



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères obtenus à partir de l'éthylcétène

Najib Hayki

► **To cite this version:**

Najib Hayki. Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères obtenus à partir de l'éthylcétène. Chimie organique. INSA de Rouen, 2011. Français. NNT : 2011ISAM0006 . tel-00633323

HAL Id: tel-00633323

<https://theses.hal.science/tel-00633323>

Submitted on 18 Oct 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

N° attribué par la bibliothèque

THÈSE

Présentée par

M. Najib HAYKI

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'INSA de Rouen

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

École Doctorale Normande de Chimie

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX POLYMÈRES OBTENUS À PARTIR DE L'ÉTHYLCÉTÈNE

Soutenue le 06 juillet 2011 devant le jury composé de :

Pr : J.P. COUVERCELLE

Rapporteur Université de Bourgogne (Dijon)

Pr : J.F. PILARD

Rapporteur Université du Maine (Le Mans)

Pr : V. LANGLOIS

Examineur Université de Paris XII (Paris)

Pr : F. BUREL

Examineur INSA de Rouen (Rouen)

Dr : N. DESILLES

Examineur INSA de Rouen (Rouen)

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces (PBS, UMR CNRS n°6270) et plus particulièrement dans le laboratoire de Matériaux Macromoléculaires (L2M) de l'INSA de Rouen sous la direction de Monsieur le Professeur Fabrice BUREL. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour l'aide et le soutien qu'il m'a apportés tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Pierre COUVERCELLE, professeur à l'Université de Bourgogne, et Monsieur Jean François PILARD, Professeur à l'Université du Mans, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et d'en être rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Valérie LANGLOIS, Professeur à l'Université Paris XII, qui m'a fait l'honneur d'exercer les fonctions de président du Jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Nicolas DESILLES, Maître de conférences à l'INSA de Rouen, pour son dévouement, ses qualités humaines, sa patience contagieuse et toute la volonté qu'il avait mis pour tirer de moi le meilleur. Je tiens également à le remercier pour toute la confiance qu'il avait eue en moi et pour tous les moyens et l'énergie qu'il avait dépensés pour que nous puissions parvenir à mener à bien notre projet. Je me rends vraiment compte de la chance que j'ai eu de l'avoir comme encadrant.

Je souhaite remercier Monsieur Guillaume LE, Ingénieurs de Recherche au CERDATO d'Arkéma à Serquigny pour les analyses par chromatographie d'exclusion stérique dans l'HFIP. Je remercie également Nadège FOLLAIN Maître de conférences de l'université de Rouen pour les mesures de perméabilité. Je remercie aussi Monsieur Hassan OULYADI, professeur de l'Université de Rouen, pour les analyses RMN, ^1H et HSQC réalisées sur l'appareil de 600 MHz, et Mademoiselle Morgane SANSELME, Ingénieure de Recherche de l'Université de Rouen pour les analyses par Diffraction des Rayons X, ainsi que Monsieur Stéphane MARCOTTE, Responsable du Laboratoire de Chimie Analytique de l'INSA de Rouen pour les analyses par CPG-MS.

Je remercie vivement tous les permanents de l'équipe L2M pour l'aide et la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignées pendant ce travail de thèse : Monsieur Claude Bunel pour sa gentillesse, ses discussions passionnantes sur les Cétènes, son humeur, sans oublier ses

blagues que je n'arrivais pas à déchiffrer. Laurence pour son aide plus que précieuse, son humanisme, et ses chaleureuses discussions culturelles, Philippe pour son humour, et son refus absolu pour devenir mon beau père, Nasreddine, pour le merveilleux congrès qu'on a pu faire ensemble à Grenade et qu'on en a gardé beaucoup de souvenirs, Gaëlle pour ses sévères règles de sécurité, Mumu pour son humanisme, son aide et son soutien, Catherine notre Assistante Ingénieur « plutôt sociale !! » adorable. Une grande pensée à ceux qui sont partis : Hortense et Benoit qui ont pu m'aider pendant ce travail.

Merci à l'ensemble des doctorants, post-doctorants, étudiants et stagiaires du laboratoire : Jérôme « OM » pour ses poses Garo, ses discussions bien animées, Issam (grand chlaouchi) que je le félicite ici pour son mariage, Majed (petit chlaouchi) pour son délicieux Tajine tunisien, Louise « thésarde exemplaire au laboratoire » pour ses poses de 16h00 autour d'un cours d'arabe, Samir, pour son délicieux café du matin, Martin « PSG » pour sa confidentialité et ses discussions de foot autour du repas de midi, Sandra pour ses conseils de lecture, Mélanie pour ses manip délicates sur le Cétène, HanBin qui a assuré la relève sur ce travail, Benjamine, Ornella, Marc....

Merci également à tous les thésards du laboratoire PBS : Abdel, Nadine, Ghania, Raphaél, Alexandre pour leur super goûter de 16h00 à Mont-Saint-Aignan, Camille, Hayette, Ghina, Sandra, Samir....

Un grand merci à mes amis qui m'ont beaucoup soutenu tout au long de ce travail de thèse : Saïd, Hicham B., Abderahman, Hicham T., Karim, Ouessem, Abdelali, Khadir. Je m'excuse pour ceux que j'ai oublié de citer ici.

Enfin, j'ai une pensée très particulière pour l'ensemble de ma famille qui m'a permis d'arriver jusque-là, grâce à leur soutien affectif, financier, logistique et incandescent ...

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	4
I.1 LES CETENES	5
I.1.1 Propriétés physiques et réactivité chimique des cétènes	6
I.1.1.1 Propriétés physiques	6
I.1.1.2 Dangerosité et toxicologie	7
I.1.1.3 Réactivité chimique	8
I.1.1.4 Dimères et trimères	10
I.1.1.4.1 Céto-cétènes	10
I.1.1.4.2 Aldocétènes	11
I.1.2 Préparation des cétènes	14
I.1.2.1 Régénération des cétènes à partir des dimères	14
I.1.2.2 Déhydrohalogénéation des halogénures d'acyle	15
I.1.2.3 Déhalogénéation des halogénures d'acyle α -halogénés	15
I.1.2.4 Décomposition des dérivés de l'acide malonique	17
I.1.2.5 Pyrolyse des acides carboxyliques et de leurs dérivés	18
I.2 POLYMERISATION DES CETENES	21
I.2.1 Polymérisation anionique	22
I.2.1.1 Amorçage par les métaux alcalins	23
I.2.1.2 Amorçage par les bases : alcoolates, amines et phosphines	24
I.2.1.3 Amorçage par les organométalliques	28
I.2.1.4 Amorçage par les alcoolates de lanthanide	30
I.2.2 Polymérisation cationique	31
I.2.2.1 Amorçage par les halogénures d'aluminium	32
I.2.2.2 Amorçage par les organométalliques, les acides de Lewis faibles et les acides de Brönsted	35
I.3 CARACTERISATION DES POLYMERES	36
I.3.1 Polyesters	36
I.3.2 Polycétones	37
I.3.3 Polyacétals	38
I.4 CONCLUSION	39

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE L'ETHYLCETÈNE 6

I.1 INTRODUCTION 44

II.2 SYNTHÈSE DE L'ETHYLCETÈNE PAR LA MÉTHODE DE McCARNEY 44

II.2.1 Montage..... 44

II.2.2 Calcul du rendement..... 46

II.2.2.1 Détermination a posteriori du rendement par pesée 46

II.2.2.2 Détermination du rendement par dosage en retour de l'aniline..... 47

II.2.2.2.1 Dosage colorimétrique..... 48

II.2.2.2.2 Dosage potentiométrique 48

II.2.2.3 Détermination du rendement par une sonde UV-Visible couplée à un bilan massique 49

II.2.3 Synthèse dans d'autres solvants..... 51

II.3 SYNTHÈSE DE L'ETHYLCETÈNE PAR PYROLYSE 53

II.3.1 Appareillage utilisé au laboratoire 54

II.3.2 Pyrolyse de l'anhydride butyrique 54

II.3.3 Purification de l'éthylcétène..... 55

II.3.4 Résultats 56

II.3.4.1 Pyrolyse de l'anhydride butyrique..... 56

II.3.4.2 Purification de l'éthylcétène 58

II.3.4.2.1 Condensation des impuretés dans le Dewar F..... 58

II.3.4.2.2 Purification à travers un solvant dans le piège G 60

II.3.4.3 Réacteur H 61

II.4 CONCLUSION..... 62

CHAPITRE III : POLYMERISATION ANIONIQUE DE L'ETHYLCETÈNE..... 65

III.1 INTRODUCTION 66

III.2 POLYMERISATION DE L'ETHYLCETÈNE..... 66

III.2.1 Polymérisation de l'éthylcétène dans le THF..... 66

III.2.1.1 Influence de la température de polymérisation 67

III.2.1.2 Influence de l'amorceur 69

III.2.1.3 Influence du rapport [monomère]/[amorceur]..... 73

III.2.1.4 Effet d'ion commun par addition de LiCl	74
III.2.2 Suivi cinétique par spectroscopie UV-Visible de la polymérisation anionique de l'éthylcétène dans le THF	77
III.2.2.1 Influence de l'amorceur	77
III.2.2.2 Influence de LiCl.....	79
III.2.3 Polymérisation dans d'autres solvants	80
III.2.3.1 Ethylcétène préparé par la méthode de McCarney.....	80
III.2.3.2 Ethylcétène préparé par pyrolyse de l'anhydride butyrique.....	81
III.3 CARACTERISATION DES POLYMERES	82
III.3.1 Analyse par IRTF-ATR	83
III.3.2 Analyse par RMN	84
III.3.2.1 Polymères précipités	85
III.3.2.2 Résidus de synthèse.....	88
III.3.3. Réduction par LiAlH₄	89
III.3.3.1 Analyse par GC-MS	91
III.3.3.2 Analyse par RMN ¹³ C	92
III.4 PROPRIETES THERMIQUES DES POLYMERES	93
III.4.1 Analyse thermogravimétrique (TGA)	93
III.4.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	95
III.5. CONCLUSION	97
<i>CHAPITRE IV : POLYMERISATION CATIONIQUE DE L'ETHYLCETENE</i>	<i>99</i>
IV.1 INTRODUCTION	100
IV.2 POLYMERISATION CATIONIQUE DE L'ETHYLCETENE.....	100
IV.2.1 Résultats.....	101
IV.2.2 Purification des polymères	104
IV.3 CARACTERISATION DES POLYMERES.....	105
IV.3.1 Analyse par IRTF-ATR.....	106
IV.3.1.1 Polymère purifié.....	106
IV.3.1.2 Résidu de synthèse	106
IV.3.2 Analyse par RMN	107
IV.3.2.1 Polymères purifiés.....	107

IV.3.2.1.1 RMN ¹ H	107
IV.3.2.1.2 RMN ¹³ C	108
IV.3.2.1.3 RMN-HSQC.....	109
IV.3.2.2 Résidu de synthèse	110
IV.3.2.3 Extrait de purification	111
IV.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique.....	111
IV.3.4 Analyse thermogravimétrique (TGA).....	113
IV.3.5 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	115
IV.3.6 Analyse par diffraction des rayons X.....	117
IV.3.6.1 Généralités	117
IV.3.6.2 Polycétones purifiées	117
IV.3.6.3 Polycétones recuites.....	120
IV.4 MISE EN OEUVRE DE LA POLYCETONE	121
IV.4.1 Rappels bibliographiques.....	121
IV.4.1.1 Evaporation de solvant.....	121
IV.4.1.2 Films par compression	122
IV.4.2 Bilan des essais de mise en œuvre.....	122
IV.4.2.1 Films par évaporation de solvant	122
IV.4.2.2 Films par compression	123
IV.5 CONCLUSION	126
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	<i>101</i>
<i>ANNEXES</i>	<i>131</i>

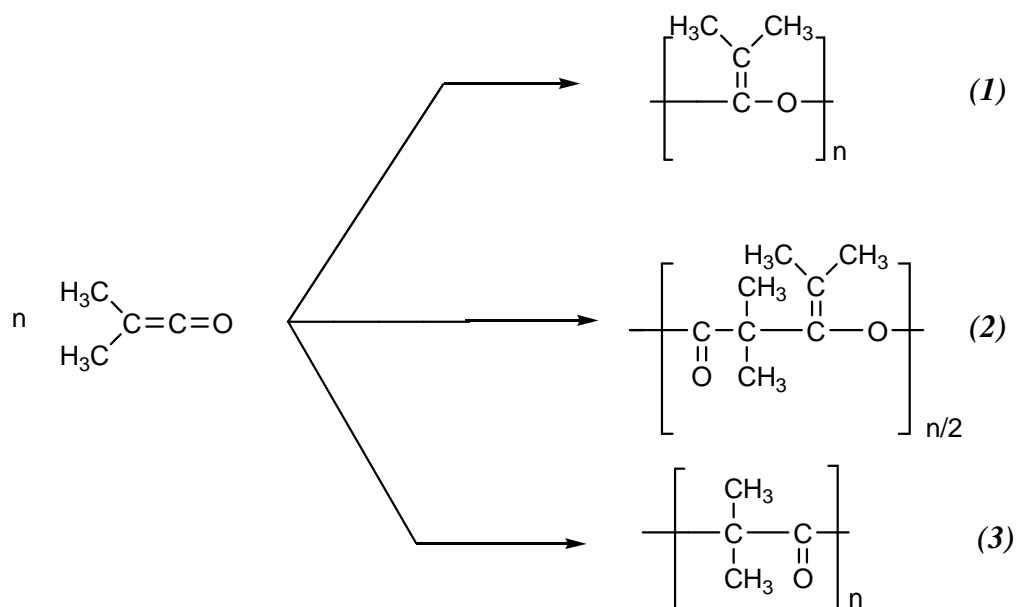
Liste des abréviations

- AB : acide butyrique
- ANB : anhydride butyrique
- CPG : chromatographie en phase gazeuse
- DMF : diméthylformamide
- DMK : diméthylcétène
- DSC : analyse enthalpique différentielle
- DME : diméthoxyéthane
- DPHLi : 1,1-diphénylhexyllithium
- DPMPLi : 1,1-diphényl-4-méthylpentyl lithium
- EK : éthylcétène
- EtOAc : acétate d'éthyle
- GC/MS : chromatographie en phase gazeuse couplée spectrométrie de masse
- HOMO ou HO : orbitale moléculaire la plus haute occupée
- HFIP : 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
- INSA : Institut National des Sciences Appliquées
- IRTF-ATR : infrarouge à transformée de Fourier
- LUMO ou BV : orbitale moléculaire la plus basse vacante
- $[M]/[A]$: rapport de la concentration en monomère sur celle en amorceur
- MeCN : acétonitrile
- MS : spectroscopie de masse
- RMN : résonance magnétique nucléaire
- RX : diffraction par rayons X
- CES : chromatographie d'exclusion stérique
- TGA : analyse thermogravimétrique
- THF : tétrahydrofurane
- UV : rayonnement ultraviolet

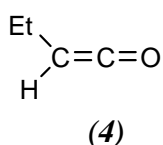
INTRODUCTION

Depuis quelques années, le laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces, plus précisément l'équipe de Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Rouen, s'intéresse à la chimie des cétènes.

En effet, la synthèse et la polymérisation ionique du diméthylcétène ont déjà fait l'objet de trois thèses soutenues en 1998, 2004 et 2009. Selon les conditions opératoires utilisées, trois types de polymère peuvent être obtenus : un polyacétal (**1**), un polyester (**2**) et une polycétone (**3**), cette dernière possédant une structure similaire aux polycétones aliphatiques éthylène-propylène-CO et des propriétés barrières à l'oxygène largement supérieures à l'existant, notamment en milieu humide.



Dans la continuité de ce travail et afin d'approfondir les connaissances du laboratoire sur ces polymères issus des cétènes, d'autres monomères de la même famille nous paraissent aujourd'hui intéressants. Il s'agit des aldocétones ou monoalkylcétènes, qui présentent la particularité d'induire un carbone asymétrique dans le motif de répétition du polymère. Parmi les différents aldocétones décrits dans la littérature, notre choix s'est porté sur l'éthylcétène (**4**), car ce dernier possède une formule brute identique au diméthylcétène.



Dans ce travail de thèse, trois objectifs sont visés : le premier concerne la mise au point de la synthèse de l'éthylcétène; le deuxième est sa polymérisation par voie anionique et cationique dans différents solvants, en vue d'obtenir les polyesters et les polycétones correspondants ; le troisième objectif vise la caractérisation fine des propriétés de ces polymères.

Le premier chapitre de ce mémoire de thèse, qui en comporte quatre, est consacré à une étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques des cétènes. Nous rappellerons également les différentes voies de préparation des cétènes ainsi que les réactions envisageables. En fin de chapitre, nous présenterons les différentes voies de polymérisation des cétènes et les produits obtenus, ainsi que leurs caractérisations.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les résultats de la synthèse de l'éthylcétène préparé par deux méthodes : la méthode de McCarney, qui permet de synthétiser l'éthylcétène directement dans un solvant par entraînement à la vapeur, et une méthode qui permet de le préparer par craquage sous pression réduite de l'anhydride butyrique.

Le troisième chapitre concernera la polymérisation anionique de l'éthylcétène. Les polymères obtenus seront caractérisés par IRTF-ATR et RMN ^1H et ^{13}C pour déterminer leurs structures, et par analyse enthalpique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (TGA) pour étudier leurs propriétés thermiques.

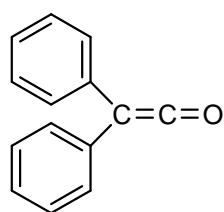
Enfin, le quatrième chapitre sera consacré à la polymérisation cationique de l'éthylcétène par différents amorceurs cationiques et dans différents solvants. Les polymères seront caractérisés par IRTF-ATR, RMN ^1H et ^{13}C , DSC, TGA et diffraction des RX. Nous présenterons enfin les résultats de mise en œuvre obtenus.

CHAPITRE I :

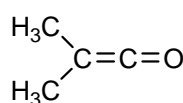
BIBLIOGRAPHIE

I.1 LES CETENES

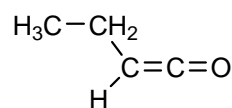
Les cétènes sont des dérivés des acides carboxyliques contenant un système de deux doubles liaisons adjacentes, l'une de type oléfine et l'autre de type carbonyle ($RR'C=C=O$). Les trois premiers composés de cette famille ont été préparés à partir des chlorures d'acyle correspondants par H. Staudinger au début du XX^{ème} siècle. Il s'agit du diphényl (DPK, **1**), du diméthyl (DMK, **2**) et de l'éthylcétène (EK, **3**)¹⁻³.



(1)



(2)

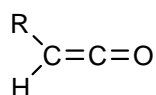


(3)

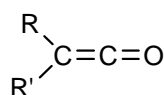
Peu étudiés jusqu'au milieu des années 50, les cétènes, de part leur rôle important dans de nombreuses réactions organiques et procédés de synthèse, ont connu un regain d'intérêt qui a conduit à la parution de plusieurs revues⁴⁻⁶.

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

- les aldocétènes (**4**), monosubstitués,
- les cétoctènes (**5**), disubstitués.



(4)



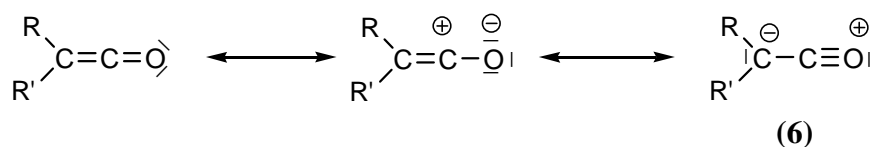
(5)

Le premier composé de la série, appelé cétène et de formule $H_2C=C=O$, est le seul à avoir connu un développement commercial car la plupart d'entre eux sont instables et ne peuvent pas être isolés. Les principales applications industrielles du cétène sont la préparation de l'anhydride acétique et de beaucoup d'autres produits intermédiaires de la chimie fine⁷.

I.1.1 Propriétés physiques et réactivité chimique des cétènes

I.1.1.1 Propriétés physiques

A température ambiante et sous pression atmosphérique, le diméthylcétène (DMK), le méthylcétène (MK) et l'éthylcétène (EK) sont des composés liquides, jaune ou vert pâle^{8,9}, contrairement au cétène, incolore et gazeux. Les moments dipolaires des cétènes sont plutôt faibles, et compris entre 0,97 et 1,90 Debye dans le benzène ; ceci est dû à la contribution d'une structure de résonance (6) réduisant la charge négative sur l'oxygène⁷⁻⁹.



Les valeurs expérimentales du moment dipolaire de quelques cétènes sont données dans le Tableau I.1. Cette propriété n'a pas été étudiée dans le cas de l'éthylcétène.

	<i>Cétène</i> ¹⁰	<i>MK</i> ¹¹	<i>EK</i>	<i>TMSK</i> ¹²	<i>VK</i> ¹³	<i>DMK</i> ¹⁴	<i>DPK</i> ¹⁴
Moment dipolaire (D)	1,43	1,79	-	1,70	0,97	1,87	1,76

TMSK : triméthylsilylcétène ; VK : vinylcétène

Tableau I.1 : Valeurs expérimentales du moment dipolaire de différents cétènes

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

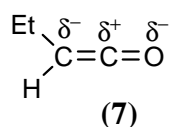
Par RMN ¹³C et RMN ¹H, l'observation d'un champ très élevé sur le carbone en position β de l'oxygène reflète la présence d'une forte charge négative sur ce carbone, comme le laissait entrevoir la forme de résonance (6) précédemment décrite. D'une manière générale, la structure des cétènes est isoélectronique 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 l'éthylcétène ci-après (7). Cette

structure de base permet de comprendre la grande majorité des réactions impliquant des composés de cette famille.

<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>RMN</i> ¹³ <i>C</i> (ppm)	<i>RMN</i> ¹ <i>H</i> (ppm)	<i>IRTF</i> $\nu(C=O)$ (cm ⁻¹)	<i>MS</i>	<i>Réf.</i>
H	H	$\delta C_{\alpha} = 194,0$ $\delta C_{\beta} = 2,5$	$\delta(H) = 2,46$	2151 ^a	42 (M ⁺ , 100) 41 (M ⁺ - 1, 25)	15-19
Me	H	$\delta C_{\alpha} = 200,0$ $\delta C_{\beta} = 10,9$	$\delta(H) = 2,67$ $\delta(CH_3) = 1,56$	2130	56 (M ⁺ , 100) 55 (M ⁺ - H, 21) 29 (MH ⁺ - CO)	16,17,19,20
Et	H	$\delta C_{\alpha} = 200,0$ $\delta C_{\beta} = 18,6$	$\delta(H) = 2,80$ $\delta(CH_2) = 2,04$ $\delta(CH_3) = 1,06$	2132 ^a	70 (M ⁺ , 100) 55 (M ⁺ - CH ₃ , 97) 41 (M ⁺ - COH, 48)	16,17,19,21,22
Me	Me	$\delta C_{\alpha} = 204,9$ $\delta C_{\beta} = 24,2$	$\delta(CH_3) = 1,58$	2120	70 (M ⁺ , 100) 41 (M ⁺ , C ₂ HO ⁺) ou C ₃ H ₅ ⁺ , 74)	17,19,23,24

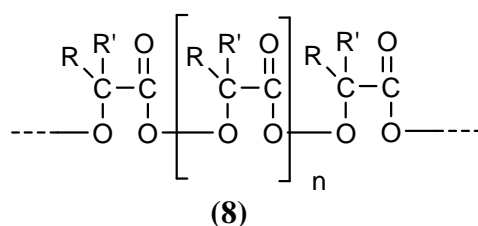
^a état gazeux

Tableau I.2 : Caractéristiques spectroscopiques des cétones RR'C_β=C_α=O



I.1.1.2 Dangerosité et toxicité

Comme la plupart des cétones, et particulièrement les plus volatils, les céto-cétènes et les aldocétones sont sensibles à l'air. Ils réagissent très facilement avec le dioxygène pour former des peroxydes dangereusement explosifs²⁵. Ces composés, isolés par H. Staudinger et coll.²⁶ sous forme de poudres ou de galettes, sont des polymères possédant la structure suivante (8)²⁷ :



Ces peroxydes ne sont stables qu'en dessous de -20°C . Au-dessus, ils se décomposent lentement et sans danger en cétone (ou aldéhyde) et en dioxyde de carbone. Leur formation peut donc être évitée en travaillant à des températures supérieures, mais la plupart des cétènes ne sont pas stables à ces températures, ce qui oblige à travailler dans la gamme de dangerosité. Au vu de cette importante réactivité, les cétènes volatils sont donc des composés dangereux.

Selon G.F. Pregaglia et M. Binaghi²⁸, 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. Cette étude n'a pas été effectuée sur les aldocétènes. Le stockage à basse température de ces composés au laboratoire n'est donc pas souhaitable pour des raisons de sécurité.

Enfin, il n'existe pas de données toxicologiques concernant l'éthylcétène, que ce soit à court ou long terme, mais on peut se rapporter au cétène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ dont la toxicité est comparable à celle du phosgène avec un seuil de tolérance de 0,5 ppm. En plus de son caractère irritant pour les muqueuses, son inhalation provoque des œdèmes pulmonaires même dans le cas d'une exposition de courte durée.

I.1.1.3 Réactivité chimique

C'est la présence des deux doubles liaisons adjacentes sur les composés de type cétène qui leur 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, et d'autre part par la structure des orbitales frontières moléculaires (Figure I.1)²⁹.



Figure I.1 : Orbitales frontières moléculaires de l'éthylcétène

Ainsi, la réaction des électrophiles avec les cétones 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 cétones est donc dominée par des réactions d'additions nucléophiles ou électrophiles ainsi que par des réactions de cycloaddition³⁰.

Parmi les réactions d'addition, celles réalisées avec des composés possédant un hydrogène labile donnent avec les cétones des dérivés de l'acide carboxylique correspondant (Figure I.2)^{14,31}.

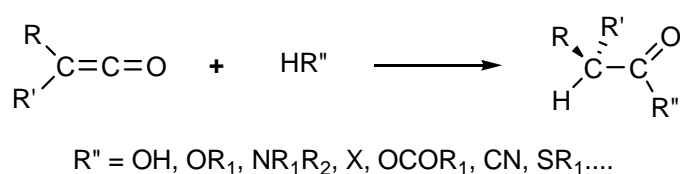


Figure I.2 : Réaction d'addition d'un composé, présentant un hydrogène labile, sur les cétones

Ainsi, les cétones réagissent violemment avec l'eau et l'éthanol entraînant une importante exothermie, pour donner respectivement l'acide et l'ester éthylique correspondants. De plus, leur réaction avec l'acide correspondant, beaucoup plus lente, produit l'anhydride carboxylique dérivé.

Beaucoup d'autres réactifs donnent des réactions d'addition nucléophile et électrophile avec les cétones³². Par exemple, la réaction des cétones avec des organolithiens²⁹ permet de synthétiser des cétones tandis que leur réaction avec le diiode³³ ou bien le chlorure de thionyle³⁴ conduit à des composés halogénés (Figure I.3).

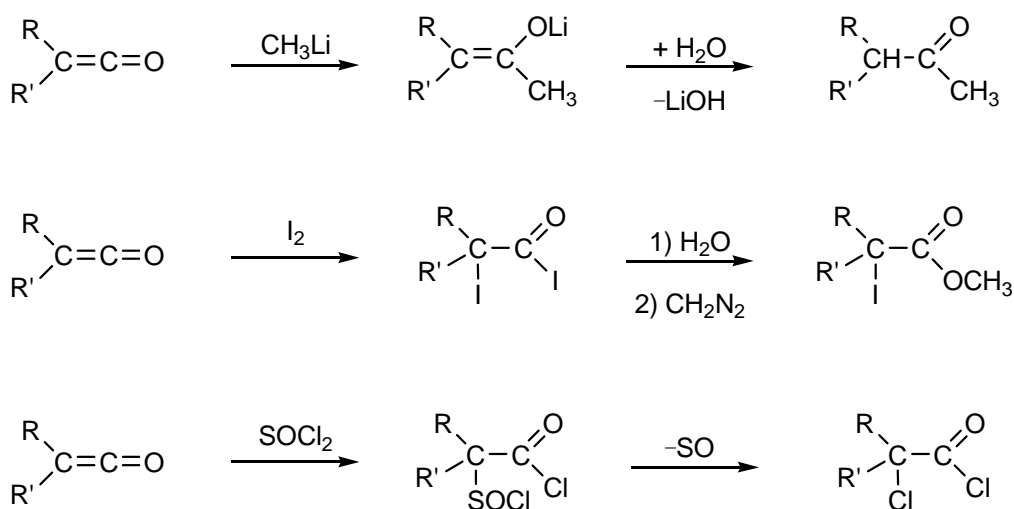
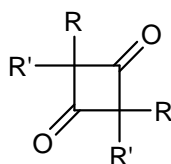
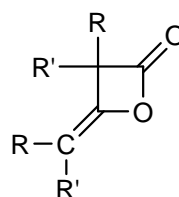


Figure I.3 : Réactions d'addition nucléophile et électrophile sur les cétones

L'autre grande catégorie de réactions caractéristiques de la chimie des cétones regroupe les cycloadditions, réalisables sur de nombreux composés possédant des liaisons de type oléfinique, carbonyle ou azo³⁵. Les cétones ont 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 cétones et d'alcènes, des cyclobutanones avec dans la plupart des cas une stéréosélectivité importante³⁵⁻³⁷, des β -lactones en présence d'aldéhyde ou de cétone et des β -lactone en présence d'imine³⁰.

I.1.1.4 Dimères et trimères

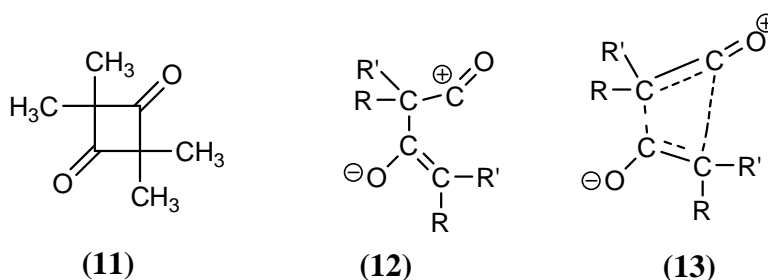
La dimérisation spontanée à température ambiante ou bien par chauffage a été observée sur de nombreux cétones, même lors de leur première préparation au début du siècle dernier¹. C'est d'ailleurs cette réaction qui est une des principales limitations des études sur les cétones. D'une manière générale, les cétones peuvent se dimériser symétriquement pour donner des cyclobutanediones (**9**) ou asymétriquement pour former des β -lactones (**10**).

**(9)****(10)**

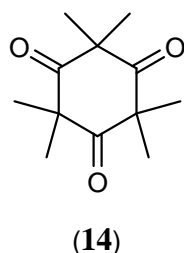
I.1.1.4.1 Cétocétènes

Les kétocétènes conduisent habituellement à des cyclobutanediones de type (**9**). En effet, le dimère spontané du diméthylcétène ($R=R'=\text{CH}_3$), la tétraméthyl-1,3-cyclobutanedione commerciale (**11**), a été isolé pour la première fois en 1906 par H. Staudinger³⁸. La forme β -lactone (**10**) du diméthylcétène est quant à elle préparée par utilisation d'un catalyseur de type acide de Lewis (AlCl_3)³⁹ ou trialkylphosphite ($\text{P}(\text{OEt})_3$)⁴⁰, avec un rendement de 94%. Cependant, cette réaction forme également le dimère (**11**) avec un rendement de 3%. Le mécanisme de dimérisation impliquant la formation d'un zwitterion (**12**) comme intermédiaire de dimérisation, suggéré initialement par R. Huisgen et P. Otto⁴¹, a

laissé la place à la présence d'un état de transition (**13**) non symétrique avec une séparation partielle des charges, ce qui implique un mécanisme concerté²⁹.



En présence d'un acide de Lewis de type AlCl_3 à basse température (-60 à -30°C), G. F. Pregaglia et coll.⁴² ont isolé un trimère cyclique, la 2,2,4,4,6,6-hexaméthyl-1,3,5-cyclohexanetrione (**14**) à partir du diméthylcétène. 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'alcoolates de sodium dans le toluène à reflux⁴³⁻⁴⁵.



I.1.1.4.2 Aldocétènes

En 1950, Woodward et Small⁴⁶ ont étudié la dimérisation spontanée du méthylcétène (MK) (Figure I.4). Ils ont observé la formation de plusieurs produits, dont les structures ont été identifiées à l'aide de l'analyse RMN : le dimère symétrique cyclobutanedione (**15**) qui conduit rapidement à son tautomère hydroxy-cyclobutènone (**16**), ainsi que le dimère asymétrique β -lactone (**17**)⁴⁷. Ces résultats ont également été observés par l'équipe de R. Huisgen et P.Otto⁴¹.

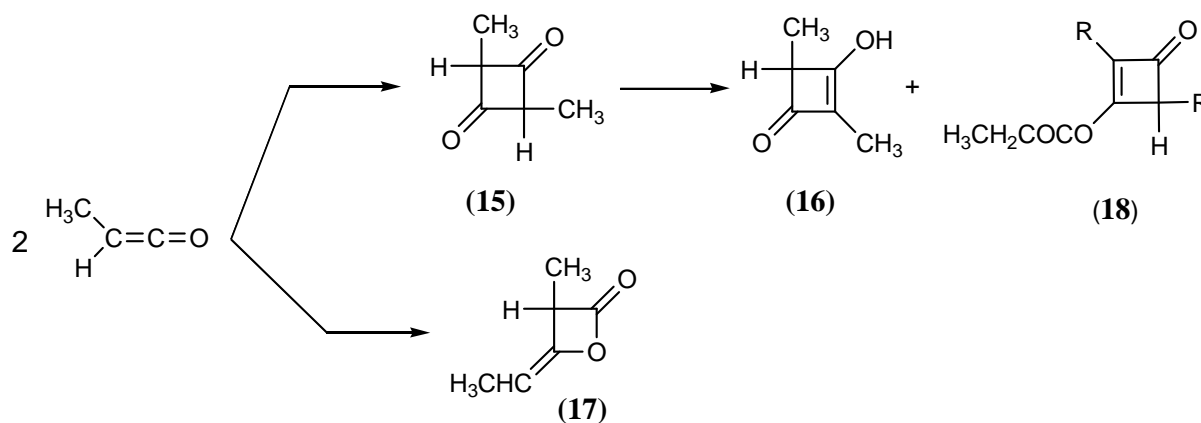


Figure I.4 : Dimérisation du méthylcétène

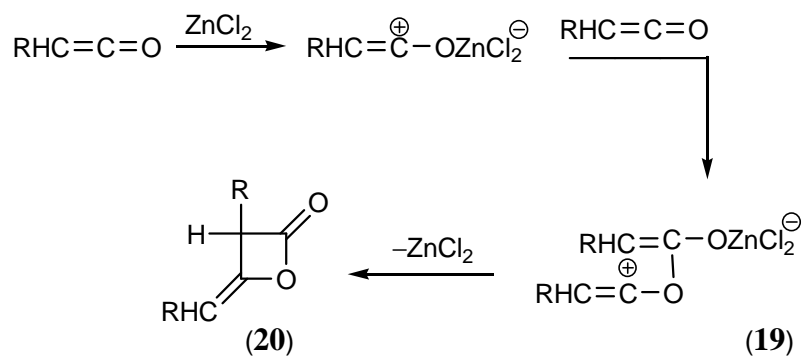
En plus de ces deux dimères, un trimère de type **(18)** a été isolé. Il est formé spontanément dans la solution par réaction du dimère symétrique **(16)** avec une nouvelle molécule de méthylcétène^{9,47,48}.

McCarney a étudié en 1975 la dimérisation spontanée du méthylcétène et de l'éthylcétène à -50°C dans le THF⁹, qui a conduit à un mélange de deux produits majoritaires : une structure énolique, identique à la structure **(16)** obtenue précédemment par Woodward pour le méthylcétène, et le trimère **(18)**. La forme β -lactone a également été observée mais avec un très faible rendement. Les proportions des produits de réaction sont présentées dans le Tableau I.3.

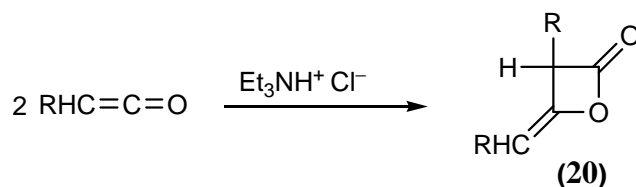
<i>Groupement</i>	<i>% dimère</i>	<i>% trimère</i>
Me	72,0	28,0
Et	41,3	58,7

Tableau I.3 : Proportions de dimère par rapport au trimère pour l'EK et le MK

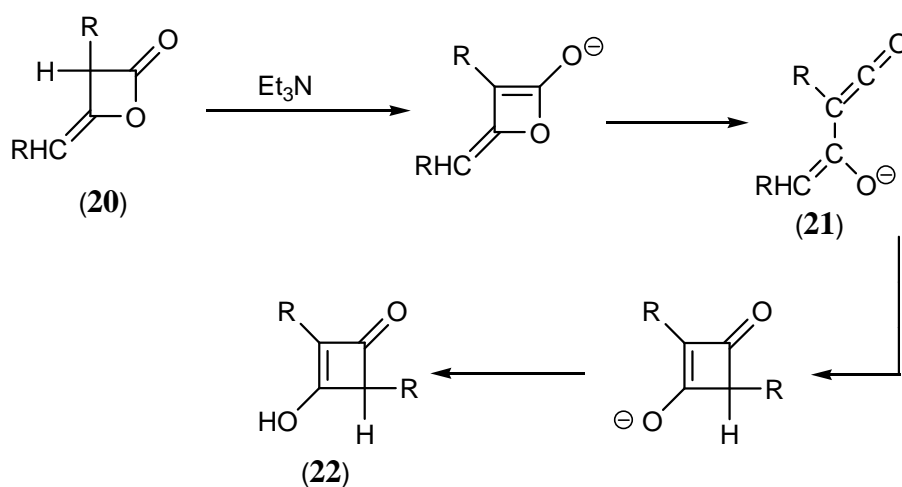
Les réactions de formation des dimères asymétriques (β -lactone) pour les aldocétènes nécessitent l'emploi de catalyseurs acides ou basiques. L'utilisation de catalyseurs de type acide de Lewis tel que ZnCl_2 augmente l'électrophilie du carbonyle du cétène, ce qui facilite l'attaque nucléophile de l'oxygène de la deuxième molécule de cétène. La formation du zwitterion intermédiaire **(19)** semble donc probable (Figure I.5)^{48,49}.

Figure I.5 : Mécanisme de formation de la β -lactone en présence de ZnCl_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

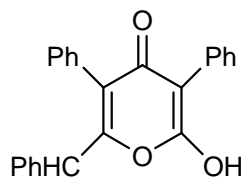
Il a aussi été montré que la présence d'une amine tertiaire (Et_3N) ou du sel du chlorure de triéthylammonium ($\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-$) favorise également la formation du dimère asymétrique (20) dans le cas des aldocétènes ($\text{R} =$ aliphatique) (Figure I.6).

Figure I.6 : Dimérisation asymétrique des aldocétènes ($\text{R} =$ aliphatique)

La forme énol du dimère symétrique cyclobutanedione peut aussi être synthétisée à partir de la β -lactone en présence d'un catalyseur basique tel que la triéthylamine⁴⁸. Le phénylcétène substitué intermédiaire (21) est cyclisé pour former le dimère (22) (Figure I.7).

Figure I.7 : Formation du dimère symétrique à partir de la β -lactone ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Enfin, D. G. Farnum et coll.⁴⁸ ont préparé un trimère cyclique de type pyronone (**23**) à partir du phénylcétène, en présence d'un excès du sel $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-$. Ce trimère est obtenu dans l'éther avec un rendement de 25%.



(23)

On note ainsi que les structures des dimères et trimères formés par les aldocétènes diffèrent totalement des structures obtenues avec les cétoctènes.

I.1.2 Préparation des cétènes

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des cétènes. En effet, plusieurs articles dans la littérature leur sont consacrés^{29,50-54}. Dans notre laboratoire une voie de synthèse du diméthylcétène par craquage de l'anhydride isobutyrique est déjà au point⁵⁵⁻⁵⁷; il semble néanmoins intéressant de rappeler et de réactualiser brièvement les principales méthodes de préparation des cétènes notamment celles concernant l'éthylcétène.

I.1.2.1 Régénération des cétènes à partir des dimères

Dans le cas du diméthylcétène, elle peut se faire par thermolyse ou bien photolyse du dimère symétrique, la tétraméthyl-1,3-cyclobutanedione (Figure I.8).

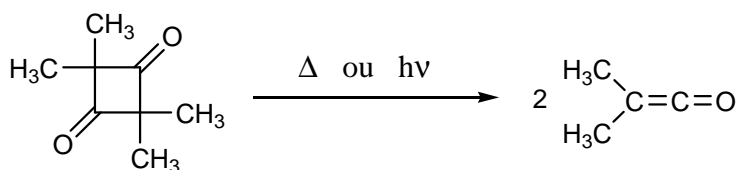


Figure I.8 : Thermolyse ou photolyse du dimère symétrique du DMK

Cependant, les rendements s'avèrent peu élevés (20 à 30% pour la photolyse) et la décomposition du diméthylcétène entraîne en parallèle la formation de sous-produits de décarbonylation (diméthylbutène, tétraméthylcyclopropanone et monoxyde de carbone)^{58,59}.

I.1.2.2 Déhydrohalogénéation des halogénures d'acyle

La déhydrohalogénéation 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. Staudinger⁶⁰, elle permet d'isoler soit directement le cétène s'il est stable, soit le dimère asymétrique dans le cas des aldocétènes ou le dimère symétrique pour les céto-cétènes⁶¹⁻⁶³.

Appliquée au chlorure de butyryle (**24**) par J. C. Sauer⁵⁰ en 1947, cette méthode conduit à la formation de l'éthylcétène *in-situ*. Cependant, le cétène n'est pas isolé car la présence du résidu de triéthylamine et du sel de chlorure de triéthylammonium catalysent la réaction de dimérisation pour donner le dimère asymétrique de type β -lactone^{62,64} (Figure I. 9).

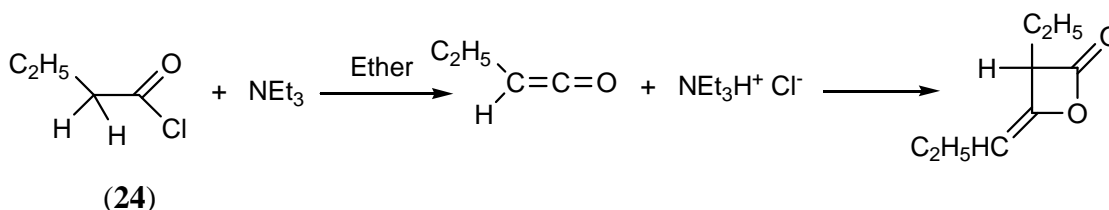


Figure I.9 : Déhydrohalogénéation du chlorure de butyryle

I.1.2.3 Déhalogénéation des halogénures d'acyle α -halogénés

Les cétènes ont été préparés par déhalogénéation d'un halogénure d'acyle α -halogéné (**25**) en présence de zinc ou de triphénylphosphine, au début du siècle précédent par Staudinger³ (Figure I. 10). Avec cette méthode, les aldocétènes (R= phényl, méthyl, éthyl) n'ont pas été isolés à l'état pur, mais ont été obtenus dans l'éther ou l'acétate d'éthyle avec des rendements compris entre 4 et 14 %. Les céto-cétènes préparés avec la même méthode sont obtenus avec des rendements très satisfaisants compris entre 34 et 95%.

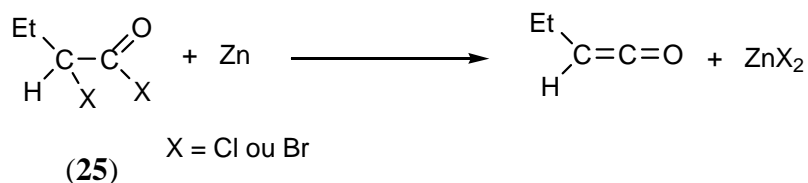


Figure I.10 : Déhalogénération de l'halogénure de butyryle α -halogéné par la méthode de Staudinger

Les résultats de la préparation de différents cétones dans l'éther par Staudinger sont regroupés dans le Tableau I.4.

<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>Rendement en cétène (%)</i>	<i>Réf.</i>
Ph	Ph	95	1
Ph	Me	80-90	65
Me	Me	38	2
Et	CO ₂ Et	34	66
Ph	H	13	1
Me	H	6-8	3,60
Et	H	4-6	3,60
H	H	4-14	66,67

Tableau I.4 : Rendement de préparation des cétones dans l'éther par la méthode de Staudinger

La méthode de Staudinger modifiée en 1975 par C. C. McCarney et coll.⁹ a permis de synthétiser les aldocétones (éthylcétène et méthylcétène) par réaction de débromation du bromure d'acyle α -bromé (26) en présence du zinc activé. Cette réaction est effectuée dans le THF à température ambiante et sous pression réduite de 100 mmHg. Les cétones ont été récupérés dans le THF en quantités raisonnables de l'ordre de quelques dizaines de millimoles et avec des rendements compris entre 60 et 65% (Figure I.11).

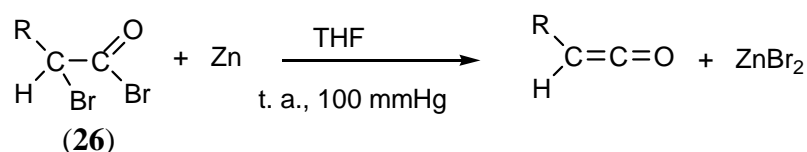


Figure I.11 : Synthèse de cétones par la méthode de McCarney (R = Me, Et)

Dans une autre méthode de synthèse des cétones décrite en 1986 par A. P. Masters et coll.¹⁷, les cétones sont obtenus par réaction de l'ion pentacarbonylmanganate ($\text{Mn}(\text{CO})_5^-$) avec le bromure (ou chlorure) d'acyle α -bromé (**27**). Avec cette méthode, des cétones (diméthylcétène, méthylcétène, éthylcétène) peuvent être préparés avec des rendements supérieurs à 90%, mais à des échelles de la millimole (Figure I. 12).

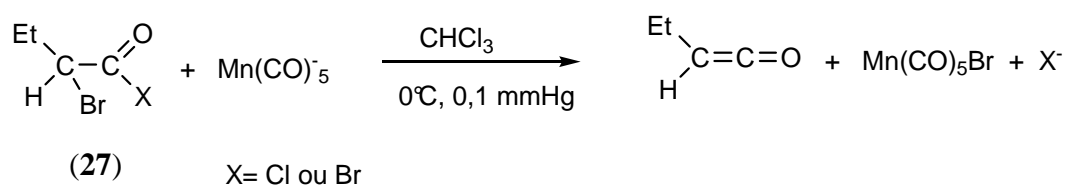


Figure I.12 : Déhalogénération de l'halogénure de butyryle α -bromé par l'ion $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$

I.1.2.4 Décomposition des dérivés de l'acide malonique

Une autre méthode de préparation des cétones consiste, selon H. Staudinger⁶⁸, à décomposer thermiquement à basse pression des anhydrides maloniques disubstitués simples ou mixtes. Dans le cas du diméthylcétène, la décomposition de l'anhydride mixte (**28**), préparé à partir de l'acide diméthylmalonique (**29**) et du diphenylcétène (**1**) conduit au DMK avec un rendement de 49% (Figure I.13).

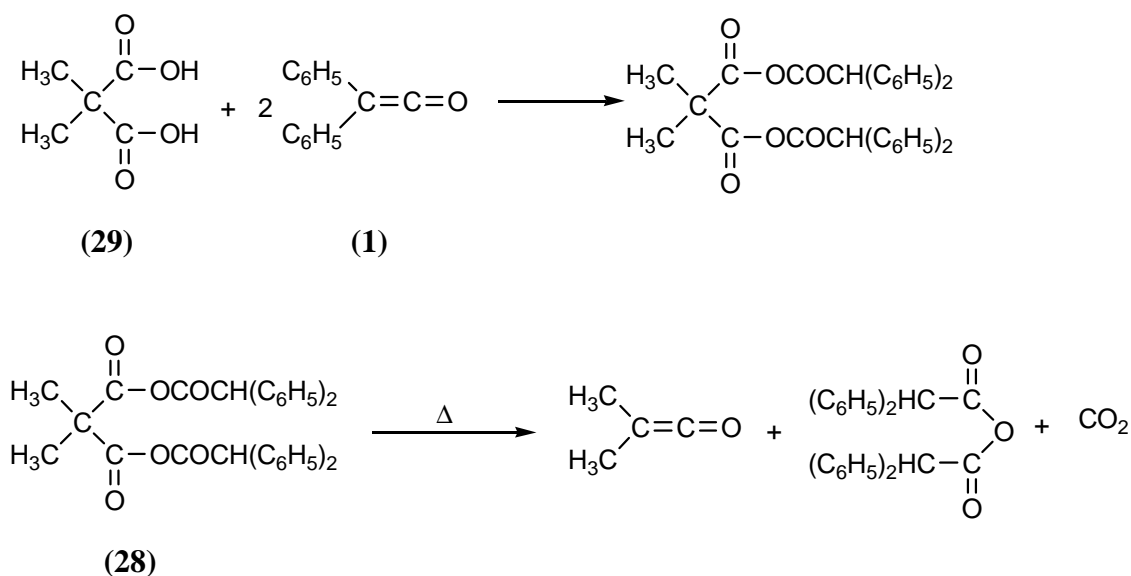


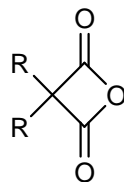
Figure I.13 : Décomposition des anhydrides maloniques mixtes

Les aldocétènes n'ont pas pu être préparés par cette méthode. L'ensemble des résultats de décomposition de différents anhydrides maloniques est présenté dans le Tableau I.5.

<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>Rendement en cétène (%)</i>	<i>Réf.</i>
Me	Me	49	69
Et	Et	64	69
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	32	70
Me	Ph	75	70
Et	Cl	50	69
CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	73	70

Tableau I.5 : Synthèse des cétènes par décomposition des anhydrides maloniques mixtes

L'utilisation d'anhydrides maloniques simples (**30**) qui ont prouvé leur efficacité dans la synthèse des céto-cétènes, n'ont pas permis de synthétiser des aldocétènes⁶⁹.



(30)

I.1.2.5 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^{71,72} ont étudié les pyrolyses de l'acide (**31**) et de l'anhydride isobutyrique ($R=R'=CH_3$) (**32**) qui engendrent dans les deux cas le diméthylcétène (Figure I.14).

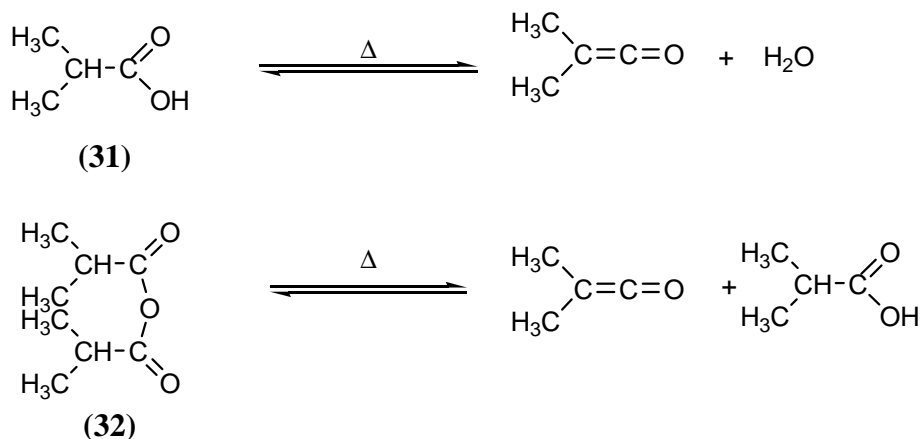


Figure I.14 : Pyrolyse de l'acide et de l'anhydride isobutyrique

Dans le cas de l'acide isobutyrique, la décomposition thermique, catalysée par le triéthylphosphate, nécessite des températures élevées de l'ordre de 700°C avec une faible conversion de l'acide 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% de l'anhydride et une pureté supérieure à 90% pour le DMK sont atteintes⁷³.

Pour les aldocétènes, seul le méthylcétène a été obtenu par cette méthode en 1952 par A. D. Jenkins⁸. L'anhydride propionique est introduit lentement à l'état liquide dans un ballon chauffé à 150°C, sous un vide de 5 mmHg. L'anhydride, sous ces conditions de vide et de température, passe à l'état gazeux ; la vapeur obtenue traverse ensuite un four chauffé entre 400 et 600°C. Le méthylcétène formé est ensuite piégé dans l'azote liquide. Une conversion de décomposition supérieure à 90% a été obtenue pour des conditions de température de 550°C, un vide de 5 mmHg et un temps de contact de 10⁻² secondes. En fin de pyrolyse, la purification se fait par distillation sous vide et sur parois froides.

La préparation de l'éthylcétène par pyrolyse n'a jamais été tentée auparavant. Etant données les structures très proches des anhydrides propionique et butyrique, on suppose que les conditions expérimentales du craquage peuvent être proches.

Les anhydrides sont des matières premières accessibles, au coût modéré, et cette méthode de pyrolyse des anhydrides a essentiellement été étudiée par la société Eastman Kodak⁷³ dans les années soixante.

L'ensemble des essais de craquage de différents anhydrides est présenté dans le Tableau I.6.

