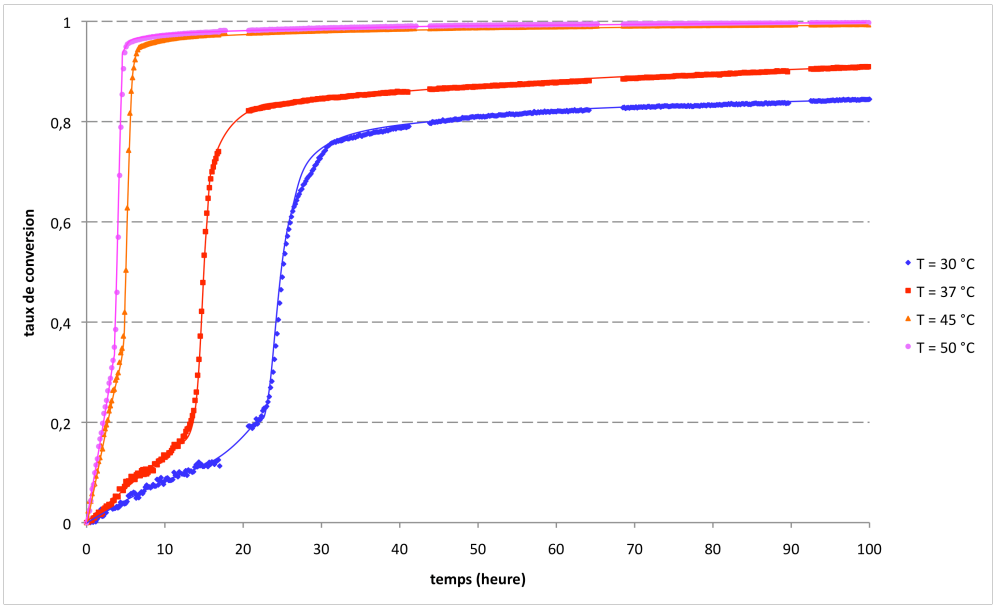


Figure VI. 29 : Suivi infrarouge en fonction de la température (dans le DMSO, M/A=100).

Comme cela a déjà été noté dans le paragraphe précédent avec les premiers essais effectués dans le DMSO, les polymérisations sont ici beaucoup plus rapides que celles effectuées en masse, même pour les plus faibles températures. La polymérisation semble tout aussi rapide à 45 °C qu'à 50 °C. Ainsi le taux de conversion pour ces essais est quasiment de 1 après seulement 5 heures de polymérisation. L'allure des courbes est différentes de celle observée en masse. L'amorçage est plus rapide mais on note surtout une autoaccélération importante pour des taux de conversion de 0,1 à 0,3, selon la température. Dans le cas du DMSO, le système est plus complexe, le solvant permettant vraisemblablement la coexistence de paires d'ions et d'ions libres.

La seconde série a été réalisée en faisant varier le rapport M/A et en gardant la température fixe à 45 °C (Figure VI. 30).

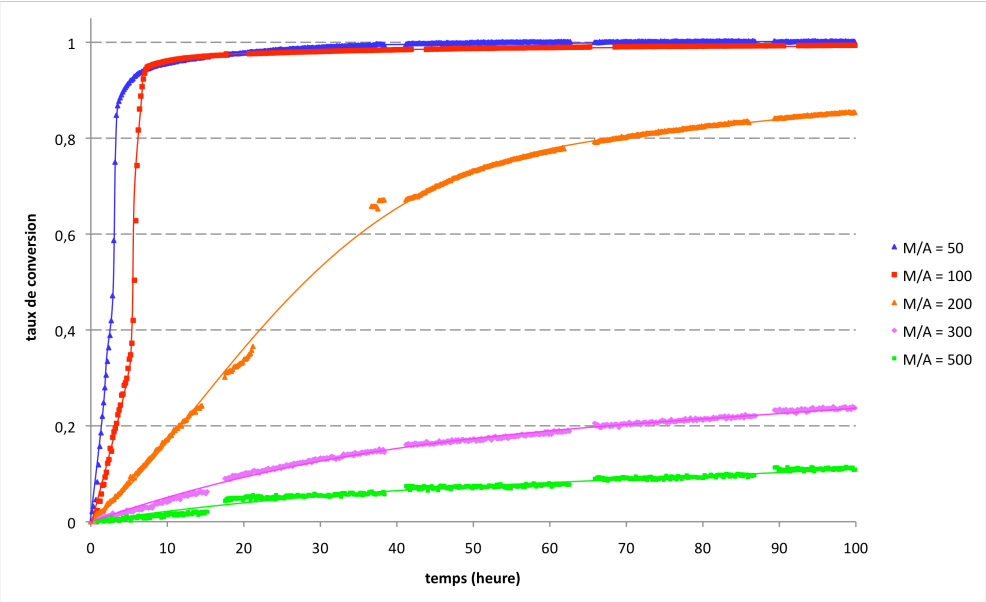


Figure VI. 30 : Suivi infrarouge en fonction du rapport M/A (dans le DMSO, T = 45 °C, [M] = 1,75 g.mol^{-1}).

Une fois encore, ces polymérisations sont plus rapides qu'en masse. Pour M/A variant de 500 à 200, les courbes cinétiques ont une allure classique avec une croissance monotone du taux de conversion en fonction du temps. Cette observation pourrait être le fait d'une vitesse d'amorçage du même ordre de grandeur que celle de propagation. De plus, quand la concentration en amorceur augmente (M/A de 100 à 50), une forte autoaccélération est observée.

L'analyse par RMN ^{1}H sur le produit final précipité et lavé, permet de calculer les longueurs de chaîne des polymères obtenus. Ainsi les résultats pour M/A = 100 dans le DMSO, à la température variable, sont présentés dans le Tableau VI. 13. Les calculs présentés sont effectués sur les intégrations des extrémités de chaînes et des motifs, comme au paragraphe VI.4.2.3.2.

	degré de polymérisation
T = 30 °C	52
T = 37 °C	63
T = 45 °C	64
T = 50 °C	66

Tableau VI. 13 : Calcul des longueurs de chaîne des polymères de la troisième série (M/A=100, dans le DMSO).

On retrouve les mêmes tendances qu'avec les différents suivis par infrarouge, qui étaient que plus la conversion augmente, plus les chaînes de polymère sont longues.

Ainsi à partir de ces longueurs de chaîne, il est possible de calculer les masses par RMN de ces chaînes que l'on peut comparer aux valeurs trouvées par SEC (Tableau VI. 14).

	calculs RMN	analyses SEC	
	M_n (g.mol^{-1})	M_n (g.mol^{-1})	I_p
T = 30 °C	5900	1600	1,2
T = 37 °C	7200	1650	1,2
T = 45 °C	7300	1700	1,2
T = 50 °C	7500	1900	1,2

Tableau VI. 14 : Calcul des masses molaires expérimentales par RMN et masses par SEC (M/A=100, dans le DMSO).

Les masses trouvées par SEC sont quasiment identiques à celles obtenues pour les premiers essais réalisés au laboratoire (paragraphe VI.4.4.1.3), c'est-à-dire comprise entre 1600 et 1900 g.mol^{-1} en équivalents polystyrène avec un indice de polymolécularité assez faible de 1,2. Ces masses évoluent légèrement avec la température de réaction : plus celle-ci est élevée, plus la masse molaire moyenne augmente.

De même qu'au paragraphe VI.4.2.3.2, les masses obtenues par le calcul à partir des spectres RMN sont beaucoup plus grandes (comprise entre 5900 et 7500 g.mol^{-1}) que les masses moyennes obtenues par SEC.

VI.5. CONCLUSION

La polymérisation de la β-lactone DMK / acétone s'est révélée impossible. En effet, cette β-lactone possède quatre groupements méthyles qui gènent stériquement l'approche de l'amorceur, d'autant plus si celui-ci est anionique, les groupements se trouvant sur la trajectoire

d'attaque de Burgi-Dunitz. Après ces résultats, la polymérisation de la β-lactone DMK / MEK n'a pas été tentée, celle-ci étant encore plus encombrée.

La polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde a quant à elle été plus facilement réalisable. En effet, la substitution d'un groupement méthyle par un proton permet une approche plus facile de l'amorceur. Les propriétés de ces polyesters sont proches de celles des copolyesters synthétisés par la voie directe.

Les analyses RMN ont permis de calculer des masses molaires grâce aux extrémités de chaînes qui sont visibles. Ces masses sont plus élevées que celles obtenues lors des analyses par SEC en équivalent polystyrène.

Les suivis par infrarouge nous ont permis d'étudier la cinétique de polymérisation de la β-lactone DMK / acétaldéhyde, qui semble assez lente en début de réaction, puis augmente plus ou moins rapidement. Les polymérisations sont plus rapides dans le DMSO qu'en masse. L'augmentation de la température ou de la concentration en amorceur influe considérablement sur la cinétique de polymérisation avec une accélération particulièrement marquée dans le DMSO.

