



**HAL**  
open science

# Développement de vernis d'isolation électrique présentant des propriétés thermomécaniques améliorées à 180°C

Bertrand Heib

► **To cite this version:**

Bertrand Heib. Développement de vernis d'isolation électrique présentant des propriétés thermomécaniques améliorées à 180°C. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI018 . tel-01585138

**HAL Id: tel-01585138**

**<https://theses.hal.science/tel-01585138>**

Submitted on 11 Sep 2017

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Bertrand HEIB** »

Thèse dirigée par « **Régis MERCIER** »

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques**  
dans l'**École Doctorale « Ingénierie – Matériaux – Mécanique – Environnement – Energétique – Procédés – Production »**

# Développement de vernis d'isolation électrique présentant des propriétés thermomécaniques améliorées à 180°C

Thèse soutenue publiquement le « **11 janvier 2011** »,  
devant le jury composé de :

**M. Jean-Yves SANCHEZ**

Professeur, INP Grenoble, Président

**Mme Anne JONQUIERES**

Professeur, INPL Nancy, Rapporteur

**M. Etienne FLEURY**

Professeur, INSA Lyon, Rapporteur

**M. Régis MERCIER**

Directeur de laboratoire, CNRS, LMOPS, Solaize, Directeur de thèse

**M. Alain DUBUISSON**

R&D Manager, Von Roll France, Meyzieu, Membre

**Mme Catherine CHARRE**

Responsable projet R&D, Von Roll France, Meyzieu, Membre





## Glossaire

6FDA : 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalicanhydride

ATG : Analyse thermogravimétrique

BTDA : 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride

BPADE : Bisphénol A diéthoxylé

CES: Chromatographie d'exclusion stérique

CHDM : 1,4-cyclohexane diméthanol

COV : Composé Organique Volatil

DMSO: Diméthylsulfoxyde

$\overline{DP}_n$  : Degré de polymérisation moyen en nombre

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

HC : Helicoidal Coil

Ip: Indice de polymolécularité

IPBA: 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride)

MEA : 2-aminoéthanol, ou monoéthanolamine

MPD : 2-méthyl-1,3-propanediol

$\overline{M}_n$  : Masse moléculaire moyenne en nombre

$\overline{M}_w$  : Masse moléculaire moyenne en masse

MTBHQ : mono-tertiobutyl hydroquinone

NI : N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide

NPG : 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, ou néopentyl glycol

OPDA : 4,4'-oxydiphthalic anhydride

PA : 3-aminopropanol, ou propanolamine

PE : Polyester

PEI : Polyesterimide

PMDA : Anhydride pyromellitique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

TCDDA : 4,8-bis(aminométhyl)tricyclo[5.2.1.0]decane, ou tricyclodécane diamine

TCDDM : 4,8-bis(hydroxyméthyl)tricyclo[5.2.1.0]decane, ou tricyclodécane diméthanol

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse

THEIC : tri-(hydroxyéthyl) isocyanurate

THPI : N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide

TMA : Anhydride trimellitique

TMHDA : 2,2,4(2,4,4)-triméthylhexane-1,6-diamine

TMP : 2-(hydroxyméthyl)-2-éthylpropane-1,3-diol, ou triméthylol propane

TMS : Tétraméthylsilane

# Sommaire

Glossaire.....	3
Sommaire .....	5
Introduction générale.....	9
CHAPITRE I Bibliographie .....	11
A. Vernis d'isolation électrique .....	13
A.1. Vernis d'émaillage.....	13
A.2. Vernis d'imprégnation.....	15
B. Généralités sur les résines polyesters insaturées .....	16
B.1. Préparation d'une résine polyester insaturée .....	16
B.1.1. Synthèse du prépolymère polyester insaturé .....	16
B.1.2. Réactions secondaires .....	17
B.1.3. Formulation de la résine .....	19
B.2. Réticulation de la résine .....	19
B.2.1. Copolymérisation polyester insaturé – styrène .....	19
B.2.2. Formation du réseau réticulé .....	21
B.3. Etude de la composition des résines et des conditions expérimentales .....	23
B.3.1. Influence du cycle thermique de réticulation sur les propriétés des résines réticulées.....	23
B.3.2. Influence du rapport d'insaturation sur les propriétés des résines réticulées .....	24
B.3.3. Influence de la composition du prépolymère sur les propriétés des résines réticulées.....	25
C. Etat de l'art sur les résines polyester et polyesterimides insaturées.....	27
C.1. Précurseurs utilisés pour la synthèse de prépolymères.....	27
C.1.1. Acides carboxyliques et anhydrides d'acide .....	27
C.1.2. Polyols.....	29
C.1.3. Précurseurs hétérocycliques .....	30
C.1.4. Fonctionnalisation des extrémités de chaîne des prépolymères.....	33
C.2. Diluants réactifs.....	34
C.3. Autres composants de la résine .....	35
D. Conclusion.....	36
CHAPITRE II.....	41
Polyesters insaturés à fonctions terminales imide.....	41
A. Introduction .....	43
B. Les résines Von Roll .....	43
B.1. Préparation de la résine VR30 .....	43
B.1.1. Première étape : synthèse du N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide .....	44
B.1.2. Deuxième étape : ajout de diol et de diacide saturés.....	44
B.1.3. Troisième étape : ajout de triol et d'acide insaturé .....	45
B.2. Préparation de la résine VR86 .....	45

B.2.1.	Première étape : synthèse du N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide .....	45
B.2.2.	Seconde étape : ajout de polyols et de diacide insaturé .....	46
B.3.	Formulation des oligomères dans les diluants réactifs .....	46
C.	Précurseur imide fonctionnalisé alcool .....	47
C.1.	Synthèse et caractérisation de deux précurseurs imides .....	47
C.1.1.	N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide .....	47
C.1.2.	N-(hydroxyéthyl)-nadimide (NI).....	49
C.2.	Polyesters insaturés à fonctions terminales imides.....	53
C.2.1.	Synthèse et caractérisation des oligomères .....	54
C.2.2.	Formulation et caractérisation de résines .....	58
D.	Précurseurs polyols .....	61
D.1.	Changement des polyols de la structure du PE.....	61
D.1.1.	Synthèse et caractérisation des polyesters insaturés.....	63
D.1.2.	Formulation et caractérisation de résines .....	66
D.2.	Caractère linéaire/ramifié des polyesters insaturés à fonctions terminales imides ...	70
D.2.1.	Synthèse et caractérisation d'oligomères polyesters insaturés à fonctions terminales imides.....	70
D.2.2.	Formulation et caractérisation de résines .....	73
E.	Précurseurs diacides insaturés .....	76
E.1.	Remplacement de l'acide fumarique par l'anhydride maléique .....	76
E.1.1.	Synthèse et caractérisation des polyesters insaturés.....	76
E.1.2.	Formulation et caractérisation de résines .....	79
F.	Conclusion.....	81
CHAPITRE III Polyesterimides insaturés.....		83
A.	Introduction .....	85
B.	Synthèse de polyesterimides insaturés à partir de précurseurs bis imide fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ )-diacide.....	85
B.1.	Synthèse caractérisation des précurseurs bis imides fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ )-diacide ..	86
B.1.1.	Synthèse des bis imides TCDDA/TMA et TMHDA/TMA .....	86
B.1.2.	Caractérisation structurale des bis imides .....	88
B.2.	Synthèse et caractérisation de polyesterimides insaturés .....	90
B.2.1.	Synthèse du PEI TMHDA/TMA.....	91
B.2.2.	Synthèse du PEI TCDDA/TMA.....	91
B.2.3.	Caractérisation structurale des polyesterimides .....	91
B.2.4.	Détermination des masses molaires des polyesterimides.....	93
B.2.5.	Viscosité des polyesterimides .....	93
B.2.6.	Caractérisation thermique des polyesterimides.....	94
B.3.	Formulation PEI - diluants réactifs et caractérisation .....	95
B.3.1.	Oligomère PEI TCDDA/TMA* .....	95
B.3.2.	Résine à base de PEI TCDDA/TMA* et styrène .....	96
B.3.1.	Résine à base de PEI TCDDA/TMA*-BDDMA .....	98
C.	Synthèse de polyesterimides à partir d'un précurseur imide fonctionnalisé ( $\alpha-\omega$ ) alcool-acide .....	99
C.1.	Synthèse et caractérisation du précurseur imide TMA/PA .....	100
C.1.1.	Caractérisation structurale du précurseur imide TMA/PA.....	100
C.1.2.	Détermination des masses molaires du précurseur imide TMA/PA .....	101
C.2.	Synthèse et caractérisation des polyesterimides PEI TMA/PA.....	102
C.2.1.	Oligomère PEI (TMA/PA)1 .....	103
C.2.2.	Oligomère PEI (TMA/PA)2 .....	105

C.2.3. Oligomère PEI (TMA/PA) <sub>3</sub> .....	107
D. Précurseurs bis imide fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ )-diol .....	109
D.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs bis imides fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ ) diol..	109
D.1.1. Choix des précurseurs .....	109
D.1.2. Bis imide BTDA/MEA.....	110
D.1.3. Bis imide BTDA/PA .....	113
D.1.4. Bis imide 6FDA/MEA .....	115
D.1.5. Bis imide 6FDA/PA .....	117
D.1.6. Bis imide IPBA/MEA .....	118
D.1.7. Bis imide IPBA/PA .....	120
D.1.8. Bis imide ODPA/MEA.....	122
D.1.9. Bis imide ODPA/PA .....	123
D.1.10. Bis imide PMDA/MEA .....	125
D.2. Synthèse et caractérisation de polyester imides (PEI) insaturés à partir des bis imides ( $\alpha-\omega$ ) diol.....	127
D.2.1. Synthèse des polyesterimides.....	128
D.2.2. Caractérisation structurale des polyesterimides .....	128
D.2.3. Détermination des masses molaires des polyesterimides.....	129
D.2.4. Viscosité des polyesterimides .....	130
D.2.5. Caractérisation thermique des polyesterimides.....	131
D.2.6. Formulation des polyesterimides dans les diluants réactifs et viscosité des résines obtenues.....	132
D.3. Formulation de résines et caractérisation .....	133
D.3.1. Préparation et étude de résines à base de PEI (ODPA/PA) <sub>1</sub> .....	133
D.3.2. Préparation et étude de résines à base de PEI (ODPA/PA) <sub>2</sub> .....	138
D.3.3. Préparation et étude de résines à base de PEI (ODPA/PA) <sub>3</sub> .....	142
E. Conclusion.....	147
Conclusion générale et perspectives.....	150
ANNEXES Partie expérimentale .....	152
Résumé .....	196
Abstract .....	196





## Introduction générale

Depuis la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, la production de polymères est en constante progression. Il s'agit de matériaux dont les propriétés (densité, température de transformation, thermostabilité, conductivité thermique, élasticité, résistance à l'impact, tenue aux agents chimiques, conductivité électrique...) peuvent être adaptées en fonction de leur structure chimique.

De par le large panel de propriétés qu'ils offrent, ainsi que leur facilité de mise en œuvre, ils ont peu à peu pris la place de matériaux conventionnels (métal, céramique, bois, verre...) dans un grand nombre de domaines d'application. Par exemple, on constate depuis quelques décennies l'emploi grandissant de pièces en matériau polymère pour remplacer les pièces métalliques, plus sensibles à la corrosion, plus chères et plus lourdes. Les secteurs d'activités qui consomment actuellement le plus de matériaux polymères sont l'emballage, le bâtiment et travaux publics, le domaine du transport (industrie automobile, navale, aérospatiale...) et le secteur de l'électronique et de l'électricité.

En particulier, concernant le domaine de l'électrotechnique, les composants et systèmes intègrent nécessairement des éléments d'isolation électrique entre des éléments portés à des potentiels électriques différents. Parmi les matériaux utilisés, les polymères, ainsi que les composites à matrice polymère, occupent une place de plus en plus importante. Leur vocation est d'assurer des fonctions diverses telles que l'isolation, le stockage d'énergie (dans le cas spécifique des condensateurs), ou bien encore la protection contre les agressions environnementales. En raison de leurs propriétés diélectriques et de leur facilité de mise en œuvre, ils se substituent aux matériaux purement inorganiques traditionnellement employés (papier isolant, céramiques, verre...).

Dans le cas précis des moteurs et des transformateurs, les éléments principaux de ces systèmes sont constitués de bobinages obtenus en enroulant des fils de cuivre. Afin d'assurer l'isolation des différentes spires du bobinage, le fil de cuivre est préalablement isolé à l'aide de plusieurs couches de vernis d'émaillage. Un vernis d'imprégnation est ensuite déposé sur le bobinage et réticulé. Son rôle est d'une part de renforcer l'isolation électrique, mais

également d'assurer la cohésion mécanique du système. Par ailleurs, il sert aussi à l'évacuation de la chaleur produite par effet Joule.

Avec les évolutions techniques de ces dernières décennies, les contraintes appliquées aux éléments électriques (particulièrement aux moteurs) ont considérablement augmenté. Notamment, ces pièces sont soumises à des températures de plus en plus élevées, ce qui implique l'utilisation de vernis de plus en plus résistants à la chaleur. Cette exigence a conduit à la définition de classes thermiques, correspondant à la température maximale d'utilisation des systèmes isolés. Cette recherche de la performance a amené au développement de nouvelles familles de vernis, avec pour objectif constant de faire évoluer les produits vers les plus hautes classes thermiques.

Les travaux rassemblés dans cette thèse ont été menés en partenariat avec la société Von Roll France, entreprise spécialisée dans les produits d'isolation électrique, et portent sur le développement de vernis d'imprégnation pour l'isolation basse et haute tension. Dans le cadre de cette étude, nous cherchons à développer des produits de classe thermique supérieure ou égale à 180°C, tout en considérant l'aspect mise en œuvre du produit. En particulier, les vernis que nous cherchons à obtenir doivent être des produits mono composants, présentant une viscosité à température ambiante inférieure à 2000 mPa.s. Ils doivent de plus pouvoir être réticulés selon un cycle thermique applicable industriellement (idéalement selon un cycle thermique de quelques heures à une température maximale de 150°C) et n'émettre que peu de composés organiques volatils lors de leur réticulation. Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans cette démarche.

Ce manuscrit de thèse est composé de trois chapitres.

Le premier chapitre concerne une étude bibliographique, qui donne un aperçu des différentes résines polyester et polyesterimide insaturées utilisées dans le domaine de l'isolation électrique.

Le deuxième chapitre porte sur la modification de deux vernis développés par la société Von Roll, en regardant notamment l'effet de la modification des extrémités de chaîne des oligomères et du remplacement des autres précurseurs utilisés sur l'amélioration des propriétés.

Enfin, le troisième chapitre concerne d'une part la conception de polyesterimides insaturés, selon différentes approches qui se distinguent par la nature des précurseurs imide utilisés, et d'autre part la préparation et la caractérisation de résines à partir de ces oligomères.

# **CHAPITRE I**

## **Bibliographie**



## **A. Vernis d'isolation électrique**

Les bobinages des moteurs électriques (rotors et stators) et des transformateurs sont obtenus en enroulant des fils de cuivre recouverts d'une couche de vernis dit d'émaillage, dont le rôle est d'assurer l'isolation électrique entre les spires de la bobine. Ces bobines sont ensuite imprégnées d'un vernis d'imprégnation, dont les principales fonctions sont le blocage du bobinage, le renforcement de l'isolation électrique du système et l'évacuation de la chaleur produite par effet Joule.

Le choix des vernis d'émaillage et d'imprégnation dépend de plusieurs facteurs :

- la tension électrique à supporter ;
- la température de fonctionnement de l'appareil ;
- les caractéristiques d'application des vernis (fluidité, composition de la formulation, type et cinétique de réticulation...) ;
- dans le cas des vernis d'imprégnation, son pouvoir agglomérant (i.e. sa capacité à assurer la cohésion du bobinage).

La détermination de la capacité d'un système isolé à supporter un régime permanent sous l'effet de la température est donc essentielle. Cette grandeur, appelée classe thermique, définit la température maximale de fonctionnement des bobinages.

### **A.1. Vernis d'émaillage**

L'émail constitue l'isolation électrique élémentaire, car il se trouve en contact direct avec le conducteur. Selon la température d'utilisation, il est constitué d'une ou plusieurs couches de polymère. Pour assurer une meilleure tenue aux décharges électriques, il est fréquemment renforcé par des paillettes micacées.

L'émail est constitué de plusieurs couches de vernis d'émaillage déposées successivement. Les polymères utilisés ne pouvant pas être mis en œuvre seuls, il est nécessaire de les solubiliser dans un solvant. Les vernis sont habituellement constitués d'un mélange de solvant, d'un prépolymère, et d'additifs de formulation. Ils contiennent entre 15 et 40% d'extrait sec, le reste étant constitué de la partie « solvant » qui est évaporée et brûlée dans le four à émailler. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est un mélange de phénol et d'acide crésylique, bien que la N-méthyl-pyrrolidone puisse être utilisée dans certains cas (en particulier pour les poly(amide-imide)s et les polyimides). On ajoute parfois un co-solvant

(naphtha, xylène, toluène, oxyde de propylène, etc.) pour jouer sur les effets de viscosité et ajuster les conditions de mise en œuvre du vernis.

La nature chimique du polymère ou du polymère intermédiaire qui intervient dans la préparation des vernis d'émaillage diffère selon les conditions d'utilisation du système à isoler. La détermination de la capacité d'un système isolé à supporter un fonctionnement en régime permanent sous l'effet de la température est essentielle, et est définie comme sa classe thermique<sup>1</sup>. Ces classes thermiques ont été définies par la Commission Electronique Internationale. Pour faire partie d'une classe thermique, le vernis doit conserver un minimum de ses propriétés électriques et diélectriques initiales après 20000 heures en service à la température caractérisant la classe. D'autres contraintes mécaniques, thermiques et chimiques sont également prises en compte. Les classes thermiques les plus utilisées sont<sup>2</sup> :

- ◆ La classe E (120°C) : on retrouve dans cette classe des produits de type polyacétals de vinyle et des résines polyvinylformal, comme par exemple le FORMVAR commercialisé par Monsanto. Ces produits présentent une bonne adhérence au cuivre et une excellente tenue à l'hydrolyse.
- ◆ La classe B (130°C) : on retrouve certains polyuréthanes basés sur le toluène diisocyanate bloqué phénol : ces produits sont de moins en moins utilisés.
- ◆ La classe F (155°C) : certains polyuréthanes réticulés et polyesterimides sont de classe F (155°C).
- ◆ La classe H (180°C) : les polyesterimides sont généralement de classe thermique H (180°C). Certains polyesters fortement réticulés à l'aide de THEIC peuvent cependant appartenir également à cette classe thermique.
- ◆ La classe 200 (200°C) : elle est composée essentiellement de polyesterimides fortement réticulés à l'aide de THEIC.
- ◆ La classe C (220°C) : on ne retrouve dans cette classe thermique que les polyamide-imides, qui ont d'excellentes propriétés à température élevée, une bonne résistance aux radiations et à l'usure, mais, malgré une bonne tenue à de nombreux agents chimiques, sont attaqués par des milieux alcalins.
- ◆ La classe thermique 240°C : elle est composée exclusivement de polyimides, des thermoplastiques haute température. La mise en œuvre de ces produits est délicate et leur prix est élevé, c'est pourquoi ils sont réservés à des domaines d'application très spécifiques, comme l'aérospatiale.

## A.2. Vernis d'imprégnation

Les vernis d'imprégnation sont des matériaux thermodurcissables qui viennent englober au dernier stade le bobinage à isoler. Leur rôle est multiple : ils servent à améliorer la tenue mécanique du bobinage, à dissiper la chaleur émise par effet Joule, à protéger le système électrique du milieu ambiant et à augmenter les propriétés diélectriques pour les applications de moyenne et haute tension.

Ces vernis sont de nature différente selon la gamme de température d'utilisation. Les plus utilisés sont soit des résines époxyde (reconnues pour leurs propriétés mécaniques élevées), soit des résines polyester ou polyesterimide insaturés (réputés pour leurs propriétés à haute température). Les résines époxyde commercialisées par la société Von Roll sont généralement de classe F (155°C), et les résines polyesterimide insaturé de classe H (180°C). Concernant les résines polyesterimides insaturés, il s'agit de formulations de polyester(imide)s solubilisés dans un diluant réactif, auxquelles on ajoute éventuellement d'autres additifs. Ces vernis sont décrits plus en détail dans la suite de ce chapitre.

Le choix d'un vernis d'imprégnation repose sur un compromis entre impératifs techniques, économiques, industriels et écologiques.

Ces vernis peuvent être classés dans différentes catégories, selon leur type de formulation :

- ◆ Les vernis en phase solvant : le prépolymère est dilué dans un solvant, qui peut être organique ou organo aqueux. En général, avec les solvants organiques, on a une teneur importante en composés organiques volatils (COV), c'est pourquoi on choisit parfois un solvant compatible avec l'eau afin de diminuer les émissions de COV.
- ◆ Les vernis en phase diluant réactif : le prépolymère est dissous dans un monomère réactif, qui, contrairement au solvant classique, n'est pas éliminé lors de la mise en œuvre mais devient une composante du matériau polymérisé. Ces résines sont en général composées de prépolymère polyester ou polyesterimide insaturé associé à un monomère styrénique, capable de copolymériser radicalairement avec les motifs alcène du prépolymère. Pendant la polymérisation, il se forme ainsi un réseau réticulé infusible. On observe également lors de cette réticulation une perte de diluant réactif par évaporation.



Les principales contraintes relatives au vernis d'imprégnation sont des contraintes de compatibilité avec l'émail lors de sa mise en œuvre (le solvant ou le diluant réactif peut, s'il est mal adapté, réagir avec l'émail, l'attaquer chimiquement, le détériorer et le fragiliser).

## B. Généralités sur les résines polyesters insaturées

Les résines polyesters insaturés sont des polymères thermodurcissables dont la mise en œuvre conduit à la formation de matériaux réticulés, infusibles et insolubles. Leur synthèse se fait en deux étapes<sup>3</sup> :

- la formulation de la résine, qui implique un prépolymère auquel on ajoute un diluant réactif (généralement dans le styrène). Le rôle du diluant est double : il sert de solvant au polyester et permet d'ajuster la viscosité du vernis. Les systèmes réactifs ainsi obtenus contiennent généralement entre 30 et 40% de diluant, auquel on ajoute différents adjuvants de formulation (inhibiteurs, amorceurs, accélérateurs...).

- la copolymérisation radicalaire entre les insaturations du polyester ou polyesterimide et celles du diluant réactif. Cette étape entraîne la réticulation du système.

### B.1. Préparation d'une résine polyester insaturée

À titre d'exemple, nous allons, par l'étude d'un cas général, décrire les différentes étapes de la préparation d'une résine polyester insaturée, ainsi que les réactions mises en jeu.

#### B.1.1. Synthèse du prépolymère polyester insaturé

La synthèse du prépolymère fait intervenir une réaction de polycondensation entre des dialcools et des diacides insaturés (voir figure I.1). Habituellement, cette synthèse se déroule à l'état fondu.

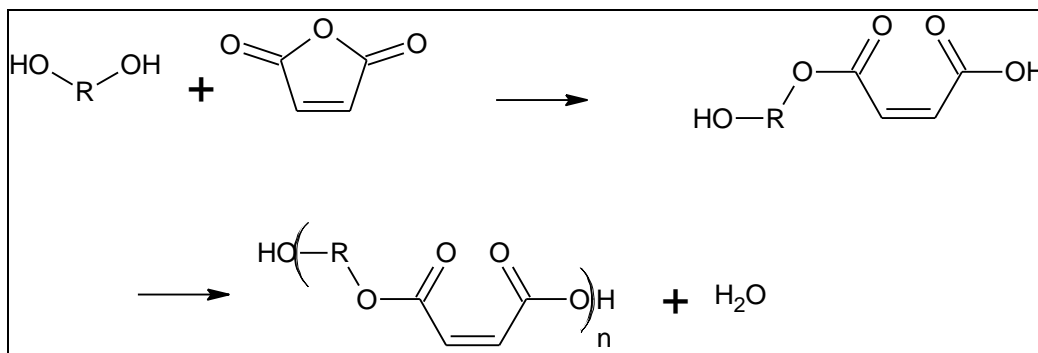


Figure I. 1 : Formation d'un polyester

La première étape consiste en la synthèse du mono ester par addition de glycol sur l'anhydride d'acide, et a lieu entre 60 et 130°C. En augmentant la température entre 160 et 200°C, on forme alors le prépolymère par polycondensation des fonctions acide et alcool des composés. Cette réaction est réversible, et son équilibre peut être déplacé par élimination de l'eau produite (généralement par distillation de l'eau sous atmosphère normale, bien que dans certains procédés industriels, cette distillation se fait sous vide). L'utilisation de catalyseurs de l'estérification (par exemple, l'acide para-toluène sulfonique ou divers complexes organométalliques<sup>4, 5</sup>) permet d'augmenter la vitesse de la réaction et ainsi d'atteindre plus rapidement l'équilibre.

L'élimination de l'eau produite peut entraîner un départ de glycol, notamment dans le cas où celui-ci forme un azéotrope avec l'eau. Ceci modifie la stœchiométrie initiale de la réaction et a pour conséquence d'entraîner des difficultés pour contrôler la masse molaire des chaînes polymères et la nature des extrémités de chaîne.

Le suivi de la réaction se fait généralement par mesure de l'indice d'acide du milieu réactionnel (il s'agit de la masse de potasse exprimée en mg nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans un gramme de produit), ainsi que de sa viscosité à différentes températures.

Les caractéristiques fondamentales d'un prépolymère polyester insaturé sont :

- La composition du mélange réactionnel de départ.
- Sa masse molaire moyenne en nombre et en masse, ainsi que son indice de polymolécularité.
- Le taux de saturation d'Ordelt (décrit dans ce chapitre, voir B.1.2.3.).

A partir de ces différents paramètres, Yang et Pascault<sup>6</sup> ont proposé un modèle permettant d'estimer statistiquement le nombre moyen de branchements par chaîne polyester insaturé, leur masse moyenne ainsi que la nature des extrémités de chaîne des polyesters insaturés.

### **B.1.2. Réactions secondaires**

La réaction de polyestérification s'accompagne de diverses réactions secondaires<sup>7</sup>. Si certaines sont indésirables et doivent être limitées, l'une d'entre elles peut s'avérer très utile : l'isomérisation des motifs maléiques en motifs fumariques.

### B.1.2.1 Déshydratation des glycols

La déshydratation des glycols provoque une disparition de fonctions alcools dans le milieu réactionnel, ce qui modifie la stœchiométrie initiale. En plus d'avoir des conséquences néfastes sur le contrôle de la masse molaire des chaînes, elle peut mener à la formation d'éthers cycliques (voir figure I.2).

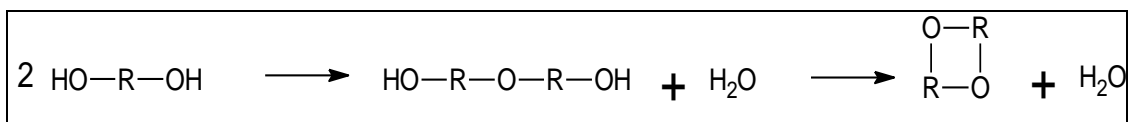


Figure I.2 : Déshydratation d'un glycol et formation d'éther cyclique

### B.1.2.2 Transestérification

Les réactions de transestérification interviennent essentiellement en fin de polycondensation, entraînent des modifications dans la distribution des masses molaires du polymère et limitent la formation de prépolymères de très hautes masses molaires (voir figure I.3).

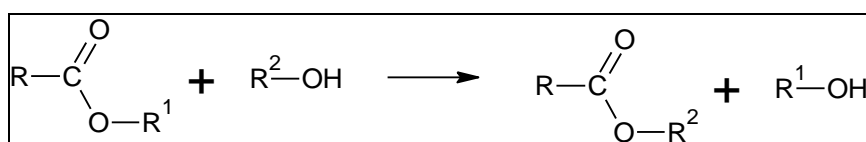


Figure I.3 : Réaction de transestérification

### B.1.2.3 Réaction d'Ordelt

L'addition des hydroxyles sur les doubles liaisons est l'une des plus importantes réactions secondaires de la synthèse des polyesters insaturés (voir figure I.4).

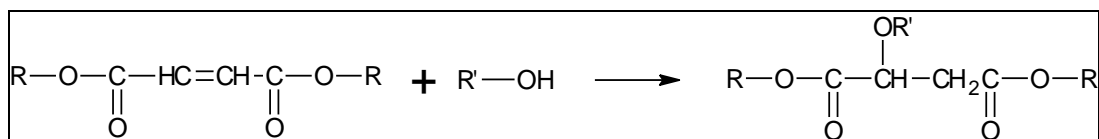


Figure I.4 : Réaction d'Ordelt

Le mécanisme de cette réaction est de type cationique et est catalysé par les acides<sup>8</sup>. Il en résulte la formation de polyesters branchés, la consommation d'une partie des insaturations du prépolymère et une modification de la stœchiométrie initiale (due à la consommation de fonctions alcool).

Le taux de saturation des doubles liaisons peut atteindre entre 10 et 20%. De telles valeurs expliquent pourquoi les propriétés mécaniques du réseau réticulé final peuvent varier. Ce taux dépend de plusieurs facteurs : durée et temps de réaction, concentration en diol, force et concentration des acides présents dans le milieu.

#### B.1.2.4 *Isomérisation cis-trans*

A l'état fondu, la réaction d'isomérisation (voir figure I.5) de la configuration cis des insaturations (maléiques) à la configuration trans (fumarique) se déclenche à une température supérieure à 160°C<sup>9</sup>. Le taux d'isomérisation dépend des conditions de synthèse, mais également de la nature des différents réactifs présents dans le milieu (diols, diacides...).

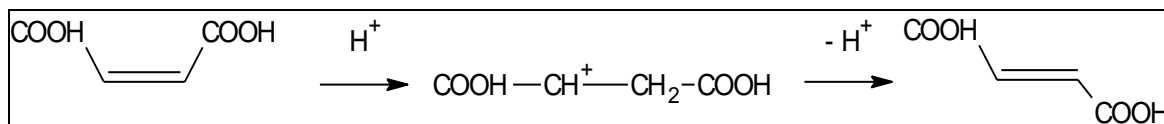


Figure I.5 : *Isomérisation cis-trans*

Les insaturations fumariques étant beaucoup plus réactives que les maléiques, cette réaction est très importante pour optimiser les propriétés du matériau final, car elle conditionne la copolymérisation avec le diluant réactif.

En pratique, un compromis doit être trouvé afin d'obtenir un taux d'isomérisation élevé tout en limitant le taux de saturation d'Ordelt : les réactions d'isomérisation nécessitent un maintien prolongé à haute température, ce qui favorise les réactions d'Ordelt.

### B.1.3. Formulation de la résine

La résine est formulée à partir de ces prépolymères et d'un diluant réactif, le styrène dans le cas général. Les résines ainsi obtenues contiennent le plus souvent entre 30 et 40% de styrène. La réactivité du vernis est ensuite ajustée par l'adjonction d'inhibiteurs et d'amorceurs radicalaires.

## B.2. *Réticulation de la résine*

Il s'agit d'une réaction de copolymérisation radicalaire entre les insaturations du diluant réactif et les motifs alcène du polyester insaturé, amorcée par la décomposition d'un amorceur radicalaire, généralement un peroxyde organique.

### B.2.1. Copolymérisation polyester insaturé – styrène

#### B.2.1.1 *Comparaison avec l'homo polymérisation du styrène*

Bien qu'étant toutes deux de type radicalaire, on note des différences importantes entre les comportements cinétiques de l'homo polymérisation du styrène et de la copolymérisation polyester insaturé/styrène (voir figure I.6).

Après la phase d'induction ( $t_z$ ), l'homo polymérisation du styrène se décompose en trois phases distinctes : lors de la phase I, il se forme sensiblement autant de radicaux qu'il s'en consomme : les vitesses d'amorçage et de terminaison sont proches, donc la vitesse de réaction est stable (en pratique, on observe généralement une légère décroissance de la vitesse de réaction, à cause de la consommation des monomères, et donc de leur concentration). Après cet état quasi-stationnaire, l'étape II montre une auto-accélération au point de gel : il s'agit de l'effet Trommsdorff. Enfin, la vitesse de réaction décroît fortement pendant l'étape III : la vitrification du polymère limite la diffusion des monomères dans le milieu de façon significative, ce qui freine considérablement les réactions de propagation et de terminaison<sup>10</sup>.

Dans le cas des vernis polyester insaturé / styrène, la copolymérisation entraîne très rapidement la formation d'un réseau tridimensionnel : il suffit d'un faible taux de conversion des insaturations (de l'ordre de 5 à 10%) pour que la gélification ait lieu, ce qui réduit fortement l'étape I (pas d'état quasi-stationnaire). La majeure partie de la réaction se déroule donc en phase gel.

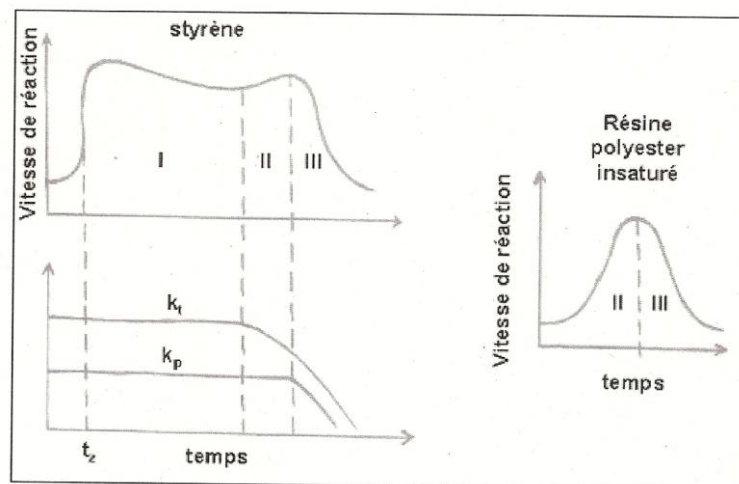
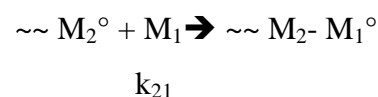
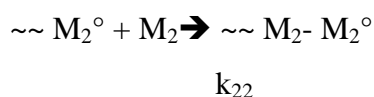
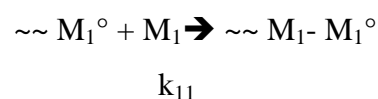
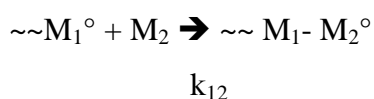


Figure 1.6 : Comparaison entre les polymérisations du styrène et d'un système résine insaturée/styrène

### B.2.1.2 Réactivité des insaturations fumariques et maléiques

Pour la copolymérisation de deux monomères  $M_1$  et  $M_2$ , on définit les rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  comme la réactivité relative entre l'addition de la même unité monomère et du monomère de nature différente.



Les rapports de réactivité  $r_1$  et  $r_2$  sont calculés selon les formules suivantes :

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \qquad r_2 = k_{22} / k_{21}$$

Grenly<sup>11</sup> a étudié la copolymérisation de mélanges diéthyle fumarate / styrène et diéthyle maléate / styrène à 60°C et a calculé leurs rapports de réactivité. Pour le couple diéthyle fumarate / styrène, il a ainsi déterminé les valeurs de  $r_{DEF} = 0.07$  et  $r_{styrène} = 0.30$ , ce qui signifie que la polymérisation est plutôt de type alterné: le radical styrénique réagit plus facilement avec une insaturation fumarique ( $r_{styrène} < 1$ ), mais peut quand même participer à l'homo polymérisation du styrène. Pour le couple diéthyle maléate / styrène, on a  $r_{DEM} = 0.01$  et  $r_{styrène} = 5$ . Dans ce cas, les radicaux styréniques et maléiques s'additionnent préférentiellement sur des monomères styrène que sur des insaturations maléiques ( $r_{styrène} > 1$  et  $r_{DEM} \ll 1$ ), ce qui conduit majoritairement à une homo polymérisation du styrène. La faible réactivité des insaturations maléiques vis-à-vis des autres espèces réactives de la résine confirme donc l'intérêt de convertir les motifs maléiques en motifs fumariques.

### B.2.2. Formation du réseau réticulé

La copolymérisation entre le prépolymère et le diluant réactif conduit à la formation d'un gel chimique. La gélification est définie par l'apparition d'un réseau tridimensionnel, et se traduit par le passage de l'état liquide à l'état viscoélastique. Elle se produit successivement à deux échelles : formation de micro gels dans un premier temps, puis formation du macro gel par coalescence des micro gels.

#### B.2.2.1 Copolymérisation polyester insaturé - styrène

Yang et Lee<sup>12</sup> ont décrit un mécanisme de copolymérisation entre polyesters insaturés et styrène et ont défini quatre types de réactions possibles, comme illustré figure I.7 :

- (A) et (B) réticulation intermoléculaire : c'est la réaction principale qui participe à la formation du réseau tridimensionnel ;
- (C) et (D) réticulation intramoléculaire : elle augmente la densité locale de réticulation, sans toutefois contribuer à la formation du réseau tridimensionnel ;
- (E) branchement de styrène sur le polyester insaturé : consomme des insaturations sans avoir d'effet sur le réseau
- (F) homo polymérisation du styrène : forme des chaînes de polyester solubles dans le milieu.

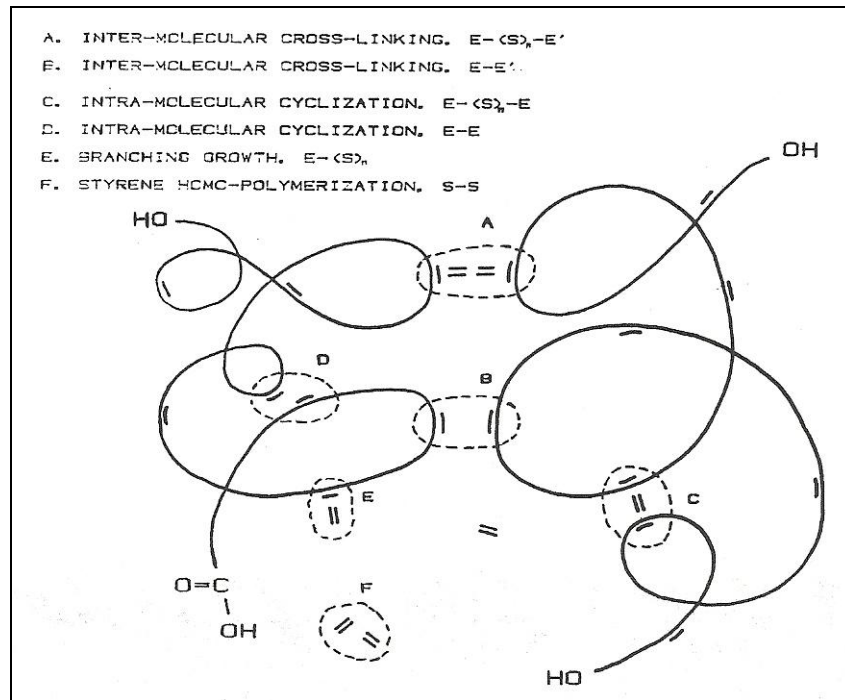


Figure I.7 : Schéma montrant les différents types de réactions possibles lors d'une copolymérisation résine insaturée / styrène

Ce type de copolymérisation conduit à la présence d'insaturations pendantes sur les chaînes en croissance, qui peuvent réagir avec un radical de trois manières différentes<sup>13</sup> :

- une cyclisation primaire : le radical réagit avec une double liaison de sa propre chaîne ;
- une réticulation où le radical et la double liaison pendante appartiennent à deux chaînes différentes ;
- une cyclisation secondaire : le radical réagit avec une double liaison pendante se trouvant sur une chaîne à laquelle il est également relié ;

L'extrémité du macro radical peut s'additionner sur une insaturation soit du diluant réactif (propagation), soit d'une autre chaîne polyester (réaction intermoléculaire), soit enfin de la même chaîne polyester (réaction intramoléculaire). En début de réaction, la concentration de chaînes en croissance est faible : elles sont éloignées les unes des autres, ce qui favorise essentiellement la cyclisation primaire.

La probabilité de former des liaisons intramoléculaires dépend également de la flexibilité et de la longueur des chaînes entre leurs sites réactifs : il a été montré que la cyclisation était favorisée lorsqu'on augmente la longueur moyenne et/ou le degré

d'insaturation des chaînes polyester. Dans ce cas, on favorise la formation de micro gels de plus petite taille et de compacité plus grande<sup>14 15 16</sup>.

### B.2.2.2 Du micro gel au macro gel

Cinétiquement, Yang et Suspene<sup>17</sup> distinguent quatre étapes (voir figure I.8). La première est l'étape d'induction, qui correspond à la consommation des inhibiteurs introduits dans la formulation. Ensuite, on observe la formation de micro gels qui correspondent à des amas sphériques de quelques chaînes polyester fortement réticulées. L'étape suivante est une période de transition, où les micro gels continuent à se former et où la viscosité du milieu commence à augmenter. Enfin, la dernière étape, dite de macro gélification, est le moment où la concentration en micro gels est suffisamment grande pour permettre leur coalescence et entraîner la solidification du milieu.

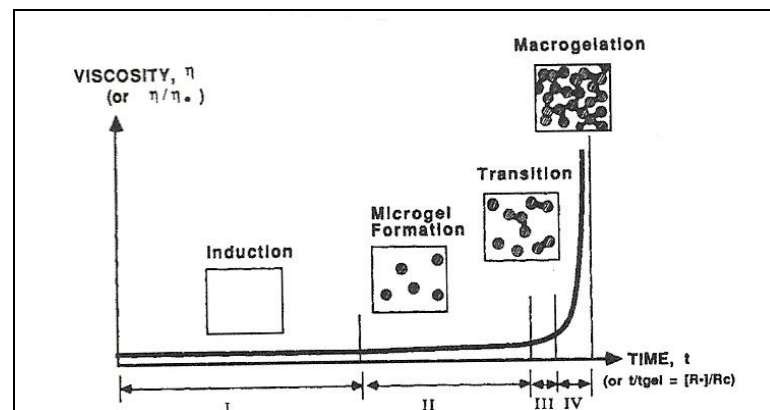


Figure I.8: Evolution de la viscosité lors d'une copolymérisation résine insaturée/styrène, corrélée au mécanisme de gélification du système

## B.3. Etude de la composition des résines et des conditions expérimentales

### B.3.1. Influence du cycle thermique de réticulation sur les propriétés des résines réticulées

Yang et Lee<sup>18</sup> ont étudié par une approche DSC les effets de la température sur la polymérisation des vernis polyester insaturés. Ils ont pu déterminer qu'une augmentation de la température entraînait à la fois une augmentation de la vitesse de réaction et du taux de conversion final. D'autres équipes<sup>19,20</sup> ont étudié plus précisément la variation du taux de conversion final avec la température, et ont proposé un modèle descriptif. Selon ce modèle, le



taux de conversion final  $\alpha_{\max}$  peut être exprimé en fonction de la température comme un polynôme d'ordre 3 : pour chaque résine, il existe des paramètres  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  tels que

$$\alpha_{\max} = a_0 + a_1 * T + a_2 * T^2 + a_3 * T^3$$

De façon générale, une augmentation de la température de réaction a pour conséquence la formation de polymères qui présentent une température de transition vitreuse plus élevée.