<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>Température de craquage (°C)</i>	<i>Rendement de craquage (%)</i>	<i>Réf.</i>
Me	Me	600	90	73
Et	Me	580-600	81	73
Et	Et	600	64	73
<i>n</i> -Bu	Et	625	92	73
Me	H	550	90	8

Tableau I.6 : Rendement de pyrolyse de différents anhydrides

Plus récemment L.M. Parker et coll.⁷⁴ ont testé des composés comme les zéolithes alcalins échangeurs de métal en vue d'améliorer l'efficacité des réactions de pyrolyse des acides. Même si cette méthode permet de désorber les cétènes 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 des cétènes. Ceci réduit donc le rendement de la réaction qu'ils estiment à seulement 21% dans le cas de la synthèse du cétène. Avec cette méthode, quatre cétènes ont pu être préparés puis analysés par spectrométrie de masse : il s'agit du cétène, du méthylcétène, du diméthylcétène, et de l'éthylcétène.

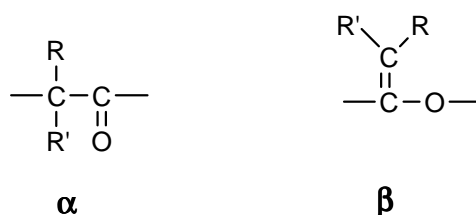
Enfin dernièrement, M.A. Barteau et coll.⁷⁵ ont eux aussi étudié la synthèse du cétène et du diméthylcétène par déshydratation en phase gaz des acides acétique et isobutyrique. À une température d'environ 500 à 600°C, et en utilisant comme catalyseur un monolithe de silice fonctionnalisé, ils obtiennent un rendement molaire en DMK de 87%. Cependant, les monolithes de silice commerciaux ne sont pas utilisables tels quels pour la synthèse des cétènes. Ils nécessitent un prétraitement afin de fournir une concentration suffisamment 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 heures⁷⁶.

I.2 POLYMERISATION DES CETENES

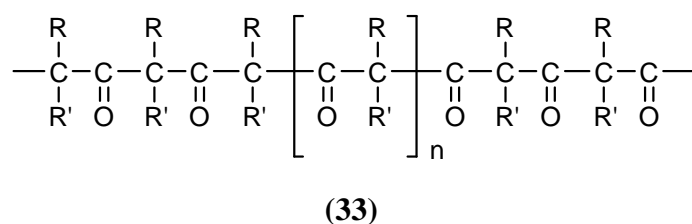
La présence de deux doubles liaisons adjacentes confère au diméthylcétène une réactivité très importante. En terme de réaction de polymérisation, le groupement fonctionnel $C=C=O$ permet donc d'envisager une similarité d'une part avec la polymérisation des oléfines, et d'autre part avec la polymérisation des aldéhydes aliphatiques, et ceci avec l'emploi d'amorceurs agissant selon un mécanisme ionique.

Pour la première fois mis en évidence par H. Staudinger⁷⁷ au début du siècle dernier, les polymères des cétènes n'ont été étudiés de façon plus approfondie qu'à partir des années 1960-1970^{14,78}.

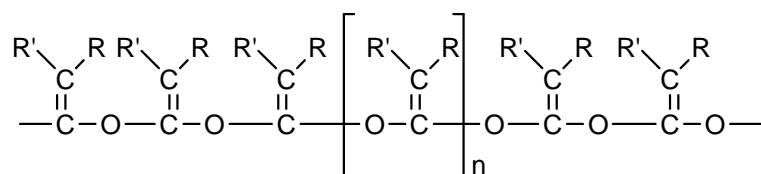
L'ouverture de l'une ou l'autre des deux doubles liaisons permet d'envisager deux motifs de répétition possibles α et β .



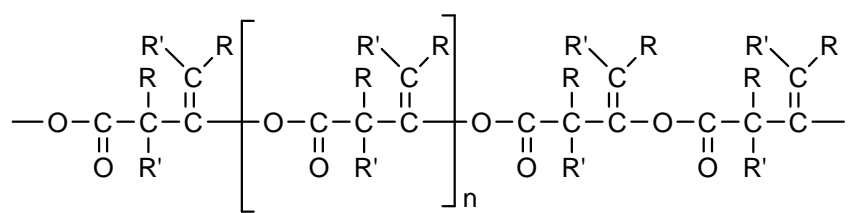
Ainsi l'ouverture de la double liaison $C=C$ suivie d'une polymérisation par enchaînement régulier tête-queue des unités monomère α conduit à des macromolécules de structure cétonique (33).



Par contre, la polymérisation par enchaînement régulier tête-queue des motifs β suite à l'ouverture de la double liaison carbonyle engendre la formation de chaînes de structure de type polyacétal (34).



Enfin, l'addition parfaitement alternée des deux unités monomères mène à un polymère de type polyester vinylique (35) dont le motif de répétition est un assemblage des structures α et β .



Ces trois types d'homopolymères ont été isolés pour le diméthylcétène (DMK)⁷⁹. En revanche, seul le polyester a été préparé pour l'éthylphénylcétène (EPK), le diphénylcétène (DPK), le diéthylcétène (DEK) et l'éthylméthylcétène (EMK)^{80,81}. Ces polymères ont été isolés grâce à l'utilisation de systèmes d'amorçage spécifiques, et ont pu être caractérisés par différentes méthodes d'analyse.

I.2.1 Polymérisation anionique

Il existe différents amorceurs susceptibles d'amorcer une polymérisation selon un mécanisme anionique. Il est possible de distinguer trois grandes catégories parmi l'ensemble de ces amorceurs. Tout d'abord les métaux alcalins tels que le sodium, le potassium ou bien encore le lithium, mais aussi les bases possédant des atomes d'azote ou d'oxygène riches en électrons, ou bien encore les organométalliques qui sont largement utilisés dans les procédés industriels.

I.2.1.1 Amorçage par les métaux alcalins

L'amorçage par transfert électronique consiste à utiliser le métal en association avec des composés organiques aromatiques possédant une forte densité électronique comme le naphthalène. La réaction de ce dernier avec le sodium conduit à des radicaux-anions de type (35) comme indiqué sur la Figure I.15.

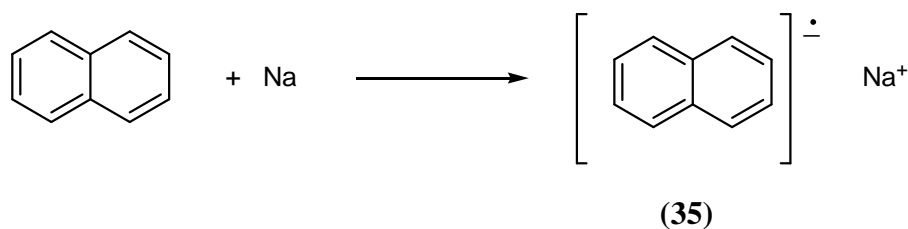


Figure I.15 Radical anion de l'amorceur naphthalène-sodium

Etudiée pour le DMK et l'éthylphénylcétène, l'utilisation de ce type d'amorceur conduit aux enchaînements polyacétal et polyester uniquement^{82,83}. Le polymère obtenu majoritairement dans la plupart des cas est le polyester. Cependant, d'après ces mêmes auteurs, il convient de préciser, pour le DMK, d'une part que les amorceurs à base de sodium ont tendance à former plus de polyacétal que ceux à base de lithium et que ce même polymère est favorisé par l'emploi de faibles quantités d'amorceur ; d'autre part, que l'utilisation d'un solvant polaire comme le diméthylformamide favorise la formation de polyacétal qui peut alors devenir le produit majoritaire de la réaction. Ceci est confirmé par G.F. Pregaglia qui a observé que la basicité du DMF est suffisante pour promouvoir quantitativement la polymérisation du DMK en polyacétal même en l'absence d'amorceur⁴³.

Enfin, quelles que soient les conditions de polymérisation, les rendements obtenus sont très différents selon les équipes de recherche. Yamashita et coll.^{82,83} obtiennent des rendements d'au plus 50% avec le complexe lithium-benzophénone alors que ceux des essais de Pregaglia et coll.^{43,84,85} sont très élevés et atteignent 93%.

L'ensemble des résultats de polymérisation de cétènes par les radicaux du sodium, du lithium et du magnésium, est présenté dans le Tableau I.7.

Cétène	Amorceur	Solvant	T (°C)	$\frac{[M]}{[A]}$	Rdt (%)	Proportion		Réf.
						PE	PA	
DMK	Naph-Na	Toluène	- 78	100	32	×	-	82
	Naph-Na	DMF	- 78	100	35	×	×	82
	Naph-Na	Ether	t.a	1180	87-94	×	-	84
	Naph-Na	Toluène	- 78	42	17	×	-	83
	Naph-Na	Ether	-10	66	77	×	-	55
	Naph-K	DMF	- 45	50	13	27	73	83
	Naph-K	Toluène	- 78	50	18	96	4	83
	Naph-Li	Toluène	- 78	35	46	84	16 ^(a)	83
	Naph-Li	DMF	- 78	35	35	91	9 ^(a)	83
	Naph-Li	Toluène	- 78	140	93	-	×	85
EPK	Naph-Na	THF	- 20	30	70-99	×	-	81,86
	Naph-Na	THF	- 78	60	96	×	-	86

DMK : diméthylcétène, EPK : éthylphénylcétène

[M] : monomère; [A] : amorceur; Rdt : rendement; PE : polyester; PA : polyacétal

(a) : copolymère PE + PA

× : présence de polymère ; - : absence de polymère

Tableau I.7 : Polymérisation des cétènes par les radicaux-anions de type naphthalène-métal

I.2.1.2 Amorçage par les bases : alcoolates, amines et phosphines

Les bases généralement utilisées sont des amines, des phosphines tertiaires (triéthylamine, triphénylphosphine,...) ou encore des alcoolates de lithium ou de sodium (BuOLi, MeOLi, EtONa,...) dans des solvants apolaires ou peu polaires (toluène, *n*-heptane, éther,...)^{39,85}. La polymérisation du DMK avec ces amorceurs conduit aux structures polyester et/ou polyacétal. La prédominance d'un des deux polymères dépend de la température et du solvant de la réaction.

Dans le Tableau I.8, tous les essais de polymérisation du DMK avec ce type d'amorceur sont réunis.

<i>Amorceur</i>	<i>Solvant</i>	<i>T (°C)</i>	$\frac{[M]}{[A]}$	<i>Rdt (%)</i>	<i>PE</i>	<i>PA</i>	<i>Réf.</i>
BuOLi	Toluène	-78	100	32	-	×	85
EtONa	Toluène	-78	100	35	-	×	85
MeONa	Ether	t.a.	1180	87-94	×	-	39
NEt ₃	Acétone	-70	114	70	-	×	43
N(C ₆ H ₅) ₃			172	-	-	×	43
C ₅ H ₁₀ NH			20	96	-	×	43
NMe ₃			15	85	-	×	43
P(C ₆ H ₅) ₃			5	75	-	×	43
C ₆ H ₅ NH ₂			30	-		×	43

Tableau I.8 : Polymérisation du diméthylcétène par les bases : alcoolates, amines et phosphines

L'amorçage du DMK par les alcoolates à basse température (-78 °C) dans un solvant apolaire (toluène) donne uniquement un enchaînement polyacétal avec des rendements compris entre 32 et 35%⁸⁵. Le même type d'amorceur utilisé à température ambiante dans l'éther favorise la formation du polyester avec des rendements compris entre 87 et 94%.

L'utilisation de bases de Lewis à basse température dans l'acétone montre que le polymère obtenu a un enchaînement acétal, avec plus ou moins de défauts d'enchaînement ester comme le montre la Figure I.16.

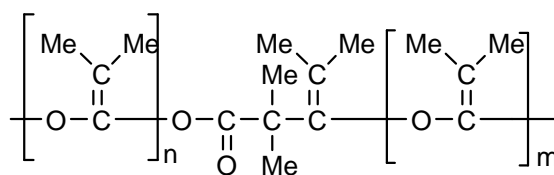


Figure I.16 : Défaut d'enchaînement ester dans la chaîne polyacétal

G. F. Pregaglia et coll.⁴³ ont constaté que dans un milieu polaire (acétone), les amines tertiaires aliphatiques, contrairement à $N(C_6H_5)_3$, sont des amorceurs très efficaces et conduisent à des polymères avec des rendements compris entre 70 et 85%. Ces auteurs ont observé également que la triphenylphosphine, faiblement basique, et donc a priori un mauvais amorceur de la réaction, s'avère aussi être un bon amorceur dans l'acétone.

Les amines primaires et secondaires linéaires sont en général des amorceurs faiblement actifs, probablement en raison de leurs interactions avec le DMK, qui réagit comme un agent d'acylation⁵. En revanche, une amine secondaire cyclique a montré son efficacité et conduit à la formation du polyacétal avec un rendement de 96%.

Pour étudier l'influence du solvant sur la structure du polymère formé, des essais de polymérisation ont été effectués à basse température avec la triéthylamine comme amorceur, dans différents solvants (éther, toluène, acétone, cyclohexane). Les polymères obtenus ont une structure polyacétal avec un taux variable de défauts d'enchaînement ester. Dès que le milieu réactionnel est faiblement polaire, la forme polyester augmente au détriment de la forme polyacétal^{43,83}.

En présence de ces amorceurs, R.H. Hasek et coll.³⁹ ont proposé un premier mécanisme pour expliquer la formation du polyester, en partant du principe qu'un anion ester conduit à une réaction de C-acylation tandis qu'un anion β -cétoester est O-acylé. D'une manière plus générale, Y. Yamashita et coll.^{82,83} expliquent la formation des trois homopolymères du DMK selon le schéma de la Figure I.17.

Le choix de l'amorceur, les conditions de solvation ainsi que la nature ambidente de l'anion polycétène déterminent si l'acylation a lieu sur le carbone ou l'oxygène.

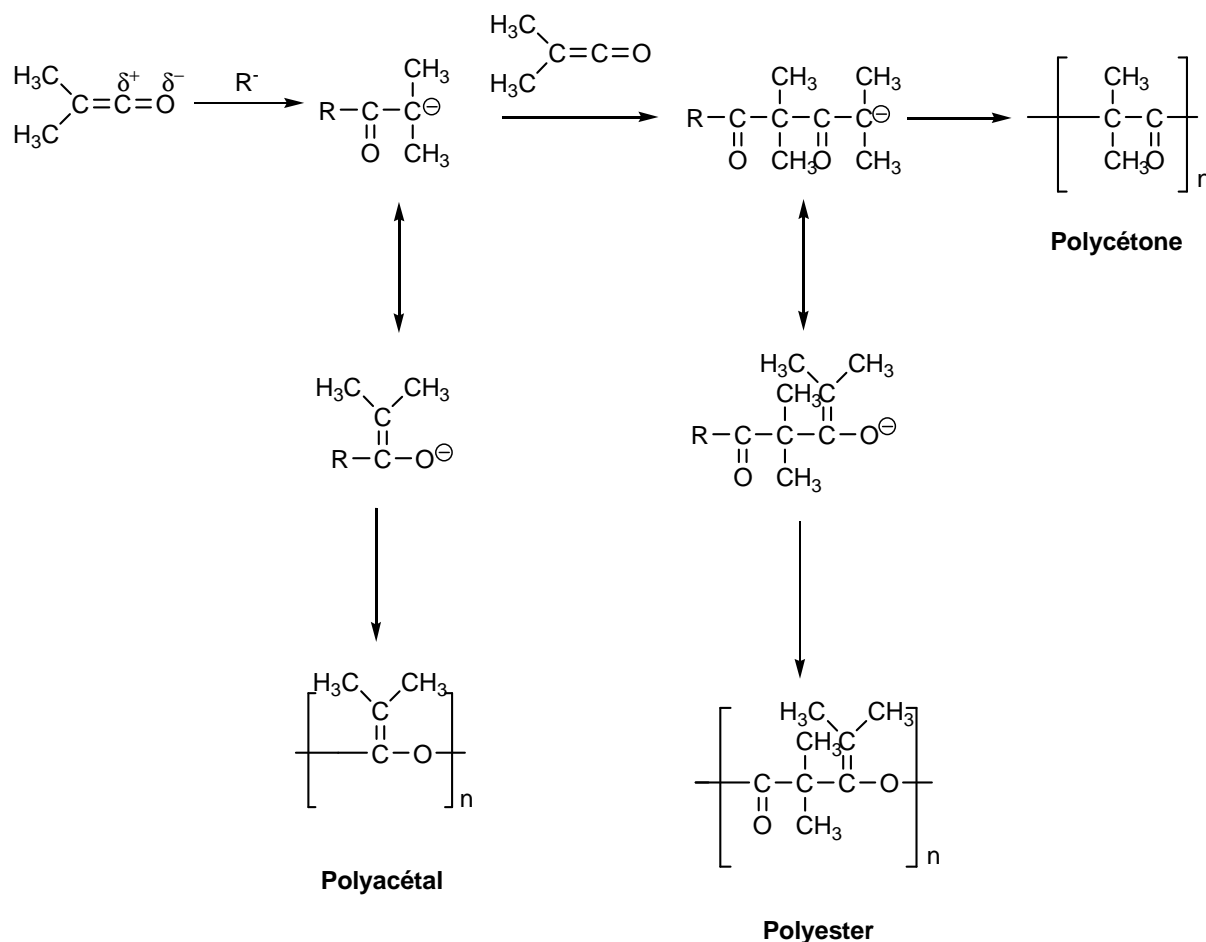
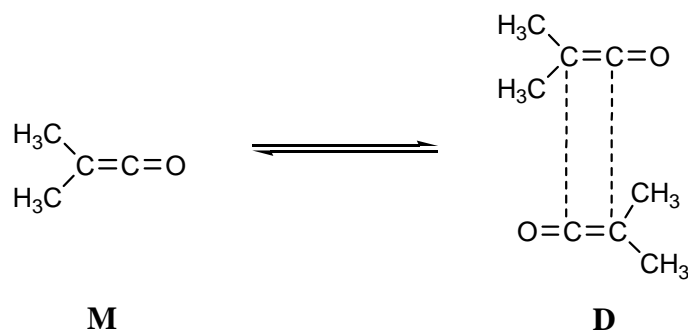


Figure I.17 : Mécanisme général de préparation des trois homopolymères du DMK

Afin d'expliquer la forme polyester en milieu peu polaire, H. Egret émet l'hypothèse de la présence d'un équilibre entre le monomère **M** et une espèce dimère **D**.



Dans un solvant peu polaire, l'espèce **D** est essentiellement majoritaire et l'espèce active est sous forme de paire d'ions en contact. La propagation se faisant sur un des carbonyles de l'espèce **D**, la structure obtenue est alors uniquement de type polyester (Figure I.18).

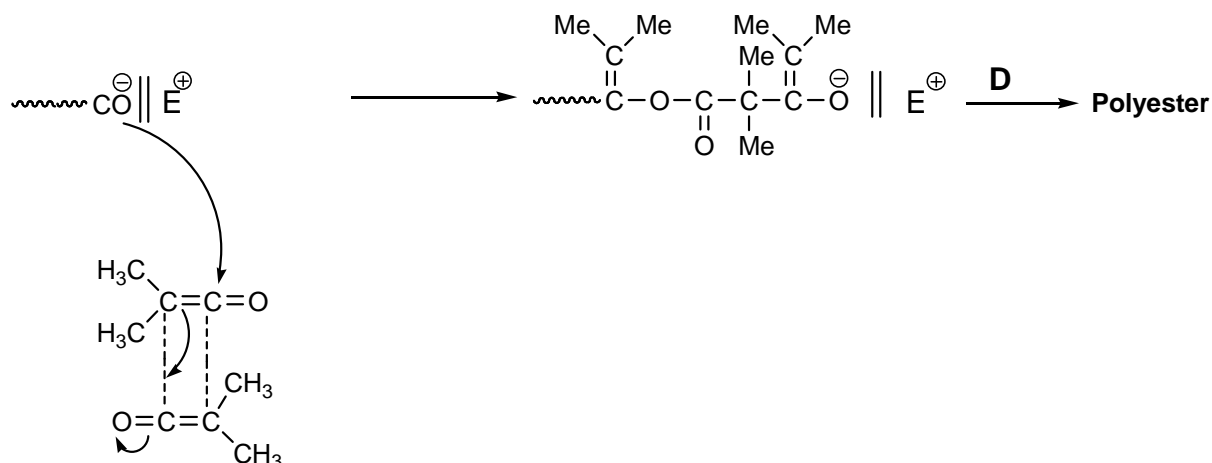


Figure I.18 : Mécanisme de propagation de l'espèce **D** en présence des amorceurs anioniques

Dans un milieu polaire, l'espèce **M** est majoritaire et l'espèce active de type oxonium est sous forme de paires d'ions solvatées avec son contre-ion. L'attaque se fait donc sur le monomère polarisé et plus particulièrement sur le carbonyle pour conduire à un polyacétal (Figure 19).

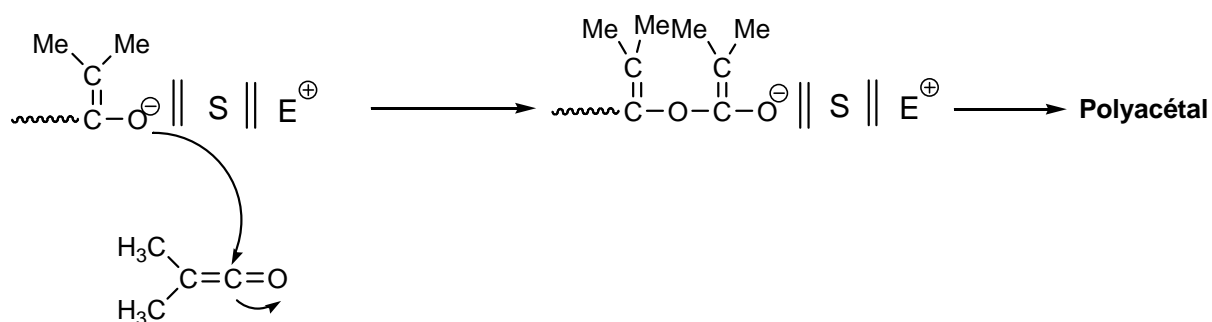


Figure I.19 : Mécanisme de propagation de l'espèce **M**

I.2.1.3 Amorçage par les organométalliques

Les alkyllithiums sont les amorceurs les plus utilisés dans les procédés de polymérisation de la double liaison carbone-carbone comme les méthacrylates ou bien le styrène, en raison de leur stabilité dans les solvants classiques de polymérisation anionique. Ainsi, le *n*-BuLi est l'organolithien le plus utilisé¹⁴. D'autres organolithiens aux groupements alkyles variés tels que l'éthyl-, l'isobutyl-, la *tert*-butyl- ou bien encore le phényllithium ont été testés⁸³. Cependant, seul l'emploi de *n*-BuLi a conduit à une polymérisation avec des rendements supérieurs à 50% dans le cas du DMK^{55,87}. Les organomagnésiens sont moins

utilisés pour amorcer les réactions de polymérisation anionique ; en effet, ils sont moins actifs que les organolithiens à cause du caractère ionique de la liaison carbone-métal qui est plus marqué dans les lithiens que dans les magnésiens⁸³.

L'amorçage du DMK par ces alkyllithiens favorise la formation d'un polyester, avec cependant la présence de chaînes polyacétal et parfois de chaînes polycétone^{82,83}. Dans le cas de la polymérisation du DMK par le *n*-BuLi dans le toluène à basse température, le polymère obtenu possède un enchaînement ester uniquement avec des rendements compris entre 18 et 54%. Ces conditions restent les seules à avoir donné sélectivement le polyester, et ont été brevetées par Eastman Kodak⁸⁷. Le *n*-BuLi reste inefficace dans des solvants polaires comme le nitrobenzène, l'acétonitrile et la pyridine à des températures plus élevées⁸³.

Un autre cétène a été polymérisé par le *n*-BuLi dans plusieurs solvants et à différentes températures, il s'agit de l'éthylphénylcétène (EPK)^{81,86}. Les polymères ont été obtenus avec des rendements supérieurs à 94% dans le THF et le DMF et voisins de 64% dans le toluène. Ces polymères possèdent un enchaînement polyester uniquement. Leur analyse par chromatographie d'exclusion stérique a montré une augmentation linéaire des masses molaires moyennes en fonction du rapport [M]/[A]. L'ensemble des résultats de polymérisation de l'éthylphénylcétène par le *n*-BuLi avec un rapport [M]/[A] = 60 est présenté dans le tableau I.9.

<i>Solvant</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Rendement (%)</i>
THF	- 78	94
THF	- 40	95
THF	- 20	97
THF	0	96
DMF	- 20	99
Toluène	- 20	64

Tableau I.9 : Polymérisation de l'éthylphénylcétène par le *n*-BuLi

De plus, après polymérisation anionique amorcée par le *n*-BuLi, l'ajout d'une quantité précise de méthacrylate de *tert*-butyle a montré que la polymérisation était vivante⁸¹. Cette réaction a permis d'obtenir un copolymère bloc avec une masse molaire moyenne de 27300 g.mol⁻¹ et un indice de polymolécularité de 1,31.

I.2.1.4 Amorçage par les alcoolates de lanthanide

De nouveaux amorces de polymérisation anionique ont été développés par H. Sugimoto et coll.⁸⁸ en 1995 ; il s'agit des alcoolates de lanthanide La(O^{*i*}Pr)₃, Y(O^{*i*}Pr)₃, Sm(O^{*i*}Pr)₃ et Yb(O^{*i*}Pr)₃. Ces amorces ont été utilisés pour la première fois dans la polymérisation des isocyanates à basse température. Les polymères sont obtenus avec des rendements satisfaisants et des masses molaires moyennes très élevées supérieures à 10⁶ g.mol⁻¹.

Les mêmes auteurs se sont intéressés à la polymérisation des cétènes (diéthylcétène et éthylméthylcétène) par ce type d'amorceur dans le toluène, avec un rapport molaire de 1% par rapport au monomère et à différentes températures (6 à 80°C). Des macromolécules de structure polyester ont été sélectivement obtenues au bout de quatre minutes avec des rendements compris entre 13 et 84% et des masses molaires élevées comprises entre 10900 et 55900 g.mol⁻¹. L'amorçage du diéthylcétène par Yb(O^{*i*}Pr)₃ dans le toluène à température ambiante n'a conduit à aucun polymère. Le mécanisme de polymérisation des cétènes avec les alcoolates de lanthanide est schématisé sur la Figure I.20.

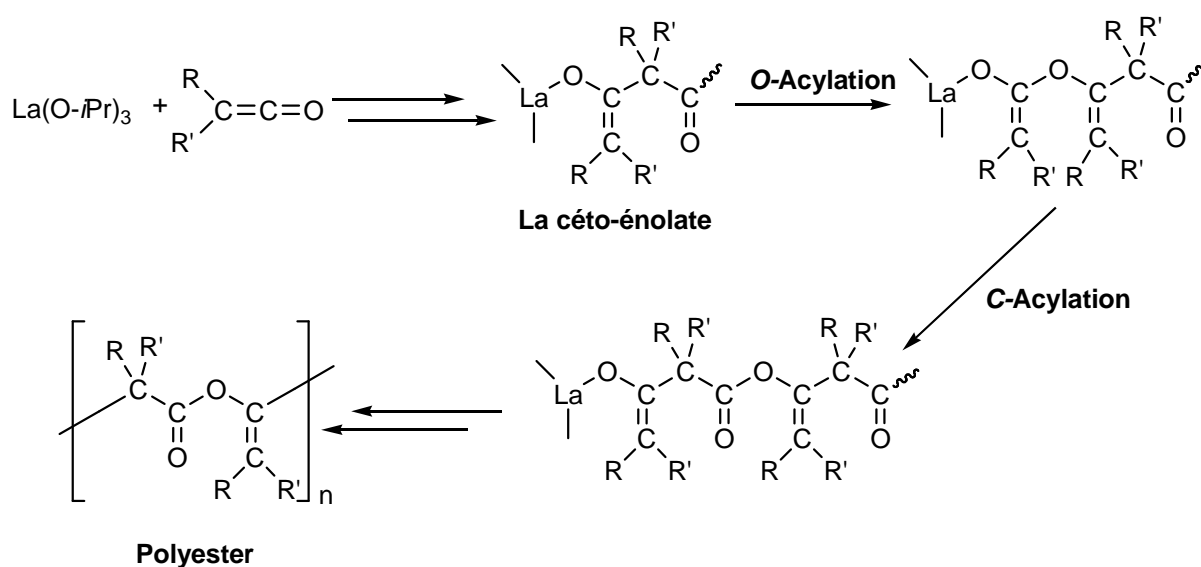


Figure I.20 : Mécanisme de polymérisation des cétènes par les alcoolates de lanthanide

Ces amorceurs ont aussi été utilisés pour la préparation de copolymères à blocs entre des céto-cétènes tels que le diphénylcétène (DPK) ou le diéthylcétène (DEK), et le méthacrylate de méthyle (MMA)⁸¹. La polymérisation par les lanthanides est effectuée dans le THF à température ambiante avec un rapport $[M]/[A] = 10$; la réaction est très rapide et se termine en quatre minutes. Puis 200 équivalents de MMA ont été introduits et laissés sous agitation pendant 24 heures. Les polymères à blocs ont été obtenus avec des rendements compris entre 17 et 69% et des masses molaires entre 12000 et 31000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces auteurs ont aussi observé que ce type d'amorceur n'amorce pas directement le MMA (Figure I.21).

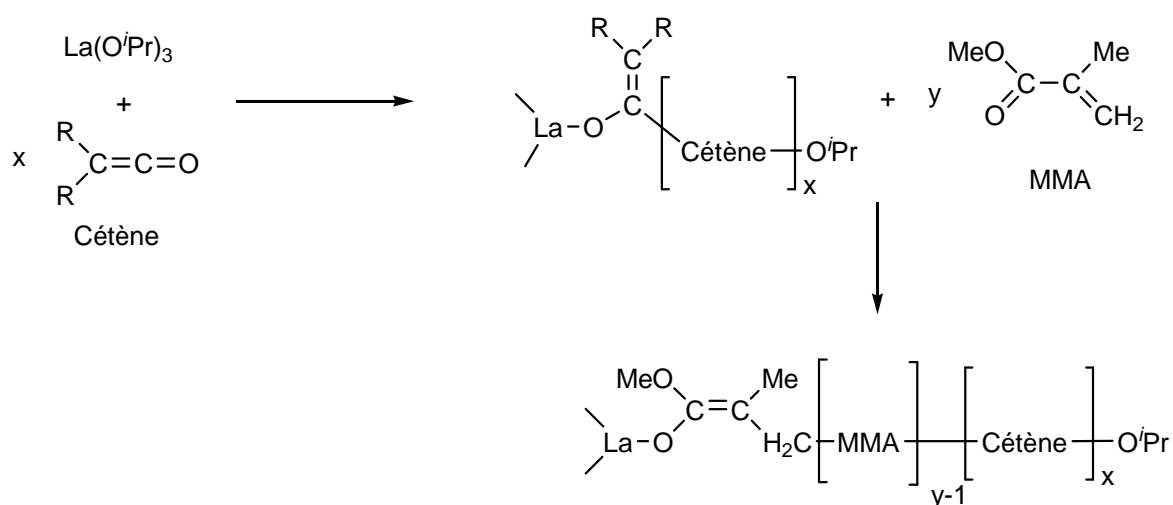


Figure I.21 : Copolymérisation séquentielle entre les céto-cétènes et le MMA

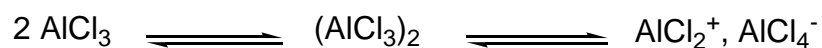
I.2.2 Polymérisation cationique

Les amorceurs cationiques sont généralement des accepteurs d'électrons, ils sont très nombreux et leur choix dépend de la polymérisabilité du monomère. En effet, outre la capacité du cation de l'amorceur à activer le monomère, la réactivité des centres actifs propagateurs est étroitement déterminée par la nature de l'anion associé, issu du système d'amorçage. On distingue couramment trois catégories d'amorceurs :

- les acides de Brønsted (acides protoniques) : ces acides sont d'autant plus efficaces qu'ils sont dissociés dans le milieu réactionnel comme HClO_4 , HSO_3CF_3 , HOCCF_3 , HI ou H_3PO_4 . Ils doivent donc être assez forts pour générer une concentration suffisante d'espèces protonées⁸⁹.



- des composés capables de produire des espèces fortement électrophiles comme le chlorure de triphénylméthyl $(C_6H_5)_3CCl$, le diiode I_2 ou $RCOCl$ en présence de Ag^+ , ClO_4^- .
- les acides de Lewis : substances renfermant un atome dont la couche électronique est incomplète, ils sont donc capables de fixer un doublet électronique ; les plus couramment utilisés sont BF_3 , $AlBr_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$ et $SbCl_5$. Dans quelques cas seulement, il a pu être montré que ces acides de Lewis agissent seuls. Les halogénures d'aluminium, par exemple, seraient susceptibles de s'auto-ioniser à partir d'un agrégat, le plus souvent dimère⁸⁹ :



L'espèce cationique $AlCl_2^+$ s'additionnerait sur la double liaison pour générer le carbocation propagateur.

Les acides de Lewis sont les amorceurs les plus importants en polymérisation cationique et ce sont d'ailleurs les seuls composés décrits dans la littérature dans le cas de la polymérisation cationique du diméthylcétène et du cétène.

I.2.2.1 Amorçage par les halogénures d'aluminium

Dans le cas de la polymérisation du diméthylcétène, seuls le trichlorure d'aluminium et surtout le tribromure d'aluminium ont été efficaces et étudiés par l'équipe de G.F. Pregaglia^{84,90-92}. Ces halogénures d'aluminium, employés à basse température (-30 à -78°C) dans des solvants apolaires comme le toluène ou le *n*-heptane ou encore dans des mélanges de solvants de polarités différentes (comme le nitrobenzène et le tétrachlorure de carbone ou le toluène) favorisent la formation de macromolécules de structure cétone avec des rendements compris entre 6 et 63%.

La polymérisation du cétène par AlCl_3 a été effectuée entre 100 et 150°C, avec un temps de réaction variable de 2 à 100 heures⁹³. Le polymère a été obtenu avec des rendements compris entre 4 et 59%, et il possède initialement un enchaînement cétone (**37**) qui est en équilibre avec la forme conjuguée énoï (**38**), qui est elle-même en équilibre avec la forme céto-énoï (**39**). Le pourcentage de chaque groupement est estimé à 30/70 en faveur de l'énoï (Figure I.22).

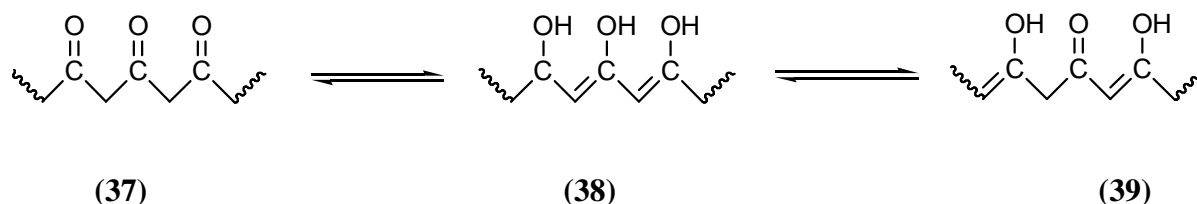


Figure I.22: Structure de la polycétone du cétène en équilibre avec la forme céto-énoï

G.F. Pregaglia et coll.⁷⁹ proposent un mécanisme pour la synthèse du polydiméthylcétène de type polycétone amorcée par les acides de Lewis et en particulier le tribromure et le trichlorure d'aluminium, faisant intervenir la formation d'un ion acylium (**40**) selon le schéma de la Figure I.23.

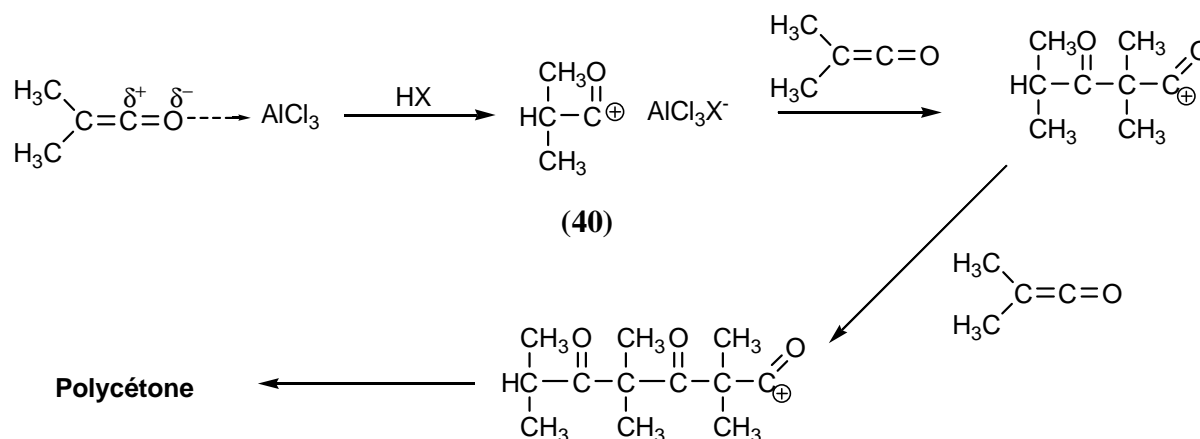


Figure I.23 : Mécanisme de formation de la polycétone du DMK

En milieu polaire (par exemple dans le nitrobenzène), l'hypothèse suggérée par H. Egret, basée sur un équilibre entre les espèces monomère **M** et dimère **D** du diméthylcétène, est en accord avec le mécanisme proposé précédemment. En effet, l'ion acylium stable et sous forme de paires d'ions séparés peut réagir avec le DMK (Figure I.24) qui est l'espèce prépondérante dans l'équilibre entre **M** et **D**.

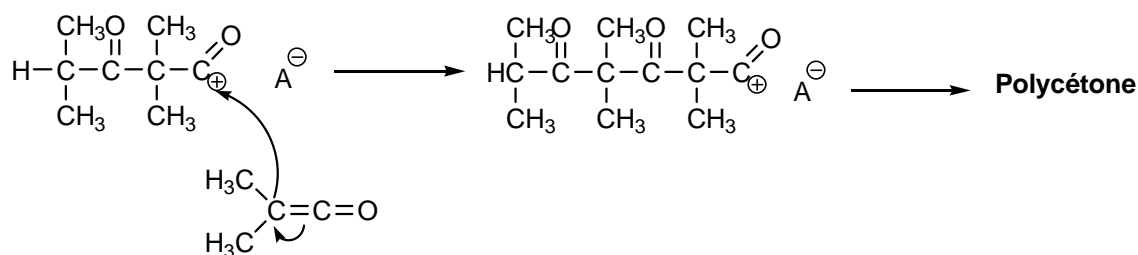


Figure I.24 : Mécanisme de propagation de l'espèce **M** en présence d'amorceur cationique

Dans le cas de solvants apolaires comme le tétrachlorure de carbone, H. Egret⁹⁴ suppose que l'ion acylium et son contre-ion sont solvatés par le diméthylcétène **M** qui est l'espèce la plus polaire dans le milieu bien qu'en faible quantité par rapport à **D**. La réaction entre l'espèce propageante et le DMK est alors possible par le même mécanisme que précédemment. La consommation du monomère entraîne alors le déplacement de l'équilibre entre **M** et **D** en faveur de la dissociation du dimère pour donner le diméthylcétène libre. La propagation peut alors se poursuivre tant que l'espèce **D** sera présente dans le milieu et l'on forme à nouveau le polymère de structure polycétone.

Enfin, pour des solvants ou bien des mélanges de solvants de polarité intermédiaire, la solvation ou non des centres actifs détermine si l'espèce réagissante est sous forme monomère ou dimère. Dans le cas de paires d'ions en contact, l'encombrement du contre-ion par ses atomes d'halogène facilite l'approche de **M** au détriment de **D**. La propagation conduit donc à une polycétone par le même principe que précédemment. Par contre, si des paires d'ions solvatés sont envisagées, la réaction de l'ion acylium avec l'espèce diméthylcétène sous forme dimère est possible selon la Figure I.25 et conduit au polyester.

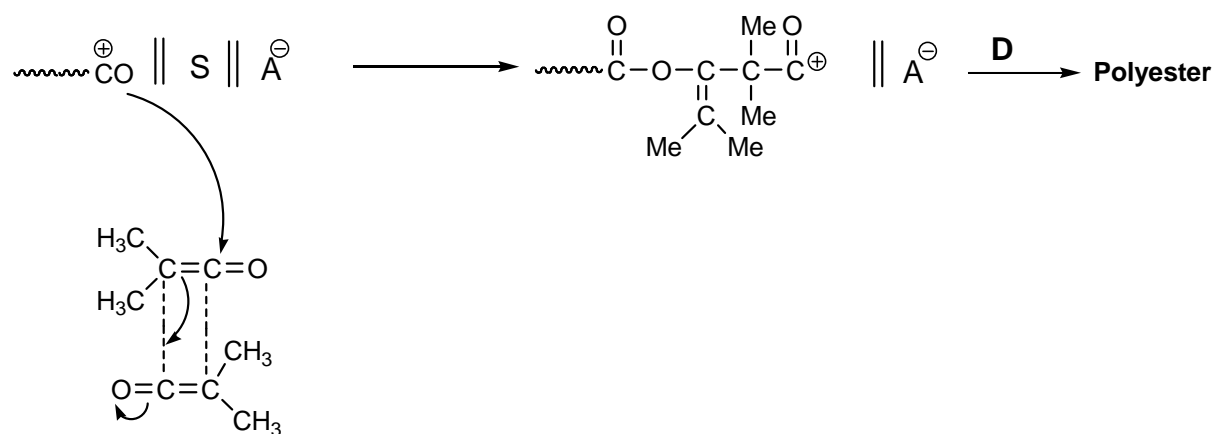


Figure I.25 : Mécanisme de propagation de l'espèce **D** en présence d'amorceur cationique

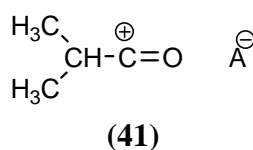
I.2.2.2 Amorçage par les organométalliques, les acides de Lewis faibles et les acides de Brønsted

La polymérisation du DMK par des amorceurs cationiques constitués de composés organométalliques de métaux très électropositifs (ZnBu_2 , BeEt_2 , AlEt_3 , AlClEt_2 , AlCl_2Et) a été étudiée par G.F. Pregaglia^{90,91,95} et Y. Yamashita⁸². Ces organométalliques, utilisés à basse température (-30 à -37°C) dans le toluène, l'éther et un mélange nitrobenzène/toluène, favorisent la formation des motifs cétone et ester avec des rendements généralement faibles.

Le cétène a aussi été polymérisé avec ce type d'amorceur (FeCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , BF_3 , SbCl_5), à haute température (150°C). Le polymère formé de motif céto-énol (**38**) a été isolé avec des rendements compris entre 23 et 75%⁹³.

Plus récemment, H. Egret⁵⁵ a essayé d'amorcer la polymérisation du DMK à partir des acides de Lewis à base de titane (TiCl_4), d'étain (SnCl_4) et de bore (BF_3OEt_2) dans plusieurs solvants (toluène, dichlorométhane, nitrobenzène/tétrachlorure de carbone) à basse température et avec différents rapports $[\text{M}]/[\text{A}]$. Dans ces conditions opératoires, les amorceurs utilisés sont inefficaces et conduisent à la formation du dimère symétrique cyclobutanedione.

Les acides protiques comme l'acide perchlorique (HClO_4) ou bien l'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) ont aussi été testés par H. Egret pour la polymérisation du DMK à différentes températures et dans plusieurs solvants de polymérisation. Mais ces essais sont restés sans résultat. D'après la littérature⁹⁶, des études théoriques ont montré que l'espèce cationique la plus stable (**41**) est bien formée par protonation sur le carbone β de la molécule de DMK, mais cet ion acylium n'est qu'un intermédiaire réactionnel car l'importante réactivité des cétènes vis à vis des composés protiques tels que les acides, les alcools ou bien encore les amines conduit rapidement à des produits d'addition comme indiqué sur la Figure I.26.



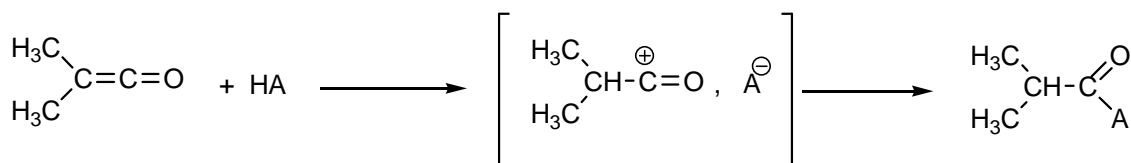


Figure I.26 : Réaction d'addition de l'acide HA sur le DMK

I.3 CARACTERISATION DES POLYMERES

Les structures et propriétés des polymères obtenus à partir de la polymérisation de différents cétoalcènes dans des conditions variables de solvants et de températures, en utilisant des amorceurs de type anionique ou cationique, ont été étudiées largement.

I.3.1 Polyesters

Les polyesters synthétisés à partir du diméthylcétène (DMK), de l'éthylphénylcétène (EPK), du diéthylcétène (DEK), et du diphénylcétène (DPK) ont été analysés par spectroscopie infrarouge (IRTF). Ces polyesters possèdent une bande intense caractéristique vers $1735\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ due à une importante vibration du carbonyle de la fonction ester. D'autres bandes de vibration vers 1200 , 1100 et 1050 cm^{-1} caractéristiques de la liaison C-O-C du motif polyester ont été observées^{55,80,90,95}.

Pour déterminer sans ambiguïté la structure de ces polymères, l'étude par RMN est nécessaire⁹⁴. L'analyse de ces polymères par RMN du carbone révèle les pics caractéristiques de la structure polyester : le carbonyle de la fonction ester vers 170 ppm ainsi que les deux carbones vinyliques entre 120 et 140 ppm.

La réduction du polyester par LiAlH_4 est une analyse capitale pour vérifier l'enchaînement de type polyester. Cette étude a été effectuée par G.F. Pregaglia et coll.^{80,90,97} et conduit dans le cas des polyesters à un produit de type cétoalcool, ou à sa forme tautomère, avec des rendements supérieurs à 80% (Figure I.27).

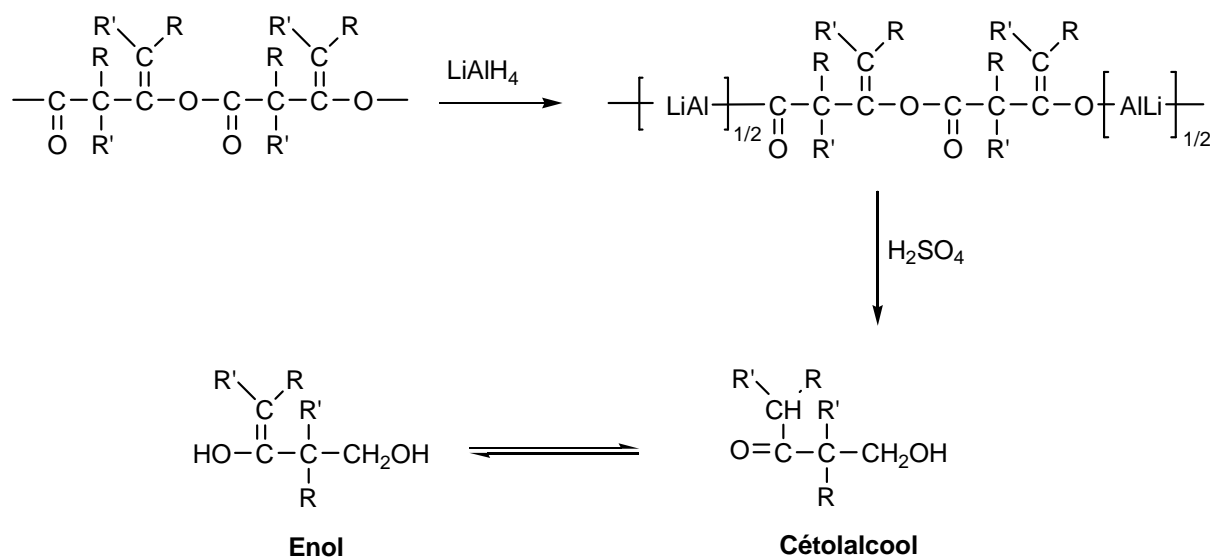


Figure I.27 : Réduction du polyester formé par différents cétènes (DEK, EPK, DMK, DPK) par LiAlH_4

Les propriétés physiques du polyester du DMK (températures de transition vitreuse, de fusion, de dégradation, taux de cristallinité et perméabilité à l'oxygène) sont récapitulées dans le Tableau I.10.

Propriétés	T_g (°C)	T_f (°C)	$T_{\text{dég.}}$ (°C)	X_c	PO_2
DMK	70 - 90	155 - 190	320	$0,33 \leq X_c \leq 0,41$	-

Tableau I.10 : Propriétés physiques du DMK

I.3.2 Polycétones

Les polycétones issues du DMK et du cétène sont insolubles dans la plupart des solvants organiques classiques. Elles ont été analysées dans un premier temps par spectroscopie infrarouge, qui montre une bande de forte intensité correspondant à la vibration du groupement carbonyle à 1670 cm^{-1} dans le cas du DMK.

L'analyse de cette polycétone par RMN du carbone a été effectuée dans un mélange hexafluoroisopropanol/ CDCl_3 . Le spectre RMN montre un pic singulet caractéristique du carbone quaternaire de la fonction cétone entre 205 à 215 ppm.

La réduction de la polycétone du DMK par LiAlH_4 en suspension dans le THF⁹⁵ conduit essentiellement au polydiméthylvinylalcool, identifié par IR par une bande de forte intensité à 3310 cm^{-1} (Figure I.28).

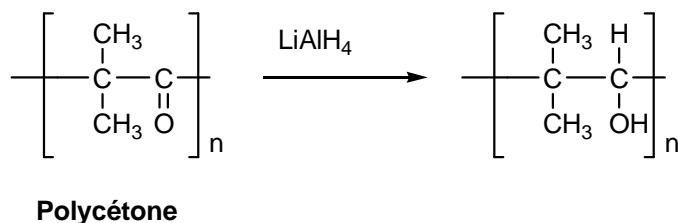


Figure I.28 : Réduction de la polycétone du DMK par LiAlH_4

Dans le cas du cétène, le polymère obtenu par polymérisation cationique, ainsi que ses formes d'équilibre, révèle par IR des bandes caractéristiques à 3400 , 1718 , 1655 et 1600 cm^{-1} . L'analyse de ces polymères par RMN du solide montre la présence de deux pics caractéristiques à 127 et 210 ppm correspondant à la structure céto-énol (**39**)⁹³.

Les propriétés physiques de ces polymères ont également été étudiées dans le cas du DMK (Tableau I.11).

Propriétés	T_g (°C)	T_f (°C)	$T_{\text{dég.}}$ (°C)	X_c	PO_2 $\left(\frac{\text{cm}^3 \text{ mm}}{\text{m}^2 \text{ jour atm}} \right)$
DMK	65 - 75	155 - 185 220 - 250	330	$0,29 \leq X_c \leq 0,45$	7.10^{-3}

Tableau I.11 : propriétés physiques de la polycétone du DMK

I.3.3 Polyacétals

Le seul homopolyacétal qui a été synthétisé à partir des cétènes est celui du DMK. Il a été préparé par polymérisation anionique, et obtenu le plus souvent en mélange avec le polyester. Le spectre infrarouge de ce polymère présente une bande caractéristique de forte absorbance à 1710 cm^{-1} attribuée à la vibration des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$.

La caractérisation de ce polymère par RMN du carbone montre un pic vers 100 ppm caractéristique de l'un des carbones sp^2 : la présence de ce pic vers 90- 105 ppm permet de différencier la structure polyacétal du polyester.

La réduction du polyacétal par $LiAlH_4$ dans le THF s'avère être une réaction intéressante. En effet, contrairement au polyester qui dans le cas d'une réduction conduit au cétoalcool décrit précédemment, G. F. Prégaglia et coll.⁴³ ont observé la formation de l'aldéhyde (Figure I.29) qui est donc caractéristique des enchaînements acétal.

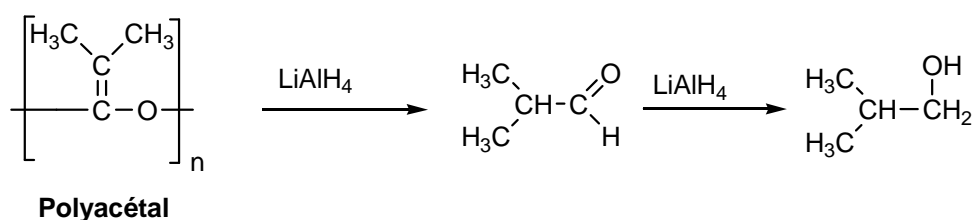


Figure I.29 : Réduction du polyacétal du DMK par $LiAlH_4$

I.4 CONCLUSION

Les cétènes, par leur double liaison $C=C$ et leur groupement carbonyle $C=O$ adjacents, apparaissent comme des composés très réactifs, polarisés, avec plusieurs formes mésomères. Synthétisés pour la première fois au début du siècle dernier, ils n'ont pourtant été que peu étudiés avant le milieu du $XX^{\text{ème}}$ siècle.