Références Bibliographiques

1. Mathes, N.; Jaacks, V., *Makromol. Chem.* **1971,** *142*, 209-25.
2. Yamashita, Y.; Ito, K.; Nakakita, F., *Makromol. Chem.* **1969,** *127*, 292-5.
3. Kricheldorf, H. R.; Garaleh, M.; Schwarz, G., *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2005,** *A42* (2), 139-148.
4. Kricheldorf, H. R.; Jonte, J. M.; Dunsing, R., *Makromol. Chem.* **1986,** *187* (4), 771-85.
5. Gresham, T. L.; Jansen, J. E.; Shaver, F. W.; Bankert, R. A.; Fiedorek, F. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1951,** *73*, 3168-71.
6. Kricheldorf, H. R.; Scharnagl, N.; Jedlinski, Z., *Polymer* **1996,** *37* (8), 1405-11.
7. Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N., *Macromolecules* **1988,** *21* (2), 286-93.
8. Kurcok, P.; Kowalczuk, M.; Hennek, K.; Jedlinski, Z., *Macromolecules* **1992,** *25* (7), 2017-20.
9. Kurcok, P.; Matuszowicz, A.; Jedlinski, Z.; Kricheldorf, H. R.; Dubois, P.; Jerome, R., *Macromol. Rapid Commun.* **1995,** *16* (7), 513-19.
10. Jedlinski, Z.; Kowalczuk, M.; Kurcok, P., *Macromolecules* **1991,** *24* (5), 1218-19.
11. Jedlinski, Z.; Kurcok, P.; Kowalczuk, M., *Macromolecules* **1985,** *18* (12), 2679-83.
12. Moller, M.; Kange, R.; Hedrick, J. L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000,** *38* (11), 2067-2074.
13. Vivas, M.; Mejias, N.; Contreras, J., *Polym. Int.* **2003,** *52* (6), 1005-1009.
14. Jaipuri, F. A.; Bower, B. D.; Pohl, N. L., *Tetrahedron: Asymmetry* **2003,** *14* (20), 3249-3252.
15. Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Scharnag, N., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990,** *32* (Invited Lect. Int. Symp. Cationic Polym. Relat. Ionic Processes, 9th, 1989), 285-98.
16. Kricheldorf, H. R.; Eggerstedt, S., *Macromolecules* **1997,** *30* (19), 5693-5697.
17. Kricheldorf, H. R.; Lee, S.-R.; Scharnagl, N., *Macromolecules* **1994,** *27* (12), 3139-46.
18. Jedlinski, Z.; Kurcok, P.; Kowalczuk, M.; Kasperczyk, J., *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1986,** *187* (7), 1651-1656.
19. Kricheldorf, H. R.; Scharnagl, N., *J. Macromol. Sci., Chem.* **1989,** *A26* (7), 951-68.
20. Wilson, D. R.; Beaman, R. G., *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry* **1970,** *8* (8), 2161-70.
21. Jedlinski, Z.; Kurcok, P.; Kowalczuk, M.; Matuszowicz, A.; Dubois, P.; Jerome, R.; Kricheldorf, H. R., *Macromolecules* **1995,** *28* (21), 7276-80.
22. Teranishi, K.; Araki, T.; Tani, H., *Macromolecules* **1972,** *5* (5), 660-1.
23. Teranishi, K.; Iida, M.; Araki, T.; Yamashita, S.; Tani, H., *Macromolecules* **1974,** *7* (4), 421-7.
24. Iida, M.; Araki, T.; Teranishi, K.; Tani, H., *Macromolecules* **1977,** *10* (2), 275-284.
25. Ramiandrasoa, P.; Guerin, P.; Girault, J. P.; Bascou, P.; Hammouda, A.; Cammas, S.; Vert, M., *Polym. Bull. (Berlin)* **1993,** *30* (5), 501-8.
26. Etienne, Y.; Fischer, N. Polyesters from β-propiolactones. FR1231163, 1960.
27. Ames, W. A.; Ward, J. J.; Carter, E. H. J. Procédé continu de polymérisation de propiolactones. FR2216312, 1974.
28. Barbaud, C.; Abdillah, F.; Fabienne, F.; Guerrouache, M.; Guerin, P., *Designed Monomers and Polymers* **2003,** *6* (4), 353-367.
29. Barbaud, C.; Fay, F.; Abdillah, F.; Randriamahefa, S.; Guerin, P., *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004,** *205* (2), 199-207.
30. Hasek, R. H.; Clark, R. D.; Elam, E. U.; Martin, J. C., *J. Org. Chem.* **1962,** *27*, 60-4.
31. Bigdeli, E.; Lenz, R. W., *Macromolecules* **1978,** *11* (3), 493-496.
32. Burgi, H. B.; Shefter, E.; Dunitz, J. D., *Tetrahedron* **1975,** *31*, 3089.
33. Burgi, E.; Dunitz, J. D., *Acc. Chem. Res.* **1983,** *16*, 153.
34. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétès des polydiméthlcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, 2004.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de synthétiser des polyesters associant le diméthylcétène d'une part et, l'acétone, la méthyléthylcétone et l'acétaldéhyde d'autre part. Deux voies distinctes étaient envisagées à priori :

- la copolymérisation directe en mettant en présence des deux comonomères un amorceur adéquat ;
- la synthèse de β-lactones entre le diméthylcétène et ces mêmes composés carbonylés pour ensuite effectuer une polymérisation par ouverture de cycle.

Ces deux voies ont été testées et les structures et les propriétés des polyesters obtenus ont été comparées.

La première étape de notre travail a été la synthèse du diméthylcétène. Pour cela, nous avons utilisé le montage existant de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène, tout en l'améliorant afin de le sécuriser notablement. La synthèse du diméthylcétène sur ce montage reste cependant assez erratique. Suite à de nombreux problèmes, l'étape de distillation finale en a été supprimée. De plus, même s'ils sont rapidement maîtrisés, les problèmes rencontrés restent le plus généralement subits. Sur l'ensemble de nos essais, les rendements de synthèse en diméthylcétène après purification sont globalement de l'ordre de 20 %.

Par copolymérisation directe, le polyester diméthylcétène / acétone a été obtenu avec un rendement de 80 %. La spectroscopie infrarouge ainsi que la RMN ^{13}C et ^{1}H ont permis de mettre en évidence la structure parfaitement alternée du copolymère. Ces polyesters ont des masses molaires moyennes de 8000 $g.mol^{-1}$ et commencent à se dégrader thermiquement pour des températures voisines de 250 °C. Une étude de la cristallinité par DSC et par diffraction des rayons X a confirmé leur caractère semi-cristallin. Mais d'après les thermogrammes et les diffractogrammes, l'organisation et la cristallinité de ces copolymères sont complexes. Les essais de mise en œuvre qui ont été réalisés n'ont pas permis d'obtenir de film ni par évaporation ni par compression, malgré une fenêtre assez large comprise entre 170 et 250 °C, le matériau final étant extrêmement cassant. Par extrusion, la viscosité trop faible du produit, même proche de 170 °C, n'a pas non plus permis de former des films ou des joncs.

Les essais de copolymérisation avec la méthyléthylcétone se sont révélés moins concluants, les polyesters synthétisés présentant des structures plus complexes que la structure

parfaitement alternée, associant aux motifs esters attendus, des motifs ester et cétone issus de l'homopolymérisation du diméthylcétène. Quant à la copolymérisation avec l'acétaldéhyde, elle s'est révélée très dangereuse du fait de la réactivité beaucoup plus importante de l'acétaldéhyde. Néanmoins, un copolyester alterné diméthylcétène / acétaldéhyde a parfaitement été caractérisé.

La modélisation moléculaire nous a permis de déterminer que l'amorcage de la polymérisation entre le diméthylcétène et l'acétone se fait d'abord par l'attaque du *n*-butyllithium sur l'acétone pour former un énolate. C'est cet énolate qui amorce réellement la propagation en réagissant avec le diméthylcétène pour former un alcoolate. Ce dernier attaque alors l'acétone pour conduire à l'alternance que l'on identifie dans le polyester final.

La synthèse des β-lactones a ensuite été étudiée. Avec l'acétone, la β-lactone est obtenue facilement et sa purification par sublimation est maintenant bien maîtrisée. En ce qui concerne la méthyléthylcétone, bien que la β-lactone soit obtenue, sa purification n'a pas pu être optimisée. Pour l'acétaldéhyde, la β-lactone est également synthétisée avec un bon rendement et une pureté satisfaisante.

Enfin la polymérisation par ouverture de cycle de ces β-lactones a été testée. Elle s'est révélée impossible avec l'acétone du fait de l'encombrement de la β-lactone par ses quatre substituants méthyle. De ce fait la polymérisation de la β-lactone diméthylcétène / méthyléthylcétone n'a pas été tentée. Quant à la β-lactone diméthylcétène / acétaldéhyde, elle se polymérise facilement avec de nombreux amorceurs anioniques de type alcoolate ou carboxylate même si la réaction est longue (plusieurs jours). L'étude cinétique réalisée en masse et dans le DMSO avec le benzoate de tétraéthylammonium montre que la polymérisation a lieu plus rapidement dans le DMSO. La température et le rapport M/A sont deux paramètres qui influent fortement sur la cinétique de polymérisation.

Par rapport à nos objectifs initiaux, ce travail a permis de montrer que, selon le type de composé carbonylé, une des voies de synthèse des polyesters était privilégiée : la copolymérisation directe pour les cétones ou le passage par une lactone pour les aldéhydes, en raison soit de l'encombrement soit de la réactivité des composés.

Ce travail est évidemment loin d'être terminé et une optimisation des différentes étapes serait nécessaire pour chaque composé carbonylé, en particulier pour augmenter la masse molaire des polyesters et faciliter leur mise en œuvre. L'emploi de catalyseurs et/ou d'amorceurs plus originaux sera incontournable, comme par exemple la catalyse enzymatique pour l'ouverture des β-lactones.

Dans le cas du polyester DMK / acétaldéhyde par ouverture de β-lactones, il conviendrait de synthétiser maintenant de plus importantes quantités de ce polymère pour étudier sa mise en œuvre.