### **B.3.2. Influence du rapport d'insaturation sur les propriétés des résines réticulées**

Dans le cas des vernis à base de styrène, une augmentation de la quantité de diluant réactif favorise la formation de micro gels de grande taille, dans lequel le monomère pourra facilement diffuser. Par ailleurs, les insaturations fumariques du polyester sont plus réactives que les insaturations styréniques.

On définit un rapport d'insaturation R, qui est égal au rapport entre la concentration en insaturations styrénique et la concentration en motifs alcène du polyester. Yang et Lee<sup>21</sup> ont étudié la morphologie du réseau polymère en fonction de ce rapport d'insaturation, et ont observé trois cas de figure :

- il existe une valeur de R optimal pour laquelle la vitesse de réaction atteint un maximum, la conversion au point de gel est la plus faible et le temps de gel est le plus court ;
- lorsque R est inférieur à cette valeur, on obtient un réseau plus compact (voir figure I.9) : le styrène diffuse difficilement à l'intérieur du réseau, ce qui a pour conséquence une diminution de la réactivité du système global ;
- lorsque R est supérieur à cette valeur, on obtient un matériau plus poreux, et on privilégie alors les réactions intramoléculaires au détriment des macro gels. Yang et Suspene ont montré par une approche IR-TF qu'une augmentation de R favorisait la conversion des insaturations fumariques du polyester.

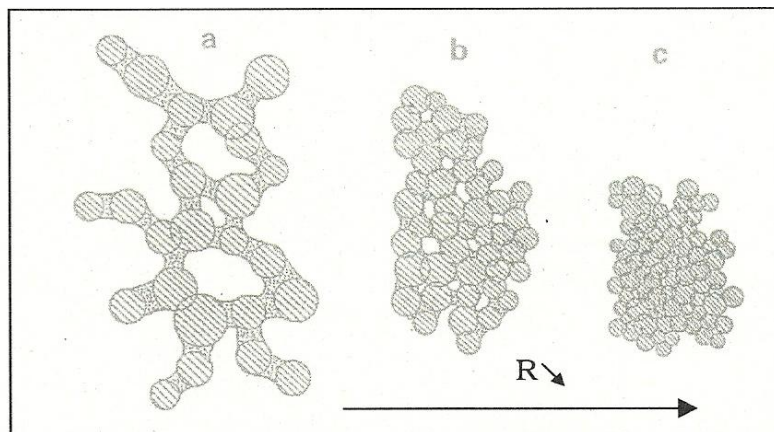


Figure I.9 : Evolution de la morphologie du réseau en fonction du rapport d'insaturation  $R$

Zetterlund et al.<sup>22</sup> ont étudié, quant à eux, l'influence de la distribution des insaturations le long de la chaîne polyester sur la réticulation des vernis. Ils ont pu mettre en évidence qu'une distribution homogène améliorerait la vitesse de réaction et le taux de conversion final. L'argument proposé pour expliquer ce phénomène est que, lorsque les doubles liaisons sont trop proches, il en résulte un encombrement stérique qui entraîne une diminution de la réactivité des motifs alcène du polyester insaturé.

### B.3.3. Influence de la composition du prépolymère sur les propriétés des résines réticulées

Yang et Lee ont également comparé par IR-TF trois polyesters insaturés (identifiés par les auteurs par les abréviations SA, SB et SC), qui se différencient par leur nombre d'insaturations maléiques moyen par chaîne (respectivement 10, 8 et 6). Le rapport styrène/polyester est fixé à deux dans les trois cas.

La diagonale visible sur la figure I.10 représente le cas idéal de la copolymérisation azéotrope (i.e. le cas où la proportion des différents motifs du réseau polymère est la même que dans le mélange initial), tandis que la droite pointillée représente le cas idéal de la copolymérisation alternée. Il a été montré que, pour les trois vernis étudiés, la copolymérisation n'est ni azéotrope, ni alternée.

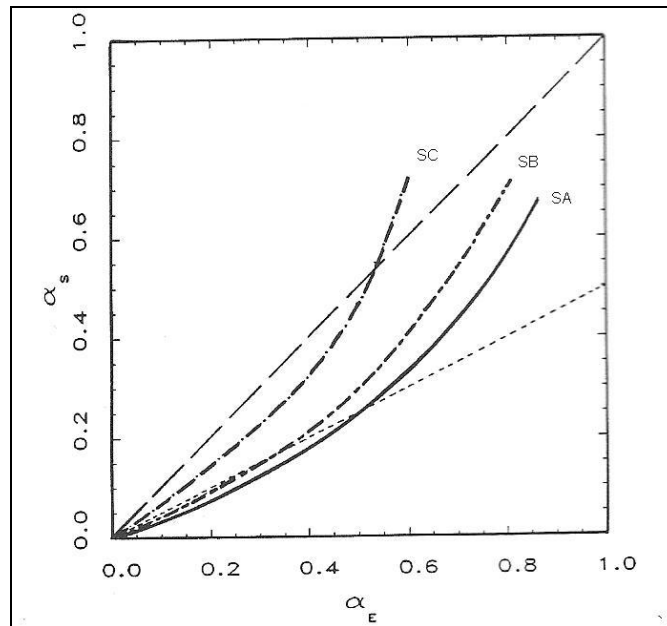


Figure 1.10 : Taux de conversion du styrène ( $\alpha_s$ ) en fonction du taux de conversion global du système résine insaturée/styrène pour trois échantillons.

Pour des faibles taux de conversion, les courbes représentant SA et SB sont en dessous de la droite illustrant le cas de la copolymérisation alternée : la réaction d'homopolymérisation du polyester est donc favorisée par rapport aux réactions d'homopolymérisation du styrène et de copolymérisation polyester-styrène. Lorsque le taux de conversion augmente, toutes les courbes passent au dessus de cette droite : les réactions mettant en jeu le styrène sont alors favorisées.

Huang et Chen<sup>23</sup> ont étudié plusieurs polyesters insaturés et plusieurs résines présentant des rapports d'insaturation styréniques/fumariques allant de 1/1 à 6/1. Ils ont pu mettre en évidence par une approche DSC que l'utilisation de polyesters présentant une plus grande concentration en motifs alcène favorisait les réactions à l'intérieur des micro gels, et retardait la formation de macro gels.

D'autres équipes<sup>24 25</sup> ont cherché à caractériser la taille des micro gels formés lors des premiers instants de la polymérisation, et ont montré que les micro gels étaient constitués de deux types de particules de taille différentes : d'une part, des particules inférieures à 5 nanomètres, qui correspondent à l'enchevêtrement des chaînes polyester et favorisent les réactions intramoléculaires, et d'autre part des particules d'environ 50 nanomètres, qui sont les micro gels formés par réaction entre les insaturations du styrène et du polyester.

Les auteurs ont constaté que les systèmes favorisant la formation de particules de grande taille présentaient un taux de conversion final inférieur. L'hypothèse avancée pour expliquer leurs observations est qu'une partie des insaturations du polyester peut se retrouver « piégée » à l'intérieur de ces particules et ne peut alors plus réagir, qui a pour effet de retarder la gélification et de conduire à un taux de conversion final plus faible.

## **C. Etat de l'art sur les résines polyester et polyesterimides insaturés**

Les résines polyesters insaturés sont connues depuis les années 1930. Du fait de leur large variété d'applications (verniss d'isolation électrique, peintures et revêtements de surface, matrices de matériaux composites pour les industries du bâtiment, aéronautique, navale, etc.) et de leur simplicité de mise en œuvre, elles sont très développées industriellement.<sup>26</sup>

Compte tenu de l'importance industrielle de ces résines, les nombreux travaux qui leur ont été consacrés, ont conduit pour l'essentiel à une importante littérature brevets, qui couvre à la fois, les matières premières utilisées, les compositions des résines, les méthodes de synthèse et de formulation, ou bien encore les procédés d'application et de mises en œuvre.

La conséquence de ce type d'information ne permet pas de réaliser des études comparatives. Ceci étant, nombre de ces brevets portent essentiellement sur l'optimisation des structures des résines pour améliorer leur classe thermique. Dans la plupart des cas, l'amélioration des résines passe soit par la modification de la structure du prépolymère polyester ou polyesterimide insaturé, soit par la modification de la formulation de la résine. Afin de voir comment ces facteurs influencent les propriétés des résines, les paragraphes suivants seront dédiés aux différentes familles de précurseur utilisés dans l'industrie.

### ***C.1. Précurseurs utilisés pour la synthèse de prépolymères***

#### **C.1.1. Acides carboxyliques et anhydrides d'acide**

Le rôle des acides carboxyliques et des anhydrides d'acides utilisés lors de la synthèse des polyesters ou polyesterimides insaturés diffère selon leur nature (saturé ou insaturé, aliphatique ou aromatique) et leur fonctionnalité.

Parmi les exemples cités, l'anhydride maléique est le réactif le plus fréquemment utilisé. Ceci s'explique par le fait que son caractère anhydride induit une grande réactivité et qu'il ne génère comme sous-produit qu'une mole d'eau par mole d'anhydride lors de la polycondensation. De plus, son prix est peu élevé et il est disponible commercialement dans le monde entier. Dans certains brevets, on évoque plutôt l'acide fumarique, qui, comme évoqué précédemment, présente une meilleure réactivité vis-à-vis de la copolymérisation avec le styrène et s'intègre mieux au réseau réticulé. D'autres acides insaturés (comme l'acide itaconique<sup>27</sup> par exemple) sont occasionnellement mentionnés comme précurseurs.

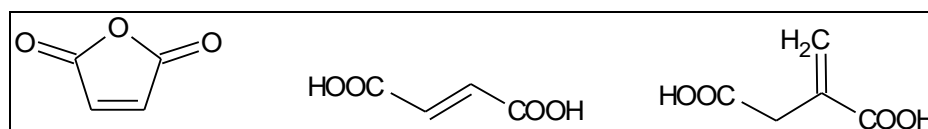


Figure I.11 : Structures de l'anhydride maléique et des acides fumarique et itaconique

Des composés alcènes cycliques ont été intégrés aux chaînes polyester (en utilisant par exemple les anhydrides tétrahydrophthalique et nadique). Une amélioration des propriétés thermiques, de la résistance chimique et de la résistance aux UV des résines polymérisées a été observée<sup>28</sup>.

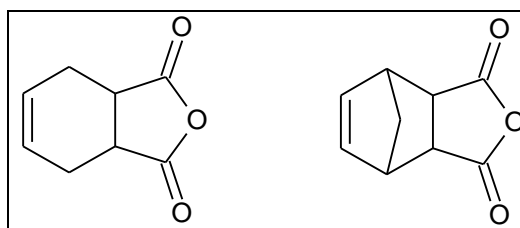


Figure I.12 : Structures des anhydrides tétrahydrophthalique et nadique

Plusieurs brevets relatifs aux polyesterimides insaturés font mention de l'utilisation d'acides gras insaturés (d'origine animale ou végétale par exemple), et revendiquent une amélioration de la flexibilité et de la résistance thermique des résines polymérisées<sup>29,30</sup>.

Agrawal *et al.*<sup>31</sup> ont étudié l'effet de l'intégration de diacides aliphatiques saturés dans les chaînes polyesters. Les acides succiniques, sébaciques et subériques ont été utilisés, et les auteurs ont montré que l'augmentation de la longueur des chaînes de ces diacides conduit à la formation de matériaux beaucoup plus souples et moins sensibles aux chocs.

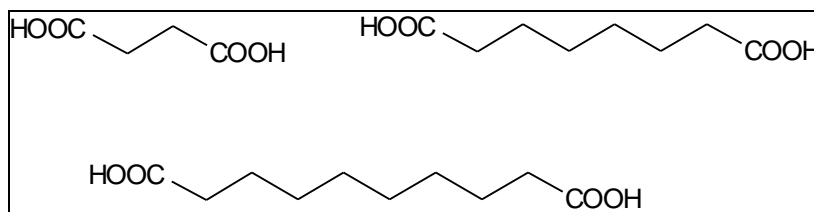


Figure I.13 : Structures des acides succinique, subérique et sébacique

Les acides aromatiques ont également été incorporés dans les chaînes polyesters insaturés. Parmi les diacides les plus mentionnés, on trouve le plus souvent les acides phtalique, isophtalique et téréphtalique. Des monomères aromatiques de plus grande fonctionnalité, comme les anhydrides trimellitiques et pyromellitiques, sont cependant parfois utilisés pour la synthèse de polyesters insaturés ramifiés et permettent d'améliorer la résistance mécanique et thermique des résines polymérisées.

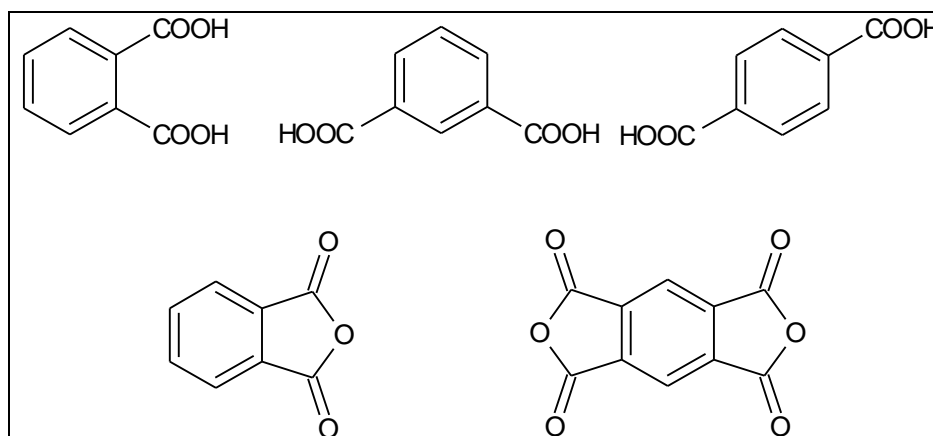


Figure I.14 : Structures des acides phtalique, isophtalique, téréphtalique et des anhydrides phtalique et pyromellitique

### C.1.2. Polyols

Initialement, les premiers diols à avoir été utilisés pour la synthèse de polyesters insaturés sont l'éthylène glycol et le propylène glycol. Pour tenter de moduler les propriétés des résines d'autres précurseurs diol ont été utilisés. En particulier, parmi les diols couramment mentionnés dans la littérature brevet, on peut citer le néopentyl glycol (NPG), qui permet d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des résines, ou encore le méthyle propane diol (MPD), qui présente une plus grande réactivité<sup>32</sup>.

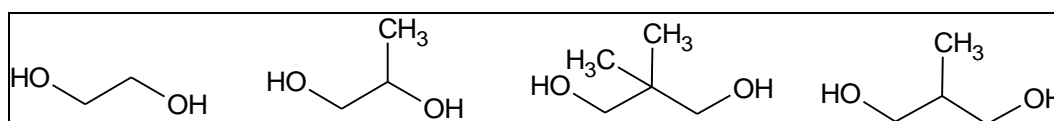


Figure I.15 : Structures de l'éthylène glycol, propylène glycol, NPG et MPD

L'utilisation de polyols de plus grande fonctionnalité a permis de préparer des polyesters branchés. Les polyols les plus utilisés sont la glycérine<sup>33 34</sup> et le triméthylol propane (TMP)<sup>35 36</sup>, aussi bien pour des applications de type vernis d'émaillage que pour des vernis d'imprégnation.

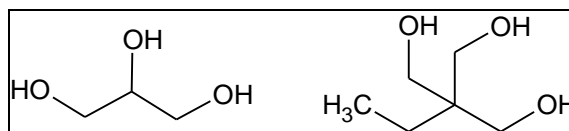


Figure I.16 : Structures de la glycérine et du TMP

L'utilisation de diols insaturés sont quasiment absents de la littérature brevet, certainement car ils ne sont pas disponibles commercialement. On peut cependant citer les travaux de Vlad *et al.*<sup>37</sup> qui ont montré que la méthode de transestérification pour la synthèse de polyesters insaturés à partir de tels diols et d'adipate de diéthyle était avantageuse : Les avantages de cette méthode sont multiples : meilleur contrôle de la stœchiométrie, diminution des temps et températures de synthèse, obtention de masses molaires moyennes plus élevées et diminution de l'indice de polymolécularité...

L'utilisation de phénols est rare, principalement en raison de la faible réactivité des phénols vis-à-vis des acides.

### C.1.3. Précurseurs hétérocycliques

C'est dans les années 1950 que l'industrie des vernis a commencé à s'intéresser aux poly(ester-imide)s pour la préparation de vernis d'émaillage, en cherchant à combiner les propriétés diélectriques et la facilité de mise en œuvre des polyesters avec les propriétés thermiques élevées des polyimides. L'introduction de l'isocyanurate trifonctionnel tri-2-hydroxyéthyl isocyanurate (THEIC) au sein des polyesters saturés pour vernis d'émaillage a permis dans un premier temps de constater que l'utilisation de structures hétérocycliques permettait d'améliorer les propriétés thermiques des vernis d'émaillage, et donc d'augmenter la température maximale d'utilisation des produits isolés<sup>38</sup>. Par la suite, d'autres approches ont été étudiées : en particulier, l'incorporation de structures imide<sup>39</sup> dans les chaînes polyester a permis d'obtenir des émaux plus résistants à la température.

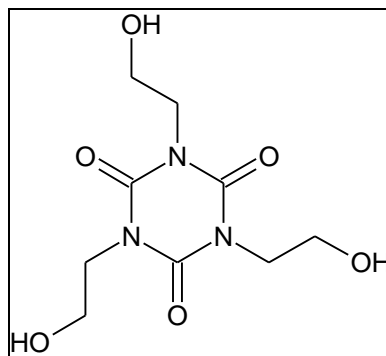


Figure I.17 : Structure du THEIC

Une démarche analogue a été appliquée aux polyesters insaturés. Là encore l'effet positif de l'incorporation d'unités THEIC<sup>40</sup> dans les chaînes polyesters insaturés sur leur stabilité thermique a été constaté. De même que l'apport de motifs imides dans les chaînes polyesters insaturées a permis d'augmenter la classe thermique des résines de 130°C à 155°C<sup>41</sup>. Pour l'intégration de structures imide dans les chaînes polyester, deux approches ont été décrites.

La première approche consiste en introduire en terminaison de chaîne, en tant qu'agents bloquants, des groupes imides. Cette introduction s'opère en utilisant un réactif imide mono fonctionnalisé acide carboxylique ou alcool. Cette approche permet d'obtenir des oligomères solubles dans le styrène et des résines de faible viscosité. L'un des premiers brevets portant sur le sujet revendique l'utilisation de 2-(hydroxyéthyl)-phthalimide.<sup>42</sup> D'autres imides ont été, par la suite, synthétisés à partir de l'anhydride phtalique<sup>43</sup>, mais l'absence d'insaturation fait que ce monomère ne participe pas à la réticulation du système polyesterimide insaturé-diluant réactif.

D'autres imides insaturés ont été utilisés. C'est l'imide obtenu à partir d'anhydride tétrahydrophtalique et de monoéthanolamine qui est le plus souvent utilisé<sup>44,45</sup>, bien que certains brevets revendiquent l'utilisation d'anhydride nadique<sup>46</sup> ou méthyltétrahydrophtalique<sup>47</sup> pour la synthèse des monomères imide alcool.

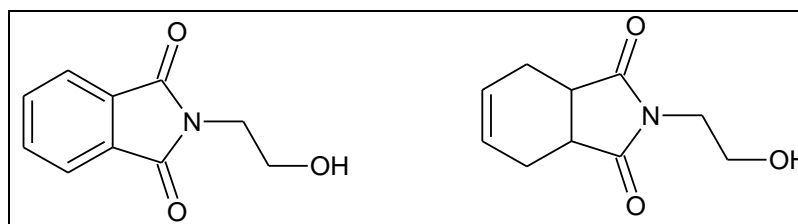


Figure I.18 : Structures du 2-(hydroxyéthyl)-phthalimide et du 2-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophtalimide



La seconde approche consiste à intégrer dans la chaîne polyester des motifs imides à partir d'un précurseur imide difonctionnel (alcool ou acide carboxylique). Divers précurseurs ont été étudiés. Tout d'abord, des monomères bis imides présentant deux fonctions acide carboxylique ont été synthétisés à partir d'anhydride trimellitique et de diamines aromatiques (en particulier la 4,4'-méthylène dianiline)<sup>48</sup>. Il a été constaté que la présence d'un tel segment bis imide dans la chaîne augmentait considérablement la viscosité des oligomères et diminuait leur solubilité dans le styrène, mais que les propriétés thermiques des résines polyesterimides polymérisées étaient améliorées.

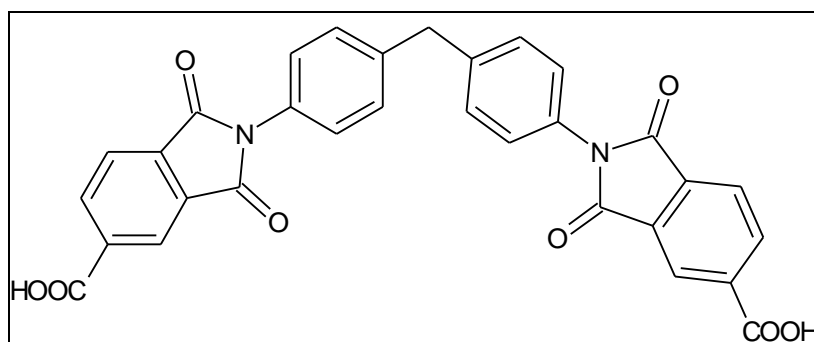


Figure I.19 : Structures du bis imide MDA-TMA

D'autres dianhydrides insaturés ont été utilisés (essentiellement à partir de dianhydride bicyclo(2,2,2)-oct-2-ène-2,3,5,6-tétracarboxylique).<sup>49</sup>

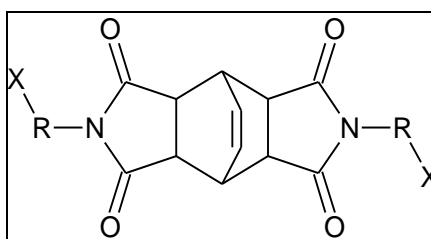


Figure I.20 : Structure du bis imide obtenu à partir du dianhydride bicyclooctènetétracarboxylique

D'autres précurseurs imides di acide carboxylique ont été utilisés pour le développement de résines, en particulier à partir d'anhydride trimellitique et de différents aminoacides aliphatiques. Une étude visant à comprendre l'effet de la longueur du segment aliphatique de l'acide carboxylique sur les propriétés de la résine, a mis en évidence que la viscosité des résines était plus élevée avec les segments courts et que les résines, une fois réticulées, présentaient une température de transition vitreuse plus élevée et une meilleure tenue thermique.<sup>50</sup>

De l'étude de cette littérature brevets, il ressort comme tendance générale que l'augmentation de la concentration en structures imide dans les chaînes polyesterimide

insaturé entraîne une nette élévation de la température de transition vitreuse des prépolymères, mais également la viscosité des résines à partir desquels elles sont formulées.

#### C.1.4. Fonctionnalisation des extrémités de chaîne des prépolymères

Une autre approche utilisée pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques des résines insaturées est de fonctionnaliser les extrémités de chaîne des polyesters ou polyesterimides insaturés.

En particulier, le dicyclopentadiène (DCPD) est un des composés chimiques les plus utilisés pour la fonctionnalisation des résines insaturées. En réalisant une réaction d'addition d'un diacide ou d'un dialcool sur une insaturation du DCPD (voir figure I.21), il est possible d'obtenir un composé insaturé mono fonctionnalisé, qui peut être utilisé en terminaison de chaîne polyester insaturé.

Plusieurs méthodes<sup>51 52 53 54 55</sup> ont été développées pour préparer des résines insaturées modifiées DCPD. En effet on peut envisager l'adjonction de ce motif soit au cours ou après l'étape de formation de la chaîne. Les résines ainsi obtenues présentent de très bonnes résistances à l'humidité et aux attaques chimiques, ainsi que des propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques améliorées.

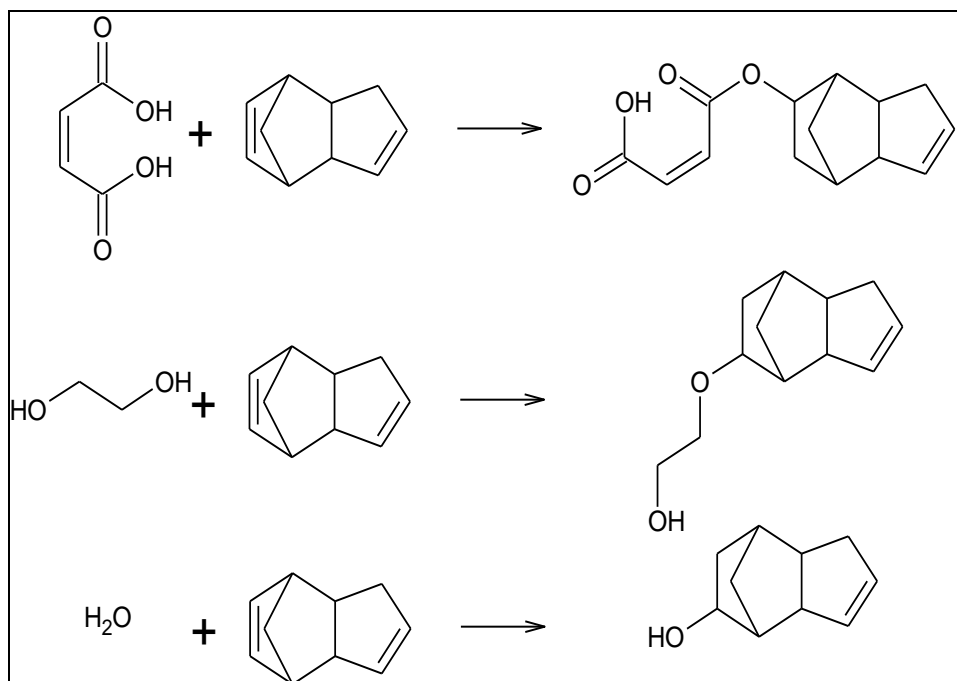


Figure I.21 : Addition nucléophile de différents composés sur le dicyclopentadiène

## C.2. Diluants réactifs

Depuis le début du développement des résines polyester insaturées, le styrène a toujours été le diluant réactif le plus couramment utilisé, principalement en raison de son fort pouvoir diluant et de sa capacité à copolymériser radicalairement avec les insaturations des polyesters. Il est évident que la concentration en styrène a une influence majeure sur la viscosité des résines, mais Sanchez *et al.* ont également montré que le taux d'incorporation du styrène dans les matériaux réticulés influence grandement leur température de transition vitreuse et leurs propriétés mécaniques<sup>56</sup>. Il a également été démontré que la compatibilité du prépolymère avec le styrène dépendait à la fois de la nature du polyester et de sa masse molaire<sup>57</sup>.

Compte tenu des problèmes de sécurité (inflammabilité), environnementaux (émissions de composés organiques volatils) et sanitaires (toxicité) que pose l'utilisation du styrène, des voies alternatives ont été explorées.

Ainsi d'autres diluants réactifs ont été identifiés comme potentiellement intéressants<sup>58</sup><sup>59</sup>. On peut les regrouper en trois familles distinctes : les diluants styréniques, les diluants (méth)acryliques et les diluants allyliques.

Parmi les diluants styréniques, le vinyltoluène est utilisé pour certaines applications de type vernis, peintures ou revêtement de surface<sup>60</sup>. Il peut soit être utilisé en mélange avec le styrène afin d'abaisser le taux d'émission lors de la réticulation thermique<sup>61</sup>, soit en remplacement total du styrène<sup>62 63 64</sup>.

Les diluants allyliques les plus fréquemment cités dans la littérature brevet sont le diallyl phtalate, le diallyl isophtalate et le triallyl isocyanurate. Il a été observé que l'utilisation conjointe de ce type de diluants et de styrène permettait d'augmenter la température de transition vitreuse des résines<sup>65</sup>. Des travaux relatifs à l'utilisation d'un mélange triallyl isocyanurate - styrène ont montré que les résines réticulées présentaient de meilleures résistances aux contraintes thermiques et mécaniques<sup>66 67</sup> que celles issues d'une formulation à base de styrène.

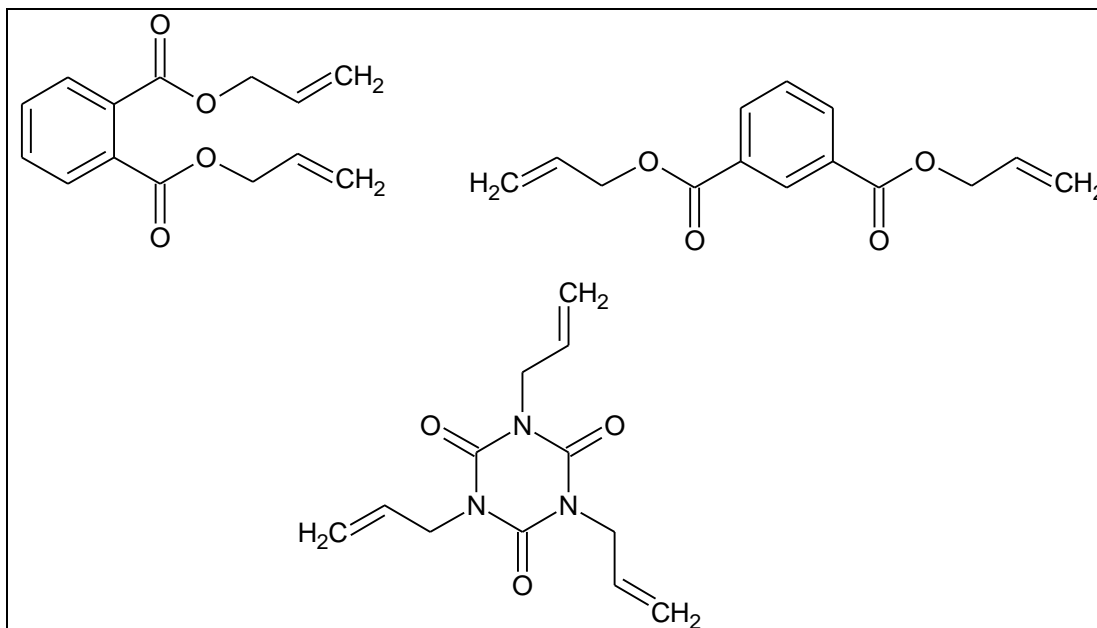


Figure I.22 : Structures du diallyl phtalate, diallyl isophthalate et du triallyl isocyanurate

Les diluants acryliques ou méthacryliques, bien que régulièrement cités comme étant utilisables dans la formulation en tant que diluant réactif (seul ou en mélange avec le styrène)<sup>68 69</sup>, sont assez peu étudiés.

### C.3. Autres composants de la résine

Des résines composées de monomères bismaléimide (BMI)<sup>70</sup> ou maléimide-amide<sup>71</sup> et de diluants réactifs sont également utilisées et présentées comme ayant une bonne résistance chimique et une haute température de transition vitreuse (jusqu'à plus de 220°C).

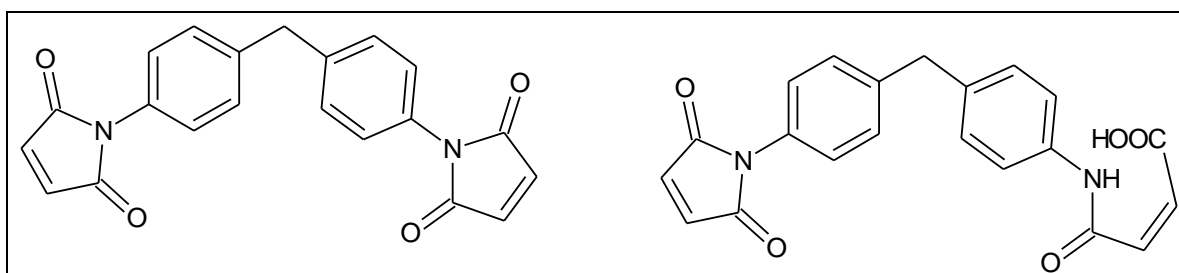


Figure I.23 : Structures du bismaléimide et du maléimide-amide

Ainsi, une étude concernant des résines polyester insaturé / styrène a montré que l'ajout du 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane améliorerait leurs conditions de transformation et leurs propriétés après réticulation<sup>72</sup>. En ce qui concerne la mise en œuvre, il a été montré que l'utilisation de bismaléimides réduisait le temps de gel. Par ailleurs, il a été constaté que le remplacement d'une petite quantité d'oligomère polyester par le BMI permettait d'augmenter

sensiblement la température de transition vitreuse (jusqu'à une centaine de degrés) ainsi que la résistance mécanique des résines polymérisées.

## **D. Conclusion**

Cette étude bibliographique, composée pour l'essentiel de brevets, a permis de montrer que de nombreuses voies ont été explorées pour améliorer à la fois les conditions de mise en œuvre et les propriétés des résines.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons cherché à développer de nouvelles résines de classe thermique élevée (supérieure ou égale à 180°C). Ces nouvelles résines doivent répondre à la fois aux attentes associées à la classe thermique visée au niveau des propriétés thermiques et mécaniques, mais également respecter les différentes conditions de mise en œuvre pour des applications de type vernis d'imprégnation. En particulier, des contraintes de formulation (produit mono composant), de viscosité (formulation liquide de viscosité inférieure à 2000 mPa.s), d'application (produit pouvant être réticulé selon un cycle thermique maximal de six heures à 150°C) et environnementales (limitation du taux de composés organiques volatils émis lors de la polymérisation des résines) doivent être considérées.

Pour cela, nous avons envisagé deux approches, selon deux axes évoqués dans la littérature.

Nous sommes partis dans un premier temps sur l'étude et l'amélioration de deux résines déjà développées par la société Von Roll, qui contiennent un oligomère polyester insaturé difonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ )-imide dilué dans le styrène. Nous avons tenté d'en modifier partiellement la structure pour en modifier les propriétés. S'agissant de polyesters insaturés à fonctions terminales imide, nous avons commencé par envisager le remplacement des précurseurs imides utilisés comme agents bloquants, puis nous avons étudié les effets du remplacement des autres précurseurs (polyols, diacides) et du diluant<sup>73</sup> sur les propriétés des résines.

Ensuite, nous avons envisagé une approche polyesterimide insaturé, qui se démarque des résines Von Roll actuelles en intégrant des structures imides à l'intérieur des chaînes polymères insaturées. Pour cela, cette partie a nécessité l'étude de nouveaux précurseurs

imides, la mise au point de leur synthèse et l'étude de procédés adaptés à leur incorporation au sein d'oligomères insaturés.

- 
- <sup>1</sup> B. HENNEBICQ, Synthèse et caractérisation de résines polymérisables sous ultraviolet pour le domaine des vernis d'émaillage. Thèse, Lyon : Université Claude Bernard Lyon I, 2001, 197p.
- <sup>2</sup> F. AYOMINO, Contribution à l'étude du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (-200-400°C). Thèse, Toulouse : Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2008, 161p.
- <sup>3</sup> H.V. BOENIG, Polyesters, unsaturated, Encyclopedia of polymer science and technology, vol.11, pp.129-168
- <sup>4</sup> P. BUZIN, M. LAHCINI *et al.*, Aliphatic polyesters by bismuth triflate-catalyzed polycondensation of dicarboxylic acids and aliphatic diols, *Macromolecules*, vol. 41, 2008, pp. 8491-8495
- <sup>5</sup> C.T. CHEN, Y.S. MUNOT, Direct atom-efficient esterification between carboxylic acids and alcohols catalyzed by atmospheric, water-tolerant TiO(acac)<sub>2</sub>, *J. Org. Chem.*, vol. 70, 2005, pp. 8625-8627
- <sup>6</sup> Y.S. YANG, J.P. PASCAULT, Modeling of unsaturated polyester prepolymer structure, *J Appl Polym Sci*, vol 64, 1997, pp. 133-156
- <sup>7</sup> Y.S. YANG, J.P. PASCAULT, Modeling of unsaturated polyester prepolymer structure. I, Chain branches and overall chain end numbers, *J Appl Polym Sci*, vol 64, 1997, pp. 133-146
- <sup>8</sup> A. FRADET, E MARECHAL, Study on models of double bond saturation during the synthesis of unsaturated polyesters, *Makromol. Chem.*, vol. 183, 1982, pp. 319-329
- <sup>9</sup> C.C. PRICE, Some relative monomers reactivity factors, *J.Polym. Sci.*, vol.3, 1948, pp.772-775
- <sup>10</sup> H.K. MAHABADI, K.F. O'DRISCOLL, Absolute rate constants in free-radical polymerization. Part II. Termination rate constant in free-radical polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, vol. 15, 1977, pp. 283-300
- <sup>11</sup> R. GRENLY, Chapitre II in polymer handbook, J. Brandrup, E.H. Immergut, Wiley-Interscience: New-York, 1989, pp. 153-266
- <sup>12</sup> Y.S. YANG, L.J. LEE, Rheokinetic studies of unsaturated polyester resins, *Polym. Proc. Eng.*, vol. 5, 1987-1988, pp. 327-356
- <sup>13</sup> J.E. ELLIOTT, C.N. BOWMAN, Kinetics of primary cyclisation reaction in crosslinked polymers : analytical and numerical approach to heterogeneity in network formation, *Macromolecules*, vol. 32, 1999, pp.8621-8628
- <sup>14</sup> H.N. LIN, T.L. YU, Time-temperature transformation of free volume profile for the curing reaction of unsaturated polyester resins, *Polymer*, vol. 37, 1996, pp. 581-587
- <sup>15</sup> S.B. LIU, J.L. LIU, T.L. YU, Microgelation in the curing reaction of unsaturated polyester resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol 53, 1994, pp. 1165-1177
- <sup>16</sup> S.B. LIU, T.L. YU, Study of the microgelation of unsaturated polyester by dynamic light scattering, *Macromolecular Chemistry & Physics*, vol. 196, 1995, pp.1307-1318
- <sup>17</sup> Y.S. YANG, L. SUSPENE, Curing of unsaturated polyester resins : viscosity studies and simulation in pre-gel state, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, 1991, pp. 321-332
- <sup>18</sup> H. YANG, L.J. LEE, Comparison of unsaturated polyester and vinylester resins in low temperature polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, 2001, pp. 1230-1242
- <sup>19</sup> K. DE LA CABA, P. GUERRERO, A. ECEIZA, I. MONDRAGON, Kinetic and rheological studies of two unsaturated polyester resins cured at different temperatures, *Eur. Polym. J.*, vol. 33, 1997, pp. 9-23
- <sup>20</sup> A. YOUSEFI, P.G. LAFLEUR, R.J. GAUVIN, The effects of cobalt promoter and glass fibers on the curing behavior of unsaturated polyester resin, *J. Vinyl & Additive Technol.*, vol. 3, 1997, pp. 157-169
- <sup>21</sup> Y.S. YANG, L.J. LEE, Rheokinetic studies of unsaturated polyester resins, *Polym. Proc. Eng.*, vol. 5, 1987-1988, pp. 327-356
- <sup>22</sup> P.B. ZETTERLUND, R.G. GOSDEN, W. WEAVER, A. F. JOHNSON, New aspects of unsaturated polyester resin synthesis. Part 2. Reactant sequence distribution and its effects on cure kinetics, *Polym. Int.*, vol. 52, 2003, pp. 749-756
- <sup>23</sup> Y.J. HUANG, C.J. CHEN, Curing of the unsaturated polyester resins – effects of comonomer composition. I. Low temperature reactions, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 46, 1992, pp.1573-1601
- <sup>24</sup> S.B. LIU, T.L. YU, Study of the microgelation of unsaturated polyester by dynamic light scattering, *Macromolecular Chemistry & Physics*, vol. 196, 1995, pp.1307-1318
- <sup>25</sup> J.S. CHEN, T.L. YU, Microgelation of unsaturated polyester resins by static and dynamic light scattering, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, 1998, pp.871-878
- <sup>26</sup> P. PENCZEK, P. CZUB *et al.*, Unsaturated Polyester Resins : Chemistry & Technology, *Adv. Polym. Sci.*, vol 184, 2005, pp. 1-95

- <sup>27</sup> J. ROUSSEL (Cray Valley), Unsaturated polyester resins fonctionnalisées by unsaturated cycloaliphatic imides for coating and moulding compositions, FR2910012, 2006
- <sup>28</sup> PIOTROWSKA, KIELKIEWICZ *et al.*, Synthesis of unsaturated polyester resins with the use of anhydrides of cyclic non-aromatic dicarboxylic acids, *Int. Polym. Sci. & Tech.*, vol. 23, 1996, pp. 98-100
- <sup>29</sup> Y. SUGAWARA, Y. AIMONO (Hitachi Chemical Co Ltd), Imide-modified polyester resin composition, JP1158020, 1987
- <sup>30</sup> S. OKAMOTO, T. TANAKA (Nitto Denko Corp), Production of unsaturated polyester-imide resin, JP 1129014, 1987
- <sup>31</sup> J.P. AGRAWAL, V.C. BHALE, Effect of chain length of dibasic acids on novel unsaturated polyesters synthesized by a '3-step' polyesterification process, *Reactive & Functional Polymers*, vol. 34, 1997, pp. 145-152
- <sup>32</sup> K. NALAMPANG, A.F. JOHNSON, Kinetics of polyesterification: modelling and simulation of unsaturated polyester synthesis involving 2-methyl-1,3-propanediol, *Polymer*, vol.44, 2003, pp. 6103-6109
- <sup>33</sup> H.J. BECK, K. SCHMIDT (Dr Beck & Co GmbH), Verfahren zur Herstellung hochwaermebestaendige UEberzuege liefernder Drathlacke, DE1199909, 1956
- <sup>34</sup> H. DANNENBAUM, H.J. BECK (Dr Beck & Co GmbH), Improvements in or relating to insulated wire, GB785241, 1955
- <sup>35</sup> F.M. PRECOPIO, D.W. FOX (General Electric), Isolierte elektrische Leitung, DE1033291, 1954
- <sup>36</sup> Auteur non spécifié (BASF AG), Improvements in the production of unsaturated polyester resins and of copolymerstherefrom, GB806730, 1955
- <sup>37</sup> S. VLAD, S. PREA *et al.*, Polyesters based on unsaturated diols, *Eur. Polym. J.*, vol 36, 2000, pp. 1495-1501
- <sup>38</sup> J.F. MEYER, E.J. ZALEWSKI (Schenectady Chemical), Reaction products of a dibasic polycarboxylic acid and tris (2-hydroxyl) isocyanurate, US3342780, 1961
- <sup>39</sup> J.F. MEYER, S.E. SHEFFER, Polyester-polyimide wire enamel (Schenectady Chemical), US3426098, 1965
- <sup>40</sup> H.JANSEN, G. HEGEMANN (Dr Beck & Co AG), Verfahren zur Herstellung vonHaertbaren, Waermebestaendigen Polyesterharzen, Insbesondere zur Verwendung in der Elektroindustrie, DE2460768, 1974
- <sup>41</sup> K.W. LIENERT, Poly(ester-imide)s for industrial use, *Advances in polymer science*, vol. 141, 1999, pp. 45-82
- <sup>42</sup> Auteur non spécifié (Dr Beck & Co AG), Procédé de préparation de résines synthétiques azotées durcissables pour l'électrotechnique, FR1482341, 1965
- <sup>43</sup> K.S. SIDORENKO, E.I. KHOFBAUER, Process for preparing unsaturated polyesterimides, SU641733, 1976
- <sup>44</sup> Auteur non spécifié (Dr Beck & Co AG), Procédé d'obtention de pièces moulées et de revêtements présentant une faible perte de substance apr chauffage, FR1572570, 1967
- <sup>45</sup> S. OKAMOTO, M. KITAJIMA (Nitto Denko Corp), Production of unsaturated polyester-imide resins, JP1129013, 1987
- <sup>46</sup> A. KUKAMI, Y. YAMAMOTO (Mitsubishi Electric Corp), Preparation of curable heat resistant polyester resin, JP54070396, 1977
- <sup>47</sup> K.S. SIDORENKO, E.I. KHOFBAUER, Thermoreaktive Polyesterimidlacke ohne Loesungsmittel und Verfahren zu Deren Herstellung, DD144554, 1979
- <sup>48</sup> K. SCHMIDT, H. DANNENBAUM (Dr Beck & Co), Unsaturated homopolymerizable and/or copolymerizable polyester resins, US4146703, 1966
- <sup>49</sup> Auteur non spécifié (Dr Beck & Co), Polyesters insaturés et leur procédé de préparation, FR2010170, 1968
- <sup>50</sup> C. L. MAROS, J. DE ABAJO, Unsaturated polyester imides, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 55, 1976, pp. 73-83
- <sup>51</sup> A.C. FAZIO (Ranbar Electrical Materials Inc), Varnished compositions, methods for making the same and components made therefrom, WO9910405, 1997
- <sup>52</sup> D.W. MABREY, J. M. DYE (The P. D. George Company), Dicyclopentadiene-tris(2-hydroxyéthyl) isocyanurate-modified polyesters, US4623696, 1985
- <sup>53</sup> S. TOEDTER-KOENIG, G. HEGEMANN (Altana Electrical insulation GmbH), Impregnating resin composition, WO2005121246, 2004
- <sup>54</sup> J. MEIXNER, W. FISCHER (Bayer AG), Ungesättigte Polyesterharze enthaltende Mischungen une irhe Verwendung, DE19501176, 1995
- <sup>55</sup> P. PENCZEK, J. SOHDI *et al.*, Unsaturated Ester Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, 2006, 2627-2631
- <sup>56</sup> E.M.S. SANCHEZ, C.A.C. ZAVAGLIA *et al.*, Unsaturated polyester resins : influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties, *Polymer*, vol. 41, 2000, pp. 765-769
- <sup>57</sup> Y.S. YANG, Viscosities of unsaturated polyester resins: Combining effects of prépolymer structure, resin composition and temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 60, 1996, pp. 2387-2395
- <sup>58</sup> Auteur non spécifié (Wyandotte Chemical Corp), Polyester, GB1062756, 1962
- <sup>59</sup> Auteur non spécifié (FMC Corp), Improvements in and related to resins, GB994904, 1961

- 
- <sup>60</sup> Auteur non spécifié (Dow Chemicals Co), Vinyltoluene-unsaturated interpolymers and methods of making the same, GB731111, 1952
- <sup>61</sup> T. HIRABAYASHI (Matsushita Electric Works Ltd), Thermosetting resin composition, method for producing the same and thermosetting resin molded articles, JP2007262247, 2006
- <sup>62</sup> S. HIRAIISHI, M. SUZUKI (Dainippon Ink and Chemicals), Molding compositions, JP56152828, 1980
- <sup>63</sup> K. KARAKI, H. TSUNEMI (Kangafuchi Chemical Ind), Unsaturated polyester resin composition, JP61148266, 1984
- <sup>64</sup> H. NISHIGAKI, E. OMORI (Hitachi Chemical Co Ltd), Electric device insulating resin composition, JP6176938, 1992
- <sup>65</sup> T. KURASHIKI (Matsushita Electric Works Ltd), Unsaturated polyester resin composition, JP59049217, 1982
- <sup>66</sup> M. SUGAWARA, M. AKIYAMA (Sumitomo Bakelite Co), Thermosetting resin composition for sealing of photoconductor and photoconductor apparatus, JP2003252942, 2002
- <sup>67</sup> J. KATAGIRI, M. SAKAI (Hitachi Ltd), Thermosetting resin composition, JP57192422, 1981
- <sup>68</sup> Auteur non spécifié (General Electric), Improvements relating to electrical insulating structures, GB818038, 1954
- <sup>69</sup> E.N. PETERS, Z. LIN (General Electric), Method for electrical insulation and insulated electrical conductor US20070066710, 2005
- <sup>70</sup> A.J. DE KOENING, J.A. LOONTJENS (DSM Resins BV), Bismaleimide-containing thermosetting compositions and polymers, EP0108461, 1982
- <sup>71</sup> A.J. DE KOENING, J.A. LOONTJENS (DSM Resins BV), Compositions containing maleimide-amide compounds as well as the preparation and application thereof, EP0135964, 1983
- <sup>72</sup> B. GAWDZIK, T. MATYNIA *et al.*, Modification of unsaturated polyester resin with bismaleimide, J. Appl. Polym. Sci., vol. 82, 2001, pp. 2003-2007





## **CHAPITRE II**

### **Polyesters insaturés à fonctions terminales imide**



## A. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude et à l'amélioration de deux vernis VR30 et VR86, deux résines qui contiennent un oligomère polyester insaturé difonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ )-imide dilué dans le styrène. Plus précisément, ce chapitre est consacré à l'étude de l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques de ces deux résines, tout en considérant les contraintes de mise en œuvre inhérentes au type d'application visé (vernis liquide de viscosité inférieure à 2000 mPa.s, pouvant être réticulé selon un cycle thermique de six heures à 150°C...).