Le DMK reste le composé le plus étudié dans la famille des cétènes ; les réactions de synthèse et de polymérisation ont été largement développées pour ce monomère. La polymérisation anionique d'autres céto-cétènes porteurs notamment de groupements phényle, a aussi été mentionnée. Les aldocéto-cétènes sont très réactifs et très instables même à basse température, ce qui limite leur développement par rapport à leurs homologues les céto-cétènes. Parmi les aldocéto-cétènes étudiés dans la littérature, on trouve uniquement le méthylcétène et l'éthylcétène. Ces réactifs dimérisent spontanément à partir de $-50^\circ C$ et conduisent au dimère symétrique cyclobutanedione, puis à la forme énol. Cette dernière conduit alors au trimère.

Plusieurs méthodes de synthèse de l'éthylcétène ont été décrites dans la littérature. La méthode de Staudinger modifiée par McCarney permet de préparer l'éthylcétène en quantités

importantes et un rendement de 65%. Cette méthode nous apparaît la plus adaptée pour effectuer, dans un premier temps, la préparation de l'éthylcétène.

La polymérisation de l'éthylcétène n'a jamais été réalisée, et aucun polymère issu des aldocétènes n'a été synthétisé. Nous adapterons donc les conditions de solvant, de température et les amorceurs utilisés pour d'autres cétènes, notamment le DMK.

Enfin il ne faut pas oublier de prendre en compte l'aspect sécurité, les cétènes étant d'une part des composés très toxiques, et d'autre part de très bons réactifs avec l'oxygène de l'air pour former des polyperoxydes dangereusement explosifs. Bien que ces peroxydes se décomposent au-dessus de -20°C , la dimérisation spontanée de l'éthylcétène à température ambiante contraint à manipuler dans la zone de formation et d'instabilité de ces composés. Il sera donc nécessaire de prendre des mesures particulières afin d'éviter ces risques.

1. Staudinger, H., *Ber.* **1905**, 38, 1735-9.
2. Staudinger, H.; Klever, H. W., *Ber.* **1906**, 39, 968-71.
3. Staudinger, H.; Klever, H. W., *Ber.* **1908**, 41, 906-9.
4. Satchell, D. P. N.; Satchell, R. S., *Chem. Soc. Rev.* **1975**, 4 (2), 231-50.
5. Seikaly, H. R.; Tidwell, T. T., *Tetrahedron* **1986**, 42 (10), 2587-613.
6. Zarras, P.; Vogl, O., *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16 (2-3), 173-201.
7. Taeschler, C., *Ketenes, Ketene Dimers, and Related Substances*, 25 Juin **2010**.
8. Jenkins, A. D., *J. Chem. Soc.* **1952**, 2563-8.
9. McCarney, C. C.; Ward, R. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 1600-4.
10. Angyal, C. L.; Barclay, G. A.; Hukins, A. A.; Lefevre, R. J. W., *J. Chem. Soc.* **1951**, (OCT), 2583-8.
11. Bak, B.; Christia.Jj; Kunstman.K; Nygaard, L.; Rastrupa.J, *J. Chem. Phys* **1966**, 45 (3), 883-7.
12. Werstiuk, N. H.; Ma, J. G.; McAllister, M. A.; Tidwell, T. T.; Zhao, D. C., *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* **1994**, 90 (22), 3383-90.
13. Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Woodruff, M., *Aust. J. Chem.* **1979**, 32 (10), 2103-9.
14. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., Wiley, Ed. *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*: **1968**; Vol. 8, pp 45-57.
15. Allred, E. L.; Grant, D. M.; Goodlett, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 673-4.
16. Firl, J.; Runge, W. Z., *Naturforsch* **1974**, 29B, 393-8.
17. Masters, A. P.; Sorensen, T. S.; Ziegler, T., *J. Org. Chem.* **1986**, 51 (18), 3558-9.
18. Gerry, M. C. L.; Lewis-Bevan, W.; Westwood, N. P. C., *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 676-7.
19. Maquestiau, A.; Flammang, R.; Pauwels, P., *Org. Mass Spectrom.* **1983**, 18 (12), 547-52.
20. Gano, J. E.; Jacobson, R. H.; Wettach, R. H., *Angew Chem Int Ed Engl* **1983**, 22, 165-6.
21. Mal'tsev, A. K.; zuev, P. S.; Nefedov, O. M., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **1985**, 957-8.
22. Coomber, J. W.; Pitts, J. N.; Schrock, R. R., *Chem. Commun.* **1968**, (4), 190-1.
23. Duddeck, H.; Praas, H. W., *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31 (2), 182-4.
24. Holroyd, R. A.; Blacet, F. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4830-4.
25. Turro, N. J.; Chow, M.-F.; Ito, Y., *Singlet Oxygen React. Org. Compd. Polym., [Pap. EUCHEM Conf.]* **1978**, 174-81.
26. Staudinger, H.; Dyckerhoff, K.; Klever, H. W.; Ruzicka, L., *Ber.* **1925**, 58B, 1079-87.
27. Houk, K. N.; Strozier, R. W.; Hall, J. A., *Tetrahedron Letters* **1974**, (11), 897-900.
28. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., *Macromol. Syn.* **1968**, 3, 152-60.
29. Tidwell, T. T., *Ketenes*. Wiley Interscience: New-York, **1995**, 665-5.
30. France, S.; Weatherwax, A.; Taggi, A. E.; Lectka, T., *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37 (8), 592-600.
31. Staudinger, H.; Klever, H. W., *Ber.* **1907**, 40, 1149-53.
32. Tidwell, T. T., Wiley Interscience: New-York **1995**, 52-149.
33. Ogata, Y.; Adachi, K., *J. Org. Chem.* **1982**, 47 (7), 1182-4.
34. Haener, R.; Laube, T.; Seebach, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (19), 5396-403.
35. Hasek, R. H., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3ème ed.; Wiley: New-York, **1980**; Vol. 13.
36. Brady, W. T.; Watts, R. D., *J. Org. Chem.* **1980**, 45 (17), 3525-7.
37. Hodous Brian, L.; Fu Gregory, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (8), 1578-9.
38. Staudinger, H., *Ber.* **1906**, 39, 3062-7.
39. Hasek, R. H.; Clark, R. D.; Elam, E. U.; Martin, J. C., *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 60-4.

40. Elam, E. U., *J. Org. Chem.* **1967**, 32 (1), 215-6.
41. Huisgen, R.; Otto, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (19), 5342-3.
42. Pregaglia, G. F.; Mazzanti, G.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961**, 48, 234-6.
43. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M.; Cambini, M., *Makromol. Chem.* **1963**, 67, 10-30.
44. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1152-4.
45. Erickson, J. L. E.; Kitchens, G. C., *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 460-3.
46. Woodward, R. B.; Small, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72 (3), 1297-304.
47. Enk, E.; Spes, H., *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1961**, 73 (10), 334-50.
48. Farnum, D. G.; Johnson, J. R.; Hess, R. E.; Marshall, T. B.; Webster, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (22), 5191-7.
49. Baldwin, J. E., *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1882-3.
50. Hanford, W. E.; Sauer, J. C., *Org. React. (N. Y.)* **1946**, 108-40.
51. Lacey, R. N., *Chemistry of the alkenes*. Patai S. ed.; Interscience: New York, **1964**; 1161-227.
52. Ward, R. S., *Chemistry of ketenes, allenenes, and related compounds* Patai S. ed.; Wiley: New York, **1980**; 223-77.
53. Borrmann, D., *Methoden der Organischen Chemie* theime Verlag: Stuttgart, **1968**; Vol. 7, Part 4.
54. Schaumann, E.; Scheibleich, S., *Methoden der Organischen Chemie*. Theime Verlag: Stuttgart, **1993**; Vol. E15, 2353-530, 2818-81, 2933-57.
55. Egret, H. Synthèse et caractérisation des polymères du diméthylcétène, application à la perméabilité aux gaz. Université de Rouen, Rouen, **1998**.
56. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétés des polydiméthylcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, **2004**.
57. Brestaz, M. Synthèse et caractérisation de polyesters à base de diméthylcétène et de composés carbonylés, INSA de Rouen, Rouen, **2009**.
58. 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.
59. Haller, I.; Srinivasan, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (5), 1144-5.
60. Staudinger, H., *Ber.* **1911**, 44, 1619-23.
61. Ræuohnd, N.; M., M. H., *J. Org. Chem.* **1958**, 23 (11), 1642-5.
62. Wear, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2390-1.
63. Brady, W. T.; Scherubel, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95 (22), 7447-9.
64. Calter, M. A., *J. Org. Chem.* **1996**, 61 (23), 8006-7.
65. Staudinger, H.; Ruzicka, L., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 380 (1/3), 278-303.
66. Staudinger, H.; Bereza, S., *Ber.* **1909**, 42, 4908-18.
67. Staudinger, H.; Klever, H. W., *Ber.* **1908**, 41, 594-600.
68. Staudinger, H.; Felix, F.; Harder, H., *Helvetica Chimica Acta* **1925**, 8, 306-13.
69. Staudinger, H.; Anthes, E.; Schneider, H., *Ber.* **1913**, 46, 3539-51.
70. Staudinger, H.; Schneider, H., *Helvetica Chimica Acta* **1923**, 6, 316-21.
71. Mugno, M.; Bornengo, M., *Chimica e l'Industria (Milan, Italy)* **1963**, 45 (10), 1216-21.
72. Mugno, M.; Bornengo, M., *Chimica e l'Industria (Milan, Italy)* **1964**, 46 (1), 5-9.
73. Hasek, R. H.; Elam, E. U. Dialkyl ketenes. GB965762, **1964**.
74. Parker, L. M.; Bibby, D. M.; Miller, I. J., *J. Catal.* **1991**, 129 (2), 438-46.
75. Martinez, R.; Huff, M. C.; Barteau, M. A., *Appl. Catal., A* **2000**, 200 (1-2), 79-88.
76. 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, **2001**.

77. Staudinger, H.; Felix, F.; Harder, H., *Helvetica Chimica Acta* **1925**, 8, 306-32.
78. Pasquon, I.; L., P.; Giannani, U., *Encyclopedia of polymer science and technology*, 2^{eme} Ed, Wiley, New York, **1989**, 15, 713-5.
79. Pregaglia, G.; Binaghi, M., Stereochemistry of Macromolecules. **1967**, 2, 111-75.
80. Sugimoto, H.; Kanai, M.; Inoue, S., *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1651-5.
81. Sudo, A.; Uchino, S.; Endo, T., *Macromolecules* **1999**, 39 (10), 1711-3.
82. Yamashita, Y.; Nunomoto, S., *Macromol. Chem.* **1962**, 58, 244-6.
83. Yamashita, Y.; Miura, S.; Nakamura, M., *Makromol. Chem.* **1963**, 68, 31-47.
84. Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Makromol. Syn.* **1968**, 3, 150-65.
85. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M.; Cambini, M., *Makromol. Chem.* **1962**, 51, 148-53.
86. Sudo, A.; Uchino, S.; Endo, T., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2000**, 38 (7), 1073-82.
87. Cash, G. O., Jr.; Martin, J. C. Dialkyl ketene polymers prepared with butyllithium catalyst. US 3,321,441, **1967**.
88. Fukuwatari, N.; Sugimoto, H.; Inoue, S., *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 1-7.
89. Fontanille, M.; Gnanou, Y., *Chimie et Physico-Chimie des Polymères*. 2^{ed}; PARIS, **2010**.
90. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961**, 44-46, 537-49.
91. Montecatini Societa Generale Per L'Industria Miniraria E Chimica. GB 893,308, **1960**.
92. Montecatini Societa Generale Per L'Industria Miniraria E Chimica. 987,370, **1964**.
93. Olah, G. A.; Zadok, E.; Edler, R.; Adamson, D. H.; Kasha, W.; Prakash, G. K. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111 (25), 9123-4.
94. Egret, H.; Couvercelle, J.-P.; Belleney, J.; Bunel, C., *Eur. Polym. J.* **2002**, 38 (10), 1953-61.
95. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M.; Peraldo, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4742-3.
96. Bouchoux, G.; Hoppilliard, Y., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92 (21), 5869-74.
97. Linear, high-molecular-weight ketene polymers. GB 893,308, **1962**.

CHAPITRE II :

SYNTHESE DE L'ETHYLCETENE

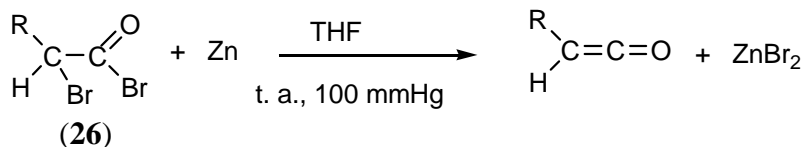
I.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de l'éthylcétène. Dans un premier temps, nous rappellerons le procédé de préparation de l'éthylcétène dans le THF par la méthode de McCarney¹, qui présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et permet de synthétiser l'éthylcétène avec un rendement satisfaisant et des quantités intéressantes. Nous présenterons également les différentes méthodes permettant de déterminer le rendement en éthylcétène formé par cette méthode. A la fin de ce paragraphe, nous présenterons des tentatives de préparation de l'éthylcétène par la même méthode mais dans d'autres solvants organiques de polarités différentes.

Dans un deuxième temps, nous étudierons une nouvelle voie de synthèse de l'éthylcétène. Il s'agit de la pyrolyse de l'anhydride butyrique à haute température et sous pression réduite. Cette technique, déjà largement étudiée au laboratoire pour la préparation du DMK, n'a jamais été appliquée pour la synthèse de l'éthylcétène. Elle est relativement difficile et contraignante à mettre en œuvre mais elle nous permettrait de récupérer l'éthylcétène pur, afin de le polymériser dans différents solvants.

II.2 SYNTHÈSE DE L'ETHYLCETÈNE PAR LA MÉTHODE DE McCARNEY

Pour rappel, la synthèse de l'éthylcétène par la méthode de McCarney est réalisée suivant l'équation ci-dessous :



II.2.1 Montage

Pour l'ensemble du montage utilisé dans la synthèse de l'éthylcétène, nous nous sommes inspirés du procédé décrit par C. C. McCarney en 1975¹ en multipliant les proportions par huit.

Le montage utilisé est composé de deux parties détaillées sur la Figure II. 1 :

- le réacteur de synthèse (**A**) dans lequel les réactifs de départ sont introduits;
- le réacteur de polymérisation (**B**) préalablement refroidi dans l'azote liquide (-180°C) pour piéger l'éthylcétène.

Le protocole expérimental de la synthèse est présenté en Annexe 1.

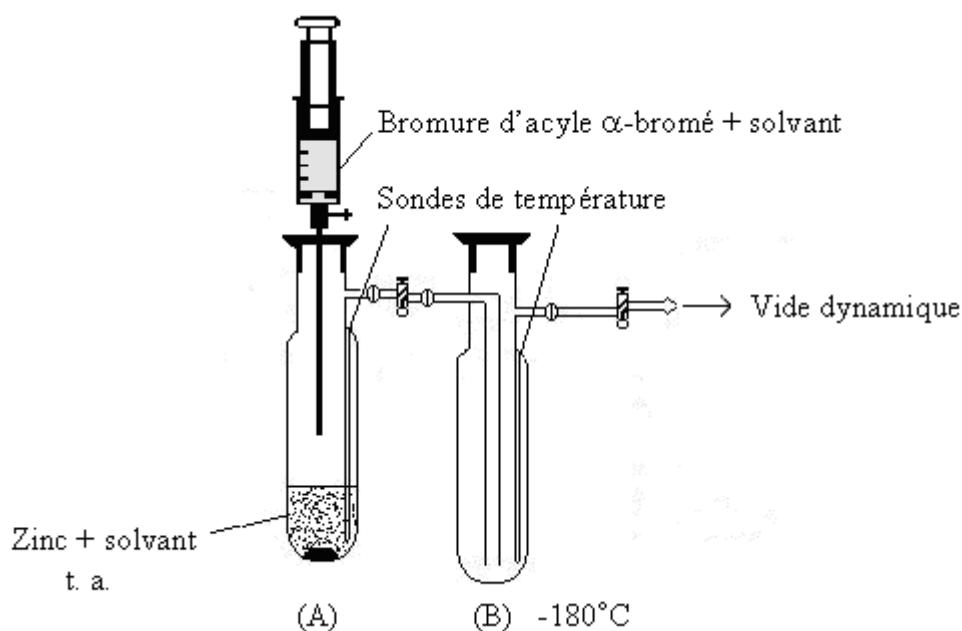


Figure II. 1 : Montage de synthèse de l'éthylcétène par la méthode de McCarney

L'éthylcétène est préparé par réaction du zinc activé en suspension dans le THF anhydre, sur le bromure de butyryle α -bromé introduit goutte à goutte grâce à une seringue étanche aux gaz, via le mélange binaire : bromure de butyryle α -bromé / THF anhydre (volume/volume, 1/4). La réaction se fait sous une pression réduite de 130 mbar et à température ambiante. La réaction du bromure de butyryle α -bromé avec le zinc est exothermique, ce qui conduit à l'augmentation de la température dans le réacteur (**A**). L'éthylcétène formé dans le réacteur (**A**) co-distille immédiatement et est piégé dans le réacteur (**B**).

On isole ensuite les deux réacteurs (**A**) et (**B**). Le contenu du réacteur (**A**) est neutralisé très lentement par ajout d'un excès d'éthanol, qui réagit sur le bromure de butyryle α -bromé résiduel et l'éthylcétène qui n'aurait pas été entraîné, pour donner les esters correspondants. Le réacteur (**B**) est alors réchauffé à la température de polymérisation souhaitée : la solution se colore en vert citron, couleur caractéristique de l'éthylcétène.

Le point clé de cette étape de synthèse de l'éthylcétène est la maîtrise de la vitesse d'introduction du bromure de butyryle α -bromé : en effet, les réacteurs étant sous vide et l'ajout se faisant manuellement à l'aide d'une seringue sur laquelle un robinet est fixé, il s'est avéré très difficile de maintenir un débit stable tout au long de la réaction. Ceci s'est traduit par des réactions parfois chaotiques conduisant à :

- une exothermie accompagnée d'un fort bouillonnement dans le réacteur (**A**), qui entraîne le zinc et les résidus de la réaction dans le réacteur (**B**) ; cette exothermie augmente également la vitesse de distillation du THF : le milieu réactionnel devient alors très visqueux, ce qui rend la réaction entre le zinc et le bromure de butyryle α -bromé difficile ;
- une augmentation de la température dans le réacteur (**B**) lors de la condensation des vapeurs THF-éthylcétène ; cette température doit absolument être contrôlée pour limiter la dimérisation de l'éthylcétène.

II.2.2 Calcul du rendement

La méthode de McCarney ne permettant pas d'isoler l'éthylcétène (celui-ci est récupéré en solution dans le THF), le calcul direct du rendement n'est pas possible. Nous nous sommes alors tournés vers différentes méthodes de détermination du rendement.

II.2.2.1 Détermination a posteriori du rendement par pesée

Après la réaction de polymérisation, le rendement de synthèse de l'éthylcétène dans le réacteur (**B**) a été déterminé a posteriori en pesant la matière récupérée après évaporation du solvant. En effet, l'éthylcétène ne reste jamais sous forme de monomère après polymérisation, il se transforme en polymère et en mélange de dimère et de trimère quand la température du milieu réactionnel augmente. L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur la Figure II.2.

Ce rendement est compris entre 18 et 48% avec une moyenne de $30 \pm 7\%$. La dispersion observée est liée directement aux conditions opératoires qui sont difficiles à contrôler telles que l'ajout manuel du bromure de butyryle α -bromé.

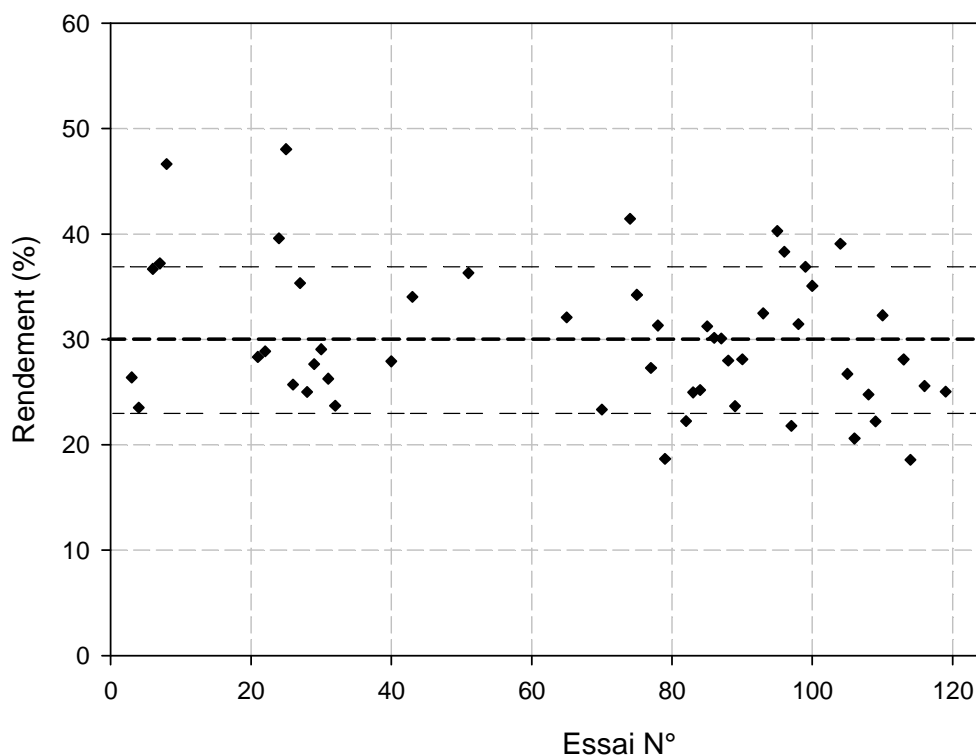


Figure II.2 : Rendement en éthylcétène obtenu dans le réacteur (B) par pesée de la matière obtenue en fin de manipulation

II.2.2.2 Détermination du rendement par dosage en retour de l'aniline

Le dosage en retour d'un réactif en excès est une méthode très utilisée pour déterminer le rendement dans le cas des synthèses complexes. Dans le cas de l'éthylcétène, nous avons réalisé le dosage en retour d'un excès d'aniline (1), suite à la réaction de l'aniline fraîchement distillée avec l'éthylcétène qui conduit à la formation de l'anilide (2) selon l'équation présentée sur la Figure II.3 :

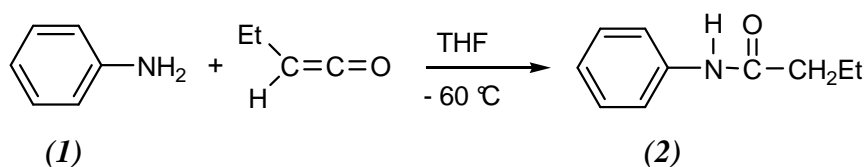


Figure II.3 : Réaction de l'aniline avec l'éthylcétène

L'excès d'aniline n'ayant pas réagi est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique dans l'isopropanol (Annexe 2). Deux méthodes différentes ont été utilisées pour effectuer ce dosage :

II.2.2.2.1 Dosage colorimétrique

Le titrage colorimétrique décrit par C. C. McCarney¹ est réalisé à l'aide d'un indicateur coloré, le bleu de bromophénol, qui se caractérise par une zone de virage située entre 3,0 et 4,0, correspondant au changement de couleur du jaune au bleu. Ce dosage a été effectué trois fois, le rendement en éthylcétène formé est compris entre 38 et 54%, avec une moyenne de $47 \pm 8\%$. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le Tableau II.1. Cette méthode s'est révélée peu précise car, à l'équivalence, le changement de couleur de l'indicateur coloré est très difficile à observer, et donc la détermination du volume équivalent reste très approximative. Nous avons donc envisagé d'effectuer un dosage potentiométrique.

<i>Essai n°</i>	<i>n_{dibromo} (mmol)</i>	<i>n_{EK} (mmol)</i>	<i>Rdt (%)</i>
10	84,8	45,7	54
11	104,0	50,4	48
12	78,5	29,7	38

dibromo : bromure de butyryle α -bromé

Tableau II.1 : Dosage de l'éthylcétène par la méthode colorimétrique

II.2.2.2.2 Dosage potentiométrique

Comme pour le dosage colorimétrique, le dosage potentiométrique a été effectué trois fois, le rendement en éthylcétène est en moyenne de $26 \pm 1\%$. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le Tableau II.2. Le dosage effectué par cette méthode est donc beaucoup plus précis et répétable que le dosage colorimétrique : en effet, le volume équivalent obtenu à partir de la courbe d.d.p. = $f(V_{\text{HCl versé}})$ est facilement déterminé par la méthode des tangentes. De plus, cette valeur est proche de celles obtenues par pesée a posteriori (cf. II.2.2.1).

<i>Essai n°</i>	<i>n_{dibromo} (mmol)</i>	<i>n_{EK} (mmol)</i>	<i>Rdt (%)</i>
102	86,1	22,7	26
107	92,4	22,9	25
124	98,7	26,0	26

dibromo : bromure de butyryle α -bromé

Tableau II.2 : Dosage de l'éthylcétène par la méthode potentiométrique

Le dosage en retour de l'éthylcétène par une méthode potentiométrique est donc une technique intéressante et fiable pour déterminer le rendement de synthèse de ce monomère. Cependant, une fois l'éthylcétène dosé, il ne peut plus être utilisé pour les réactions de polymérisation : ce dosage ne peut donc pas être effectué de façon systématique. Nous nous sommes alors tournés vers une méthode permettant de déterminer la quantité réelle d'éthylcétène dans chaque essai en utilisant une sonde UV-Visible.

II.2.2.3 Détermination du rendement par une sonde UV-Visible couplée à un bilan massique

La concentration en éthylcétène dans le THF a été déterminée par spectroscopie UV-Visible grâce à une sonde optique (Annexe 3). Cette technique permet de mesurer l'absorbance du milieu présent dans le réacteur (**B**), et donc la concentration en éthylcétène. Pour cela, un étalonnage de la sonde UV-Visible a été nécessaire (Figure II.4).

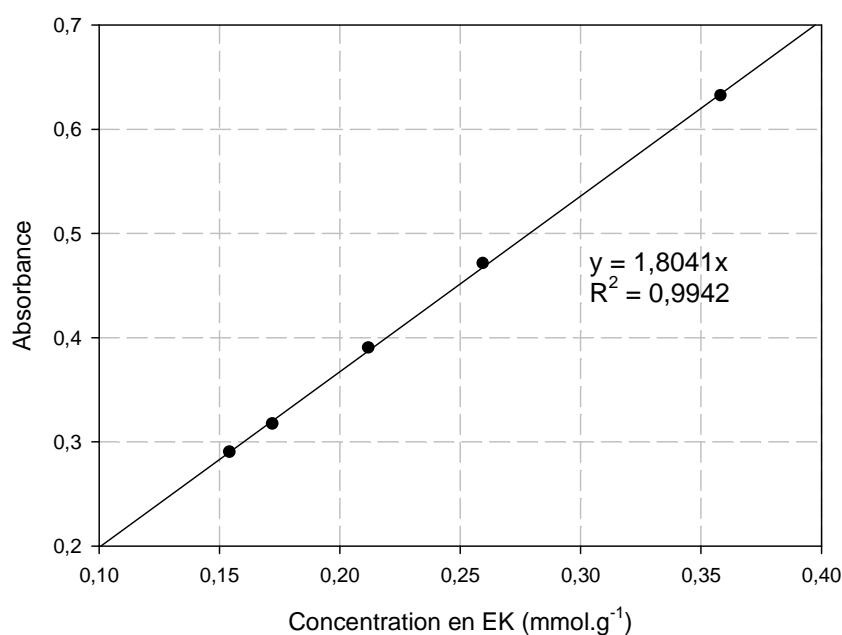


Figure II.4 : Etalonnage de la sonde UV-Visible dans le THF

Cet appareillage étant arrivé relativement tard au laboratoire, la concentration en éthylcétène dans le THF n'a pu être déterminée que pour quelques essais. L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur la Figure II.5. Cette concentration est en moyenne de $0,34 \pm 0,07 \text{ mmol.g}^{-1}$.

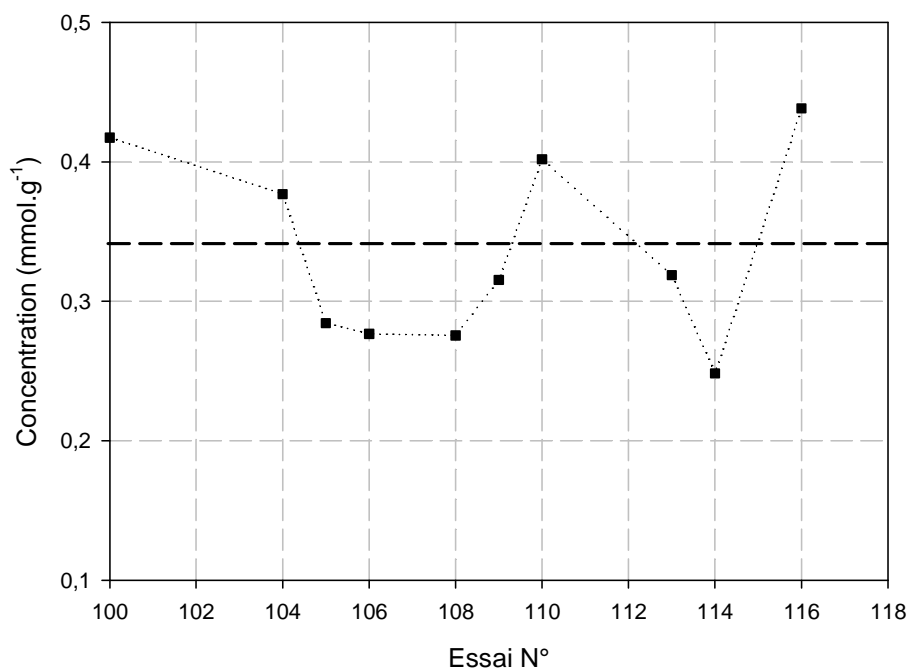


Figure II.5 : Concentration de l'éthylcétène préparé dans le THF

Afin de déterminer la quantité exacte d'éthylcétène formé dans le réacteur (**B**), nous avons couplé la concentration obtenue par la sonde UV avec un bilan massique. Pour cela, la masse des produits résiduels dans le réacteur (**A**) est soustraite de la masse des réactifs introduits, ce qui donne la masse de THF et d'éthylcétène distillés. Le rendement calculé par cette méthode est représenté sur la Figure II.6.

Les rendements obtenus par cette méthode sont compris entre 16 et 28% avec une moyenne de $22 \pm 4\%$. Aux incertitudes près liées aux différentes étapes impliquées dans ces déterminations, on peut conclure que les résultats obtenus avec la sonde UV sont très proches de ceux obtenus a posteriori par pesée et par dosage en retour de l'aniline.

Le rendement global faible de 30% obtenu par la méthode de McCarney pourrait être dû à la formation de dimère asymétrique de type β -lactone dans le réacteur (**A**). En effet, d'après la Figure I.5 (Chapitre I), il est possible que le bromure de zinc formé, qui est un acide de Lewis, favorise la réaction de dimérisation de l'éthylcétène.

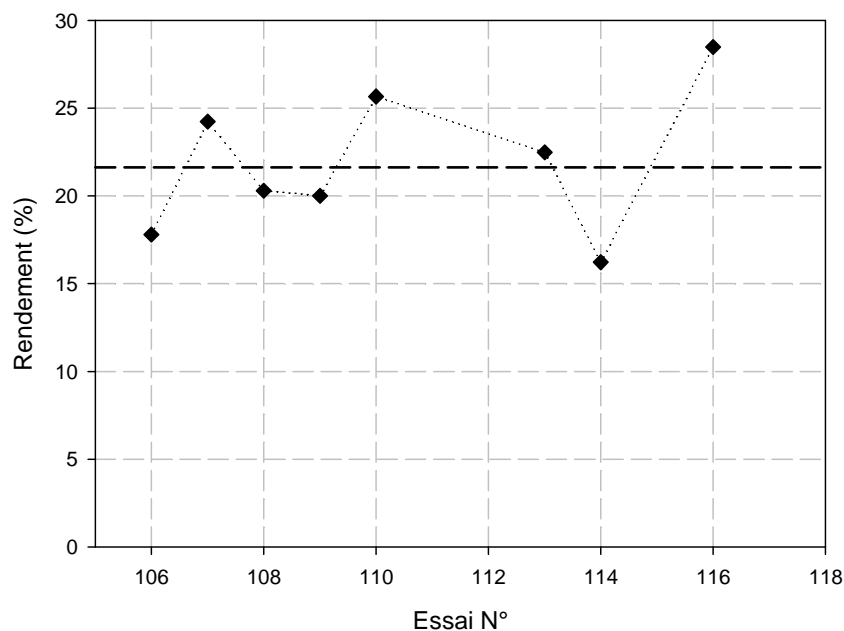


Figure II.6 : Rendement en éthylcétène calculé à partir de la sonde UV

II.2.3 Synthèse dans d'autres solvants

La polarité du solvant ayant une influence importante sur les réactions de polymérisation ionique (cinétique, mode de propagation du centre actif, stéréorégularité du polymère, etc), nous avons tenté de synthétiser l'éthylcétène dans d'autres solvants que le THF ($\epsilon = 7,6$) en utilisant toujours le procédé de synthèse décrit par McCarney. De plus, le THF n'est pas un solvant adapté dans le but d'effectuer la polymérisation cationique de l'éthylcétène. Toute une série de solvants de polarités différentes a ainsi été testée. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le Tableau II.3.

Dans le diméthoxyéthane (DME, $\epsilon = 7,20$), l'acétonitrile ($\epsilon = 37,50$) ou bien l'acétate d'éthyle (EtOAc, $\epsilon = 6,02$), la synthèse de l'éthylcétène a été effectuée avec succès. L'éthylcétène est obtenu avec des rendements meilleurs que dans le THF (calculés a posteriori par pesée) compris entre 30 et 52% (essais **41**, **42**, **44**, **45**, **91**, **92**, **122**).

Plusieurs tentatives de préparation de l'éthylcétène dans l'éther diéthylique (Et_2O , $\epsilon = 4,34$) ont été effectuées. Nous avons testé différentes conditions de vide, allant de 125 à 350 mbar, et de température, de -15 à 20°C . Nous avons observé à chaque fois un fort bouillonnement du mélange réactionnel (augmentation jusqu'à 50°C de la température dans le réacteur (A), accompagné d'une forte surpression qui a pu atteindre 1024 mbar) suivi par un

emballement de la réaction (essais **14 à 20, 33, 34**). Ce bouillonnement a été attribué au faible entraînement de l'éthylcétène par l'éther, qui conduit à l'accumulation du cétène dans le réacteur de synthèse, puis à sa dimérisation qui est accompagnée d'une forte exothermie.

<i>Essai n°</i>	<i>Pression (mbar)</i>	<i>Solvant</i>	ϵ	<i>Dibromo (mmoles)</i>	<i>EK (mmoles)</i>	<i>Rdt (%)</i>
29	130	THF	7,52	87,30	25,3	29
45	60	DME	7,20	77,70	40,8	52
41	60	MeCN	37,50	78,30	34,3	44
42				76,30	38,6	45
44				80,60	36,7	46
91	100	EtOAc	6,02	92,94	28,1	30
92				79,72	30,6	38
122				86,33	29,3	34
14 à 20	125 à 350	Et ₂ O	4,34	Réaction très difficile à contrôler, emballement après une forte exothermie et un fort bouillonnement		
33-34						
36	10	n-Bu ₂ O	3,10	Pas de produit dans le réacteur de polymérisation		
13	130	CH ₂ Cl ₂	8,90	Pas de réaction du bromure de butyryle α -bromé sur le zinc. Forte exothermie lors de la neutralisation à l'éthanol		
37	10	n-Bu ₂ O/CHCl ₃ (v/v 50/50)	3,10/4,81	Emballement de la réaction après un fort bouillonnement		
38	5	n-Bu ₂ O/Toluène (v/v 50/50)	3,10/2,38	Pas de produit dans le réacteur de polymérisation		

ϵ : Constante diélectrique

dibromo : bromure de butyryle α -bromé

Tableau II.3 : Synthèse de l'éthylcétène dans différents solvants

Dans les mêmes conditions opératoires mais avec un vide de 10 mbar, nous avons utilisé un éther lourd de type dibutyléther ($n\text{-Bu}_2\text{O}$, $\epsilon = 3,1$) dans l'espoir de distiller l'éthylcétène seul, afin de pouvoir ajouter le solvant de notre choix pour la polymérisation. Une exothermie de 20°C a été observée dans le réacteur de synthèse lors de l'ajout du bromure d' α -bromobutyryle. Malheureusement, aucun produit n'a été obtenu dans le réacteur de polymérisation. L'éthylcétène formé n'a pas pu se désorber du solvant et est donc resté dans le réacteur de synthèse, puis a dimérisé au fil du temps (essai **36**).

Dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2 , $\epsilon = 8,9$), la réaction entre le zinc activé et le bromure d' α -bromobutyryle n'a pas eu lieu. En effet, la neutralisation du réacteur de synthèse avec de l'éthanol a été très exothermique et a conduit à un fort bouillonnement, certainement dû à la présence du bromure d' α -bromobutyryle qui n'a pas réagi (essai **13**). Nous avons émis l'hypothèse que le CH_2Cl_2 ne mouille pas correctement le zinc, rendant la réaction impossible.

Des mélanges de solvant ont également été testés pour synthétiser l'éthylcétène ; à chaque fois nous avons utilisé un éther lourd, le $n\text{-Bu}_2\text{O}$, qui sert à mouiller le zinc et à faire la réaction de synthèse, avec un deuxième solvant (CHCl_3 ou toluène) qui doit entraîner l'éthylcétène. Ces essais n'ont pas permis de récupérer l'éthylcétène : une forte exothermie accompagnée d'un bouillonnement ont été observés dans le cas du mélange avec le chloroforme, alors qu'en présence de toluène, l'éthylcétène a dimérisé dans le réacteur de synthèse, et n'est pas passé dans le réacteur de polymérisation (essais **37** et **38** respectivement). Les solvants permettant d'obtenir des solutions d'éthylcétène par la voie McCarney sont donc le THF, le DME, le MeCN et l'EtOAc.

II.3 SYNTHÈSE DE L'ETHYLCETÈNE PAR PYROLYSE

Largement décrite dans la littérature et développée au laboratoire pour le diméthylcétène²⁻⁴, la synthèse des cétènes par pyrolyse des anhydrides correspondants n'a été jusqu'à présent décrite que pour un seul aldocétène, le méthylcétène⁵ (Tableau I.6, Chapitre I).

II.3.1 Appareillage utilisé au laboratoire

Pour la synthèse de l'éthylcétène par craquage, nous avons utilisé l'appareillage présent au laboratoire²⁻⁴. Celui-ci est composé de trois grandes parties détaillées par la suite (Figure II.7) :

- la synthèse de l'éthylcétène par pyrolyse de l'anhydride butyrique (craquage),
- la purification de l'éthylcétène,
- la polymérisation de l'éthylcétène.

Le protocole expérimental est décrit en Annexe 1.

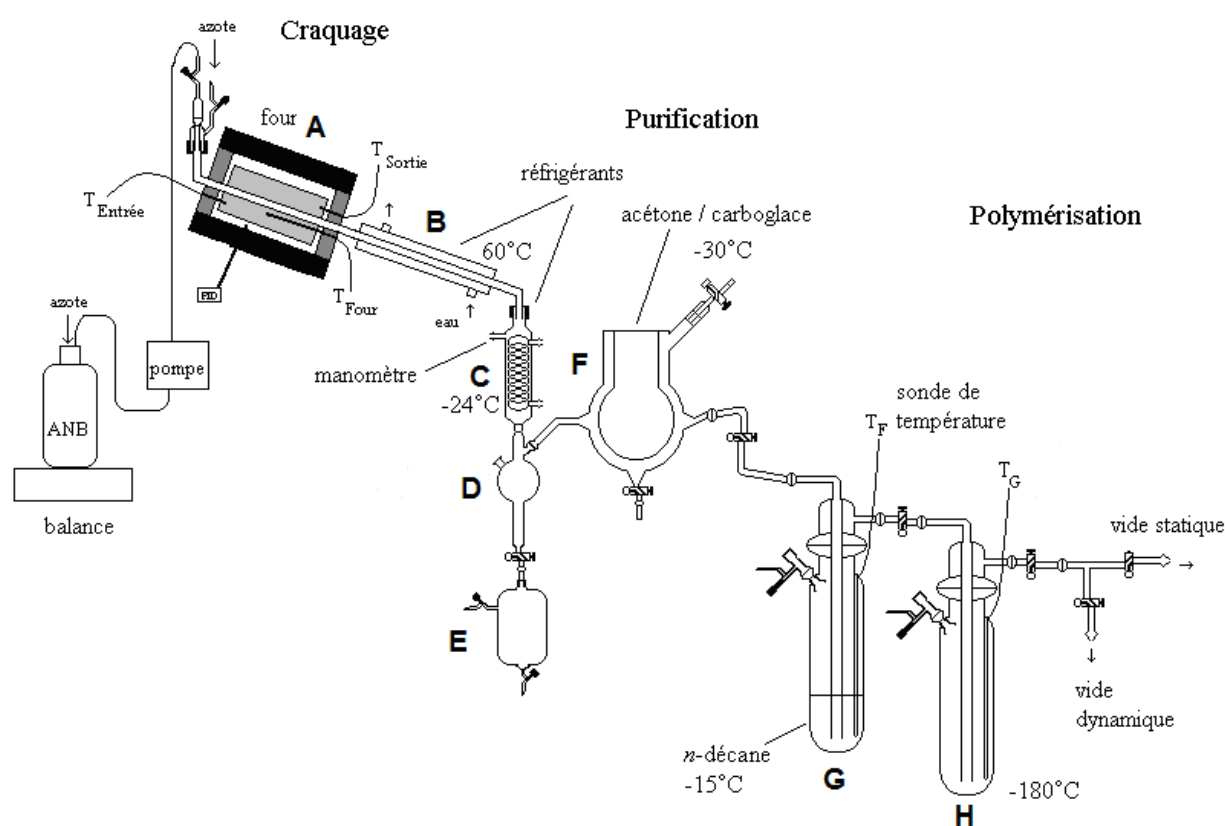


Figure II.7 : Appareillage de synthèse par craquage, purification et polymérisation de l'éthylcétène

II.3.2 Pyrolyse de l'anhydride butyrique

Avant chaque manipulation, le montage est assemblé et mis sous pression réduite (vide statique de 10^{-2} mbar) pendant une nuit afin de vérifier son étanchéité (verrerie et rodages).

Durant tout le craquage, le montage est maintenu sous pression réduite d'azote (vide dynamique de 40 mbar) à l'aide d'un régulateur sur lequel est montée une électrovanne. L'azote utilisé est de qualité alphagaz 2 certifiant des taux en dioxygène et en eau inférieurs respectivement à 0,1 et 0,5 ppm. Un débitmètre à azote permet un réglage facile du débit d'azote introduit dans le montage, qui a été fixé à 0,11 L.min⁻¹. L'anhydride butyrique est introduit, avec un débit régulier d'environ 220 à 250 g/h, grâce à une pompe doseuse. L'unité de craquage est constituée d'un bloc d'acier inox réfractaire **A** (L = 30 cm, Ø 40 mm), traversant un four, suivie d'un premier réfrigérant en acier inoxydable **B**. Ce bloc d'acier réfractaire **A** est chauffé à 575°C, le craquage de l'anhydride butyrique (ANB) conduit alors à la formation de l'éthylcétène (EK) et de l'acide butyrique (AB) (Figure II.8).

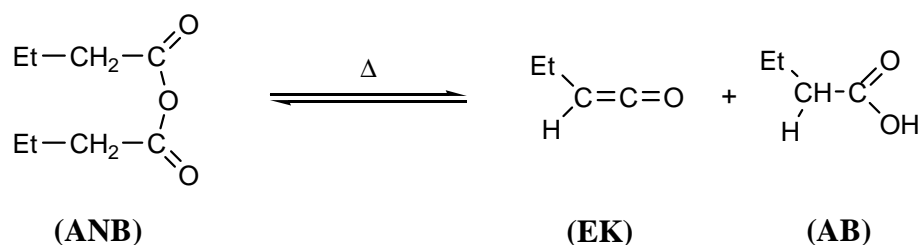


Figure II.8 : Pyrolyse de l'anhydride butyrique

En sortie du four **A**, on trouve le réfrigérant **B**, alimenté par de l'eau chauffée à 60°C, suivi du condenseur **C** alimenté par un liquide de refroidissement à une température de -24°C ; ce condenseur permet d'affiner la séparation des constituants du mélange de vapeurs en sortie de four³. L'anhydride n'ayant pas réagi ainsi que l'acide butyrique produit lors du craquage sont donc principalement condensés en **D** grâce au condenseur **C** puis collectés grâce au récupérateur **E**. C'est en ce point que sera déterminé le rendement de craquage.

II.3.3 Purification de l'éthylcétène

Les vapeurs d'EK (ainsi que l'AB et l'ANB résiduels) sont ensuite entraînées vers le Dewar **F** qui est régulé à -30°C grâce à un bain acétone/carboglance, température également optimisée au cours des travaux précédents. Ainsi l'AB et ANB qui auraient été entraînés y sont condensés (une coloration jaune-vert témoigne également de la présence d'éthylcétène). Le cétène, plus volatil, passe majoritairement dans le reste du montage.

Pour le purifier des traces d'AB et d'ANB qui ont été entraînées, nous avons utilisé le système déjà employé au laboratoire par A. Bienvenu pour le diméthylcétène : la purification à travers un alcane lourd. Le principe consiste à faire buller l'éthylcétène sortant du Dewar **F** dans le piège **G** contenant un solvant apolaire comme le *n*-décane. Ce piège est refroidi modérément autour de -15°C dans un bain acétone/carboglace pour éviter une trop grande solubilisation de l'EK. Le monomère, toujours sous forme gazeuse, est finalement piégé dans le réacteur **H**, refroidi dans l'azote liquide. Avant la polymérisation, ce réacteur sera remis à pression atmosphérique, à la température voulue, et le solvant et l'amorceur seront ajoutés.

II.3.4 Résultats

II.3.4.1 Pyrolyse de l'anhydride butyrique

La mise au point du craquage de l'anhydride butyrique a été effectuée lors de différents essais sur des quantités allant de 100 à 200 g de matière première. Les conditions retenues sont une température de craquage de 575°C (contre 625°C pour le DMK) et 40 mbar.

Pour connaître le taux de conversion de l'anhydride butyrique, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été utilisée. Le rendement en EK est alors assimilé au rendement du craquage. La quantité totale d'EK produite est en effet en relation directe avec la masse d'acide butyrique (AB) formé en sortie du four et majoritairement récupérée par condensation en **D** et **E** : on va donc chercher à déterminer la proportion d'AB contenue dans le mélange AB-ANB récupéré en **D** et **E** par une analyse CPG. En choisissant la programmation présentée en Annexe 4, il est possible de séparer l'acide butyrique ($t_{\text{R}} = 11,3$ min) et l'anhydride résiduel ($t_{\text{R}} = 16,0$ min).

L'éthylcétène n'est jamais détecté car il se recombine rapidement avec l'acide butyrique pour reformer l'anhydride de départ. La quantité d'éthylcétène synthétisée et entraînée dans la suite du montage à la sortie du récupérateur **D** est équivalente à la quantité d'AB récupérée en **E** (Figure II.8). Ce suivi au cours du temps de la quantité d'acide butyrique produite en sortie du four permet donc d'en déduire le rendement de la pyrolyse.

Nous avons effectué une vingtaine de manipulations, avec des quantités de réactif comprises entre 100 et 600 g. Les différents résultats de ces essais sont représentés sur la Figure II.9 et comportent :

- la masse de condensat (ANB+AB) récupéré en **E** rapportée à la quantité totale d'anhydride de départ introduit (■)
- le rendement de craquage, calculé à partir de la proportion d'AB contenue dans le condensat comme décrit précédemment (◇).

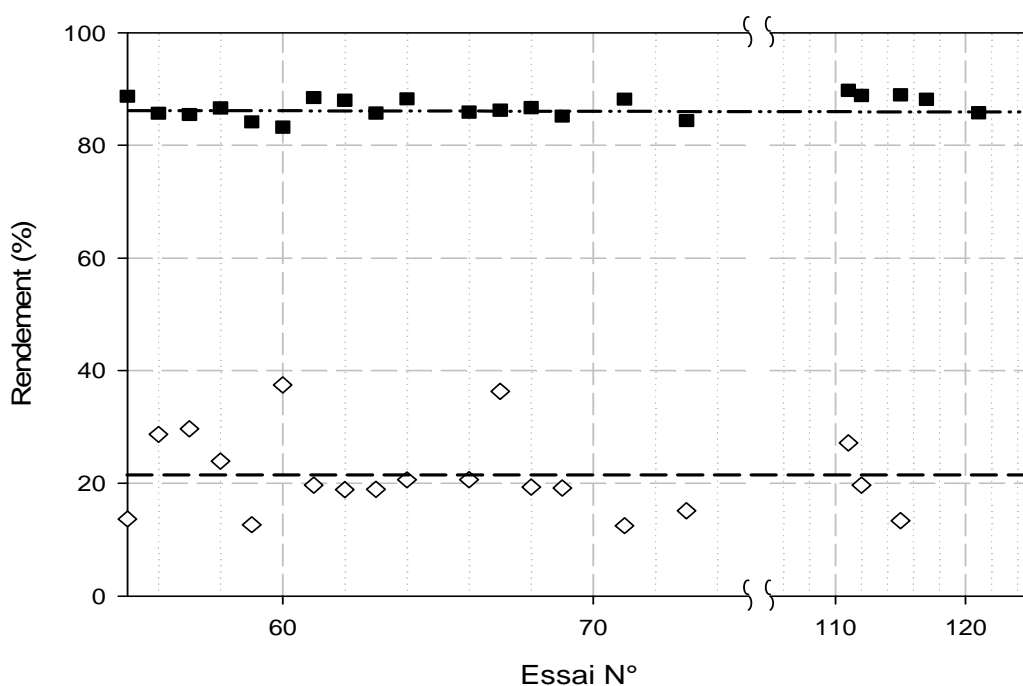


Figure II.9 : Rendement de craquage (◇) et quantité de condensat en **E** par rapport à la masse d'ANB introduit (■)

Le pourcentage massique du condensat récupéré en **E** (■) est similaire pour tous les essais effectués : il est compris entre 84 et 89%. Cela signifie que seulement 11 à 16% de la masse introduite est entraînée dans la suite du montage. Cette masse correspond majoritairement à de l'EK mais également à l'AB et l'ANB qui ont été entraînés par les vapeurs d'EK et qui seront piégés successivement en **F** et **G**.

Nous voyons que le rendement molaire de craquage de l'anhydride butyrique (◇) est relativement stable pour la plupart des manipulations. Il est en moyenne de 21% avec un écart-type de 7%. Ce rendement a cependant atteint 38% pour les essais **60** et **67**, et 30% pour les essais **56**, **57** et **111** : les écarts observés lors de ces manipulations peuvent s'expliquer par

la complexité du montage et les multiples paramètres (ainsi que leurs gestions) qui ne permettent pas d'avoir exactement les mêmes valeurs pour toutes les manipulations. Pour trois essais (**103**, **115**, **121**), ce rendement n'a pas été déterminé à cause d'une panne de la CPG.

Le rendement de craquage de l'anhydride butyrique reste donc très modeste par rapport à celui du DMK, pour lequel l'anhydride isobutyrique était craqué avec un rendement moyen de 48% selon les travaux de M. Brestaz, en utilisant le même procédé de synthèse. Il reste donc beaucoup de paramètres à optimiser pour atteindre des rendements équivalents avec l'EK. Mais l'optimisation des conditions opératoires du craquage de l'anhydride butyrique n'était pas l'objectif de ce travail de thèse.

II.3.4.2 Purification de l'éthylcétène

II.3.4.2.1 Condensation des impuretés dans le Dewar F

En fin de manipulation, par mesure de sécurité et malgré la dimérisation rapide de l'éthylcétène, le Dewar **F** est neutralisé par ajout d'éthanol pour détruire les traces d'éthylcétène pouvant s'y trouver. Le contenu du Dewar **F** est ensuite analysé par CPG, et il peut contenir, d'une manière générale :

- l'ANB et l'AB qui n'ont pas été condensés en **D**,
- l'ester correspondant à la neutralisation de l'EK par l'éthanol
- l'éthanol ajouté en excès.

Sur la Figure II.10, nous avons représenté la masse du condensat récupéré dans le Dewar **F** pour l'ensemble des essais effectués, rapportée à la masse d'ANB introduit lors du craquage.

Pour l'ensemble des manipulations, ce pourcentage est assez stable, avec une moyenne de 3,6% et un écart-type de 0,9%. Pour les essais **112** et **117**, nous remarquons un pourcentage proche de 6%, qui peut être expliqué par la formation, lors de la manipulation, d'un bouchon dû à la solidification de l'EK dans le tube intérieur du réacteur **H**.