Il conviendrait également de réaliser une étude plus approfondie du comportement thermique de ces matériaux pour comprendre les phénomènes de polymorphisme que les thermogrammes DSC complexes ont mis en évidence. Parallèlement, une étude complète de la cristallinité et de son évolution en fonction de la température mériterait d'être menée.

Sur le plan théorique, la modélisation des réactions mises en jeu lors de la (co)polymérisation et de l'ouverture de cycle est à poursuivre pour mieux comprendre les mécanismes et éventuellement orienter le choix des réactifs et des conditions expérimentales.

Enfin, de manière à compléter la connaissance sur ces polyesters et d'envisager d'éventuelles applications, une étude de dégradation par hydrolyse ou par biodégradation devrait être envisagée.

ANNEXES

PROCEDURE DE PYROLYSE DE L'ANHYDRIDE ISOBUTYRIQUE

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

① Craquage de l'anhydride isobutyrique.

La veille de la pyrolyse (**J-1**), le montage complet (Figure 1) est mis sous vide statique (8.10^{-2} mbar) d'une pompe à palette afin d'éliminer les traces d'eau et de dioxygène. On alimente en liquide caloporteur les réfrigérants **B** (60 °C) et **C** (–24 °C). Le four est mis en chauffe à 300 °C.

Jour J : La bouteille d'anhydride isobutyrique est mise sous gaz inerte et placée sur une balance. La consigne du four est portée à 625 °C et lorsque toutes les températures (T_e, T_f et T_s) se sont stabilisées, on ferme R_{13} et on ouvre R_{12} pour mettre le montage sous vide contrôlé à l'aide d'une électrovanne (40 mbar). Puis on introduit par dépression, une quantité donnée de *n*-décane dans le piège **F**. Grâce à de l'azote liquide et des bains acétone/carboglace, on refroidit les pièges **F** et **G** respectivement à –15 °C et –180 °C et le Dewar **D'** à –30 °C, ainsi que le réacteur **H** à -180 °C. On ouvre ensuite légèrement R_2 pour mettre le montage sous une surpression d'azote de qualité alphagaz 2. Lorsque les températures sont de nouveau stables, on ouvre R_1 et on règle le débit d'ANIB entre 220 et 250 $g.h^{-1}$ (avec la pompe doseuse, à partir de l'essai n° 7). L'acide isobutyrique issu de la réaction et l'anhydride n'ayant pas réagi sont récupérés par condensation en **D** et **D'**. Au cours du craquage, le mélange en **D** est soutiré en **E** en ouvrant R_3 après avoir mis ce même récupérateur sous vide par R_4. Le diméthylcétène, plus volatil, est entraîné dans le reste du montage.

② Purification du diméthylcétène.

Lavage à travers un solvant et distillation sur parois froides

On fait buller le diméthylcétène entraîné dans le reste du montage à travers le *n*-décane, solvant neutre contenu dans le piège **F** (environ 200 g). Une petite quantité de DMK est dissous dans le solvant, le reste est entraîné dans la suite de l'appareillage et piégé en **G**.

Quand tout l'anhydride a été introduit dans le four (500 à 900 g) et que tout le diméthylcétène est piégé en **G**, on ferme R_6, R_8 et R_{12}. On éteint alors le four et on ouvre alors complètement R_2 pour mettre le four, les réfrigérants et les récupérateurs **D** et **D'** sous azote à pression atmosphérique.

On fait remonter le piège **G** et le réacteur **H** à pression atmosphérique sous flux d'azote. On retire le Dewar du piège **G,** le réacteur **H** étant toujours maintenu à -180 °C. Au fur et à mesure que la température augmente, le cétène devient liquide. Quant la température est d'environ -10 °C, on diminue la pression en ouvrant R_{12} jusqu'à ce que le diméthylcétène distille (P = 150 mbar). Il se condense ensuite dans **H**. Le résidu de distillation permet d'éliminer les impuretés. On ferme alors R_{10} et le reste de DMK en **D'**, **F** et **G** est détruit après avoir remis sous P_{atm} les pièges, par un ajout lent d'éthanol qui s'accompagne d'une exothermie. On démonte enfin la verrerie et on la rince à l'éthanol avant nettoyage dans un bain de potasse éthanolique pendant 24 heures. A partir de l'essai n° 27, la distillation sur parois froides n'a plus lieu : après avoir bullé dans le *n*-décane, le DMK est directement entrainé dans le réacteur **H**.

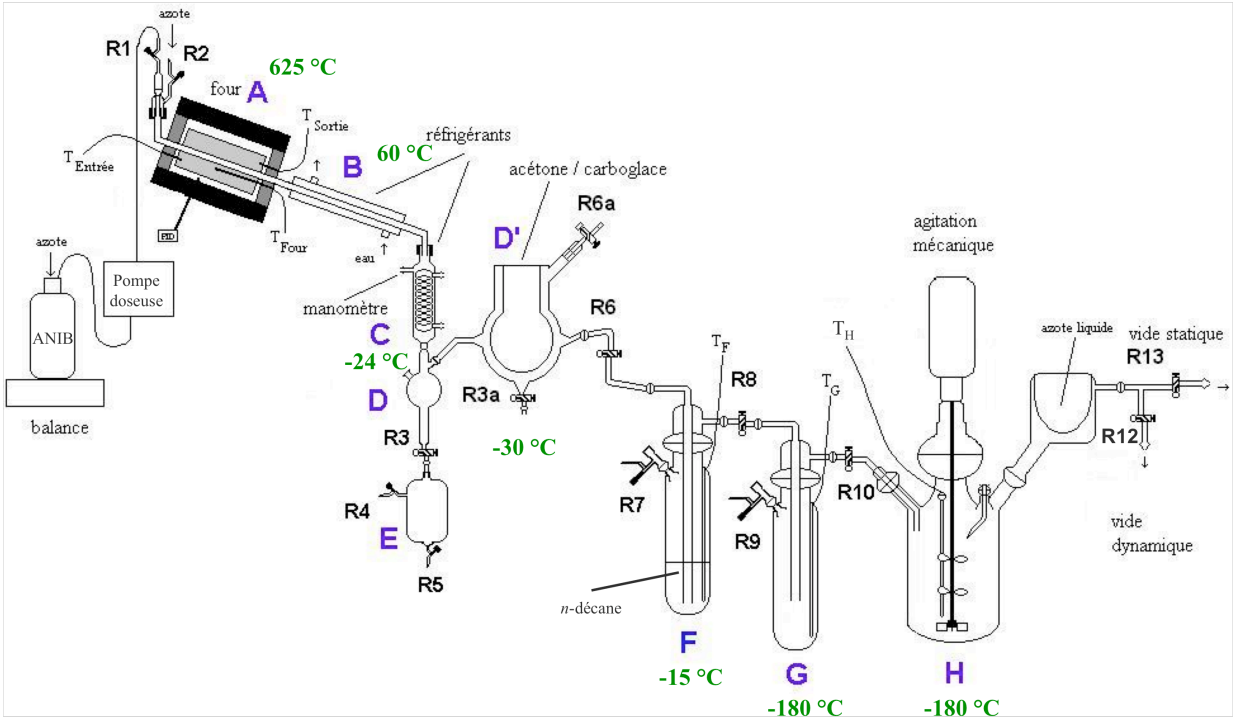


Figure 1 : Schéma du montage de synthèse du diméthylcétène.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)

Les analyses sont réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse PERKIN ELMER 1020 GC PLUS équipé d'une colonne semi-capillaire wide bore et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Caractéristiques de la colonne.

SGE Wide-Bore 30 QC 5 / BP 1 / 1,0

Ø = 0,53 nm, longueur = 25 m

Phase stationnaire : polydiméthylsiloxane (non polaire)

Epaisseur de film : 1 µm

Revêtement : polyimide

Conditions d'analyse :

Gaz vecteur : hélium alphagaz

Température injecteur : 250°C

Température détecteur : 300°C

Pression de gaz vecteur : 3,0 psi

0,1 µl injecté (injecteur split)

Les coefficients de réponse relatifs des différents composés détectés ont été déterminés à partir de l'analyse de mélanges de ces derniers dans des proportions massiques connues.

Suivi du craquage de l'ANIB :

Programmation de température :	*Temps de rétention :*
· de 40°C à 250°C avec une montée de 20°C / min	t_R(AIB) = 4,84 min
· 1 minute à 250°C	t_R(ANIB) = 7,06 min

Analyse des pièges après pyrolyse :

Programmation de température :	*Temps de rétention :*
· de 40°C à 60°C avec une montée de 2°C / min	t_R(AIB) = 10,63 min
· de 60°C à 300°C avec une montée de 20°C / min	t_R(ANIB) = 15,63 min
	t_R(isoBuCOOEt) = 9,36 min
	t_R(dimère dione) =13,59 min
	t_R(éthanol) = 3,02 min
	t_R(*n*-heptane) = 7,50 min

PURIFICATION DES SOLVANTS

L'importante réactivité du diméthylcétène, et plus spécifiquement avec l'eau, nous contraint à employer des solvants très purs. Ainsi, les solvants utilisés pour la polymérisation et pour la préparation des amorceurs sont purifiés par distillation, et conservés à l'abri de la lumière, sur tamis moléculaire 4Å dans des piluliers sertis par des septums et parafilmés.

KARL FISHER

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

$$I_2 + SO_2 + 3\,RN + CH_3OH + H_2O \longrightarrow 2\,RN\cdot HI + RN\cdot HSO_4CH_3$$

D'après cette équation une quantité de diiode transforme une quantité équivalente en eau. L'avantage de cette méthode réside dans la production directe de diiode dans l'électrolyte par voie électrochimique. Il y a entre la charge électrique et la quantité de diiode produite une relation strictement quantitative qui permet de doser l'iode avec une extrême précision.