Pour cela, nous avons cherché à modifier la structure chimique des oligomères polyesters insaturés, en remplaçant par exemple les précurseurs imide utilisés en terminaison de chaîne, ou bien les diacides et les polyols par d'autres précurseurs, afin de voir comment ils influencent les propriétés de ces résines.

Par ailleurs, une partie de cette étude est consacrée à l'amélioration des conditions de mise en œuvre, en particulier en remplaçant le styrène traditionnellement utilisé par d'autres diluants, en vue de diminuer le taux de composés organiques volatils émis par ces résines lors de leur polymérisation.

## B. Les résines Von Roll

Comme indiqué précédemment, les résines VR30 et VR86 sont deux vernis d'imprégnation à base de polyesters insaturés à fonctions terminales imide dilués dans le styrène. Ces vernis sont utilisés conjointement avec divers types de paillettes de mica dans le domaine de l'isolation électrique de basse et haute tension, et jouent le double rôle d'isolant électrique et d'agent de cohésion mécanique entre les différents constituants des systèmes isolés.

### B.1. Préparation de la résine VR30

Industriellement, la synthèse de l'oligomère polyester utilisé pour la préparation du vernis VR30 se déroule en trois étapes successives, au cours desquelles sont ajoutés dans un ordre précis les réactifs. Cet oligomère ainsi obtenu est ensuite dilué dans un diluant réactif, généralement le styrène ou le vinyl toluène.

### B.1.1. Première étape : synthèse du N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide

La première étape consiste en la préparation d'un précurseur imide par réaction (visible en figure II.1) d'une amine hydroxylée sur un anhydride. Un mélange équimolaire d'anhydride tétrahydrophthalique et de monoéthanolamine (MEA) est ainsi chauffé à 180°C pendant plusieurs heures. L'eau produite par la réaction est éliminée par distillation. Des prélèvements réguliers permettent d'estimer l'avancement de la réaction, en mesurant l'indice d'acide du produit par dosage acido-basique, en utilisant une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium de concentration connue. La synthèse est arrêtée lorsque l'indice d'acide est inférieur à 5 mg<sub>KOH</sub>/g.

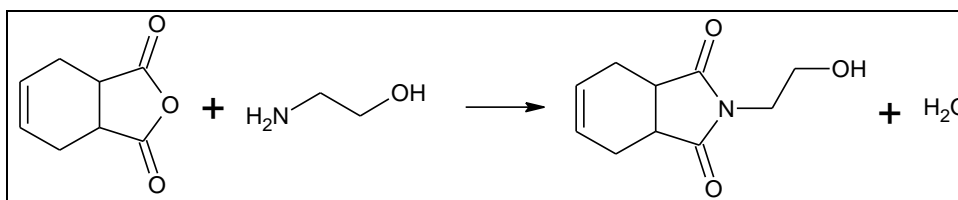


Figure II.1 : Schéma de synthèse du précurseur THPI

### B.1.2. Deuxième étape : ajout de diol et de diacide saturés

Dans le milieu réactionnel final de la première étape, on ajoute une certaine quantité d'acide isophtalique et de 2,2-diméthyl-1,3-propanediol (ou néopentyl glycol, noté NPG), ainsi qu'un dérivé de l'acide n-butyl stannioïque comme catalyseur de la réaction d'estérification (voir figure II.2).

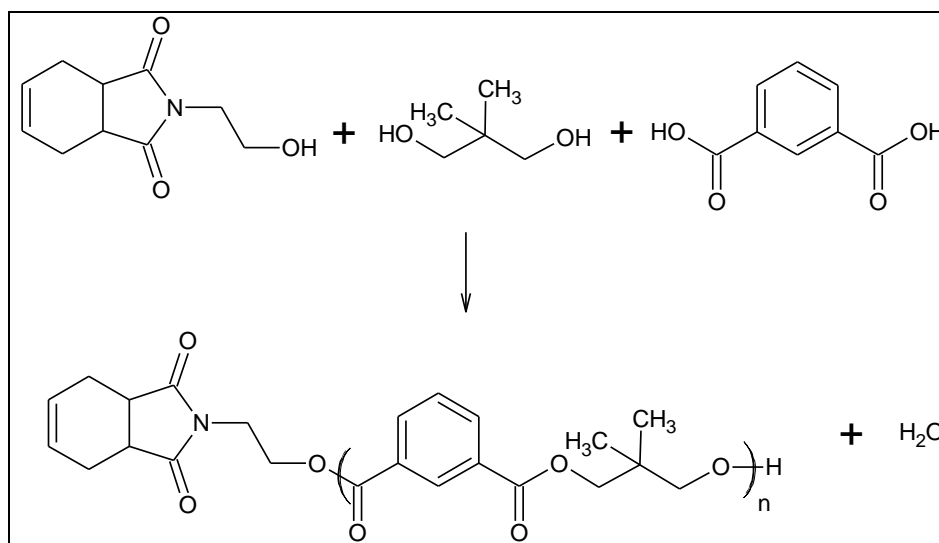


Figure II.2 : Schéma de synthèse de la deuxième étape de la synthèse de la base polyester VR30

Le mélange est ensuite chauffé plusieurs heures selon un cycle thermique prédéfini, et est maintenu sous atmosphère inerte. On suit l'évolution de l'indice d'acide et de la viscosité du produit en fonction du temps. L'eau produite est éliminée par distillation. La synthèse est arrêtée lorsque l'indice d'acide mesuré est égal à  $10 \pm 1$  mg<sub>KOH</sub>/g.

### B.1.3. Troisième étape : ajout de triol et d'acide insaturé

L'acide fumarique et le 2-éthyl-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol (ou triméthylol propane, TMP) sont ajoutés au produit de la réaction de la deuxième étape. Le mélange est alors chauffé sous atmosphère inerte selon un cycle de température prédéfini. La synthèse est arrêtée lorsque l'indice d'acide du milieu atteint la valeur de  $20 \pm 3$  mg<sub>KOH</sub>/g, et sa viscosité mesurée à 150°C comprise entre 5 et 7 poises. Le produit obtenu est ensuite stabilisé par ajout d'hydroquinone, afin de prévenir une gélification précoce. Les rapports molaires globaux des différents précurseurs utilisés pour cette synthèse sont : 1 mol de THPI pour 0,67 mol d'acide isophtalique, 2,25 mol de NPG, 2,08 mol d'acide fumarique et 0,337 mol de TMP.

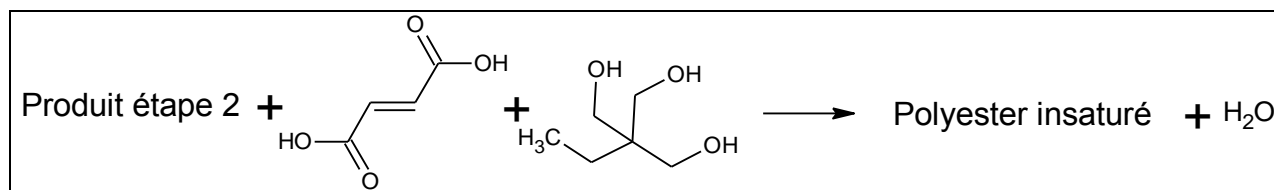


Figure II.3 : Schéma de synthèse de la troisième étape de la synthèse de la base polyester VR30

## B.2. Préparation de la résine VR86

La résine VR86 présente plusieurs différences avec la VR30 : les prépolymères polyester insaturés présentent des chaînes plus courtes, ne contiennent pas d'unités isophtaliques et ont une plus grande teneur en acides insaturés. Par ailleurs, la synthèse de cet oligomère se déroule en seulement deux étapes.

### B.2.1. Première étape : synthèse du N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide

La première étape consiste en la préparation de N-hydroxyéthyl tétrahydrophthalimide (THPI), comme présenté au paragraphe B.1.1.

### B.2.2. Seconde étape : ajout de polyols et de diacide insaturé

On ajoute au milieu réactionnel de l'étape précédente une certaine quantité d'acide fumarique, de TMP et de NPG (voir figure II.4). Les rapports molaires entre les différents réactifs sont définis comme suit : 1,76 mol de THPI, 0,9 mol de NPG, 2,415 mol d'acide fumarique et 0,567 mol de TMP. A la différence de la synthèse VR30, la présence d'un catalyseur d'étain n'est pas nécessaire pour réaliser la synthèse. Le mélange est chauffé plusieurs heures selon un cycle thermique prédéfini, toujours sous atmosphère inerte. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du produit en fonction du temps. La synthèse est arrêtée lorsque l'indice d'acide du milieu est égal à  $30 \pm 2$  mg KOH/g, et sa viscosité mesurée à  $150^\circ\text{C}$  comprise entre 3 et 5 poises. On ajoute alors de l'hydroquinone au prépolymère obtenu, afin de prévenir une gélification précoce.

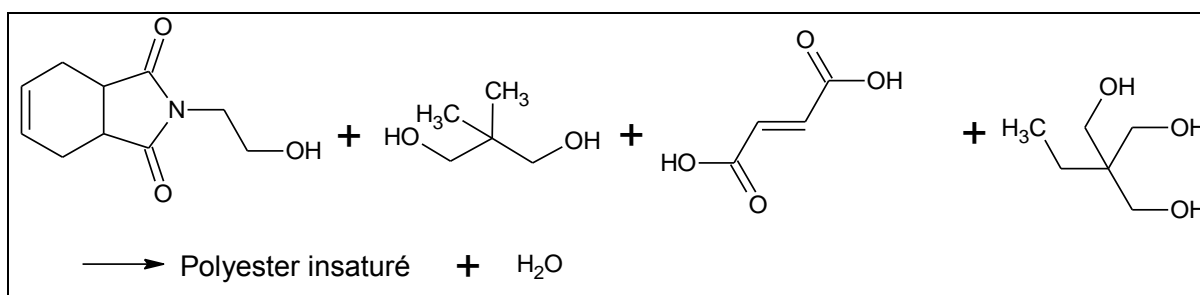


Figure II.4 : Schéma de synthèse de la deuxième étape de la synthèse de la base polyester VR86

### B.3. Formulation des oligomères dans les diluants réactifs

Des diluants réactifs doivent être utilisés conjointement à ces prépolymères, car à cause de leur forte viscosité, ils ne peuvent pas être mis en œuvre seuls. Pour formuler les résines VR86 et VR30, on introduit le prépolymère dans un mélangeur contenant du diluant réactif réfrigéré. La viscosité du mélange est ensuite contrôlée à  $25^\circ\text{C}$  à l'aide d'un viscosimètre cône-plan Brookfield, puis éventuellement ajustée par ajout de diluant jusqu'à obtenir la valeur de viscosité souhaitée (soit des valeurs de  $300 \pm 50$  mPa.s dans le cas des résines VR30 et VR86). Enfin, un couple d'amorceur / inhibiteur radicalaire est introduit, afin d'obtenir lors du processus de réticulation un temps de gel compris entre 3 et 7 minutes à  $120^\circ\text{C}$ .

Dans le cadre de cette thèse, nous avons voulu nous affranchir des effets de composition des résines. De ce fait, les résines formulées que nous avons préparées présentent toujours les mêmes taux de prépolymère, de diluant, d'amorceur et d'inhibiteur.

Concrètement, les résines à base de styrène sont formulés en solubilisant à chaud (entre 70 et 100°C) et sous agitation 70 parts d'oligomère polyester ou polyesterimide insaturé dans 30 parts de styrène et 0.03 parts d'inhibiteur, jusqu'à obtention d'une solution homogène. Une fois refroidie, on ajoute à cette résine 1 part d'amorceur de type pinacol. Les résines à base de diluants (méth)acryliques sont quant à elles constituées de 60 parts d'oligomère insaturé, 40 parts de diluant et 0.03 parts d'inhibiteur. Leur préparation se fait entre 80 et 110°C, jusqu'à solubilisation complète du polyester(imide) insaturé. Une fois le mélange refroidi, on ajoute 1 part d'amorceur de type pinacol.

## C. Précurseur imide fonctionnalisé alcool

L'agent de bout de chaîne utilisé ans les deux vernis VR30 et VR86 est le N-hydroxyéthyl tétrahydrophthalimide. La première voie possible pour améliorer les propriétés des résines est la modification de ces extrémités de chaîne et d'en mesurer les conséquences en termes de formulation, de réactivité du système et de propriétés thermiques et mécaniques des résines polymérisées.

Nous avons souhaité dans un premier temps étudier par une approche modèle la réactivité des motifs alcènes du motif THPI et du motif pressenti pour le remplacer (en l'occurrence le N-hydroxyéthyl nadimide) avec le styrène.

Nous avons également étudié l'influence de la nature du groupement terminal imide sur les propriétés des résines polymérisées, en remplaçant le THPI par le N-hydroxyéthyl nadimide.

### C.1. Synthèse et caractérisation de deux précurseurs imides

#### C.1.1. N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide

##### C.1.1.1 Synthèse du N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide

Nous avons synthétisé le N-(hydroxyéthyl)-tétrahydrophthalimide (THPI) selon la réaction présentée en figure II.1. La synthèse est réalisée sans solvant. On fait ainsi réagir à 180°C et dans les conditions stœchiométriques, l'anhydride tétrahydrophthalique (THPA) avec la monoéthanolamine (MEA). La réaction est fortement exothermique. Après trois heures de réaction, on obtient un liquide ambré qui recristallise lentement, jusqu'à obtention d'un solide jaune. L'indice d'acide du produit ainsi obtenu est égal à 3 mgKOH/g.



C.1.1.2 *Caractérisation structurale du THPI*

Ce produit a été caractérisé par RMN. Pour effectuer cette analyse RMN, le DMSO deutéré a été utilisé comme solvant et le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Ces mêmes conditions ont été appliquées pour le composé imide NI présenté ci-dessous. Quant au spectromètre utilisé, il est présenté dans la partie expérimentale (voir Annexe).

◆ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN du proton nous a permis de confirmer la structure de l'imide attendu (les déplacements chimiques des protons sont regroupés dans le tableau II.1), mais également de révéler la présence d'une faible quantité d'anhydride tétrahydrophthalique résiduel (présence de pics de faible intensité à 5.64). Par comparaison des intégrales des massifs à 5.90ppm (correspondant aux protons de la double liaison de l'imide) et à 5.64ppm (correspondant aux protons de la double liaison de l'anhydride), nous avons pu estimer la pureté de l'imide obtenu à 98%.

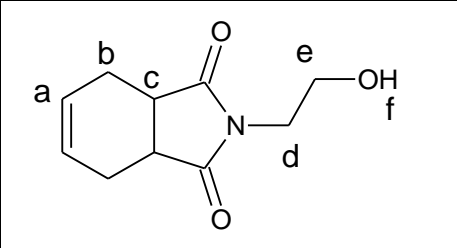
	Protons	ppm
	a	5.91
	b	2.30 / 2.57
	c	3.13
	d	3.71
	e	3.71
f	2.48	

Tableau II.1 : Déplacements chimiques des protons du THPI

◆ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN du carbone 13 a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du N-hydroxyéthyl tétrahydrophthalimide sont regroupés dans le tableau II.2.

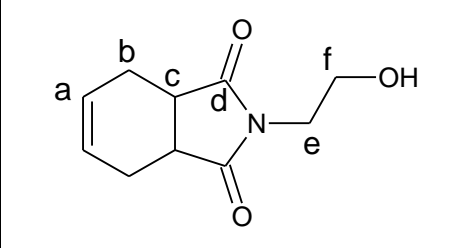
	<sup>13</sup> C	ppm
	a	127.37
	b	23.12
	c	38.72
	d	180.48
	e	41.03
f	59.14	

Tableau II.2 : Déplacements chimiques des <sup>13</sup>C du THPI

C.1.1.3 *Réactivité de l'insaturation du THPI avec le styrène*

Afin d'étudier la capacité des insaturations des motifs THPI à copolymériser avec le styrène, nous avons préparé un mélange équimolaire THPI/styrène, auquel on ajoute une petite quantité d'amorceur radicalaire de type pinacol (1% en masse). La solution ainsi

obtenue est introduite dans plusieurs tubes en Téflon hermétiquement fermés. Ces tubes sont ensuite chauffés en étuve, selon le cycle de réticulation thermique préalablement défini (une heure à 110°C, puis cinq heures à 150°C). A intervalles réguliers, le contenu d'un des tubes est analysé par RMN du proton afin de suivre la disparition des pics caractéristiques des insaturations du styrène et du THPI, et ainsi mesurer le taux d'insaturation qui a réagi.

Les analyses RMN sont réalisées dans le chloroforme deutéré pour bénéficier d'une bonne résolution des pics. La comparaison des intégrales du pic à 5.90 (correspondant aux deux protons de la double liaison du THPI) et du pic de référence à 3.70 ppm (correspondant à quatre protons aliphatiques du THPI) montre que, après six heures de réaction, moins d'un pourcent des insaturations du THPI a disparu. Parallèlement, en comparant l'intégrale du doublet de pics à 5.25 ppm (correspondant à un proton de l'insaturation du styrène) et celle du pic de référence, on observe une disparition rapide d'une grande partie des insaturations styréniques : le premier prélèvement réalisé une heure et demie après le début de la réaction montre que 81% des insaturations styréniques ont réagi. Après le six heures de réaction dans les conditions évoquées ci-dessus, 86% du styrène a polymérisé.

Cela signifie que, dans ces conditions expérimentales, les insaturations du THPI ne sont pas suffisamment réactives pour co-polymériser avec le styrène et que par voie de conséquence on peut considérer que lors de la polymérisation des résines VR 30 et VR86 les fonctions terminales ne participent pas au processus de réticulation.

### C.1.2. N-(hydroxyéthyl)-nadimide (NI)

Le N-(hydroxyéthyl)-nadimide est un précurseur imide insaturé qui entre dans la composition d'autres résines thermodurcissables hautes performances, comme par exemple le PMR-15. Nous avons estimé que son utilisation pouvait être potentiellement intéressante sur le plan des propriétés thermiques des vernis d'imprégnation.

#### C.1.2.1 Synthèse du N-hydroxyéthyl nadimide

Nous avons synthétisé le nadimide selon le schéma de la réaction présenté figure II.5 :

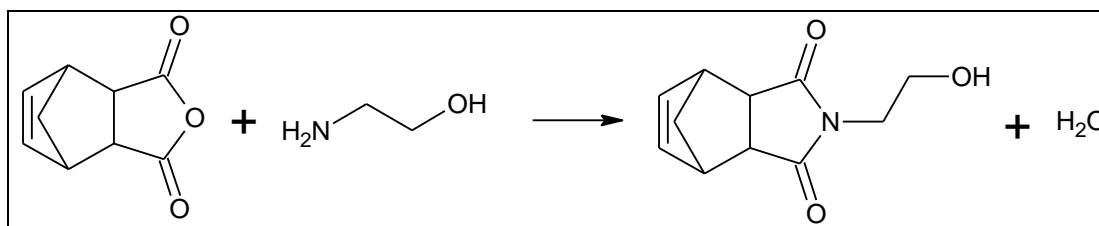


Figure II.5 : Schéma de synthèse du précurseur nadimide

La synthèse s'opère dans des conditions analogues à celle du THPI. La réaction, réalisée à 170 °C, met en présence un mélange équimolaire d'anhydride nadique et de MEA. Après trois heures de réaction, on obtient un liquide homogène ambré qui recristallise lentement en un solide jaune-ocre. L'indice d'acide du produit ainsi obtenu est mesuré à 4 mg<sub>KOH</sub>/g.

### C.1.2.2 Caractérisation structurale du NI

#### ♦ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN proton obtenu est en accord avec la structure du produit attendu (les déplacements chimiques des protons sont regroupés dans le tableau II.3). Ce spectre révèle également la présence des deux isomères endo et exo du composé.

	Protons	ppm
	a	6.13 (endo) / 6.30 (exo)
	b	3.31 (endo + exo)
	c	1.73 et 1.58 (endo) / 1.51 et 1.38 (exo)
	d	3.40 (endo) / 2.72 (exo)
	e	3.65
	f	3.59
	g	2.36

Tableau II.3 : Déplacements chimiques des protons du nadimide

L'absence de pics autres que ceux relatifs au composé attendu laisse penser que la pureté du produit est supérieure à 99%.

#### ♦ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN <sup>13</sup>C a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du N-hydroxyéthyl nadimide sont regroupés dans le tableau II.4.

	Protons	ppm
	a	134.43 (endo) / 137.81 (exo)
	b	45.81 (endo) / 47.87 (exo)
	c	52.15 (endo) / 42.76 (exo)
	d	44.90 (endo) / 45.32 (exo)
	e	178.37
	f	41.02
	g	60.28

Tableau II.4 : Déplacements chimiques des <sup>13</sup>C du NI

### C.1.2.1 Réactivité de l'insaturation du NI avec le styrène

De même que pour le THPI, nous avons cherché à estimer la réactivité des insaturations du nadimide vis-à-vis du styrène. Pour cela, nous avons utilisé deux techniques d'analyse différentes : d'une part, la spectroscopie RMN, comme utilisée précédemment dans le cas du THPI, et d'autre part la spectroscopie Raman, qui est un outil analytique suffisamment sensible pour suivre la disparition d'une insaturation.

De la même manière que dans le cas précédent, un mélange équimolaire nadimide/styrène a été préparé, auquel on ajoute une petite quantité d'amorceur au pinacol (1% en masse).

#### ♦ Analyse par RMN proton

Le mélange nadimide/styrène est introduit dans plusieurs tubes en Téflon hermétiquement fermés. Ces tubes sont ensuite chauffés en étuve, selon le même protocole utilisé pour le mélange THPI/styrène. L'analyse par RMN du proton, à différents temps de polymérisation, du mélange NI/styrène a été effectuée pour mesurer le taux d'insaturation qui a réagi, en observant la disparition des pics caractéristiques des insaturations du styrène et du nadimide.

La comparaison des intégrales des deux pics à 6.13 et 6.31 ppm qui correspondent aux deux protons de la double liaison des deux formes endo- et exo- du nadimide avec celles des deux pics servant de référence interne à 3.59 et 3.64 ppm et correspondant à quatre protons aliphatiques du nadimide montre que, après six heures de réaction, le taux d'insaturations du nadimide qui a réagi est inférieur à 1%. Dans le même temps, l'intensité du doublet de pics à 5.24 ppm (correspondant à un proton de l'insaturation du styrène) chute rapidement. En effet, le premier prélèvement réalisé une heure et demie après le début de la réaction montre que 85% des insaturations styréniques ont réagi pour atteindre 91% en fin de réaction.

#### ♦ Analyse par spectroscopie Raman du NI

Afin de confirmer ces résultats, nous avons cherché à réaliser un suivi cinétique de la polymérisation par spectroscopie Raman (l'appareillage est décrit en annexe). Sur le spectre Raman réalisé sur le mélange nadimide/styrène et présenté en figure II.6, on voit que les bandes caractéristiques des insaturations styréniques ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) et du nadimide ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ) sont distinctes.

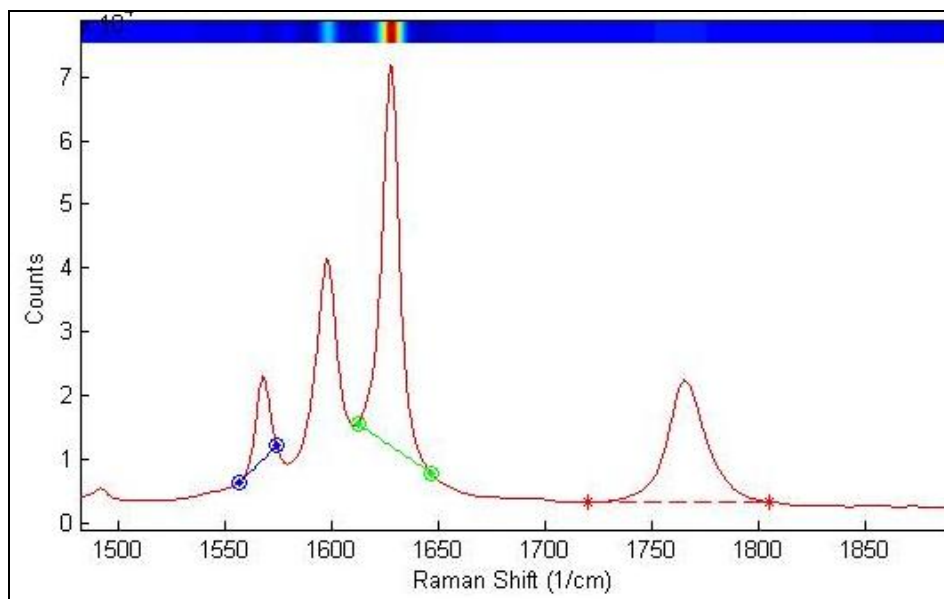


Figure II.6 : Spectre Raman entre 1500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  du mélange équimolaire nadimide/styrène

Il est donc possible d’observer l’évolution de ces deux bandes lors de la polymérisation du mélange (selon le cycle de réticulation thermique défini : une heure à 110°C puis cinq heures à 150°C).

Au cours de la polymérisation, on observe la disparition progressive de la bande correspondant aux insaturations styréniques. En comparant son intensité relative par rapport à une bande de référence (choisie à 1760  $\text{cm}^{-1}$ , bande caractéristique des liaisons C=O du nadimide), nous avons pu réaliser un suivi cinétique de la disparition des insaturations du styrène. Par ailleurs, nous avons vérifié que l’intensité de la bande correspondant à la double liaison nadimide, ne variait pas lors des six heures de réaction. La figure II.7 montre l’évolution de l’intensité relative des deux bandes caractéristiques des insaturations en fonction du temps lors de la polymérisation du mélange. Sur la courbe en vert, on observe que la disparition des insaturations du styrène est régulière (l’accélération observée à  $t=1\text{h}$  étant due à l’élévation rapide de température du milieu). En revanche, on constate sur la courbe en bleu que l’intensité relative de la bande caractéristique des insaturations du nadimide reste constante tout au long des six heures de réaction.

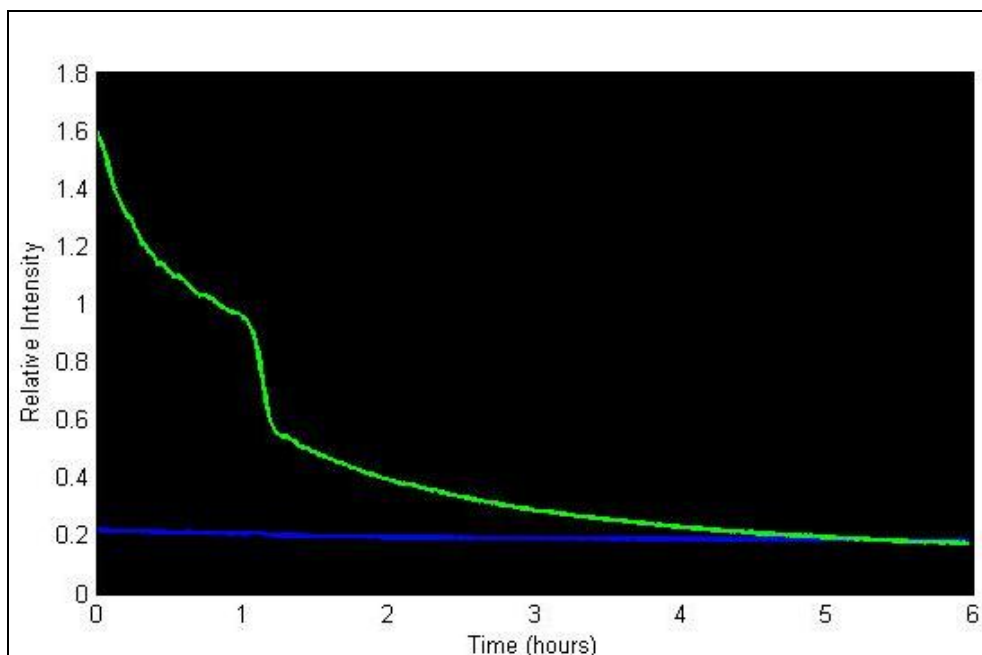


Figure II.7 : Evolution de l'intensité relative des bandes caractéristiques des insaturations styréniques (en vert) et du nadimide (en bleu) au cours de la polymérisation d'un mélange nadimide/styrène.

Il apparaît donc au vu de ces résultats que les insaturations du nadimide ne peuvent pas participer à la formation d'un réseau tridimensionnel lors de la réticulation thermique du système polyester insaturé-styrène.

### C.2. Polyesters insaturés à fonctions terminales imides

En dehors de l'aspect réactivité, nous avons souhaité substituer le THPI par le NI afin de voir quel était l'impact des extrémités de chaîne sur les conditions de mise en œuvre et les propriétés des résines. Pour cela, nous avons envisagé la synthèse d'une résine proche de la résine VR86, selon le schéma de synthèse présenté en figure II.8. Pour mieux apprécier l'effet du changement des extrémités de chaîne, la nature des autres précurseurs utilisés et les rapports molaires entre eux ont été choisis identiques.

Deux oligomères insaturés ont donc été préparés et sont désignés dans cette partie par les abréviations PE THPI et PE NI (PE pour polyester, suivi de l'abréviation du nom de l'agent de bout de chaîne utilisé). Ces deux oligomères ont ensuite été formulés dans des diluants réactifs, et les résines ainsi obtenues ont été caractérisées.

Compte tenu de la présence d'un précurseur trifonctionnel (en l'occurrence le TMP), qui peut induire une structure branchée, le calcul théorique d'une masse molaire est donc délicat, voire impossible. Néanmoins, si on suppose qu'un tel système aboutit préférentiellement à des structures linéaires, on peut alors utiliser une condition aux limites qui consiste à considérer le TMP comme étant difonctionnel. Dans ces conditions, on peut alors calculer une valeur de masse molaire moyenne théorique.

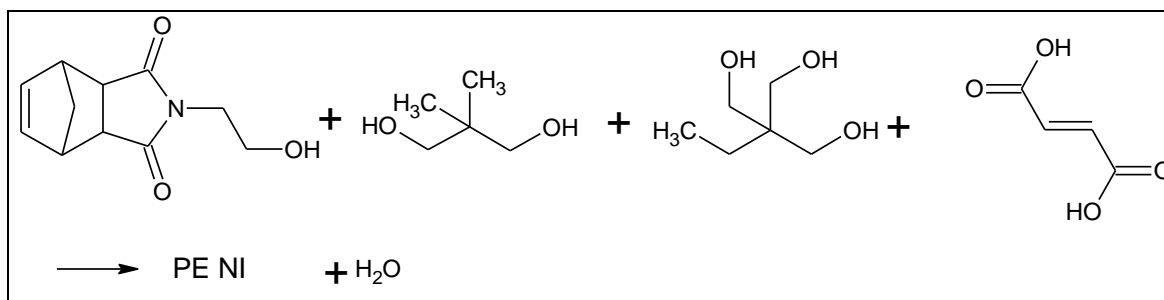


Figure II.8 : Schéma de synthèse du PE NI

## C.2.1. Synthèse et caractérisation des oligomères

### C.2.1.1 Synthèse des oligomères

Ces deux synthèses sont réalisées en masse, à des températures comprises entre 175 et 195°C pendant plusieurs heures. La polycondensation est suivie en mesurant l'évolution de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à différentes températures en fonction du temps. Les synthèses sont arrêtées lorsque les produits présentent un indice d'acide de 44 mg de KOH par gramme de produit. La viscosité mesurée à 150°C des deux oligomères est égale à 1,9 P pour le PE THPI, et 2,5 P pour le PE NI.

A titre indicatif, le suivi de synthèse réalisé sur le PE NI est présenté en figure II.9. Ces méthodes pour suivre l'évolution de la réaction ont été utilisées pour l'ensemble des autres synthèses évoquées dans ce chapitre et le chapitre suivant.

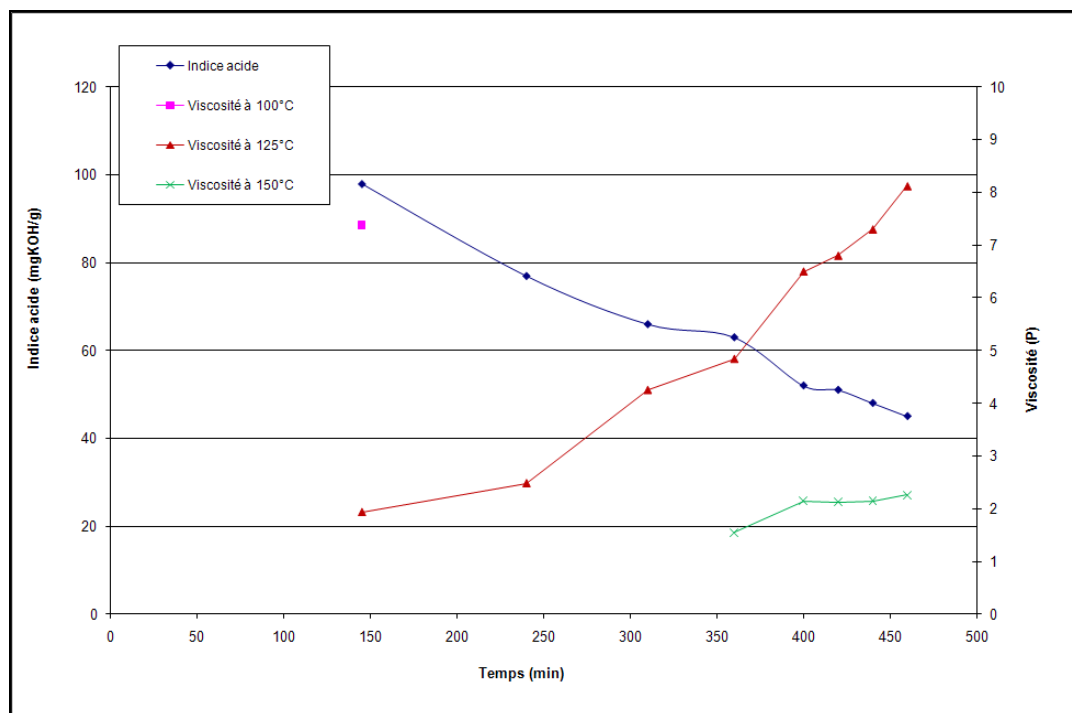


Figure II.9 : Suivi de synthèse du PE NI

### C.2.1.2 Caractérisation structurale des oligomères

Ces deux oligomères ont été analysés par RMN, afin de contrôler leur structure et de révéler la présence éventuelle de défauts de structures. Pour la réalisation des spectres RMN, ces deux oligomères ont été solubilisés dans du DMSO deutéré, le tétraméthylsilane servant de référence interne. Dans les deux cas, on observe entre 0 et 5 ppm plusieurs massifs de pics mal résolus dû à leur recouvrement partiel, rendant l'attribution précise des protons délicate. En revanche, on distingue très nettement sur le spectre du PE THPI le pic à 5.80 ppm relatifs aux insaturations de l'imide, ainsi que plusieurs pics entre 6.55 et 6.78 ppm correspondant aux protons des insaturations fumariques. La comparaison des intégrales de ces pics montre qu'on ne retrouve pas la totalité des insaturations fumariques attendues. Sur la base du calcul, on estime à 8% le taux d'insaturation manquant, qui d'après la littérature peuvent être attribuées à des réactions secondaires, et en particulier la réaction d'Ordelt.

Le spectre réalisé sur le PE NI montre également plusieurs pics entre 6.63 et 6.78 ppm, relatifs aux protons des insaturations fumariques de l'oligomère. Les pics à 5.98 et 6.28 ppm correspondent aux protons des insaturations du nadimide sous ses formes endo- et exo-. Par ailleurs, on note l'apparition d'un pic de faible intensité à 7.00 ppm. L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer la présence de ce pic est la formation du composé maléimide consécutive à une éventuelle réaction de rétro-Diels Alder, comme illustré figure II.10).



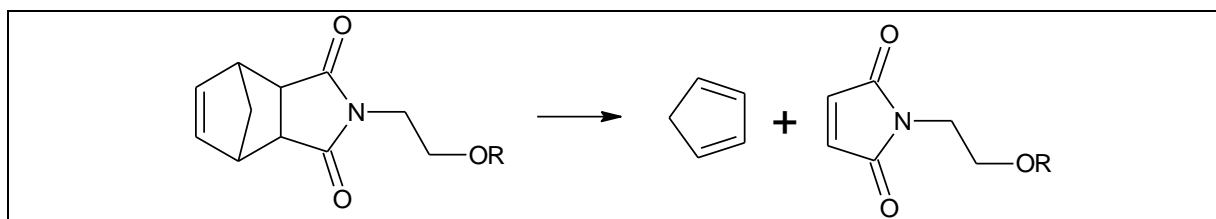


Figure II.10 : Schéma de réaction de rétro-Diels Alder sur les motifs nadimide

La comparaison des intégrales des pics correspondant aux protons de la double liaison fumarique et aux protons de la double liaison du motif nadimide indique qu'environ 11% des insaturations fumariques ont disparu, vraisemblablement dû à la réaction d'Ordelt.

### C.2.1.3 Détermination des masses molaires des oligomères

Afin de déterminer la taille et la masse molaire moyenne de ces oligomères, une analyse par chromatographie d'exclusion stérique a été envisagée (l'appareillage est décrit en annexe). Les mesures effectuées montrent que ces deux produits ont des masses molaires moyennes en nombre inférieures à 4000 g/mol (les valeurs sont regroupées dans le tableau II.5). L'oligomère PE NI présente des chaînes plus courtes que le PE THPI. Par contre, les indices de polymolécularité de ces deux polymères sont très proches

Oligomère	$\overline{M}_n$ théorique (g/mol)	$\overline{M}_n$ mesuré (g/mol)	$\overline{M}_w$ mesuré (g/mol)	Indice de polymolécularité
PE THPI	1083 (*)	4000	7700	1,9
PE NI	1107 (*)	2800	5100	1,8

Tableau II.5 : Masses molaires moyennes des deux oligomères

(\* : calculs effectués considérant l'hypothèse selon laquelle seules deux des trois fonctions alcool du TMP participent à la formation de l'oligomère)

### C.2.1.4 Viscosité des oligomères

La viscosité d'un oligomère est un paramètre important, qui conditionne la quantité de diluant réactif nécessaire pour atteindre la viscosité souhaitée de la résine finale. C'est pourquoi nous avons déterminé les profils de viscosité de ces deux oligomères dans un domaine de températures compris entre 110 et 175°C. Ces profils, obtenus à l'aide d'un viscosimètre cône-plan (décrit en annexe), sont visibles sur la figure II.11.