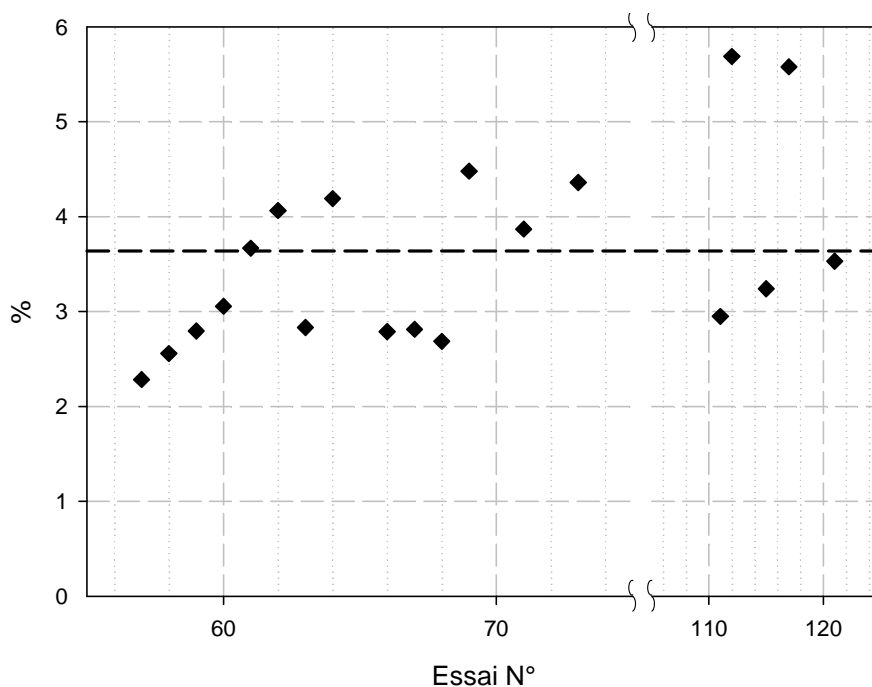


Figure II.10 : Masse de condensat récupéré dans le Dewar **F** par rapport à la masse d'ANB introduit

L'analyse du condensat obtenu dans le Dewar **F** par CPG n'a pas permis de détecter l'AB, probablement parce qu'il se recombine à l'éthylcétène pour donner l'anhydride de départ. En revanche, nous avons bien retrouvé, quelle que soit la manipulation, la présence d'ANB, d'ester et d'éthanol en excès, dans différentes proportions. Plusieurs sous-produits non identifiés ont également été observés dans toutes les manipulations. Pour estimer la masse de chaque produit, nous avons donc posé, pour le détecteur FID de la GPC, un coefficient de réponse égal à 1 pour les produits non identifiés. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure II.11.

La Figure II.11 montre que la masse d'ANB piégé dans le Dewar **F** est inférieure à 1,5% pour l'ensemble des essais effectués. Comme on pouvait s'y attendre, la quantité d'ester est toujours très faible, le plus souvent inférieure à 0,5%. Les produits non identifiés représentent en moyenne 1,2%. Cette valeur atteint 2,3% pour l'essai **112**.

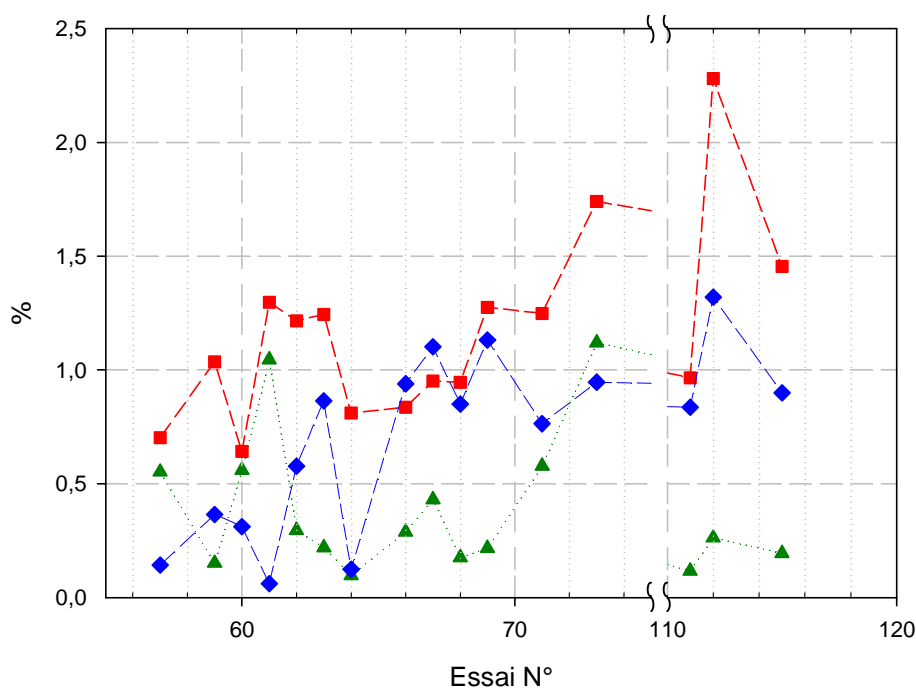


Figure II.11 : Masses d'ANB (◆), d'ester (▲) et des produits non identifiés (■) rapportées à la masse d'ANB introduit

II.3.4.2.2 Purification à travers un solvant dans le piège G

En fin de manipulation et après avoir remis ce piège à pression atmosphérique, une masse connue d'éthanol est introduite pour neutraliser l'éthylcétène. Le contenu du piège G est ensuite analysé par CPG. Il ne contient que l'ANB et l'ester. La masse des composés condensés (◆), la masse d'anhydride (▲), et la masse d'ester (■) sont rapportées à la masse d'ANB introduit. L'ensemble des résultats obtenus est représenté sur la Figure II.12.

Ces analyses montrent que la masse des produits condensés dans le piège G est quasiment constante et représente en moyenne $2,2 \pm 0,4\%$ de la masse d'anhydride (ANB) introduit, sans tenir compte des essais 58 et 59. En effet, pour ces deux essais ce rapport atteint 5,2%. Ceci peut s'expliquer par la quantité importante de *n*-décane placé dans le piège G lors de ces deux premières manipulations, qui a retenu une quantité importante de produits. En écartant ces deux essais, la masse de l'ester formé présente une moyenne de $1,3 \pm 0,4\%$ de la masse d'ANB introduit, avec également des valeurs supérieures pour les essais 58 et 59. Afin de limiter la quantité d'EK perdue dans le décane, la quantité de décane en G a donc été diminuée par la suite. En ce qui concerne l'anhydride (ANB), une faible quantité voisine de $0,2 \pm 0,1\%$ a été observée. La présence de ce piège au décane permet donc de purifier efficacement l'éthylcétène.

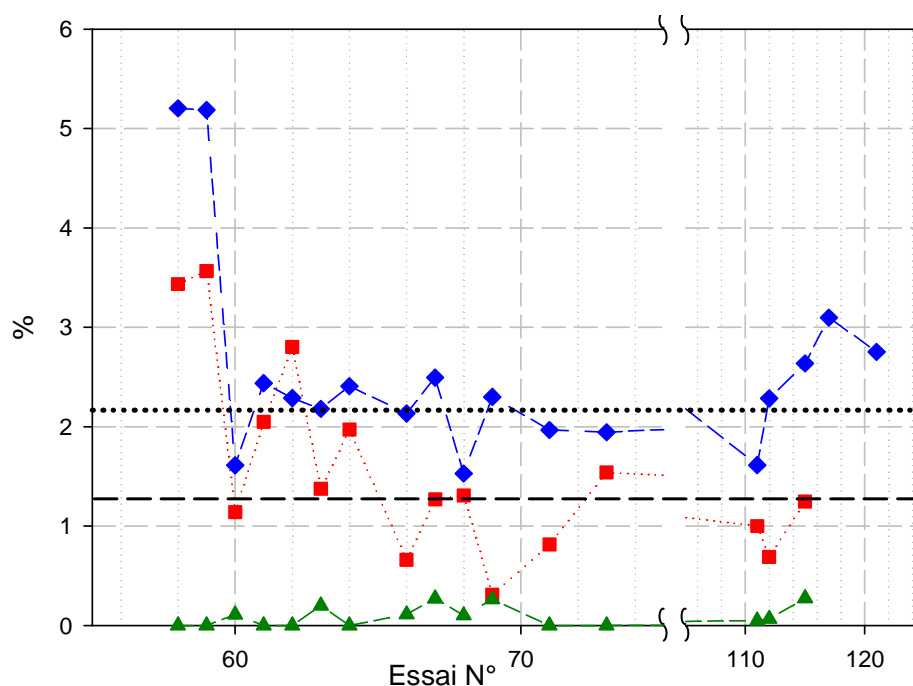


Figure II.12 : Masses totale (◆), d'ANB (▲), et d'ester (■) dans le piège **G** rapportées à la masse d'ANB introduit

II.3.4.3 Réacteur **H**

Après les différentes étapes de purification, l'éthylcétène est entraîné dans le réacteur **H** où a lieu la polymérisation. Afin non seulement de calculer le rendement global de la synthèse mais aussi de prévoir les quantités de solvant et d'amorceur qui seront ultérieurement ajoutées pour la polymérisation, il est nécessaire de connaître le plus précisément possible la masse d'éthylcétène isolé dans le réacteur **H**. Compte tenu de l'encombrement du montage, il n'est pas possible de peser directement le réacteur de polymérisation contenant l'éthylcétène. Une méthode utilisant un bilan massique a donc été utilisée pour déterminer la masse réelle d'éthylcétène présent dans le réacteur de polymérisation, après les différentes purifications : les pièges **F** et **G** sont tarés avant la pyrolyse ; une fois le monomère isolé dans le réacteur de polymérisation, le reste d'éthylcétène dans les pièges **F** et **G** est neutralisé par une quantité connue d'éthanol : il est alors possible, à partir de la masse totale d'anhydride butyrique craquée à laquelle on soustrait la quantité de sous-produits recueillie en **E**, ainsi que les masses des résidus des pièges **F** et **G**, de connaître précisément la masse de monomère disponible pour la polymérisation. La masse d'EK dans ce réacteur rapportée à la masse d'ANB introduit est comprise entre 3 et

11% avec une moyenne de $7 \pm 2\%$ (Figure II.13), ce qui correspond à une masse d'EK comprise entre 10 et 30 g. Il n'est cependant pas possible d'effectuer d'analyse CPG pour connaître la pureté de l'EK contenu 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 (\blacktriangle), comprenant le craquage de l'ANB et la purification de l'EK, est compris entre 7 et 25%, avec une moyenne de 16% et un écart-type de 5%.

Le rendement en EK obtenu dans le réacteur **H** est bien évidemment dépendant de toutes les conditions opératoires, notamment de la quantité d'EK piégée dans les différentes étapes de purification (Dewar **F** et Piège **G**).

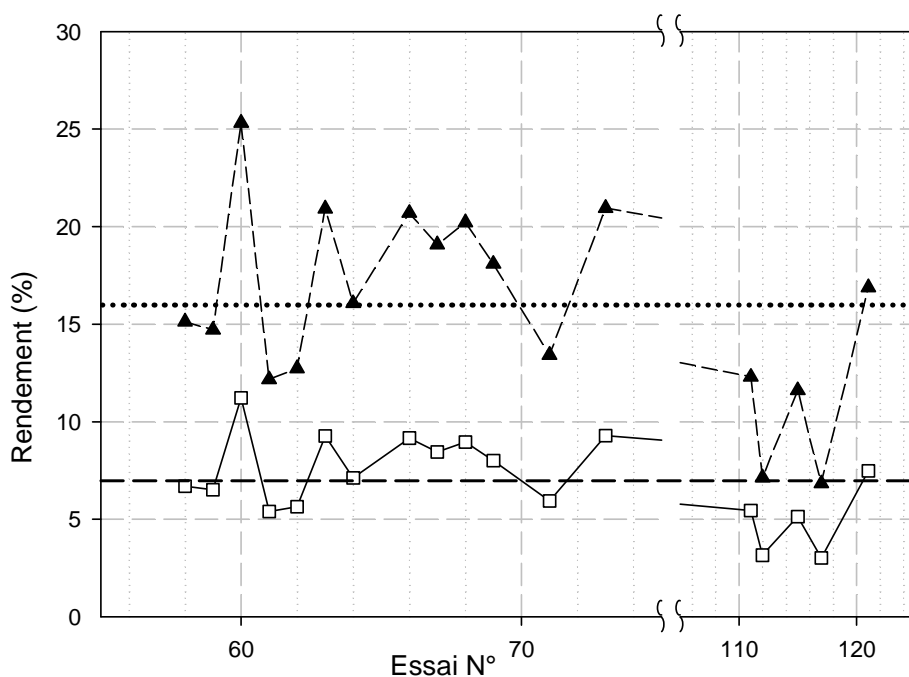


Figure II.13 : Masse d'EK dans le réacteur **H** rapportée à la masse d'ANB introduit (\square), et rendement global de synthèse (\blacktriangle)

II.4 CONCLUSION

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié le procédé de synthèse de l'éthylcétène décrit par McCarney. Avec cette méthode, l'éthylcétène a pu être préparé dans quatre solvants (THF, DME, EtOAc et MeCN). Trois techniques ont été employées pour

déterminer le rendement en éthylcétène. Seule méthode fiable et non destructive, l'utilisation d'une sonde UV couplée à un bilan massique a permis de quantifier des rendements voisins de 22% (soit entre 1 à 4 g d'EK par essai).

La méthode de McCarney présente cependant un inconvénient majeur : elle ne permet de synthétiser l'éthylcétène que dans les solvants mentionnés ci-dessus. Les solvants classiques utilisés en polymérisation cationique, comme le toluène ou bien le dichlorométhane, sont donc exclus.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons pu synthétiser l'éthylcétène par pyrolyse de l'anhydride butyrique en utilisant l'appareillage existant au laboratoire, avec des conditions opératoires proches de celles du diméthylcétène. L'éthylcétène a été préparé par cette méthode avec des rendements moyens de craquage de 21%, et un rendement global de synthèse après purification voisin de 16% (soit entre 10 à 30 g d'EK par essai). Cette technique sera utilisée lorsque les solvants imposés par la méthode de McCarney ne conviendront pas.

1. McCarney, C. C.; Ward, R. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 1600-4.
2. Egret, H. Synthèse et caractérisation des polymères du diméthylcétène, application à la perméabilité aux gaz. Université de Rouen, Rouen, **1998**.
3. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétés des polydiméthylcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, **2004**.
4. Brestaz, M. Synthèse et caractérisation de polyesters à base de diméthylcétène et de composés carbonylés, INSA de Rouen, Rouen, **2009**.
5. Jenkins, A. D., *J. Chem. Soc.* **1952**, 2563-8.

CHAPITRE III :

POLYMERISATION ANIONIQUE DE

L'ETHYLCETENE

III.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la polymérisation anionique de l'éthylcétène. La polymérisation des aldocétènes, et de l'éthylcétène en particulier, n'a jamais été réalisée auparavant. En effet, soit les aldocétènes préparés par différentes méthodes de synthèse décrites dans la littérature conduisaient à la formation de dimères ou trimères, même à basse température¹⁻⁶, soit ils étaient préparés *in situ* et participaient par la suite à des réactions de cycloaddition [2+2] avec des imines, des aldéhydes ou bien des cétones⁷⁻¹¹.

Dans un premier temps, nous polymériserons l'éthylcétène dans le THF, solvant utilisé dans la méthode de McCarney. Nous étudierons l'effet de plusieurs paramètres tels que la température de polymérisation, la nature de l'amorceur anionique, le rapport monomère sur amorceur, et l'ajout de LiCl, sur le rendement et les masses molaires moyennes. Nous effectuerons également un suivi cinétique de la polymérisation anionique de l'éthylcétène dans le THF. Enfin, la polymérisation anionique sera abordée dans d'autres solvants.

Dans un deuxième temps, nous caractériserons les polymères synthétisés pour déterminer leurs structures. Pour cela plusieurs techniques d'analyse seront utilisées (IR, RMN, et réduction par LiAlH₄). Puis nous étudierons leurs propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique (TGA) et analyse enthalpique différentielle (DSC).

III.2 POLYMERISATION DE L'ETHYLCETENE

III.2.1 Polymérisation de l'éthylcétène dans le THF

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent avec la méthode de McCarney, la synthèse et la polymérisation de l'éthylcétène se font nécessairement dans le même solvant. Dès que l'éthylcétène est préparé dans le réacteur de polymérisation, celui-ci est remis sous pression atmosphérique par un balayage d'azote. L'ensemble est maintenu à la température souhaitée par un bain acétone/carboglace et sous agitation magnétique. Lorsque la température intérieure du réacteur est stabilisée, une quantité précise d'amorceur est ajoutée en contrôlant l'exothermie de la réaction. Rapidement, on observe une décoloration complète

du mélange. Le réacteur est ensuite laissé sous agitation à basse température pendant une heure (Annexe 1)¹².

En fin de réaction, on ajoute de l'éthanol absolu dans le réacteur de polymérisation pour neutraliser l'éthylcétène restant. Le mélange obtenu est ensuite évaporé à sec, solubilisé dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité dans le méthanol.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois au méthanol puis séché sous vide à température ambiante pendant 24 heures. Le filtrat de lavage est évaporé puis séché sous vide à température ambiante. Un liquide plus ou moins visqueux d'une coloration parfois jaune est obtenu, on l'appellera par la suite « résidu ».

III.2.1.1 Influence de la température de polymérisation

Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à la polymérisation de l'éthylcétène à -40°C et -78°C , en utilisant un rapport $[M]/[A]$ fixé à 250, et deux amorceurs anioniques : *n*-BuLi et *sec*-BuLi.

Les masses molaires moyennes ont été déterminées dans le dichlorométhane par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) après fractionnement par précipitation, et sont exprimées en équivalent polystyrène (Annexe 4). L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté dans le Tableau III.1.

<i>Essai n°</i>	<i>Amorceur</i>	<i>T (°C)</i>	<i>m (g)</i>	\overline{Mn}	I_p	<i>Rdt (%)</i>
6	<i>n</i> -BuLi	-40	0,80	11300	1,37	19
24	<i>sec</i> -BuLi		0,33	11000	1,37	20
28	<i>n</i> -BuLi	-78	2,10	24000	1,83	88
70	<i>sec</i> -BuLi		1,32	22000	1,90	81

m (g) : masse de polymère précipité

Rdt: Rendement en polymère précipité = $m(\text{précipité}) / (m(\text{précipité}) + m(\text{résidu}))$

Tableau III.1 : Bilan des essais de polymérisation de l'éthylcétène dans le THF à -40°C et -78°C , avec $[M]/[A] = 250$

Les polymères obtenus ont toujours un aspect souple et un peu collant à température ambiante. La polymérisation de l'éthylcétène réalisée à -40°C donne des rendements en polymère précipité faibles, inférieurs à 20% quel que soit l'amorceur utilisé, avec des masses molaires moyennes de l'ordre de $11000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (essais **6** et **24**). A cette température, la polymérisation conduit essentiellement à des oligomères (résidu) de masses molaires moyennes $\overline{Mn} \approx 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Notons que l'exothermie de la réaction entraîne une augmentation de la température jusqu'à -20°C en moyenne.

En revanche, à -78°C , la polymérisation de l'éthylcétène est mieux maîtrisée : une exothermie de seulement 10 à 15°C a lieu lors de l'ajout de l'amorceur, ce qui amène le milieu réactionnel à -60°C maximum. La polymérisation de l'éthylcétène dans ces conditions de température conduit à des polymères avec des rendements en masse élevés (jusqu'à 88% pour le *n*-BuLi) et des masses molaires supérieures à $22000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour expliquer les résultats décevants observés à -40°C quel que soit l'amorceur utilisé, nous avons étudié la stabilité de l'éthylcétène en fonction de la température. En effet, d'après la littérature, l'éthylcétène est peu stable même à basse température^{13, 14}. Il peut donner, comme mentionné dans le Chapitre I, plusieurs produits de dimérisation et trimérisation. La dimérisation de l'éthylcétène est donc une réaction secondaire de la polymérisation, d'autant plus importante que l'exothermie de la réaction est prononcée. Pour cela, nous avons utilisé la sonde UV mentionnée dans le chapitre précédent, qui permet de mesurer *in situ* et en continu l'absorbance du milieu, sans avoir à effectuer le moindre prélèvement, à différentes températures allant de -78 à 0°C . Les courbes obtenues sont représentées sur la Figure III.1.

Elles montrent que l'absorbance de l'éthylcétène reste constante entre -78 et -60°C . En revanche, à partir de -40°C , l'éthylcétène est moins stable. Une diminution de 10% de l'absorbance a été observée en seulement 30 minutes. A 0°C , la dimérisation est même très rapide : la disparition de l'éthylcétène atteint 70% au bout d'une heure. On peut noter ici que la stabilité de l'éthylcétène diffère nettement de celle du diméthylcétène (stable à $T \leq 0^{\circ}\text{C}$).

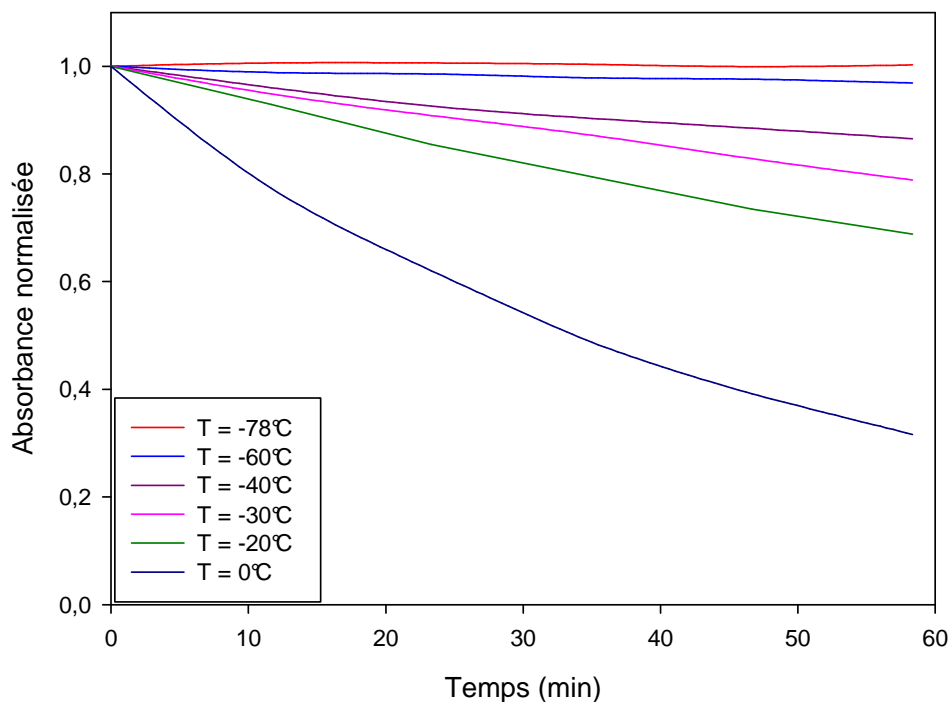


Figure III.1 : Suivi par UV-Visible de la stabilité de l'éthylcétène dans le THF à différentes températures (droite d'étalonnage : Abs = 1,8041C)

Ainsi les résultats observés par UV-Visible peuvent expliquer les faibles rendements de polymérisation obtenus à -40°C . Compte tenu de l'exothermie produite lors de la polymérisation de l'éthylcétène, il n'est donc pas raisonnable de l'effectuer à des températures supérieures à -78°C .

III.2.1.2 Influence de l'amorceur

Dans ce paragraphe, nous allons étudier, à -78°C , l'influence de l'amorceur en gardant toujours le même rapport $[\text{M}]/[\text{A}] = 250$. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau III.2.

Le *n*-BuLi et le *sec*-BuLi sont des amorceurs classiques en polymérisation anionique. Leur utilisation dans le cas de l'éthylcétène pourrait conduire à des polyesters selon un mécanisme de *O*⁻ et de *C*⁻acylation (Figure III.2). Comme mentionné dans le paragraphe précédent, ces amorceurs permettent d'atteindre des rendements et des masses molaires élevés.

<i>Essai n°</i>	<i>Amorceur</i>	<i>m (g)</i>	\overline{M}_n	I_p	<i>Rdt (%)</i>
28	<i>n</i> -BuLi	2,10	24000	1,83	88
70	<i>sec</i> -BuLi	1,32	22000	1,90	81
109	<i>tert</i> -BuOLi	1,60	18400	1,97	91
26	NEt ₃	0,60	11000	1,75	42
27	Napht-Na	1,30	8200	1,46	71
90	DPMPLi	1,43	14700	1,88	78
120	LDA	0,68	27800	1,60	50
29	LDA/ <i>n</i> -BuLi	1,00	24000	1,50	76

m (g) : masse de polymère précipité

Rdt: Rendement en polymère précipité = $m(\text{précipité}) / (m(\text{précipité}) + m(\text{résidu}))$

Tableau III.2 : Bilan des essais de polymérisation de l'éthylcétène dans le THF à -78°C , pour différents amorceurs anioniques, avec $[M]/[A] = 250$

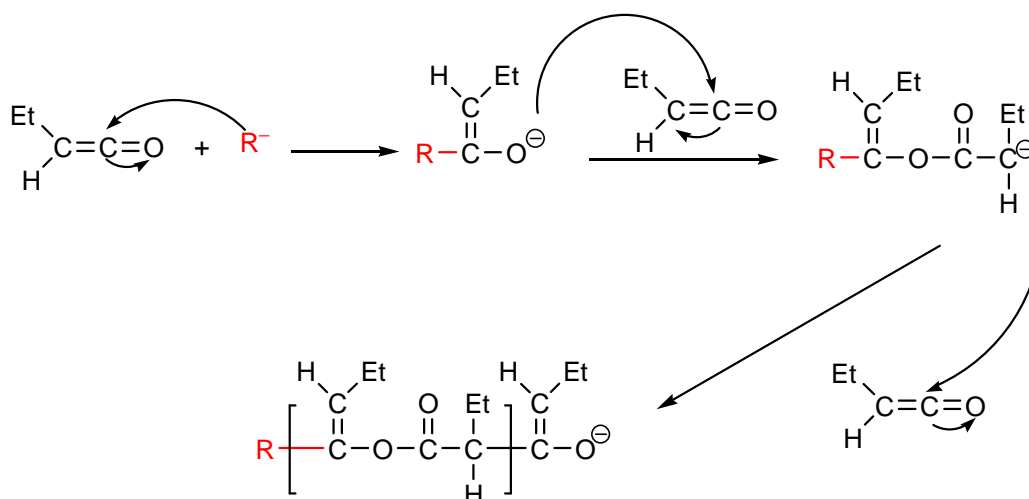


Figure III.2 : Mécanisme de formation du polyester par des amorceur durs

L'amorçage par un alcoolate de lithium, *tert*-BuOLi, (essai n° **109**) pourrait également donner un polyester par une *C*- et *O*-acylation¹⁵ selon le mécanisme développé sur la Figure III.3, c'est-à-dire un mécanisme d'amorçage inversé par rapport au BuLi, conduisant à un autre type d'extrémité. Le polymère est obtenu avec un bon rendement de 91% et une masse molaire de **18400** $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

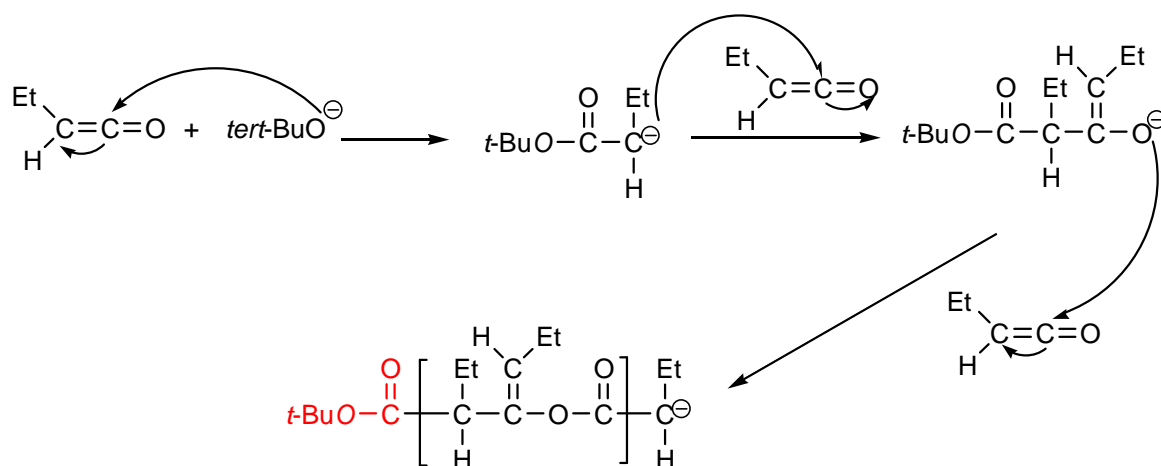


Figure III.3 : Mécanisme de formation du polyester par un amorceur mou

Le naphthalène-sodium et la triéthylamine ont été utilisés car ils permettent, pour le diméthylcétène dans l'éther à -10°C avec des milieux assez concentrés en monomère, d'obtenir de bons rendements supérieurs à 50%^{16,17}. Dans le cas de l'éthylcétène, l'emploi de Napht-Na et de NEt_3 conduit à des polymères de masses molaires inférieures à $11000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (essais **26**, **27**) et avec un faible rendement.

Nous avons ensuite essayé l'amidure de diisopropylamine de lithium (LDA). Cet amorceur est préparé à partir de diisopropylamine et de $n\text{-BuLi}$ dans le THF à -40°C . Contrairement à la triéthylamine où l'amorçage se fait par l'attaque du doublet libre de l'azote, le LDA amorce la réaction de polymérisation par une attaque nucléophile de l'amidure N^{\ominus} . Dans le cas de l'éthylcétène, l'amorçage par le LDA conduit à un polymère de masse molaire moyenne de $27800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (essai **120**). L'indice de polydispersité en masse est inférieur à ceux des amorceurs lithiés ($I_p = 1,60$) avec un rendement moyen de 50%.

La polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle par des bases lithiées très fortes telles que le $n\text{-BuLi}$ favorise les réactions secondaires, comme l'attaque du carbonyle de l'ester du méthacrylate, au lieu d'amorcer sur la double liaison. L'utilisation d'un amorceur très volumineux, le 1,1-diphénylhexyllithium (DPHLi) permet de résoudre ce problème et d'empêcher ce type de réaction. On obtient alors des polymères avec des masses molaires élevées et un bon contrôle de l'indice de polydispersité en masse¹⁸ ($I_p < 1,3$) (Figure III.4).

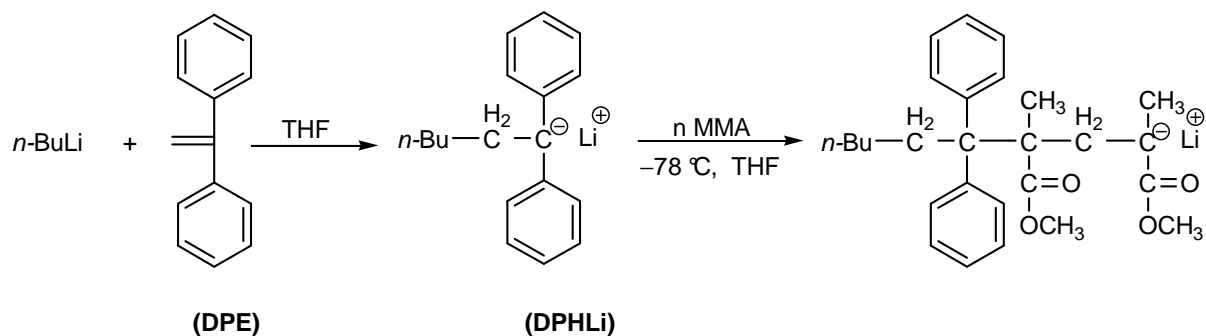


Figure III.4 : Polymérisation du MMA amorcée par le DPPLi

Ce type d'amorceur a donc été testé avec l'éthylcétène, dans le but d'obtenir des polyesters d'indices de polydispersité en masse plus faibles. Pour cela, nous avons utilisé le DPMLi (préparé dans le THF à partir de *sec*-BuLi et de DPE) (essai **90**). Le polymère est obtenu avec un rendement de 80%, et une masse molaire moyenne de **14700** g.mol⁻¹, mais avec un indice de polydispersité en masse élevé. Ceci nous amène à conclure que les I_p élevés observés ne seraient pas liés à des réactions secondaires de l'amorceur sur les fonctions ester formées.

Enfin, un agrégat LDA/*n*-BuLi (préparé dans le THF à -40°C par réaction de la diisopropylamine avec deux équivalents de *n*-BuLi) a été utilisé dans le but d'agir sur le mécanisme de propagation. L'essai n° **29** conduit au polymère avec un rendement de 76% et une masse molaire moyenne de **24000** g.mol⁻¹, ce qui correspond aux valeurs obtenues avec les autres amorceurs lithiés. En revanche, l'indice de polydispersité en masse diminue à 1,50, ce qui en fait l'amorceur donnant les polymères les moins dispersés en masse. La présence de l'agrégat comme contre-ion au cours de la propagation aurait donc une influence positive (Figure III.5).

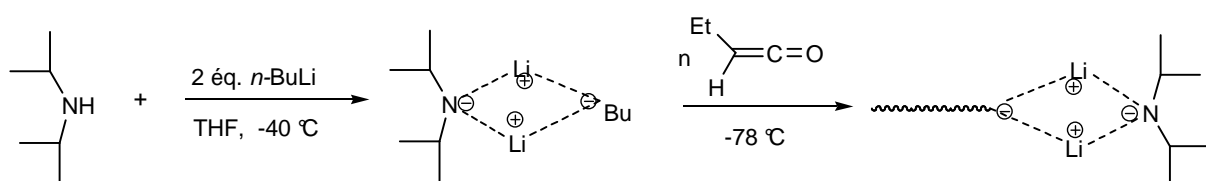


Figure III.5 : Préparation de l'agrégat et présentation du contre-ion pendant la propagation

Dans le cas des organolithiens, le contre-ion est identique quel que soit l'amorceur, sauf peut être pour le LDA/*n*-BuLi. Il est donc raisonnable de poser que les réactions de propagation, de transfert et/ou terminaison sont identiques dans un même solvant. Les

différences observées se situent donc au niveau de l'amorçage, ce qui sous-entend que celui-ci n'est pas instantané.

Dans le cas du naphthalène-Na et de triéthylamine, les comparaisons sont plus délicates car les différences concernent toutes les étapes de la polymérisation.

III.2.1.3 Influence du rapport $[M]/[A]$

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence du rapport $[M]/[A]$ sur la polymérisation de l'éthylcétène dans le THF à -78°C . Plusieurs amorceurs ont été employés : il s'agit du *sec*-BuLi, du *n*-BuLi, et de l'agrégat LDA/*n*-BuLi. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le Tableau III.3.

<i>Essai n°</i>	<i>Amorceur</i>	$[M]/[A]$	<i>m</i> (g)	\overline{Mn}	I_p	<i>Rdt</i> (%)
85	<i>sec</i> -BuLi	150	1,38	22200	1,75	86
70		250	1,32	22000	1,90	81
84		450	1,73	22200	1,75	86
86			1,94	22500	1,88	89
25		480	2,43	20400	2,04	87
51	<i>n</i> -BuLi	160	1,45	24000	1,78	62
28		250	2,10	24000	1,83	88
93		320	1,56	26200	1,75	80
99		370	1,65	26800	1,90	84
29	LDA/ <i>n</i> -BuLi	250	1,00	24000	1,50	76
89			1,12	26000	1,67	76
113		450	1,55	24700	1,46	89

m (g) : masse de polymère précipité

Rdt: Rendement en polymère précipité = $m(\text{précipité}) / (m(\text{précipité}) + m(\text{résidu}))$

Tableau III.3 : Bilan des essais de polymérisation de l'éthylcétène dans le THF à -78°C pour différents rapports $[M]/[A]$

Quel que soit l'amorceur envisagé, le rapport $[M]/[A]$ n'a aucune influence sur la masse molaire moyenne. En effet, des rapports variant de 150 à 480 donnent des masses molaires moyennes entre **20400** et **26800** g.mol⁻¹. Cette très faible variation des masses molaires moyennes en fonction du rapport $[M]/[A]$ est certainement due à la présence de réactions de transfert ou de terminaison importantes.

$$\overline{X}_n = \frac{v_p}{v_a + v_{tr}} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{v_a}{v_p} + \frac{v_{tr}}{v_p}$$

Il suffit que $\frac{v_{tr}}{v_p}$ soit au moins du même ordre de grandeur que $\frac{v_a}{v_p}$ pour que le contrôle se fasse par la réaction de transfert et que les masses molaires soient pratiquement constantes.

Un essai a également été réalisé pour étudier le caractère vivant de la polymérisation. Pour cela des expériences d'allongement de chaîne ont été réalisées en utilisant le méthacrylate de *tert*-butyle. L'ajout de ce deuxième monomère, en quantité équimolaire par rapport à l'éthylcétène, a été effectué après avoir polymérisé l'éthylcétène par le *sec*-BuLi à -78°C. Le produit de copolymérisation a ensuite été précipité et séché. Sa caractérisation a été effectuée par IRTF-ATR, RMN et CES. Le spectre IRTF-ATR n'a révélé aucune bande supplémentaire caractéristique du polyméthacrylate de *tert*-butyle. L'analyse RMN ¹H du produit de copolymérisation donne un spectre identique à celui obtenu par homopolymérisation, aucun signal supplémentaire (notamment à 1,5 ppm pour le groupement *tert*-butyle) n'a été observé. Par CES, nous n'avons pas observé l'augmentation de masse molaire attendue lors de la réaction de copolymérisation.

A la lumière de ces résultats, l'allongement de chaîne n'a pas eu lieu. La polymérisation de l'éthylcétène par voie anionique dans le THF n'est donc pas vivante, ce qui confirme l'hypothèse de la présence de réactions de transfert ou de terminaison importantes.

III.2.1.4 Effet d'ion commun par addition de LiCl

Comme il a été observé pour la polymérisation ionique du méthacrylate de méthyle¹⁹, l'ajout de sels tels que des sels métalliques (LiCl, LiOR) modifie fortement la réactivité des centres actifs. Ceci est expliqué par le déplacement de l'équilibre paire d'ions–ions libres vers

la formation de paires d'ions lors de l'ajout du sel (Figure III.6.). La conséquence cinétique est une diminution de la vitesse globale de propagation, étant donné que $k_{p^{\pm}} \ll k_{p^{-}}$.

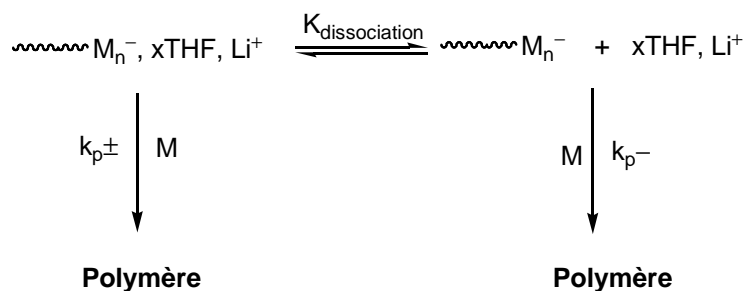


Figure III.6 : Equilibre entre solvatation et dissociation d'une paire d'ions

Ainsi, pour le PMMA, la propagation sur les paires d'ions limite les réactions de terminaison inter-moléculaires ou intra-moléculaires de type back-biting (Figure III.7), ce qui conduit à des polymères de fortes masses molaires avec un faible indice de polydispersité en masse¹⁸.

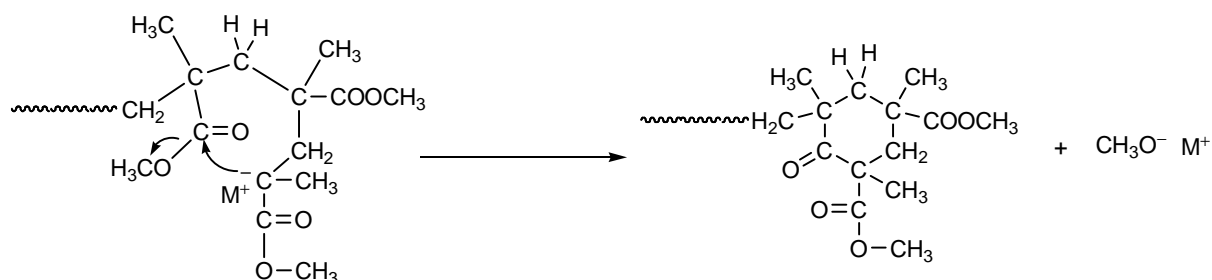


Figure III.7 : Réaction secondaire intra-moléculaire de type back-biting du PMMA

Dans le cas de l'éthylcétène, les objectifs visés sont multiples :

- limiter les réactions de transfert et de terminaison ;
- augmenter les masses molaires ;
- influencer sur la stéréorégularité si la structure de la paire d'ions favorise une approche particulière du monomère.

Nous avons étudié l'effet de l'ajout de différentes quantités de LiCl sur la polymérisation de l'éthylcétène amorcée par le *n*-BuLi à -78°C . L'ensemble des résultats est récapitulé dans le Tableau III. 4.

<i>Essai n°</i>	$[LiCl]/[A]$	m (g)	\overline{Mn}	I_p	<i>Rdt</i> (%)
93	0	1,56	26200	1,75	80
96	2	1,60	24700	1,70	80
100	5	2,20	20000	1,60	79
75	10	1,47	16000	1,70	70
78	20	1,40	8000	1,70	70

m (g) : masse de polymère précipité

Rdt: Rendement en polymère précipité = $m(\text{précipité}) / (m(\text{précipité}) + m(\text{résidu}))$

Tableau III.4 : Polymérisation de l'éthylcétène par le *n*-BuLi dans le THF en présence de LiCl avec un rapport $[M]/[A] = 320$

Les résultats obtenus sont tout à fait en opposition avec ce que nous attendions. En effet, les masses molaires diminuent de façon quasiment linéaire quand la concentration en LiCl augmente (Figure III. 8.).

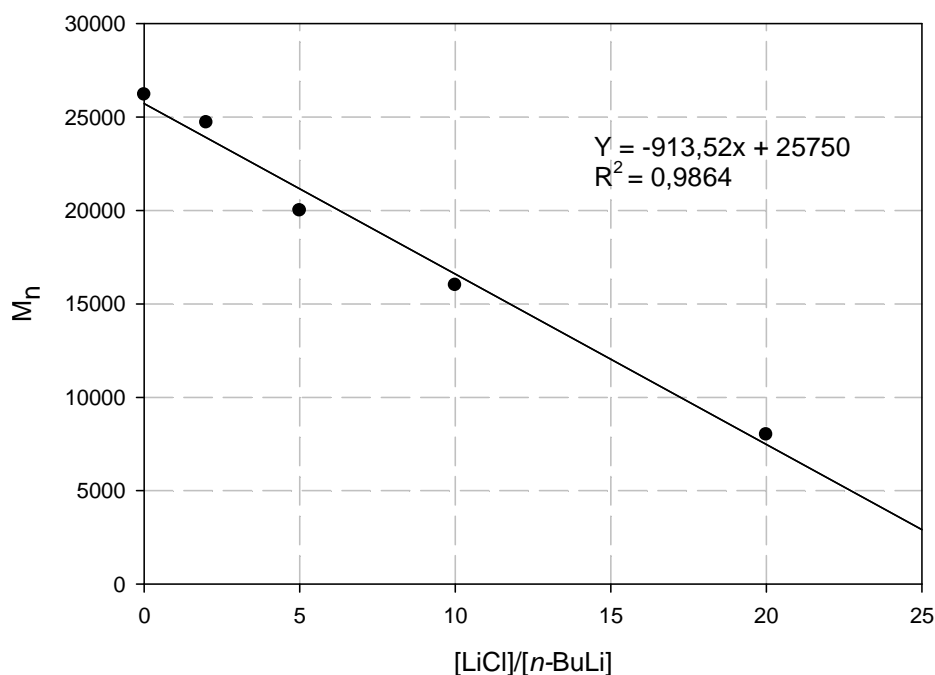


Figure III.8 : Variation de \overline{Mn} en fonction du rapport $[LiCl]/[n-BuLi]$

En fait, l'ajout de LiCl diminue v_p et, comme nous le souhaitons, diminue v_{tr} par la formation de paires d'ions. Si l'on considère que l'amorçage par le *n*-BuLi n'est pas modifié

par LiCl, le rapport $\frac{V_a}{V_p}$ doit augmenter plus rapidement que $\frac{V_{tr}}{V_p}$. Le contrôle se fait alors par l'amorçage et les masses molaires diminuent.

III.2.2 Suivi cinétique par spectroscopie UV-Visible de la polymérisation anionique de l'éthylcétène dans le THF

III.2.2.1 Influence de l'amorceur

La sonde UV-Visible mentionnée dans le Chapitre II permet un suivi de l'évolution de l'absorbance du milieu réactionnel au cours de la polymérisation. Des suivis cinétiques des polymérisations anioniques de l'éthylcétène dans le THF, en présence de différents amorceurs (sauf dans le cas du DPMPLi et du naphthalène-sodium car ces amorceurs absorbent à 357 nm et modifient fortement l'absorbance du milieu lors de leur introduction) ont été réalisés, dans les mêmes conditions de température, avec des concentrations initiales de $0,31 \pm 0,06 \text{ mmol.g}^{-1}$ et un rapport $[M]/[A] = 240$. La diminution de l'absorbance traduit la consommation de l'éthylcétène par la réaction de polymérisation (Figure III.9).

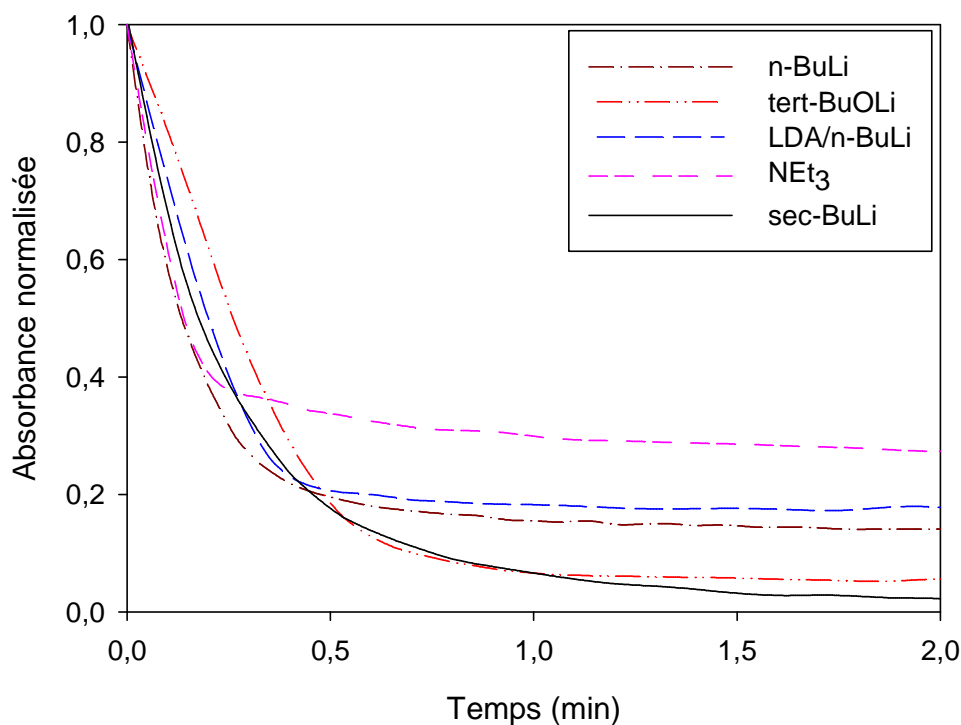


Figure III.9 : Cinétiques de polymérisation de l'EK pour différents amorceurs anioniques

Nous avons observé que la polymérisation anionique de l'éthylcétène est très rapide, et atteint un plateau après deux minutes.

Le polymère formé n'absorbant pas en UV-Visible, l'absorbance résiduelle observée est directement relié à la quantité de résidu formé. Les conversions obtenues à partir des courbes cinétiques sont en accord avec les rendements calculés a posteriori par pesée en fin de réaction. L'ajout d'éthanol en fin de réaction de polymérisation n'entraîne pas un phénomène exothermique et atteste donc de l'absence d'éthylcétène dans le milieu.

Le calcul des vitesses initiales de polymérisation pour les différents amorceurs étudiés (Tableau III.5) montre que la propagation est plus rapide dans le cas de la triéthylamine et du *n*-BuLi avec une vitesse de l'ordre de 4,5 mmol.g⁻¹.min⁻¹. Les amorceurs LDA/*n*-BuLi et *sec*-BuLi possèdent des vitesses de polymérisation proches et intermédiaires, de l'ordre de 3,0 mmol.g⁻¹.min⁻¹. La polymérisation par le *tert*-BuOLi est la moins rapide avec une vitesse de 1,9 mmol.g⁻¹.min⁻¹. Les résultats observés pour le LDA/*n*-BuLi montrent que le contre-ion formé par l'agrégat, qui est volumineux, joue un rôle important dans l'étape de l'insertion du monomère en retardant la propagation.

<i>Essai n°</i>	<i>Amorceur</i>	<i>Vitesse initiale de polymérisation</i> (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)
99	<i>n</i> -BuLi	4,5
118	NEt ₃	4,5
110	<i>sec</i> -BuLi	3,2
113	LDA/ <i>n</i> -BuLi	2,7
88	<i>tert</i> -BuOLi	1,9

Tableau III.5 : Vitesses initiales de la polymérisation anionique de l'EK pour différents amorceurs avec un rapport [M]/[A] = 240

Alors que les rendements en polymère précipité sont légèrement plus faibles que celui en éthylcétène ayant réagi dans le cas des organolithiens, ce n'est pas du tout le cas pour NEt₃, le taux d'oligomères est très élevé vraisemblablement en raison de réactions de

transfert plus importantes. La forme de la courbe pourrait attester que l'espèce formée lors du transfert est beaucoup moins réactive vis-à-vis de l'amorçage que NEt_3 .

III.2.2.2 Influence de LiCl

Nous avons également étudié la cinétique de polymérisation de l'éthylcétène amorcée par le *n*-BuLi en présence de LiCl, avec un rapport $[\text{M}]/[\text{A}] = 320$ et des concentrations en éthylcétène de $0,40 \pm 0,04 \text{ mmol.g}^{-1}$ (Figure III.10).

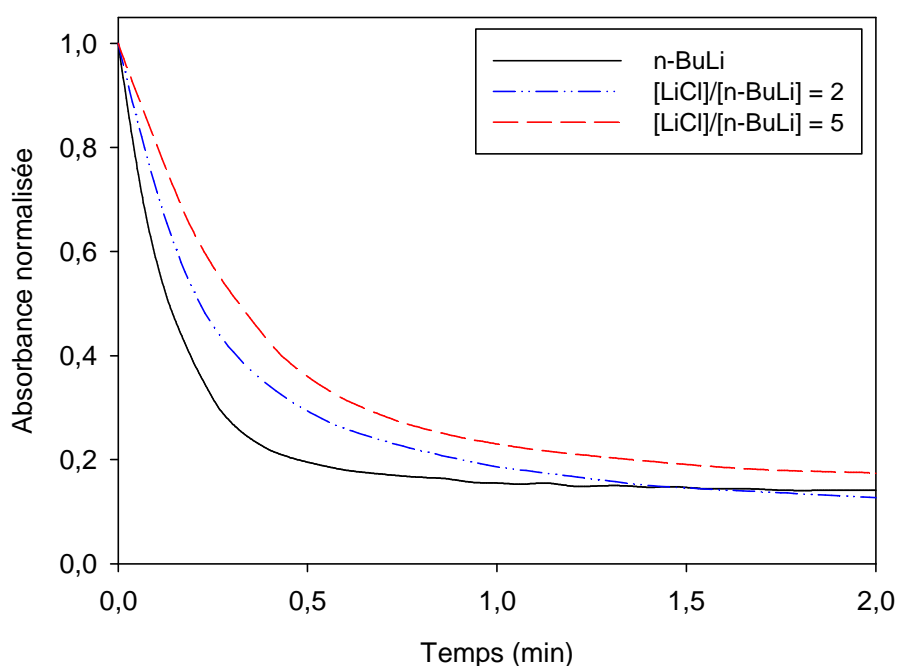


Figure III.10 : Cinétiques de polymérisation de l'EK amorcée par le *n*-BuLi en présence de LiCl

Ces courbes montrent que l'ajout de LiCl donne des vitesses initiales de polymérisation plus faibles par rapport au *n*-BuLi seul (Tableau III.6). Nous avons observé que plus la quantité de LiCl ajouté est importante, plus la vitesse de propagation est faible, ce qui correspond à des masses molaires moyennes faibles (paragraphe III.2.1.4).

<i>Essai n°</i>	<i>[LiCl]/[n-BuLi]</i>	<i>Vitesse initiale de polymérisation (mmol.g⁻¹.min⁻¹)</i>
93	0	4,5
96	2	2,9
100	5	1,9

Tableau III.6 : Vitesses initiales de la polymérisation anionique de l'EK en présence de LiCl

III.2.3 Polymérisation dans d'autres solvants

III.2.3.1 Ethylcétène préparé par la méthode de McCarney

Par la méthode de McCarney, l'éthylcétène a été préparé avec succès avec des rendements compris entre 34 et 52%, dans d'autres solvants que le THF : il s'agit de l'acétonitrile ($\epsilon = 37,5$) et du diméthoxyéthane (DME, $\epsilon = 7,2$). Nous ne testerons pas l'acétate d'éthyle car les bases fortes employées en polymérisation anionique vont réagir sur le carbonyle du solvant, présent en très grande quantité, et non sur le cétène. Les résultats de polymérisation de l'éthylcétène dans ces solvants sont présentés dans le Tableau III.7.