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

Conditions d'analyse :

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

Suivant les solvants analysés, les taux d'humidité sont compris entre 0 et 15 ppm et restent dans tous les cas inférieurs à la valeur maximale fixée à 30 ppm.

PREPARATION DES AMORCEURS ET DES CATALYSEURS

Les amorceurs utilisés pour les copolymérisations anioniques du diméthylcétène avec des composés carbonylés et les catalyseurs pour la synthèse des β-lactones, sont des composés sensibles à l'air et à l'humidité. Ils sont donc préparés seulement quelques jours avant la synthèse. Ils sont conservés dans des pilluliers sertis par des septums et parafilmés, à l'abri de la lumière (emballés dans une feuille d'aluminium), dans un dessiccateur contenant du silicagel. Quant cela n'est pas précisé, les amorceurs ou catalyseurs sont utilisés à leur concentration commerciale.

Amorceurs des copolymérisations :

Le mélange naphtalène-sodium dans le tétrahydrofurane est préparé au laboratoire. Des précautions sont prises afin de limiter le contact des produits avec l'humidité de l'air : emploi d'une seringue étanche aux gaz pour le prélèvement du THF, conservation du sodium dans l'huile de paraffine et utilisation rapide du naphtalène sitôt recristallisé.

L'amorceur est normalement de couleur vert foncé. On prépare trois piluliers afin de s'assurer de disposer d'une quantité suffisante d'amorceur lors de la polymérisation. Il est dosé par de l'acide chlorhydrique 0,1 M dans l'isopropanol sur un titrateur automatique afin d'en connaître la concentration. La concentration souhaitée pour ces solutions est d'environ 1 M.

Mode opératoire : Le montage est balayé à l'azote alphagaz 2 et équipé d'un bulleur à huile. Le naphtalène est dissous dans le THF, puis le sodium est ajouté rapidement, à contre-courant d'azote, par petits morceaux. La solution est ensuite mise à reflux pendant 1 heure. Pour les dosages, la prise d'essai est de 1 cm^3 et diluée dans 60 cm^3 de méthanol.

Catalyseurs de la synthèse des β-lactones :

Avant leur mise en solution, $AlBr_3$ et $AlCl_3$ sont préalablement purifiés respectivement par distillation et par sublimation. Les catalyseurs $AlBr_3$ et $AlCl_3$ sont préparés en boîte à gants jetable (Atmosbag™ Aldrich) sous atmosphère inerte (Azote alphagaz 2). L'ensemble du matériel (balance, piluliers, spatules, pince à sertir, produits…) est préalablement introduit dans la boîte à gants avant d'en effectuer successivement le vide puis le remplissage d'azote, plusieurs fois pour en chasser l'air. La concentration de ces solutions est de 1 M. On en prépare trois piluliers avant chaque synthèse. Après préparation des piluliers, la boîte à gants est éventrée et laissée sous hotte ventilée pendant une heure. Le matériel est ensuite soigneusement nettoyé à l'éthanol.

Remarque : bien que fermée hermétiquement, la boîte à gants jetable n'est pas complètement imperméable aux produits chimiques utilisés. Il est donc préférable de la placer sous hotte ventilée et de porter un masque à gaz lors de la préparation de l'amorceur.

*Amorceurs de la polymérisation des β-lactone*s :

Seul l'amorceur $AlEt_3$-H_20 est préparé au laboratoire suivant le protocole expérimental développé par Teranishi[1-3]. Dans un ballon de 50 mL muni d'un agitateur magnétique à -78 °C, sont introduits 2 mL d'une solution commerciale d'$AlEt_3$ dans le toluène (à 1,9 M) auxquels sont ajoutés 18 mL de toluène fraîchement distillés. Après l'ajout de 2 mL d'eau distillée, toujours à -78 °C, la solution est remontée en température jusqu'à l'ambiante. Un bulleur permet de réguler la surpression lors de la remontée en température.

Les catalyseurs à base d'étain sont activés sous vide à 80 °C pendant 24 heures.

PROCEDURE GENERALE DE COPOLYMERISATION DU DMK ET DE SYNTHESE DES β-LACTONES

Le diméthylcétène est isolé dans le réacteur **H** à la température de réaction choisie mais qui est resté à pression réduite, R_{10} et R_{12} étant fermés. On ajoute tout d'abord le solvant par l'intermédiaire des septums : on relie le pilulier (posé sur une balance) au réacteur. Par simple dépression, on ajoute ainsi une quantité précise de solvant afin d'atteindre la concentration en monomère voulue. De la même manière, le comonomère est ajouté au milieu réactionnel. Ensuite le réacteur est ramené à pression atmosphérique par de l'azote alphagaz 2.

Suivant que l'on souhaite effectuer une polymérisation ou une synthèse de β-lactone, on choisi l'amorceur/catalyseur adapté. L'amorceur/catalyseur est préalablement stocké dans l'ampoule de coulée (à partir de l'essai n° 6 dans un pousse-seringue) et l'agitation du milieu réactionnel (Büchi Cyclone 075) réglée à environ 500 $trs.min^{-1}$. On ajoute par un goutte-à-goutte très lent (20 $mL.h^{-1}$ dans le cas du pousse-seringue) l'amorceur/catalyseur dans le réacteur tout en surveillant l'exothermie de la réaction par l'intermédiaire de la mesure de la température interne du réacteur. Si l'exothermie est trop importante, l'ajout d'amorceur/catalyseur est immédiatement arrêté et le Dewar d'acétone-carboglace est remplacé par un Dewar d'azote liquide. Une fois la température du milieu à nouveau stabilisée à la température de réaction initialement fixée, l'ajout est terminé. A la fin de celui-ci, on laisse le réacteur sous agitation pendant une nuit. Un minimum d'éthanol absolu est ajouté au système afin de neutraliser l'amorceur/catalyseur restant.

Dans le cas des copolymérisations, le milieu est ensuite versé dans un grand volume d'éthanol absolu afin de précipiter le polymère. Puis le mélange est filtré sur fritté n°4, et le polymère lavé plusieurs fois par de l'éthanol absolu. Le polymère sous forme de poudre est ensuite séché à température ambiante sous vide pendant 24 heures.

Dans le cas des β-lactones :

- si celle-ci est solide (cas de l'acétone et de la MEK), le mélange réactionnel est filtré sur fritté n°4 et la β-lactone lavée avec un minimum d'éthanol ;
- si celle-ci est liquide (cas de l'acétaldéhyde), le milieu réactionnel est passé à l'évaporateur rotatif afin d'en retirer les solvants ou le co-réactif.

Conditions de réaction :	
Polyester :	amorceur : n-Buli, sec-Buli, ter-BuOLi, Naphtalène-sodium ;
	Solvant : toluène, dichlorométhane, heptane, éther ;
	Température : -60 à -10 °C ;
	[M]/[A] ≈ 100 à 350 ;
	[M] ≈ 1,4 à 3,7 mol.L^{-1} ;
	Durée : 15 heures.
β-lactone :	catalyseur : $AlCl_3$, $AlBr_3$, $ZnCL_2$, BF_3-$O(Et)_2$;
	Solvant : comonomère, éther ;
	Température : -60°C à 0 °C ;
	[M]/[A] ≈ 30 à 275 ;
	[M] ≈ 3,3 à 4,25 mol.L^{-1} ;
	Durée : 15 heures.

PROCEDURE GENERALE DE POLYMERISATION DES β-LACTONES

Après leur synthèse et leur purification, les β-lactones sont stockées à -20 °C pour limiter leur dégradation. Dans un ballon de 25 ou 50 mL muni d'un agitateur magnétique, préalablement chauffé à l'étuve pour en éliminer l'humidité, sous flux alphagaz 2, on ajoute les quantités choisies de solvant, de β-lactone et d'amorceur. Puis le ballon est bouché avec un septum (ou suivant la température, muni d'un réfrigérant surmontée d'une garde séchante). Le milieu est porté à la température souhaitée et mis sous agitation pendant toute la durée de la polymérisation.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les produits synthétisés sont caractérisés par IRTF à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Spectrum 2000 muni d'un système ATR monoréflexion (type MKII, Specac). Ils sont placés sur une platine comportant une cellule carrée en diamant de 2 mm de côté. Une vis réglable en hauteur permet de les maintenir contre la cellule de mesure.

Une mesure à blanc de l'air est effectuée avant chaque analyse. Une dizaine de scans est réalisée de 4000 à 700 cm^{-1} pour chaque spectre IRTF.

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

Les spectres sont enregistrés à 300 MHz sur un appareil de type BRUCKER AC 300. Les échantillons sont réalisés dans le chloroforme ou l'eau deutérés.

Pour les protons, le nombre de scans est de 8 à 16. Pour les carbones, le nombre de scans est de 15 à 6000 (6000 en jmod).

CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)

Les masses molaires moyennes $\overline{Mn}$ et $\overline{Mw}$ ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique en équivalents polystyrène, dans le dichlorométhane, à température ambiante, avec un appareil composé des éléments présentés sur le schéma de la Figure 2.