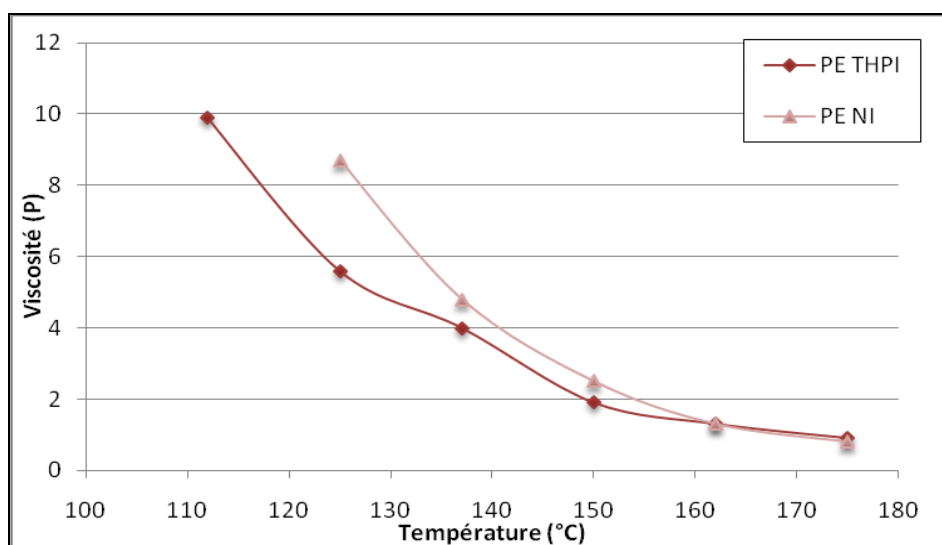


Figure II.11 : Viscosité des deux oligomères

Dans le domaine de températures compris entre 110 et 140°C, le PE THPI présente une viscosité plus faible que le PE NI ; cependant, au-delà de 140°C, l'écart entre les deux oligomères se réduit fortement, jusqu'à devenir négligeable après 160°C. Compte tenu des masses mesurées par chromatographie d'exclusion stérique, nous aurions pu nous attendre à observer un profil de viscosité du PE THPI plus élevé que celui du PE NI. Or, la situation est inverse et semble signifier que la nature du groupement terminal imide joue un rôle prépondérant dans le comportement rhéologique de ces résines.

#### C.2.1.5 Caractérisation thermique des oligomères

Les deux produits ont également été étudiés par DSC, afin de déterminer leur température de transition vitreuse  $T_g$ , et par ATG, pour analyser leur comportement thermique (en particulier, nous avons déterminé la température  $T_{95\%}$  à laquelle le polyester a perdu 5% de sa masse). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.6.

Oligomère	$T_g$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
PE THPI	10	192
PE NI	15	194

Tableau II.6 : Températures de transition vitreuse et  $T_{95\%}$  des oligomères

Les deux produits sont amorphes et ont des propriétés thermiques très proches : le remplacement du THPI par la nadimide entraîne seulement une légère augmentation de la valeur de température de transition vitreuse de l'oligomère.

## C.2.2. Formulation et caractérisation de résines

### C.2.2.1 Formulation et viscosités des résines

La solubilité de ces oligomères PEI a été testée dans trois diluants réactifs :

- le styrène, habituellement utilisé dans les formulations de vernis d'imprégnation,
- le néopentylglycol dipropoxylé diacrylate (NPGPO<sub>2</sub>), un diluant acrylique difonctionnel
- le 2-phenoxyéthyl acrylate (2PEA), un diluant acrylique monofonctionnel

Les formulations au styrène sont préparées selon le protocole décrit au paragraphe B.3. de ce chapitre. Les deux oligomères se solubilisent facilement dans les deux diluants et permettent d'obtenir des résines liquides, dont la viscosité a été mesurée à 25°C (voir tableau II.7).

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de NPGPO <sub>2</sub>	Formulation à base de 2PEA
	Viscosité de la résine à 25°C	Viscosité de la résine à 25°C	Viscosité de la résine à 25°C
PE THPI	2110 mPa.s	13100 mPa.s	4610 mPa.s
PE NI	2730 mPa.s	6040 mPa.s	15700 mPa.s

Tableau II.7 : Viscosités à 25°C des différentes résines

Les valeurs obtenues pour les formulations au styrène sont compatibles avec une application de type vernis d'imprégnation La formulation PE NI – Styrène présente néanmoins une viscosité légèrement supérieure à son homologue PE THPI – Styrène.

En revanche, on constate des écarts importants entre les viscosités des résines formulées à base de NPGPO<sub>2</sub>. En effet, la résine PE THPI-NPGPO<sub>2</sub> présente une viscosité deux fois plus importante que celle du PE NI-NPGPO<sub>2</sub>. Cette tendance s'inverse pour les formulations au 2PEA, la résine PE NI-2PEA est trois fois plus visqueuse que la PE THPI-2PEA. Une hypothèse possible pour expliquer ces différences est l'interaction spécifique soluté-solvant.

### C.2.2.2 Emissions de composés organiques volatils

Le taux d'émissions de composés organiques volatils (COV) est un paramètre capital pour l'application vernis d'imprégnation car il reflète l'émission de vapeurs organiques dans l'atmosphère durant la mise en œuvre de la résine. Ainsi le niveau de tolérance visé actuellement est de l'ordre de 5%. Pour nos résines, ce taux a été mesuré par pesée, en comparant la masse d'un échantillon avant et après polymérisation. Le cycle thermique adopté pour la polymérisation est : une heure à 110°C puis cinq heures à 150°C.

Les taux de COV émis par les différentes résines étudiées sont regroupés dans le tableau II.8.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de NPGPO <sub>2</sub>	Formulation à base de 2PEA
	Taux d'émissions de COV lors de la réticulation thermique de la résine	Taux d'émissions de COV lors de la réticulation thermique de la résine	Taux d'émissions de COV lors de la réticulation thermique de la résine
PE THPI	6.3%	1.3%	9.1%
PE NI	6.0%	2.3%	8.4%

Tableau II.8 : Taux de COV émis par les résines lors de leur réticulation thermique

Ces résultats sont dans l'ensemble corrects. On peut considérer que la majorité du styrène est incorporé au réseau lors de sa polymérisation. Les formulations au NPGPO2 ne dégagent quant à elles pratiquement pas de composés volatils. En revanche, les taux de COV mesurés pour les formulations au 2PEA sont nettement plus élevés. Dans l'ensemble, il n'y a que de faibles écarts entre les formulations à base de PE THPI et celles à base de PE NI.

### C.2.2.3 Etude de la stabilité thermique

Pour étudier la stabilité thermique des résines polymérisées, nous avons observé les pertes de masse de plusieurs échantillons de produit polymérisé placés dans une étuve à 220°C sous air pendant mille heures (voir résultats figure II.12).

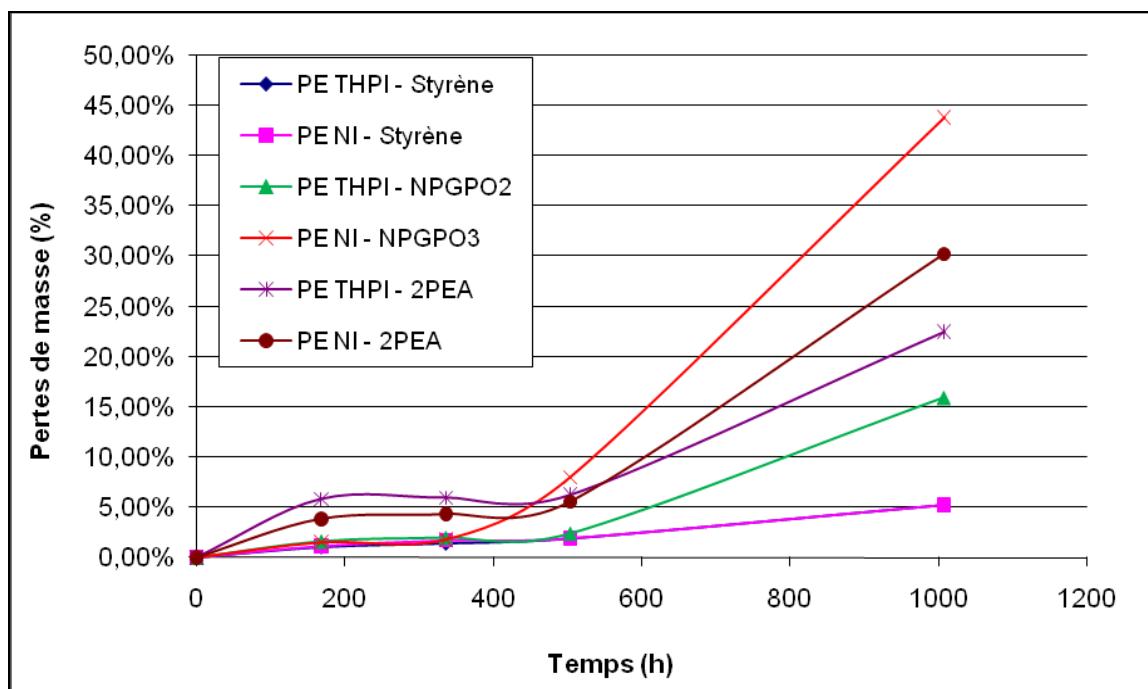


Figure II.1 : Suivis de pertes de masse en fonction du temps des différentes résines réticulées

Ces résultats appellent plusieurs commentaires. En fonction de la nature du diluant réactif, on peut considérer que les formulations à base de styrène permettent d'obtenir des résines réticulées plus stables : On n'observe que 5% de pertes de masse après 1000h, alors que les formulations au 2PEA et au NPGPO2 présentent des pertes de masse supérieures à 15%.

On constate que lors des 500 premières heures, les résines polymérisées ont une perte modérée, de l'ordre de 5%, mais au-delà de ce temps de vieillissement, pour les résines formulées avec les diluants (méth)acryliques, on observe une augmentation brutale du phénomène de dégradation.

Toujours par rapport à l'application de type vernis d'imprégnation, la tenue thermique des résines formulées dans ces deux diluants (méth)acryliques est nettement insuffisante.

#### C.2.2.4 *Propriétés mécaniques des résines polymérisées*

Pour évaluer le comportement mécanique de ces résines polymérisées, le test Flexion trois points sur Helicoidal Coil, couramment employé pour caractériser les vernis d'imprégnation, a été utilisé. Pour chaque formulation à tester, un lot d'éprouvettes torsadées de fil de cuivre (nommées Helicoidal Coils, ou HC) est imprégné de résine, puis traité thermiquement selon le cycle thermique préalablement établi (une heure à 110°C, puis cinq heures à 150°C) afin de réticuler la résine. Le principe de la méthode, qui nécessite l'utilisation d'une machine de traction (décrite dans la partie Annexe), consiste alors à mesurer la force nécessaire pour rompre les éprouvettes.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.9. Il y a peu de différences entre les propriétés mécaniques des deux résines polymérisées à base de styrène. En revanche, pour les résines polymérisées à base de diluants acryliques, on observe des écarts plus importants, et c'est avec le PE THPI que les propriétés sont les meilleures.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de NPGPO <sub>2</sub>	Formulation à base de 2PEA
	Résistance mécanique moyenne	Résistance mécanique moyenne	Résistance mécanique moyenne
PE THPI	5.0 daN	6.1 daN	5.6 daN
PE NI	5.8 daN	4.4 daN	3.6 daN

Tableau II.9 : Résistance mécanique au test de flexion trois points sur éprouvettes HC

## D. Précurseurs polyols

Pour tenter d'améliorer les propriétés des résines, nous avons également envisagé le remplacement des précurseurs polyols utilisés pour la synthèse de ces polyesters insaturés. Dans un premier temps, nous avons remplacé le précurseur triméthylol propane par le néopentyl glycol, afin d'estimer l'impact du caractère linéaire ou ramifié de la structure macromoléculaire sur les propriétés des résines.

Il a été également envisagé de changer la nature du diol pour modifier les conditions de mise en œuvre et les propriétés de la résine, démarche évoquée dans la littérature.

### D.1. Changement des polyols de la structure du PE

Sachant que les propriétés des polymères telles que la résistance mécanique, la stabilité thermique, la solubilité et bien d'autres propriétés sont dépendantes de la nature chimique de la chaîne macromoléculaire, nous avons envisagé de tester différents diols en lieu et place du néopentyl glycol et du triméthylol propane utilisés dans les résines Von Roll.

Nous avons donc réalisé la synthèse de plusieurs oligomères à partir de différents précurseurs diols, de N-hydroxyéthyl nadimide et d'acide fumarique selon le schéma de synthèse présenté figure II.13.

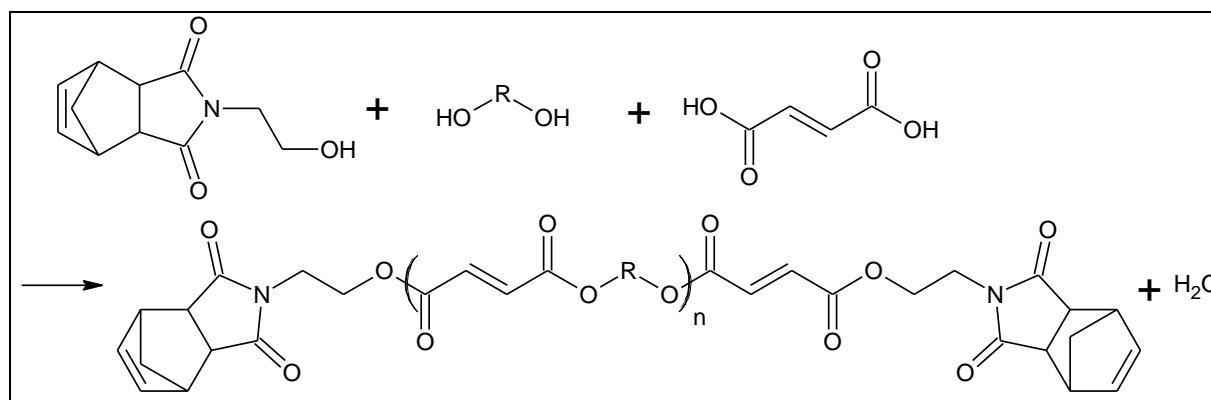


Figure II.2 : Schéma de synthèse de résines PE insaturées

Le choix des diols retenus dans le cadre de cette étude, a été fait sur la base des critères suivants : les fonctions alcool doivent être des alcools primaires, car ils présentent une meilleure réactivité avec les fonctions acide carboxylique ; ils doivent avoir un point d'ébullition suffisamment élevé pour limiter voire éviter leur évaporation lors de la polymérisation et enfin ils doivent être disponibles commercialement, compte tenu du contexte industriel de cette étude.

Cinq précurseurs diols ont ainsi été sélectionnés :

- le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, ou néopentyl glycol (NPG),
- le 2-méthyl-1,3-propanediol (MPD),
- le 4,8-bis(hydroxyméthyl)tricyclo[5.2.1.0]décane, ou tricyclodécane diméthanol (TCDDM),
- le 1,4-cyclohexane diméthanol (CHDM),
- le bisphénol A diéthoxylé (BPADE).

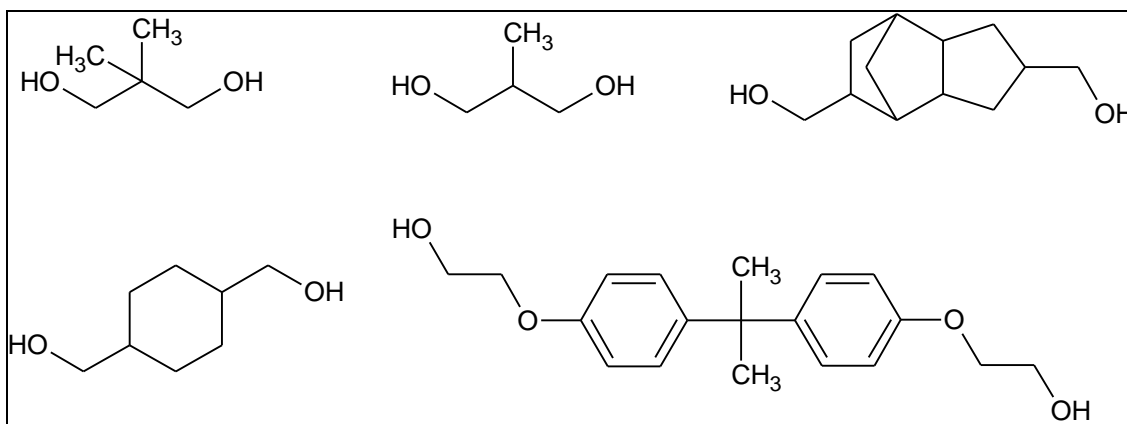


Figure II.3 : Structures du NPG, MPD, TCDDM, CHDM et BPADE

La nature très différente de ces diols a permis d'évaluer différents effets, tels que le caractère aromatique avec le BPADE, la nature dissymétrique de la structure moléculaire du diol tel que le TCDDM, ou encore le caractère cycloaliphatique du diol tel que le CHDM, sur les propriétés finales des résines.

En sachant que la viscosité d'un polymère mis en solution croit avec l'augmentation de sa masse molaire, l'utilisation de ces polyesters dans la formulation d'un vernis d'imprégnation nécessite de contrôler la dimension des chaînes si on veut bénéficier d'une faible viscosité imposée par le procédé de mise œuvre de ces vernis d'imprégnation. Ce paramètre dimensionnel est d'autant plus prépondérant qu'on cherche à atteindre des concentrations importantes (de l'ordre de 70%) en prépolymère dans la formulation.

Par conséquent, nous avons envisagé ces synthèses d'oligomères en visant une masse molaire moyenne en nombre d'environ 1500 g/mol. Pour ce faire, nous avons choisi pour tous ces oligomères de fixer une valeur du degré de polymérisation moyen de 6,3. Le nadimide ajouté en bout de chaîne est introduit en excès : dans ces conditions, les rapports molaires

entre réactifs sont de 1.75 moles de diol pour 2.415 moles d'acide fumarique et 1.76 mol de nadimide. Le  $\overline{M}_n$  théoriques des différents PEI varient entre 1030 et 1740 g/mol (voir tableau II.16).

Dans la suite de cette partie, les différents oligomères polyesters seront nommés de la façon suivante : on utilisera l'abréviation PE pour polyester suivie de l'acronyme du précurseur diol employé. A titre d'exemple, on appellera PE NPG l'oligomère obtenu à partir de NPG, d'acide fumarique et de nadimide.

### D.1.1. Synthèse et caractérisation des polyesters insaturés

#### D.1.1.1 Synthèse

La synthèse de cinq oligomères a ainsi été réalisée, sans solvant, à des températures comprises entre 160 et 190°C, pendant plusieurs heures. Comme mentionné précédemment pour les résines PE THPI et PE NI, l'évolution de la polymérisation est suivie en mesurant la décroissance de l'indice d'acide. Parallèlement, on observe une augmentation régulière de la viscosité en fonction du temps de réaction. Les synthèses sont arrêtées lorsqu'on atteint un indice d'acide de  $40 \pm 4$  mg<sub>KOH</sub>/g.

Oligomère	Indice d'acide (mg <sub>KOH</sub> /g)	Viscosité à 150°C (P)	Mn théorique (g/mol)
PE BPADE	41	1,8	1736
PE CHDM	38	2,4	1197
PE NPG	44	0,9	1071
PE TCDDM	37	2,6	1360
PE MPD	39	0,7	1027

Tableau II.10 : Indice d'acide final, viscosité mesurée à 150°C et masse molaire moyenne théorique des cinq oligomères

Parmi les produits obtenus, on observe qu'une fois isolé, le PE CHDM recristallise lentement, jusqu'à devenir entièrement opaque. Les quatre autres oligomères restent translucides.

#### D.1.1.2 Caractérisation structurale des oligomères

Ces cinq oligomères ont fait l'objet d'une caractérisation par RMN proton. En premier lieu, on constate là encore que la zone spectrale allant de 0 à 5 ppm comporte de nombreux massifs de pics mal résolus. Pour cette raison, elle n'a pas pu être précisément analysée.



On identifie en revanche sans difficultés les pics correspondants aux protons de la double liaison des motifs fumarique (massif de pics à 6.69 ppm) et nadimide (deux pics à 5.97 et 6.28 ppm, correspondant aux formes endo/exo des motifs nadimide), ainsi que le pic à 7.00 ppm, relatif aux protons du motif maléimide qui résulte de la transformation des motifs norbornène par rétro-Diels Alder.

La comparaison des valeurs des intégrales de ces pics permet d'estimer pour chaque oligomère, le rapport molaire entre motifs fumariques et nadimides. Par ce calcul, on a obtenu pour chaque oligomère une valeur inférieure à la quantité théorique définie par le rapport molaire des réactifs fumariques et nadimides. Comme précédemment, nous en avons déduit que ce différentiel correspondait à une perte de motifs fumariques par réaction d'Ordelt (voir tableau II.11).

Oligomère	Taux d'insaturations fumariques disparues par réaction d'Ordelt
PE BPADE	Non mesurable (*)
PE CHDM	17%
PE NPG	19%
PE TCDDM	19%
PE MPD	18%

Tableau II.11 : Taux de disparition des insaturations par réaction d'Ordelt de différents PE préparés

(\* Dans le cas du PE BPADE, les protons aromatiques des motifs bisphénol ont un déplacement chimique de 7.06 et 6.83 ppm : les pics se superposent à ceux des protons des insaturations fumariques et du nadimide. L'intégration précise de ces pics est alors difficile à réaliser, et le rapport molaire entre les différents motifs du PE BPADE n'est pas mesurable.)

#### D.1.1.3 Détermination des masses molaires des oligomères

Les masses molaires des différents oligomères ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique. Seul le polyester PE CHDM n'a pas pu être analysé, en raison de sa mauvaise solubilité dans les solvants habituellement utilisés en CES. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.12.

Le fait de viser de faibles masses molaires pour ces oligomères a rendu difficile l'analyse. En effet, le pic d'élution se superpose partiellement au pic de l'eau, rendant difficile leur intégration et donc la détermination précise des masses molaires moyennes des polyesters. Bien qu'entachées d'une certaine erreur, les valeurs de  $\overline{M}_n$  mesurées permettent néanmoins de vérifier l'ordre de grandeur des masses molaires des résines.

Oligomère	$\overline{M}_n$ théorique (g/mol)	$\overline{M}_n$ mesuré (g/mol)	$\overline{M}_w$ mesuré (g/mol)	Indice de polymolécularité
PE BPADE	1736	1300	1800	1,4
PE NPG	1071	3200	7600	2,4
PE TCDDM	1360	2400	5200	2,1
PE MPD	1027	3300	6100	1,9

Tableau II.12 : Masses molaires moyennes théoriques et mesurées des cinq oligomères

On constate une inversion dans les valeurs de masses molaires moyennes : alors que le PE BPADE présentait la valeur de  $\overline{M}_n$  théorique la plus élevée, sa valeur mesurée s'avère être la plus faible. Inversement, alors que le calcul théorique donnait les PE NPG et PE MPD comme étant les plus courts, avec une masse molaire moyenne proche de 1000 g/mol, les analyses CES montrent les valeurs de  $\overline{M}_n$  les plus élevées, de l'ordre de 3300 g/mol. Ces écarts sont peut-être dus à une différence de réactivité des fonctions alcool des différents diols.

#### D.1.1.4 Viscosité des oligomères

La viscosité de ces différents oligomères polyesters a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône-plan, dans un domaine de températures comprises entre 100 et 180°C. Les profils de viscosités ainsi obtenus sont visibles sur la figure II.15.

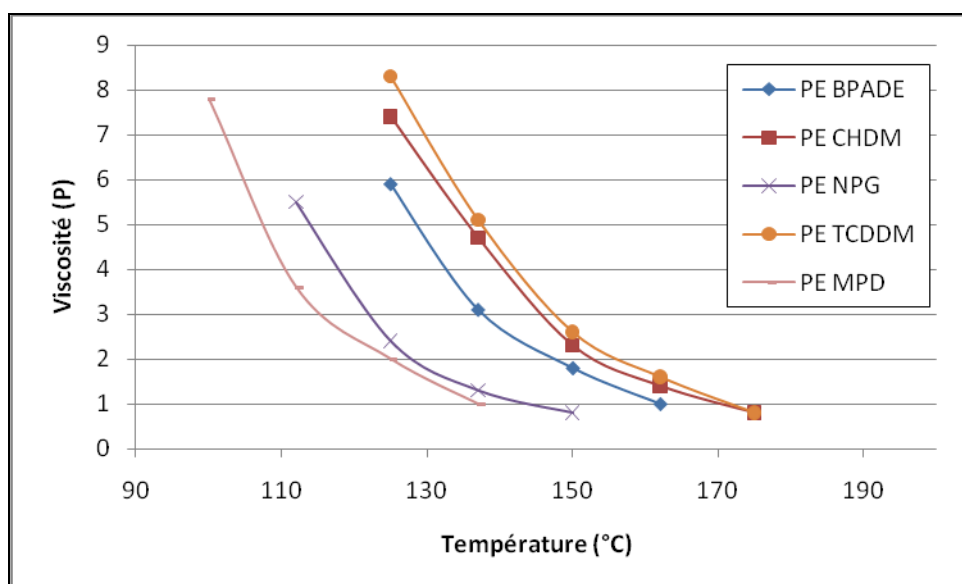


Figure II.4 : Evolution de la viscosité des oligomères en fonction de la température

Il apparait, à la lecture de ce graphique, que le choix du diol utilisé pour ces synthèses de polyesters a une influence très importante sur la viscosité des oligomères. Compte tenu des masses molaires mesurées, nous aurions pu nous attendre à obtenir une viscosité plus élevée pour le PE NPG et le PE MPD. Ce résultat semble signifier que les diols BPADE, TCDDM et CHDM induiraient une rigidité de chaîne plus importante et dont l'influence serait prépondérante sur la viscosité par rapport à la longueur de chaîne.

#### D.1.1.5 *Caractérisation thermique des oligomères*

Ces quatre oligomères ont également été étudiés par DSC, afin de déterminer leur comportement thermique et leur température de transition vitreuse, et par ATG, afin de mesurer leur perte de masse en fonction de la température. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.13.

Oligomère	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>95%</sub> (°C)
PE BPADE	26	232
PE NPG	11	179
PE TCDDM	23	195
PE MPD	11	189

Tableau II.13 : Températures de transition vitreuse et T<sub>95%</sub> des oligomères

En ce qui concerne la transition vitreuse, on peut avancer la notion de rigidité de chaîne pour expliquer la plus grande valeur de T<sub>g</sub> pour les polyesters PE TCDDM et PE BPADE. S'agissant des résultats issus de l'analyse thermogravimétrique, on peut considérer que les polyesters PE NPG, PE MPD et PE TCDDM ont un comportement thermique analogue. Par ailleurs, le caractère aromatique du BPADE peut expliquer le meilleur profil thermique du PE BPADE.

### D.1.2. Formulation et caractérisation de résines

#### D.1.2.1 *Formulation et viscosité des résines*

La solubilité de ces oligomères PE a été évaluée dans les deux diluants réactifs que sont le styrène (habituellement utilisé dans les formulations de vernis d'imprégnation) et le néopentylglycol dipropoxylé diacrylate (NPGPO2). Etant donné le fort taux de COV mesuré pour les résines précédentes, le diluant 2PEA n'a pas été retenu dans le cas présent. Les différentes résines à base de styrène sont préparées selon la méthode décrite précédemment (voir paragraphe B.3. de ce chapitre).

Si le PE CHDM se solubilise à chaud dans les deux diluants réactifs, on constate lors du retour à température ambiante une cristallisation du prépolymère : la résine devient opaque et entièrement solide. L'ajout d'une plus grande quantité de diluant (jusqu'à un ratio massique de 50% de PE / 50% de diluant) ne permet pas d'obtenir une formulation liquide.

Par contre, les autres PE se solubilisent facilement à chaud dans les deux diluants et permettent d'obtenir des résines liquides, dont la viscosité a été mesurée à 25°C (voir tableau II.14).

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de NPGPO2
	Viscosité de la résine à 25°C	Viscosité de la résine à 25°C
PE BPADE	2110 mPa.s	9880 mPa.s
PE NPG	840 mPa.s	3240 mPa.s
PE TCDDM	1800 mPa.s	10600 mPa.s
PE MPD	1030 mPa.s	3850 mPa.s

Tableau II.14 : Viscosités à 25°C des différentes résines

Il y a de grandes différences entre les formulations au styrène et les formulations au NPGPO<sub>2</sub>, qui peuvent s'expliquer par de plus grande interactions entre le diluant acrylique et le polyester. Par ailleurs on constate que pour chaque diluant, la variation de la viscosité en fonction du polyester est cohérente avec celle mesurée pour l'oligomère. Enfin, on peut considérer que les résines à base de NPGPO<sub>2</sub> et formulées à partir de PE TCDDM et PE BPADE sont trop visqueuses pour permettre leur mise en œuvre dans des conditions industrielles.

#### D.1.2.1 *Emissions de composés organiques volatils*

Le taux d'émissions de COV de ces différentes résines a été mesuré comme évoqué précédemment. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.15.

Les taux d'émissions mesurés des différents systèmes sont dans l'ensemble corrects : moins d'un quart du styrène introduit s'évapore lors de la réticulation des résines. En ce qui concerne les formulations au NPGPO<sub>2</sub>, les valeurs sont encore plus faibles, sauf pour la formulation PE BPADE – NPGPO<sub>2</sub>. La difficulté du NPGPO<sub>2</sub> à réagir avec les insaturations du PE BPADE peut être à l'origine de ce taux élevé de COV.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de NPGPO2
	Taux de COV émis lors de la réticulation thermique de la résine	Taux de COV émis lors de la réticulation thermique de la résine
PE BPADE	7,3 %	9,7 %
PE NPG	6,4 %	2,7 %
PE TCDDM	5,8 %	1,7 %
PE MPD	7,5 %	2,5 %

Tableau II.15 : Taux de COV émis par les résines lors de leur réticulation thermique

### D.1.2.2 Etude de la stabilité thermique des résines polymérisées

Comme évoqué précédemment, la perte de masse des différentes résines polymérisées en fonction du temps a été suivie, sous air et à 220°C (voir résultats tableau II.23).

S'agissant des résines à base de styrène, les profils de perte de masse des PE MPD, PE NPG et PE TCDDM sont similaires. Par contre, et de façon surprenante, compte tenu du caractère aromatique apporté par le diol, le PE BPADE présente une perte de masse plus importante. (voir figure II.16).

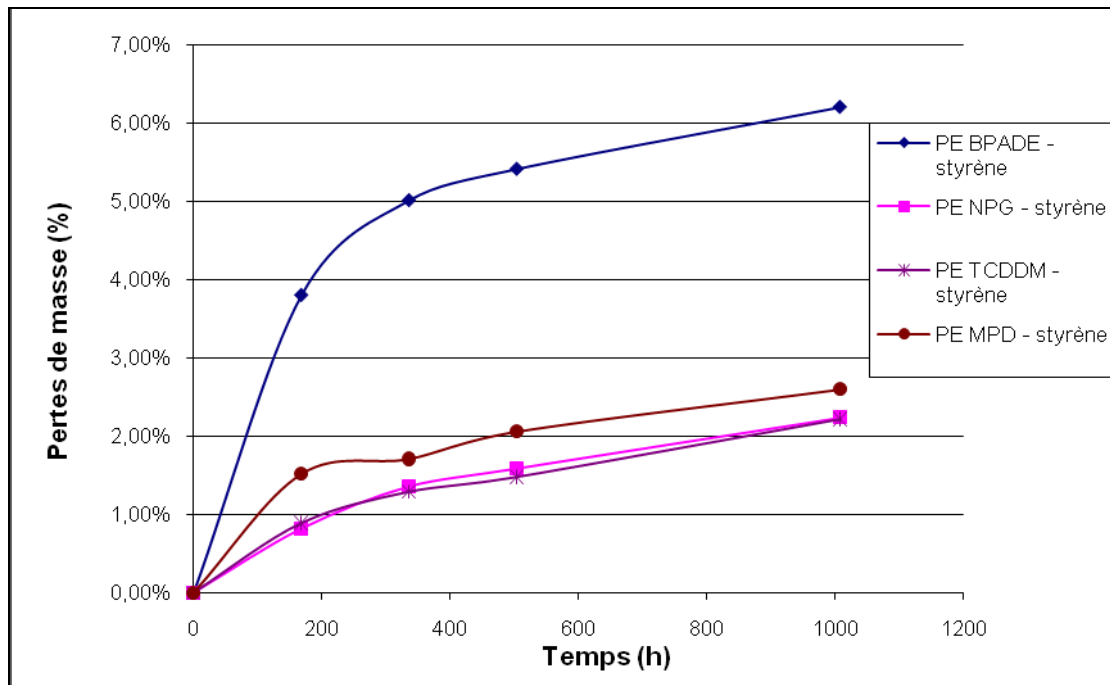


Figure II.5 : Suivis de masse pendant 1000 heures à 220°C des différentes résines réticulées à base de styrène

En revanche, les pertes de masse des produits à base de NPGPO2 sont plus importantes (voir figure II.17). En particulier, on remarque une accélération subite de la dégradation des quatre résines après 400 heures à 220°C. Cette dégradation est d'ailleurs plus marquée pour les deux résines PE MPD – NPGPO<sub>2</sub> et PE NPG – NPGPO<sub>2</sub>.

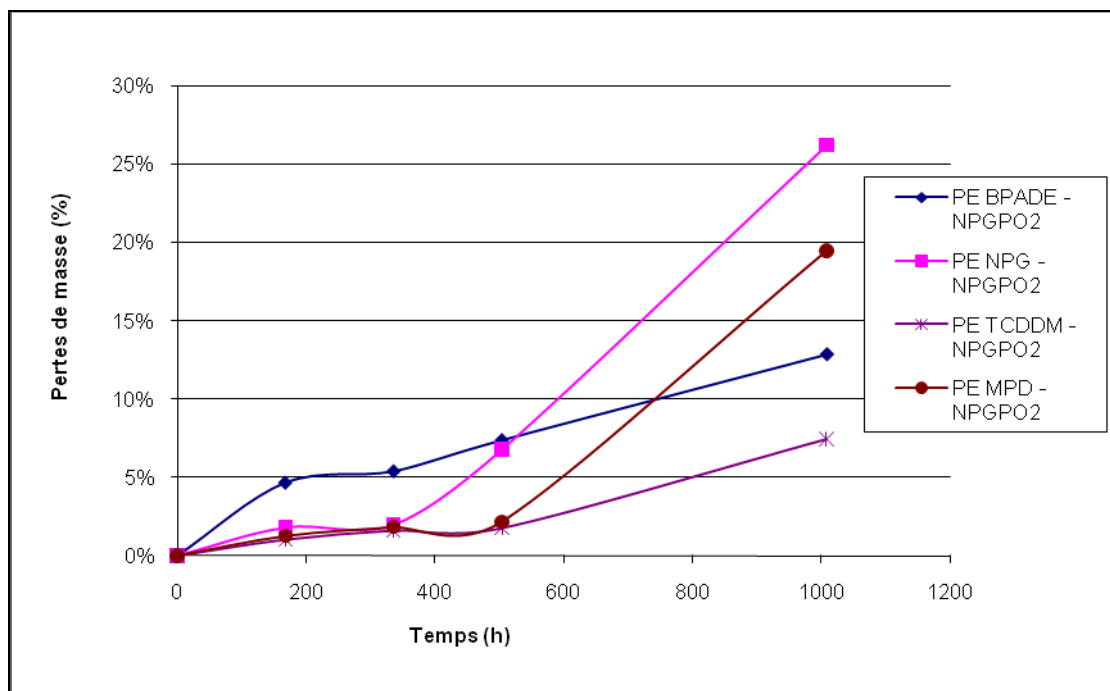


Figure II.6 : Suivis de masse pendant 1000 heures à 220°C des différentes résines réticulées à base de NPGPO<sub>2</sub>

### D.1.2.3 Propriétés mécaniques des résines polymérisées

Des essais de flexion trois points ont été réalisés afin d'estimer la tenue mécanique de ces résines polymérisées, toujours selon le même protocole (cf. paragraphe C.2.2.4). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.16.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de NPGPO <sub>2</sub>
	Résistance mécanique moyenne	Résistance mécanique moyenne
PE BPADE	5,4 daN	7,0 daN
PE NPG	3,5 daN	6,0 daN
PE TCDDM	8,7 daN	5,7 daN
PE MPD	4,2 daN	5,1 daN

Tableau II.16 : Résistance mécanique au test de flexion trois points sur éprouvettes HC

La tenue mécanique des résines à base de NPGPO2 peut être considérée comme identique. En revanche, parmi les résines à base de styrène, de plus grandes disparités sont observables : il apparaît que le système PE TCDDM – Styrène présente une meilleure tenue mécanique que les autres.

## ***D.2. Caractère linéaire/ramifié des polyesters insaturés à fonctions terminales imides***

En dehors de notre recherche en vue d'améliorer les propriétés des résines, l'utilisation de polyols uniquement difonctionnels au lieu d'un couple diol-triol peut avoir un autre avantage sur le procédé de synthèse. En effet, dans le cas de l'incorporation de précurseurs trifonctionnels, on peut dans certaines conditions être confronté à des problèmes de gélification du milieu réactionnel.

### **D.2.1.Synthèse et caractérisation d'oligomères polyesters insaturés à fonctions terminales imides**

Pour étudier l'influence du caractère linéaire ou ramifié des polyesters sur leurs propriétés, nous avons préparé deux oligomères :

- Un polyester tridimensionnel (abrégé PE Tridim) préparé à partir de N-hydroxyéthyl tétrahydrophthalimide (THPI), de néopentyl glycol (NPG), de triméthylol propane (TMP) et d'acide fumarique, selon la synthèse de type VR86.
- Un polyester linéaire (abrégé PE Lin), basé sur la même synthèse VR86, mais en substituant le TMP par une quantité équivalente en fonctions alcool de NPG (voir figure II.18), le rapport global entre fonctions alcool et fonctions acide carboxylique restant inchangé. Dans ces conditions, la masse molaire moyenne théorique de cet oligomère est de 1071 g/mol.

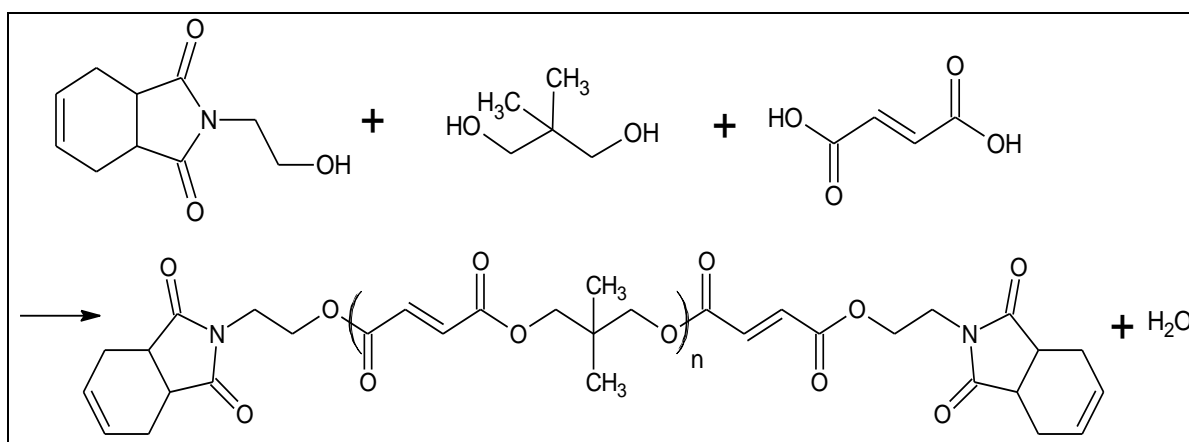


Figure II.7 : Schéma de synthèse de la résine polyester linéaire

### D.2.1.1 Synthèse des oligomères

Les deux synthèses évoquées plus haut ont ainsi été réalisées en masse, à des températures comprises entre 175 et 220°C, pendant plusieurs heures. L'évolution de la polymérisation est suivie en mesurant d'une part la décroissance de l'indice d'acide, et d'autre part l'augmentation de la viscosité à différentes températures. Les synthèses sont arrêtées lorsque l'indice d'acide atteint une valeur de  $40 \pm 4$  mg<sub>KOH</sub>/g. Les valeurs d'indice d'acide et de viscosité mesurée à 150°C sont regroupées dans le tableau II. 17.

Oligomère	Indice d'acide (mg <sub>KOH</sub> /g)	Viscosité à 150°C (P)
PE Tridim	36	4,8
PE Lin	42	0,8

Tableau II.17 : Indice d'acide et viscosité à 150°C des oligomères en fin de synthèse

### D.2.1.2 Caractérisation structurale des oligomères

Ces deux produits ont été caractérisés par RMN proton. L'allure du spectre du PE Tridim est similaire à celle du spectre de l'oligomère VR86. Comme pour l'oligomère VR86, la zone spectrale allant de 0 à 5 ppm n'a pas pu être précisément analysée. Par contre, la comparaison des valeurs des intégrales des pics à 5.80 ppm (relatif aux protons des insaturations des motifs THPI) et du massif de pics relevé à 6.69 ppm (correspondant aux protons de la double liaison fumarique) permet d'évaluer le taux d'insaturations qui ont été consommées par la réaction secondaire d'Ordelt. Le taux calculé est ici d'environ 20%.



Le spectre réalisé sur le PE Lin montre également de nombreux massifs de pics entre 0 et 5 ppm. La comparaison des intégrales des pics relatifs aux protons des insaturations fumariques (massif de pics autour de 6.66 ppm) et ceux des insaturations des motifs THPI (pic à 5.81 ppm) indique qu'environ 8% des insaturations fumariques ont disparu par réaction d'Ordelt.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la différence de taux de réaction secondaires entre les deux synthèses. La première concerne la durée de la réaction, légèrement plus importante (environ 30 minutes) dans le cas de la synthèse du PE Tridim, qui favoriserait cette réaction secondaire. L'autre hypothèse consiste à considérer que la troisième fonction alcool du triol dans le cas du PE Tridim participerait préférentiellement à la réaction d'Ordelt.

#### D.2.1.3 Détermination des masses molaires des oligomères

Les masses molaires des deux oligomères ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.18.

Oligomère	$\overline{M}_n$ théorique (g/mol)	$\overline{M}_n$ mesuré (g/mol)	$\overline{M}_w$ mesuré (g/mol)	Indice de polymolécularité
PE Lin	1071	3200	8700	2,7
PE Tridim	1083 (*)	4300	11900	2,8

Tableau II.18 : Masses molaires moyennes théoriques et mesurées des deux oligomères

(\* : calcul effectué en considérant l'hypothèse selon laquelle seules deux fonctions du TMP participent à la polycondensation)

L'écart observé entre les masses des chaînes de ces deux oligomères peut s'expliquer par les effets de branchement, plus importants dans le cas du PE Tridim que dans le PE Lin.