<i>Essai n°</i>	<i>Amorceur</i>	<i>Solvant</i>	<i>T (°C)</i>	<i>m (g)</i>	\overline{Mn}	<i>I_p</i>	<i>Rdt (%)</i>
45	<i>sec</i> -BuLi	DME	-50	0,70	11000	1,46	25
42	<i>sec</i> -BuLi	MeCN	-40	-	-	-	-
44	NEt ₃			-	-	-	-

m (g) : masse de polymère précipité

Rdt: Rendement en polymère précipité = $m(\text{précipité}) / (m(\text{précipité}) + m(\text{résidu}))$

Tableau III.7 : Polymérisation de l'éthylcétène dans d'autres solvants

La polymérisation de l'éthylcétène dans le DME amorcée par le *sec*-BuLi conduit au polymère avec un rendement faible de 25% et une masse molaire moyenne de **11000** g.mol⁻¹. Nous retrouvons des résultats très proches de ceux obtenus dans le THF à -40°C : en effet,

nous sommes limités ici par le point de fusion du solvant (-58°C), nous obligeant à travailler à -50°C (essai **45**).

La polymérisation dans l'acétonitrile amorcée par le *sec*-BuLi ou par NEt_3 n'a pas eu lieu. A cause de sa polarité très élevée, le solvant piègerait les centres actifs formés et inhiberait la polymérisation (essais **42**, **44**).

III.2.3.2 Ethylcétène préparé par pyrolyse de l'anhydride butyrique

La polymérisation de l'éthylcétène par des amorceurs anioniques dans des solvants apolaires ou peu polaires tels que l'heptane et le toluène permettrait de mieux comprendre l'influence de la polarité du solvant sur la stéréorégularité et donc les propriétés des polymères synthétisés.

Des essais ont été effectués à -78°C dans des milieux concentrés en monomère (allant de 1 à 3 mol.L⁻¹), avec un rapport $[\text{M}]/[\text{A}]$ élevé fixé à 1000. La formation spontanée d'un précipité (précipité A) au fond du réacteur a été observée pour les différents essais. En fin de réaction, une quantité précise d'éthanol est ajoutée pour neutraliser le mélange réactionnel. Le précipité A est ensuite filtré sur fritté, lavé par du méthanol puis séché sous vide : un produit sous forme d'une poudre blanche a été récupéré. Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif puis reprécipité dans le méthanol. Le précipité ainsi obtenu (précipité B, même aspect que les polymères obtenus dans le THF) et le filtrat qui ne précipite pas (résidu) sont traités de la même manière que les polymères précédents (Annexe 1). L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau III.8.

Pour ces trois manipulations, le rendement total en polymère précipité (A+B) est faible et inférieur à 24%. Alors que le toluène forme majoritairement le précipité A, l'heptane donne principalement le précipité B, avec des masses molaires comprises entre **4800** et **6000** g.mol⁻¹. Les masses molaires moyennes obtenues dans ces solvants sont donc faibles par rapport à celles obtenues dans le THF. Ceci est expliqué par la faible polarité du solvant qui favoriserait les paires d'ions. La masse molaire moyenne du précipité A n'a pas pu être déterminée à cause de sa faible solubilité dans les solvants organiques usuels. Il s'agit en fait d'une polycétone, qui sera caractérisée dans le chapitre suivant.

Essai n°	Amorceur	Solvant	[M] (mol.L ⁻¹)	Masse (g)			Rdt (%)	
				précipité A	précipité B	résidu	A	B
60	n-BuLi	Toluène	1	2,64	1,36	14,60	11	5,6
67	LDA/n-BuLi	Heptane	3	0,35	3,72	8,74	2	22
68	n-BuLi	Heptane	3	0,02	3,73	7,29	0,1	21

Rdt: Rendement de polymérisation= m(précipité)/(m(éthylcétène formé dans le réacteur de polymérisation))

Tableau III.8 : Polymérisation anionique de l'EK dans des solvants apolaires ou peu polaires

La polymérisation par des amorceurs anioniques dans des solvants apolaires n'apparaît donc pas comme sélective pour l'ouverture des doubles liaisons. Deux polymères différents ont été observés, avec des rapports variés, les rendements et les masses molaires moyennes étant faibles par rapport aux polymères préparés dans le THF.

III.3 CARACTERISATION DES POLYMERES

Les polymères synthétisés ont été caractérisés pour identifier sans ambiguïté leurs structures, par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF-ATR), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et réduction par LiAlH₄. Le comportement thermique de ces polymères a également été étudié par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) et Analyse Thermogravimétrique (TGA) (Annexe 4).

Par analogie avec le DMK, la polymérisation anionique de l'éthylcétène peut conduire soit à la formation du polyester (**1**) soit à la formation du polyacétal (**2**) (Figure III.11).

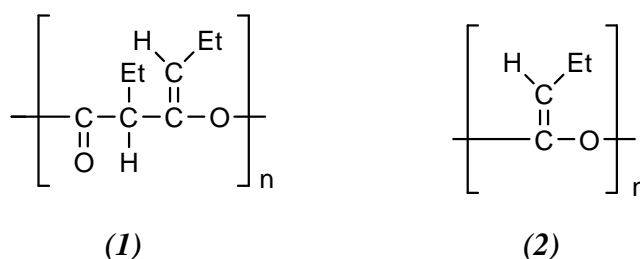


Figure III.11 : Structure des polymères de l'éthylcétène (polyester (**1**) et polyacétal (**2**))

III.3.1 Analyse par IRTF-ATR

H. Egret¹⁶, A. Bienvenu²⁰ et M. Brestaz²¹ ont montré, pour les polymères du DMK, qu'il est possible de distinguer des bandes de vibration caractéristiques pour chaque motif de répétition^{22,23} (Tableau III.9).

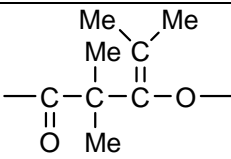
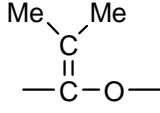
Polymère	Bandes caractéristiques (cm ⁻¹)	Groupement
 Polyester	1735 1230, 1110 et 1055	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
 Polyacétal	1710 1180	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\delta(\text{C}-\text{O})$

Tableau III.9 : Bandes caractéristiques en infrarouge des polymères du diméthylcétène

Tous les polymères synthétisés par les différents amorceurs anioniques, à part le précipité A mentionné au paragraphe III.2.2.2, donnent des spectres IRTF identiques (Figure III.12, essai 28).

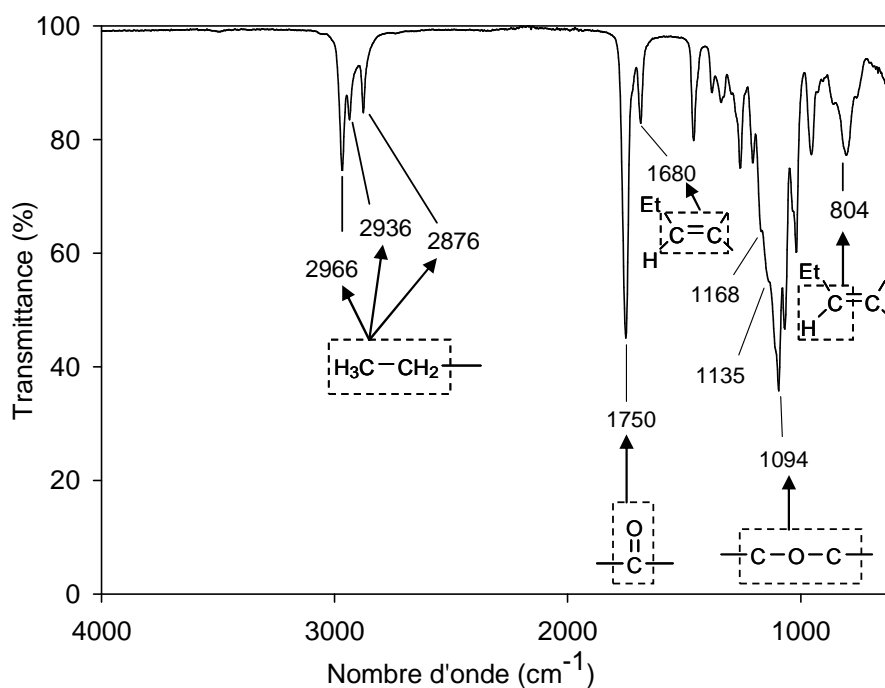


Figure III.12 : Spectre infrarouge du polymère de l'essai 28

Ces polymères présentent une bande principale vers 1750 cm^{-1} due au groupe carbonyle ainsi que trois autres bandes à 1168 , 1135 et 1094 cm^{-1} pour la vibration de la fonction C-O-C. On retrouve donc les nombres d'ondes caractéristiques d'un polyester. Les bandes caractéristiques du polyacétal n'ont pas été observées.

Nous avons également analysé par IRTF-ATR le résidu de polymérisation, qui présente une allure quasiment identique à celle du précipité (Figure III.13). Cependant, des bandes supplémentaires non identifiées et de faibles intensités à 1650 , 1601 et 1512 cm^{-1} ont été observées.

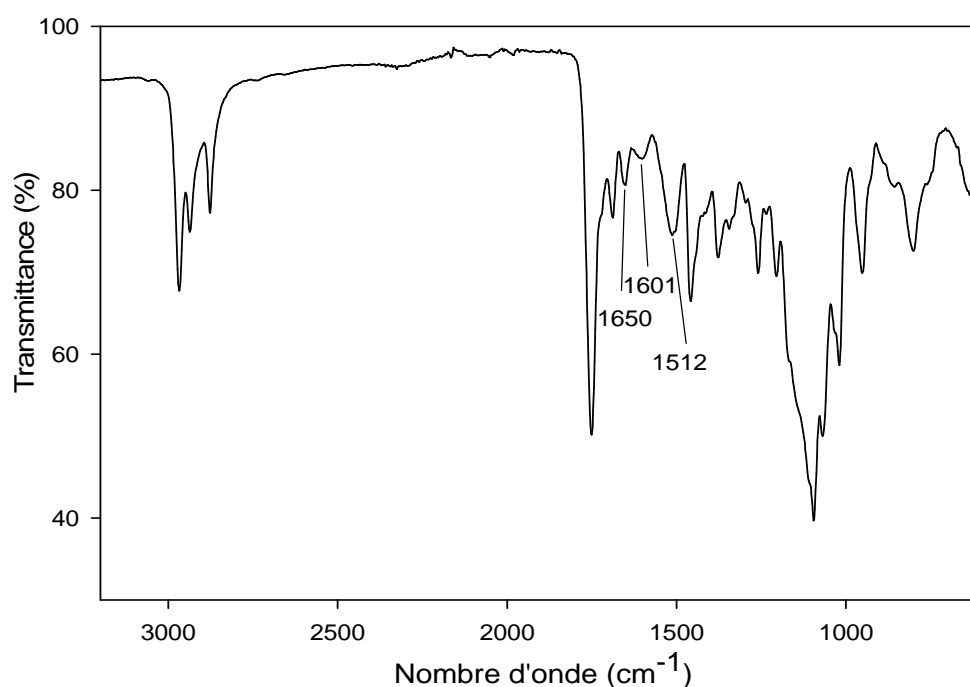


Figure III 13 : Spectre infrarouge du résidu de l'essai 28

Afin de confirmer ces structures, nous avons décidé d'employer la RMN.

III.3.2 Analyse par RMN

La RMN (Annexe 4) est la technique de choix complétant la spectroscopie infrarouge, pour déterminer avec précision la structure des polymères synthétisés. Les déplacements chimiques proton et carbone pour le polyester et le polyacétal du diméthylcétène ont déjà été déterminés¹⁷. Les résultats de ces analyses sont réunis dans le Tableau III.10.

<i>Produits</i>	<i>RMN ¹³C</i>	<i>RMN ¹H</i>
Polyester 	$\delta = 20,0$ ppm C ₃ et C ₄ $\delta = 25,1$ ppm C ₆ et C ₇ $\delta = 122,9$ ppm C ₁ $\delta = 142,3$ ppm C ₂ $\delta = 173,7$ ppm C ₅	$\delta = 1,53$ ppm H ₆ et H ₇ $\delta = 1,56$ ppm H ₃ $\delta = 1,73$ ppm H ₄
Polyacétal 	$\delta = 16,5$ ppm C ₁₁ et C ₁₂ $\delta = 98,4$ ppm C ₉ $\delta = 143,5$ ppm C ₂	$\delta = 1,50$ ppm H ₁₁ et H ₁₂

Tableau III.10 : Déplacements chimiques ¹H et ¹³C pour le polyester et le polyacétal du diméthylcétène

III.3.2.1 Polymères précipités

La structure des polymères obtenus a été dans un premier temps étudiée par RMN ¹H (Figure III.14 et Tableau III.11).

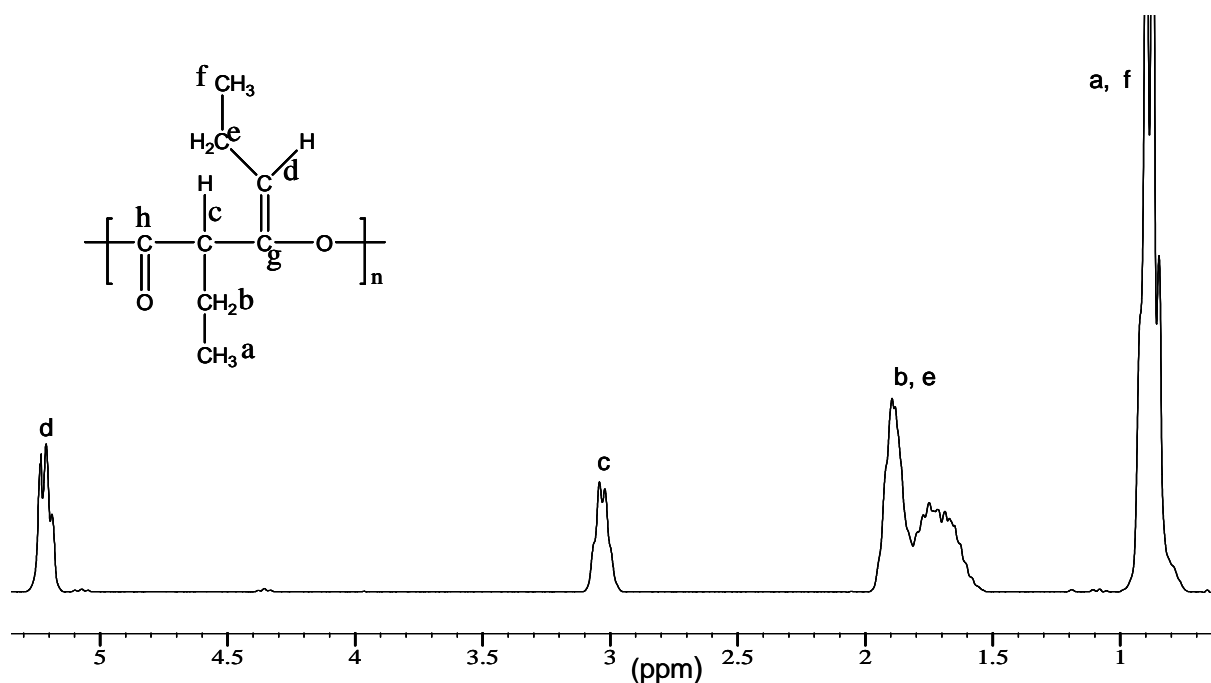


Figure III.14 : Spectre RMN ¹H du polymère précipité (essai n° 28) enregistré à 300 MHz

Le spectre révèle les signaux correspondant aux protons méthyliques (H_a et H_f , $\delta = 0,86 - 1$ ppm), les six protons donnant un multiplet mal résolu. Les quatre protons méthyléniques ont des signaux à $\delta = 1,5 - 2$ ppm (H_e et H_b , multiplet), également mal résolus. Le proton H_c sort à $\delta = 3,1$ ppm (doublet dédoublé), et le proton allylique H_d à $\delta = 5,3$ ppm (triplet). Ces attributions mettent en évidence la structure du polyester escompté, mais les déplacements chimiques entre le polyester et le polyacétal étant très proches, nous avons effectué l'analyse par RMN ^{13}C .

<i>Proton</i>	<i>Déplacement (ppm)</i>	<i>Intégration</i>
a et f	0,86 - 1	6,00
b et e	1,5 - 2	4,04
c	3,1	0,95
d	5,3	0,99

Tableau III.11 : Déplacements chimiques et intégrations correspondants à la Figure III.14

L'analyse par RMN ^{13}C du même échantillon (Figure III.15), montre un pic à 169,8 ppm caractéristique du carbone C_h de la fonction ester, tandis que deux autres signaux à $\delta = 144,0$ ppm et $\delta = 121,8$ ppm correspondent respectivement aux carbones éthyléniques C_g et C_d . On observe également le carbone asymétrique C_c à $\delta = 52,1$ ppm, ainsi que les carbones du méthylène C_b et C_e à $\delta = 24,0$ et 19,0 ppm, puis les deux carbones du groupement méthyle C_a et C_f à $\delta = 13,3$ et 11,9 ppm.

Aucun pic n'a été observé dans la zone 90-115 ppm, caractéristique de la structure polyacétal²⁴.

Les déplacements chimiques obtenus par RMN ^{13}C confirment bien les résultats obtenus par RMN 1H et IRTF-ATR. Le polymère synthétisé est bien le polyester attendu. Ainsi, pour tous les essais effectués dans le THF, la polymérisation est sélective pour l'ouverture des doubles liaisons et ceci d'une façon parfaitement alternée, puisque nous n'observons qu'un enchaînement polyester, quel que soit l'amorceur employé.

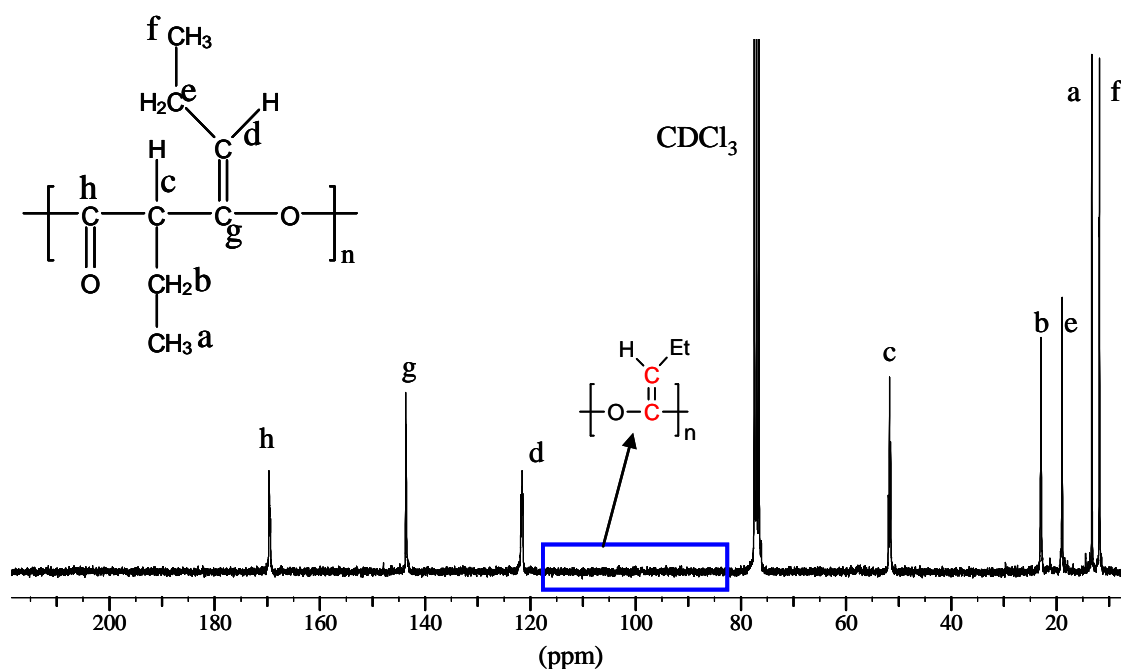


Figure III.15 : Spectre RMN ^{13}C du polymère précipité de l'essai n° 28 enregistré à 75 MHz

Etant donnée la structure du polyester synthétisé, on constate que ce polymère possède un carbone asymétrique ainsi qu'une double liaison carbone-carbone dans son motif, ce qui pourrait conduire à des polymères ayant une stéréorégularité particulière. L'observation du carbonyle à 169 ppm par RMN ^{13}C a montré un effet de diade dû au centre asymétrique, associé à un effet Z ou E de la double liaison C=C, mais aucune variation de tacticité n'a été observée quel que soit l'amorceur utilisé (Figure III.16). Ceci indiquerait que le THF, très polaire, solvate très bien le centre actif et gouverne à lui seul le mode d'enchaînement.

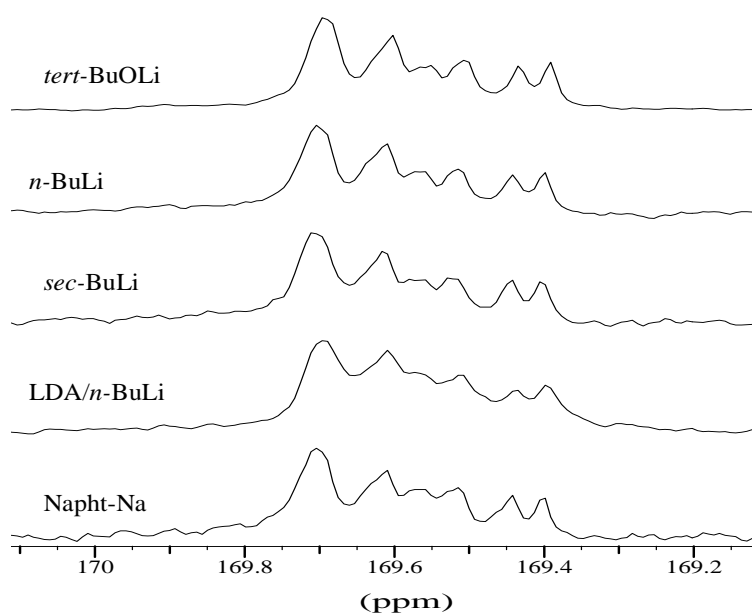


Figure III.16 : Influence de l'amorceur sur la tacticité du carbonyle

En ce qui concerne l'ajout du sel LiCl, aucune variation de la stéréorégularité n'a été notée. Il semble donc que l'ajout de ce sel ne modifie pas la structure de la paire d'ions entre le centre actif et le contre-ion.

III.3.2.2 Résidus de synthèse

Le spectre RMN ^1H du résidu révèle tous les pics caractéristiques de la structure polyester. Cependant, des signaux de faible intensité ont aussi été observés (Figure III.17). Pour identifier les impuretés obtenues parallèlement aux enchaînements polyester, nous avons réalisé la dimérisation de l'éthylcétène, puis le dimère et le trimère obtenus ont été caractérisés par ^1H RMN (Annexe 5).

D'après les spectres du dimère et du trimère, nous avons pu identifier sur la Figure III.17 quelques pics caractéristiques de la structure du trimère, les protons à 2,0 et 2,23 ppm, les autres protons étant certainement noyés dans les massifs des enchaînements polyester. L'identification du dimère n'est pas réalisable car tous ses signaux sont confondus avec ceux du polyester.

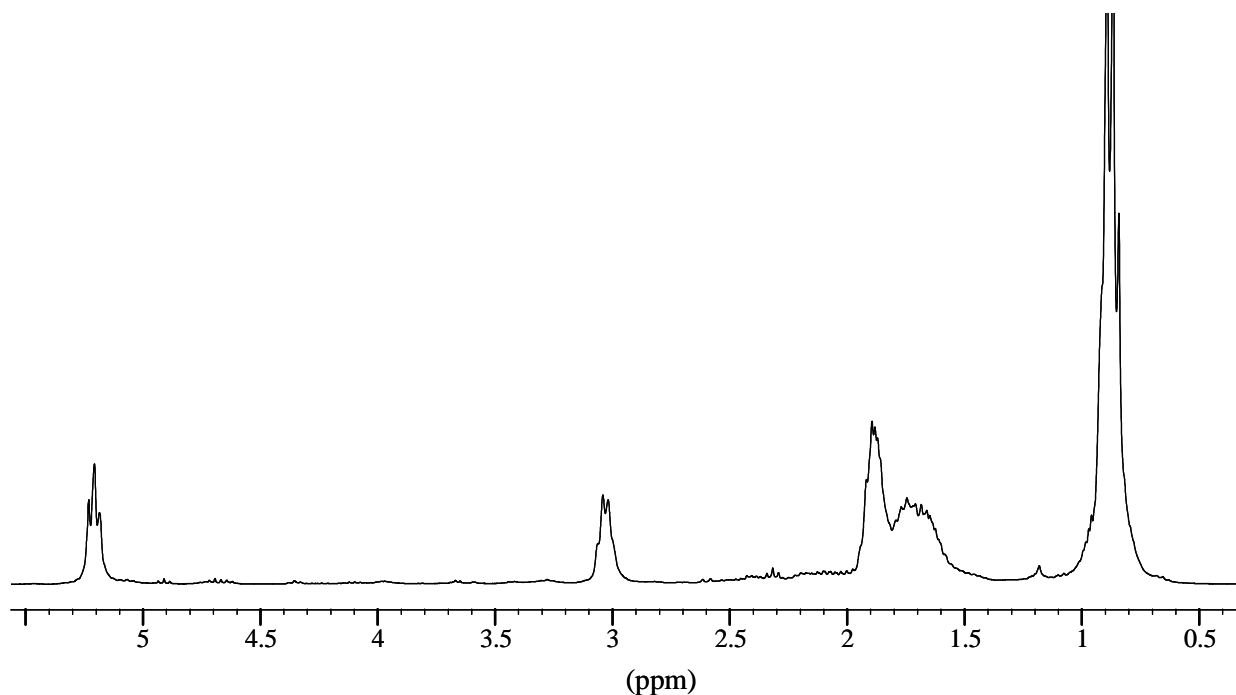


Figure III.17 : Spectre RMN ^1H du résidu (essai n° 28) enregistré à 300 MHz

Le spectre RMN ^{13}C du résidu de polymérisation révèle tous les signaux caractéristiques de la structure polyester. Cependant, des pics légèrement visibles ont été observés et en particulier ceux à 14,7, 18,5, 36,5, 61,2, 116,1 et 171,2 ppm correspondant aux carbones caractéristiques de la structure du trimère (Figure III.18). Un carbone de faible intensité à 114 ppm a également été observé. Celui-ci pourrait être attribué au carbone sp^2 du polyacétal.

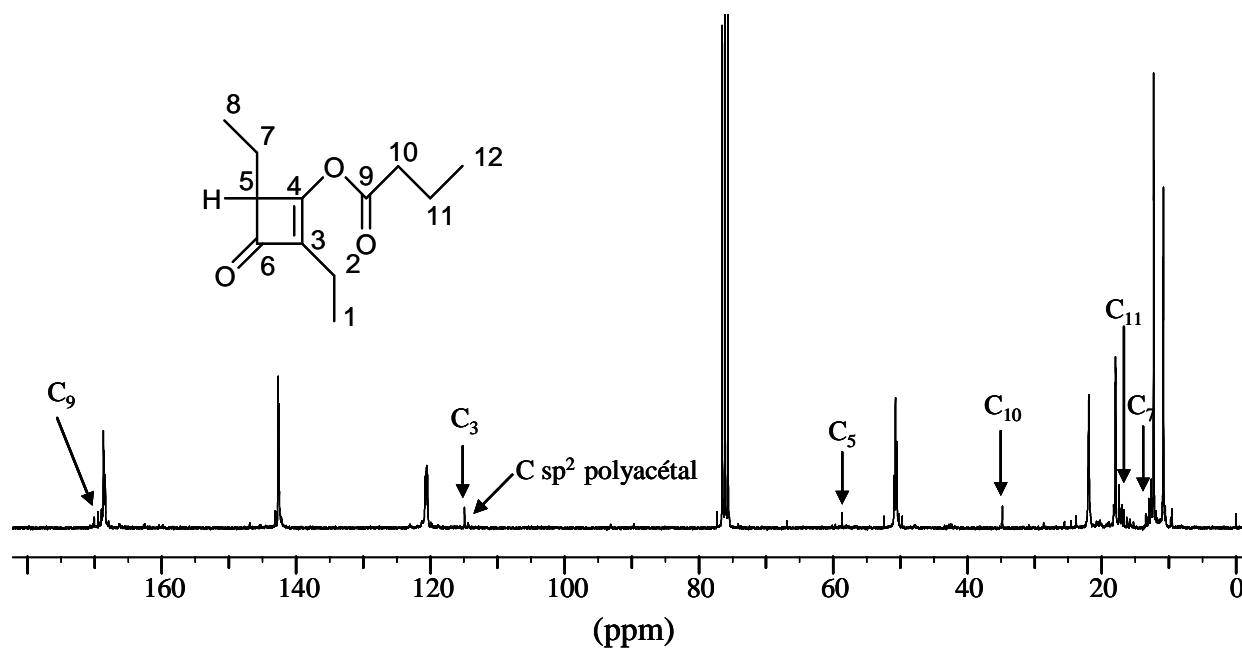


Figure III.18 : Spectre RMN ^{13}C du résidu de l'essai n° 28 enregistré à 75 MHz

Le spectre RMN ^{13}C du résidu confirme bien les résultats obtenus précédemment par RMN ^1H et IRTF-ATR. Ce résidu semble posséder une structure similaire à celle du polyester mais sa masse molaire ne serait pas suffisante pour précipiter. Nous remarquons aussi la présence possible de chaînes de polyacétal, et d'autres petites molécules comme le trimère.

III.3.3. Réduction par LiAlH_4

Une autre méthode, largement utilisée dans la littérature, devrait permettre de confirmer la structure du polyester synthétisé : il s'agit de la réduction des polymères obtenus par l'hydrure d'aluminium et de lithium LiAlH_4 ²⁵⁻²⁹ (Annexe 6). La réaction est réalisée à 65°C pendant 48 heures dans le THF. Le polyester, en présence de l'hydrure en excès, peut être réduit en aldéhyde, en cétoalcool, puis en dialcool (**3**) (Figure III.19).

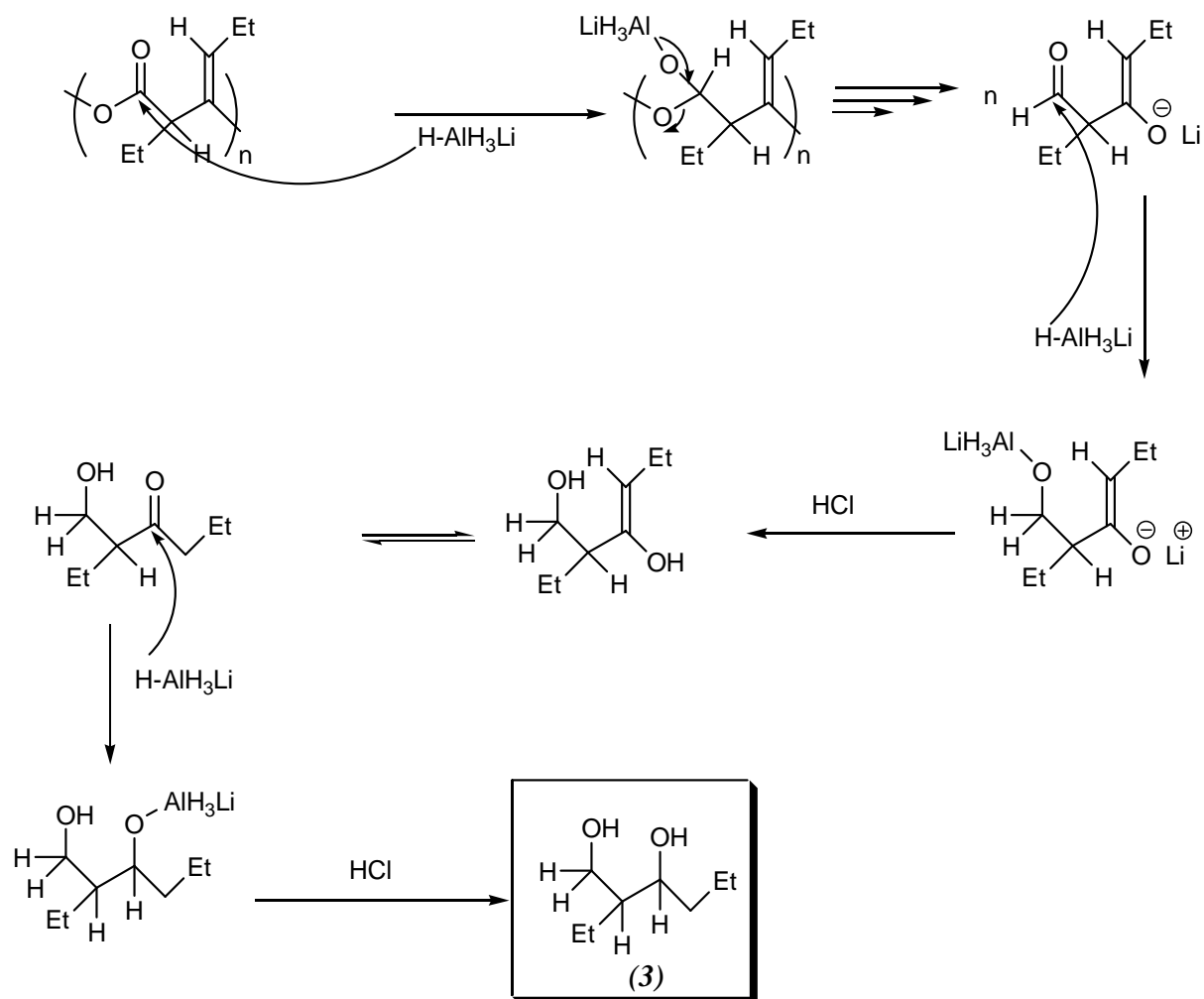
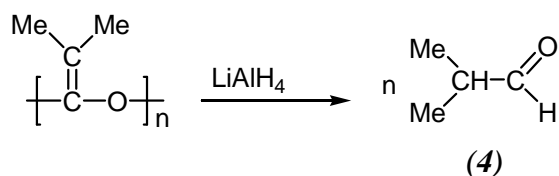


Figure III.19 : Mécanisme de réduction du polyester en diol

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre bibliographique pour le DMK, la présence de motifs acétal devrait se traduire par la formation de l'aldéhyde isobutyrique (4) (Figure III.20) ou butyrique dans le cas de l'éthylcétène²³.

Figure III.20 : Réduction du polyacétal du DMK par LiAlH₄

Pour tous les essais effectués, les rendements obtenus pour cette réduction sont en moyenne de 85%. Pour obtenir des informations structurales sur les produits de réduction, nous avons réalisé deux analyses : la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et la RMN ¹³C.

III.3.3.1 Analyse par GC-MS

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits de réduction montre la présence de deux pics avec des intensités différentes, à 18,82 et 19,08 minutes (Figure III.21). Néanmoins, ces produits de réduction ont donné exactement le même spectre de masse (Figure III.22), dont le signal $m/z = 146$ et les produits des différentes fragmentations sont parfaitement compatibles avec les diastéréoisomères du 2-éthyl-3-hydroxy-hexan-1-ol (**3**) (Figure III.23) (Annexe 4).

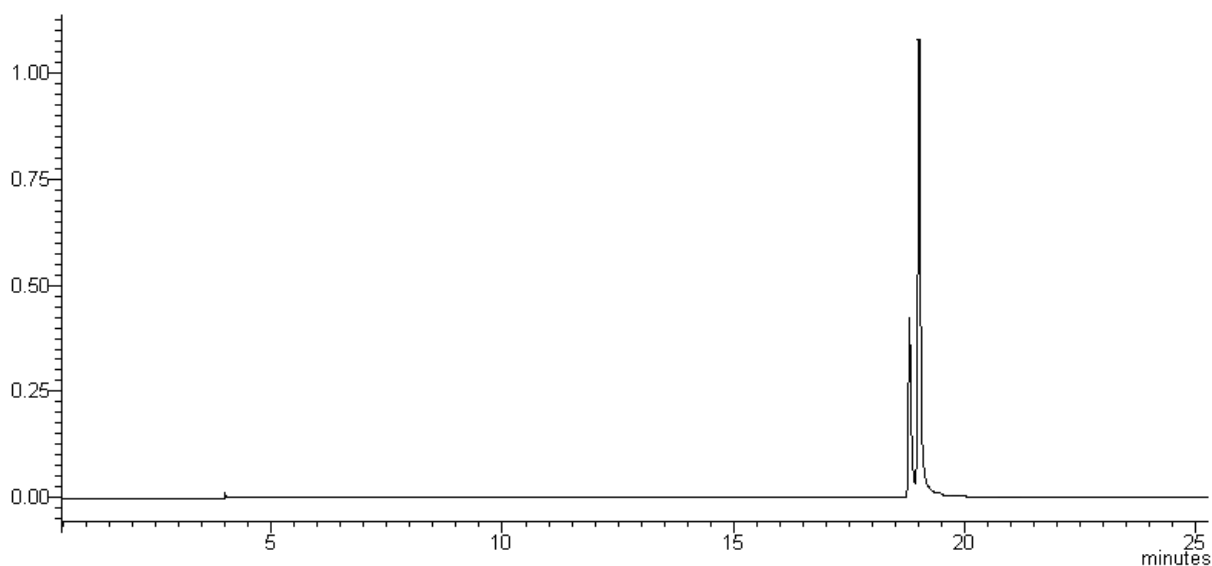


Figure III.21 : Spectre GC du produit de réduction du polyester

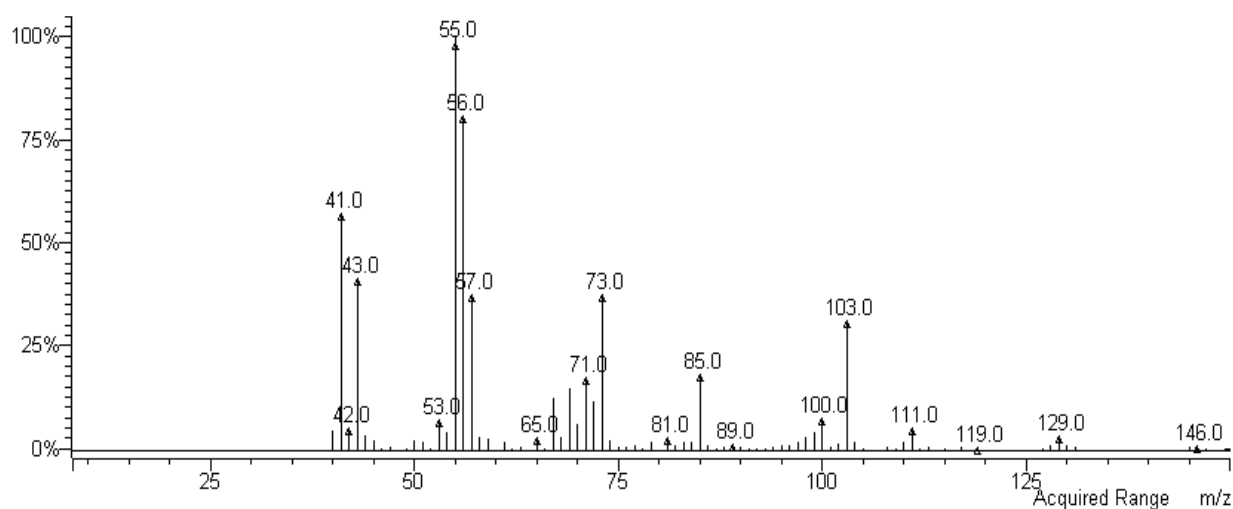


Figure III.22 : Spectre de masse du produit de réduction du polyester

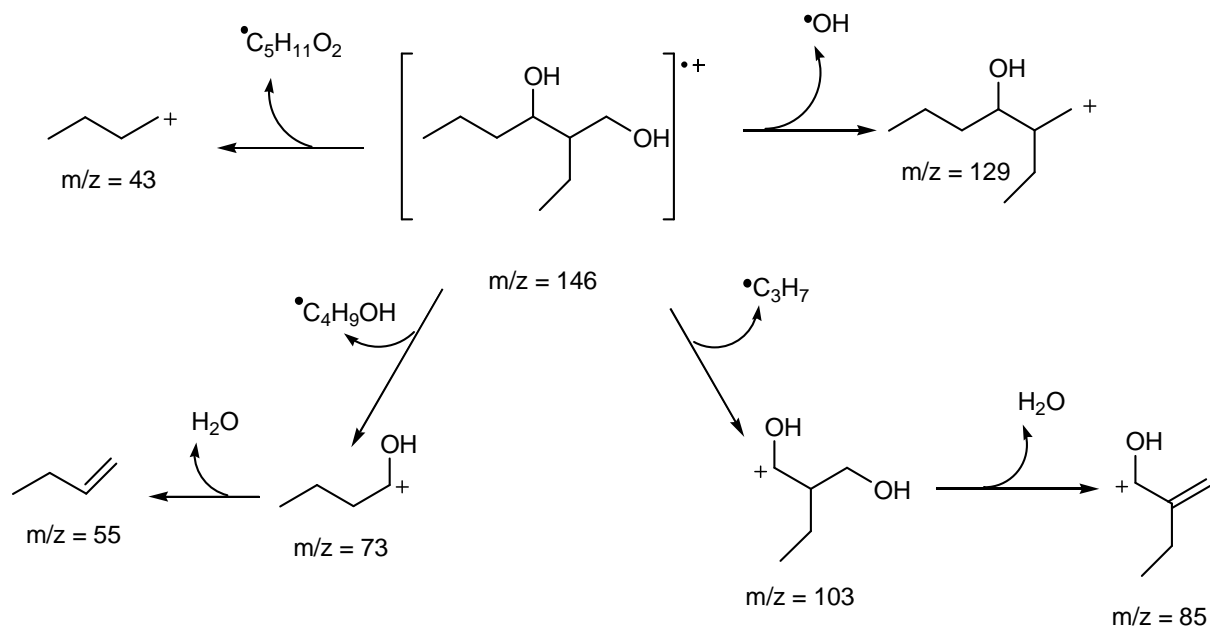


Figure III.23 : Produits issus de la fragmentation du produit de réduction du polyester

III.3.3.2 Analyse par RMN ^{13}C

L'analyse du produit de réduction par RMN ^{13}C a également été effectuée pour confirmer les résultats observés par GC-MS (Figure III.24).

Sur le spectre ^{13}C de la Figure III.24, presque tous les signaux sont dédoublés en raison de la présence de ces deux diastéréoisomères. Les carbones liés aux fonctions alcool (d et h) sont les plus déblindés à $\delta = (74,2 \text{ et } 73,9) \text{ ppm}$ et $(62,6 \text{ et } 63,2) \text{ ppm}$. Les carbones (e, c) sont intermédiaires à $(34,3 \text{ et } 36,8) \text{ ppm}$ et $(44,8 \text{ et } 45,0) \text{ ppm}$. Les carbones les moins déblindés sont ceux du groupement éthyle (f et g) à $(18,5 \text{ et } 20,4) \text{ ppm}$ et $(10,7 \text{ et } 11,3) \text{ ppm}$, et ceux qui se trouvent en extrémité de chaîne (b et a) à $(17,1 \text{ et } 17,9) \text{ ppm}$ et $13,1 \text{ ppm}$.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que l'aldéhyde qui est le produit de réduction du polyacétal n'a pas été observé. Seule la structure du diol correspondant au composé attendu par réduction du polyester a été trouvée. Ceci confirme bien que l'on a synthétisé sélectivement le polyester quelles que soient les conditions de polymérisation anionique employées.

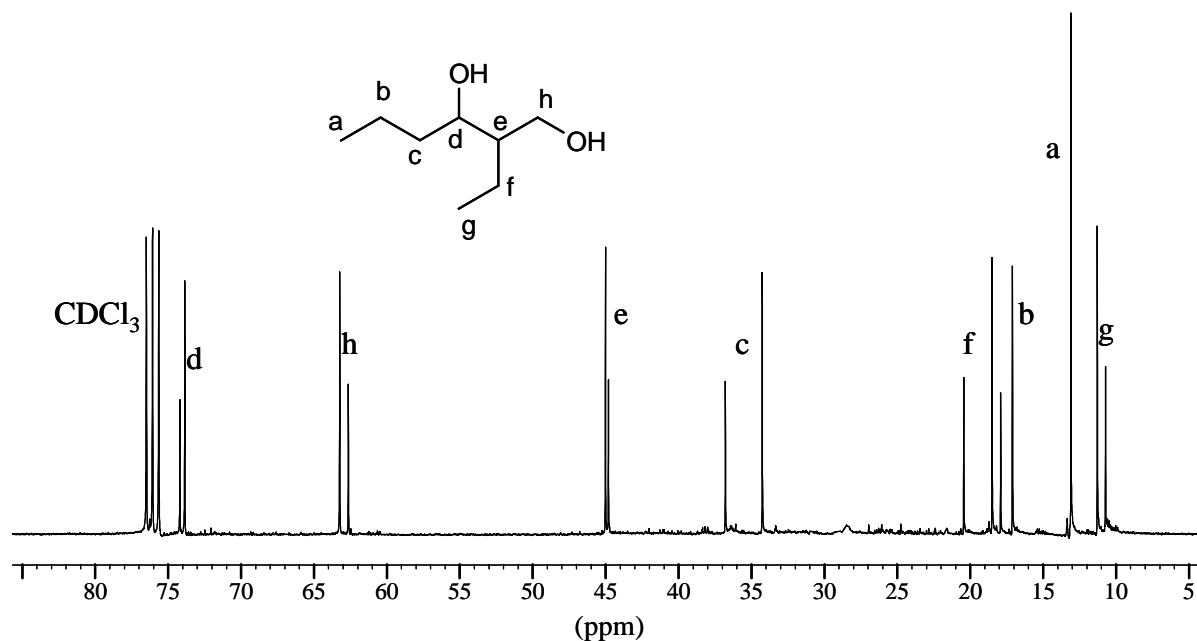


Figure III.24 : Spectre RMN ^{13}C du produit de réduction du polyester enregistré à 75 MHz

III.4 PROPRIETES THERMIQUES DES POLYMERES

Les propriétés thermiques des polymères obtenus ont été étudiées par deux techniques différentes : TGA et DSC.

III.4.1 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Les polyesters synthétisés ont été analysés par TGA, sous azote avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Annexe 4). Leur température de dégradation a été déterminée pour une perte de masse de 1%.

L'analyse de leur dégradation thermique montre un comportement similaire pour tous les essais (Tableau III.12).

<i>Essai n°</i>	<i>Amorceur</i>	<i>T (°C) de polymérisation</i>	<i>Température de début de dégradation (°C)</i>
6	<i>n</i> -BuLi	-40	153
24	<i>sec</i> -BuLi		160
28	<i>n</i> -BuLi	-78	162
70	<i>sec</i> -BuLi		160
27	Napht-Na		157
26	NEt ₃		152
109	<i>tert</i> -BuOLi		157
90	DPMPLi		156
120	LDA		155
29	LDA/ <i>n</i> -BuLi		158

Tableau III.12 : Températures de début de dégradation du polyester

Ces polymères sont stables thermiquement jusqu'à 153-162°C, puis une perte de masse brutale entre 200 et 300°C est observée. Le résidu de polymérisation est stable thermiquement jusqu'à 100°C, puis se dégrade rapidement entre 150 et 250°C. Un exemple de courbes est donné pour l'essai 28 sur la Figure III.25.

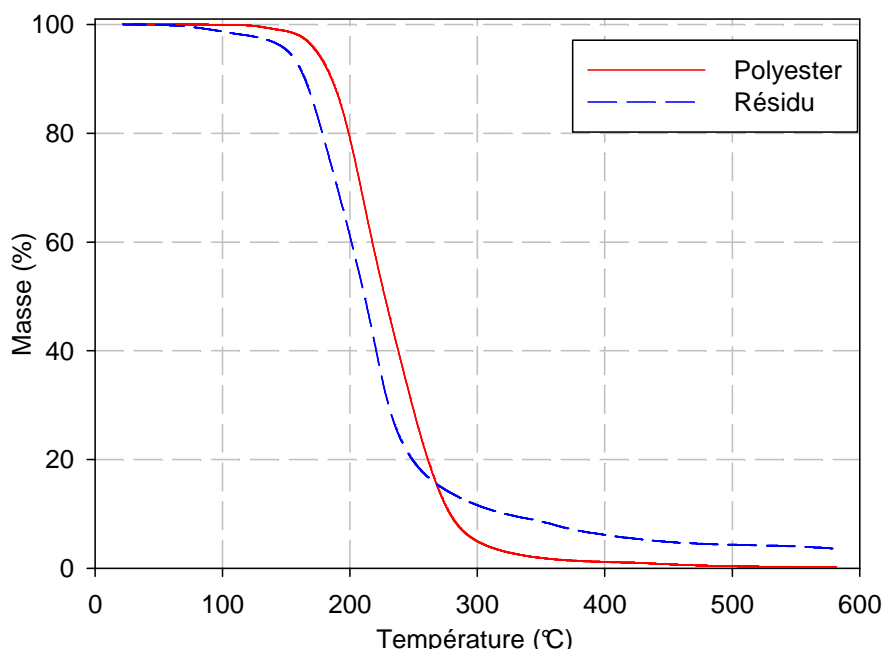


Figure III.25 : Courbes thermogravimétriques du polyester et du résidu de l'essai n° 28

Ces polyesters sont donc beaucoup moins stables thermiquement que le polyester du DMK, pour lequel le début de dégradation intervient à partir de 250°C²⁰. Concernant le polyester de l'éthylcétène, la faible tenue thermique de ce polymère peut être due :

- à la présence de quelques motifs acétal dans les chaînes du polymère, non détectés par RMN et GC-MS, mais en nombre suffisant pour amorcer les réactions de dégradation
- à un réarrangement à six centres qui conduirait à la rupture des chaînes (Figure III.26).

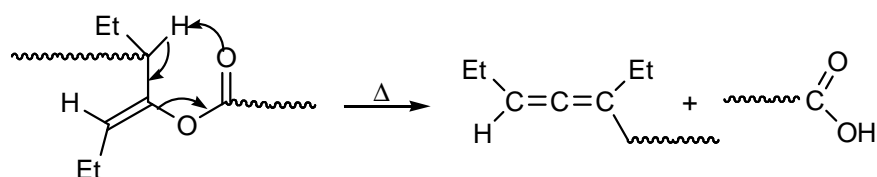


Figure III.26 : Schéma probable de la dégradation thermique du polyester

III.4.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les analyses DSC ont été réalisées en effectuant trois cycles de -80 à 130°C (Annexe 4)

- une première montée en température à 10°C.min⁻¹;
- une descente à 5°C.min⁻¹;
- une deuxième montée en température à 10°C.min⁻¹.

Les polymères obtenus présentent tous des thermogrammes similaires à celui présenté sur la Figure III.27 pour l'essai 28. D'une manière plus générale, les températures de transition vitreuse sont comprises entre -23°C et -15°C (Tableau III.13), et aucun pic endothermique n'a été observé. Ce polyester est donc amorphe et dans un état caoutchoutique à température ambiante. Cet état amorphe pourrait expliquer la mauvaise tenue thermique mise en évidence par TGA par rapport au polyester du DMK, qui est semi-cristallin.

Aucun lien avec les masses molaires moyennes n'a pu être établi.

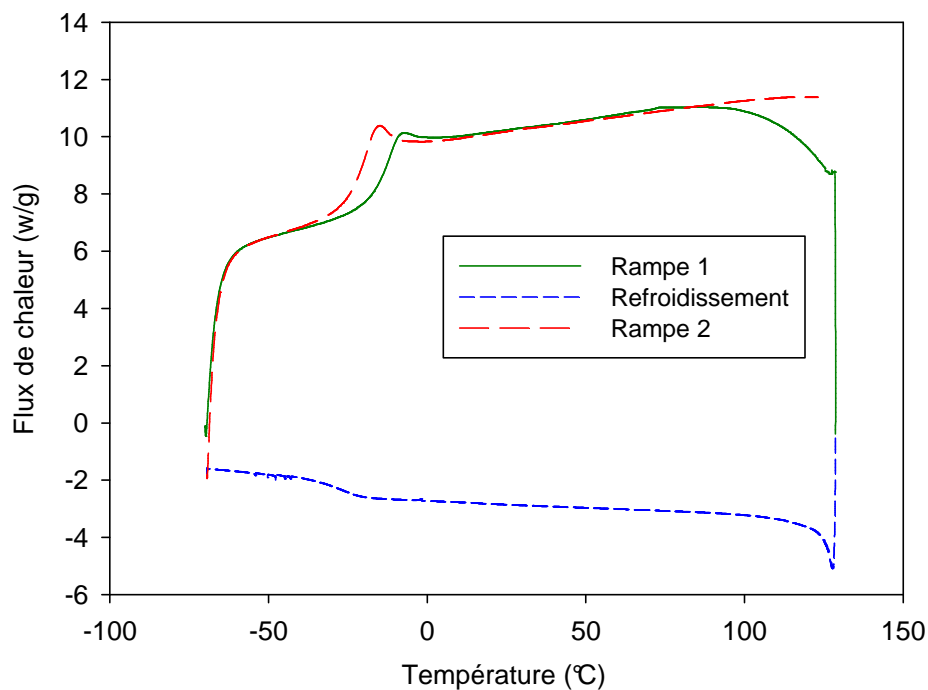


Figure III.27 : Thermogramme du polyester de l'essai n° 28

<i>Essai n°</i>	<i>Amorceur</i>	<i>T (°C) de polymérisation</i>	<i>Température de transition vitreuse T_g (°C)</i>
6	<i>n</i> -BuLi	-40	-15,0
24	<i>sec</i> -BuLi		-15,3
28	<i>n</i> -BuLi	-78	-16,3
70	<i>sec</i> -BuLi		-18,5
27	Napht-Na		-23,3
26	NEt ₃		-18,1
109	<i>tert</i> -BuOLi		-15,9
90	DPMPLi		-17,0
120	LDA		-16,0
29	LDA/ <i>n</i> -BuLi		-15,5

Tableau III.14 : Températures de transition vitreuse des polyesters synthétisés

III.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, contrairement à ce qui est décrit dans la littérature, nous avons montré que la polymérisation anionique d'un aldocéène comme l'éthylcétène est possible. Nous avons montré que la température de polymérisation joue un rôle essentiel pour obtenir un polymère de masse molaire moyenne élevée avec de bons rendements. Un suivi par UV-Visible de la stabilité de l'éthylcétène à différentes températures a montré que l'éthylcétène n'est pas stable à -40°C et que la réaction de dimérisation est favorisée, ce qui explique les faibles résultats observés ; en revanche, ce monomère est stable à -78°C et la polymérisation est meilleure. La polymérisation de l'éthylcétène dans le THF à -78°C en présence de différents amorceurs anioniques a conduit à des polymères avec un bon rendement et des masses molaires moyennes élevées supérieures à $20000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sauf dans le cas du naphthalène-sodium et de NEt_3 . Cependant la polymérisation n'est pas vivante et conduit à des polyesters de polymolécularité élevée.