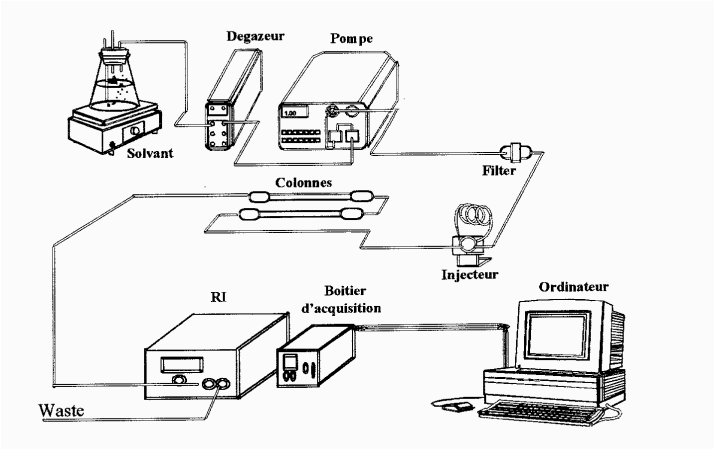


Figure 2 : Schéma de l'appareillage utilisé en chromatographie d'exclusion stérique.

Solvant : CH_2Cl_2, dégazé,
Débit : 1 mL.min^{-1}
Deux colonnes : PL Gel 5µm Mixed-C et 100 Å (600×7,5 mm).
Détecteur : RI Shimadzu RID-10A
Pompe : Spectra Series P100

Le détecteur réfractométrique est relié à un ordinateur permettant ainsi d'enregistrer les données. L'étalonnage en masse est réalisé avec des étalons polystyrènes, d'indices de polymolécularité proches de 1. L'éluant utilisé (CH_2Cl_2) est préalablement distillé puis filtré sur membrane 0,5 µm. Enfin, avant chaque analyse, la boucle d'injection de 20 µl est rincée plusieurs fois au dichlorométhane.

Préparation des échantillons:

Les échantillons sont composés de 15 à 20 mg de produit directement solubilisés dans le dichlorométhane.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Un appareil Perkin Elmer modèle TGA-7 a été utilisé. Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température.

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

La température est régulée entre 50 °C et 700 °C. Un thermocouple à proximité de l'échantillon assure un suivi de la température et régule la puissance de chauffage. L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel et du Perkalloy dont les points de Curie sont respectivement de 163 °C et 596 °C.

Conditions d'analyse :

Toutes les analyses ont été réalisées avec une vitesse de montée en température fixée à 10°C.min^{-1}, sous un débit d'azote (20 mL.min^{-1}), avec des prises d'essai variant de 5 à 15 mg.

DIFFRACTION DES RAYONS X

Généralités[4]

Deux techniques sont communément utilisées pour l'étude des polymères : la méthode Debye-Scherrer en chambre plane et la diffractométrie à compteur. Seule la seconde technique a été employée dans cette étude. Le dispositif expérimental de la diffractométrie à compteur ainsi que les conditions d'essais sont décrites ci-dessous. Les enregistrements caractéristiques d'un échantillon cristallin et d'un échantillon amorphe sont représentés sur la Figure 3.

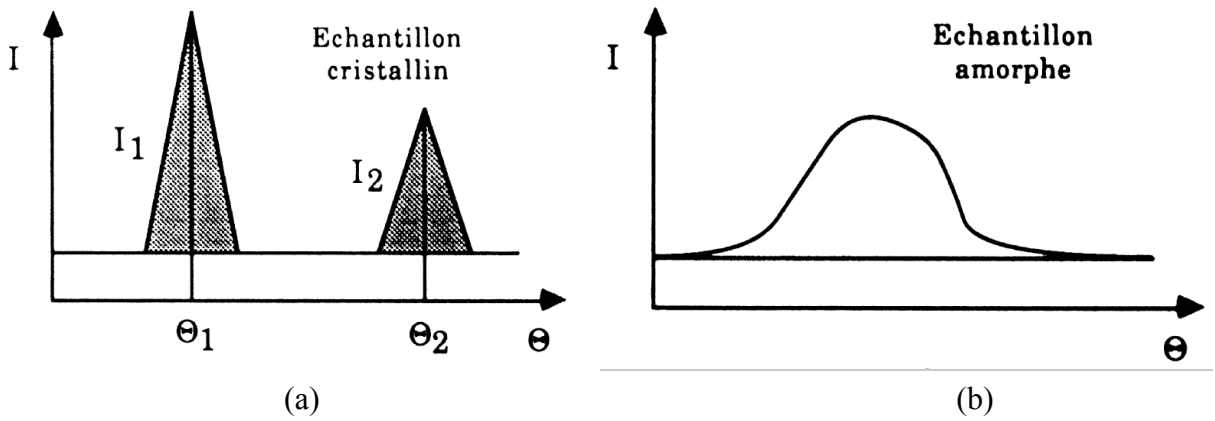


Figure 3 : Enregistrements d'un échantillon cristallin (a) et d'un échantillon amorphe (b).

Les zones cristallines se caractérisent par des pics intenses et fins. La zone amorphe se traduit par un pic très étalé, au sommet en général arrondi (« halo amorphe »).

Les polymères cristallisables sont en réalité un mélange de phases cristallines (une ou plusieurs) et de la phase amorphe d'où le terme de semi-cristallin utilisé pour qualifier ces matériaux. Les raies cristallines n'émergent pas d'un fond continu de faible intensité mais se superposent au halo amorphe et il est parfois difficile de déconvoluer les enveloppes des parties amorphes et cristallines. Lorsque cette déconvolution est possible, on accède au taux de cristallinité X_c qui permet de quantifier la fraction de phases cristallines.

Principe de la diffractométrie à compteur

Si un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur λ) rencontre un matériau semi-cristallin, une partie du faisceau est diffractée de façon cohérente par le cristal, c'est à dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X soit observable, il faut que les rayonnements diffusés soient en phase, formant ainsi un faisceau diffracté. Cette condition est exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2\,d\,\sin\theta$$

d : distance entre les plans réticulaires,

θ : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

n : ordre de réflexion.

Dans la diffractométrie à compteur (Figure 4), l'échantillon plan est placé au centre d'une platine goniométrique. Il est bombardé par un rayonnement X faisant un angle θ avec la normale au plan de l'échantillon. Cet échantillon tourne à la vitesse angulaire ω. A la périphérie de la platine, un compteur tourne à la vitesse angulaire 2ω et est donc capable de recueillir les rayons X diffractés, sortant de l'échantillon et faisant un angle de 2θ avec le rayonnement incident. Lorsque θ varie, le compteur relié à une base d'enregistrement permet d'obtenir directement l'intensité recueillie en fonction de l'angle θ.

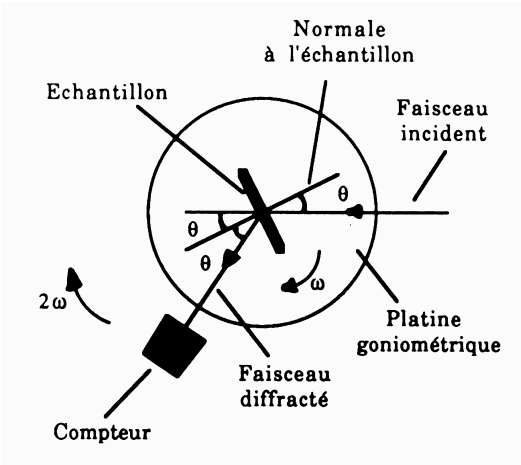


Figure 4 : Diffractomètre à compteur.

Estimation du taux de cristallinité par déconvolution des spectres de diffraction

À partir d'un diffractogrammme des rayons X, il est possible d'estimer le taux de cristallinité du matériau analysé. En effet, en utilisant le principe décrit par N.S. Murthy[5], le spectre peut être déconvolué en pics fins représentant la phase cristalline du polymère et en pics très larges et de faibles intensités symbolisant la partie amorphe du matériau. La superposition de l'ensemble doit permettre de modéliser au mieux la courbe expérimentale.

Nous avons utilisé un logiciel mathématique (PeakFit™) afin de mettre en œuvre ces déconvolutions. Sur chaque diffractogramme, une ligne de base linéaire à partir de deux points a été définie. Un lissage du spectre a ensuite été effectué avant de commencer le positionnement d'un nombre défini de pics de type gaussien pour modéliser le diffractogramme. Le logiciel ajuste ensuite automatiquement la position et la hauteur des gaussiennes afin de se superposer au mieux à la courbe expérimentale. Un coefficient de corrélation permet d'apprécier la précision de la déconvolution.

À partir des aires des différentes gaussiennes, et en définissant un pic cristallin comme un pic ayant une largeur à mi-hauteur inférieure à 2,5 degrés[5], il est possible de calculer le taux de cristallinité du matériau par la formule suivante :

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

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

Appareillage

Les mesures ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D5000 constitué des éléments suivants :

- un tube à rayons X au cobalt (λ_{Co} = 1,78897 Å) ;
- un porte-échantillon : il faut respecter le plan horizontal de référence, sinon les mesures sont faussées ;
- un compteur à scintillations : il enregistre les intensités diffractées ;
- un goniomètre : il représente les 2 cercles solidaires respectivement du porte-échantillon (vitesse angulaire θ) et du compteur à scintillations (vitesse angulaire 2θ). La précision angulaire est de 0,001°.

Le logiciel DIFFRAC AT comprend plusieurs programmes permettant entre autres d'acquérir et de traiter des spectres ainsi que de comparer les mesures avec une base de données.

Conditions d'analyse :

Pour les échantillons, la plage de mesure s'étend de 2θ = 5° à 55°. Le pas de mesure est fixé à 0,02°.

La durée de mesure pour chaque pas est comprise entre 1 à 5s. Une durée longue permet d'affiner la mesure de diffraction, évitant ainsi un lissage, mais allonge en contrepartie la durée d'acquisition du spectre.