#### D.2.1.4 Viscosité des oligomères

Comme évoqué précédemment, la viscosité de ces deux polyesters a été mesurée dans un domaine de températures comprises entre 100 et 190°C. Les profils de viscosités ainsi obtenus sont visibles sur la figure II.19.

On observe un écart important entre les profils de viscosité de ces deux produits : le PE Lin présente une viscosité bien plus faible que le PE Tridim.

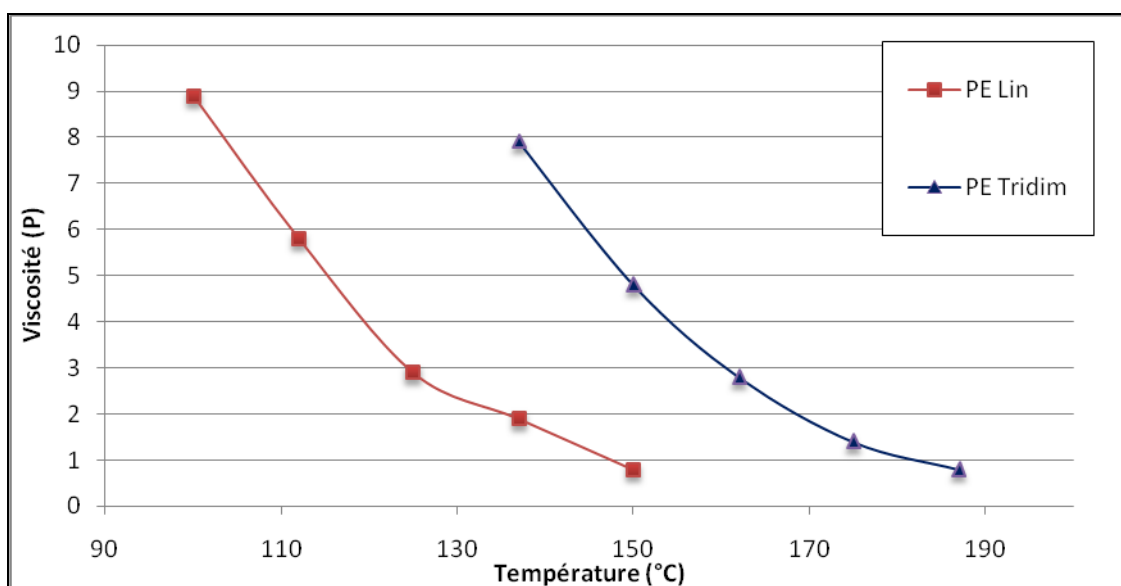


Figure II.8 : Evolution de la viscosité des oligomères en fonction de la température

#### D.2.1.5 Caractérisation thermique des oligomères

Ces deux produits ont également été étudiés d'une part par DSC, afin de déterminer leur comportement thermique et leur température de transition vitreuse  $T_g$ , et d'autre part par ATG, afin de mesurer leur dégradation en fonction de la température. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.19.

Oligomère	$T_g$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
PE Lin	21	210
PE Tridim	17	253

Tableau II.19 : Températures de transition vitreuse et  $T_{95\%}$  des oligomères

Au vu de ces résultats, il apparaît que le caractère tridimensionnel de ces oligomères améliore nettement leur résistance à la dégradation thermique, mais n'a pas d'effet significatif sur leur température de transition vitreuse.

## D.2.2. Formulation et caractérisation de résines

### D.2.2.1 Formulation et viscosité des résines

La solubilité de ces oligomères PEI a été évaluée dans les deux diluants réactifs, que sont le styrène et le 1,4-butanediol diméthacrylate (BDDMA). L'utilisation de ce diluant méthacrylique a été envisagée compte tenu de la faible stabilité thermique observée avec les diluants NPGPO<sub>2</sub> et 2PEA mentionnés ci-dessus. Par ailleurs, son fort pouvoir diluant a été également une raison de ce choix.

Les formulations sont préparées selon le protocole décrit au paragraphe B.3. de ce chapitre. Les oligomères se solubilisent facilement à chaud dans les deux diluants et permettent d’obtenir des résines liquides, dont la viscosité a été mesurée à 25°C (voir tableau II.20).

Comme attendu au vu des profils de viscosité des oligomères, les résines formulées à partir du PE Lin présentent une viscosité nettement inférieure à celles formulées à partir du PE Tridim. Par ailleurs, il est intéressant de noter qu’avec le BDDMA, les viscosités des résines sont équivalentes à celles formulées dans le styrène, contrairement aux résines précédentes, où les diluants acryliques conduisaient à des viscosités plus élevées. Ces résultats tendent à confirmer le fort pouvoir diluant du BDDMA.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de BDDMA
	Viscosité de la résine à 25°C	Viscosité de la résine à 25°C
PE Lin	620 mPa.s	870 mPa.s
PE Tridim	2470 mPa.s	2410 mPa.s

*Tableau II.20 : Viscosités à 25°C des différentes résines*

#### D.2.2.1 *Emissions de composés organiques volatils*

Nous avons mesuré le taux de composés organiques volatils émis au cours de la polymérisation des résines et selon le cycle de température établi (une heure à 110°C puis cinq heures à 150°C). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau II.21.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de BDDMA
	Taux de produits émis lors de la réticulation thermique de la résine	Taux de produits émis lors de la réticulation thermique de la résine
PE Lin	8,6%	2,0%
PE Tridim	7,7%	1,9%

*Tableau II.21 : Taux de COV émis par les résines lors de leur réticulation thermique*

Si on compare les deux formulations au styrène, on constate que les taux de COV émis sont proches, de même que pour celles obtenues à partir du BDDMA. Le résultat également important est la faible teneur en COV mesurée pour les formulations avec le BDDMA, qui est comparable aux résultats obtenus avec le NPGPO<sub>2</sub> mentionné dans le paragraphe ci-dessus.

D.2.2.2 *Etude de la stabilité thermique des résines polymérisées*

Nous avons également suivi les pertes de masse d'échantillons de résine polymérisée placés dans une étuve à 220°C pendant 1000 heures.

Comme on peut le voir figure II.20, le profil de dégradation des résines quelque soit le diluant sont similaires. Cependant, on peut remarquer que les résines formulées au styrène se dégradent plus lentement. Les valeurs de pertes de masse après 1000 heures à 220°C sont légèrement inférieures à 5%, soit des valeurs proches de la norme fixée dans le cahier des charges (pertes de masse inférieures à 5% après mille heures à 220°C).

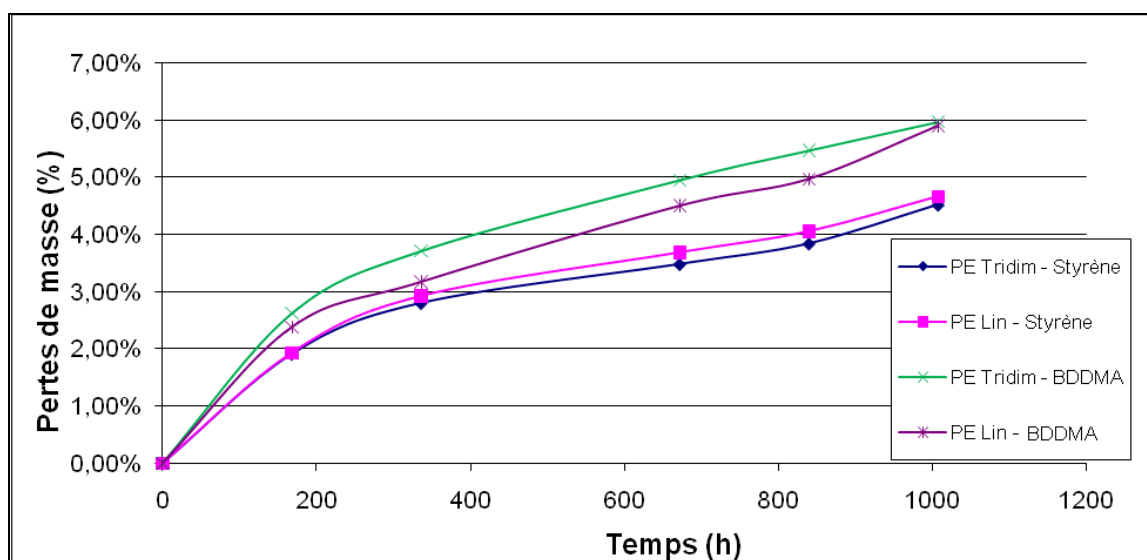


Figure II.9 : Suivis de masse pendant 1000 heures à 220°C des différentes résines réticulées

D.2.2.3 *Propriétés mécaniques des résines polymérisées*

Comme pour les résines présentées ci-dessus, des essais de flexion trois points ont été réalisés afin d'estimer la tenue mécanique de ces résines polymérisées, selon le protocole décrit au paragraphe C.2.2.4. de ce chapitre. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.22.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de BDDMA
	Résistance mécanique moyenne	Résistance mécanique moyenne
PE Lin	7,0 daN	5,1 daN
PE Tridim	7,3 daN	6,4 daN

Tableau II.22 : Résistance mécanique au test de flexion trois points sur éprouvettes HC

Au vu des résultats obtenus, on peut considérer que quels que soient le type de résine et le diluant, les propriétés mécaniques sont équivalentes.

## E. Précurseurs di acides insaturés

Dans notre approche pour modifier les propriétés des résines en modifiant la composition chimique des chaînes macromoléculaires du polyester, nous avons également envisagé de changer la nature du précurseur di acide insaturé.

### E.1. Remplacement de l'acide fumarique par l'anhydride maléique

Le précurseur que nous avons retenu pour remplacer l'acide fumarique est l'anhydride maléique, utilisé couramment pour la synthèse de polyesters insaturés. La synthèse d'un PE équivalent à celui utilisé pour la formulation de la résine VR86, a été préparée en substituant simplement l'acide fumarique par l'anhydride maléique. Pour mieux appréhender l'effet d'un tel changement, nous avons comparé tout d'abord les propriétés de ce polyester (nommée PE MAL) avec celles du polyester utilisé dans la formulation de la résine VR86 (renommé ici PE FUM), ou les propriétés des résines correspondantes formulées dans différents diluants réactifs.

#### E.1.1. Synthèse et caractérisation des polyesters insaturés

##### E.1.1.1 Synthèse

La synthèse du PE MAL, comme illustré figure II.21, a été réalisée en masse, entre 170 et 200°C, pendant cinq heures et demie. Comme indiqué dans les synthèses décrites précédemment, l'évolution de la polymérisation est suivie en mesurant l'indice d'acide et la viscosité du milieu réactionnel. Les valeurs d'indice d'acide et de viscosité mesurée à 150°C sont regroupées dans le tableau II.23.

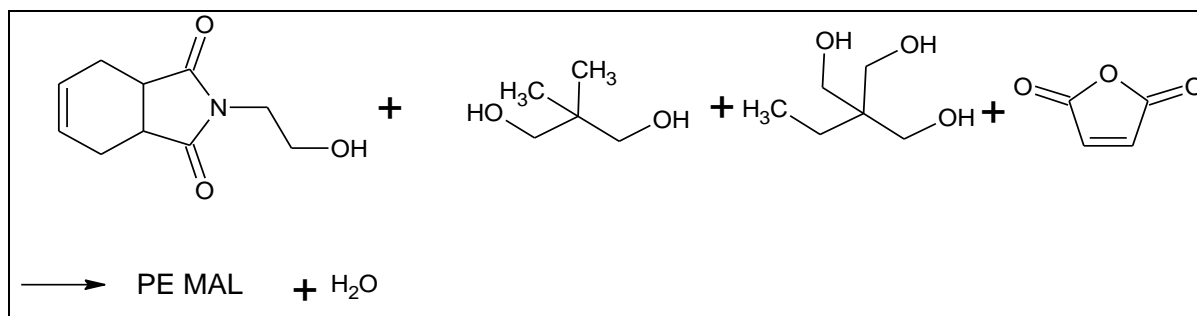


Figure II.10 : Schéma de synthèse du PE MAL

Par rapport à la synthèse du PE FUM, on peut noter que celle du PE MAL est bien plus rapide. Pour atteindre un indice d'acide inférieur à 40 mg<sub>KOH</sub>/g, la synthèse du PE MAL nécessite un cycle thermique de 5h30 entre 170 et 200°C, contre 7h20 entre 175 et 215°C dans le cas de la synthèse du PE FUM. Ceci est dû à la plus grande réactivité de l'anhydride maléique par rapport à l'acide fumarique.

Oligomère	Indice d'acide (mg <sub>KOH</sub> /g)	Viscosité à 150°C (P)
PE FUM	36	4,8
PE MAL	39	2,6

Tableau II.23 : Indice d'acide et viscosité à 150°C des oligomères en fin de synthèse

### E.1.1.2 Caractérisation structurale des oligomères

La structure du PE MAL a été confirmée par une analyse RMN proton. Le spectre obtenu est assez similaire à celui du PE FUM, à la différence qu'on observe à la fois les pics à 6,66 ppm caractéristiques des motifs fumariques et les pics caractéristiques à 6.33 et 6.45 ppm des motifs maléiques. La présence de ces deux pics est expliquée par la conversion maléique, fumarique. La comparaison des valeurs des intégrales de ces pics indique qu'environ 78% des insaturations maléiques sont converties en insaturations fumariques.

On constate par ailleurs que le taux d'insaturations de cet oligomère est inférieur à celui visé, d'environ 15%, que nous avons attribué là encore à la réaction d'Ordelt.

### E.1.1.3 Détermination des masses molaires des oligomères

Les masses molaires  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$  du PE MAL ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique et comparées à celles du PE FUM. Les valeurs sont reportées dans le tableau II.24.

Oligomère	$\overline{M}_n$ théorique (g/mol)	$\overline{M}_n$ mesuré (g/mol)	$\overline{M}_w$ mesuré (g/mol)	Indice de polymolécularité
PE MAL	1083 (*)	6500	17300	2,7
PE FUM	1083 (*)	4300	11900	2,8

Tableau II.24 : Masses molaires moyennes mesurées des deux oligomères

(\* : calcul effectué en considérant le cas limite où seules deux fonctions du TMP participent à la polycondensation)

L'oligomère PE MAL présente des valeurs de masses molaires supérieures au PE FUM. Les deux oligomères ont néanmoins un indice de polymolécularité très proche.

E.1.1.4 *Viscosité des oligomères*

La viscosité du PE MAL a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône-plan, dans un domaine de températures comprises entre 125 et 190°C. Comme on peut le voir figure II.22, le profil de viscosité du PE MAL est sensiblement plus faible que celui du PE FUM. Ce résultat peut paraître surprenant si on prend en compte uniquement le paramètre masse molaire pour justifier la viscosité des oligomères. Par contre, si on considère que la viscosité d'un polymère est affectée par la symétrie de sa chaîne, on peut alors comprendre que le PE MAL soit moins visqueux que le PE FUM. En effet, de part la configuration Z de la fonction maléique, la chaîne macromoléculaire présente une plus forte dissymétrie que celle ne contenant que des motifs fumariques de configuration E.

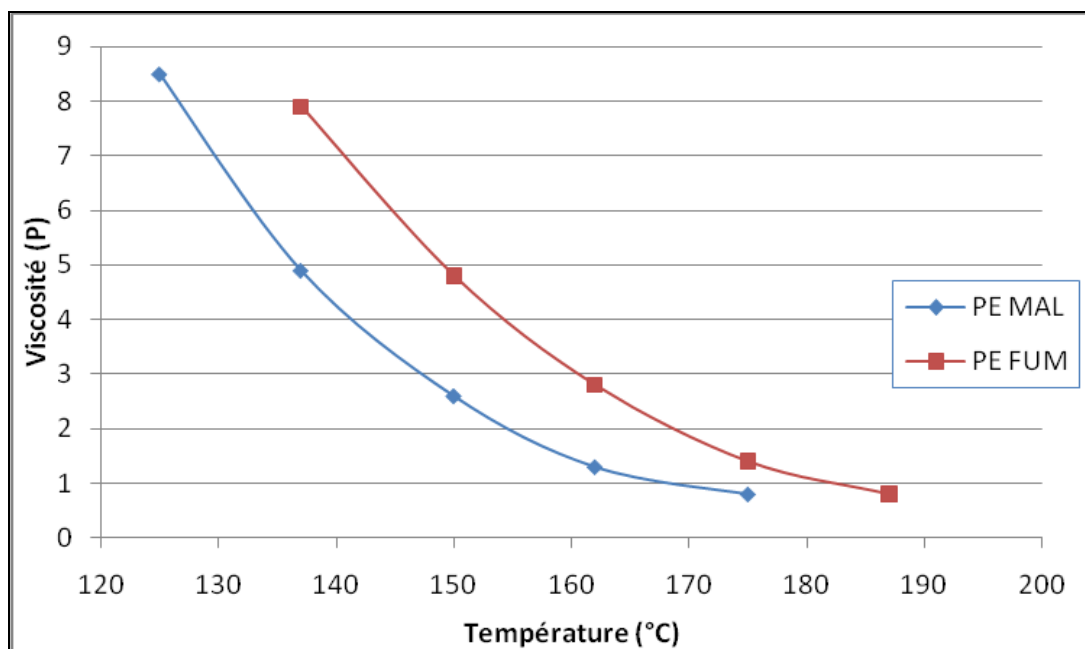


Figure II.11 : Evolution de la viscosité des oligomères en fonction de la température

E.1.1.5 *Caractérisation thermique des oligomères*

La température de transition vitreuse et la  $T_{95\%}$  du PE MAL ont été mesurées respectivement par DSC et par ATG. Les valeurs obtenues, ainsi que celles du PE FUM, sont regroupées dans le tableau II.25.

Oligomère	$T_g$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
PE MAL	18	226
PE FUM	17	253

Tableau II.25 : Températures de transition vitreuse et  $T_{95\%}$  des oligomères

Au vu de ces résultats, on peut considérer que les propriétés thermiques de ces deux oligomères sont relativement proches. La seule différence observable concerne la T95% de ces deux produits. L'oligomère synthétisé à partir d'anhydride maléique se dégrade à plus basse température que le PE FUM.

### E.1.2. Formulation et caractérisation de résines

#### E.1.2.1 Formulation et viscosité des résines

L'oligomère PE MAL a été solubilisé dans le styrène et le BDDMA. Il se solubilise facilement à chaud dans ces deux diluants, selon le protocole décrit au paragraphe B.3. La viscosité des différentes résines à 25°C a été mesurée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II.26).

Comme attendu au regard des profils de viscosité des oligomères, on constate que ces diluants réactifs sont moins visqueux que ceux formulés à partir de PE FUM. La différence est plus marquée pour la résine formulée dans le styrène.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de BDDMA
	Viscosité de la résine à 25°C	Viscosité de la résine à 25°C
PE MAL	1210 mPa.s	1940 mPa.s
PE FUM	2470 mPa.s	2410 mPa.s

Tableau II.26 : Viscosités à 25°C des différentes résines

#### E.1.2.1 Emissions de composés organiques volatils

Nous avons mesuré le taux de composés organiques volatils (COV) émis par ces deux résines lors de leur réticulation thermique selon le cycle de température établi. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II.27.

Si on compare les résultats obtenus avec ceux des résines à base de PE FUM, on constate qu'avec le diluant styrène, les valeurs sont comparables. Par contre, avec le BDDMA, le taux de COV est plus élevé dans le cas de la résine PE FUM. Ceci dit, cette valeur est relativement faible et intéressante pour une application résine d'imprégnation.



Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de BDDMA
	Taux de COV émis lors de la réticulation thermique de la résine	Taux de COV émis lors de la réticulation thermique de la résine
PE MAL	7,8%	3,0%
PE FUM	7,7%	1,9%

Tableau II.27 : Taux de COV émis par les résines lors de leur réticulation thermique

E.1.2.2 *Etude de la stabilité thermique des résines polymérisées*

Comme évoqué dans les paragraphes précédents et relatifs aux propriétés thermiques des résines, nous avons également mesuré les pertes de masse des différentes formulations polymérisées, sous air et à 220°C pendant 1000 heures (voir résultats figure II.23).

Au vu des résultats obtenus, on peut considérer que le système polymérisé PE MAL – styrène a un comportement très proche du PE FUM – Styrène. Au terme des 1000 heures, les deux produits ont perdu environ 4,5% de leur masse. Par contre, en ce qui concerne les résines à base de BDDMA, on observe une différence de comportement. Si au cours des 700 premières heures de vieillissement, la résine PE MAL semble manifester une meilleure stabilité thermique que la résine PE FUM, la situation est inverse au terme des 1000 heures.

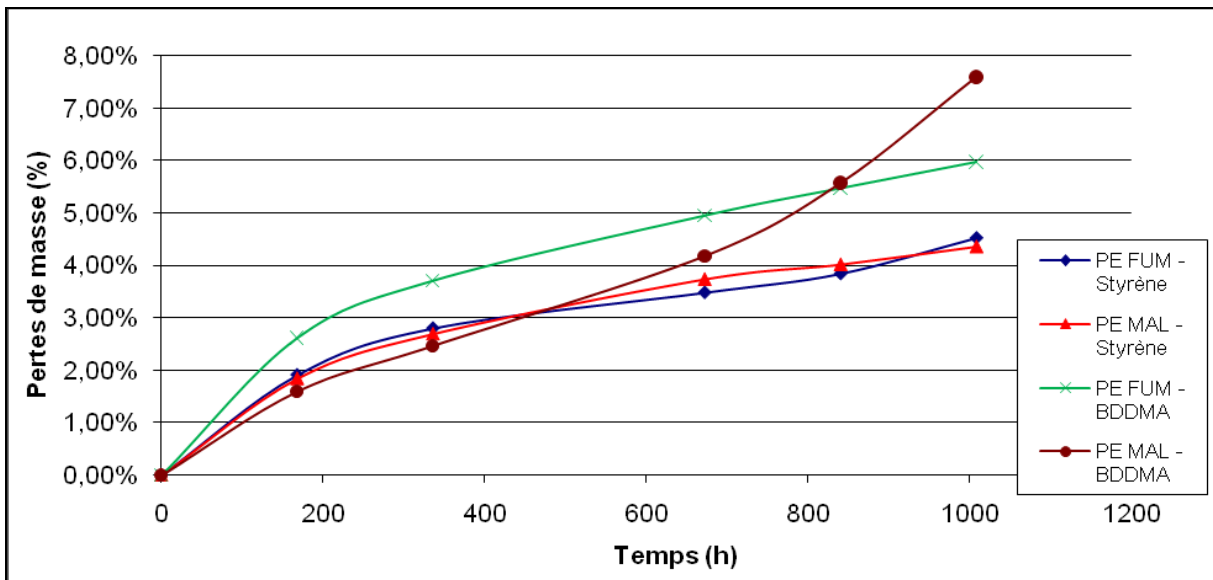


Figure II.12 : Suivis de masse pendant 1000 heures à 220°C des différentes résines réticulées

E.1.2.3 *Propriétés mécaniques des résines polymérisées*

Des essais de flexion trois points ont été réalisés, selon le même protocole décrit précédemment au paragraphe C.2.2.4. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.28.

Oligomère utilisé	Formulation à base de styrène	Formulation à base de BDDMA
	Résistance mécanique moyenne	Résistance mécanique moyenne
PE MAL	5,2 daN	6,8 daN
PE FUM	7,3 daN	6,4 daN

Tableau II.28 : Résistance mécanique au test de flexion trois points sur éprouvettes HC

Il n'y a pas de différence visible en ce qui concerne la résistance mécanique des deux résines au BDDMA. En revanche, pour les résines à base de styrène, l'apport de motifs maléique semble pénaliser leur tenue mécanique.

## F. Conclusion

Les travaux discutés dans ce chapitre ont contribué à mieux comprendre le procédé de réticulation, et ont permis de dégager plusieurs voies d'amélioration des résines Von Roll.

En effet, nous avons pu mettre en évidence que les insaturations de l'agent de bout de chaîne THPI utilisé dans les résines Von Roll, ainsi que le NI envisagé pour le remplacer, ne copolymérisent pas avec le styrène dans les conditions de formulation et de réticulation thermique définies. Par conséquent, les insaturations en terminaison de chaîne polyester ne participent pas à la formation du réseau.

La substitution du THPI par le NI n'a pas abouti à une amélioration des propriétés des oligomères et des résines polyester insaturés.

Concernant le caractère linéaire ou ramifié des oligomères, les analyses effectuées montrent que le caractère ramifié des oligomères n'est pas indispensable pour obtenir des résines ayant de bonnes propriétés. En effet, nous avons observé que l'oligomère linéaire présentait une viscosité nettement inférieure à l'oligomère ramifié. De même, les résines formulées à partir du PE Lin sont beaucoup moins visqueuses que celles à base de PE Tridim. Par ailleurs, la tenue thermique et les propriétés mécaniques de ces différentes résines

polymérisées sont très proches. Par conséquent, la voie polyester linéaire semble plus adaptée pour formuler des résines pour des applications de type vernis d'imprégnation.

Nous avons également mis en évidence l'intérêt de changer la nature du précurseur diol. Parmi les précurseurs testés, l'un des plus intéressants s'avère être le tricyclodécane diméthanol. Son utilisation entraîne une augmentation de la viscosité des polyesters et des résines formulées, mais permet d'améliorer de façon sensible les propriétés thermiques et mécaniques des résines.

Concernant la modification de la composition de la chaîne en remplaçant l'acide fumarique par l'anhydride maléique, on observe tout d'abord que l'anhydride présente un intérêt certain en termes de procédé de synthèse. En effet, son utilisation permet de réduire considérablement la durée et la température de synthèse, ainsi que la production d'eau. Par ailleurs, l'oligomère obtenu PE MAL présente des caractéristiques assez analogues au PE FUM, à la différence près que sa viscosité est plus faible. S'agissant des résines obtenues à partir du polyester PE MAL, elles présentent l'avantage d'être moins élevées en viscosité que les homologues au PE FUM, mais semblent présenter des propriétés thermiques légèrement inférieures sur le long terme et n'apportent pas d'amélioration de la tenue mécanique.

Enfin, au sujet du choix du diluant réactif, il est apparu que le BDDMA était un diluant potentiellement intéressant pour des applications de type vernis d'imprégnation. Contrairement aux deux autres diluants (méth)acryliques testés, son utilisation permet d'obtenir des résines aux propriétés équivalentes à celles formulées dans le styrène, aussi bien au niveau des conditions de mise en œuvre des vernis que de la tenue thermique ou de la résistance mécanique des résines polymérisées.

**CHAPITRE III**  
**Polyesterimides insaturés**



## A. Introduction

Au vu des résultats obtenus dans le chapitre précédent, il est apparu que les structures imides utilisées en terminaison de chaîne ne participent pas à la formation du réseau lors de l'étape de réticulation thermique des résines. Nous avons donc cherché d'autres approches plus innovantes permettant d'incorporer des structures imide à l'intérieur des chaînes polymères insaturées.

Afin d'avoir un meilleur contrôle de la composition des résines, nous avons choisi de nous limiter dans le cadre de cette étude à la synthèse de polyesterimides linéaires, et donc d'étudier différents précurseurs difonctionnels (à fonctions terminales alcool ou acide carboxylique). Il est néanmoins possible d'utiliser des précurseurs contenant un ou plusieurs motifs imides.

Nous avons donc envisagé trois approches différentes :

- ◆ l'utilisation d'un précurseur bis imide fonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ )-diacide
- ◆ l'utilisation d'un précurseur imide fonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ )-alcool-acide
- ◆ l'utilisation d'un précurseur bis imide fonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ )-diol

## B. Synthèse de polyesterimides insaturés à partir de précurseurs bis imide fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ )-diacide

L'incorporation de séquences imides dans une chaîne polyester insaturé peut être réalisée en utilisant un précurseur bis imide qui possède deux fonctions terminales acide carboxylique. Dans ce cas, ce composé bis imide se substitue à une partie des précurseurs diacide carboxylique. Le cahier des charges initial excluant toute utilisation de solvant, nous avons souhaité aborder comme stratégie la synthèse de polyesterimides en deux étapes successives : une étape de synthèse du précurseur bis imide, qui ne nécessite pas d'isolation du produit, suivi d'une seconde étape de polycondensation des différents précurseur bis imide, diol et diacide insaturé.

### B.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs bis imides fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ )-diacide

Pour concevoir ces bis imides ( $\alpha,\omega$ )-diacides, nous avons fait réagir une diamine avec un composé possédant une fonction anhydride et une fonction acide carboxylique libre. Il s'agit en l'occurrence de l'anhydride trimellitique (TMA), produit disponible commercialement et couramment utilisé dans l'industrie des résines. Concernant les diamines, nous avons envisagé l'utilisation de composés liquides et présentant une structure dissymétrique pour d'une part faciliter la synthèse à l'état fondu, et d'autre part aboutir à un composé bis imide qui une fois incorporé dans une chaîne n'induit pas une forte augmentation de la viscosité du polymère à l'état fondu. Sur la base de ces deux critères, notre choix s'est porté sur deux précurseurs diamines disponibles : le 4,8-bis(aminométhyl)tricyclo[5.2.1.0]décane ou tricyclodécane diamine (TCDDA) et le 2,2,4(2,4,4)-triméthyl-1,6-hexanediamine (TMHDA).

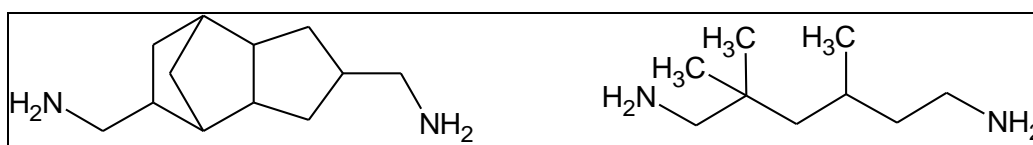


Figure III.1 : Structures du TCDDA et TMHDA

#### B.1.1. Synthèse des bis imides TCDDA/TMA et TMHDA/TMA

La préparation des précurseurs TCDDA/TMA et TMHDA/TMA a été abordée en utilisant les schémas réactionnels présentés en figure III.2 et III.3.

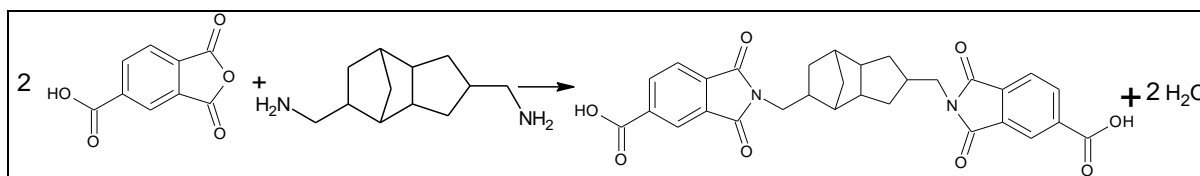


Figure III.2 : Schéma de synthèse du précurseur bis imide TCDDA/TMA

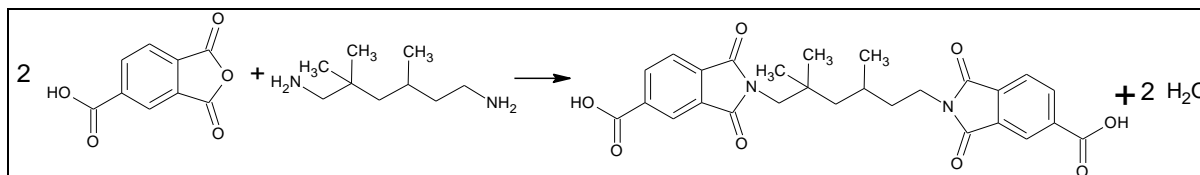


Figure III.3 : Schéma de synthèse du précurseur bis imide TMHDA/TMA

Sachant que cette synthèse constitue une étape indissociable du procédé de synthèse des polyesterimides, la première phase de ce travail a donc consisté à définir des conditions expérimentales qui n'impliquent pas l'utilisation d'un solvant.

#### B.1.1.1 *Synthèse en masse*

Différents essais de synthèse sans solvant ont été réalisés, dans les proportions stœchiométriques et en faisant varier le temps et la température de réaction.

Concernant le précurseur TMHDA/TMA, nous avons pu déterminer des conditions expérimentales qui permettent de réaliser sa synthèse en masse. Nous avons ainsi mis en évidence que la réaction effectuée à 165°C pendant 1 heure et demie, puis 2 heures à 200°C, conduit à la formation d'un solide blanchâtre, qui présente un indice d'acide de 245mg<sub>KOH</sub>/g, soit une valeur légèrement supérieure à l'indice d'acide théorique du TMHDA/TMA qui est de 222 mg<sub>KOH</sub>/g.

En revanche, les différents essais de synthèse du TCDDA/TMA sans solvant se sont révélés infructueux. Même en chauffant le milieu réactionnel à plus hautes températures que celui correspondant au bis imide TMHDA/TMA soit plusieurs heures à 200°C, on observe rapidement la formation d'un produit solide hétérogène. L'échec de la synthèse du TCDDA/TMA en masse nous a conduit à chercher une voie alternative et cohérente avec le procédé de synthèse sans solvant.

#### B.1.1.2 *Synthèse en solution*

La recherche d'une autre voie nous a amené à considérer qu'un des autres précurseurs des oligomères ester imide pourrait jouer, dans un premier temps, le rôle de solvant pour la préparation de ces bis imides. L'idée est en fait de préparer le bis imide in situ, sans qu'il y ait nécessité en fin de réaction de l'isoler. De par leur faible point de fusion, leur miscibilité avec les amines et leur capacité à solubiliser les anhydrides, nous avons choisi de réaliser la synthèse de ces produits en solution dans un diol.

Plusieurs essais de synthèse en solution dans le tricyclodécane diméthanol (TCDDM) ont donc été réalisés faisant varier les paramètres de temps et de température afin de préparer le bis imide TMHDA/TMA. Des essais similaires ont été également réalisés pour obtenir le bis imide TCDDA/TMA. Afin de valider cette approche de synthèse, la confirmation de la



structure des composés attendus était nécessaire. Pour cela, il a été envisagé de séparer les différents composants des milieux réactionnels respectifs et ce par chromatographie sur colonne de silice.

## B.1.2. Caractérisation structurale des bis imides

### B.1.2.1 Caractérisation structurale par RMN du TMHDA/TMA

Pour la réalisation de spectres RMN, ce bis imide a été solubilisé dans du chloroforme deutéré, le tétraméthylsilane servant de référence interne.

L'analyse par RMN du proton confirme bien la structure du composé obtenu par la réaction sans solvant. L'interprétation du spectre a conduit à l'attribution des déplacements chimiques comme indiqué dans le tableau III.1.

	Proton	ppm
	a	8.49
	a*	8.49
	b	8.03
	b*	8.03
	c	8.56
	c*	8.56
	d	3.58
	e	1.02
	f	1.37
	g	2.12
	j	3.74

Tableau III.1 : Déplacements chimiques des protons du précurseur TMHDA/TMA

En revanche, concernant la synthèse en solution, les spectres RMN des différentes fractions obtenues après séparation sur colonne se sont révélés difficilement exploitables, du fait de la présence du diol dans toutes les fractions. En effet, les pics de résonance entre 1 et 4 ppm, caractéristiques des protons du motif tricyclodécane, se superposent à ceux des protons de la séquence aliphatique du bis imide. Par ailleurs, la présence de pics mal définis dans la zone aromatique (entre 7.8 et 8.5 ppm) indique qu'il y a eu estérification entre les fonctions acide carboxylique du bis imide formé et le diol.

Il apparaît donc que la réaction en solution dans le TCDDM autorise la formation de groupements imides, mais qu'elle s'accompagne également d'une réaction entre les fonctions

acide carboxyliques du bis imide et le diol : cette voie de synthèse ne conduit pas à la formation exclusive du TMHDA/TMA attendu, mais à plutôt un mélange de ce bis imide et d'oligomères TMHDA/TMA-TCDDM représentés figure III.4.

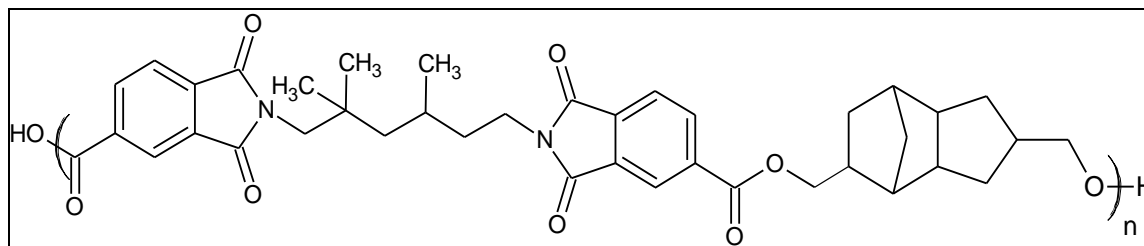


Figure III.4 : Structure supposée de l'oligomère TMHDA/TMA-TCDDM

Si nous n'avons pas pu obtenir le bis imide comme attendu, il ne s'agit pas pour autant d'un résultat totalement négatif, car on peut toujours envisager d'utiliser cet oligomère tel quel pour la synthèse de polyesterimides insaturés.

#### B.1.2.2 Caractérisation structurale par RMN du TCDDA/TMA

Comme dans le cas précédent, les analyses effectuées sur les différentes fractions obtenues après séparation du mélange réactionnel sont difficiles à exploiter. La multiplicité des protons aromatiques (entre 7 et 8.5 ppm) indique là aussi qu'une réaction d'estérification s'est produite entre les fonctions acides carboxyliques du bis imide et le diol.

Comme pour le bis imide TMHDA/TMA, la synthèse en solution ne permet pas d'obtenir le précurseur TCDDA/TMA comme attendu, mais un mélange d'oligomères TCDDA/TMA-TCDDM (voir figure III. 5).

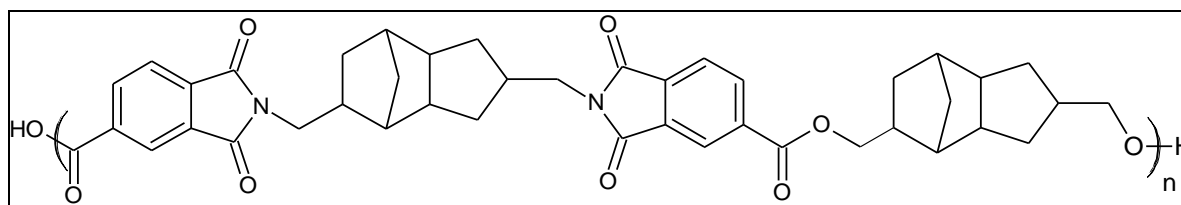


Figure III.5 : Structure supposée de l'oligomère TCDDA/TMA-TCDDM

Ici encore, ce résultat n'est pas entièrement négatif, et il reste la possibilité de synthétiser des polyesterimides insaturés à partir de cet oligomère.

## B.2. Synthèse et caractérisation de polyesterimides insaturés

Bien que la voie de synthèse envisagée pour la préparation des bis imides impliquant le précurseur diol comme solvant n'ait pas permis de former exclusivement ces composés, et ce à cause d'une réaction d'estérification concomitante qui conduit, dans le même temps, à la formation de structures ester imides, nous avons considéré qu'elle était potentiellement intéressante pour la préparation de nos oligomères ester imides. Certes, elle ne permet pas de réaliser par étapes successives la synthèse de ces oligomères mais s'opère de façon plus globale. Nous avons donc envisagé la préparation de deux polyesterimides insaturés contenant dans leur chaîne les motifs bis imides TCDDA/TMA et TMHDA/TMA, selon une synthèse en deux étapes successives (présentée figure III.6).

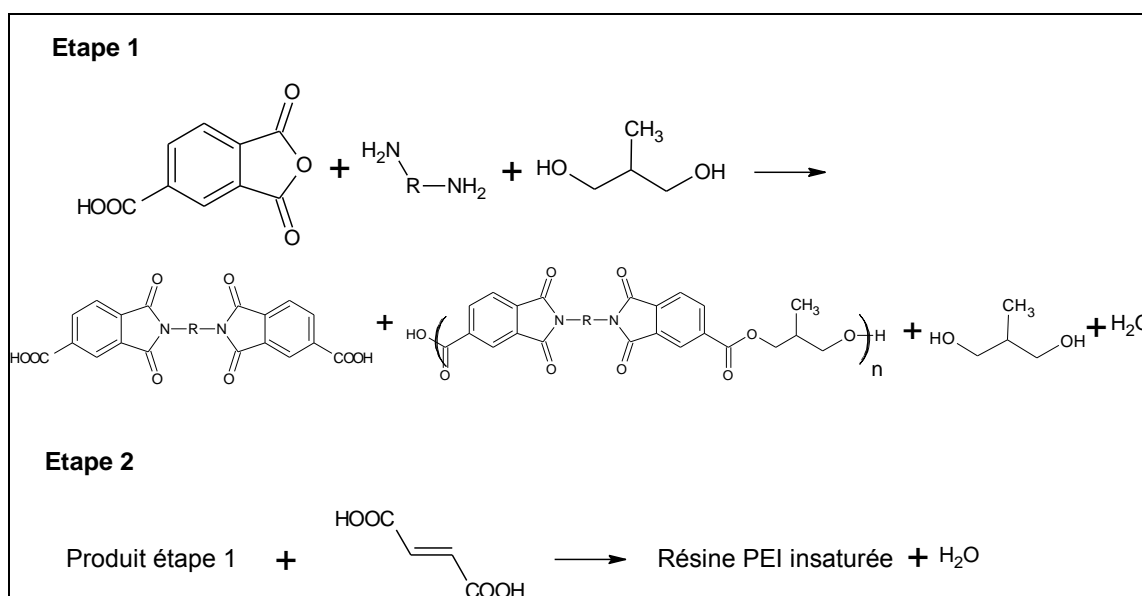


Figure III.6 : Schéma de synthèse des PEI insaturés

Pour la même raison évoquée chapitre II au paragraphe D.2., nous avons pris en considération l'effet de la masse molaire du polymère sur sa viscosité pour choisir une dimension de chaîne. En conséquence, il a été envisagé la synthèse d'oligomères en visant une masse molaire de l'ordre de 1300. Par ailleurs et toujours dans l'optique d'obtenir des oligomères à faibles viscosités, nous avons choisi d'utiliser comme précurseur diol le méthylpropanediol (MPD). Dans la suite de ce chapitre, ces deux polymères seront désignés de la manière suivante : PEI TCDDA/TMA et PEI TMHDA/TMA (PEI pour poly ester imide associé à l'abréviation qui identifie les motifs bis imide incluent dans la chaîne).

Nous avons calculé les rapports molaires entre méthyl propanediol et précurseurs diacides afin d'avoir dans les deux cas le même degré de polymérisation : la valeur du  $\overline{DP}_n$  a ainsi été fixée à 11,7. Par ailleurs, le rapport molaire entre acide fumarique et précurseur bis imide ( $\alpha,\omega$ ) diacide est fixé à 0.9 pour 0.1.

Dans ces conditions, les valeurs de  $\overline{M}_n$  théorique des PEI TCDDA/TMA et PEI TMHDA/TMA sont respectivement de 1335 et 1314 g/mol.

### **B.2.1.Synthèse du PEI TMHDA/TMA**

Dans un premier temps, on fait réagir l'anhydride trimellitique et la TMHDA en solution dans le MPD. La synthèse est réalisée à 165°C pendant six heures.