Le suivi cinétique de la polymérisation anionique a été étudié à l'aide d'une sonde UV-Visible, et a montré que la polymérisation de l'éthylcétène est rapide et se termine en deux minutes. Les vitesses initiales de polymérisation pour différents amorceurs ont montré que le *n*-BuLi et la NEt_3 donnent les réactions les plus rapides, le *tert*-BuOLi la vitesse la plus faible, tandis que l'agrégat LDA/*n*-BuLi et le *sec*-BuLi possèdent des vitesses proches et intermédiaires. En présence de LiCl les vitesses initiales sont plus faibles par rapport au *n*-BuLi seul, et plus la quantité de LiCl augmente, plus la vitesse de polymérisation diminue.

La structure du polymère obtenu par polymérisation anionique a été finement caractérisée par IRTF-ATR, RMN ^1H et RMN ^{13}C , et par réduction par LiAlH_4 . La polymérisation de l'éthylcétène, en utilisant des amorceurs anioniques dans des solvants polaires tels que le THF et le DME, s'effectue sélectivement et forme des enchaînements ester uniquement. En revanche, la polymérisation dans des solvants apolaires tels que le toluène ou l'heptane conduit à la formation de deux polymères de nature différente : un polyester et une polycétone.

Les propriétés thermiques du polymère obtenu ont été étudiées par DSC et TGA. Nous avons montré que le polyester synthétisé est amorphe avec une T_g comprise entre -15 et -23°C . La tenue thermique de ces polymères est faible, avec un début de dégradation à partir de 150°C .

1. Reid, E. B.; Groszos, S. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1655-60.
2. Calter, M. A., *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (23), 8006-7.
3. Baldwin, J. E., *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1882-3.
4. Rabjohn, N.; Molotsky, H. M., *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1642-5.
5. Sauer, J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2444-8.
6. Farnum, D. G.; Johnson, J. R.; Hess, R. E.; Marshall, T. B.; Webster, B., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (22), 5191-7.
7. Brady, W. T.; Ting, P. L., *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (23), 3417-20.
8. Libo, H.; Yikai, w.; Bonan, L.; Da-Ming, D.; Jiayi, X., *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9387-92.
9. Brady, W. T.; Smith, L., *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (12), 1637-40.
10. Hodous Brian, L.; Fu Gregory, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (8), 1578-9.
11. Brady, W. T.; Watts, R. D., *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (17), 3525-7.
12. Hayki, N.; Desilles, N.; Burel, F., *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212* (4), 375-82.
13. McCarney, C. C.; Ward, R. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1975**, 1600-3.
14. Hanford, W. E.; Sauer, J. C., *Org. React. (N. Y.)* **1946**, 108-40.
15. Hasek, R. H.; Clark, R. D.; Elam, E. U.; Martin, J. C., *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 60-4.
16. Egret, H. Synthèse et caractérisation des polymères du diméthylcétène, application à la perméabilité aux gaz. Université de Rouen, Rouen, **1998**.
17. Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Makromol. Syn.* **1968**, *3*, 150-65.
18. Baskaran, D., *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 521-81.
19. Fontanille, M.; Gnanou, Y., Chimie et Physico-Chimie des Polymères. 2^{ed}; PARIS, **2010**.
20. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétés des polydiméthylcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, **2004**.
21. Brestaz, M. Synthèse et caractérisation de polyesters à base de diméthylcétène et de composés carbonylés, INSA de Rouen, Rouen, **2009**.
22. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M., *Makromol. Chem.* **1961**, *44-46*, 537-49.
23. Pregaglia, G. F.; Binaghi, M.; Cambini, M., *Makromol. Chem.* **1963**, *67*, 10-30.
24. Egret, H.; Couvercelle, J.-P.; Belleney, J.; Bunel, C., *Europ. Polym. J.* **2002**, *38* (10), 1953-61.
25. Natta, G.; Pregaglia, G. F.; Binaghi, M., *Macromol. Syn.* **1972**, *4*, 73-75.
26. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5511-2.
27. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M.; Peraldo, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4742-3.
28. Linear, high-molecular-weight ketene polymers. GB893308, **1962**.
29. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G. F.; Pozzi, G., *Chemistry & Industry* **1962**, (13), 608-8.

CHAPITRE IV :

POLYMERISATION CATIONIQUE DE
L'ETHYLCETENE

IV.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons dans un premier temps, à l'étude de la polymérisation cationique de l'éthylcétène dans plusieurs solvants en utilisant des amorceurs de type acide de Lewis.

Dans un deuxième temps, nous effectuerons une caractérisation exhaustive des polymères synthétisés pour déterminer leur structure et leurs propriétés thermiques.

En fin de chapitre, nous présenterons les tentatives de préparation de films de polymère.

IV.2 POLYMERISATION CATIONIQUE DE L'ETHYLCETENE

L'éthylcétène préparé par craquage de l'anhydride butyrique est piégé dans le réacteur de polymérisation **H** refroidit préalablement dans l'azote liquide (Figure II.7, p 54). Une fois cette étape terminée, la pression dans le montage est augmentée par une entrée d'azote de qualité alphasgaz 2 et la température de polymérisation est fixée grâce à un mélange acétone-carboglance. Le solvant de polymérisation (distillé et testé au Karl-Fisher pour connaître son taux d'humidité, qui ne doit pas dépasser 40 ppm) est ajouté à travers un septum à l'aide d'une seringue étanche aux gaz. Les amorceurs cationiques utilisés dans ce type de polymérisation ont été purifiés puis préparés dans des conditions anhydres juste avant la réaction de polymérisation. L'ajout de l'amorceur est effectué grâce à une seringue étanche aux gaz. Contrairement à la polymérisation anionique où la décoloration du milieu est rapide, le mélange réactionnel reste coloré, et un précipité se forme lentement. La réaction est ensuite laissée sous agitation à basse température pendant une nuit.

En fin de manipulation, une quantité précise d'éthanol absolu est ajoutée pour neutraliser l'éthylcétène et l'amorceur n'ayant pas réagi. Le mélange est ensuite filtré et le polymère est lavé plusieurs fois avec du méthanol. Le solide, obtenu sous forme de poudre blanche, est séché sous vide à température ambiante pendant 24 heures. Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif puis reprécipité dans un grand volume de méthanol, mais aucun précipité n'est obtenu. Ce filtrat est donc évaporé sous vide, formant ce que l'on

appellera par la suite le « résidu », qui est un liquide plus ou moins visqueux de coloration jaune à marron.

IV.2.1 Résultats

La polymérisation de l'éthylcétène a été réalisée à -78°C , majoritairement en présence d' AlBr_3 , et en utilisant plusieurs solvants pour étudier l'influence de la polarité du solvant sur la réaction. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau IV.1.

<i>Essai n°</i>	<i>Solvant</i>	<i>Amorceur</i>	$[M]/[A]$	$[EK]$ (mol.L^{-1})	ϵ	$m_{\text{polymère}}$ (g)	<i>Rdt %</i>
61	Toluène	$\text{AlBr}_3/\text{Toluène}$	500	1	2,4	0,09	1
62, 103 111, 115	Toluène	$\text{AlBr}_3/\text{Toluène}$	100	3	2,4	5,5 à 15,0	49 à 57
73	Heptane	$\text{AlBr}_3/\text{Toluène}$	100	3	2,0	8,60	47
112	EtOAc	$\text{AlBr}_3/\text{EtOAc}$	100	3	6,0	2,46	26
117	CH_2Cl_2	$\text{AlBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	100	3	8,9	6,04	38
63	CH_2Cl_2	$\text{AlCl}_3/\text{terBuCl}/$ $\text{o-chloranyl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	100	3	8,9	0,6	4
121	CH_2Cl_2	$\text{AlBr}_3/\text{terBuCl}/$ CH_2Cl_2	100	3	8,9	2,34	10

Rdt : masse de polymère purifié/masse d'éthylcétène obtenue par bilan massique

Tableau IV.1 : Polymérisation cationique de l'éthylcétène dans différents solvants à -78°C

Une première tentative de polymérisation a été effectuée par le tribromure d'aluminium dans le toluène (solvant très peu apolaire, $\epsilon = 2,4$). Dans cet essai nous avons fixé le rapport [monomère]/[amorceur] à 500, et la concentration en éthylcétène à 1 mol.L^{-1} . Dans ces conditions opératoires, aucune exothermie n'a été observée et la polymérisation conduit à un précipité avec un très faible rendement de 1%. Le produit majoritaire récupéré est un liquide visqueux de coloration jaune-vert (essai n° **61**).

Pour les essais n° **62**, **103**, **111** et **115**, la polymérisation a été effectuée dans les mêmes conditions de solvant et d'amorceur que l'essai n° **61**, mais le mélange réactionnel a été concentré à 3 mol.L⁻¹ avec un rapport [M]/[A] de 100. L'amorçage par AlBr₃ s'est accompagné d'une exothermie de 9°C, et le mélange réactionnel a complètement pris en masse, imposant l'arrêt de l'agitation magnétique en fin de manipulation. Le polymère a été isolé avec de bons rendements compris entre 49 et 57%. La polymérisation semble donc favorisée lorsque la concentration en monomère est de 3 mol.L⁻¹ avec un rapport [M]/[A] de 100. Nous avons donc conservé ces conditions pour les essais suivants.

Le *n*-heptane ($\epsilon = 2,0$), qui a une polarité voisine du toluène, a produit une exothermie de 8°C (essai n° **73**). Cependant, le mélange réactionnel n'a pas pris en masse et l'agitation ne s'est pas arrêtée comme dans le cas du toluène, certainement d'une part, en raison d'un rendement plus faible (47%) et d'autre part, d'un gonflement moindre du polymère par rapport au toluène.

Dans l'essai n° **112**, la polymérisation dans l'acétate d'éthyle (solvant peu polaire, $\epsilon = 6,0$), s'est accompagnée d'une faible exothermie, et le mélange réactionnel n'a pas pris en masse. Le polymère a été récupéré avec un rendement de seulement 26%. Dans la littérature¹, la polymérisation cationique du 1,3-pentadiène en présence de solvants donneurs d'électron tels que l'acétate d'éthyle, le DMF ou bien le DMSO, a montré une chute brutale du rendement de 93 à 9% pour des rapports [EtOAc]/[AlCl₃] variant de 0 à 1. Ces résultats sont expliqués par la présence d'une complexation entre AlCl₃ et les groupements donneurs d'électrons, qui conduit à la diminution de la réactivité de l'amorceur. Dans le cas de l'éthylcétène, où le rapport [EtOAc]/[AlCl₃] est très élevé, la polymérisation a quand même lieu, certainement grâce à la très forte réactivité de l'éthylcétène qui a conduit à la formation du polymère.

Dans le dichlorométhane (solvant de polarité moyenne, $\epsilon = 8,9$), la réaction conduit à un polymère avec un rendement de 38% (essai n° **117**). Une exothermie de 9°C a été observée. La température interne du réacteur de polymérisation **H** a été enregistrée dès le début de l'ajout de l'amorceur et pendant les 25 premières minutes de polymérisation. La courbe obtenue est représentée sur la Figure IV.1.

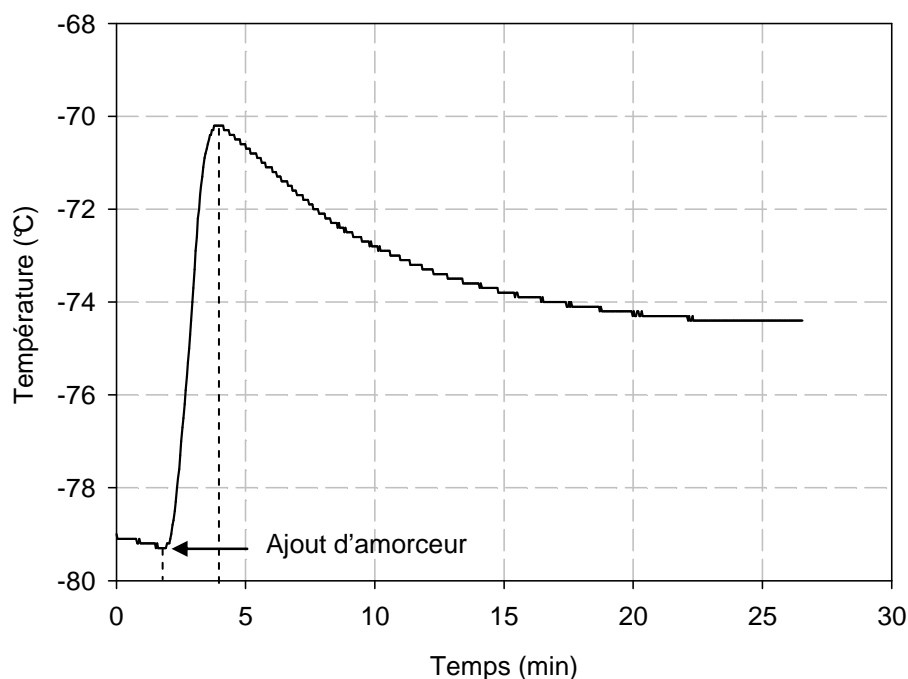


Figure IV.1 : Suivi de la température interne du réacteur de polymérisation (essai n° 117)

La courbe enregistrée montre que la température maximale due à l'exothermie est atteinte en deux minutes : la réactivité de l'éthylcétène à -78°C est donc élevée.

D'une manière générale, de meilleurs rendements sont obtenus dans les solvants possédant une constante diélectrique faible. En reprenant le raisonnement de H. Egret, dans le cas de solvants apolaires comme le toluène, on peut supposer que l'ion acylium et son contre-ion sont solvatés par l'éthylcétène qui est l'espèce la plus polaire dans le milieu, favorisant ainsi la propagation.

Enfin, un amorceur cationique ayant donné les meilleurs résultats dans la polymérisation du diméthylcétène et breveté par la société ARKEMA² a été utilisé. Cet amorceur est obtenu par réaction de l'acide de Lewis AlCl_3 avec le chlorure de *tert*-butyle comme co-amorceur pour former un système de type Friedel et Craft, en présence d'un agent complexant, l'*o*-chloranyl (3,4,5,6-tétrachloro-1,2-benzoquinone) qui sert à complexer le contre-anion pour former des ions libres plus réactifs (Figure IV.2).

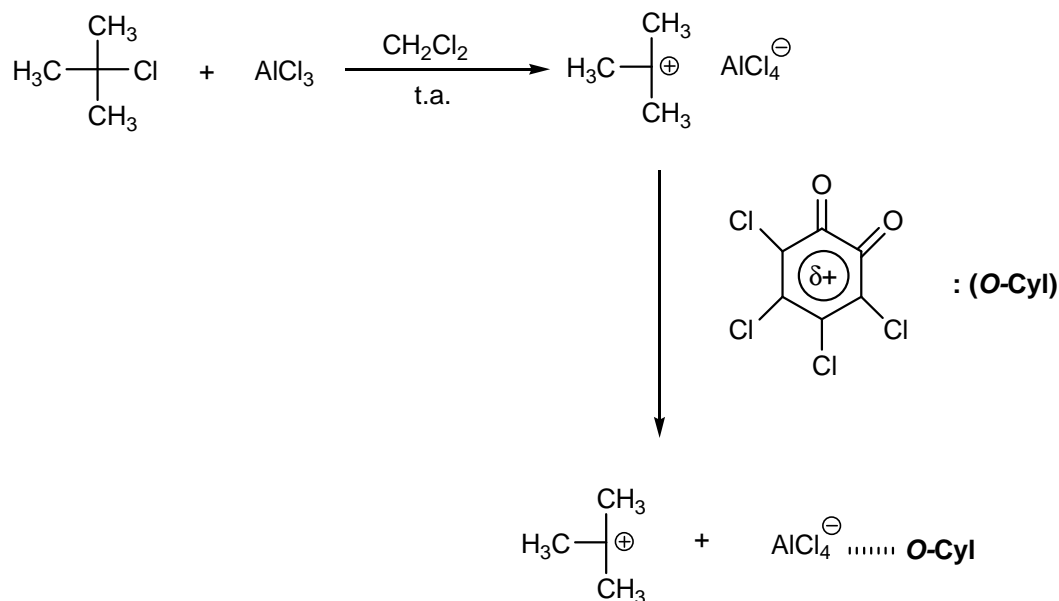


Figure IV.2 : Formation d'un système d'amorçage de type Friedel et Craft avec agent complexant

La polymérisation a conduit à un polymère mais avec un rendement très faible de l'ordre de 4% (essai n° **63**). Ce système, qui a fait ses preuves avec le DMK, n'est donc pas adapté à l'éthylcétène. Nous avons également remarqué que ce système d'amorçage est très hétérogène, très visqueux, ce qui rend son introduction difficile. Face à ce problème, nous avons décidé d'utiliser le système de Friedel et Craft sans agent complexant. La polymérisation ne s'est toujours pas montrée efficace, le polymère étant obtenu avec un rendement faible de 10% (essai **121**).

Une étude a par ailleurs été réalisée dans l'acétate d'éthyle pour étudier le caractère vivant de la polymérisation cationique : après une nuit de réaction, la polymérisation est arrêtée par ajout d'alcool benzylique. Le précipité formé a ensuite été analysé par IRTF-ATR et RMN ^1H . Ces analyses par IRTF-ATR et RMN ne montrent aucun signal supplémentaire correspondant à l'alcool benzylique : ce dernier n'a donc pas été fixé aux extrémités de chaînes, la polymérisation cationique de l'éthylcétène dans l'acétate d'éthyle n'est donc pas vivante.

IV.2.2 Purification des polymères

D'après la littérature, la polycétone du DMK est souvent obtenue en mélange avec du polyester, et il est donc nécessaire de trouver un solvant capable de séparer ces deux

polymères. Les polymères de l'EK synthétisés par voie cationique sont insolubles dans les solvants organiques usuels (Annexe 7) tandis que le polyester et les produits de dimérisation sont solubles dans le THF : nous avons donc utilisé le THF pour purifier les polymères au soxhlet. Ce traitement a conduit, après évaporation du solvant d'extraction, à isoler une huile visqueuse légèrement jaune. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.2.

<i>Essai n°</i>	<i>% Purifié</i>	<i>% Extrait</i>
62	97,0	3,0
63	96,0	4,0
73	93,5	6,5
103	98,0	2,0
111	94,5	5,5
112	95,0	5,0
115	95,8	4,2
117	95,6	4,4
121	94,8	5,2

Tableau IV.2 : Extractions des polymères par le THF au soxhlet

On constate que le pourcentage d'extrait est similaire pour tous les essais, et varie entre 3,0 et 6,5%.

IV.3 CARACTERISATION DES POLYMERES

Tous les polymères synthétisés, préalablement purifiés puis séchés sous vide pendant 48 heures, ainsi que le précipité A synthétisé dans le chapitre précédent, ont été analysés pour déterminer leur structure (IRTF-ATR, RMN), leurs masses molaires moyennes (CES) et quelques propriétés physiques (TGA, DSC, RX). Les résidus et les extraits ont également été analysés.

IV.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge IRTF-ATR

IV.3.1.1 Polymère purifié

L'ensemble des polymères synthétisés par polymérisation cationique de l'éthylcétène, ainsi que le précipité A mentionné dans le Chapitre III, présentent le même spectre infrarouge, sur lequel on distingue une bande de vibration de forte intensité à 1713 cm^{-1} , caractéristique du groupement carbonyle des motifs cétone (Figure IV.3).

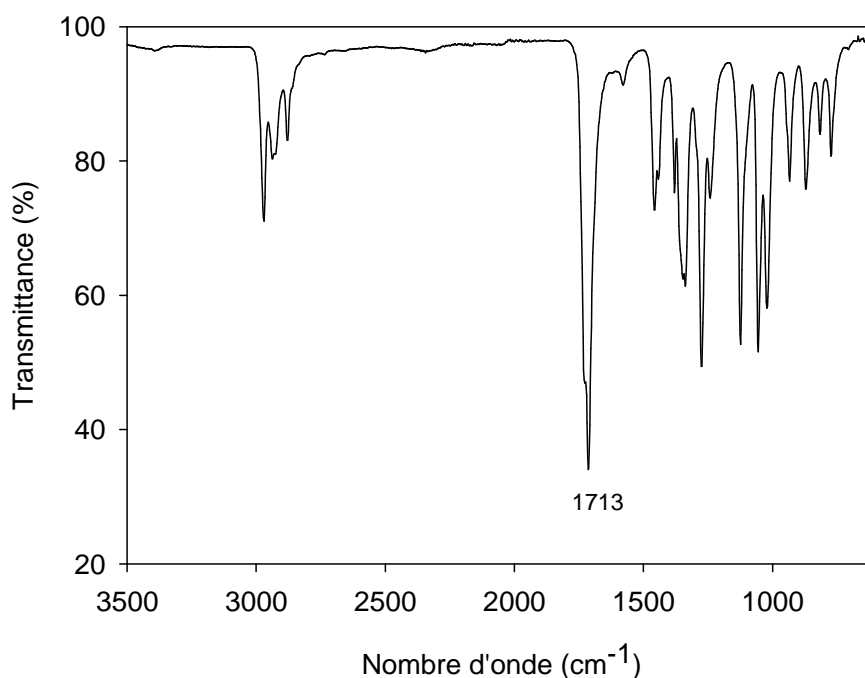


Figure IV.3 Spectre Infrarouge du polymère purifié (essai 62)

IV.3.1.2 Résidu de synthèse

Les résidus de synthèse possèdent tous des spectres IRTF-ATR identiques, qui révèlent les bandes caractéristiques de la forme énol du dimère symétrique (large bande de la fonction alcool entre $3000\text{ et }3500\text{ cm}^{-1}$, et bande du carbonyle à 1730 cm^{-1}), et une bande intense à 1713 cm^{-1} qui peut être attribuée au carbonyle de courtes chaînes de polycétone ou bien au trimère. D'autres bandes n'ont pas pu être identifiées (Figure IV.4). L'analyse par RMN est donc nécessaire pour essayer d'identifier ce résidu.

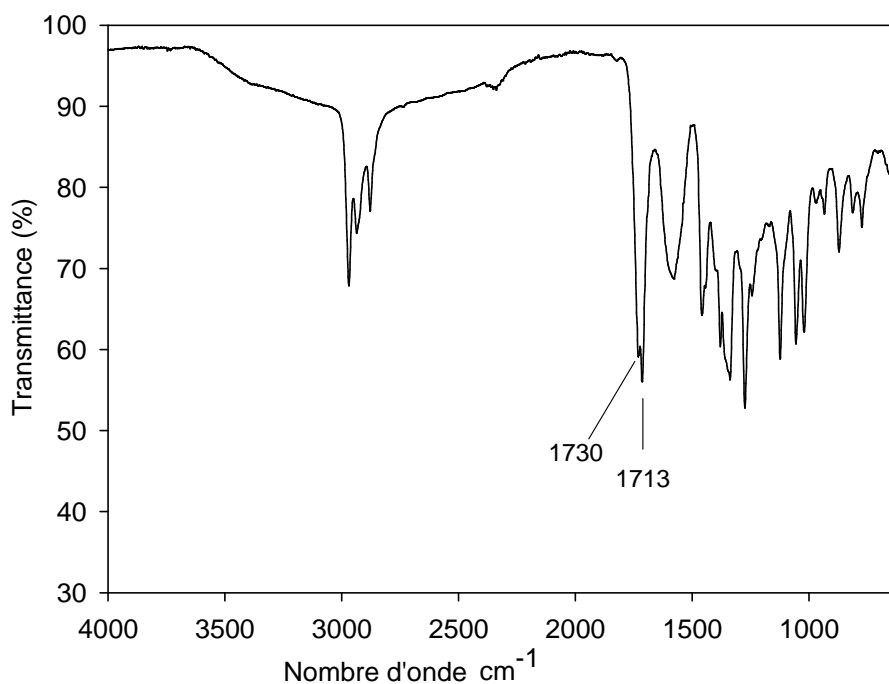


Figure IV.4 : Spectre Infrarouge du résidu de synthèse par voie cationique (essai 62)

IV.3.2 Analyse par RMN

IV.3.2.1 Polymères purifiés

Les polymères purifiés ont été étudiés par RMN ^1H et ^{13}C afin de déterminer leur structure et de confirmer les attributions des bandes de vibration observées par IRTF-ATR. En raison de leur très faible solubilité dans les solvants usuels, ces polymères ont été dissous au préalable dans un minimum d'hexafluoroisopropanol (HFIP) puis dilués dans CDCl_3 .

Tous les polymères mentionnés précédemment, ainsi que le polymère A du chapitre III, ont les mêmes spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C .

IV.3.2.1.1 RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H (Figure IV.5) révèle les signaux caractéristiques de la structure polycétone : un triplet non résolu à 0,97 ppm correspondant aux protons CH_3 du groupement méthyle, un quadruplet mal résolu à 1,84 ppm attribué aux deux protons CH_2 du méthylène, et un triplet qui sort au pied de l'HFIP à 4,36 ppm correspondant au proton porté par le carbone asymétrique.

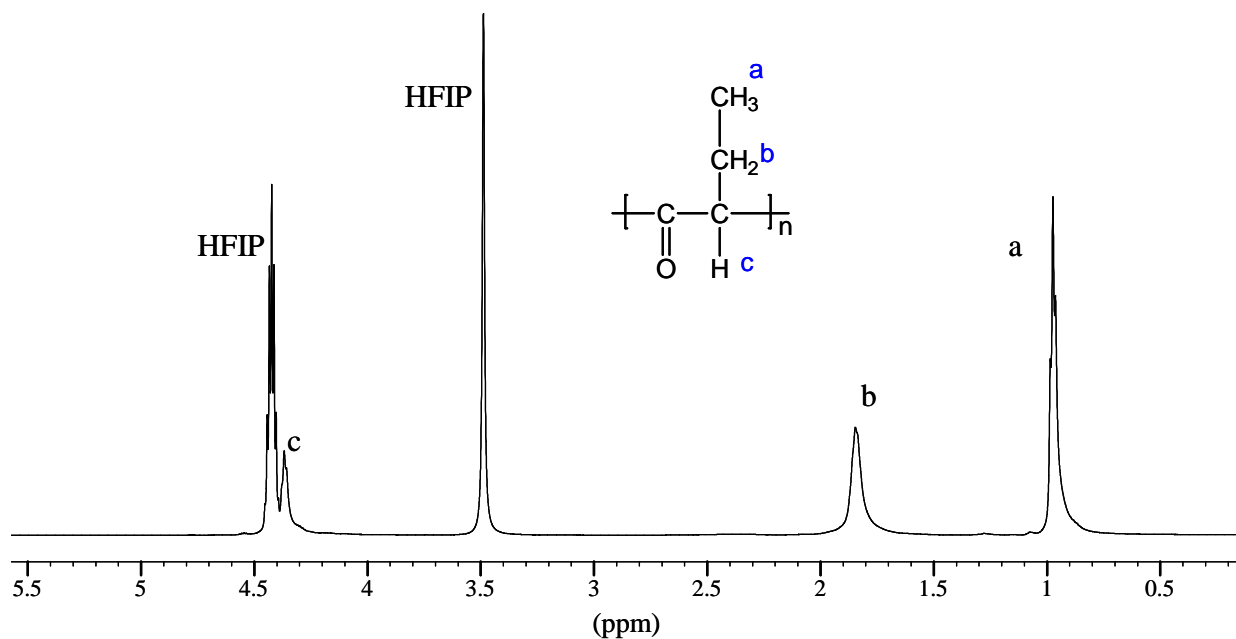


Figure IV.5 : Spectre RMN ^1H du polymère purifié (essai 62) enregistré à 600 MHz

Les intégrations correspondant à ces signaux sont présentées dans le Tableau IV.3. Elles sont parfaitement cohérentes avec le motif cétone.

<i>Proton</i>	<i>Déplacement (ppm)</i>	<i>Intégration</i>
<i>a</i>	0,97	3,00
<i>b</i>	1,84	1,93
<i>c</i>	4,36	0,86

Tableau IV.3 : Déplacements chimiques et intégrations correspondant à la Figure IV.5

IV.3.2.1.2 RMN ^{13}C

L'analyse par RMN ^{13}C (Figure IV.6) révèle uniquement les pics caractéristiques de la structure polycétone ; on observe deux pics à 12,1 et 21,7 ppm correspondant, respectivement, aux carbones C_1 et C_2 du groupement éthyle, le carbone asymétrique C_3 donne un signal à 66,0 ppm, et le carbone caractéristique de la structure polycétone, le carbone quaternaire C_4 correspondant au carbonyle, sort à 204,5 ppm. A la différence du DMK, nous obtenons donc une structure parfaitement polycétone sans aucun défaut polyester.

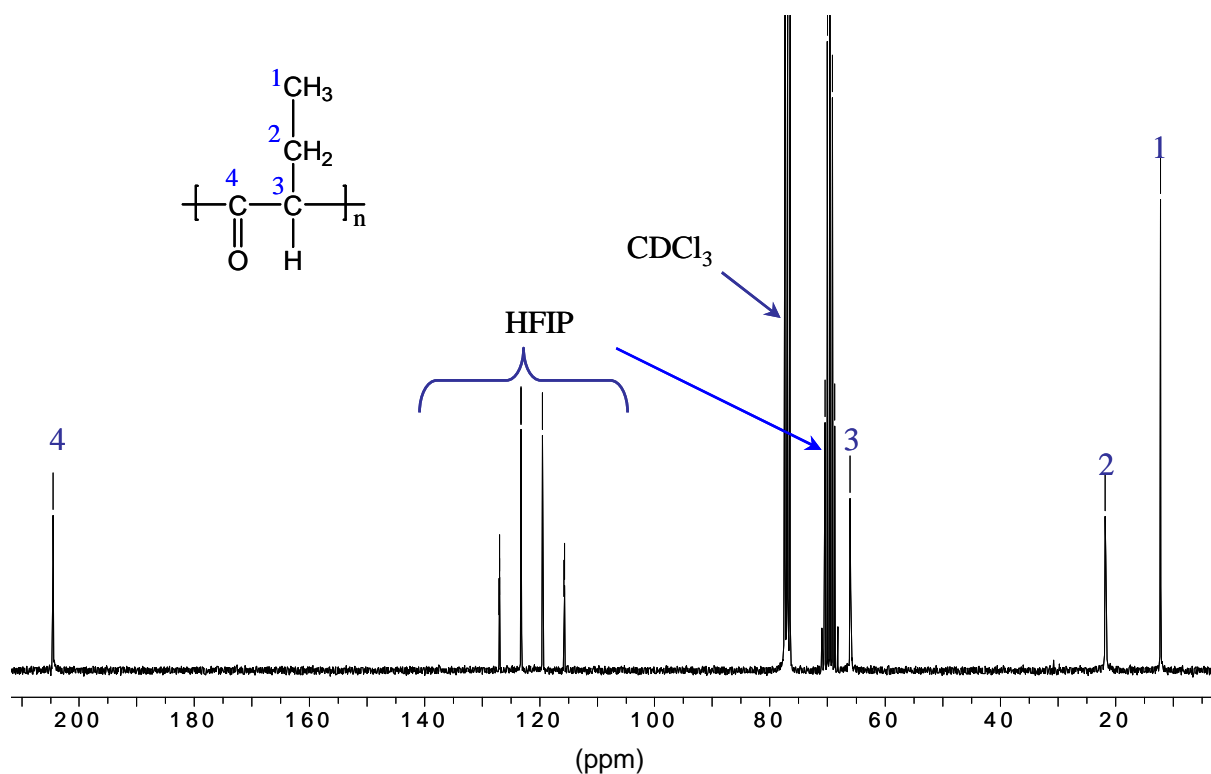


Figure IV.6 : Spectre RMN ^{13}C du polymère purifié (essai 62) enregistré à 75 MHz

Le zoom sur la zone du carbonyle ne présente qu'un seul pic alors qu'un effet de diade ou tétrade était attendu. Il semble donc que la polycétone soit très stéréorégulière.

IV.3.2.1.3 RMN-HSQC

Afin de confirmer la structure des polymères purifiés, nous avons utilisé la RMN-HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) bidimensionnelle, qui permet de corréler les carbones aux protons qui leur sont directement liés via les couplages $^1J_{\text{C-H}}$ (Figure IV.7).

Le spectre RMN-HSQC révèle une corrélation entre le carbone C_1 à 12,1 ppm et les trois protons du groupement méthyle à 0,97 ppm, une autre corrélation entre le carbone C_2 à 21,7 ppm et les deux protons CH_2 à 1,84 ppm, et une dernière corrélation du carbone asymétrique C_3 à 66,0 ppm, avec le proton qui lui est directement lié. Le carbone quaternaire quant à lui, ne montre aucune corrélation. L'analyse obtenue par RMN-HSQC nous a donc permis de valider sans ambiguïté les attributions réalisées par RMN ^1H et ^{13}C . Le polymère purifié synthétisé par voie cationique est donc bien uniquement une polycétone.

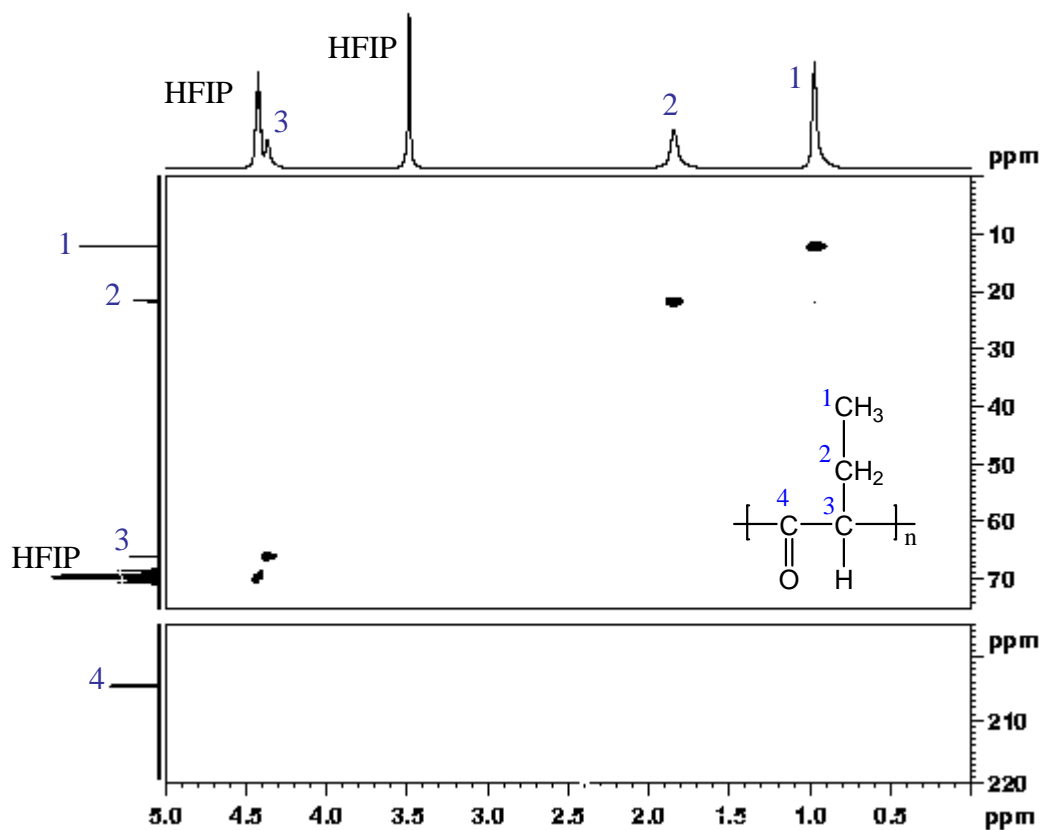


Figure IV.7 : Spectre RMN-HSQ ^1H - ^{13}C bidimensionnelle du polymère purifié (essai 62)

IV.3.2.2 Résidu de synthèse

L'analyse du résidu de synthèse par RMN ^1H révèle les pics caractéristiques des structures du dimère et du trimère. Cependant, plusieurs pics non identifiés ont été observés (Figure IV.8). Le spectre RMN ^1H du résidu n'a cependant montré aucun pic à 4,36 ppm caractéristique de la structure polycétone, et donc de courtes chaînes de polycétone, comme supposé suite à l'analyse IR, ne sont pas présentes dans le résidu : la bande de vibration observée à 1713 cm^{-1} correspond bien au carbonyle du trimère.

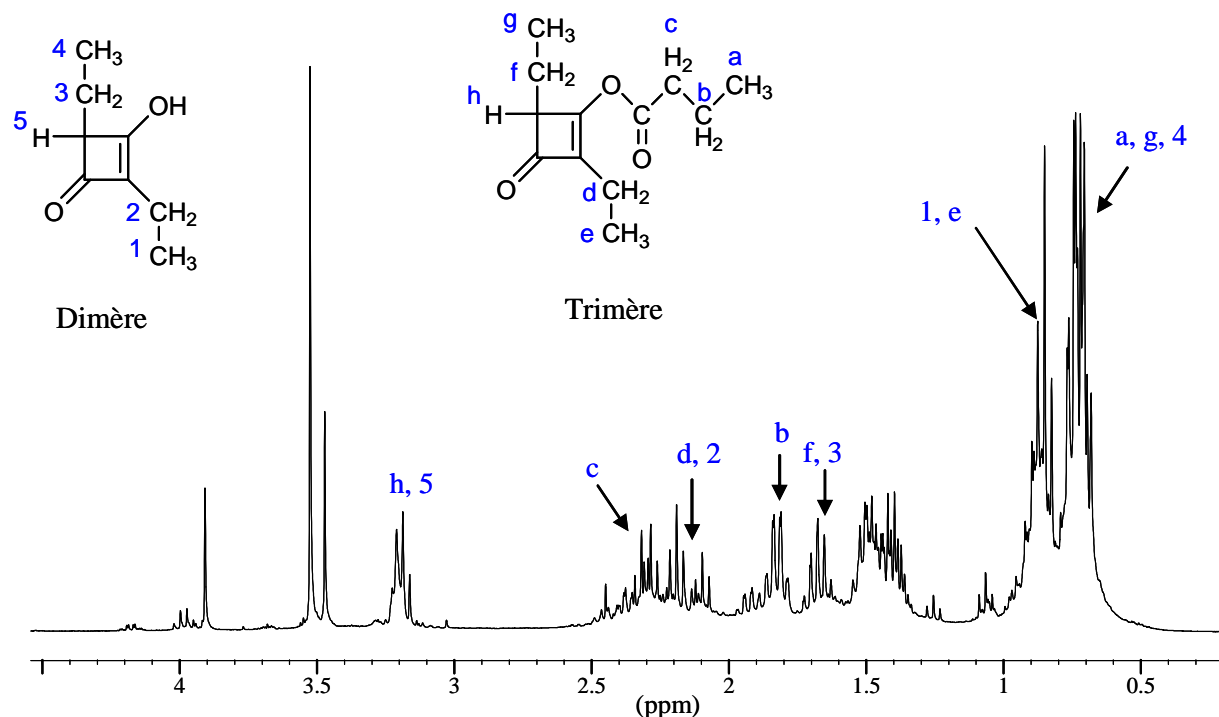


Figure IV.8 : Spectre RMN ^1H du résidu de synthèse par voie cationique (essai n° 62)

IV.3.2.3 Extrait de purification

Le spectre RMN ^1H de l'extrait de purification révèle les pics caractéristiques du dimère et du trimère, ainsi que les pics caractéristiques de motifs polycétone, correspondant à de courtes chaînes. D'autres pics non identifiés ont également été observés.

IV.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique

Dans un premier temps, nous avons tenté de dissoudre les polycétone synthétisées dans le minimum d'hexafluoroisopropanol (HFIP), puis nous avons essayé de les analyser dans le dichlorométhane comme décrit dans les travaux d'A. Biennu³ concernant la polycétone du diméthylcétène. Dans ces conditions, l'analyse a montré une solubilisation incomplète avec la présence d'agrégats faussant complètement la détermination des masses molaires moyennes.

Les analyses CES ont été réalisées au CERDATO dans l'HFIP pur (Annexe 4) qui est d'après la littérature un solvant très utilisé pour analyser les polycétone aliphatiques³⁻⁵. Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre (\overline{Mn}), et des masses au sommet de pic

(\overline{M}_p) données en équivalent PMMA, ainsi que les indices de polymolécularité, sont présentés dans le Tableau IV.4.

<i>Essai n°</i>	ϵ	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_p (g.mol ⁻¹)	I_p
62	2,4	20600	41100	7,8
103	2,4	19200	44600	9,6
111	2,4	23900	50000	10,5
73	2,0	28200	49700	4,8
112	6,0	16300	36500	4,2
117	8,9	14300	40500	8,4
121	8,9	14500	36500	10,8

Tableau IV.4 : Masses molaires moyennes obtenues par CES dans l'HFIP

Aucune relation n'a pu être établie entre les masses molaires moyennes et le rendement de polymérisation. Tous les polymères présentent des \overline{M}_n comprises entre **14300** et **28200**, avec des I_p élevés variant de 4,2 à 10,8. Nous avons observé que la constante diélectrique des solvants joue un rôle important dans la synthèse des polymères de fortes masses molaires : plus la constante diélectrique est faible (essais **62**, **103**, **111** et **73**), plus la solvation du centre actif et du contre-ion par le monomère est bonne, ce qui favorise par la suite la réaction de propagation et conduit à un polymère possédant de longues chaînes. Les I_p élevés peuvent s'expliquer par la précipitation du polymère lors de sa synthèse, les centres actifs pouvant se retrouver piégés dans des zones plus ou moins gonflées du précipité.

Enfin, pour certains échantillons, des macromolécules de très hautes masses molaires totalement exclues de la colonne ont été observées (essais **62**, **103**, **111**, **112**, **117**, **121**). L'indice de polymolécularité calculé ne représente donc qu'une partie du polymère, malgré l'emploi d'HFIP pour effectuer les analyses.

L'analyse par CES du résidu de synthèse donne des masses molaires moyennes très faibles et inférieures à **300** g.mol⁻¹, en cohérence avec les produits de dimérisation et de

trimérisation attribués précédemment par RMN. L'extrait de purification a également été analysé par CES, le chromatogramme obtenu montre la présence de trois populations : une première à 1800 g.mol^{-1} correspondant aux oligomères polycétone, et deux autres de faibles masses inférieures à 300 g.mol^{-1} correspondants au dimère et au trimère.

IV.3.4 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Sur la Figure IV.9 est représentée la courbe de dégradation de la polycétone purifiée pour l'essai n° 117. Cette analyse montre que ce polymère est stable jusqu'à 209°C puis subit une perte de masse brutale entre 250 et 350°C , indiquant une dégradation totale.

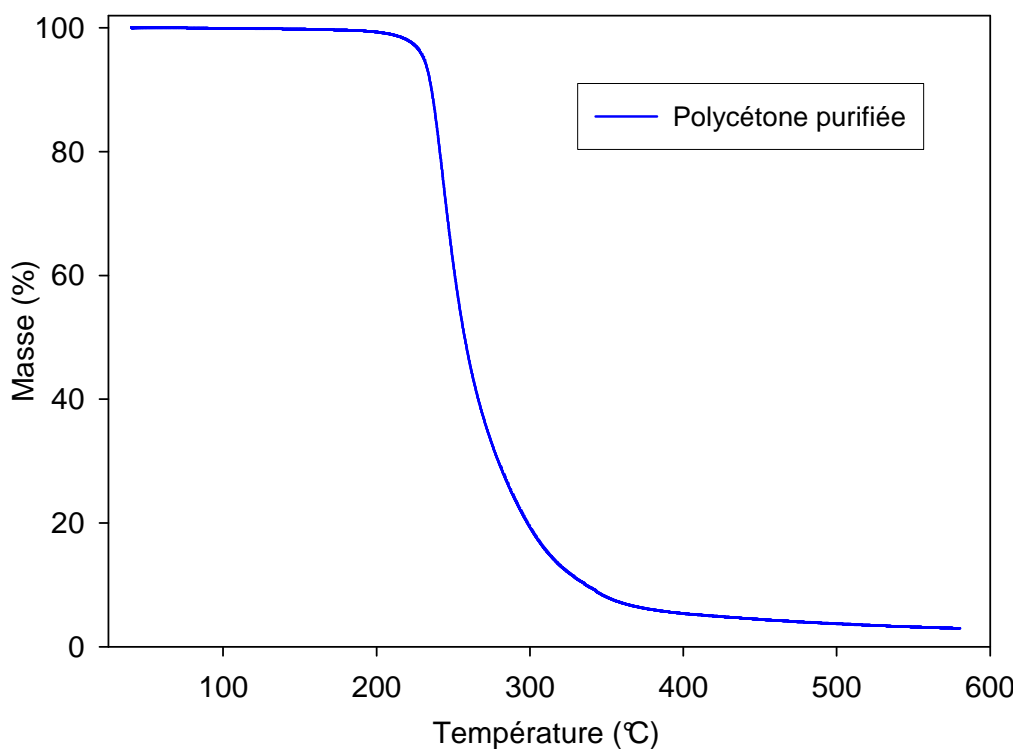


Figure IV.9 : Courbe thermogravimétrique de la polycétone purifiée (essai n° 117)

Toutes les autres polycétones présentent la même allure. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le Tableau IV.5.

<i>Essai n°</i>	<i>Température de début de dégradation (°C)</i>
62	214
63	207
103	208
111	215
115	209
73	214
112	206
117	209
121	208

Tableau IV.5 : Température de début de dégradation des polycétones

La polycétone du DMK présente une stabilité thermique élevée et bien supérieure à celle de l'éthylcétène : elle ne se dégrade qu'à partir de 300°C. La faible stabilité thermique observée pour la polycétone de l'éthylcétène est peut être due à la structure chimique du motif cétone qui possède un proton très acide sur le carbone α du carbonyle, et qui peut conduire à la dégradation du polymère.

Afin de compléter l'étude de la stabilité thermique de la polycétone purifiée, des isothermes à différentes températures (150, 180 et 200°C) ont été réalisées (Figure IV.10).

Nous observons que la polycétone est stable à 150°C, avec une perte de masse inférieure à 1% après 17 heures. A 180°C la perte de masse est régulière et quasiment linéaire en fonction du temps, une valeur de 25% est atteinte en 17 heures. A 200°C la polycétone est très instable, avec une perte de masse brutale qui est observée dès les premières minutes à cette température et qui atteint 30% après seulement 100 minutes. Ces isothermes montrent donc une stabilité thermique, en mode statique, relativement faible, qui impose une température limite d'utilisation en continu de 150°C.

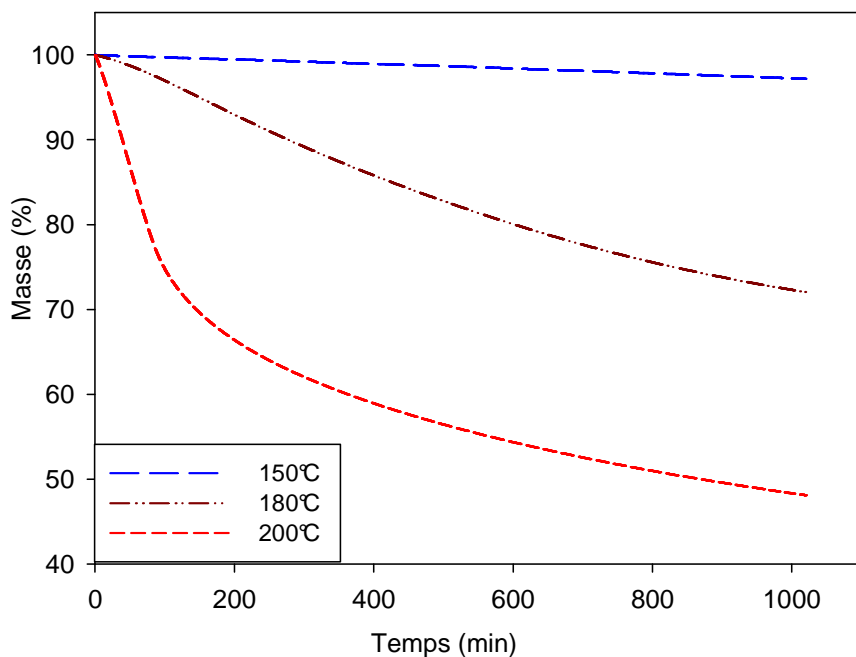


Figure IV.10 : Isothermes de dégradation thermique de la polycétone à différentes températures (essai n° 111)

IV.3.5 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les analyses DSC ont été réalisées sous azote en effectuant trois cycles de -50°C à 200°C :

- une première rampe de température à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,
- un refroidissement à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,
- une seconde rampe de température à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les trois cycles du thermogramme de la polycétone purifiée synthétisée lors de l'essai 117 sont représentés sur la Figure IV.11. La température de transition vitreuse, peu visible lors de la première montée en température, est observée nettement à 72°C lors de la deuxième rampe.

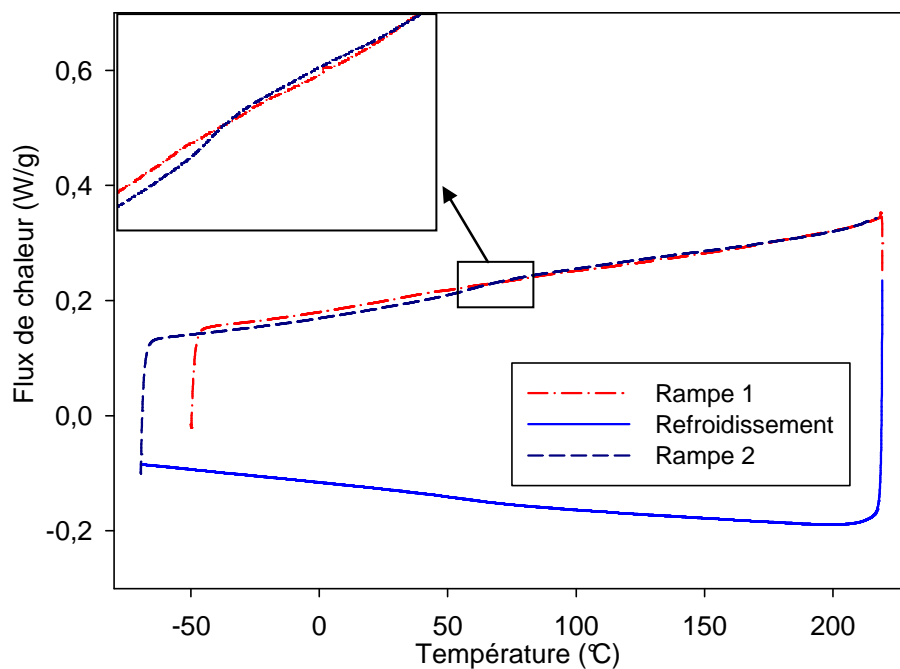


Figure IV.11 : Thermogramme DSC de la polycétone purifiée de l'essai n° 117

Les thermogrammes des différentes polycétone synthétisées sont tous identiques, avec des températures de transition vitreuse comprises entre 61 et 76°C. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau IV.6.

<i>Essai n°</i>	<i>T_g (°C)</i>
62	61
63	75
73	64
103	66
111	68
112	75
115	75
117	72
121	76

Tableau IV.6 : Températures de transition vitreuse des polycétone

Aucun endotherme correspondant à une fusion n'a pu être observé pour la polycétone de l'éthylcétène. Ceci contraste fortement avec le comportement de la polycétone du DMK qui présente trois endothermes de fusion à 190, 225 et 255°C, et un exotherme de recristallisation à 210°C.

IV.3.6 Analyse par diffraction des rayons X

IV.3.6.1 Généralités

Deux techniques sont communément utilisées pour l'étude des polymères : la méthode Debye-Scherrer en chambre plane et la diffractométrie à compteur, qui a été employée dans cette étude. Le dispositif expérimental ainsi que les conditions d'essais sont décrites en annexe 4. Les enregistrements caractéristiques d'un échantillon cristallin et d'un échantillon amorphe sont représentés sur la Figure IV.12.