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

Généralités

Cette technique[4], dont l'appareillage est décrit ci-dessous, permet d'accéder à des informations sur la cristallinité des polymères. L'appareil enregistre, en fonction du temps, une différence de puissance calorifique dH/dt. La fusion de la phase cristalline est une transition thermodynamique du premier ordre, à laquelle correspond une enthalpie de fusion. Cette enthalpie est mesurée lors de la montée en température programmée, comme le représente la Figure 5.

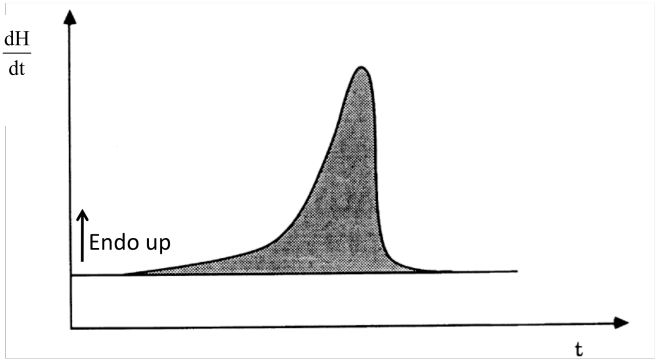


Figure 5 : Endotherme de fusion d'un polymère semi-cristallin.

L'aire de l'endotherme représente l'enthalpie de fusion de la phase cristalline ΔH, correspondant à la variation de capacité calorifique ΔCp de changement d'état. Après calibration de l'appareil et pesée de l'échantillon, cette mesure donne accès au taux de cristallinité X_c par la formule :

$$\mathbf{X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_o}}$$

avec ΔH : enthalpie de fusion de l'échantillon.

ΔH_o : enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin.

Appareillage

L'appareil utilisé est un appareil TA instruments DSC Q2000. Le schéma du système est donné Figure 6. Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure des différences des flux de chaleur échangés entre l'échantillon, la référence, et l'extérieur.

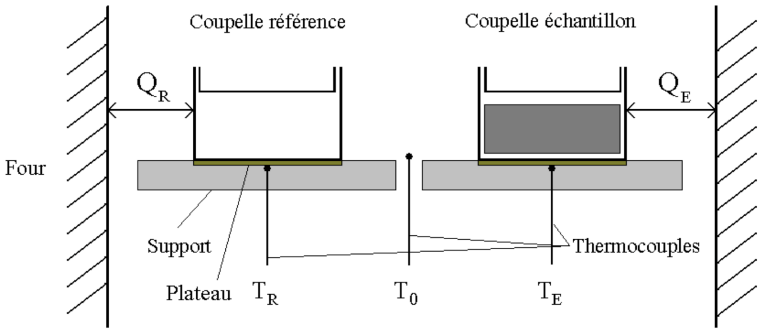


Figure 6 : Principe de l'appareil de DSC.

Lorsque le four subit une rampe linéaire ascendante ou descendante en température, les températures T_E de l'échantillon, et T_R de la référence sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en dessous des plateaux supportant les coupelles (Figure 6). La température T_0 du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre les deux coupelles. Les flux de chaleur Q_R et Q_E échangés entre le four et respectivement la référence et l'échantillon sont ainsi calculés. Le signal tracé en sortie est obtenu par la différence des flux de chaleur Q_R et Q_E entre l'échantillon et la référence.

Le refroidissement du bloc est assuré par un système permettant d'atteindre -90 °C. L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec pour standard l'indium (T_f = 156,6 °C et ΔH_f = 28,45 J.g^{-1}).

<u>Conditions d'analyse :</u>

Toutes les analyses ont été réalisées sous azote (50 mL.min^{-1}) avec des prises d'essai variant de 10 à 15 mg. Les programmations en température utilisées sont :

Pour les copolyesters :
- une montée de -50 °C à +200 °C à 10 °C.min^{-1} ;
- une descente de +200 °C à -50 °C à 5 °C.min^{-1} ;
- une montée de -50 °C à +200 °C à 10 °C.min^{-1}.

Pour les β-lactones :
- une montée de -50 °C à +50 °C à 5°C.min^{-1} ;
- une descente de +50 °C à -50 °C à 0,2°C.min^{-1} ;
- une montée de -50 °C à +50 °C à 5°C.min^{-1} ;

ANALYSES CPG MASSE HEADSPACE

Pour les analyses headspace par chromatographie gazeuse couplée masse, les échantillons sont introduits dans des piluliers qui sont ensuite sertis pour être complètement hermétiques et placés pendant 1 heure à 80 °C. Puis une partie de la phase gazeuse est prélevée pour être injectée dans l'analyseur.

L'appareil utilisé est un chromatographe Varian 3600 équipé d'un injecteur on-column, d'une colonne capillaire VFactour4-5MS (30 m, diamètre 0,25 mm, df 0,25 mm) couplée à un spectromètre de masse à trappe d'ion Saturn 2000 (T = 150 °C, ligne de transfert : 250 °C, manifold = 50 °C). Le four de la colonne est programmé de la manière suivante : 35 °C pendant 1 minute puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C (hold time 5 min).

EXTRUDEUSE DSM MICRO 15

L'appareil utilisé pour l'extrusion est une extrudeuse DSM micro d'une capacité maximale de 15 cm^3 (Figure 7).

Figure 7 : Micro extrudeuse DMS 15.

Cet appareil est composé d'un mélangeur bivis conique dont la température est modulable en trois points (entrée, milieu, sortie). En sortie, il est possible de fixer une filière à un trou pour sortir un jonc ou une filière plate pour former un film. Un système informatique permet de régler et de contrôler tous les paramètres de la machine (température, vitesse de rotation, pression…)

Pour nos essais, les températures du mélangeur ont été réglées entre 165 et 180 °C et les vitesses de rotation entre 100 et 150 $trs.min^{-1}$. Les sorties de filière ronde et plate ont été testées.

RHEOMETRE

L'appareil utilisé est un Physica MCR 301 avec une géométrie plan/plan (diamètre de 25 mm, entrefer de 0,75 mm), une amplitude d'angle de 15 %, correspondant à un angle de déflection θ de 9,01 mrad, et une fréquence d'oscillation de 1 Hz. L'analyse est effectuée sous azote.

MODELISATION MOLECULAIRE

L'équation de Shrödinger décrit l'évolution dans le temps des électrons autour de leurs noyaux. Les solutions à cette équation s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme (ρ, ϕ, θ). Les calculs théoriques permettent de modéliser ces coordonnées en fonction du temps.

Les méthodes *ab-initio* considèrent la totalité des électrons de la molécule toujours dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer. L'appellation *ab initio* signifie que toutes les intégrales biélectroniques sont effectivement calculées. Or, le calcul de ces intégrales pose des problèmes délicats du fait de leur grand nombre et de la structure mathématique de la fonction à intégrer (entre autre, la présence des termes en e^{-zr} complique le calcul).

Pour contourner cette difficulté, on développe les exponentielles e^{-zr} sur une base de fonctions gaussiennes. Les propriétés spécifiques des gaussiennes simplifient les calculs (le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents est équivalent à une gaussienne unique). La précision des résultats dépend du nombre de gaussiennes utilisées pour développer chaque orbitale.

La méthode 6-31G représente chaque orbitale de cœur par 6 gaussiennes. Si à une base comportant des orbitales s et p on ajoute des orbitales de type d, on obtient une base **6-31G***. Deux autres groupes existent, trois "internes" pour décrire la région proche du noyau et un "externe" pour les régions plus éloignées d'où l'abréviation 31. L'utilisation de bases de fonctions gaussiennes permet donc de calculer toutes les intégrales intervenant dans les calculs sans autres approximations.

HF (Hartree-Fock), DFT (Density Functionnal Theory) et B3LYP (Becke-Lee-Yang-Parr) sont différentes méthodes de modélisation de la densité électronique.

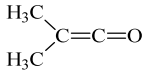
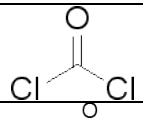
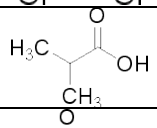
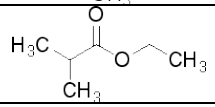
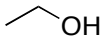
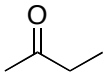
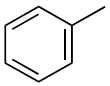
Les calculs de modélisation moléculaire sont effectués sur le cluster P575 IBM du CRIHAN par le logiciel GAUSSIAN03 parallélisé sur 4 processeurs. Les géométries de tous les réactifs initiaux et celles des intermédiaires réactionnels ont été optimisées sans contraintes. Un calcul de modes vibratoires a été systématiquement effectué après chaque optimisation de géométrie de façon à s'assurer que l'on a bien affaire à un point stationnaire sur la surface de réponse (tous les modes vibratoires, à savoir les valeurs propres de la matrice Hessienne des dérivées secondes, sont réels). Dans le cas des états de transition, le calcul de modes vibratoires doit donner une et une seule valeur propre négative, de valeur absolue importante correspondant à l'élongation des liaisons en formation.

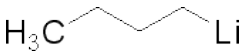
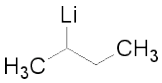
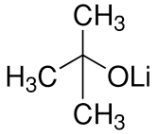
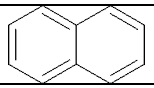
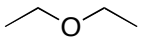
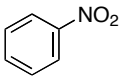
SUIVIS CINETIQUES PAR INFRAROUGE

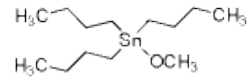
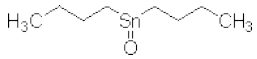
L'appareil utilisé est un Mettler Toledo MultiMaxIR™. Une photo du système est donnée sur la Figure 8.