A l'issue de cette première étape, on ajoute l'acide fumarique et le milieu est porté à 195°C pendant 6h30. Pour faciliter la polyestérification, un catalyseur d'étain est également ajouté. L'évolution de la polymérisation est suivie en mesurant l'indice d'acide, qui décroît régulièrement pour finir par se stabiliser à 15 mg de KOH par gramme de produit. Par ailleurs, on observe une augmentation régulière de la viscosité en fonction du temps de réaction. Le produit final présente une viscosité mesurée à 175°C de 3,7 P.

### **B.2.2.Synthèse du PEI TCDDA/TMA**

De même que pour la synthèse du PEI TMHDA/TMA, on réalise la première étape en faisant réagir l'anhydride trimellitique et la TCDDA en solution dans le MPD, à 165°C durant six heures.

Pour la seconde étape, après ajout de l'acide fumarique et du catalyseur, on chauffe le milieu à 195°C et on suit l'évolution de la polymérisation en mesurant également l'indice d'acide du produit. L'oligomère est isolé après 6heures et demie de réaction, il présente un indice d'acide de 18 mg de KOH par gramme. Comme pour le PEI TMHDA/TMA, on observe une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel au cours du temps. Le produit final présente une viscosité mesurée à 175°C de 4,4 P.

### **B.2.3.Caractérisation structurale des polyesterimides**

Ces deux polyesterimides ont été solubilisés dans du chloroforme deutéré et ont fait l'objet d'une analyse par RMN du proton. A titre d'exemple, le spectre réalisé sur le PEI TMHDA/TMA est visible en figure III.7.

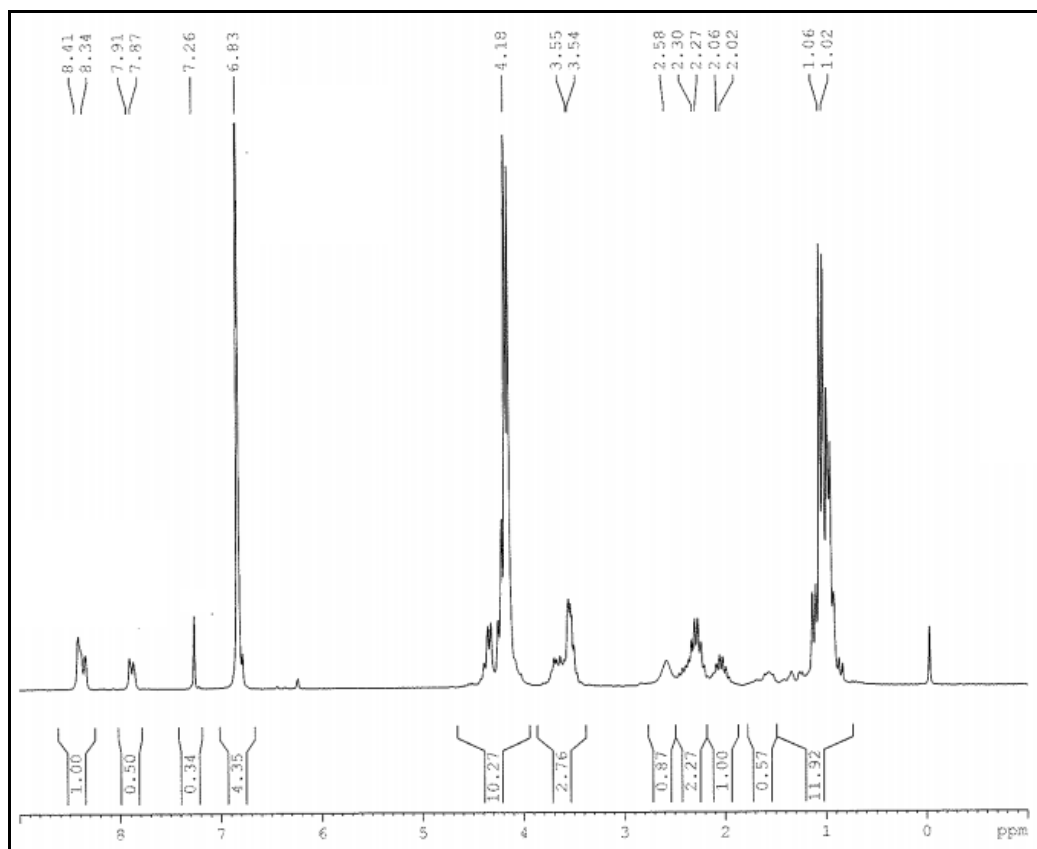


Figure III.7 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du PEI TMHDA/TMA

Dans les deux cas, on observe bien les pics à 6.83 ppm caractéristique des protons portés par l'insaturation fumarique, ainsi que les deux pics vers 7.90 et 8.40 ppm correspondants aux protons aromatiques des motifs bis imide. La comparaison des intégrales de ces pics permet de calculer le rapport molaire entre les motifs bis imides et les motifs fumariques contenus dans les chaînes polyesterimide : ce rapport est de 0.1 pour 0.870 dans le cas du PEI TMHDA/TMA et de 0.1 pour 0.858 avec le PEI TCDDA/TMA. Il y a donc un léger écart entre ces valeurs et les valeurs théoriques (0.1 pour 0.9), qui peut s'expliquer par la disparition d'une petite partie des insaturations fumariques (de l'ordre de 4%) à cause de réactions secondaires (principalement par réaction d'Ordelt).

Sur le spectre, on observe aussi plusieurs massifs entre 1 et 5 ppm, correspondant aux protons aliphatiques de l'oligomère. L'attribution et l'intégration de ces pics est difficile à réaliser, due à leur superposition et à l'élargissement caractéristique des structures macromoléculaires. Il a donc été impossible de calculer une valeur fiable des rapports entre motifs MPD / précurseur bis imide et motifs MPD / acide fumarique.

### B.2.4. Détermination des masses molaires des polyesterimides

Les deux oligomères PEI ont également été analysés par chromatographie d'exclusion stérique.

Du fait des très faibles masses molaires des oligomères et de la présence de traces d'eau dans les produits, on a observé une superposition partielle des pics de l'eau et des oligomères, qui rend difficile l'intégration des pics et donc la détermination des masses molaires de ces polyesterimides. Les valeurs de  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$  mesurées permettent néanmoins de vérifier l'ordre de grandeur des masses molaires de ces polyesterimides. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau III.2.

PEI	$\overline{M}_n$ théorique (g/mol)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	Indice de polymolécularité
PEI TCDDA/TMA	1335	2800	7300	2,6
PEI TMHDA/TMA	1320	3100	9600	3,1

Tableau III.2 : Masses molaires moyennes mesurées et théoriques des PEI

Les écarts observés entre les masses molaires et les indices de polymolécularité de ces deux oligomères peut s'expliquer par la différence d'avancement des deux réactions : le PEI TMHDA/TMA présente un indice d'acide final légèrement plus faible que le PEI TCDDA/TMA (15 mg<sub>KOH</sub>/g contre 18 mg<sub>KOH</sub>/g), ce qui favorise l'apparition d'oligomères de hautes masses molaires et entraîne une augmentation des valeurs de  $\overline{M}_w$  et d'indice de polymolécularité.

### B.2.5. Viscosité des polyesterimides

La viscosité de ces deux polyesterimides a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône-plan à différentes températures comprises entre 150 et 230°C. Les profils de viscosités ainsi obtenus sont visibles sur la figure III.8.

La viscosité de ces deux polyesterimides décroît régulièrement avec la température. Malgré les différences de structure de ces deux produits, les profils de viscosité sont très proches, avec des écarts systématiquement inférieurs à une poise.

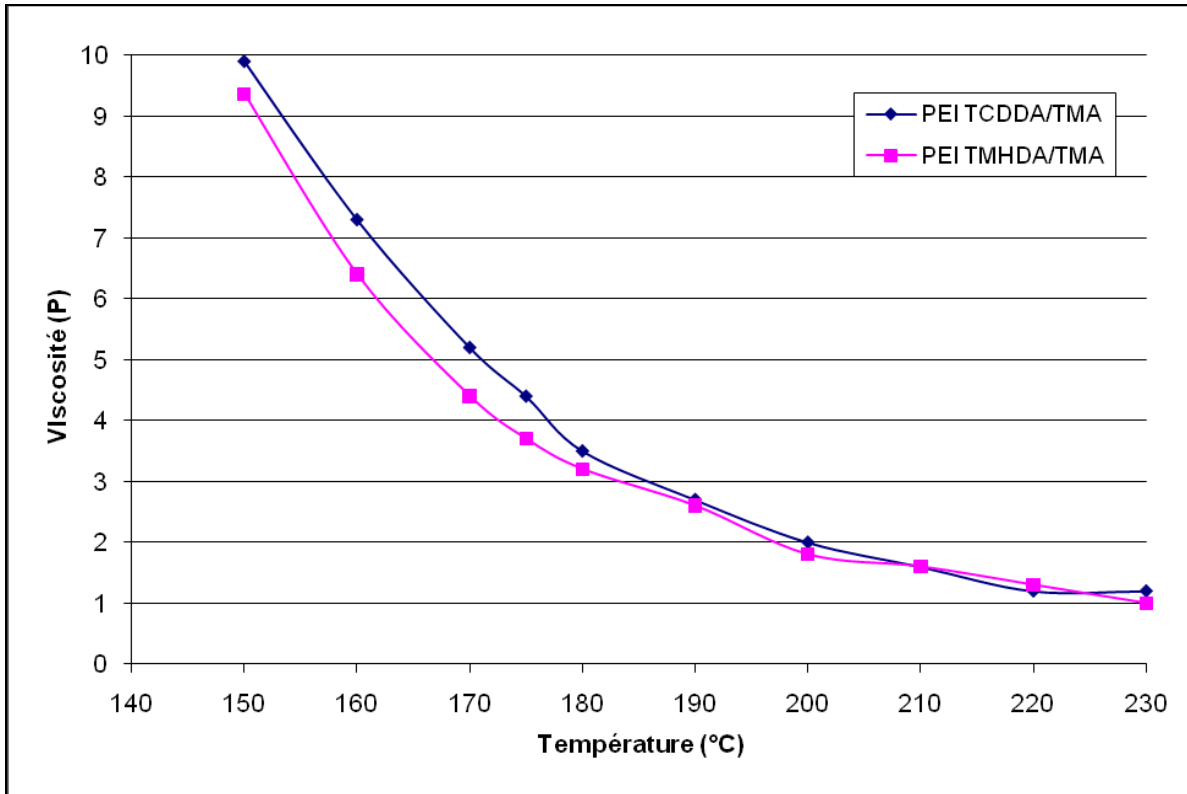


Figure III.8 : Evolution de la viscosité des PEI en fonction de la température

### B.2.6. Caractérisation thermique des polyesterimides

Les deux polyesterimides ont été caractérisés par DSC, afin de déterminer leur comportement thermique, et par ATG, pour mesurer leur stabilité thermique sous air. En particulier, nous avons déterminé la température à laquelle le produit perd 5% de sa masse ( $T_{95\%}$ ). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.3.

Oligomère	$T_g$ (°C)	$T_{95\%}$ (°C)
PEI TCDDA/TMA	7	268
PEI TMHDA/TMA	4	244

Tableau III.3 : Propriétés thermiques des PEI

Sur la base de ces analyses thermiques, on peut considérer que ces deux PEI ont un comportement thermique assez proche. Notons également que les températures de transition vitreuse mesurées sont relativement basses. En revanche, les températures de perte de poids à 5% sont de l'ordre de 250°C, et laissent présager une stabilité thermique de ces oligomères à des températures supérieures à 150°C.

### **B.3. Formulation PEI - diluants réactifs et caractérisation**

Nous avons ensuite cherché à formuler des résines, avec un des deux PEI étudiés, dans le styrène ou le 1,4-butanediol diméthacrylate (BDDMA, choisi pour son fort pouvoir diluant). Du fait de la plus grande disponibilité commerciale de la diamine TCDDA, nous avons retenu le PEI TCDDA/TMA pour réaliser les formulations. La préparation de ce polyesterimide à plus grande échelle a donc été entreprise dans un réacteur thermostaté.

#### **B.3.1. Oligomère PEI TCDDA/TMA\***

La synthèse en plus grande quantité de l'oligomère PEI TCDDA/TMA a été effectuée selon le protocole évoqué dans le paragraphe B.2.1.2. précédent. Les rapports molaires entre les différents réactifs restent identiques à ceux fixés précédemment. Afin de le différencier du polyesterimide étudié dans la partie précédente, nous nommerons ce nouveau produit PEI TCDDA/TMA\*.

##### **B.3.1.1 Synthèse du PEI TCDDA/TMA\***

On réalise la première étape en faisant réagir l'anhydride trimellitique et la TCDDA en solution dans le MPD, à 170°C durant sept heures.

Concernant la seconde étape, après ajout de l'acide fumarique et de catalyseur d'étain, le milieu réactionnel est porté à 200°C selon un cycle de température par paliers. L'évolution de la polymérisation est suivie en mesurant l'indice d'acide du milieu et sa viscosité. La réaction est arrêtée lorsque l'indice d'acide du milieu atteint 26 mg de KOH par gramme et sa viscosité mesurée à 175°C égale à 2,4 P.

##### **B.3.1.2 Détermination des masses molaires du PEI TCDDA/TMA\***

Les analyses effectuées par chromatographie d'exclusion stérique montrent que cet oligomère présente une masse molaire moyenne en nombre de 2500 g/mol, ainsi qu'une masse molaire moyenne en poids de 3500 g/mol. Si la valeur de  $\overline{M}_n$  de cet oligomère est proche de celle mesurée sur le PEI TCDDA/TMA préparé dans la partie précédente, son indice de polymolécularité est inférieur : 1.4 contre 2.6. Cet écart est peut-être dû à une différence entre l'avancement des réactions : la synthèse du PEI TCDDA/TMA\* a été arrêtée à un indice d'acide supérieur à celle du PEI TCDDA/TMA.



### B.3.1.3 Viscosité du PEI TCDDA/TMA\*

Le profil de viscosité du PEI TCDDA/TMA\* obtenu entre 140 et 210°C est représenté figure III.9:

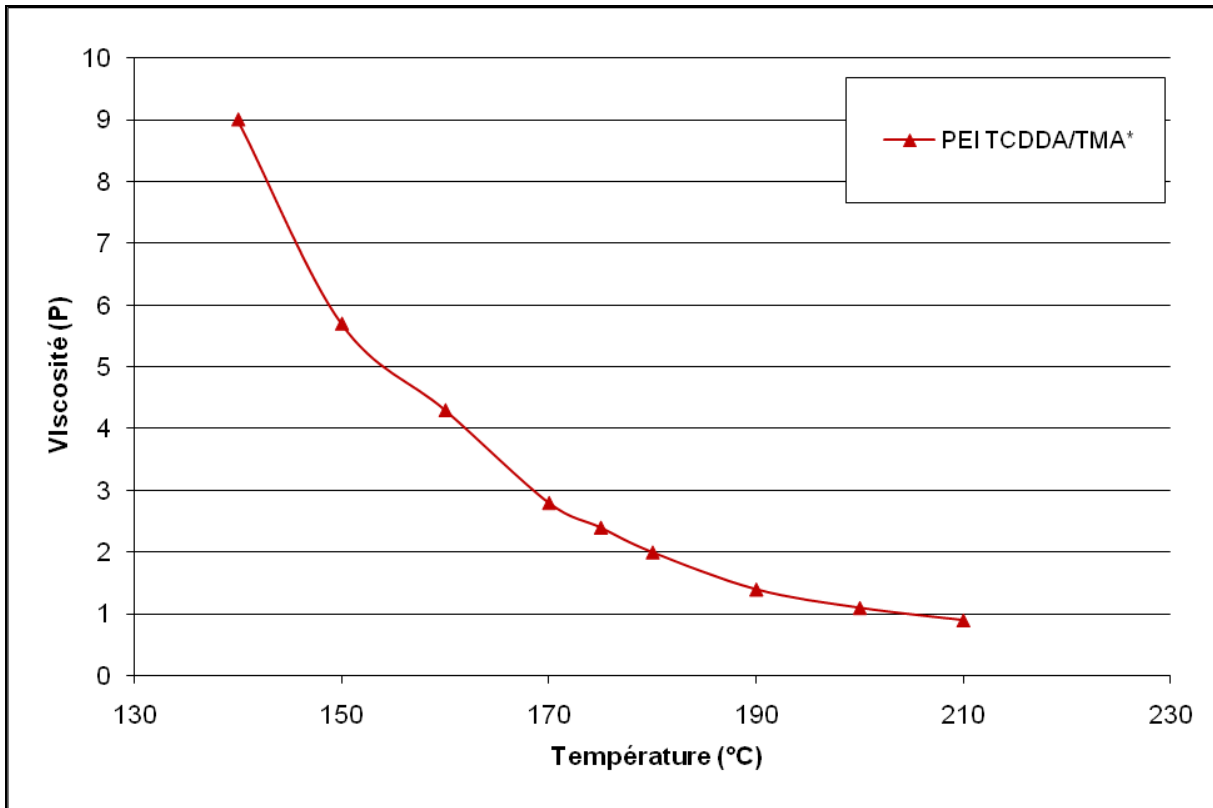


Figure III.9 : Profil de viscosité du PEI TCDDA/TMA\*

Si on compare ce profil de viscosité à celui de PEI TCDDA/TMA, on constate notamment dans le domaine de températures 140°C-170°C, une plus faible viscosité du PEI TCDDA/TMA\*. Si on prend en considération le fait que la valeur de masse molaire en poids mesurée d'un polymère rend compte des hautes masses, on peut alors avancer l'argument d'une plus grande masse molaire en poids mesurée pour le PEI TCDDA/TMA\* comme explication à cette différence.

### B.3.2. Résine à base de PEI TCDDA/TMA\* et styrène

A partir de ce PEI, nous avons été en mesure d'obtenir un mélange homogène contenant 70 parts de PEI TCDDA/TMA\* et 30 parts de styrène dans lequel on ajoute 1% en masse d'amorceur de la polymérisation. La viscosité de cette résine à température ambiante est de 2140 mPa.s.

### B.3.2.1 *Emissions de composés organiques volatils de la résine PEI TCDDA/TMA\*-Styrène*

Le taux d'émissions de composés organiques volatils émis par cette résine a été déterminé selon la méthode décrite au chapitre II paragraphe C.2.2.2. La valeur obtenue pour la résine PEI TCDDA/TMA\*-Styrène est de 9,5%, un taux trop élevé pour une application vernis.

### B.3.2.1 *Etude de la stabilité thermique de la résine PEI TCDDA/TMA\*-Styrène polymérisée*

Pour cette étude, nous avons fait le choix de suivre l'évolution de la perte en poids d'un échantillon de résine polymérisée en fonction du temps, à une température donnée et sous air. La température a été fixée 220°C. La perte de masse de l'échantillon au cours du temps a été déterminée par pesée.

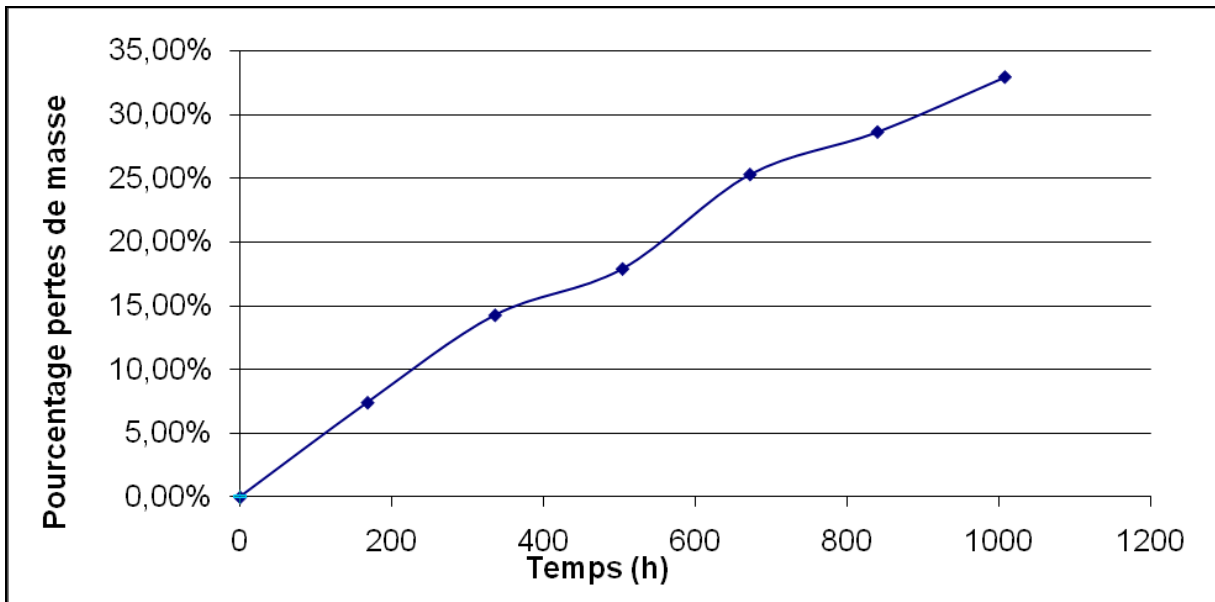


Figure III.10 : Evolution des pertes de masse d'un échantillon de résine PEI TCDDA/TMA\*-Styrène polymérisée en fonction du temps

Les mesures effectuées indiquent que, une fois polymérisée, ce vernis se dégrade régulièrement et rapidement à 220°C : après une semaine, l'échantillon a déjà perdu plus de 7% de sa masse, et après 1000h, il a perdu près d'un tiers de sa masse. L'utilisation de cette résine n'est donc pas adaptée à des applications haute température.

### **B.3.2.1 Propriétés mécaniques de la résine PEI TCDDA/TMA\*-Styrène polymérisée**

Comme mentionné au chapitre II paragraphe C.2.2.4., le test mécanique retenu pour la caractérisation mécanique de cette résine est le test flexion 3 points sur éprouvettes HC. Pour cela, plusieurs éprouvettes Helicoidal Coils ont été imprégnées de résine PEI TCDDA/TMA\*-styrene, puis traitées thermiquement une heure à 110°C et cinq heures à 150°C pour polymériser la résine.

Les différents essais de flexion trois points réalisés ont montré que la force moyenne nécessaire pour rompre ces éprouvettes était de l'ordre de 3.3 daN, une valeur très faible qui ne correspond pas à celle attendue pour l'application visée

### **B.3.1. Résine à base de PEI TCDDA/TMA\*-BDDMA**

Avec le diluant BDDMA, nous avons pu également obtenir une résine liquide homogène mais avec une teneur en PEI moins importante que dans le cas du styrene, soit 60 parts de PEI TCDDA/TMA\* pour 40 parts de BDDMA. Là encore 1% en masse d'amorceur au pinacol comme amorceur de polymérisation a été ajouté. La viscosité de cette formulation à 25°C est de 3540 mPa.s.

#### **B.3.1.1 Emissions de composés organiques volatils de la résine PEI TCDDA/TMA\*-BDDMA**

Le taux d'émissions de COV moyen de la résine PEI TCDDA/TMA\*-BDDMA a été mesuré de la même façon que pour le vernis précédent, dans les mêmes conditions expérimentales. Le taux mesuré est ici de 5,5%, un taux acceptable pour un oligomère formulé avec un diluant de type méthacrylique.

#### **B.3.1.2 Etude de la stabilité thermique de la résine PEI TCDDA/TMA\*-BDDMA polymérisée**

Comme pour la résine PEI TCDDA/TMA\*-Styrène, la stabilité thermique de la résine PEI TCDDA/TMA a été évaluée selon les mêmes conditions.

Les mesures effectuées indiquent que la dégradation de cette résine polymérisée est rapide et régulière : après une semaine, l'échantillon a déjà perdu plus de 5% de sa masse. Au terme des 1000 heures elles ont perdu en moyenne 20.3% de leur masse. Ici encore, ces valeurs sont nettement supérieures à la valeur de 5% fixé par le cahier des charges.

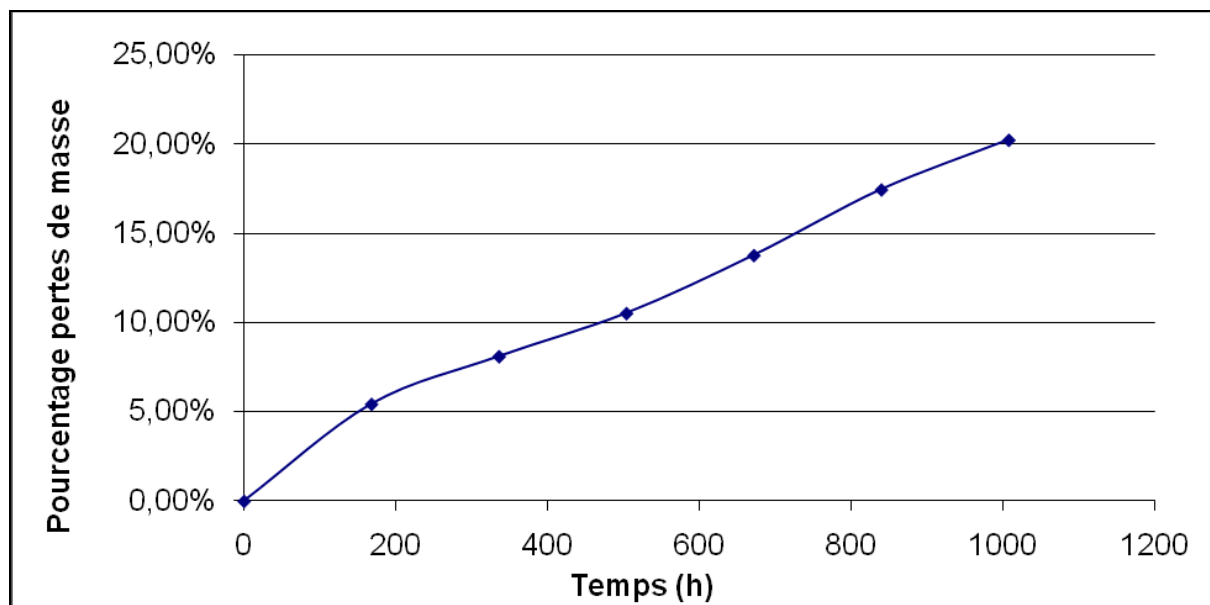


Figure III.11 : Pourcentage de perte de masse de l'échantillon de résine PEI TCDDA/TMA\*-BDDMA polymérisée en fonction du temps

#### B.3.1.1 Propriétés mécaniques de la résine PEI TCDDA/TMA\*-BDDMA polymérisée

Comme pour la résine formulée au styrène, nous avons réalisé des essais de flexion trois points sur des éprouvettes HC imprégnées de résine PEI TCDDA/TMA\*-BDDMA.

Après polymérisation du vernis, les essais de flexion trois points réalisés ont montré que cette résine présente une faible tenue mécanique : une force de 4.3 daN suffit pour rompre les éprouvettes.

## C. Synthèse de polyesterimides à partir d'un précurseur imide fonctionnalisé ( $\alpha$ - $\omega$ ) alcool-acide

Cette seconde approche envisagée pour introduire des motifs imides dans une chaîne poly ester fait également intervenir un précurseur difonctionnel mais cette fois avec la double fonctionnalité alcool et acide. Pour concevoir ce composé, nous avons choisi d'utiliser comme précurseurs deux produits disponibles commercialement : d'une part, l'anhydride trimellitique (TMA), qui présente à la fois une fonction acide carboxylique et une fonction anhydride d'acide ; et d'autre part le propanolamine (PA) qui possède une fonction amine primaire capable de réagir facilement par condensation avec le motif anhydride du TMA et une fonction alcool primaire.

Comme pour les oligomères décrits dans les paragraphes précédents, nous avons opté pour une voie de synthèse sans solvant en deux temps : d'abord, une première étape correspondant à la réaction de condensation entre TMA et PA ; ensuite, après ajout des autres précurseurs (diols et diacides insaturés), une seconde étape de polycondensation en présence d'un catalyseur.

### C.1. Synthèse et caractérisation du précurseur imide TMA/PA

La synthèse de ce composé a été envisagée selon le schéma réactionnel illustré figure III.12 :

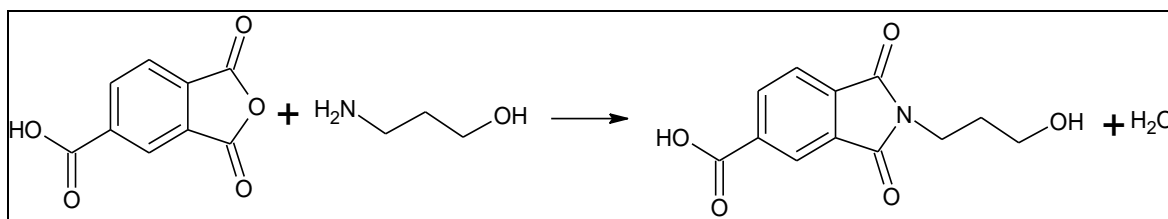


Figure III.12 : Schéma de synthèse du précurseur TMA/PA

Comme pour la préparation des bis imides mentionnée dans les paragraphes précédents, la réaction a été tentée sans la présence de solvant et dans les conditions suivantes : deux heures à 165°C puis deux heures et demie à 195°C.

L'indice d'acide du produit obtenu a été mesuré à 42 mg de KOH par gramme, soit une valeur nettement inférieure à l'indice d'acide théorique de l'imide, qui est de 225 mg de KOH par gramme. Compte tenu de ce qui avait été constaté pour la synthèse en solution dans un diol des bis imides ( $\alpha,\omega$ ) di acide carboxylique, nous avons considéré que là encore une réaction d'estérification devait se produire. Cette suspicion est confortée par le fait que le milieu réactionnel en fin de réaction présente une viscosité très élevée soit 6,7 poises à 230°C.

#### C.1.1. Caractérisation structurale du précurseur imide TMA/PA

Pour la réalisation des spectres RMN proton et  $^{13}\text{C}$ , le chloroforme deutéré a été utilisé comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne.

Si l'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  a permis de confirmer la formation des motifs imides comme attendu, elle a également mis en évidence l'existence d'un oligomère polyester consécutive à cette réaction de polyestérification partielle du composé TMA/PA. Dans le tableau III.4 sont reportés les déplacements chimiques de chaque protons du composé TMA/PA et ceux correspondant aux protons de l'oligomères. La présence de cet oligomère est révélé par les pics de résonance à 2,34 et 4,44 ppm.

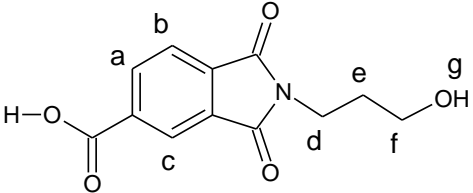
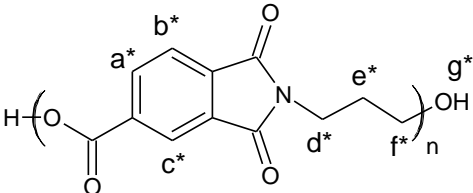
	Proton	ppm
	a	8.34
	b	7.87
	c	8.34
	d	3.92
	e	1.92
	f	3.66
	g	3.08
	a*	8.34
	b*	7.87
	c*	8.34
	d*	3.92
	e*	2.34
	f*	4.44
	g*	3.08

Tableau III.4 : Déplacements chimiques des protons de l'imide TMA/PA et du poly-(TMA/PA)

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  fait quant à lui apparaître quatre pics dans la région des carbonyles (entre 165 et 175 ppm) et non trois comme attendu, ce qui confirme les observations faites en RMN proton.

Un autre essai de synthèse a été réalisé, dans des conditions plus douces, à 150°C pendant sept heures, afin de voir s'il est possible de limiter la réaction de polycondensation. Dès les premières heures de synthèse, le spectre RMN proton montre les pics relatifs à l'imide TMA/PA et à l'oligomère poly(TMA/PA).

### C.1.2. Détermination des masses molaires du précurseur imide TMA/PA

Pour vérifier les conclusions tirées des résultats de l'analyse RMN, il a été envisagé d'étudier ce produit par chromatographie d'exclusion stérique. Comme on peut le voir figure III.13, le chromatogramme obtenu confirme la formation d'un polyester par polycondensation du TMA/PA.

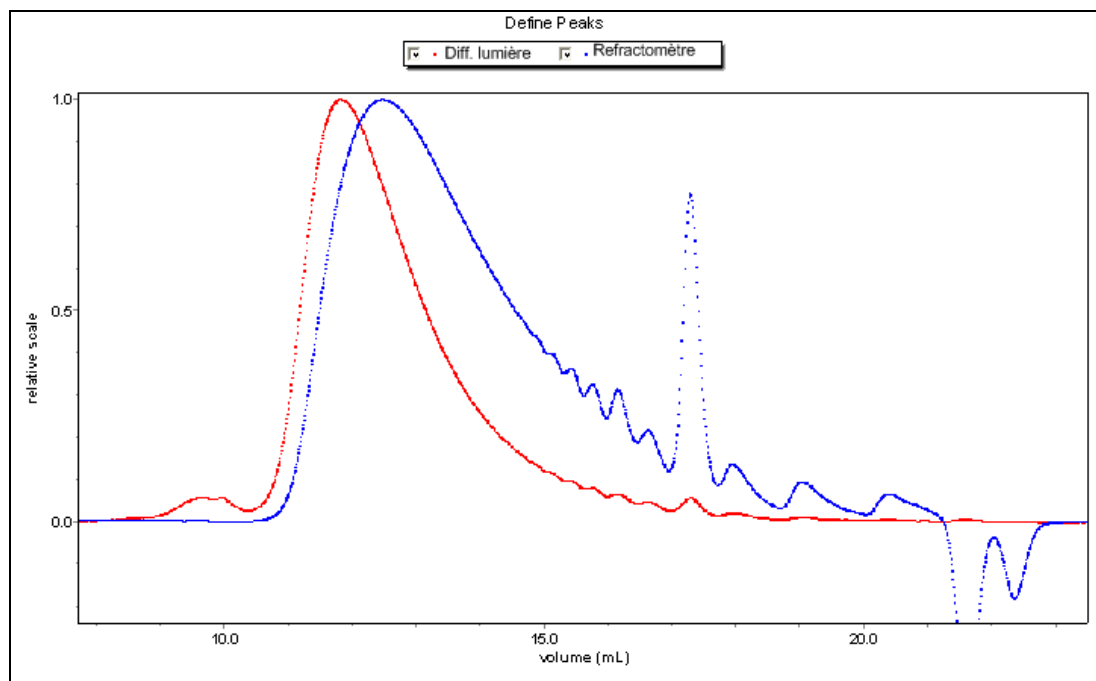


Figure III.13 : Chromatogramme du produit obtenu sur CES petites colonnes

La masse molaire moyenne en nombre de ce produit a été mesurée à 4600 g/mol, ce qui représente un degré de polymérisation moyen de 19.8. La valeur de  $\overline{M}_w$  est de 6400 g/mol, et l'indice de polymolécularité est égal à 1,4.

Si on considère la courbe d'éluion obtenue à partir du réfractomètre il semble que le pic d'éluion à 20 ml qui correspond au précurseur imide est relativement faible, signifiant que la réaction d'estérification concerne une fraction importante de ce précurseur.

## C.2. Synthèse et caractérisation des polyesterimides PEI

### TMA/PA

Comme pour la préparation des polyesterimides contenant des motifs bis imides évoquée dans les paragraphes précédents, nous avons considéré que la voie de synthèse du précurseur pouvait être retenue comme telle et constituer la première phase de synthèse d'oligomères PEI. Pour réaliser la synthèse de ces oligomères, nous avons fait varier deux paramètres qui concernent la composition chimique des oligomères, à savoir le taux de motifs imides incorporés et la nature du diol utilisé.

### C.2.1.Oligomère PEI (TMA/PA)1

Notre premier choix a été de réaliser une synthèse à partir de néopentyl glycol (NPG), d'acide fumarique et de précurseur imide préparé précédemment, selon la réaction présentée en figure III.14.

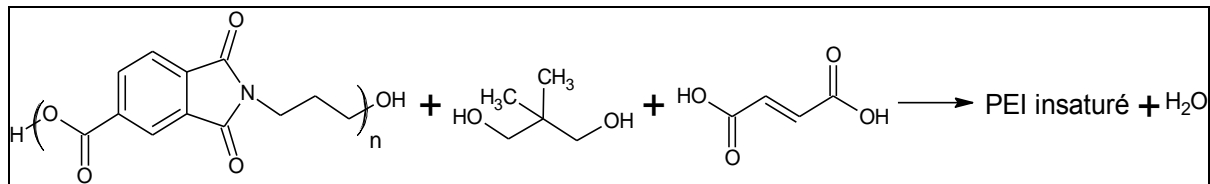


Figure III.14 : Schéma de synthèse de l'oligomère PEI (TMA/PA)1

Compte tenu de la difficulté à calculer un  $\overline{DP}_n$  pour ce type, nous avons choisi de fixer des rapports molaires entre les différents réactifs basés sur ceux de la synthèse VR86. Pour cette raison, les rapports molaires entre les différents réactifs ont été fixés comme suit : 1.76 moles d'équivalent précurseur (TMA/PA) pour 1.75 moles de NPG et 1.535 moles d'acide fumarique. Un catalyseur de la polycondensation est également ajouté, afin d'accélérer la réaction. Dans ces conditions, on compte 2.47 mmol d'équivalent imide par gramme de polyesterimide (compte tenu de la difficulté à calculer la concentration en motifs imide, nous avons préféré nous exprimer en équivalents motifs trimellitique par gramme de produit final).

#### C.2.1.1 Synthèse du PEI (TMA/PA)1

Après introduction des différents réactifs et d'une petite quantité de catalyseur d'étain, le milieu réactionnel est chauffé selon un cycle thermique, allant de 140 à 210°C. Le suivi de la polymérisation est réalisé en mesurant l'indice d'acide du produit, qui décroît régulièrement, jusqu'à se stabiliser à une valeur de 22 mg<sub>KOH</sub>/g.

#### C.2.1.2 Caractérisation structurale du PEI (TMA/PA)1

Le spectre RMN proton réalisé sur cet oligomère permet de confirmer la structure du produit. En particulier, on observe bien entre 7.86 et 8.30 ppm les pics correspondant aux trois protons du noyau aromatique du motif trimellitique, le pic à 6.84 ppm caractéristique des deux protons des motifs fumariques ainsi qu'un massif de pics à 1.03 ppm attribué aux six protons des groupements méthyles des motifs NPG. Comme attendu, d'autres pics apparaissent entre 2 et 4.5 ppm, mais leur mauvaise résolution ainsi que leur recouvrement partiel rend difficile leur attribution précise.



Par contre, la valeur des intégrales des pics relatifs aux noyaux trimellitiques, au motif fumarique et aux méthyles du NPG permet de calculer les rapports molaires entre ces différents motifs incorporés dans la chaîne polyesterimide : on compte un motif NPG pour 1,11 motifs trimellitiques et 0.881 motifs fumariques. Ces valeurs sont proches des valeurs théoriques (soient 1,08 motifs trimellitiques et 0,877 motifs fumariques par motif NPG). L'écart observé entre les valeurs théoriques et calculées peut venir soit de l'imprécision inhérente à la méthode d'intégration de pics en RMN, soit de l'évaporation d'une petite quantité de NPG lors de la synthèse.

#### C.2.1.3 *Détermination des masses molaires du PEI (TMA/PA)1*

Cet oligomère PEI a été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique. Les valeurs mesurées de  $\overline{M}_n$  et de  $\overline{M}_w$  sont respectivement de 26000 g/mol et 94400 g/mol, soit un indice de polymolécularité de 3.6. Ces valeurs très élevées peuvent s'expliquer par le fait que la polymérisation fait intervenir non pas le TMA/PA exclusivement mais principalement un oligomère TMA/PA dont la masse molaire moyenne en nombre est proche de 4500 g/mol. On peut même considérer que le PEI (TMA/PA)1 contient dans sa chaîne des blocs de poly-(TMA/PA).

#### C.2.1.4 *Viscosité du PEI (TMA/PA)1*

La viscosité de cet oligomère n'a pas pu être mesurée car elle est supérieure à la limite d'utilisation de notre viscosimètre cône-plan.

#### C.2.1.5 *Caractérisation thermique du PEI (TMA/PA)1*

L'analyse DSC de ce PEI est un polymère présentant un caractère amorphe, et que sa température de transition vitreuse est de 63°C. D'autres analyses ont été effectuées par ATG sous air. Comme pour les autres oligomères polyester et polyesterimide, nous avons retenu la température correspondant à 5% en poids du PEI comme indication de sa stabilité thermique, soit 325°C. Notons que ces deux valeurs sont bien supérieures à celles des oligomères présentées dans le chapitre précédent.

#### C.2.1.6 *Solubilité dans des diluants réactifs choisis*

Des essais de solubilisation ont été réalisés dans les deux diluants déjà utilisés pour les autres PEI, à savoir le styrène et le BDDMA. Malheureusement, en raison de la viscosité très élevée de l'oligomère, ces tests ont été infructueux et ce malgré une dilution jusqu'à 50% en masse.

## C.2.2. Oligomère PEI (TMA/PA)2

La préparation de ce polyesterimide insaturé a été réalisée en incorporant une quantité moindre de motifs imides. Le schéma réactionnel de cette synthèse est évidemment équivalent à celui présenté figure III.12. Seule la composition molaire des différents réactifs a changé et correspond à une réduction de 50% en motifs imides. On a ainsi fixé la composition à 0.88 moles d'équivalent précurseur (TMA/PA), 2.19 moles de NPG et 1.975 moles d'acide fumarique. Pour ce PEI, on compte 1.49 mmol équivalent imide par gramme de polymère.

### C.2.2.1 Synthèse du PEI (TMA/PA)2

Après introduction des différents réactifs, le milieu réactionnel est porté à 200°C, selon un cycle thermique par paliers. La réaction est facilitée par l'ajout d'un catalyseur d'étain. La réaction de polymérisation est arrêtée lorsque l'indice d'acide du milieu réactionnel atteint une valeur de 21 mg<sub>KOH</sub>/g, et sa viscosité mesurée à 230°C égale à 2,8 P.

### C.2.2.2 Caractérisation structurale du PEI (TMA/PA)2

Le spectre obtenu, similaire à celui du PEI (TMA/PA)1, a permis de confirmer la structure du PEI souhaité. Là encore, les rapports molaires entre les différents motifs (précurseur imide, fumarique ou NPG) ont pu être déterminés à partir des valeurs des intégrales des pics correspondant aux protons de ces entités ; les valeurs trouvées sont 0,456 motifs TMA/PA et 0,879 motifs fumariques par motif NPG, soit des valeurs relativement proches du calcul théorique (respectivement 0,431 motifs trimellitiques et 0,902 motifs fumariques par motif NPG).

### C.2.2.3 Détermination des masses molaires du PEI (TMA/PA)2

Les valeurs de  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$  obtenues sont respectivement de 6400 g/mol et 11900 g/mol (soit un  $I_p$  de 1,9). Ces valeurs sont bien plus faibles que celles du PEI (TMA/PA)1. Ce résultat va dans le sens de notre explication formulée pour expliquer la masse élevée du PEI (TMA/PA)1. En effet la réduction du taux de TMA/PA oligomères dans la composition du polymère signifie que le nombre de ces séquences TMA/PA sera moindre dans les chaînes.