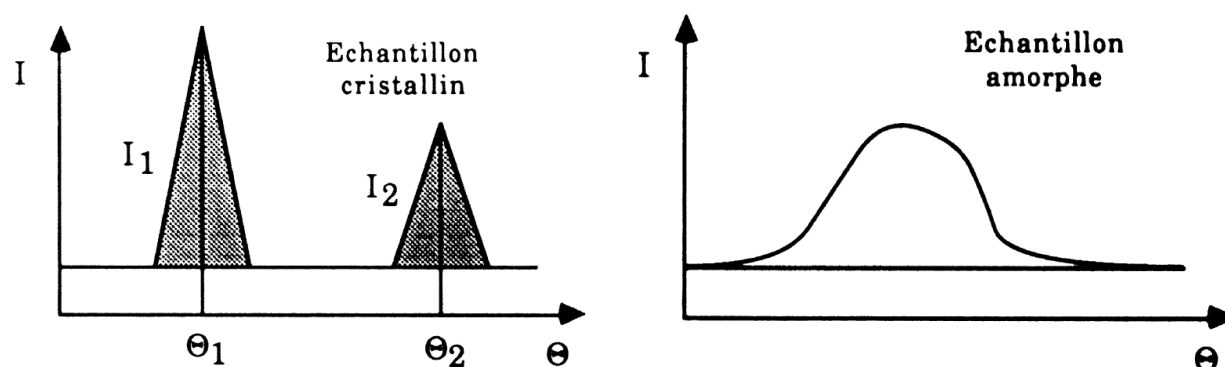


Figure IV.12 : Enregistrements d'un échantillon cristallin (a) et d'un échantillon amorphe (b)

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 raies cristallines n'émergent pas d'un fond continu de faible intensité mais se superposent au halo amorphe et il est nécessaire de déconvoluer les enveloppes des parties amorphes et cristallines pour accéder au taux de cristallinité X_c . Néanmoins, les valeurs calculées ne sont qu'indicatives, car par diffraction des rayons X, les zones amorphes et cristallines n'ont pas le même coefficient de réponse.

IV.3.6.2 Polycétones purifiées

Les polycétones synthétisées présentent toutes le même diffractogramme RX, représenté sur la Figure IV.13 pour l'essai n° 117, à savoir une raie principale intense à 10,8°

ainsi que des raies de diffraction moins bien définies à des angles de $24,4^\circ$; $21,6^\circ$; $18,8^\circ$ et $15,2^\circ$.

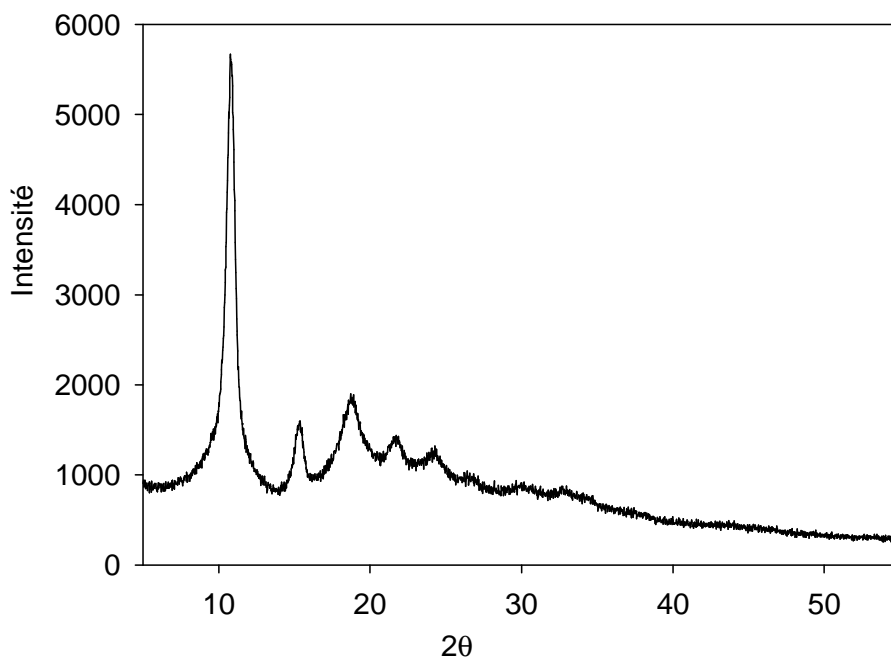


Figure IV.13 : Diffractogramme des rayons X (λ_{Co}) de la polycétone purifiée (essai n° 117)

Après déconvolution du diffractogramme RX grâce au logiciel PeakFit™ (voir Annexe 4), nous avons obtenu la Figure IV.14.

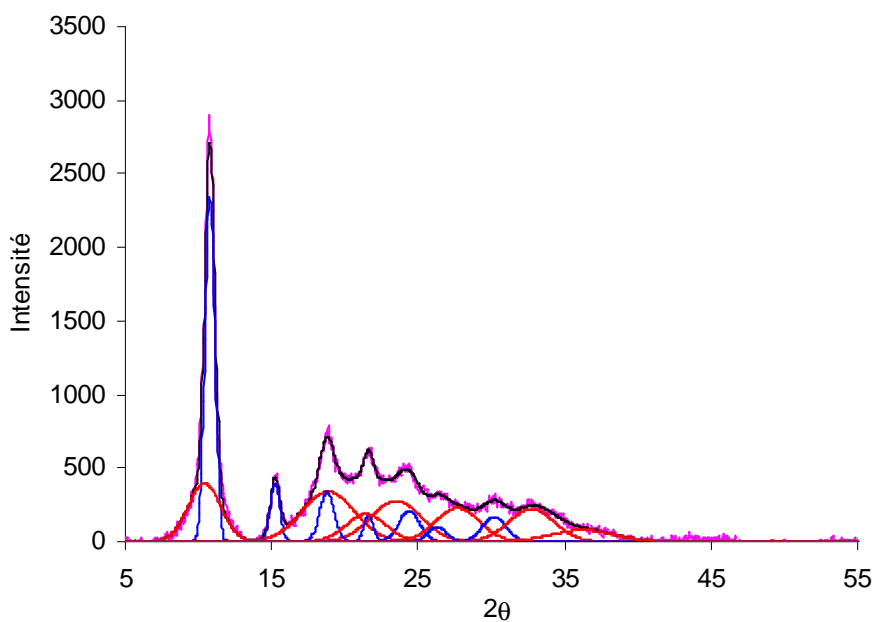


Figure IV.14 : Déconvolution du diffractogramme RX de la polycétone de l'essai n° 117 (**bleu** : phase cristalline, **rouge** : phase amorphe)

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 degrés⁷, il est possible de calculer le taux de cristallinité du matériau par la formule suivante :

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

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.

À partir du traitement mathématique mentionné ci-dessus, nous avons pu calculer les taux de cristallinité des polycétones purifiées. L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le Tableau IV.7.

<i>Essai n°</i>	<i>Taux de cristallinité X_c (%)</i>
62	33
73	35
103	33
112	28
115	42
117	40
121	41

Tableau IV.7 : Estimation du taux de cristallinité des polycétones purifiées.

Les polycétones synthétisées ont des taux de cristallinité voisins compris entre 28 et 41%. Ces résultats sont surprenants au regard des résultats obtenus par DSC, qui ne montrent aucune fusion. Ceci peut s'expliquer par une température de fusion proche ou supérieure à la température de dégradation. En revanche ils sont en accord avec la RMN ^{13}C qui suggérerait une grande stéréorégularité du polymère (un seul signal fin pour le carbonyle), et la forme syndiotactique est fortement probable. Une organisation des chaînes selon une seule direction (plan) serait ainsi envisageable (présence d'une seule raie cristalline intense) (Figure IV.15).

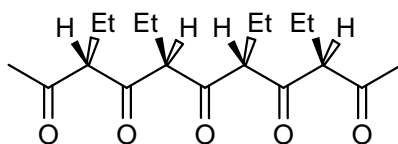


Figure IV.15 : Organisation de la polycétone dans le plan

Cet empilement efficace des chaînes est souvent rencontré pour les polycétones aliphatiques⁷ et est d'ailleurs responsable de leurs bonnes propriétés barrière à l'oxygène.

IV.3.6.3 Polycétones recuites

Des recuits sur les poudres de polycétones purifiées ont été réalisés afin de mettre en évidence l'influence d'un traitement thermique sur la cristallinité. Les poudres ont été placées dans une étuve régulée en température à 150°C pendant 18 heures puis analysées par diffraction des rayons X. La Figure IV.16 représente le spectre RX d'une poudre purifiée recuite à 150°C.

Le recuit n'influence pas la position des raies cristallines, on retrouve donc le même système cristallin que dans le cas de la poudre. Contrairement à l'effet escompté, la diminution de l'intensité des raies cristallines après le recuit traduit une faible diminution de la cristallinité qui passe de 40 à 35% (essai **117**). Mais cette faible variation peut très bien être comprise dans la plage d'incertitude de la méthode de déconvolution, qui est par ailleurs difficile à évaluer.

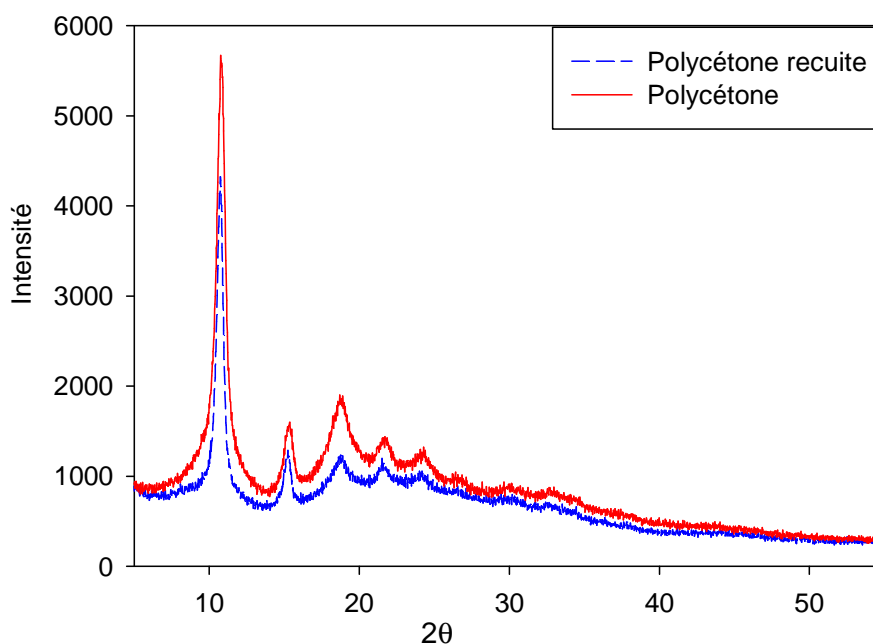


Figure IV.16 : Diffractogramme d'une polycétone purifiée avant et après recuit (essai 117)

IV.4 MISE EN OEUVRE DE LA POLYCETONE

La fabrication des films de polymère peut s'effectuer par plusieurs méthodes. Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord rappeler très brièvement les différentes techniques déjà utilisées pour élaborer des films de polydiméthylcétène, puis nous détaillerons les résultats obtenus avec l'éthylcétène.

IV.4.1 Rappels bibliographiques

IV.4.1.1 Evaporation de solvant

Le principe de cette méthode consiste à dissoudre un polymère dans un bon solvant puis à placer cette solution dans un moule en téflon[®] et à laisser évaporer lentement le solvant.

Au laboratoire, des essais de préparation de films par évaporation de solvant ont été réalisés pour le polydiméthylcétène par H. Egret et A. Bienvenu. Les polycétone du DMK ne sont solubles que dans l'HFIP à température ambiante et dans le *m*-crésol ou le nitrobenzène à

chaud. Malheureusement, aucun film de polydiméthylcétène de bonne qualité n'a pu être obtenu en utilisant ces solvants.

IV.4.1.2 Films par compression

H. Egret et A. Bienvenu ont pu préparer des films de polydiméthylcétène par compression. Après de nombreux essais réalisés en modifiant la température des plateaux, la pression exercée ainsi que la durée, la quantité de produit utilisée ou bien encore la nature des matériaux utilisés comme moule, A. Bienvenu a réussi à obtenir des films de qualité en effectuant une double compression à 225°C entre des feuilles d'aluminium.

IV.4.2 Bilan des essais de mise en œuvre

IV.4.2.1 Films par évaporation de solvant

Pour dissoudre la polycétone de l'éthylcétène, nous nous sommes inspirés des travaux de H. Egret. La dissolution de la polycétone dans l'HFIP est complète et conduit à un mélange plus au moins limpide selon la concentration en polymère. La solution obtenue est ensuite placée dans un moule en téflon puis laissée sécher à température ambiante pendant une nuit. Avec cette technique, seulement des morceaux de film opaques et très cassants ont été obtenus. Un mélange de solvant HFIP/CH₂Cl₂ 50/50 en volume a également été étudié pour dissoudre la polycétone. Les films obtenus ont le même aspect que ceux préparés dans l'HFIP seul.

Dans le m-crésol, la dissolution de la polycétone est très difficile à température ambiante ; à chaud et à 120°C cette dissolution est possible, mais nous avons observé une coloration marron de la solution, peut être due à la dégradation du polymère. Nous n'avons donc pas pu préparer de films à partir de ce mélange.

Un autre protocole expérimental breveté par la société Shell a été testé⁸. Dans ce brevet, la dissolution des polycétones aliphatiques est réalisé dans des solutions aqueuses ou organiques de dihalogénure de zinc (ZnX₂ avec X = Cl, Br, I) avec des concentrations élevées en sel allant de 50 à 70% en masse et des concentrations en polymère comprises entre 0,5 et

25% à température ambiante. Nous avons testé ce protocole sur la polycétone de l'éthylcétène. La solution de $ZnCl_2$ est préparée dans l'eau avec une concentration massique de 65%. Dans un premier temps, nous avons essayé de dissoudre la polycétone à différentes concentrations allant de 3 à 8,3%, sous agitation, à température ambiante et à 60°C pendant 5 jours. Malheureusement, en fin de réaction, le polymère ne s'est pas dissous.

Devant ces résultats décevants, nous avons décidé d'abandonner cette technique de préparation des films.

IV.4.2.2 Films par compression

Dans un premier temps, nous avons suivi le protocole expérimental développé par A. Bienvenu. La compression s'effectue directement sur la poudre de polymère après un séchage sous vide à 50°C pendant une heure (Annexe 4). De nombreux essais ont été réalisés en faisant varier la température des plateaux entre 100 et 200°C, la pression exercée entre 250 kg et 5 tonnes, le temps de maintien entre 30 secondes à 15 min, la quantité de poudre entre 250 et 700 mg ou bien encore la nature des matériaux utilisés comme moule (feuillards en inox, feuilles d'aluminium ou feuilles de téflon[®] tissées) (Figure IV.17).

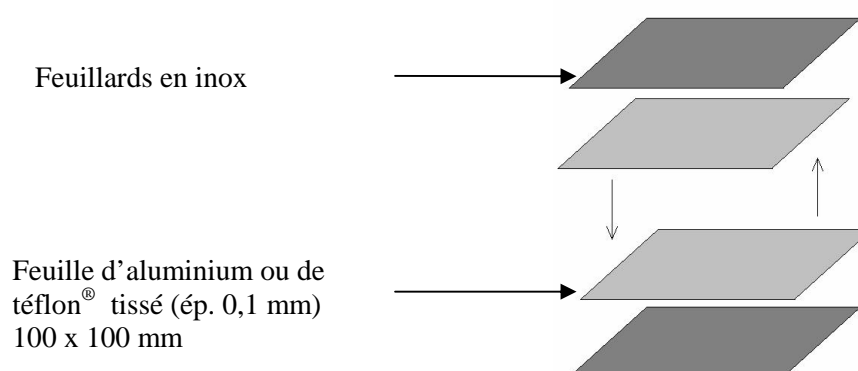


Figure IV.17 : Moules utilisés pour la mise au point de la préparation de films de polycétone

Nous avons observé que la polycétone se détachait plus facilement lorsqu'elle était compressée entre des feuilles d'aluminium ou de téflon[®] tissé. Cependant les films obtenus entre ces dernières présentent un inconvénient majeur. En effet, les feuilles de téflon[®] tissé se déchirent à haute température lorsqu'on applique une force importante et les surfaces des

films obtenus sont rugueuses. En raison du caractère "tissé" de ces feuilles, les feuilles de téflon ont donc été abandonnées.

Après avoir testé de nombreux paramètres, nous avons mis au point une méthode optimale pour préparer les films de polycétone. Les paramètres de cette méthode sont :

- laisser la poudre en isotherme entre les deux plateaux chauffés à 150°C pendant cinq minutes, sans exercer aucune force ;
- appliquer une force de quatre tonnes pendant cinq minutes ;
- retirer les feuilles d'aluminium et laisser refroidir à l'air libre.

Cette méthode a permis de réaliser des films de polycétone pratiquement circulaires, d'une surface d'environ 5 cm² et d'une épaisseur comprise entre 400 et 600 μm, mesurée en plusieurs points à l'aide d'une vis micrométrique. Ces films sont translucides, non homogènes, durs et cassants (Figure IV.18).

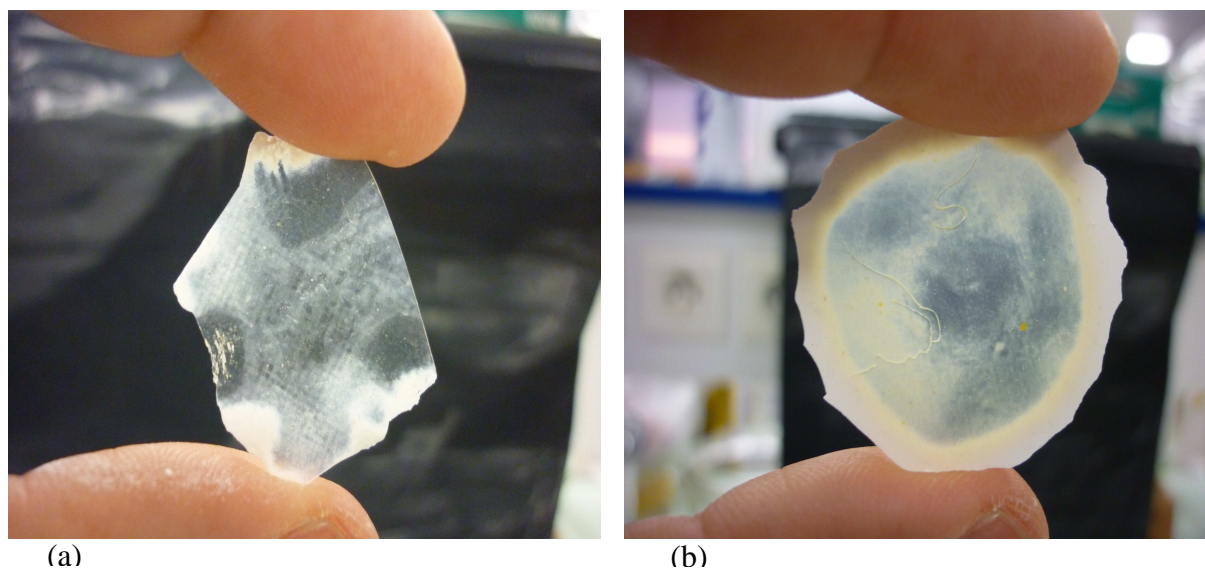


Figure IV.18 : Film de polycétone préparé par compression sur une presse chauffante

(a) : entre feuilles de téflon

(b) : entre feuilles d'aluminium

Des images de ces films réalisées avec un microscope optique ont montré la présence de nombreux défauts (Figure IV.19). Ceci peut être expliqué par le fait qu'il n'est pas possible de fondre la poudre de polycétone sans la dégrader, la compression s'apparentant plus ici à du frittage.

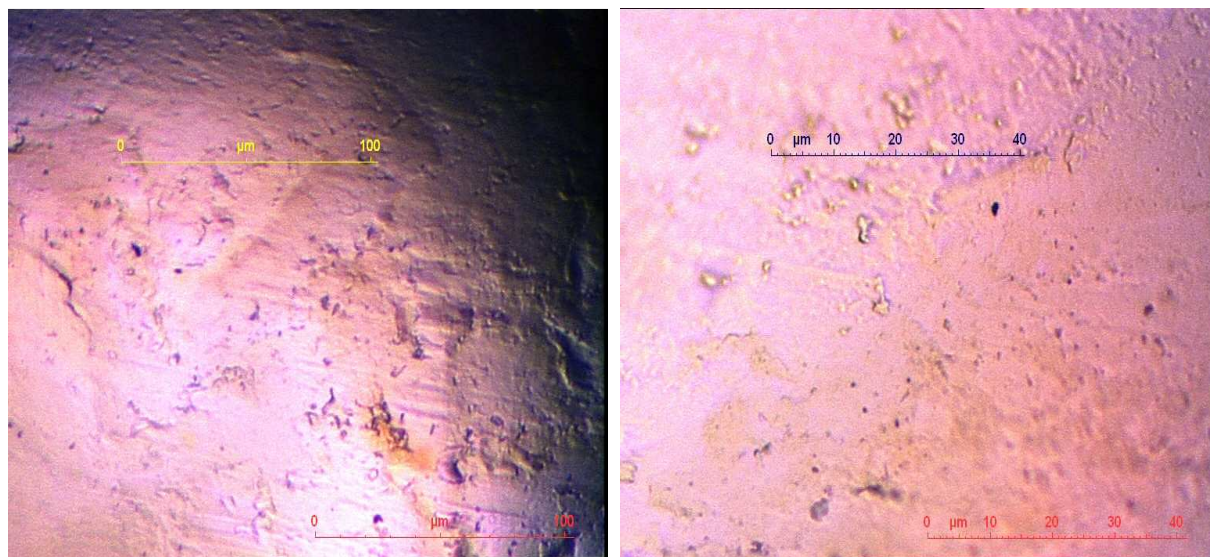


Figure IV.19 : Images de films de polycétone prises par microscopie optique

Une étude théorique pour prédire la perméabilité aux gaz de la polycétone de l'éthylcétène a été réalisée en utilisant les modèles de Salame⁹ et de Bicerano¹⁰ (Annexe 8). L'ensemble de ces résultats, ainsi que ceux obtenus précédemment avec la polycétone du DMK^{3,5}, est présenté dans le Tableau IV.8.

Produit	Prédiction (Salame)		Prédiction (Bicerano)		Observée
	Permachor (II) (cal/cm ³)	PO ₂ $\left(\frac{\text{cm}^3\text{mm}}{\text{m}^2\text{jour atm}}\right)$	Newchor (v) (J/cm ³)	PO ₂ $\left(\frac{\text{cm}^3\text{mm}}{\text{m}^2\text{jour atm}}\right)$	
PDMK (amorphe)	123	$3,5 \cdot 10^{-3}$	277,233	14,60	-
PDMK (X _c = 0,40)	132	$1,2 \cdot 10^{-3}$		4,99	$2 \cdot 10^{-3}$
PEK (amorphe)	140	$0,5 \cdot 10^{-3}$	324,13	6,39	-
PEK (X _c = 0,40)	150	$0,17 \cdot 10^{-3}$		2,18	1,3 - 328

Tableau IV.8 : Valeurs théoriques et expérimentales de la perméabilité à l'oxygène de PEK et PDMK

Ces deux modèles donnent des résultats très différents, aussi bien pour le PEK que pour le PDMK. En effet, pour ce dernier, les résultats obtenus par le modèle de Salame sont beaucoup plus proches de ceux obtenus expérimentalement que la valeur calculée par la

méthode de Bicerano. Pour ce type de polycétones, il semble donc que la prédiction de Salame soit relativement fiable. H. Egret a attribué cela à la présence des groupements méthyle pendants qui augmentent considérablement les valeurs estimées des volumes molaires et de Van der Waals utilisés dans le modèle de Bicerano¹⁰. En ce qui concerne le PEK, les deux techniques prédisent de bonnes propriétés barrières, meilleures que celles du PDMK.

Les mesures de perméabilité ont ensuite été réalisées. Elles montrent une forte perméabilité à l'oxygène avec des valeurs allant de 1,3 à 328. Cette forte dispersion des valeurs a été attribuée à l'hétérogénéité des films et à leur porosité.

IV.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de polymériser l'éthylcétène par des amorceurs cationiques, dans plusieurs solvants.

Les polymères synthétisés dans des solvants très peu polaires tels que l'heptane ou le toluène sont obtenus avec de bons rendements supérieurs à 50%. La polymérisation cationique de l'éthylcétène dans un solvant donneur d'électrons comme l'acétate d'éthyle est même possible et conduit à un polymère avec un rendement de 26%, sûrement en raison de la très grande réactivité de l'éthylcétène. Ces polymères ont été caractérisés par IRTF-ATR et RMN (¹H, ¹³C et HSQC). Ces analyses ont montré que la polymérisation cationique est sélective et conduit à des polymères constitués de motifs cétone uniquement.

L'analyse de ces polymères par CES dans l'HFIP a permis de déterminer des masses molaires moyennes en nombre au moins pour les fractions solubles. Elles sont comprises entre **14300** et **28200** g.mol⁻¹ avec des indices de polymolécularité entre 4,2 et 10,8. La polarité du solvant joue un rôle important pour la synthèse de polymères de hautes masses molaires : plus le solvant est polaire, plus les masses molaires sont faibles.

Les propriétés thermiques de ces polymères ont également été étudiées. L'analyse par TGA montre que les polycétones sont stables jusqu'à 210°C puis elles se dégradent brutalement entre 250 et 350°C. Par DSC, ces polymères présentent tous une température de transition vitreuse comprise entre 61 et 76°C ; cependant, aucun endotherme lié à la fusion n'a

été observé. En revanche, l'analyse par diffraction des rayons X a montré que les polycétones de l'éthylcétène sont semi-cristallines avec des taux de cristallinité compris entre 28 et 41%. On suppose donc que ces polymères possèdent une température de fusion supérieure à celle de la dégradation. Nous avons observé également que le taux de cristallinité de la polycétone recuite à 150°C pendant 17 heures n'a pas évolué.

Enfin, la mise en œuvre de la polycétone a été réalisée par compression sur une presse chauffante à 150°C en exerçant une force de quatre tonnes pendant cinq minutes. Les films obtenus sont translucides et non homogènes avec des épaisseurs comprises entre 400 et 600 μm pour une surface de 5 cm^2 environ. Des images réalisées par microscopie optique ont montré qu'en raison de nombreux défauts, ces films ne sont pas exploitables et des mesures fiables de perméabilité à l'oxygène n'ont donc pas pu être réalisées.

1. Duchemin, F.; Macedo, A.; Cheradame, H., *Europ. Polym. J.* **2002**, 38 (3), 587-96.
2. Linemann, R.; Le, G. Synthesis method for polydimethylketene by Friedel-Craft cationic polymerization of dimethylketene , FR 2,846,660 **2004**.
3. Bienvenu, A. Modification et perfectionnement du procédé de synthèse et de polymérisation du diméthylcétène. Caractérisation et propriétés des polydiméthylcétènes et de leurs mélanges. INSA de Rouen, Rouen, **2004**.
4. Danforth, R. L.; Machado, J. M.; Jordaan, J. C. M., *Materials* **1995**, 2, 2316-8
5. Egret, H.; Couvercelle, J.-P.; Belleney, J.; Bunel, C., *Europ. Polym. J.* **2002**, 38 (10), 1953-61.
6. Natta, G.; Mazzanti, G.; Pregaglia, G.; Binaghi, M.; Peraldo, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4742-3.
7. Murthy, N. S.; Minor, H., *Polymer* **1990**, 31 (6), 996-1002.
8. carlton Edwin, A. Polyketone Solvents. US 5,929,150, **1999**.
9. Salame, M., *Polymer Engineering and Science*, **1986**, 26/22, 1534-1546
10. J. Bicerano, *Prediction of polymer properties*, M. Dekker, 1993.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était, dans un premier temps, la mise au point de la synthèse et de la polymérisation, par voie anionique et cationique dans différents solvants, en vue d'obtenir les polyesters et les polycétones correspondants, de l'éthylcétène. Dans un second temps, nous voulions effectuer une caractérisation fine des propriétés de ces polymères.

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse de l'éthylcétène, en utilisant deux méthodes. La voie McCarney, qui permet de synthétiser l'éthylcétène dans un solvant par entraînement à la vapeur, a permis d'obtenir l'éthylcétène avec succès dans le THF, le DME, l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle avec des rendements de 30% en moyenne. Le craquage de l'anhydride butyrique à 575°C et sous pression réduite de 40 mbar, utilisant le montage existant au laboratoire pour la synthèse du DMK tout en l'adaptant à notre produit a permis, malgré une synthèse qui reste très difficile, vu le nombre de paramètres à surveiller tout au long de la manipulation, d'obtenir l'éthylcétène avec un rendement moyen de 16%.

Dans la deuxième partie, nous avons polymérisé l'éthylcétène par voie anionique dans le THF à différentes températures (-40 et -78°C). A -40°C, la polymérisation conduit essentiellement à des oligomères de faibles masses molaires. En revanche, la polymérisation à -78°C, réalisée à l'aide de différents amorceurs anioniques s'avère bien contrôlée, et conduit à des polymères avec des rendements proches de 80% et des masses molaires moyennes supérieures à **20000** g.mol⁻¹. Un suivi cinétique de cette polymérisation, effectué par une sonde UV-Visible, a montré qu'elle est très rapide et se termine en deux minutes. En présence de LiCl, la propagation est d'autant plus lente que la quantité en sel augmente, et montre une influence négative sur les polymères obtenus, aboutissant à une diminution des masses molaires moyennes. La caractérisation par IRTF-ATR, RMN ¹H et ¹³C, et par réduction par LiALH₄ des polymères obtenus a mis en évidence une structure parfaitement polyester. En revanche, aucun contrôle de tacticité n'a été possible quels que soient le solvant et l'amorceur utilisés. Nous avons également montré que la polymérisation anionique de l'éthylcétène dans le THF n'est pas vivante. Au niveau caractérisation des propriétés thermiques, la DSC a montré que ces polymères sont amorphes et possèdent une T_g comprise entre -15 et -24°C. Ces polymères sont stables jusqu'à 150°C puis se dégradent brutalement entre 250 et 300°C.

En dernière partie de ce travail, nous avons polymérisé l'éthylcétène par voie cationique, en utilisant des amorceurs cationiques de type acide de Lewis dans différents solvants ayant des constantes diélectriques variant de 2,0 à 9,0. Les polymères synthétisés ont

été obtenus avec des rendements compris entre 3 et 57% et des masses molaires moyennes entre **14300** à **28200** g.mol⁻¹ avec un indice de polymolécularité variant de 4,2 à 10,8. Cette augmentation des masses molaires a été reliée à la polarité du solvant de polymérisation utilisé : plus la constante diélectrique est faible, plus le centre actif et le contre-ion sont solvatés par le monomère, ce qui conduit à des polymères de hautes masses molaires. La structure des polymères obtenus a été caractérisée par IRTF-ATR, et RMN ¹H, ¹³C et HSQC : ces analyses montrent que le polymère possède des motifs polycétone uniquement. L'analyse thermique a montré que ces polymères sont stables jusqu'à 210°C, et que leur température de transition vitreuse est comprise entre 61 et 76°C. Cependant, aucun endotherme lié à la fusion n'a été observé. En revanche, une étude de la cristallinité, réalisée par diffraction des rayons X, a montré que ces polymères possèdent un taux de cristallinité compris entre 28 et 41%. Enfin, la mise en œuvre de la polycétone réalisée par compression sur une presse chauffante n'a pas permis d'obtenir des films exploitables : ils sont translucides, non homogènes et présentent beaucoup de défauts.

Enfin, les perspectives envisagées pour ce travail sont nombreuses. Nous pouvons citer la modification chimique contrôlée de la structure polycétone. Le polyvinylalcool est reconnu pour ces propriétés barrières aux gaz. En effet, la réduction partielle par LiAlH₄ ou NaBH₄ des fonctions cétone en fonction alcool permettrait, via une structure statistique polycétone-polyalcool, de diminuer la cristallinité du polymère et donc d'obtenir des films exploitables pour les mesures de perméabilité. Une deuxième voie d'obtention de polymères statistiques cétone-alcool pourrait être l'addition nucléophile d'un réactif de Grignard (RMgX) qui conduirait à des motifs alcool tertiaire. Un autre type de modification chimique pourrait être l'alkylation de la polycétone, possible grâce au proton mobile en α des carbonyles.

Enfin, nous pouvons envisager la copolymérisation par voie cationique entre l'éthylcétène et le diméthylcétène, dans le but de générer des défauts de structure et de rendre possible la mise en œuvre de la polycétone en diminuant sa cristallinité.

Ces études nécessitent des quantités importantes de polycétone, ce qui impliquera d'optimiser l'étape de craquage pour améliorer le rendement.

ANNEXES

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

SYNTHESE DE L'ETHYLCETENE PAR VOIE McCARNEY

Avant de commencer la manipulation, le montage est séché à l'étuve (100°C), puis assemblé par des rodages sphériques et maintenu par des pinces.

Les solvants utilisés sont séchés, distillés et testés au Karl Fisher, afin d'éviter la présence de traces d'eau qui non seulement réagissent avec l'éthylcétène et sont inhibitrices de la polymérisation, mais également sont dangereuses en présence de bases fortes comme le BuLi, amorceur potentiel de la polymérisation anionique.

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

Le montage utilisé est composé de deux réacteurs (Figure 1) :

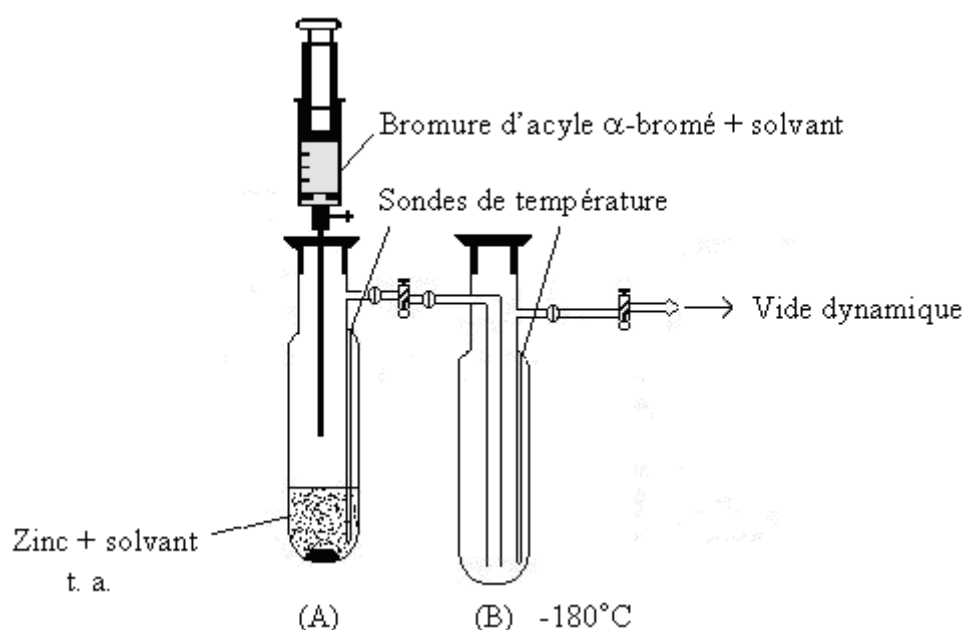


Figure 1 : Montage de synthèse de l'éthylcétène par voie McCarney

Dans le réacteur (**A**), on place une quantité précise de poudre de zinc (3 équivalents par rapport au bromure de 2-bromo butyryle), puis le montage est mis sous pression réduite (100 mbar) quelques heures à l'aide d'un régulateur (sur lequel est montée une électrovanne) afin de vérifier son étanchéité (verrerie et rodage).

En début de manipulation, on remet le montage à pression atmosphérique par une entrée d'azote de qualité alphasgaz 2. On refroidit le réacteur (**B**) par de l'azote liquide à -180°C . On introduit le solvant dans le réacteur (**A**) grâce à une seringue étanche aux gaz, puis on laisse sous agitation pendant 20 min pour bien mouiller le zinc. Lorsque les températures sont stables (20 et -180°C dans (**A**) et (**B**) respectivement), on met sous vide le montage (130 mbar dans le cas du THF), puis on introduit goutte à goutte le bromure de 2-bromo butyryle déjà dilué dans le solvant à une concentration moyenne de 2 mol.L^{-1} . Dès que l'ajout commence, le mélange réactionnel se met à bouillonner, avec une augmentation de température dans le réacteur (**A**) de l'ordre de 5 à 10°C . L'éthylcétène formé dans le réacteur (**A**) est immédiatement distillé par entraînement à la vapeur et piégé dans le réacteur (**B**). La température de ce dernier augmente de -180 à -80°C , elle doit être surveillée en permanence pour éviter la dimérisation du cétène.

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

SYNTHESE DE L'ETHYLCETENE PAR PYROLYSE

L'appareillage utilisé au laboratoire est composé de trois grandes parties (Figure 2) :

- synthèse de l'éthylcétène par pyrolyse de l'anhydride butyrique (craquage),
- purification de l'éthylcétène à travers un solvant,
- polymérisation de l'éthylcétène.

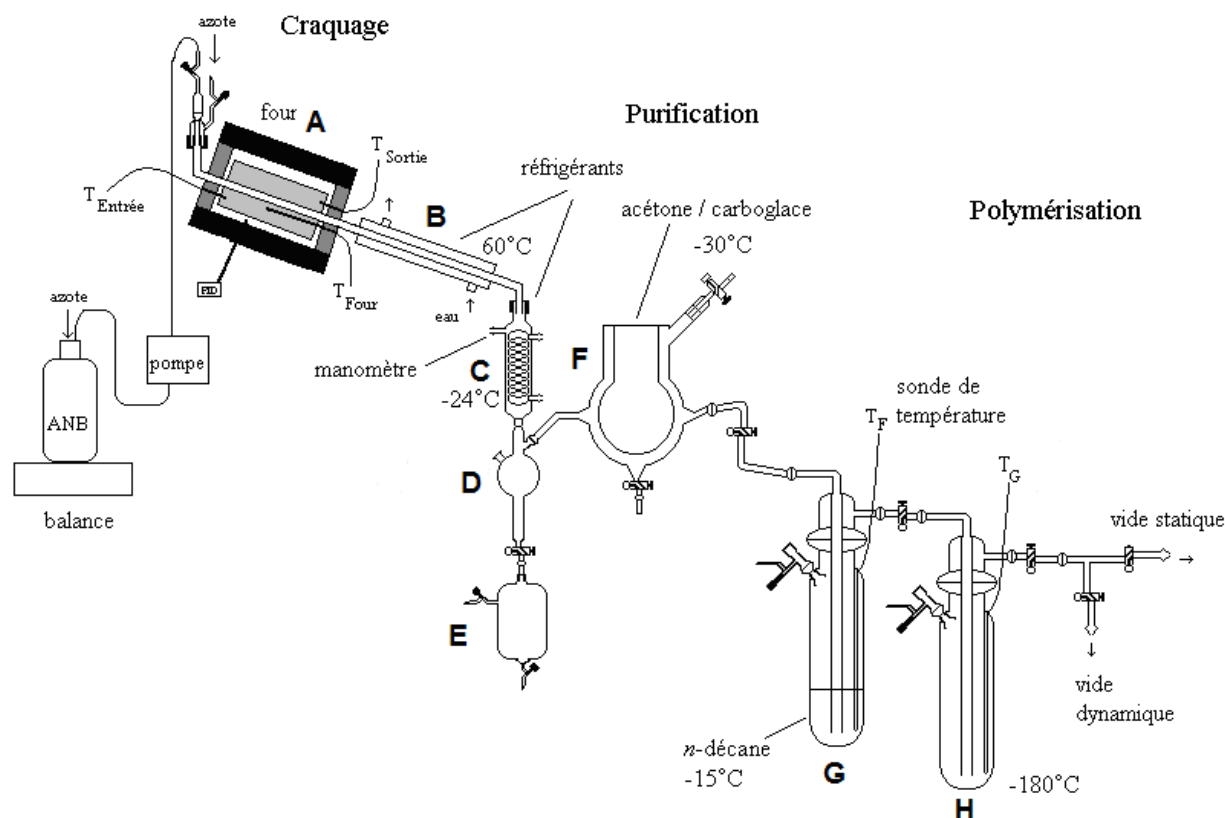


Figure 2 : Appareillage de synthèse par craquage, de purification et de polymérisation de l'éthylcétène

1-Synthèse de l'éthylcétène par pyrolyse de l'anhydride butyrique

La veille de la pyrolyse, l'ensemble du montage (déjà séché à l'étuve à 100°C pendant 24 heures) est mis sous vide statique (8.10^{-2} mbar) d'une pompe à palette afin d'éliminer les traces d'eau et de dioxygène.

Le jour de la manipulation, on alimente en liquide caloporteur les réfrigérants **B** (60°C) et **C** (-24°C). Le four est mis en chauffe à 575°C à l'aide des résistances électriques reliées à un boîtier PID pour réguler la température T_{four} à 5 degrés près. La bouteille d'anhydride butyrique est mise sous gaz inerte et placée sur une balance. Lorsque toutes les températures ($T_{\text{entrée}}$, T_{four} et T_{sortie}) se sont stabilisées, on met le montage sous vide contrôlé à l'aide d'une électrovanne (40 mbar). Puis on introduit, par dépression, une quantité donnée de solvant (*n*-décane) dans le piège **G**. Grâce à de l'azote liquide et des bains acétone/carboglace, on refroidit le Dewar **F** et le piège **G** respectivement à -30°C et -15°C ainsi que le réacteur **H** à -180°C. On fixe ensuite, grâce à un débitmètre le débit d'azote de qualité alphagaz 2 à 0,11 L.min⁻¹. Lorsque les températures sont de nouveau stables, on règle le débit d'ANB entre 220

et 250 g/h à l'aide d'une pompe doseuse. L'acide butyrique issu de la réaction et l'anhydride n'ayant pas réagi sont récupérés par condensation en **D** et **F**. Au cours du craquage, ces mélanges en **D** sont soutirés en **E** après avoir mis ces mêmes récupérateurs sous vide. L'éthylcétène, plus volatil, est entraîné dans le reste du montage.

En fin de craquage, et quand tout l'anhydride a été introduit dans le four (200 à 650 g), le four, les réfrigérants et les récupérateurs **D** et **F** sont remis sous azote à pression atmosphérique. On éteint alors le four et l'on neutralise l'éthylcétène restant en **F** par un ajout lent d'éthanol. On remet ensuite le piège **G** à pression atmosphérique. Le contenu de ce piège de coloration jaune-vert est enfin neutralisé par un ajout lent d'éthanol qui s'accompagne d'une exothermie et de la décoloration du mélange.

2-Purification de l'éthylcétène

En sortie du piège **F**, l'éthylcétène sous forme gazeuse est entraîné dans le reste du montage, puis il bulle dans le *n*-décane, un solvant neutre contenu dans le piège **G** (environ 15 à 30 g). Une petite quantité d'éthylcétène est dissous dans le solvant, le reste est entraîné dans la suite du montage et piégé en **H**.

POLYMERISATION DE L'ETHYLCETENE PREPARE PAR VOIE McCARNEY

L'éthylcétène synthétisé par la méthode de McCarney est obtenu directement dans le solvant utilisé pour sa synthèse. Le réacteur de polymérisation contenant l'éthylcétène est isolé, et remis à pression atmosphérique par de l'azote alphagaz 2, puis réchauffé à la température souhaitée. Une fois la température intérieure du réacteur stabilisée, une quantité précise (quelques dizaines de microlitres) d'amorceur est ajoutée en surveillant l'exothermie de la réaction : le mélange réactionnel se décolore (immédiatement dans le cas de la polymérisation anionique). Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation à basse température pendant une heure ou une nuit selon le type de polymérisation étudiée. En fin de réaction une quantité précise d'éthanol (10 mL environ) est ajoutée pour arrêter la réaction et neutraliser l'amorceur n'ayant pas réagi.

Dans le cas de la polymérisation anionique, le mélange obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif puis reprécipité dans le méthanol ; le précipité formé est ensuite filtré sur

fritté n°4 et lavé plusieurs fois par de petits volumes de méthanol, et séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures.

Dans le cas de la polymérisation cationique, un précipité se forme dans le réacteur de polymérisation ; le mélange obtenu est directement filtré sur fritté n°4, puis lavé par du méthanol et séché sous vide. Le filtrat de synthèse est ensuite concentré à l'évaporateur rotatif puis reprecipité dans le méthanol.

Conditions de réaction :

Polymérisation anionique: amorceur : *n*-Buli, *sec*-Buli, *tert*-BuOLi, Napht-Na, NEt₃, LDA, LDA/*n*-BuLi, DPMPLi ;
Solvant : THF, DME ;
Température : -78°C et -40°C ;
[M]/[A] = 150 à 450 ;
[M] ≈ 0,4 mol.L⁻¹ ;
Durée : 1 à 15 heures.

Polymérisation cationique : amorceur : AlBr₃ ;
Solvant : acétate d'éthyle ;
Température : -78°C ;
[M]/[A] = 10 à 100 ;
[M] ≈ 0,4 mol.L⁻¹ ;
Durée : 15 heures

POLYMERISATION DE L'ETHYLCETENE PREPARE PAR CRAQUAGE

L'éthylcétène synthétisé par craquage est isolé dans le réacteur de polymérisation **H** refroidi dans l'azote liquide à -180°C. Le réacteur est ramené à pression atmosphérique par ajout d'azote alphasgaz 2. Le solvant est introduit par l'intermédiaire d'un septum, afin d'atteindre la concentration en monomère voulue. Une fois l'ajout du solvant terminé, on réchauffe le réacteur **H** à la température de polymérisation à l'aide d'un bain acétone-carboglance. Quant la température du réacteur **H** est stabilisée, une quantité précise d'amorceur est introduite, en surveillant l'exothermie de la réaction. Enfin, on laisse le réacteur sous agitation pendant une nuit. Un minimum d'éthanol absolu est ajouté au système afin de neutraliser l'amorceur restant.

La récupération du polymère s'effectue de la même manière que dans la méthode de McCarney.

Conditions de réaction :

Polymérisation anionique : amorceur : *n*-Buli, LDA/*n*-BuLi ;

Solvant : Heptane, toluène ;

Température : -78°C ;

[M]/[A] = 1000 ;

[M] = 1 à 3 mol.L⁻¹ ;

Durée : 15 heures.

Polymérisation cationique : amorceur : AlBr₃, AlBr₃ + (CH₃)₃CCl + *o*-chloranyl,

AlBr₃ + (CH₃)₃CCl ;

Solvant : Heptane, toluène, dichlorométhane, acétate d'éthyle ;

Température : -78°C ;

[M]/[A] = 100 à 500 ;

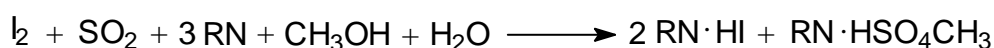
[M] ≈ 1 à 3 mol.L⁻¹ ;

Durée : 15 heures.

KARL FISHER

L'importante réactivité de l'éthylcétène, plus spécifiquement avec l'eau, nous oblige 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.

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 :



D'après cette équation une quantité de diiode transforme une quantité équivalente en eau. L'avantage de cette méthode réside dans la production directe de diiode dans l'électrolyte par voie électrochimique. Il y a entre la charge électrique et la quantité de diiode produite une relation strictement quantitative qui permet de doser l'iode avec une extrême précision.

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

Conditions d'analyse :

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

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

PREPARATION DES AMORCEURS

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

Amorceurs cationiques :

L'acide de Lewis $AlBr_3$ est le principal amorceur utilisé dans la polymérisation cationique des cétènes. Il est tout d'abord purifié par distillation.

Les amorceurs cationiques sont préparés en boîte à gants jetable (Atmosbag™ Aldrich) sous atmosphère inerte. 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. On prépare trois piluliers afin de s'assurer de disposer d'une quantité suffisante d'amorceur lors de la polymérisation. 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.

Les différents amorceurs cationiques utilisés pour la synthèse de la polycétone sont rassemblés dans le Tableau 1.

<i>Solvant</i>	<i>Amorceur</i>	<i>[Amorceur] (mol.L⁻¹)</i>
CH ₂ Cl ₂ = 13,47 g	AlBr ₃ = 2,78 g	1,03
CH ₂ Cl ₂ = 24,44 g	AlBr ₃ = 5,05 g (CH ₃) ₃ CCl = 1,75 g	1,03
CH ₂ Cl ₂ = 13,0 g	AlCl ₃ = 0,96 g (CH ₃) ₃ CCl = 0,60 g <i>o</i> -chloranyl = 1,60 g	0,55
Toluène = 8,76 g	AlBr ₃ = 3,04 g	1,14
Acétate d'éthyle = 8,97g	AlBr ₃ = 3,22 g	1,24

Tableaux 1 : Préparation des amorceurs cationiques utilisés pour la synthèse de la polycétone

Amorceurs anioniques :

La plupart des amorceurs utilisés en polymérisation anionique sont commerciaux, sauf la triéthylamine et le naphthalène-sodium qui sont préparés au laboratoire.

La triéthylamine est purifiée par distillation sur KOH, puis conservée dans des piluliers sertis sous azote.

Le mélange de naphthalène-sodium est préparé dans l'éther à partir de naphthalène sitôt recristallisé et de sodium, puis il est conditionné dans des piluliers sertis sous azote.

Le naphthalène sodium est normalement de couleur vert foncé. Il est dosé par de l'acide chlorhydrique 0,1 M dans l'isopropanol sur un titrateur automatique afin d'en connaître la concentration exacte.

Mode opératoire : Le montage est balayé à l'azote alphagaz 2 et équipé d'un bulleur à huile. Le naphthalène 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 de 1 cm³ est diluée dans 60 cm³ de méthanol.

DOSAGE DE L'ETHYLCETENE

La quantité d'éthylcétène préparée par la méthode de McCarney a été déterminée en réalisant des dosages en retour.

Une fois l'éthylcétène préparé dans le réacteur de polymérisation, on chauffe ce réacteur à -60°C puis on introduit un excès d'aniline fraîchement distillée (1,5 équivalent par rapport au bromure de 2-bromo butyryle). La réaction est laissée sous agitation à basse température pendant 30 min. En fin de réaction, le mélange réactionnel est mis à température ambiante.

1- Dosage colorimétrique

Le mélange réactionnel est placé dans un bécher, puis on ajoute 50 mL d'une solution aqueuse eau/éthanol (50/50, v/v) et quelques milligrammes d'un indicateur coloré, le bleu de bromophénol. La solution devient alors bleu foncé. Ce mélange contenant un excès d'aniline est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique préparée dans l'isopropanol à une concentration de 1 mol.L^{-1} . A l'équivalence, la solution prend une coloration jaune foncé.

Exemple de l'essai n° 10 :

$$n(\text{dibromo}) = 84,8 \text{ mmol}$$

$$n(\text{aniline}) = 125,2 \text{ mmol}$$

$$V_{\text{éq}} = 79,5 \text{ ml}$$

A l'équivalence $n_{(\text{HCl})} = n_{(\text{aniline excès})} = C \cdot V_{\text{éq}} = 1 \times 79,5 = 79,5 \text{ mmol}$

$$n_{(\text{aniline initial})} - n_{(\text{aniline réagi})} = n_{(\text{aniline excès})}$$

$$n_{\text{EK}} = n_{(\text{aniline réagi})} = n_{(\text{aniline initial})} - n_{(\text{aniline excès})}$$

$$n_{(\text{aniline réagi})} = 125,2 - 79,5 = 45,7 \text{ mmol}$$

$$\text{Rendement} = (45,7/84,8) \times 100 = 54\%$$

2- Dosage potentiométrique

Ce dosage a été effectué à l'aide d'un titrateur automatique T50 A Terminal de Mettler-Toledo. Cet appareil est équipé (Figure 3) :

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

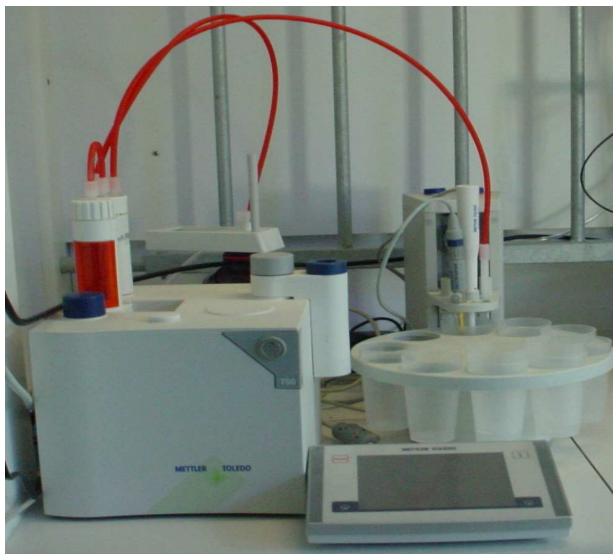


Figure 3 : Appareil titrateur automatique T50 A Terminal

Par cette méthode nous suivons l'évolution du potentiel (en réalité une différence de potentiel (d.d.p.)) de la solution d'aniline en fonction du volume de solution d'acide chlorhydrique versé à une concentration de 1 mol.L^{-1} . L'électrode de mesure est une électrode d'argent et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Le volume équivalent obtenu à partir de la courbe $\text{d.d.p.} = f(V_{\text{HCl versé}})$ est facilement déterminé par la méthode des tangentes.

SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV Cary 100 de Varian, entre 200 et 500 nm à une vitesse de $150 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure 4). La présence d'un coupleur (Figure 5, image a) pour fibres optiques sur cet appareil permet d'utiliser une sonde UV-visible Hellma (Figure 5, image b).



Figure 4 : Spectromètre UV-Visible Cary 100 Varian

La spectroscopie UV-visible, à l'aide des systèmes optiques qui permettent d'acheminer le faisceau au sein même des réacteurs par l'intermédiaire de sondes, nous a paru une technique intéressante pour déterminer la concentration en éthylcétène, et pour étudier son évolution au cours du temps et en fonction de la température, ainsi que la cinétique de polymérisation. Ce système permet de mesurer *in situ* et en continu l'absorbance du milieu, sans avoir à effectuer le moindre prélèvement.