Figure 8 : MultiMaxIR™

Cet appareil est muni de quatre réacteurs de 50 mL en inox, surmontés de quatre agitateurs mécaniques. L'ajout du solvant, du monomère et de l'amorceur se fait en boîte à gants jetable (Atmosbag™ Aldrich) sous atmosphère inerte. Une fois placés sur le MultiMaxIR™, les réacteurs sont placés sous atmosphère inerte, grâce à un système de circulation de gaz, qui est arrêté pendant les manipulations. Le chauffage ou le refroidissement des réacteurs qui peuvent être réglés indépendamment les uns des autres, se fait par un fluide caloporteur à travers la jaquette de chaque réacteur. Les températures de réacteur et de jaquette sont contrôlées tout au long de la réaction. Chaque réacteur possède une cellule en diamant (DiComp 4000 cm^{-1} – 700 cm^{-1}) par laquelle sont effectuées les mesures infrarouge en ATR par un bras articulé placé sous les réacteurs.

Nom	***Formule***	***Dangerosité***	***M (g.mol^{-1})***	***T_{fus} (°C)***	***T_{eb} (°C)***	***d (g.cm^{-3})***	***Risques***	***Sécurités***
diméthylcétène (DMK)		-	70,09	-97	34	0,8	-	-
phosgène		T+	98,9	-118	8	1,4	26-34	1/2-9-26-36/37/39-45
acide isobutyrique (AIB)		Xn	88,11	-46	153-154	0,968	21/22	-
isobutyrate d'éthyle		F Xi	116,18	-	112-113	0,86	11-36/37/38	16-26-36/37/39
n-décane	$C_{10}H_{22}$	Xn	142,29	-30	174	0,730	10-65	13-23-62
éthanol		F	46,07	-117,3	78,5	0,7893	11	7-16
acétone		F	58,1	-95	56	0,8	11	(2-)9-16-23-33
méthyléthylcétone (MEK)		F Xi	72,1	-86	80	0,8	11-36-66-67	2-9-16
acétaldéhyde		F+ Xn	44,05	21	-125	0,785	12-36/37-40	16-33-36/37
toluène		F Xn	92,1	-95	111	0,87	11-38-48/20-63-65-67	2-36/37-46-62
n-heptane	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	F Xn N	100,2	98	-91	0,684	11-38-50/53-65-67	9-16-29-33-60-61-62
dichlorométhane	CH_2Cl_2	Xn	84,93	-97	40	1,325	40	23-24/25-36/37

n-butyllithium (1,6 M dans hexane)		F C	64,06	-	-	0,68	11-15-17-34-48/20-51/53-62-65-67	16-26-36/37/39-43-45-61-62
sec-butyllithium (1,4 M dans cyclohexane)		F C N	64,06	-	-	0,769	11-15-17-34-50/53-65-67	26-36/37/39-43-45-60-61-62
tert-butanoate de lithium		F C	80,05	-	-	-	11-14-34	26-33-36/37/39-43-45-7/8
naphtalène		Xn	128,17	79-83	218	0,99	22-50/53	36/37-60-61
sodium	Na	F C	22,99	97,8	882,9	0,97	14/15-34	8-43-45
hydrure d'aluminium et de lithium	$LiAlH_4$	F	37,95	125	-	-	15	24/25-43-7/8
bromure d'aluminium	$AlBr_3$	C	266,69	94-98	-	3,205	14-34	26-36/37/39-43-45
chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	C	133,34	190	-	-	34	28-45-7/8
chlorure de zinc (1 M dans l'éther)	$ZnCl_2$	F+ C N	136,3	-	-	0,84	12-19-22-34-51/53-66-67	26-36/37/39-45-61
éthérate de trifluorure de bore	$BF_3 – O(Et)_2$	T+ C	67,8	-127,1	-99,9	2,4	14-26-35	1/2-9-26-28-36
éther diéthylique		F+ Xn	74,12	-116	34,6	0,714	12-19-22	9-16-29-33
nitrobenzène		T N	123,11	5-6	210-211	1,196	23/24/25-40-48/23/24-51/53-62	28-36/37-45-61

méthanoate de sodium	HCOONa	-	68,01	259-262	-	1,92	-	-
méthanoate de potassium	HCOOK	-	84,12	165-168	-	-	-	-
acétate de sodium	CH_3COONa	-	82,03	-	324	-	-	22-24/25
acétate de potassium	CH_3COOK	-	98,14	292	-	1,57	-	24/25
méthoxyde de sodium (0,5 M dans méthanol)	CH_3ONa	F T	53,02	-	-	0,81	11-14-23/24/25-36/37/38-39/23/24/25	7-16-36/37-45
méthoxyde de potassium	CH_3OK	F C	70,13	-	-	-	11-14-34	8-16-26-43-45
tert-butoxyde de potassium	$(CH_3)_3OK$	F C	112,21	257	-	-	11-14-35	16-26-36/37/39-43-45-7/9
benzoate de tétraéthyl-ammonium	$C_6H_5COON(Et)_4$	Xi	251,36	-	-	-	36-37-38	26-36
benzoate de potassium	C_6H_5COOK	-	160,21	-	-	-	-	22-24/25
hydroxyde de potassium	KOH	C	56,11	361	-	-	22-35	26-36/37/39-45
triéthylamine	$(C_2H_5)_3N$	F C	101,19	88,8	-115	0,726	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45
triisopropoxide d'aluminium	$Al(OiPr)_3$	F	204,25	138 -142	135	1.035	11	8-16
acide triflique (acide trifluoro-méthane sulfonique)	CF_3SO_3H	Xn C	150,08	- 40	162	1,71	22-34-37	7-8-28-30-36- 37-39-45
tributyl méthoxyde d'étain		T N	321,09	97	-	1,115	21-25-36/38-48/23/25-50/53	35-36/37/39-45-60-61
oxyde de dibutyl d'étain		T	248,94	≥300	-	-	25	36/37/39-45

triéthylaluminium (25% massique dans toluène)	$AlEt_3$	F C	114,16	-	-	0,848	11-14/15-17-34-48/20-63-65-67	16-26-36/37/39-43-45-46
tétrahydrofurane (THF)		F Xi	72,11	-108,5	65-67	0,889	11-19-36/37	16-29-33
1,4-dioxane		T+ F	88,11	11,8	101,1	1,033	11-19-36/37-40-66	2-9-16-36/ 37-46
diméthylsulfoxyde (DMSO)	H_3C S CH_3	-	78,13	16-19	189	1,10	-	24/25

B Danger Biologique

C Corrosif

E Explosif

F Facilement Inflammable
F+ Extrêmement Inflammable

Xn Nocif
Xi Irritant

N Dangereux pour l'environnement

O Comburant

R Radioactif

T Toxique
T+ Très Toxique

Liste des phrases de risque (Phrases R)

R1 Explosif à l'état sec
R2 Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
R3 Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition
R4 Forme des composés métalliques explosifs très sensibles
R5 Danger d'explosion sous l'action de la chaleur
R6 Danger d'explosiion en contact ou sans contact avec l'air
R7 Peut provoquer un incendie
R8 Favorise l'inflammation des matières combustibles
R9 Peut exploser en mélange avec des matières combustibles
R10 Inflammable
R11 Facilement inflammable
R12 Extrêmement inflammable
R14 Réagit violemment au contact de l'eau
R15 Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables
R16 Peut exploser en mélange avec des substances comburantes
R17 Spontanément inflammable à l'air
R18 Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air Inflammable/explosif
R19 Peut former des peroxydes explosifs
R20 Nocif par inhalation
R21 Nocif par contact avec la peau
R22 Nocif en cas d'ingestion
R23 Toxique par inhalation
R24 Toxique par contact avec la peau
R25 Toxique en cas d'ingestion
R26 Très toxique par inhalation
R27 Très toxique par contact avec la peau
R28 Très toxique en cas d'ingestion
R28 Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques
R30 Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation
R31 Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique
R32 Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique
R33 Danger d'effets cumulatifs
R34 Provoque des brûlures
R35 Provoque de graves brûlures
R36 Irritant pour les yeux
R37 Irritant pour les voies respiratoires
R38 Irritant pour la peau
R38 Danger d'effets irréversibles très graves
R40 Possibilité d'effets irréversibles
R41 Risques de lésions oculaires graves
R42 Peut entraîner une sensibilisation par inhalation
R43 Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau
R44 Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée
R45 Peut provoquer le cancer
R46 Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires
R48 Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée
R48 Peut provoquer le cancer par inhalation
R50 Très toxique pour les organismes aquatiques
R51 Toxique pour les organismes aquatiques
R52 Nocif pour les organismes aquatiques
R53 Peut entrainer des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
R54 Toxique pour la flore
R55 Toxique pour la faune
R56 Toxique pour les organismes du sol
R57 Toxique pour les abeilles
R58 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement
R58 Dangereux pour la couche d'ozone
R60 Peut altérer la fertilité
R61 Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant
R62 Risque possible d'altération de la fertilité
R63 Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant
R64 Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel

Liste des conseils de prudence (Phrases S)