### C.2.2.4 Viscosité du PEI (TMA/PA)2

La viscosité de cet oligomère a été mesurée à différentes températures comprises entre 200 et 230°C. Le profil de viscosité ainsi obtenu est reporté figure III.15.

La viscosité décroît régulièrement avec la température, mais reste trop élevée, eu égard à la valeur désirée pour une application vernis d'imprégnation. On notera toutefois, que la viscosité est fortement influencée par le taux d'imide incorporé car dans le même domaine de température, nous n'avons pas pu mesurer la viscosité du PEI (TMA/PA)1.

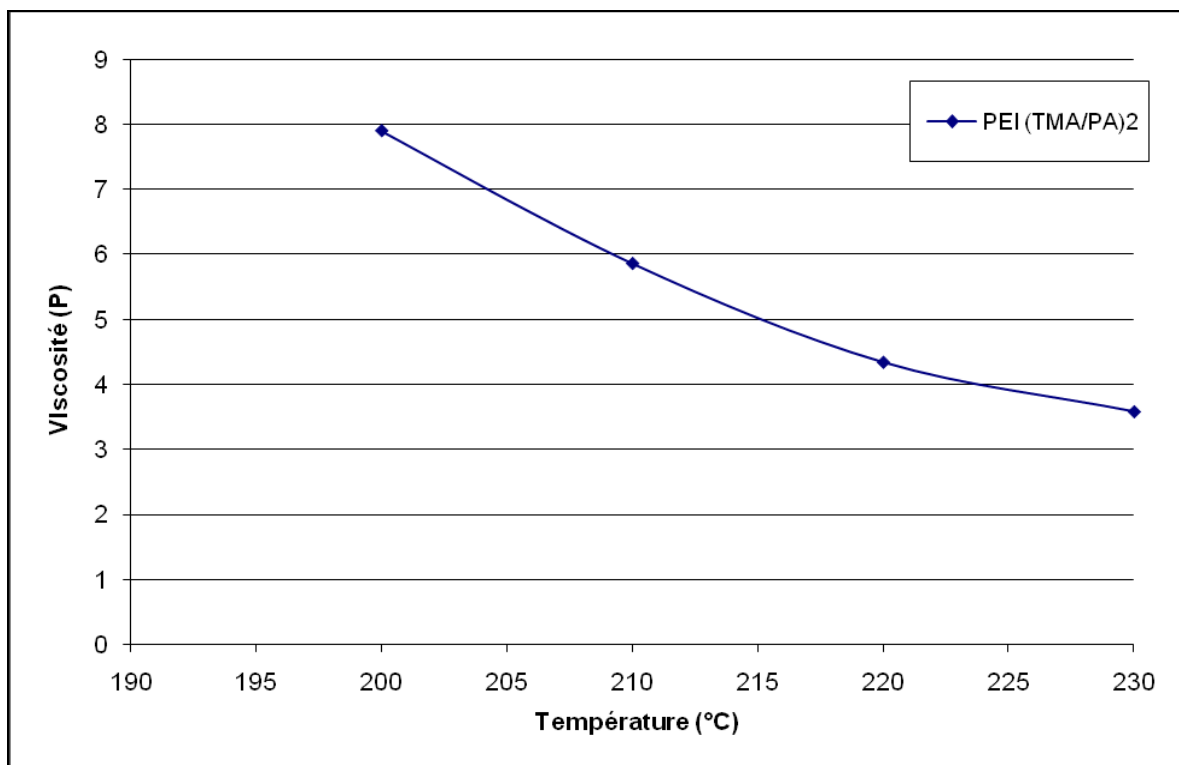


Figure III.15 : Evolution de la viscosité du PEI (TMA/PA)2 en fonction de la température

#### C.2.2.5 Caractérisation thermique du PEI (TMA/PA)2

L'analyse DSC indique que ce PEI est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 35°C, soit environ 30 °C inférieure à celle du PEI (TMA/PA)1. Cette différence illustre l'effet conjugué du taux de motifs imide et de la taille des chaînes sur les propriétés thermique du PEI. A partir du thermogramme ATG, nous avons, comme évoqué ci-dessus pour le PEI(TMA/PA)1, déterminé la température correspondant à une perte de 5% en poids du polymère. Cette température est de 290 °C. La réduction du taux de motifs imides dans ce PEI peut également expliquer la diminution de 35°C de cette température par rapport à celle du PEI (TMA/PA)1.

#### C.2.2.6 Solubilité dans les diluants réactifs choisis

De même que pour le polyesterimide précédent, nous avons essayé de solubiliser cet oligomère dans les diluants réactifs que sont le styrène et le BDDMA. Même en introduisant une grande quantité de diluant (jusqu'à 50% massique), cet oligomère ne se solubilise pas.

### C.2.3.Oligomère PEI (TMA/PA)3

Toujours dans l'optique d'obtenir un polyesterimide présentant une faible viscosité et une bonne solubilité dans les diluants réactifs choisis, nous avons envisagé la modification de la composition chimique de la chaîne en changeant cette fois le précurseur diol. Nous avons ainsi substitué le NPG par le méthylpropanediol (MPD). Le schéma de la réaction est présenté en figure III.16 :

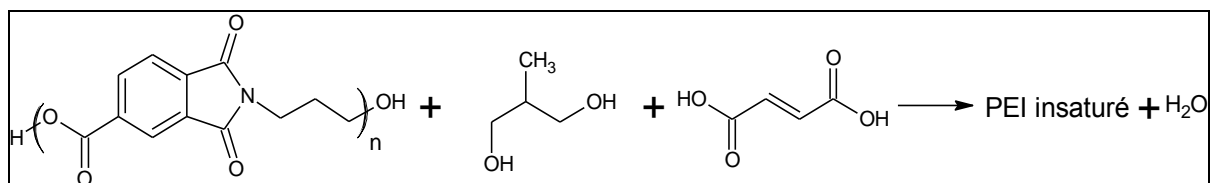


Figure III.16 : Schéma de synthèse du PEI (TMA/PA)3

Les rapports molaires entre les différents réactifs ont été fixés comme suit : 0.88 moles d'équivalent précurseur (TMA/PA) pour 2.19 moles de MPD et 1.975 moles d'acide fumarique. Dans ces conditions, on compte 1.57 mmol équivalent imide par gramme de polymère.

#### C.2.3.1 Synthèse du PEI (TMA/PA)3

On introduit les différents réactifs et on chauffe le milieu réactionnel selon un cycle thermique par paliers et dans un domaine de température comprise entre 160 et 200°C, en présence d'un catalyseur d'étain. Comme évoqué précédemment, on suit la polymérisation par mesure de l'indice d'acide. Après sept heures et demie de réaction, on isole l'oligomère, qui présente un indice d'acide final de 28 mg<sub>KOH</sub>/g et une viscosité mesurée à 225°C égale à 1,8 poise.

#### C.2.3.2 Caractérisation structurale du PEI (TMA/PA)3

Le spectre RMN proton réalisé sur cet oligomère permet de confirmer la structure du polyesterimide. En particulier, on retrouve le massif de pics caractéristiques des trois protons du noyau aromatique trimellitique entre 7.60 et 8.50 ppm, ainsi que le pic caractéristique des deux protons des motifs fumariques (à 6.75 ppm) et un massif de pics vers 0.98 ppm, correspondant aux trois protons du groupe méthyle du motif MPD.

Là encore, l'intégration de ces pics permet de calculer les valeurs des rapports molaires entre les différents motifs (0.440 motifs imide et 0.906 motifs fumariques par motif

MPD) de la chaîne PEI et qui sont cohérentes avec celles fixées initialement (0,431 motifs imide et 0,902 motifs fumariques par motif MPD).

### C.2.3.3 Détermination des masses molaires du PEI (TMA/PA)3

Nous avons mesuré par chromatographie d'exclusion stérique les masses molaires moyennes du PEI (TMA/PA)3 (soit un indice de polymolécularité de 1,6). Cet oligomère présente un  $\overline{M}_n$  de 5400 g/mol et un  $\overline{M}_w$  de 8400 g/mol. Ces valeurs sont relativement proches de celles du PEI (TMA/PA)2. Considérant que le taux de motifs imides est assez similaire, on peut donc considérer que le changement de précurseur diol n'affecte pas le processus de polymérisation de façon significative.

### C.2.3.4 Viscosité du PEI (TMA/PA)3

La viscosité de cet oligomère a été mesurée à différentes températures comprises entre 180 et 230°C. Le profil de viscosité ainsi obtenu est reporté en figure III.17. La viscosité de ce polyesterimide décroît régulièrement en fonction de la température, mais reste néanmoins trop élevée pour les raisons évoquées précédemment. Cependant, on peut noter que la nature du diol utilisé influence de façon significative la viscosité du polyesterimide comme on peut le constater en comparant ce profil de viscosité avec celui du PEI (TMA/PA)2.

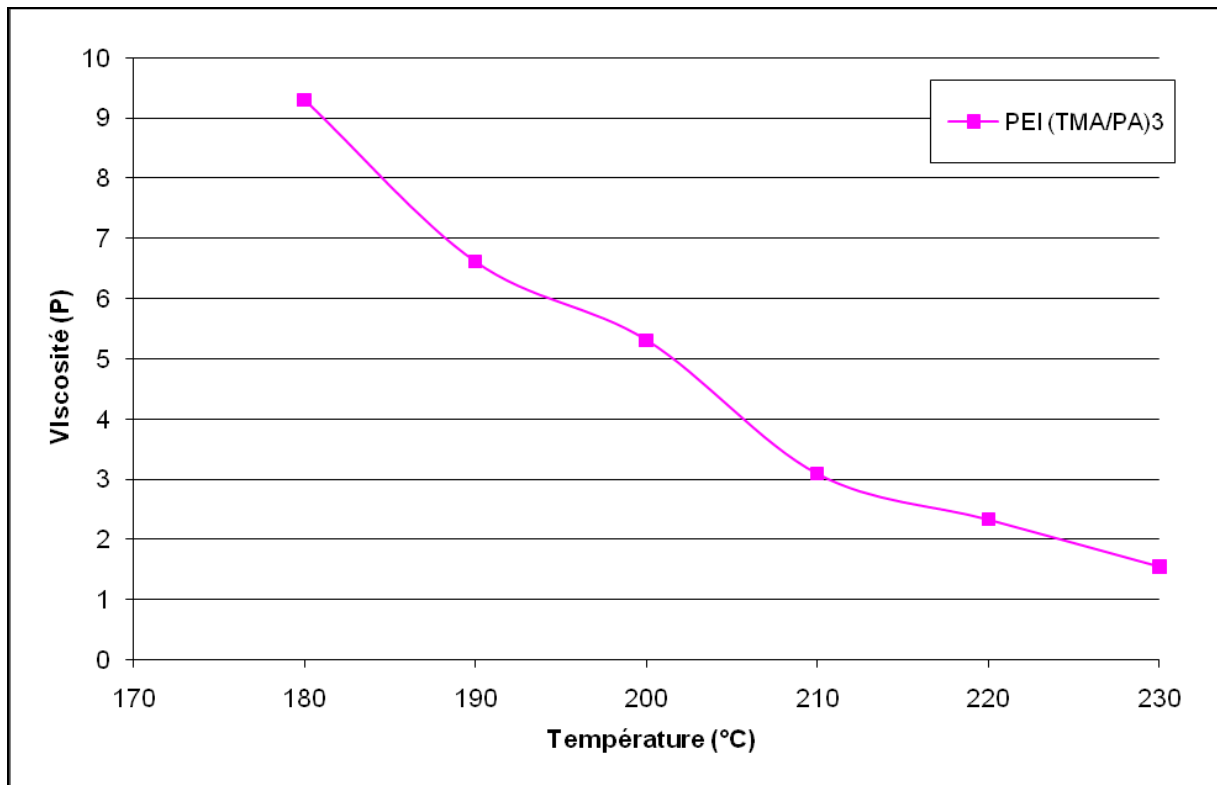


Figure III.17 : Evolution de la viscosité du PEI (TMA/PA)3 en fonction de la température

### C.2.3.5 *Caractérisation thermique du PEI (TMA/PA)3*

L'analyse DSC montre que ce PEI est un polymère amorphe présentant une température de transition vitreuse de 17°C. Bien que la modification de l'architecture de la chaîne ne semble pas a priori très importante quand on remplace le NPG par le MPD, on constate néanmoins une baisse sensible de la Tg.

Par contre la température pour une perte de poids de 5% déterminée par ATG soit 307°C, est légèrement supérieure à celle du PEI (TMA/PA)2 mais cette différence ne signifie pas que la stabilité thermique est améliorée en utilisant du MPD en lieu et place du NPG.

### C.2.3.6 *Solubilité dans les diluants réactifs choisis*

Nous avons cherché à solubiliser ce polyesterimide dans les deux diluants réactifs utilisés précédemment. Comme pour les deux oligomères précédents, il apparaît que le PEI (TMA/PA)3 ne peut être solubilisé ni dans le styrène, ni dans le BDDMA.

## **D. Précurseurs bis imide fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ )-diol**

L'utilisation de ces composés bis imides correspond à la troisième voie imaginée pour incorporer des fonctions imides dans une chaîne polyester insaturé. Cette voie a été envisagée car elle nous permettait l'utilisation d'une série de précurseurs de polyimides que sont les dianhydrides. Pour cela nous avons envisagé de les transformer en bis imide ( $\alpha,\omega$ ) diol.

### ***D.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs bis imides fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ ) diol***

Pour obtenir ce type de précurseur, la voie la plus directe est celle faisant intervenir la réaction de condensation entre un composé dianhydride et un amino alcool. Nous avons, en adoptant cette approche, envisagé de synthétiser plusieurs bis imides à partir de différents amino alcools et de différents composés aromatiques dianhydrides.

#### **D.1.1. Choix des précurseurs**

Pour concevoir ces composés bis imides ( $\alpha,\omega$ ) diol, le choix des amino alcools s'est opérée à partir de deux critères : d'une part, l'amine doit être une amine primaire, afin de réagir par condensation avec les fonctions anhydrides ; d'autre part la fonction alcool doit

également être un alcool primaire pour bénéficier d'une grande réactivité avec les motifs acide carboxylique lors de la synthèse des oligomères ester imides. Par ailleurs, compte tenu du contexte industriel de ces travaux, nous avons orienté notre choix vers deux aminoalcools commercialement disponibles : il s'agit en l'occurrence du mono éthanolamine (MEA) et du propanolamine (PA).

En ce qui concerne les composés aromatiques dianhydride cinq d'entre eux ont été retenus car disponible commercialement et connus pour leur grande réactivité vis à vis des amines notamment dans le cas de la synthèse de polyimides :

- le BTDA (pour 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride)
- l'ODPA (pour 4,4'-oxydiphthalic anhydride)
- le PMDA (pour pyromellitic dianhydride)
- le 6FDA (pour 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalicanhydride)
- l'IPBA (ou 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phtalic anhydride))

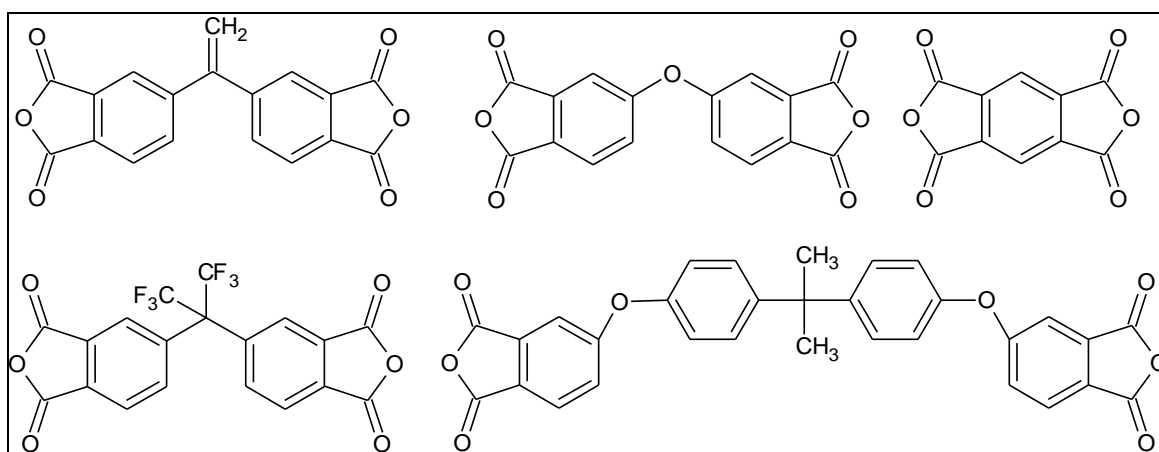


Figure III.18 : Structures du BTDA, ODPA, PMDA, 6FDA et IPBA

Ainsi, neuf précurseurs bis imides ont ainsi été synthétisés et caractérisés.

## D.1.2. Bis imide BTDA/MEA

### D.1.2.1 Synthèse du BTDA/MEA

Nous avons synthétisé le bis imide BTDA/MEA selon la réaction décrite en III.19 :

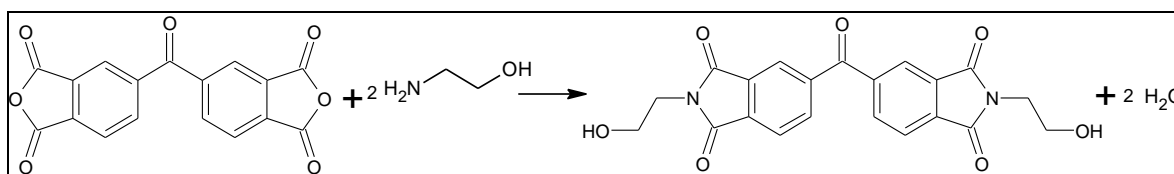


Figure III.19 : Schéma de synthèse du précurseur BTDA/MEA

La synthèse se déroule en masse dans les conditions stœchiométriques : après avoir ajouté goutte à goutte la MEA sur le dianhydride. Le milieu réactionnel est maintenu à une température de 185°C durant toute la réaction. L'eau produite est éliminée par un balayage d'azote. Le milieu devient dans un premier temps liquide et homogène, puis, après une demi-heure de réaction, se solidifie et devient opaque. On isole le bis imide après 6 heures de réaction. L'indice d'acide du produit obtenu est égal à 22 mg<sub>KOH</sub>/g.

#### D.1.2.2 *Caractérisation structurale du BTDA/MEA*

Pour la réalisation des spectres RMN proton et <sup>13</sup>C de ce bis imide, comme pour ceux relatifs aux autres précurseurs bis imides (α,ω)-diol évoqués dans ce chapitre, le DMSO deutéré a été utilisé comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne.

##### ♦ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN du proton du produit isolé a permis de montrer qu'il reste une petite quantité de BTDA qui n'a pas réagi (présence d'un massif de pics de faible intensité entre 7.77 et 7.81 ppm). La pureté du produit a pu être estimée, par comparaison des intégrales des massifs de pics à 8.03 / 8.14 ppm (correspondant aux protons aromatiques du bis imide) et 7.77 / 7.81 ppm (correspondant protons aromatiques du BTDA). La pureté du produit est ainsi estimée à 97 %.

Les déplacements chimiques des protons du bis imide BTDA/MEA sont regroupés dans le tableau III.5.

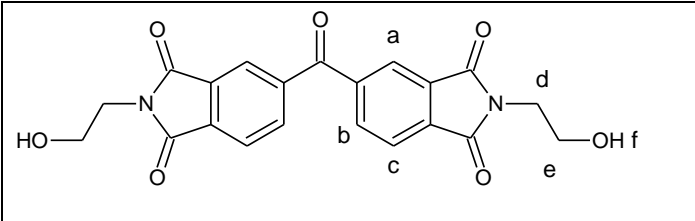
	Protons	ppm
	a	8,07
	b	8,14
	c	8,06
	d	3,65
	e	3,61
f	4,82	

Tableau III.5 : Déplacements chimiques des protons du BTDA/MEA

##### ♦ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN du carbone 13 a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide BTDA/MEA sont regroupés dans le tableau III.6.



Carbones	ppm
a	195,41
b	141,76
c	123,83
d	132,48
e	135,99
f	123,83
g	135,35
h	167,59
i	167,59
j	40,41
k	58,36

Tableau III.6 : Déplacements chimiques des  $^{13}\text{C}$  du BTDA/MEA

### D.1.2.3 Caractérisation thermique du BTDA/MEA

Ce bis imide a également fait l'objet d'une caractérisation par DSC (voir figure III.20). Le thermogramme présente deux pics endothermes : un premier pic de faible intensité à 78°C, et un deuxième pic nettement plus important à 214°C. Cette observation suggère que ce composé présente deux phases cristallines. Ceci dit, on peut également considérer que l'allure de ce thermogramme s'apparente à celui d'un composé présentant un comportement de type cristal liquide. Ainsi on observerait à 78°C le passage d'un état cristallin du composé à un état cristal liquide, alors que le pic à 214°C correspondrait à la transition cristal liquide/ liquide isotrope.

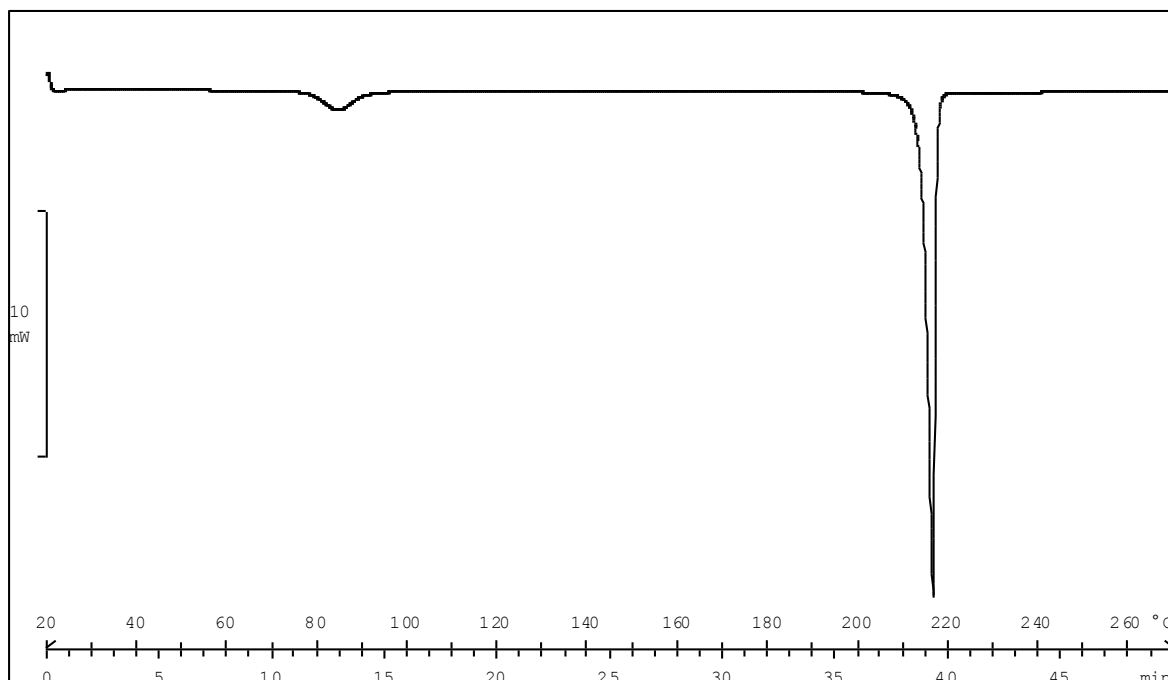


Figure III.20 : Thermogramme DSC du bis imide BTDA/MEA

### D.1.3. Bis imide BTDA/PA

#### D.1.3.1 Synthèse du BTDA/PA

Le bis imide BTDA/MEA a été synthétisé selon le même procédé que le BTDA/MEA, mais en utilisant cette fois le propanolamine en remplacement du MEA. La synthèse s'opère là encore sans solvant, dans les conditions stœchiométriques. On isole au terme de 5 heures de réaction le bis imide qui devient un solide opaque en refroidissant. L'indice d'acide du produit obtenu est égal à 20 mg<sub>KOH</sub>/g.

#### D.1.3.2 Caractérisation structurale du BTDA/PA

##### ♦ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN du proton du produit isolé fait apparaître un multiplet de faible intensité vers 2.07 ppm : ce déplacement chimique ne correspondant ni aux protons des réactifs, ni à ceux du bis imide, il indique qu'une petite partie de la forme intermédiaire en amide-acide ne s'est pas recyclisée en imide.

De la même façon que pour le bis imide BTDA/MEA, la pureté du produit a pu être évaluée, par comparaison des intégrales des massifs de pics à 8.01 / 8.17 ppm (correspondant aux protons aromatiques du bis imide) et 7.76 / 7.84 ppm (correspondant protons aromatiques de la forme intermédiaire amide-acide) : on estime ainsi la pureté du produit à 92 %.

Les déplacements chimiques des protons du bis imide BTDA/PA sont regroupés dans le tableau III.7.

	Protons	ppm
	a	8.04
	b	8.04
	c	8.13
	d	3.66
	e	1.75
	f	3.45
	g	4.48

Tableau III.7 : Déplacements chimiques des protons du BTDA/PA

##### ♦ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN du carbone 13 a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide BTDA/PA sont regroupés dans le tableau III.8.

Carbones	ppm
a	193.55
b	141.63
c	123.62
d	132.36
e	135.18
f	123.42
g	136.03
h	167.31
i	167.31
j	35.91
k	30.84
l	58.98

Tableau III.8 : Déplacements chimiques des <sup>13</sup>C du BTDA/PA

### D.1.3.3 Caractérisation thermique du BTDA/PA

Ce bis imide a également fait l'objet d'une caractérisation par DSC.

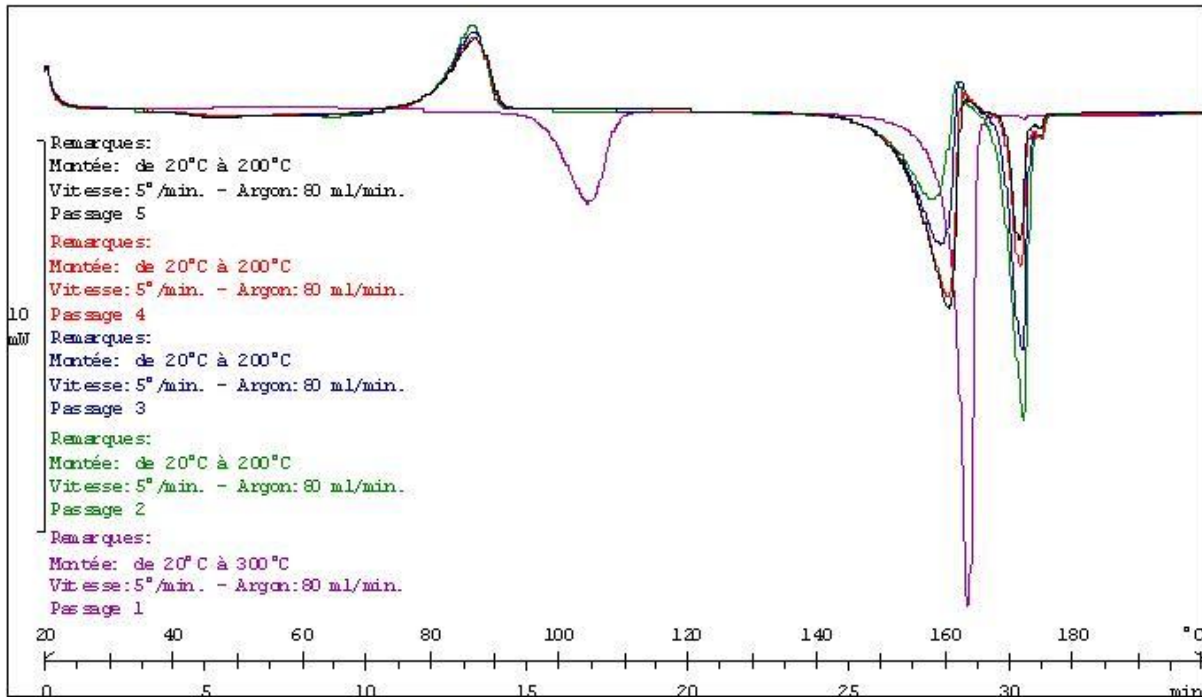


Figure III.21 : Thermogramme DSC du bis imide BTDA/PA

Comme on peut le voir figure III.21, le thermogramme de ce bis imide fait apparaître un comportement thermique particulier. Lors du premier passage, on observe deux pics endothermes à 97°C et 161°C, ce qui suggère comme pour le BTDA/MEA que ce composé présente initialement deux phases cristallines ou encore qu'il manifeste un comportement de type cristal liquide.

Cependant, lors de plusieurs montées en températures successives, ce produit affiche un tout autre comportement thermique. En effet lors du deuxième passage, on constate une inflexion de la courbe vers 40 °C, signe d'une transition vitreuse ( $T_g = 39^\circ\text{C}$ ). Apparaît ensuite un pic exotherme à 80°C, qui traduit l'apparition d'une phase cristalline. Enfin, on observe deux pics endothermes à 149°C et 168°C, qui correspondent à la fusion de deux phases cristallines distinctes. Comme on peut également le constater figure III.4 la répétition de plusieurs montées en température a un effet sur l'intensité des deux pics endothermes : le pic à 168°C diminue alors que l'intensité de celui à 149°C augmente.

### D.1.4. Bis imide 6FDA/MEA

#### D.1.4.1 Synthèse du 6FDA/MEA

Nous avons synthétisé le bis imide 6FDA/MEA selon la réaction présentée en figure III.22 :

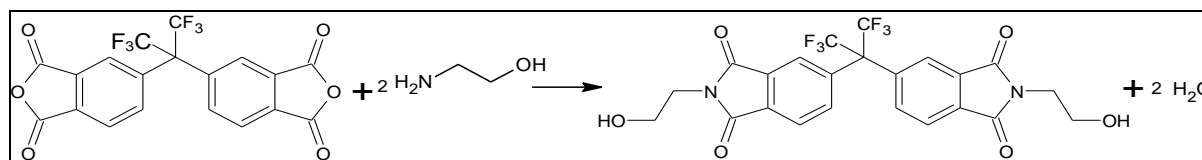


Figure III.22 : Schéma de synthèse du précurseur 6FDA/MEA

Après avoir ajouté goutte à goutte la MEA sur le dianhydride à 110°C pendant une vingtaine de minutes, on chauffe le milieu réactionnel à 200°C. Le milieu devient rapidement liquide et homogène. On isole au terme de 5 heures de réaction le bis imide attendu. Le produit obtenu est translucide et de couleur ambrée. L'indice d'acide du produit isolé a été mesuré à 32 mg<sub>KOH</sub>/g.

#### D.1.4.2 Caractérisation structurale du 6FDA/MEA

##### ◆ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN du proton a permis de confirmer la structure du bis imide attendu mais aussi de révéler la présence d'une faible quantité d'impuretés (pics de faible intensité à 4.42 ppm et 3.94 ppm). La pureté du produit a pu être estimée, par comparaison des intégrales des massifs de pics à 8.03 / 8.14 ppm (correspondant aux impuretés) et à 3.62 ppm (correspondant aux protons aliphatiques du bis imide) : la pureté est estimée à 98 %.

Les déplacements chimiques des protons du bis imide 6FDA/MEA sont regroupés dans le tableau III.9.

	Protons	ppm
	a	7.64
	b	7.88
	c	8.02
	d	3.62
	e	3.62
	f	4.78

Tableau III.9 : Déplacements chimiques des protons du 6FDA/MEA

♦ Analyse par RMN  $^{13}\text{C}$

Une analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide 6FDA/MEA sont regroupés dans le tableau III.10.

	Carbones	ppm
	a	65.03
	b	*
	c	137.52
	d	124.29
	e	133.56
	f	133.14
	g	124.10
	h	136.02
	i	167.50
	j	167.37
	k	40.25
	l	58.34

Tableau III.10 : Déplacements chimiques des  $^{13}\text{C}$  du 6FDA/MEA

Le carbone « b » se caractérise par la présence d'un quadruplet large (132.38, 126.68, 120.96, 115.22 ppm) dû au couplage carbone-fluor. On peut également noter que le carbone « a » donne un sextuplet centré sur 65.03 ppm pour les mêmes raisons.

♦ Analyse par RMN  $^{19}\text{F}$

L'analyse par RMN du  $^{19}\text{F}$  ne montre qu'un seul pic à -62.91 ppm, caractéristique des 6 fluors du motif propyle.

#### D.1.4.3 Caractérisation thermique du 6FDA/MEA

Ce bis imide a également fait l'objet d'une caractérisation par DSC. Le thermogramme obtenu ne présente qu'une transition vitreuse à 68°C, signe du caractère amorphe de ce composé.

### D.1.5. Bis imide 6FDA/PA

#### D.1.5.1 Synthèse du 6FDA/PA

Nous avons synthétisé le bis imide 6FDA/PA selon une réaction similaire à celle présentée figure III.22, en utilisant le propanolamine en lieu et place de la monoéthanolamine. Là encore, la synthèse s'est effectuée sans la présence d'un solvant et dans les conditions stœchiométriques. Après cinq heures de réaction, on isole le bis imide le bis imide souhaité. Comme pour la préparation du 6FDA/MEA, le produit obtenu est translucide et de couleur ambrée. L'indice d'acide est, dans le cas présent, égal à 18 mg<sub>KOH</sub>/g.

#### D.1.5.2 Caractérisation structurale du 6FDA/PA

##### ◆ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN du proton confirme la structure attendue du composé et ne révèle pas la présence d'impuretés. On peut donc considérer que la pureté du produit est supérieure à 99%. Les déplacements chimiques des protons du bis imide 6FDA/PA sont regroupés dans le tableau III.10.

Protons	ppm
a	7.64
b	8.02
c	7.82
d	3.63
e	1.73
f	3.44
g	4.46

Tableau III.11 : Déplacements chimiques des protons du 6FDA/PA

##### ◆ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN <sup>13</sup>C a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide 6FDA/PA sont regroupés dans le tableau III.11.

Carbones	ppm
a	65.02
b	*
c	137.55
d	124.17
e	133.46
f	133.20
g	124.00
h	136.04
i	167.39
j	167.28
k	35.99
l	31.45
m	59.02

Tableau III.12 : Déplacements chimiques des <sup>13</sup>C du 6FDA/PA

Le carbone « b » se caractérise par la présence d'un quadruplet large (132.40, 126.68, 120.92, 115.21 ppm) dû au couplage carbone-fluor. On peut également noter que le carbone « a » donne un sextuplet centré sur 65.02 ppm pour les mêmes raisons.

♦ Analyse par RMN  $^{19}\text{F}$

L'analyse par RMN du  $^{19}\text{F}$  ne présente qu'un seul pic à -63.02 ppm.

### D.1.5.3 Caractérisation thermique du 6FDA/PA

Ce bis imide a également fait l'objet d'une analyse par DSC. Dans le cas présent, le thermogramme fait apparaître une inflexion de courbe à 55°C que l'on peut associer à une transition vitreuse, suivie rapidement d'un pic endotherme relevé à 65°C. Ce profil indique que ce bis imide présente une phase cristalline et une phase amorphe.

## D.1.6. Bis imide IPBA/MEA

### D.1.6.1 Synthèse de l'IPBA/MEA

Nous avons synthétisé le bis imide IPBA/MEA selon la réaction présentée en figure III.23 :

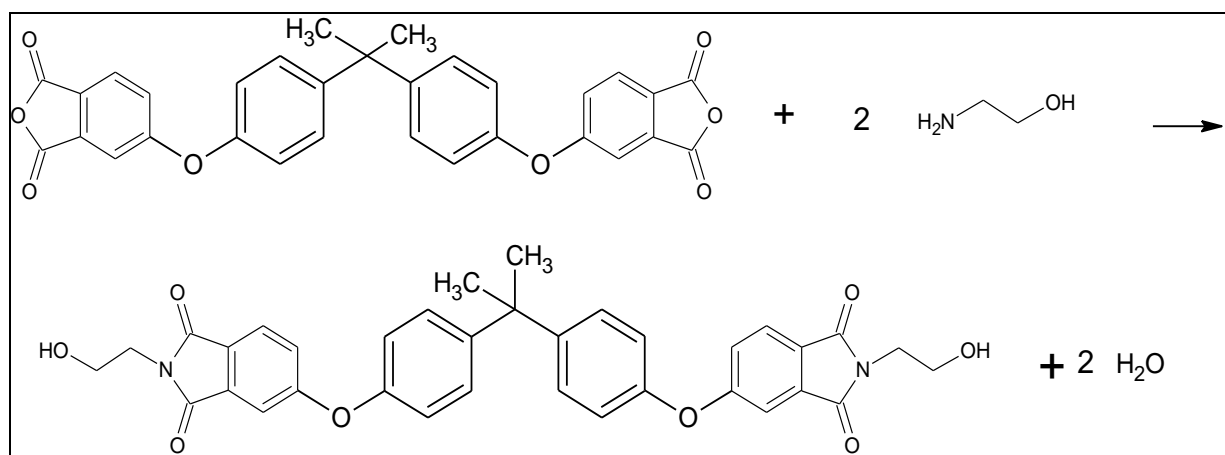


Figure III.23 : Schéma de synthèse du précurseur IPBA/PA

Après avoir ajouté goutte à goutte la MEA sur le dianhydride à 110°C pendant une vingtaine de minutes, on porte le milieu réactionnel à 200°C qui devient rapidement liquide et homogène. On isole au terme de 5 heures de réaction le bis imide attendu. Le produit formé est translucide et de couleur ambrée. L'indice d'acide a été mesuré à 5 mg<sub>KOH</sub>/g.

D.1.6.2 *Caractérisation structurale de l'IPBA/MEA*♦ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN du proton confirme la structure du bis imide attendu mais il fait également apparaître deux doublets de faible intensité à 7.71 et 7.57 ppm qui correspondent aux protons aromatiques de l'IPBA qui n'a pas réagi. La pureté du produit a pu être estimée, par comparaison des intégrales des massifs de pics à 7.85 ppm (correspondant à 2 protons aromatiques du bis imide) et 7.57 ppm (correspondant à 2 protons aromatiques de l'IPBA) : la pureté est ainsi estimée à 95 %.

Les déplacements chimiques des protons du bis imide IPBA/MEA sont regroupés dans le tableau III.13.

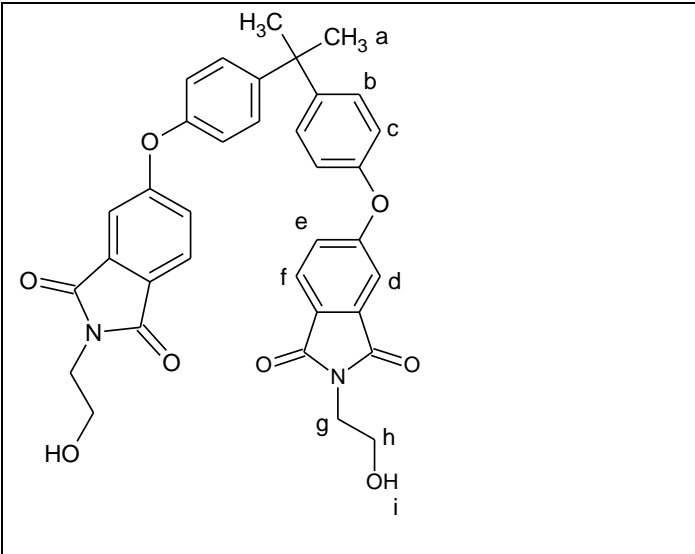
	Protons	ppm
	a	1.69
	b	7.08
	c	7.33
	d	7.33
	e	7.25
	f	7.81
	g	3.58
	h	3.58
	i	4.78

Tableau III.13 : Déplacements chimiques des protons de l'IPBA/MEA

♦ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN <sup>13</sup>C a également été effectuée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide IPBA/MEA sont regroupés dans le tableau III.14.



Carbones	ppm
a	30.95
b	42.47
c	147.38
d	128.89
e	119.93
f	153.15
g	162.88
h	111.74
i	134.78
j	126.04
k	125.59
l	122.88
m	167.70
n	167.58
o	40.63
p	58.49

Tableau III.14 : Déplacements chimiques des carbones de l'IPBA/MEA

### D.1.6.3 Caractérisation thermique de l'IPBA/MEA

L'analyse DSC du composé IPBA/MEA a permis de mettre en évidence une transition vitreuse de 66°C, ce qui indique que ce composé est amorphe.

## D.1.7. Bis imide IPBA/PA

### D.1.7.1 Synthèse de l'IPBA/PA

Nous avons synthétisé le bis imide IPBA/PA selon le schéma de la réaction présenté figure III.23 en substituant l'éthanol amine par le propanolamine. Comme pour la préparation de l'IPBA/MEA, le mélange des deux réactifs devient rapidement liquide et homogène. On isole au terme de 5 heures de réaction le bis imide IPBA/PA. Le produit obtenu est translucide et de couleur ambrée. Le produit obtenu présente un indice d'acide égal à 4 mg<sub>KOH</sub>/g.

### D.1.7.2 Caractérisation structurale de l'IPBA/PA

#### ♦ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN du proton confirme la structure du composé attendu mais fait apparaître comme pour le bis imide IPBA/MEA deux doublets de faible intensité à 7.71 et 7.57 ppm. Ces déplacements chimiques correspondent aux protons aromatiques de l'IPBA qui n'a pas réagi. La pureté du produit a pu être estimée, par comparaison des intégrales des massifs de pics à 7.82 ppm (correspondant à 2 protons aromatiques du bis imide) et 7.57 ppm (correspondant à 2 protons aromatiques de l'IPBA). On estime ainsi la pureté du produit à 95%. Les déplacements chimiques des protons du bis imide IPBA/PA sont regroupés dans le tableau III.15.

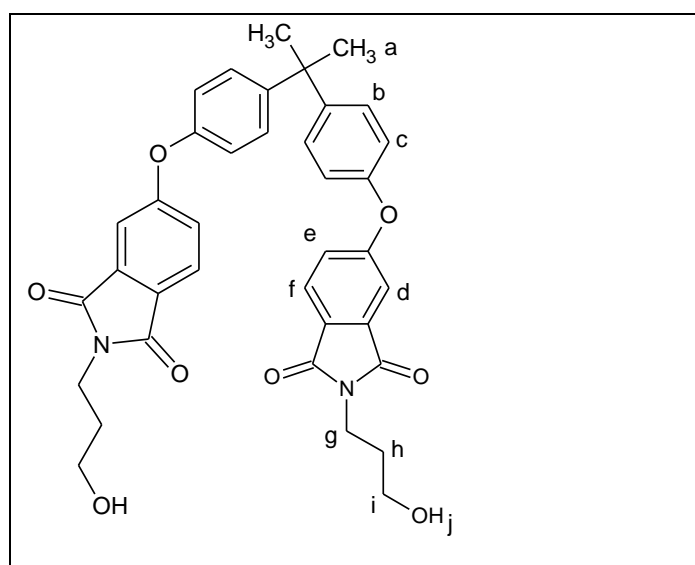
	Protons	ppm
	a	1.68
	b	7.08
	c	7.32
	d	7.28
	e	7.24
	f	7.82
	g	3.59
	h	1.68
	i	3.42
	j	4.45

Tableau III.15 : Déplacements chimiques des protons de l'IPBA/PA

#### ♦ Analyse par RMN $^{13}\text{C}$

Une analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide IPBA/PA sont regroupés dans le tableau III.16.