Cette sonde est entièrement en quartz et ne craint donc pas d'être immergée dans des solvants organiques. Elle peut être utilisée à très basse température (-180°C), et sous pression réduite. Le parcours optique est de 1 mm (Figure 5, image c).

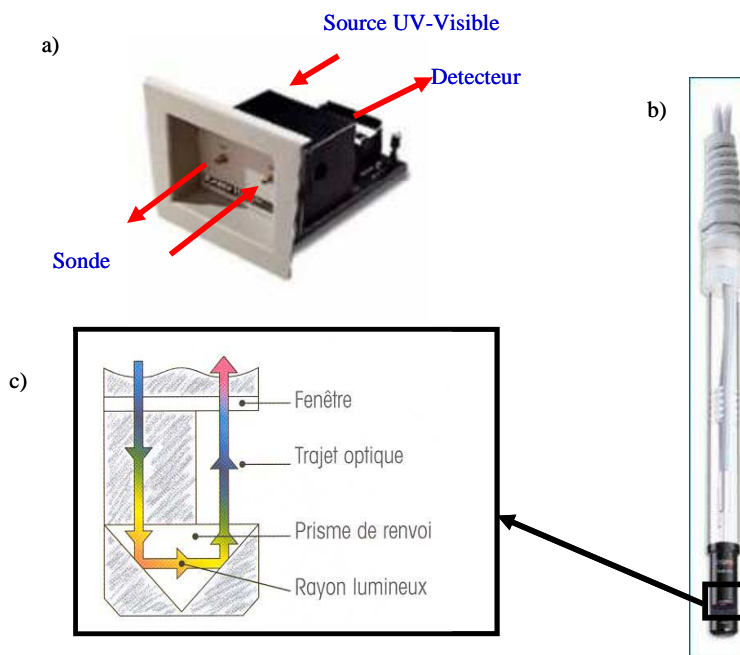


Figure 5 : trajet du faisceau UV-visible dans la tête de la sonde

Etalonnage de la sonde UV-Visible

Pour déterminer le maximum d'absorption de l'éthylcétène dans le THF, nous avons effectué un balayage de la zone spectrale entre 500 et 200 nm, à -78°C (la ligne de base est effectuée dans du THF pur, ce solvant absorbant dans la zone 400-300 nm). Le maximum d'absorption de l'éthylcétène dans le THF a été observé à 357 nm (Figure 6).

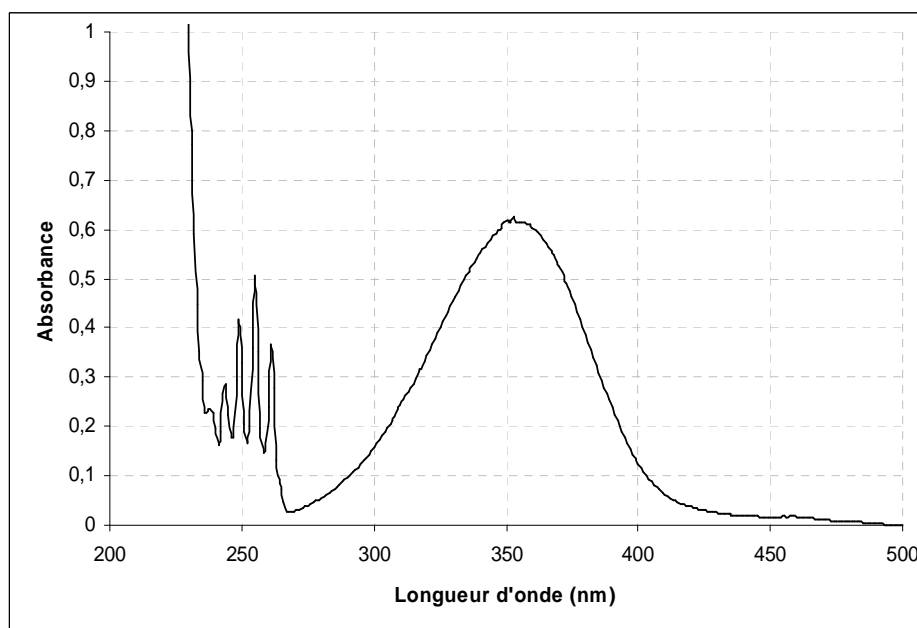


Figure 6 : Spectre UV-Visible de l'éthylcétène dans le THF

Une fois l'éthylcétène synthétisé et piégé dans le réacteur de polymérisation sur lequel la sonde UV-Visible est préalablement fixée, on met le mélange réactionnel dans les conditions utilisées pour la polymérisation, c'est-à-dire -78°C et à pression atmosphérique. On effectue le premier balayage, ce qui nous donne le spectre initial. On dilue ensuite le milieu réactionnel plusieurs fois en ajoutant des masses précises de THF. Après avoir effectué plusieurs mesures correspondant aux différentes dilutions (Figure 7), la solution finale d'éthylcétène est titrée en réalisant un dosage en retour de l'aniline en excès. Nous pouvons alors tracer l'absorbance en fonction de la concentration en éthylcétène (Figure 8).

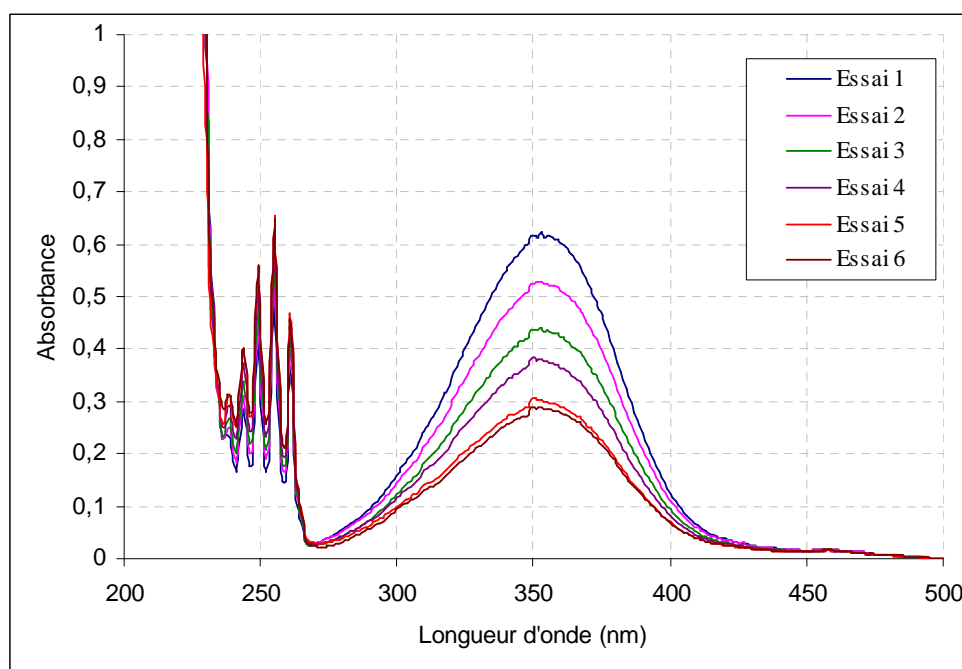


Figure 7 : Mesure d'absorbance pour différentes dilutions

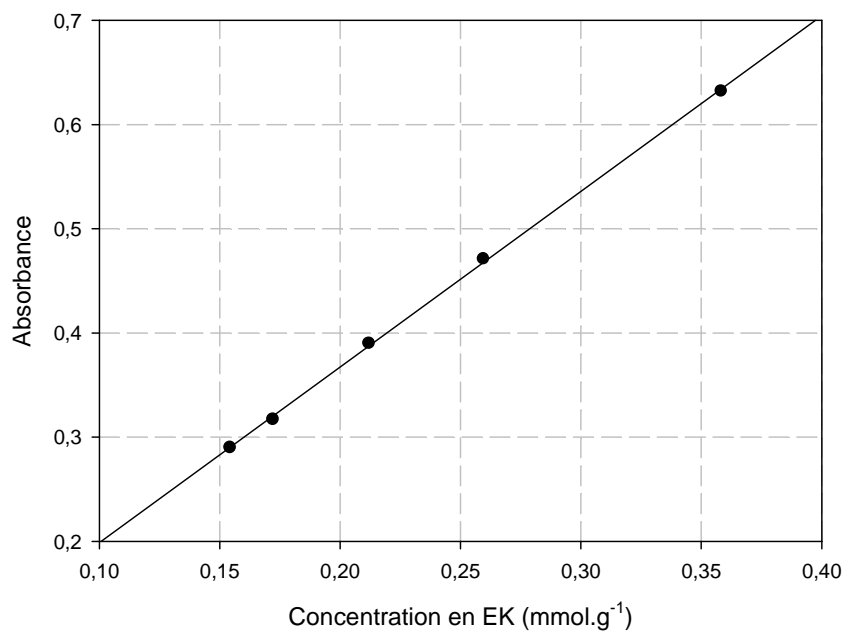


Figure 8 : Droite d'étalonnage de la sonde UV-Visible

La linéarité observée sur la Figure 8 nous montre que la loi de Beer-Lambert est respectée à 357 nm, et pour des concentrations en éthylcétène inférieures à 0,4 mmol.g⁻¹. La relation est : $A = 1,8041C$.

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 de bore et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Caractéristiques de la colonne :

SGE Wide-Bore 30 QC 5 / BP 1 / 1,0

$\varnothing = 0,53$ mm, longueur = 25 m

Phase stationnaire : polydiméthylsiloxane (non polaire)

Epaisseur de film : 1 μ m

Revêtement : polyimide

Conditions d'analyse :

Gaz vecteur : hélium alpha gaz

Température injecteur : 250°C

Température détecteur : 300°C

Pression de gaz vecteur : 3,0 psi

0,2 μ l injecté (injecteur split)

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

Suivi du craquage de l'ANB et analyse des pièges après pyrolyse :

Programmation de température :

- de 40°C à 60°C avec une montée de 2°C.min⁻¹
- de 60°C à 300°C avec une montée de 20°C.min⁻¹

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

- $t_R(\text{AB}) = 11,3$ min
- $t_R(\text{ANB}) = 16,1$ min

- $t_R(\text{éthanol}) = 2,5 \text{ min}$
- $t_R(n\text{-PrCOOEt}) = 9,4 \text{ min}$
- $t_R(n\text{-décane}) = 15,1 \text{ min}$

Sur la Figure 9, sont représentés les temps de rétention de l'acide et l'anhydride butyrique.

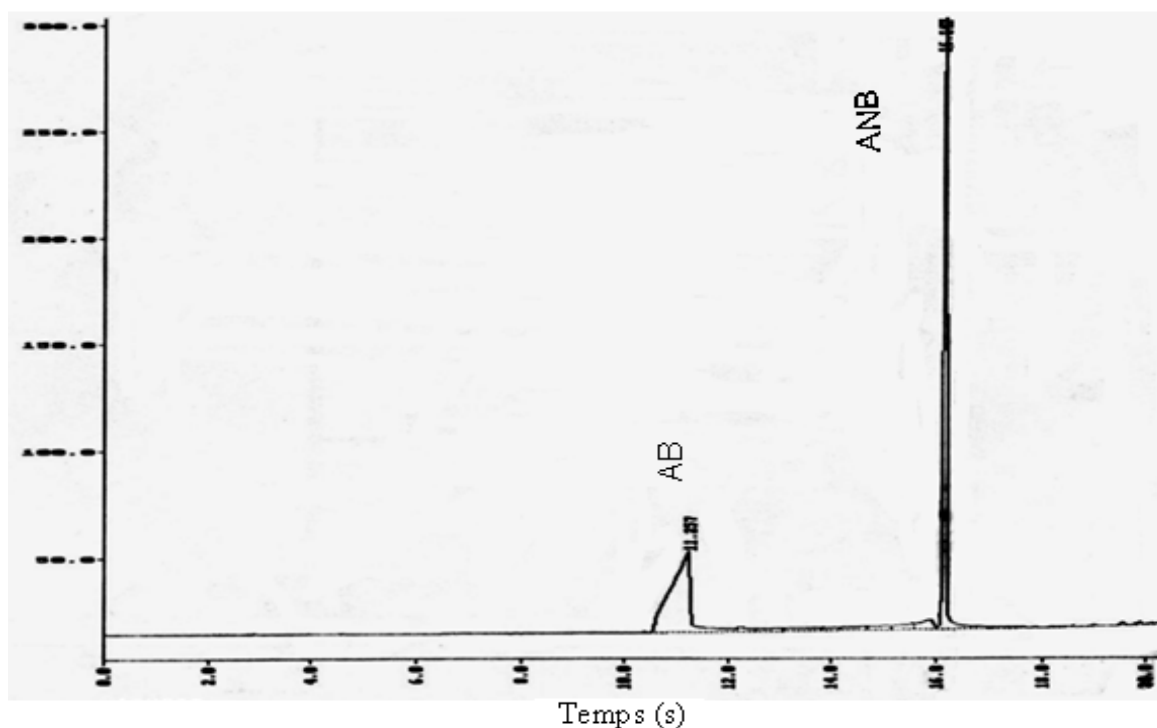


Figure 9 : CPG d'un mélange AB-ANB

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

Les analyses sont réalisées sur un chromatographe Varian 3600, équipé d'un injecteur on-column, d'une colonne capillaire VFactor4-5MS (30 m, diamètre 0,25mm, df 0,25 mm) couplée à un spectromètre de masse à trappe d'ion Saturn 2000 ($T = 150^\circ\text{C}$, ligne de transfert = 250°C , manifold = 50°C). Le four de la colonne est programmé de la manière suivante : 35°C pendant 1 minute puis $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 300°C (hold time 5 min).

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

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

Généralités

Cette technique, dont l'appareillage est décrit ci-dessous, permet d'accéder à des informations sur la T_g et la cristallinité des polymères. L'appareil enregistre, en fonction du temps, la puissance calorifique dQ/dt , dégagée entre 0 et t. La fusion de la phase cristalline est une transition thermodynamique du premier ordre, à laquelle correspond une enthalpie de transition. Cette enthalpie est mesurée lors de la montée en température programmée, comme le représente la Figure 10.

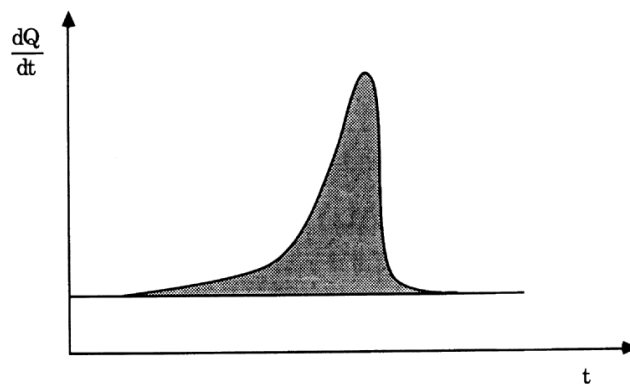


Figure 10 : Endotherme de fusion d'un polymère semi cristallin

L'aire de l'endotherme représente l'enthalpie de fusion de la phase cristalline ΔH , correspondant à la variation de capacité calorifique ΔC_p 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 :

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}$$

avec ΔH : enthalpie de fusion de l'échantillon.

ΔH_0 : enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin.

Pour tous les polymères analysés la T_g a été déterminée en $\frac{1}{2} C_p$, lors de la première rampe.

Appareillage

L'appareil utilisé est un appareil TA Instruments DSC Q2000 (Figure 11). Le schéma du système est donné Figure 12. Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure de différences des flux de chaleur échangés entre l'échantillon, la référence, et l'extérieur.



Figure 11 : Appareil DSC Q2000

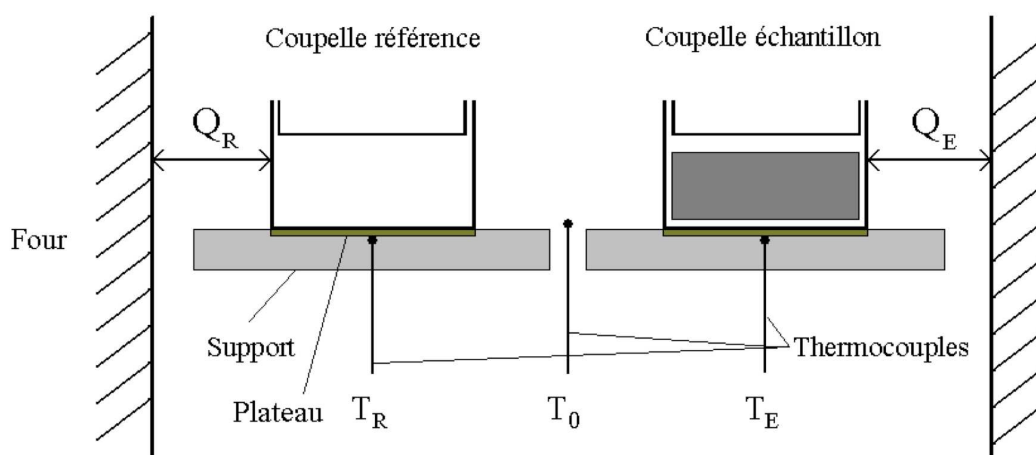


Figure 12 : Principe de l'appareil DSC utilisé

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

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

Le refroidissement du bloc est assuré par un système permettant d'atteindre -90°C . L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec pour standard l'indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$).

Conditions d'analyse :

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

Pour les polyesters :

- une montée de -70°C à $+130^\circ\text{C}$ à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$;
- une descente de $+130^\circ\text{C}$ à -70°C à 5°C.min^{-1} ;
- une montée de -70°C à $+130^\circ\text{C}$ à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Pour les polycétones :

- une montée de -70°C à $+200^\circ\text{C}$ à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$;
- une descente de $+200^\circ\text{C}$ à -70°C à 5°C.min^{-1} ;
- une montée de -70°C à $+200^\circ\text{C}$ à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA OU ATG)

Un appareil TA Instrument Q500 a été utilisé (Figure 13). Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température.

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

La température est régulée entre 30°C et 1000°C avec des montées en température jusqu'à $200^\circ\text{C.min}^{-1}$. Un thermocouple à proximité de l'échantillon assure un suivi de la température et régule la puissance de chauffage. L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel et du Nickel dont les points de Curie sont respectivement de 163°C et 358°C .



Figure 13: Appareil TGA Q500

Conditions d'analyse :

Toutes les analyses ont été réalisées entre 30 et 600°C avec une vitesse de montée en température fixée à 10°C.min⁻¹, sous azote (20 mL.min⁻¹), avec des prises d'essai variant de 5 à 15 mg.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

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

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

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ^1H , ^{13}C ET HSQC

Les spectres RMN du proton et du carbone ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker 300 MHz. Les spectres HSQC ont été réalisés sur un appareil de type Bruker 600 MHz. Les échantillons sont préparés dans le chloroforme deutérié. Dans le cas de la polycétone, une très faible quantité d'HFIP est ajoutée au polymère afin de permettre sa solubilisation.

CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE (CES)

Pour le polyester : les échantillons sont composés de 15 à 20 mg de polymère directement solubilisés dans le dichlorométhane. Les masses molaires moyennes \overline{M}_n et \overline{M}_w ont été mesurées en équivalents polystyrène, dans le dichlorométhane, à température ambiante avec un appareil Varian 50 plus, composé des éléments présentés sur le schéma de la Figure 14.

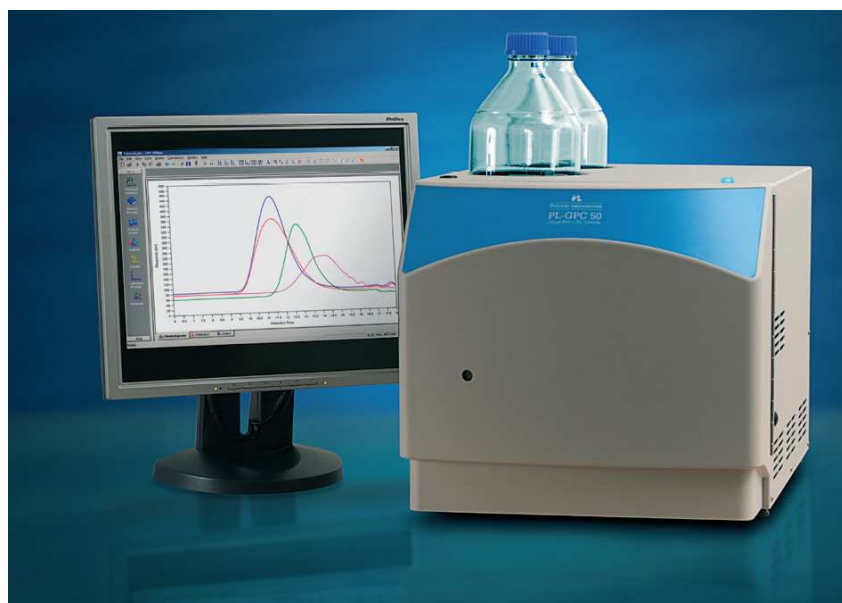


Figure 14 : Schéma de l'appareillage utilisé en chromatographie par perméation de gel.

Solvant : CH_2Cl_2 , filtré sur membrane $0,5 \mu\text{m}$ et dégazé

Débit : $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Température : 25°C

Deux colonnes : PL Gel $5\mu\text{m}$ Mixed-C et 100 \AA ($600 \times 7,5 \text{ mm}$)

Détecteur : RI Déviation réfractomètre différentiel
Sensibilité $2,5 \times 10^7$ RIU / mV
Longueur d'onde 880 ± 30 nm

Pour la polyacétone : Les échantillons sont préparés dans l'HFIP. Les masses sont exprimées en équivalent PMMA. Les mesures sont réalisées au CERDATO.

Conditions expérimentales :

- Waters Alliance 2695 instrument
- Solvant : HFIP stabilisé avec 0,05 M trifluoroacétate de potassium (KTFA).
- Débit : $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
- Température des colonnes : 40°C
- Jeu de deux colonnes chez PSS : PFG 1000Å et PFG 100Å
- Concentration des échantillons : $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (dissolution à température ambiante pendant 24h)
- Volume d'injection: $100 \mu\text{L}$
- Détection réfractométrique à 40°C
- Etalonnage PMMA de 1900000 à $402 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

DIFFRACTION DES RAYONS X

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.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

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 15), 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 .

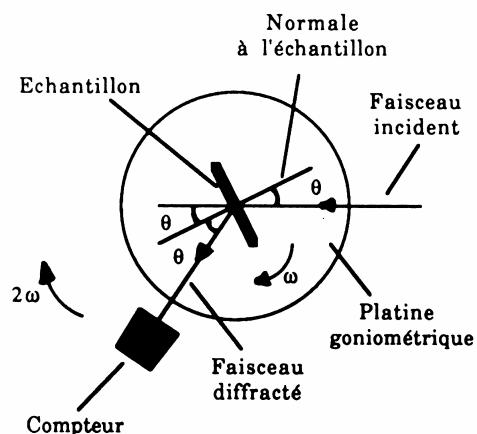


Figure 15 : Diffractomètre à compteur

Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 Discover monté avec un détecteur angulaire LynxeyeTM. L'appareil est équipé d'une anticathode au cuivre ($K_{\alpha 1}$ radiation: 1,540598 Å, $K_{\alpha 2}$ radiation: 1,544426 Å) et présente une géométrie de type $-\theta / -\theta$. Les analyses sont effectuées à 40 kV, et 40 mA, avec un pas de $\sim 0.02^\circ$ et un temps de comptage de 1 seconde par pas sur une plage angulaire de 5 à 50° en 2θ .

Déconvolution des spectres de diffraction

À partir d'un diffractogramme des rayons X, il est possible d'estimer le taux de cristallinité du matériau analysé. En effet, en utilisant le principe décrit par N.S. Murthy, 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.

PRESSE CHAUFFANTE

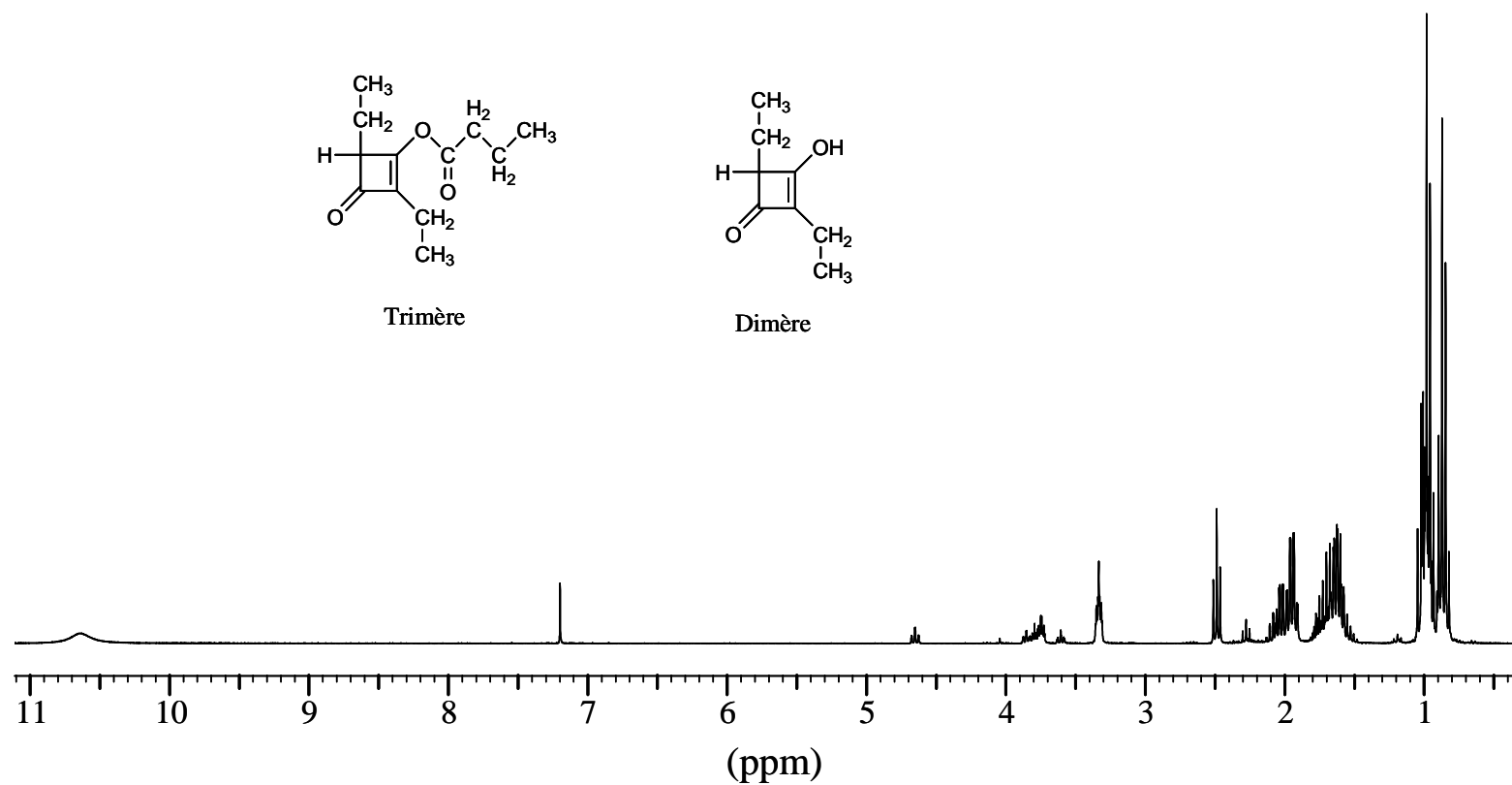
La poudre de polycétone est thermocompressée à l'aide d'une presse chauffante de type SCAMEX 20T (Figure 16). La poudre de polycétone (≈ 400 mg) est placée entre deux feuilles d'aluminium épaisses (~ 100 μm), et entre deux feuillets en inox, l'ensemble est laissé en isotherme entre les deux plateaux (200 x 200 mm) chauffés à 150°C durant 5 minutes sans exercer aucune force. Une seconde phase de 5 minutes à 150°C sous 4 tonnes de pression permet d'obtenir des films de polymère avec une épaisseur comprise entre 400 et 600 μm .

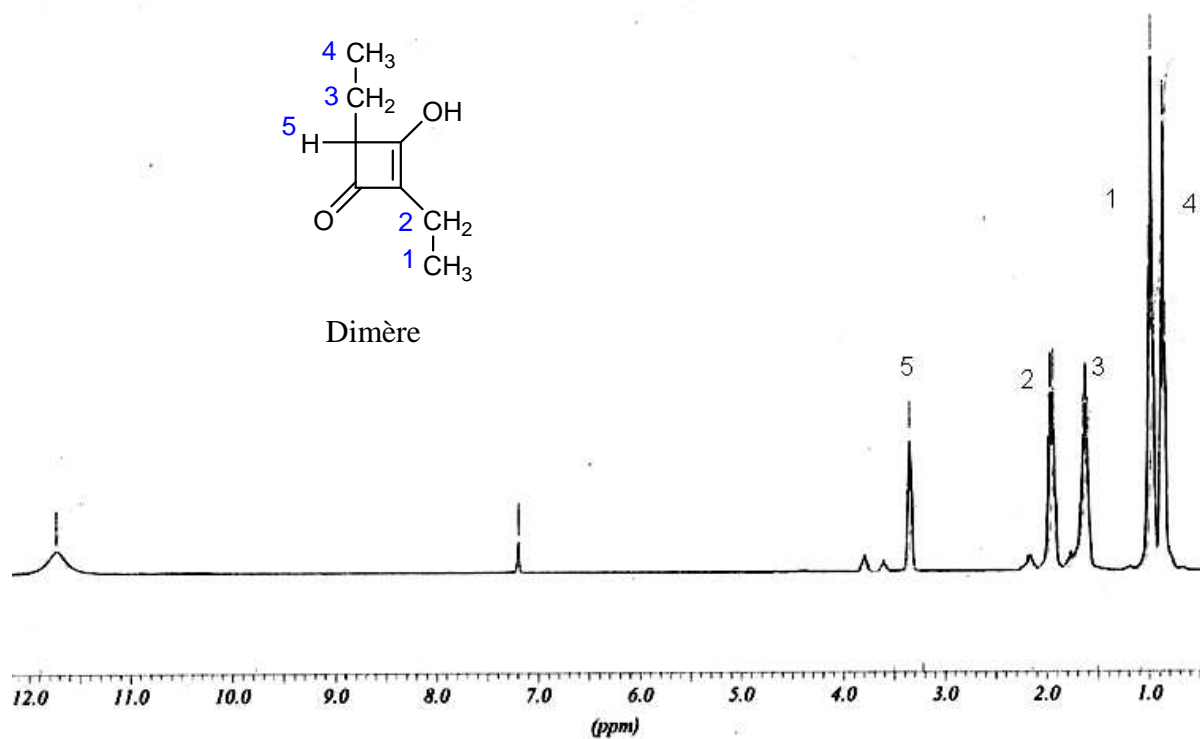


Figure 16 : Presse chauffante Scamex

Caractéristiques :

- plateaux chauffants jusqu'à 350°C (par des cartouches chauffantes intégrées) et refroidissants par circulation d'eau,
- plateau mobile guidé par des colonnes chromées et des douilles à bille,
- fermeture rapide se faisant par pression d'air comprimé de 6 à 7 bars,
- montée en pression de 20 tonnes se faisant par un multiplicateur de pression air / huile.

Spectre RMN ^1H du mélange brut de la dimérisation et de la trimérisation

Spectre RMN ^1H du dimère isolé par recristallisation dans l'éther de pétrole

REDUCTION DU POLYESTER PAR LiAlH_4

Dans un tricol de 250 mL, muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à addition et d'un réfrigérant, le THF distillé (80 mL), le polyester (669 mg, 4,77 motifs) puis le LiAlH_4 (1,120 g, 29,51 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à 65°C. Ensuite, l'excès de LiAlH_4 est neutralisé par ajout de 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 6N puis par 30 mL d'eau. Le produit est extrait dans l'éther (2×50 mL). La phase organique est par la suite séparée, puis séchée sur MgSO_4 . Le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis par séchage sous vide. La réduction conduit au 2-éthyl-3-hydroxy-hexan-1-ol avec un rendement de 85%.

TESTS DE SOLUBILITE DE LA POLYCETONE D'EK

Des tests de solubilité ont été réalisés dans plusieurs solvants organiques à température ambiante et à chaud en fonction de la température d'ébullition du solvant.

<i>Solvant</i>	<i>Solubilité à température ambiante</i>	<i>Solubilité à chaud</i>
CH ₂ Cl ₂	-	-
C ₆ H ₆	-	-
THF	-	-
Acétone	-	-
DME	-	-
DMF	-	-
CHCl ₃	-	-
CCl ₄	-	-
Acétonitrile	-	-
DMSO	-	-
m-crésol	-	Coloration marron
Diéthyle éther	-	-
Acétate d'éthyle	-	-
Pentane	-	-
NMP	-	-
1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP)	++	++
HFIP-CH ₂ Cl ₂ (v-v / 5-95)	+	+
Alcool benzylique	-	-
Toluène	-	-
Nitrobenzène	-	-
Diméthylacétamide	-	Coloration marron
Pyridine	-	-

+ : polymère peu soluble

++ : polymère soluble

- : polymère insoluble

I- Prévoir la perméabilité

De part son unité de mesure, la perméabilité, ou le coefficient de perméation P , peut être défini comme la quantité de substance traversant un film de polymère d'épaisseur unitaire, par unité de surface, par unité de temps et sous une différence de pression. Cette grandeur a une grande utilité puisqu'elle permet de mesurer les performances barrières d'un matériau. Face au développement considérable que connaissent les polymères dans le domaine de l'emballage, plusieurs théories ont été avancées pour estimer ce paramètre dans le but de guider la recherche et le développement de nouveaux produits.

M. Salame a introduit en 1986 un nouveau paramètre physique, le permachor Π , pour prédire la perméabilité aux gaz de polymères barrières. Le permachor d'un polymère donné est calculé à partir des valeurs empiriques correspondant aux contributions de chacun des groupements chimiques du motif de répétition. Une méthode similaire est proposée par J. Bicerano, qui prend en compte l'énergie de cohésion, l'arrangement et les degrés de liberté de rotation des chaînes. Ce sont ces deux méthodes qui ont été utilisées pour évaluer la perméabilité du PEK de type polycétone.

II- Calcul de la perméabilité par la méthode de SALAME : Le permachor (Π)

II.1 : Théorie

La valeur du permachor d'un polymère est calculée simplement à partir des valeurs associées à chacun des groupes chimiques du motif de répétition selon l'équation (1).

$$\Pi = \left(\sum \Pi_i / n \right) \quad (1)$$

Π est le permachor du polymère, Π_i sont les contributions individuelles des segments de la chaîne principale et des groupes pendants, n est le nombre d'unités individuelles dans le motif. Des valeurs ont été déterminées par M. Salame pour des groupements usuels et valables seulement pour des polymères amorphes et non orientés. Plus les forces assurant la cohésion des chaînes sont élevées, plus la valeur du permachor est grande, et meilleures sont les performances barrières.

Dans le cas des polymères semi-cristallins, une correction doit être faite et ce même auteur préconise l'utilisation de l'expression (2).

$$P = P_a - 18 \ln a = P_a - 41,5 \log(1 - x_c) \quad (2)$$

où P_a = permachor amorphe,
 a = fraction de volume amorphe,
 x_c = taux de cristallinité.

Grâce au permachor, les forces d'interaction sont calculables et l'expression de la perméabilité à partir des équations simples de la perméation peut se résumer comme suit (équation 3).

$$P(T) = S(T) \times D(T) = S_o D_o \times \exp(-\Delta H_s + E_D) \quad (3)$$

avec ΔH_s : Enthalpie molaire de sorption.
 E_D : Energie d'activation de diffusion.

ΔH_s , E_D , S_o et D_o sont substitués par quatre expressions empiriques tirées de la littérature, pour lesquelles P est utilisé comme paramètre caractéristique au lieu de T_g . Les valeurs des différentes constantes de ces équations ont été déterminées dans le cas des élastomères et des polymères vitreux.

La perméabilité peut alors s'écrire sous la forme (4), où A et s sont des constantes correspondant à chacun des gaz O_2 , N_2 et CO_2 et calculés à 25°C (Tableau 1).

$$P = A \times e^{-sP} \quad (4)$$

Gas	A @ 25°C		s @ 25°C
	$\left(\frac{\text{cc-cm}}{\text{cm}^2\text{-sec-cm H}_g} \right)$	$\left(\frac{\text{cc-mil}}{100 \text{ in}^2\text{-day-Atm}} \right)$	
O ₂	5.3×10^{-9}	8850	0.112
N ₂	1.8×10^{-9}	3000	0.121
CO ₂	3.3×10^{-8}	55100	0.122

Tableau 1 : Constantes A et s pour l'équation du permachor

Afin de simuler l'action de l'orientation des polymères qui diminue P , un facteur τ_0 de tortuosité est introduit et donne l'expression (5).

$$P = (A/\tau_0) \times e^{-sII} \quad (5)$$

La valeur de τ_0 à 200-300 % d'élongation est estimée par la relation (6), où a est la fraction volumique de la partie amorphe.

$$\tau_0 \approx \frac{1,13}{\sqrt{a}} \quad (6)$$

Grâce à la détermination de P selon l'équation (11), les valeurs des permachor de nombreux polymères amorphes et cristallins ont été calculées et comparées avec succès aux valeurs expérimentales mesurées pour l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone (Figure V. 1).

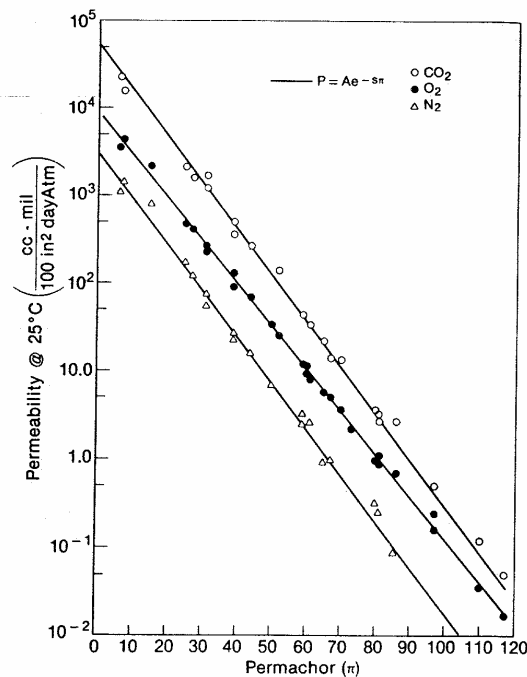
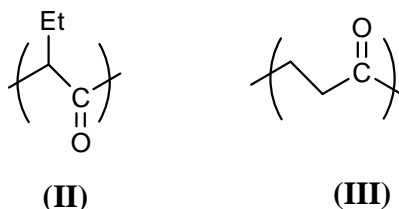


Figure V. 1 : Corrélation entre la perméabilité aux gaz et le paramètre structural Π .

II.2 : Permachor du polyéthylcétène






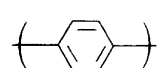
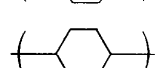
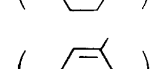

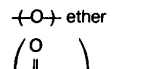
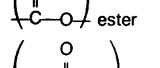
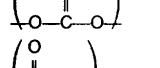

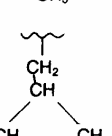
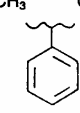





À partir de cette méthode, le permachor du polyéthylcétène de type polycétonique (II) a été calculé. Les valeurs Π_{CO} et Π_{Et} concernant la contribution des groupements

carbonyle et éthyle dans la chaîne principale n'étant pas disponibles dans la littérature, la valeur Π_{CO} a été estimée à partir d'un polymère de structure similaire, et dont la perméabilité est connue, comme par exemple le copolymère éthylène-CO (III). Une valeur de Π_{CO} de 266 cal/cm³ a été obtenue, et pour la valeur Π_{Et} , nous avons estimé que c'est identique à un groupement méthyle.



Ainsi, connaissant le nombre de segments de chaîne (2) et les contributions du carbone tertiaire (0 cal/cm³), du carbonyle ainsi que de l'éthyle (15 cal/cm³) composant le motif de répétition, on en déduit facilement la valeur du permachor de la polycétone amorphe.

$$\Pi_a = \frac{15 + 266}{2} = 140,5 \text{ cal/cm}^3$$

	n	π_i	π_i
	1.0	-146	
	1.0	15	
	1.0	0	
	1.0	-50	
	1.0	-12	
	1.0	60	
	1.0	-54	
	1.0	-74	
	1.0	70	
	1.0	102	
	1.0	24	
	1.0	309 (dry) 210(wet) ¹	
			15
			-1
			39
			108
			255 (dry) 100(wet) ²
			50
			205 ³
			{ 85 (single or double) 40 (tri or tetra)

Permachor des groupements de la chaîne carbonée principale (à gauche) et des groupes pendants (à droite) composant le motif de répétition.

III- Calcul de la perméabilité par la méthode de BICERANO : Le Newchor (ν)

Il existe une seconde méthode, basée elle aussi sur la contribution de chaque groupe chimique et permettant de prévoir la perméabilité d'un polymère. J. Bicerano introduit un paramètre, le newchor, noté ν et défini par l'équation (7) :

$$\nu = \frac{E_{coh1}}{V} - 196 \frac{V}{V_w} + 110 \frac{N_{rot}}{N} - 57 \frac{N_{per}}{N} \quad (7)$$

E_{coh1} = énergie de cohésion ; E_{coh1}/V = densité d'énergie cohésive (énergie nécessaire pour supprimer les liaisons intermoléculaires dans une unité de volume du matériau),

N_{rot} = degré de liberté dans la rotation des liaisons du squelette et des groupes,

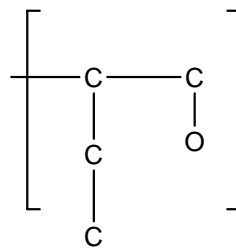
V = volume molaire à température ambiante,

V_w = volume de Van der Waals (espace occupé par une molécule, impénétrable pour une autre),

N = nombre d'atomes de la molécule sans hydrogène,

N_{per} = terme correctif de la détermination de ν .

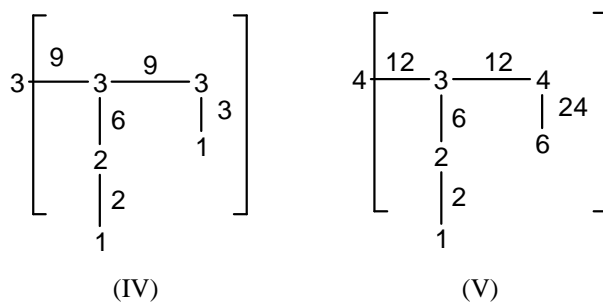
Le polyéthylcétène est écrit sous la forme d'un graphe sans atome d'hydrogène (III), et l'on associe à chacun des sommets des paramètres, fonctions de l'hybridation de l'atome et du nombre d'hydrogènes associés à chacun.



(III)

On obtient alors pour le polyéthylcétène deux graphes (IV) et (V) qui permettent de calculer des indices de connexion d'ordre 0 et d'ordre 1, liés aux sommets et aux liaisons du graphe.

Atom	Hyb	N _H	δ	δ ^v	Atom	Hyb	N _H	δ	δ ^v		
C	sp ³	3	1	1	O	sp ³	1	1	5		
		2	2	2			0	2	6		
		1	3	3			0	1	6		
		0	4	4		F	sp ²	0	1	7	
	sp ²	2	1	2				Si ^{b,c}	sp ³	1	3
		1	2	3		0	4			4/9	
		0	3	4		Pd	sp ³	2	1	1/3	
sp	1	1	3	1	2			4/9			
	0	2	4	0	3			5/9			
	N	sp ³	2	1	3	S	sp ³	1	1	5/9	
1			2	4	0			2	2/3		
0			3	5	note ^e			0	4	8/3	
sp ²		1	1	4	Se ^d	sp ³	0	2	2/9		
		0	2	5			Cl	---	0	1	7/9
		sp	0	1					5	Br	---
note ^a	0		3	6	I ^d	---	0	1	7/47		

Tableau 1: Valeurs de δ et δ^vIndices de connexion d'ordre 0 (sommets)

$${}^0\chi = 2 \times \frac{1}{\sqrt{1}} + 2 \times \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 3,8618 \quad {}^0\chi^v = \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{1}} \approx 3,1927$$

Indices de connexion d'ordre 1 (liaisons)

$${}^1\chi = 2 \times \frac{1}{\sqrt{9}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 2,359 \quad {}^1\chi^v = \frac{1}{\sqrt{24}} + 2 \times \frac{1}{\sqrt{12}} + \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 1,8968$$

Perméabilité à l'oxygène

Le Newchor v est calculé selon l'équation générale (7) dans laquelle chacun des paramètres est calculé selon une corrélation :

$$N_{per} = 2 N_{C=C} - 14 N_{BB\ ester} + 5 x'_4 - 7 N_{heq\delta} - 6 N_{cyanide\ eq\delta} - 12 N_{hb,ar} \quad (\text{Terme correctif})$$

$$V_w = 2,286940^0 \chi + 17,140570^1 \chi^v + 1,369231 N_{vdw} \quad (\text{Volume de Van der Waals})$$

$$\text{avec } N_{vdw} = N_{menonar} + 0,5 N_{mear} + N_{alamid} + N_{OH} + 2 N_{cyanide} - 3 N_{carbonate} - 4 N_{cyc} - 2,5 N_{fused} + 2 N_{C=C} + 7 N_{Si} - 8 N_{(-S-)} - 4 N_{br}$$

$$V = 3,642770^0 \chi + 9,798697^0 \chi^v - 8,542819^1 \chi + 21,693912^1 \chi^v + 0,978655 N_{MV} \quad (\text{Volume molaire})$$

$$\text{avec } N_{MV} = 24 N_{Si} - 18 N_{(-S-)} - 5 N_{sulfone} - 7 N_{Cl} - 16 N_{Br} + 2 N_{(\text{backbone ester})} + 3 N_{ether} + 5 N_{carbonate} + 5 N_{C=C} - 11 N_{cycle} - 7 (N_{fused} - 1)_{\text{si } N_{fused} \geq 2}$$

$$E_{coh\ 1} \approx 9882,5^1 \chi + 358,7 (6 N_{atomic} + 5 N_{group}) \quad (\text{Energie de cohésion de Fedors})$$

$$\text{avec } N_{atomic} = 4N_{(-S-)} + 12N_{sulfone} - NF + 3 N_{Cl} + 5 N_{Br} + 7 N_{cyanide}$$

$$N_{group} = 12 N_{hydroxy} + 12 N_{amide} + 2 N_{[\text{non-amide } -(NH)\text{-unit}]} - N_{(\text{alkylether-O-})} - N_{C=C} + 4 N_{[\text{non-amide } (-C=O)\ \text{next to nitrogen}]} + 7 N_{[(-C=O)\ \text{in carboxylic acid, ketone, aldehyde}]} + 2 N_{[\text{other } C=O]} + 4 N_{(\text{nitrogen atoms in six-membered aromatic rings})}$$

N (Nombre d'atome de la molécule sans hydrogène)

$$N_{rot} \equiv N_{BBrot} + N_{SGrot} \quad (\text{Degré de liberté rotationnel})$$

L'unité de répétition du polymère est divisée en deux parties c'est-à-dire un squelette (*backbone BB*) et des groupes pendants (*side groups SG*). Des paramètres géométriques y sont associés N_{BBrot} et N_{SGrot} et ils sont définis selon une série de règles simples.

Les paramètres pour la polycétone sont donc les suivants :

$$N_{per} = 0$$

$$N_{rot} = 4$$

$$N = 5$$

$$E_{coh1} = 35867,3175 \text{ J/mol}$$

$$V = 66,3485 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_w = 42,7132 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

On en déduit alors la valeur du Newchor, $v : v_{pk} = 324,13$

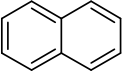
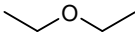
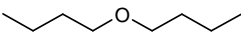
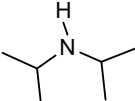

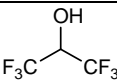
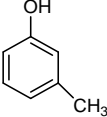
À partir de ce paramètre appelé newchor, il est possible d'estimer la perméabilité à l'oxygène pour un polymère amorphe d'après l'expression (8) avec une correction pour un polymère semi-cristallin (équation 9) où « a » est la fraction amorphe :

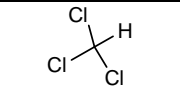
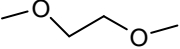
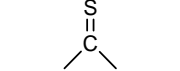
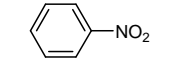
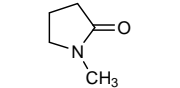
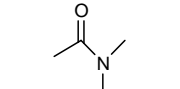
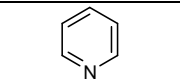
$$P_{O_2} = 4991,6 \exp(-0,0017622v) = 6,39 \left(\frac{\text{cm}^3 \text{mm}}{\text{m}^2 \text{jour atm}} \right) \quad (8)$$

$$P_{O_2} (\text{semi-cristallin}) = P_{O_2} \times a^{2,1} \quad (9)$$

$$P_{O_2} (\text{EK, semi-cristallin, 40\%}) = 2,18 \left(\frac{\text{cm}^3 \text{mm}}{\text{m}^2 \text{jour atm}} \right)$$

Nom	Formule	Dangerosité	M (g.mol ⁻¹)	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)	d (g.cm ⁻³)	Risques	Sécurités
éthylcétène		-	70,08	-	-	-	-	-
anhydride butyrique (ANB)		C	158,19	-75	195-199	0,963	34	26-36/37/39-45
acide butyrique (AB)		Xn C	88,11	-7,9	163,5	0,959	21/22-34-36	37/38-
butyrate d'éthyle		F Xi	116,18	-93	120-121	0,879	10-36/37/38	16-26-36
<i>n</i> -décane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	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
toluène		F Xn	92,1	-95	111	0,87	11-38-48/20-63-65-67	2-36/37-46-62
<i>n</i> -heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	F Xn N	100,2	-91	98	0,684	11-38-50/53-65-67	9-16-29-33-60-61-62
dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Xn	84,93	-97	40	1,325	40	23-24/25-36/37
<i>n</i> -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
<i>sec</i> -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
<i>tert</i> -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
chlorure d'aluminium	AlCl ₃	C	133,34	190	-	-	34	28-45-7/8
bromure d'aluminium	AlBr ₃	C	266,69	94-98	-	3,205	14-34	26-36/37/39-43-45
chlorure de zinc (65% dans l'eau)	ZnCl ₂	F+ C N	136,3	-	-	0,84	12-19-22-34-51/53- 66-67	26-36/37/39-45-61
éther diéthylique		F+ Xn	74,12	-116	34,6	0,714	12-19-22	9-16-29-33
éther di-n-butyle		Xi	130,23	-95	140-143	0,769	10-36/37/38-52/53	61
hydroxyde de potassium	KOH	C	56,11	-	361	-	22-35	26-36/37/39-45
triéthylamine	(C ₂ H ₅) ₃ N	F C	101,19	-115	88,8	0,726	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39- 45
diisopropylamine		F C	101,19	-61	84	0,717	11-20/21/22	26/36
tétrahydrofurane (THF)		F Xi	72,11	-108,5	65-67	0,889	11-19-36/37	16-29-33
1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol		C	168,05	-3,3	58,2	1,596	20/22-34-41	26-36/37/39-45
m-crésol		T	108,14	11	202,8	1,034	20-24/25-34	36/S37-39-45
acétonitrile	CH ₃ CN	Xn F	41,05	-46	82	0,8	11-20/21/22-36	1/2-16-36/37

chloroforme		Xn	119,37	-64	62	1,47	22-38-40-48/20/22	2-36/37
diméthoxyéthane		F T	88,11	-58	85	0,8683	11-19/20-60/61	45/53
diméthylsulfoxyde (DMSO)		-	78,13	16-19	189	1,10	-	24/25
nitrobenzène		T N	123,11	5-6	210-211	1,196	23/24/25-40-48/23/24-51/53-62	28-36/37-45-61
zinc	Zn	F N	65,40	419,52	907	-	15-17-50/53	(2)-43-46-60-61
N-méthyl-2-pyrrolidone		T	99,13	-24	202	1,028	36/37/38-61	45-53
Diméthylacétamide		Xn	87,12	-20	164-166	0,94	20/21-61	45-53
pyridine		Xn F	79,09	-41,15	115,35	0,98	11-20/21/22	(2)-26-28
Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Xn F F+	72,14	-129	36,06	0,62	12-51/53-65-66-67	(2)-9-16-29-33-61-62

B Danger
Biologique

C Corrosif



E Explosif

F Facilement Inflammable
F+ Extrêmement InflammableXn Nocif
Xi IrritantN 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'explosion 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 entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environ-

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'étincelles
 Ne 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/fumées/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 débarrasser 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'incendie 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

nement aquatique	jamais
R54 Toxique pour la flore	utiliser d'eau »)
R55 Toxique pour la faune	S45 En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement
R56 Toxique pour les organismes du sol	un
R57 Toxique pour les abeilles	médecin (si possible lui montrer l'étiquette)
R58 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environ-	S46 En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et
nement	lui
R58 Dangereux pour la couche d'ozone	montrer l'emballage ou l'étiquette
R60 Peut altérer la fertilité	S47 Conserver à une température ne dépassant pas... °C(à
R61 Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant	préciser
R62 Risque possible d'altération de la fertilité	par le fabricant)
R63 Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant	S48 Maintenir humide avec (moyen approprié à préciser par le
R64 Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel	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.