S1 Conserver sous clé
S2 Conserver hors de la portée des enfants
S3 Conserver dans un endroit frais
S4 Conserver à l'écart de tout local d'habitation
S5 Conserver sous…(liquide approprié à spécifier par le fabricant)
S6 Conserver sous…(gaz inerte à spécifier par le fabricant)
S7 Conserver le récipient bien fermé
S8 Conserver le récipient à l'abri de l'humidité
S9 Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé
S12 Ne pas fermer hermétiquement le récipient
S13 Conserver à l'écart des aliments et boissons, y compris ceux pour animaux
S14 Conserver à l'écart des… (matières incompatibles à indiquer par le fabricant)
S15 Conserver à l'écart de la chaleur
S16 Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincellesNe pas fumer
S17 Tenir à l'écart des matières combustibles
S18 Manipuler et ouvrir le récipient avec prudence
S20 Ne pas manger et ne pas boire pendant l'utilisation
S21 Ne pas fumer pendant l'utilisation
S22 Ne pas respirer les poussières
S23 Ne pas respirer les gaz/vapeurs/famées/aérosols [terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant]
S24 Eviter le contact avec la peau
S25 Eviter le contact avec les yeux
S26 En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste
S27 Enlever immédiatement tout vêtement souillé ou éclaboussé
S28 Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec … (produits appropriés à indiquer par le fabricant)
S29 Ne pas jeter les résidus à l'égout
S30 Ne jamais verser de l'eau dans ce produit
S33 Eviter l'accumulation de charges électrostatiques
S34 Ne se débarasser de ce produit et de son récipient qu'en prenant toutes précautions d'usage
S36 Porter un vêtement de protection approprié
S37 Porter des gants appropriés
S38 En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié
S39 Porter un appareil de protection des yeux/du visage
S40 Pour nettoyer le sol ou les objets souillés par ce produit utiliser… (à préciser par le fabricant)
S41 En cas d'incendit et/ou d'explosion ne pas respirer les fumées
S42 Pendant les fumigations/pulvérisations porter un appareil respiratoire appropriés [terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant]
S43 En cas d'incendie utiliser…(moyens d'extinction à préciser par le fabricant. Si l'eau augmente les risques, ajouter : « ne jamais utiliser d'eau »)
S45 En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)
S46 En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette
S47 Conserver à une température ne dépassant pas… °C(à préciser par le fabricant)
S48 Maintenir humide avec (moyen approprié à préciser par le fabricant)
S49 Conserver uniquement dans le récipient d'origine
S50 Ne pas mélanger avec…(à spécifier par le fabricant)
S51 Utiliser seulement dans des zones bien ventilées
S52 Ne pas utiliser sur de grandes surfaces dans les locaux habités
S53 Eviter l'exposition – se procurer des instructions spéciales avant utilisation
S56 Eliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux
S57 Utiliser un récipient approprié pour éviter toute contamination du milieu ambiant
S59 Consulter le fabricant/fournisseur pour des informations relatives à la récupération et au recyclage
S60 Eliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux
S61 Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité
S62 En cas d'ingestion ne pas faire vomir : consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette.

Combinaisons de phrases R

R 14/15 : Réagit violemment au contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables.
R 15/29 : Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques et extrêmement inflammables.
R 20/21 : Nocif par inhalation et par contact avec la peau.
R 20/22 : Nocif par inhalation et par ingestion.
R 20/21/22 : Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 21/22 : Nocif par contact avec la peau et par ingestion.
R 23/24 : Toxique par inhalation et par ingestion.
R 23/25 : Toxique par inhalation et par ingestion.
R 23/24/25 : Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 24/25 : Toxique par contact avec la peau et par ingestion.
R 26/27 : Très toxique par inhalation et par contact avec la peau.
R 26/28 : Très toxique par inhalation et par ingestion.
R 26/27/28 : Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 27/28 : Très toxique par contact avec la peau et par ingestion.
R 36/37 : Irritant pour les yeux et les voies respiratoires.
R36/38 : Irritant pour les yeux et la peau.
R 36/37/38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
R 37/38 : Irritant pour les voies respiratoires et la peau.
R 39/23 : Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation.
R 39/24 : Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau.
R 39/25 : Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par ingestion.
R39/23/24 : Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau.
R 39/23/25 : Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion.
R 39/24/25 : Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion.
R 39/23/24/25 : Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 39/26 : Très toxique : dangers d'effets irréversibles très graves par inhalation.
R 39/27 : Très toxique : dangers d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau.
R 39/28 : Très toxique : dangers d'effets irréversibles très graves par ingestion.
R 39/26/27 : Très toxique : dangers d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau.
R 39/26/28 : Très toxique : dangers d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion.
R 39/26/27/28 : Très toxique : dangers d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec les yeux et par ingestion.
R 42/43 : Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau.
R 48/20 : Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.
R 48/21 : Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau.
R 48/22 : Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion.
R 48/20/21 : Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.
R 48/20/22 : Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.
R 48/21/22 : Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau et par ingestion.
R 48/20/21/22 : Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et ingestion.
R 48/23 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation.
R 48/24 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau.
R 48/25 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par ingestion.
R 48/23/24 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par contact avec la peau.
R 48/23/25 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.
R 48/24/25 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par contact avec la peau et par ingestion.
R 48/23/24/25 : Toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 50/53 Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 51/53 Toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 52/53 Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
R 68/20 Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation.
R 68/21 Nocif : possibilité d'effets irréversibles par contact avec la peau.
R 68/22 Nocif : possibilité d'effets irréversibles par ingestion.
R 68/20/21 Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation et par contact avec la peau.
R 68/20/22 Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation et par ingestion.
R 68/21/22 Nocif : possibilité d'effets irréversibles par contact avec la peau et par ingestion.
R 68/20/21/22 Nocif : possibilité d'effets irréversibles par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

Combinaison de phrases S

S 1/2 : Conserver sous clé et hors de portée des enfants.
S 3/7 : Conserver le récipient bien fermé dans un endroit frais.
S 3/9/14 : Conserver dans un endroit frais et bien ventilé à l'écart des... (matières incompatibles à indiquer par le fabricant).
S 3/9/14/49 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine dans un endroit frais bien ventilé à l'écart des ...(matières incompatibles à indiquer par le fabricant).
S 3/9/49 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine dans un endroit frais et bien ventilé.
S 3/14 : Conserver dans un endroit frais à l'écart des ...(matières incompatibles à indiquer par le fabricant).
S 7/8 : Conserver le récipient bien fermé et à l'abri de l'humidité.
S 7/9 : Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.
S 7/47 : Conserver le récipient bien fermé et à une température ne dépassant pas ...°C (à préciser par le fabricant).
S 20/21 : Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation.
S 24/25 : Éviter le contact avec la peau et les yeux.
S 29/56 : Ne pas jeter les résidus à l'égout, éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux.
S 36/37 : Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
S 36/37/39 : Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage.
S 36/39 : Porter un vêtement de protection approprié et un appareil de protection des yeux/du visage.
S 37/39 : Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux/du visage.
S 47/49 : Conserver uniquement dans le récipient d'origine à température ne dépassant pas ... °C (à préciser par le fabricant).

Références Bibliographiques

1. Teranishi, K.; Araki, T.; Tani, H., *Macromolecules* **1972,** *5* (5), 660-1.
2. Teranishi, K.; Iida, M.; Araki, T.; Yamashita, S.; Tani, H., *Macromolecules* **1974,** *7* (4), 421-7.
3. Iida, M.; Araki, T.; Teranishi, K.; Tani, H., *Macromolecules* **1977,** *10* (2), 275-284.
4. Haudin, J.-M., Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire. GFP: 1990; Vol. 8, Chapitre XI, pp 388-393 et 422.
5. Murthy, N. S.; Minor, H., *Polymer* **1990,** *31*, 996-1002.

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude est de synthétiser et de caractériser des polyesters entre le diméthylcétène et des composés carbonylés choisis (acétone, méthyléthylcétone et acéthaldéhyde) par deux voies distinctes : une copolymérisation directe, et une voie passant d'abord par la synthèse de la β-lactone puis sa polymérisation par ouverture de cycle.

La caractérisation a mis en évidence la structure parfaitement alternée du polyester entre le diméthylcétène et l'acétone, et des structures plus complexes avec la méthyléthylcétone et l'acétaldéhyde. Les analyses ont également montré le caractère polymorphe complexe de ces copolymères.

Les trois β-lactones correspondantes ont également été synthétisées. Seule la polymérisation de la β-lactone avec l'acétaldéhyde a été menée à bien, du fait de son faible encombrement stérique. Enfin, une étude cinétique par infrarouge a également été effectuée et a permis de mieux connaître les cinétiques de polymérisation par ouverture de cycle.

Mots clefs : diméthylcétène, composés carbonylés, polymérisation ionique, polyesters, β lactone, polymérisation par ouverture de cycle.

ABSTRACT

SYNTHESYS AND CHARACTERISATION OF POLYESTER FROM DIMETHYLKETENE AND CARBONYLED COMPOUNDS

The aim of this study is to synthesise and to characterise polyesters between dimethylketene and chosen carbonyled compounds (acetone, methylethylketone and acetaldehyde) by two distinct pathways: a direct copolymerisation, and another path proceeding in the synthesis of the β-lactone then its ring opening polymerisation.

The characterisation has highlighted the perfectly alternated structure of the polyester between dimethylketene and acetone, and more complex structures with dimethylketone and acetaldehyde. The analyses have also shown the complex polymorphism of these copolymers.

The three corresponding β-lactones have been synthesised. Only the polymerisation of the acetaldehyde β-lactone has been accomplished because of its weak steric hindrance. At last, an infrared kinetic study has also been carried out and has permitted a better comprehension of the kinetic of the ring opening polymerisation.

Keywords : dimethylketene, carbonyled compounds, ionic polymerisation, polyester, β lactone, ring opening polymerisation.

Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires (L2M)
FRE 3101 Polymères, Biopolymères, Surfaces (PBS)
INSA de Rouen
B.P.08, Rus de l'Université
76801 Saint-Etienne du Rouvray