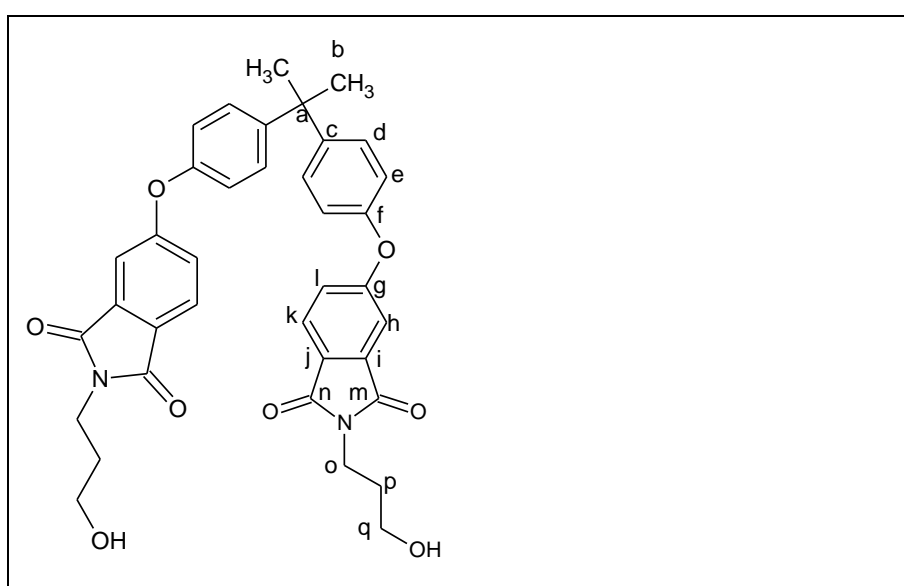
	Carbones	ppm
	a	42.83
	b	30.87
	c	147.28
	d	128.80
	e	119.86
	f	153.04
	g	162.80
	h	111.66
	i	134.66
	j	125.88
	k	125.50
	l	122.74
	m	167.53
n	167.40	
o	35.63	
p	31.54	
q	58.99	

Tableau III.16 : Déplacements chimiques des  $^{13}\text{C}$  de l'IPBA/PA

#### D.1.7.3 Caractérisation thermique de l'IPBA/PA

Ce bis imide IPBA/PA présente un comportement analogue au bis imide IPBA/MEA : on n'observe qu'une seule inflexion de la courbe correspondant à la transition vitreuse du composé. La température de cette transition vitreuse ainsi mesurée est de 54°C. Il est intéressant de noter également que cette Tg est plus faible de 12°C par rapport à celle du composé IPBA/MEA et ce par l'apport d'un atome de carbone supplémentaire dans les chaînes alkyles du bis imide.

### D.1.8. Bis imide ODPA/MEA

#### D.1.8.1 Synthèse de l'ODPA/MEA

Nous avons synthétisé le bis imide ODPA/MEA selon la réaction présentée en figure III.24 :

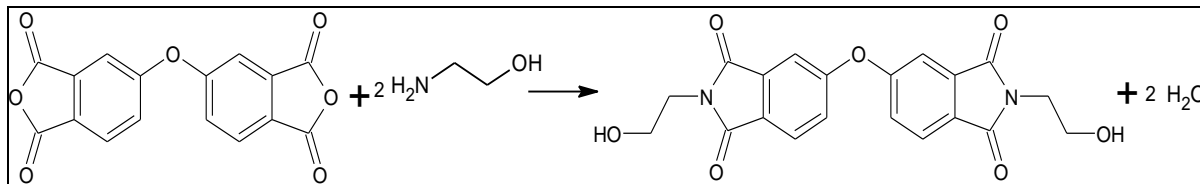


Figure III.24 : Schéma de synthèse du précurseur ODPA/MEA

Après avoir ajouté goutte à goutte la MEA sur le dianhydride à 110°C pendant une vingtaine de minutes, le milieu réactionnel est porté à 200°C et maintenu à cette température pendant 5 heures. Dans ces conditions, le milieu devient rapidement liquide et homogène. Au terme de la réaction le milieu devient opaque en refroidissant. L'indice d'acide du produit final est égal à 21 mg<sub>KOH</sub>/g.

#### D.1.8.2 Caractérisation structurale de l'ODPA/MEA

##### ♦ Analyse par RMN proton

L'analyse du spectre RMN proton permet de confirmer la structure du composé attendu. Il révèle également la présence d'une très faible quantité d'anhydride eu égard aux pics de faible intensité relevés entre 6.8 et 7.2 ppm. Par comparaison des intégrales des pics compris entre 6.8 et 7.2 ppm (correspondant aux six protons aromatiques de l'ODPA) et des pics à 7.90 et 7.50 ppm (correspondant aux 6 protons aromatiques du bis imide), on peut estimer la pureté du produit à 98%.

Les déplacements chimiques des protons du bis imide ODPA/MEA sont regroupés dans le tableau III.17.

	Protons	ppm
	a	7.52
	b	7.47
	c	7.90
	d	3.59
	e	3.59
f	4.79	

Tableau III.17 : Déplacements chimiques des protons de l'ODPA/MEA

##### ♦ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN <sup>13</sup>C a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide ODPA/MEA sont regroupés dans le tableau III.18.

Carbones	ppm
a	161.06
b	113.71
c	134.97
d	127.72
e	125.95
f	124.87
g	167.61
h	167.44
i	40.83
j	58.58

Tableau III.18 : Déplacements chimiques des  $^{13}\text{C}$  de l'ODPA/MEA

### D.1.8.3 Caractérisation thermique de l'ODPA/MEA

Ce bis imide a également fait l'objet d'une caractérisation par DSC (voir figure III.25). Le thermogramme révèle l'existence d'une transition vitreuse à 49°C,. Deux pics exothermes apparaissent ensuite à 69°C et 97°C, signature de la cristallisation du composé. Enfin, on observe un pic endotherme à 174°C correspondant à la fusion de la phase cristalline du composé.

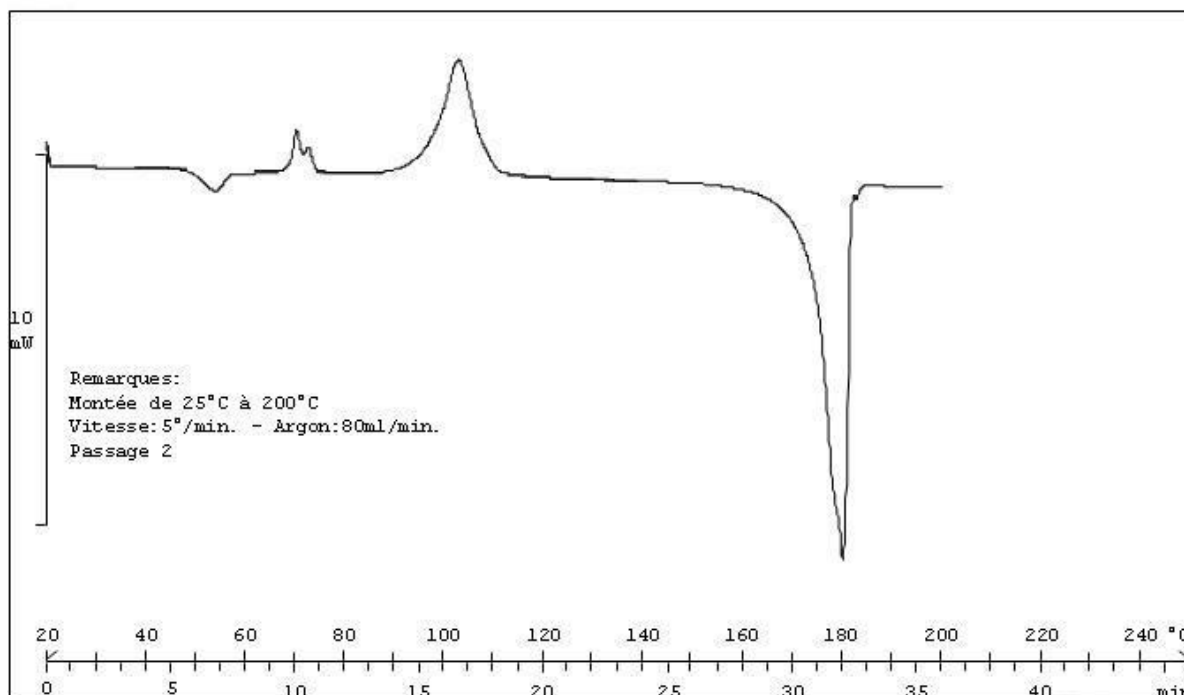


Figure III.25 : Thermogramme DSC du bis imide ODPA/MEA

## D.1.9. Bis imide ODPA/PA

### D.1.9.1 Synthèse de l'ODPA/PA

Nous avons synthétisé le bis imide ODPA/PA en substituant le MEA du bis imide précédent par le PA selon la réaction présentée en figure III.24.

Selon le même procédé de synthèse présenté dans les paragraphes précédents, nous avons ajouté goutte à goutte la propanolamine sur le dianhydride à 110°C pendant une vingtaine de minutes, avant de porter le mélange réactionnel à 200°C. Le milieu qui devient rapidement liquide et homogène est maintenu à cette température pendant 5 heures. Le composé formé devient solide opaque en refroidissant, et présente un indice d'acide de 18 mg<sub>KOH</sub>/g.

#### D.1.9.2 Caractérisation structurale de l'ODPA/PA

##### ◆ Analyse par RMN proton

Le spectre RMN du proton obtenu est en accord avec la structure du produit attendu. On note toutefois la présence de quelques pics de très faible intensité entre 6.8 et 7.2 ppm qui correspondent aux protons aromatiques de l'anhydride. Par comparaison des intégrales des pics compris entre 6.8 et 7.2 ppm (correspondant aux six protons aromatiques de l'ODPA) et des pics à 7.91 et 7.50 ppm (correspondant aux 6 protons aromatiques du bis imide), on peut estimer la pureté du produit à 99%. Les déplacements chimiques des protons du bis imide ODPA/PA sont regroupés dans le tableau III.19.

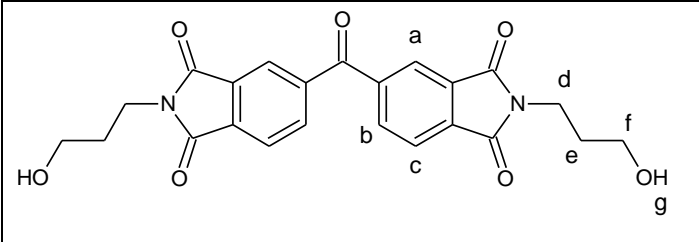
	Protons	ppm
	a	7.51
	b	7.48
	c	7.90
	d	3.61
	e	1.71
	f	3.43
	g	4.47

Tableau III.19 : Déplacements chimiques des protons de l'ODPA/PA

##### ◆ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN <sup>13</sup>C a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide ODPA/PA sont regroupés dans le tableau III.20.

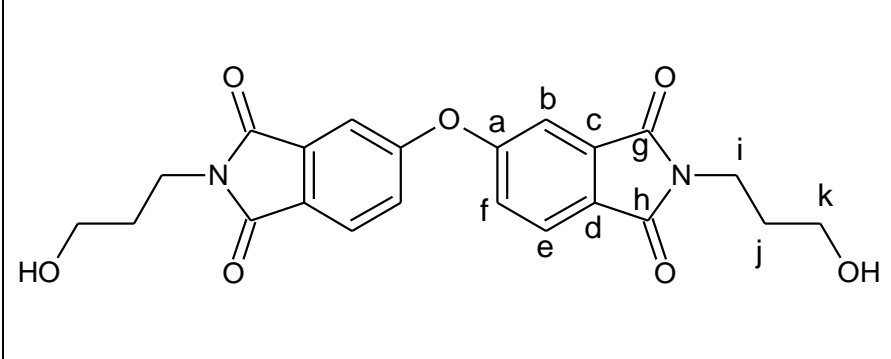
	Carbones	ppm
	a	160.81
	b	113.56
	c	134.78
	d	127.52
	e	125.64
	f	124.56
	g	1167.30
	h	167.10
	i	35.68
	j	31.47
k	58.97	

Tableau III.20 : Déplacements chimiques des <sup>13</sup>C de l'ODPA/PA

### D.1.9.3 Caractérisation thermique de l'ODPA/PA

L'analyse thermique de ce bis imide effectuée également par DSC, a donné un thermogramme dont l'allure est assez similaire à celui du bis imide ODPA/MEA. On observe tout d'abord une inflexion de la courbe correspondant à une transition vitreuse ( $T_g$  de  $30^\circ\text{C}$ ), puis deux pics exothermes : un premier à  $79^\circ\text{C}$  suivi par une autre de plus faible intensité à  $94^\circ\text{C}$  correspondant à la formation de phases cristallines. Enfin, on observe la fusion de la fraction cristalline du matériau à  $151^\circ\text{C}$ .

## D.1.10. Bis imide PMDA/MEA

### D.1.10.1 Synthèse du PMDA/MEA

Pour la synthèse du bis imide PMDA/MEA le même schéma réactionnel a été adopté (voir figure III.26).

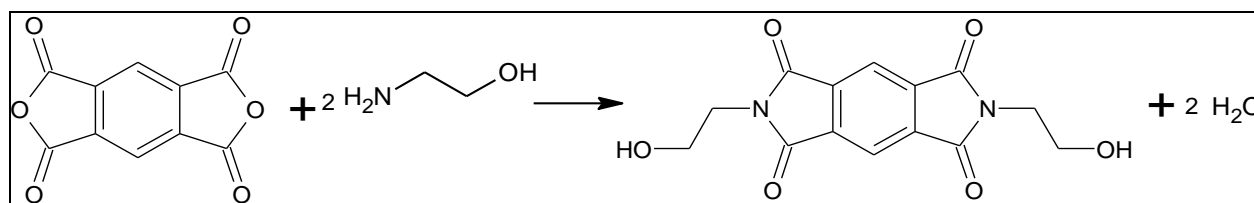


Figure III.26 : Schéma de synthèse du précurseur PMDA/MEA

Comme pour la synthèse des précurseurs préparés à partir du BTDA, 6FDA, IPBA et ODPA, celle impliquant le PMDA et la MEA a initialement été tentée sans solvant. Mais contrairement aux cas précédents, la MEA ajoutée au PMDA ne conduit pas à un mélange liquide au fur et à mesure que la température du milieu augmente. En effet les différentes tentatives ont systématiquement abouti à un milieu hétérogène aucunement favorable à la réaction recherchée.

Comme solution alternative, nous avons alors tenté de synthétiser ce bis imide en solution, non pas dans un solvant organique qui est une voie exclue dans le contexte d'application de ces polymères, mais en présence d'un co monomère dialcool impliqué dans la synthèse du PEI. L'idée sous-jacente était d'évaluer la possibilité de réaliser successivement dans un même réacteur les synthèses du bis imide et celle du PEI correspondant. Pour cela le tricyclodécane diméthanol (TCDDM) a été utilisé. Il fait partie des précurseurs diol retenus pour les PEI et présente l'avantage d'avoir un point d'ébullition élevé qui nous assure son maintien dans le réacteur durant la réaction.

Dans ce cas, l'addition goutte à goutte de la MEA se fait dans le mélange réactionnel composé du TCDDM et du PMDA maintenu à 100°C et sous agitation. Au terme de cette addition qui nécessite environ trente minutes, le milieu réactionnel est porté à 185 °C et est maintenu à cette température pendant six heures et trente minutes. Après précipitation dans un non-solvant, lavage et séchage, on récupère une fine poudre ocre. Le rendement massique obtenu est de 72%. Ce résultat sans valider complètement cette voie de synthèse en solution confirme néanmoins l'intérêt d'une telle approche.

#### D.1.10.2 *Caractérisation structurale du PMDA/MEA*

##### ♦ Analyse par RMN proton

L'analyse réalisée par RMN du proton montre que le produit obtenu est le bis imide pur. Les seuls pics visibles sont ceux correspondant aux protons du bis imide PMDA/MEA (voir tableau III.17). La pureté du produit obtenu est supérieure à 99%.

Les déplacements chimiques des protons du bis imide PMDA/MEA sont regroupés dans le tableau III.21.

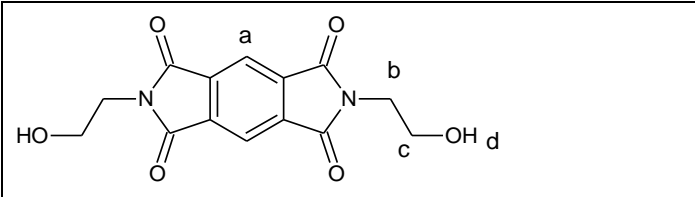
	Protons	ppm
	a	8.18
	b	3.66
	c	3.66
	d	4.84

Tableau III.21 : Déplacements chimiques des protons du PMDA/PA

##### ♦ Analyse par RMN <sup>13</sup>C

Une analyse par RMN <sup>13</sup>C a également été réalisée. Les déplacements chimiques des carbones du bis imide PMDA/MEA sont regroupés dans le tableau III.22.

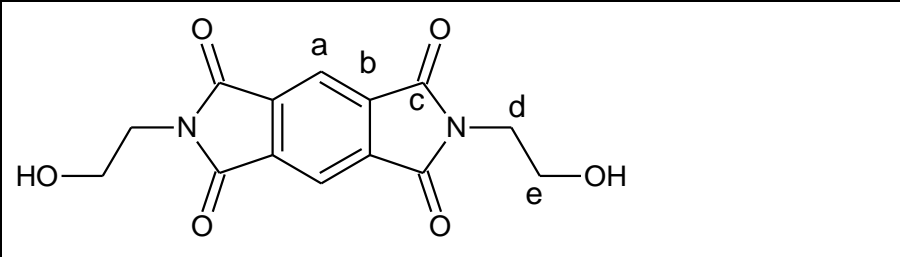
	Carbones	ppm
	a	117.44
	b	137.44
	c	166.81
	d	40.81
	e	58.27

Tableau III.22 : Déplacements chimiques des carbones du PMDA/PA

#### D.1.10.3 *Caractérisation thermique du PMDA/MEA*

Ce bis imide a également fait l'objet d'une caractérisation par DSC. Comme pour le bis imide BTDA/MEA, la réponse thermique du PMDA/MEA ne se manifeste que par des phénomènes endothermiques. Ce comportement peut correspondre à un système présentant

différentes phases cristallines. Si tel est le cas, on peut voir figure III.27 que l'une des phases cristallines (dont le point de fusion apparaît au premier passage à 157°C) disparaît après plusieurs traitements thermiques, alors que dans le même temps, une autre phase cristalline se forme (dont le point de fusion est de 58°C). Au vu de ces thermogrammes, considérer que ce composé peut manifester un comportement cristal liquide est une hypothèse plausible.

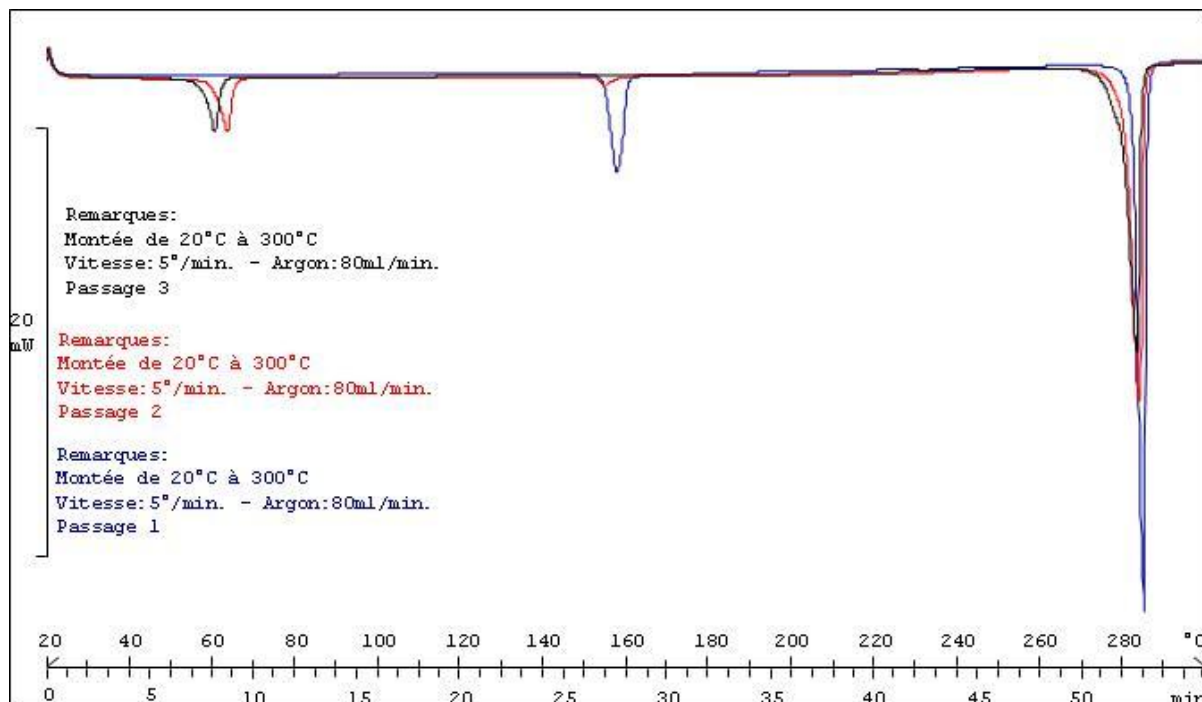


Figure III.27 : Thermogramme DSC du bis imide PMDA/MEA

## D.2. Synthèse et caractérisation de polyester imides (PEI) insaturés à partir des bis imides ( $\alpha$ - $\omega$ ) diol

A partir des différents précurseurs bis imides présentés dans les paragraphes précédents, il a été entrepris la synthèse en masse de plusieurs oligomères PEI insaturés comme illustré figure III.28. Le choix des autres précurseurs s'est porté sur le TCDDM et l'anhydride maléique.

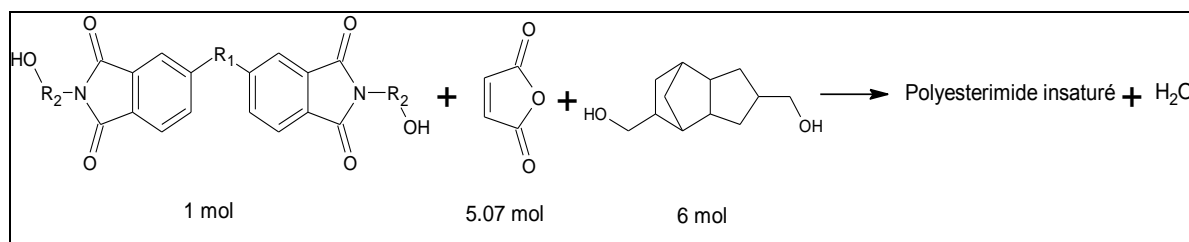


Figure III.28 : Schéma de synthèse de PEI insaturés



Pour la même raison évoquée au chapitre II paragraphe D.2., l'utilisation de ces polyesterimides dans la formulation d'un vernis d'imprégnation nécessite de contrôler la dimension des chaînes si on veut bénéficier d'une faible viscosité. En conséquence, il a été envisagé la synthèse d'oligomères en visant une masse molaire en nombre comprise entre 1000 et 1500 g/mol. Pour cela, une valeur du degré de polymérisation moyen de 6,3 a été fixée pour tous les oligomères PEI préparés avec les différents bis imides. Avec cette valeur de  $\overline{DP}_n$ , le  $\overline{M}_n$  théorique des différents PEI varient entre 1180 et 1320 g/mol (voir tableau III.19). Le rapport entre précurseur bis imide et précurseur TCDDM a été fixé à 1 pour 6.

### D.2.1. Synthèse des polyesterimides

Les synthèses ont été réalisées sans solvant, à une température comprise entre 190 et 200°C, pendant sept heures. L'évolution de la polymérisation est suivie en mesurant l'indice d'acide qui décroît régulièrement pour finir par se stabiliser à une valeur assez faible (entre 11 et 23 mg de KOH par gramme de produit : les résultats sont consignés dans le tableau III.23), Parallèlement, on observe une augmentation régulière de la viscosité en fonction du temps de réaction.

Oligomère	Indice d'acide final (mg <sub>KOH</sub> /g)	Viscosité à 175°C (P)	$\overline{M}_n$ théorique
PEI BTDA/MEA	23	3,5	1186
PEI BTDA/PA	15	3,3	1203
PEI 6FDA/MEA	19	5,7	1258
PEI 6FDA/PA	16	6,0	1275
PEI IPBA/MEA	12	2,9	1303
PEI IPBA/PA	11	2,8	1320
PEI ODPA/MEA	19	3,7	1179
PEI ODPA/PA	21	2,4	1196

Tableau III.23 : Indice d'acide final et masse molaire moyenne théorique des PEI préparés

### D.2.2. Caractérisation structurale des polyesterimides

Ces huit oligomères ont fait l'objet d'une caractérisation par RMN proton, afin de vérifier leur structure. Pour cela, ils ont été solubilisés dans du DMSO deutéré.

En premier lieu, on constate que, du fait de nombreux massifs de pics mal résolus, l'attribution des pics compris entre 0 et 5 ppm est très difficile à réaliser pour les huit polyesterimides. Par ailleurs, dans les huit cas, il y a deux pics correspondant aux protons des insaturations : on constate, en plus du pic correspondant aux insaturations maléiques à 6.42

ppm attendu, l'apparition d'un autre pic à 6.72 ppm, caractéristique des protons portés par les insaturations fumariques. Par comparaison des intégrales de ces deux pics, il est donc possible de calculer le taux de conversion maléique/fumarique qui s'est opérée lors de l'étape de polycondensation. Ces valeurs varient de 30 à 60% et sont regroupées dans le tableau III.24.

Enfin, les pics correspondants aux protons aromatiques (issus des motifs bis imide – entre 7 et 8.5 ppm) et les pics correspondant aux insaturations maléiques et fumariques sont suffisamment bien résolus et distincts pour permettre leur intégration. En comparant leurs intégrales, il est possible de calculer pour chaque produit le rapport molaire entre motifs bis imides et motifs maléiques/fumariques au sein des chaînes polymères. Ce rapport est systématiquement inférieur au rapport théorique des précurseurs introduits, ce qui démontre la disparition d'une partie des insaturations, vraisemblablement par réaction d'Ordelt. Le taux d'insaturations qui ont disparues a ainsi pu être mesuré pour les huit produits.

Oligomère	Taux de conversion maléique/fumarique	Taux d'insaturations disparues par réaction d'Ordelt
PEI BTDA/MEA	59%	6%
PEI BTDA/PA	40%	9%
PEI 6FDA/MEA	34%	13%
PEI 6FDA/PA	31%	13%
PEI IPBA/MEA	33%	11%
PEI IPBA/PA	35%	6%
PEI ODPA/MEA	38%	7%
PEI ODPA/PA	38%	5%

Tableau III.24 : Taux de conversion maléique/fumarique et taux de disparition des insaturations par réaction d'Ordelt de différents PEI préparés

### D.2.3. Détermination des masses molaires des polyesterimides

Comme évoqué précédemment, les masses molaires de ces PEI ont été déterminées à partir d'une analyse par chromatographie d'exclusion.

Les faibles masses molaires des polyesterimides, ainsi que la présence de traces d'eau présentant une forte affinité avec les oligomères, empêchent d'obtenir une bonne séparation des produits : les pics de l'eau et des oligomères se superposent partiellement, ce qui rend difficile l'intégration des pics et donc la détermination des masses molaires moyennes en nombre des polyesters. Les valeurs calculées de  $\overline{M}_n$  sont donc entachées d'une certaine erreur, mais donnent néanmoins un ordre de grandeur des masses molaires des PEI obtenus (voir tableau III.25).

Oligomère	$\overline{M}_n$ théorique (g/mol)	$\overline{M}_n$ mesuré (g/mol)	$\overline{M}_w$ mesuré (g/mol)	Indice de polymolécularité
PEI BTDA/MEA	1186	3000	8200	2,7
PEI BTDA/PA	1203	2200	5600	2,5
PEI 6FDA/MEA	1258	2000	4400	2,2
PEI 6FDA/PA	1275	2200	5500	2,5
PEI IPBA/MEA	1303	1800	3200	1,7
PEI IPBA/PA	1320	2000	3200	1,6
PEI ODPA/MEA	1179	2600	10600	4,1
PEI ODPA/PA	1196	1900	2800	1,5

Tableau III.25 : Masses molaires moyennes théoriques et mesurées des différents PEI

On peut s'étonner de voir que l'oligomère PEI ODPA/MEA présente une valeur de  $\overline{M}_w$  et un  $I_p$  bien plus élevés que les sept autres oligomères, d'autant plus qu'il présente un indice d'acide et un taux de saturation d'Ordelt proches de ceux des autres oligomères. Ce produit doit être considéré comme étant un point singulier de cette partie de l'étude.

### D.2.4. Viscosité des polyesterimides

La viscosité de ces différents oligomères PEI a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône-plan à différentes températures comprises entre 150 et 230°C. Les profils de viscosités ainsi obtenus sont visibles sur la figure III.29.

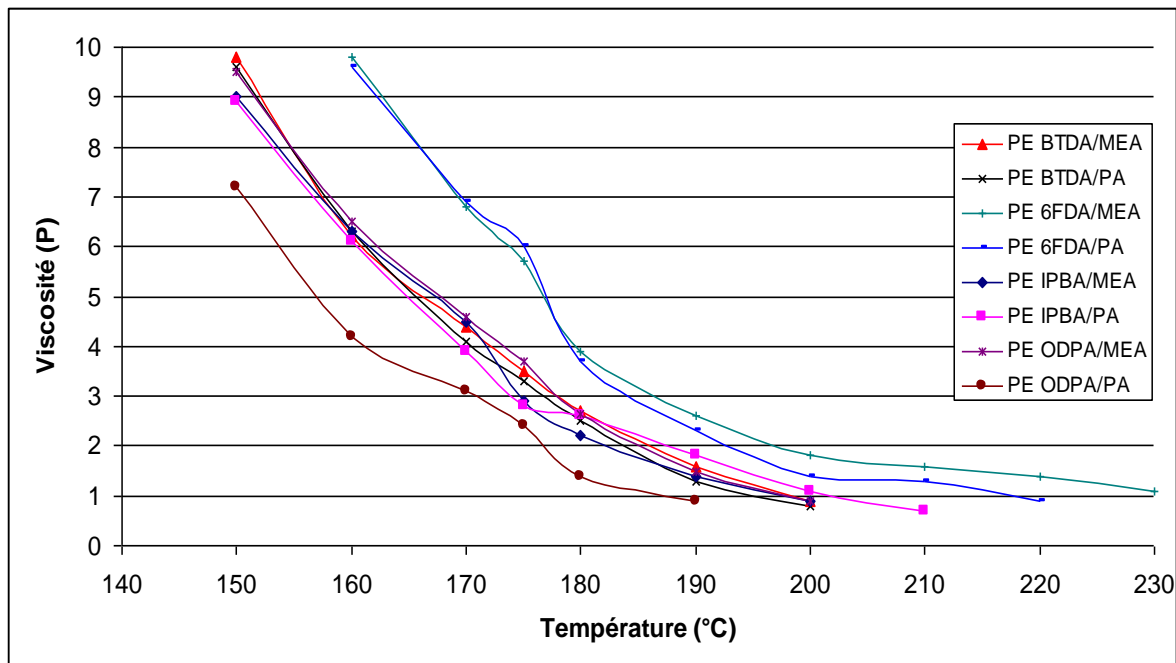


Figure III.29 : Evolution de la viscosité des PEI en fonction de la température

Les résultats obtenus appellent plusieurs commentaires : on constate tout d'abord que la viscosité ne varie pratiquement pas lorsqu'on incorpore un bis imide PA en lieu et place

d'un bis imide MEA, exception faite du PEI ODPA/PA dont la viscosité à toutes températures est bien inférieure à celle de son homologue PEI ODPA/MEA.

En comparant les profils de viscosité de ces huit polyesterimides, on constate qu'il y a trois profils distincts :

- ◆ un profil majeur, qui regroupe cinq de ces produits : malgré les dissymétries structurales et les différences de comportement thermique des différents précurseurs bis imides utilisés, les valeurs de viscosité obtenues pour ces cinq PEI sont très proches, avec des écarts systématiquement inférieurs à une poise pour le domaine de température étudié.
- ◆ les deux oligomères préparées à partir de 6FDA/MEA et de 6FDA/PA présentent un profil de viscosité plus élevé ; on ne constate cependant pas de différence importante entre ces deux produits.
- ◆ le PEI ODPA/PA présente un profil de viscosité plus faible que les autres.

### D.2.5. Caractérisation thermique des polyesterimides

Les analyses effectuées par DSC montrent que tous ces oligomères PEI sont des systèmes de type amorphe. Les températures de transition vitreuse obtenues sont regroupées dans le tableau III.26.

Ces oligomères ont également fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique (ATG), afin de mesurer leur perte de masse en fonction de la température. En particulier, nous avons déterminé la température à laquelle le produit a perdu 5% de sa masse ( $T_{95\%}$ ). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.26.

Polyesterimide	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>95%</sub> (°C)
PEI BTDA/MEA	48	310
PEI BTDA/PA	39	285
PEI 6FDA/MEA	50	286
PEI 6FDA/PA	41	275
PEI IPBA/MEA	55	284
PEI IPBA/PA	45	282
PEI ODPA/MEA	58	292
PEI ODPA/PA	37	241

Tableau III.26 : Températures de transition vitreuse et  $T_{95\%}$  des différents polyesterimides

L'utilisation de propanolamine en remplacement de monoéthanolamine lors de la synthèse du précurseur a une influence sur les propriétés thermiques des PEI : elle entraîne à la fois une diminution de la température de transition vitreuse (entre 9 et 21°C) et un abaissement de la température de dégradation des produits (jusqu'à 40°C).

#### **D.2.6. Formulation des polyesterimides dans les diluants réactifs et viscosité des résines obtenues**

La solubilité de ces oligomères PEI a été évaluée dans deux mêmes diluants réactifs évoqués précédemment, à savoir le styrène et le BDDMA.

Nous avons pu observer que le PEI BTDA/MEA se solubilise facilement à chaud dans les deux diluants réactifs dans un rapport PEI-styrène de 70/30 et dans un rapport PEI-BDDMA de 60/40, mais on constate lors du retour à température ambiante le mélange devient opaque puis se solidifie. L'ajout d'une plus grande quantité de diluant pour atteindre le rapport massique de 50/50 PEI/diluant ne permet pas d'obtenir une formulation liquide.

De même, le PEI BTDA/PA se solubilise également sans difficultés à chaud dans les deux diluants, mais on observe lors du refroidissement l'apparition de nombreuses particules en suspension, qui troublent et opacifient la solution. La formulation obtenue devient hétérogène et donc sans réel intérêt.

Les comportements particuliers des PEI BTDA/MEA et PEI BTDA/PA peuvent être mis en relation avec le comportement thermique des bis imides : en effet, les précurseurs BTDA/MEA et BTDA/PA sont les deux seuls bis imides étudiés à présenter un comportement de type cristal liquide. Il est possible que la présence de tels motifs au sein des oligomères polyesterimides soit responsable de leur recristallisation lorsqu'ils sont mis en solution dans un diluant réactif.

Par contre les autres PEI se solubilisent facilement à chaud dans les deux diluants et ne présentent pas de recristallisation ou de précipitation lors du retour à température ambiante. La viscosité des formulations ainsi obtenues a été mesurée à 25°C (voir tableau III.27).

Oligomère	Formulation styrène 30 parts	Formulation BDDMA 40 parts
PEI 6FDA/MEA	7100 cP	5200 cP
PEI 6FDA/PA	4800 cP	2200 cP
PEI IPBA/MEA	4800 cP	6000 cP
PEI IPBA/PA	6000 cP	6200 cP
PEI ODPA/MEA	11200 cP	4500 cP
PEI ODPA/PA	6300 cP	3700 cP

Tableau III.27 : Viscosité à 25°C des solutions de PEI

A l'exception du PEI IPBA/PA, il apparaît que l'utilisation de propanolamine en lieu et place de l'éthanol amine pour la synthèse des précurseurs bis imides conduit à des mélanges ayant des viscosités plus faibles.

### D.3. Formulation de résines et caractérisation

En prenant en considération l'ensemble des propriétés des polyesterimides évoquées dans les paragraphes précédents, nous avons fait le choix d'étudier les propriétés des résines polymérisées en utilisant des polyesterimides à base d'ODPA/PA. Plus précisément, nous avons envisagé de regarder l'effet de modifications structurales du polyesterimide sur le comportement de résines. Deux options ont ainsi été retenues : la modification du taux de motifs imide et le changement du précurseur diol.

#### D.3.1. Préparation et étude de résines à base de PEI (ODPA/PA)1

##### D.3.1.1 Oligomère PEI (ODPA/PA)1

Dans un premier temps, nous avons souhaité préparer à nouveau le PEI ODPA/PA, en plus grande quantité cette fois, afin de formuler par la suite différentes résines.

On prépare donc à nouveau l'oligomère PEI ODPA/PA, toujours selon une synthèse sans solvant, en deux étapes (pour rappel, voir figure III.30). Comme précédemment, les rapports molaires entre les différents réactifs ont été choisis afin d'avoir un  $\overline{DP}_n$  de 6,3. Etant donné que le taux d'incorporation de motifs imide dans les oligomères a un effet important sur leur viscosité et leur solubilité dans les diluants réactifs, nous avons fixé le rapport entre précurseur ODPA/PA et TCDDM à 1 pour 6. Afin de le différencier du polyesterimide étudié dans la partie précédente, nous nommerons ce nouveau produit PEI (ODPA/PA)1.

◆ Synthèse

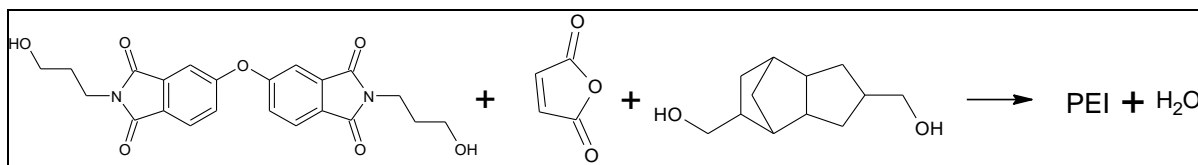


Figure III.30 : Schéma de synthèse du PEI (ODPA/PA)1

Après introduction des réactifs, le milieu réactionnel est chauffé entre 170 et 200°C, selon un cycle de température par paliers, pendant 4 heures. Le suivi de la polycondensation est réalisé en mesurant régulièrement l'indice d'acide du milieu et sa viscosité à différentes températures. Au terme de quatre heures de réaction, la synthèse est arrêtée, et le produit final présente un indice d'acide de 24 mg de KOH par gramme et une viscosité mesurée à 175°C de 1,6P.

◆ Caractérisation structurale du PEI (ODPA/PA)1

Le spectre RMN proton réalisé sur le produit obtenu nous permet de confirmer que la structure est bien celle souhaitée. Par ailleurs, par comparaison des intégrales des pics des protons aromatiques et des protons de l'insaturation fumarique, nous avons constaté que moins de 2% des insaturations ont disparu à cause de réactions secondaires telles que la réaction d'Ordelt. Enfin, le taux de conversion maléique/fumarique a été mesuré par comparaison des intégrales des pics à 6.71 et 6.41ppm, et est de l'ordre de 36%.

◆ Détermination des masses molaires du PEI (ODPA/PA)1

Les analyses effectuées par chromatographie d'exclusion stérique montrent des valeurs de  $\overline{M}_n$  et de  $\overline{M}_w$  respectives de 1800 et 2400 grammes par mole (soit un  $I_p$  de 1.3). Les valeurs sont proches de celles attendues (valeur de  $\overline{M}_n$  théorique : 1196 g/mol). L'indice de polymolécularité est égal à 1,3.

◆ Viscosité du PEI (ODPA/PA)1

La viscosité de cet oligomère a été mesurée entre 140 et 190°C à l'aide d'un viscosimètre cône-plan. Le profil de viscosité obtenu est présenté en figure III.31. La viscosité décroît rapidement et régulièrement avec la température.

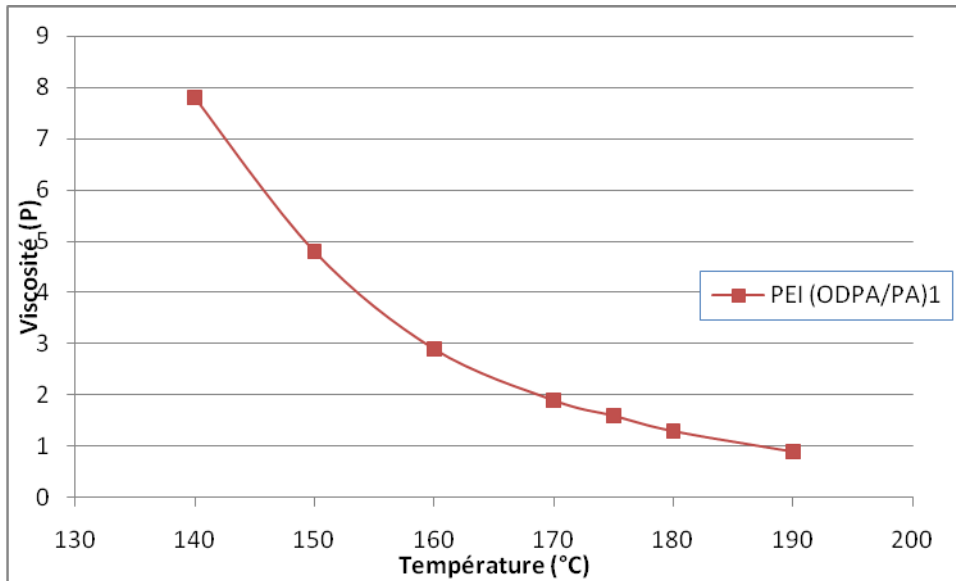


Figure III.31 : Viscosité du PEI (ODPA/PA)1 entre 140 et 190°C

#### ◆ Caractérisation thermique du PEI (ODPA/PA)1

Les analyses effectuées en DSC sur ce PEI indiquent qu'il s'agit d'un composé amorphe, qui présente une température de transition vitreuse de 35°C. De plus, les analyses en ATG sous air permettent d'estimer comment se dégrade un produit en fonction de la température. Le PEI (ODPA/PA)1, présente une  $T_{95\%}$  de 248°C.

#### D.3.1.2 *Résine PEI (ODPA/PA)1 - Styrène*

Nous avons formulé une résine à partir de 70 parts de PEI (ODPA/PA)1 et 30 parts de styrène, selon le protocole décrit au chapitre II paragraphe B.3. La viscosité à 25°C de la résine obtenue est de 1950 mPa.s.

#### ◆ Emissions de composés organiques volatils

Le taux de COV émis par cette résine lors de sa réticulation thermique a été mesuré par pesée, en comparant les masses d'échantillons de résine avant et après réticulation selon le cycle thermique établi (une heure à 110°C puis cinq heures à 150°C).

Le taux d'émissions moyen de la résine PEI (ODPA/PA)1 - Styrène est de 10.4%. Ce taux élevé indique qu'une grande partie du styrène (environ un tiers) s'évapore durant la réticulation thermique.



♦ Stabilité thermique de la résine polymérisée

Afin d'étudier la stabilité thermique de cette résine, nous avons suivi l'évolution des pertes de masses d'échantillons de vernis polymérisés sous air et à une température de 220°C. Des pesées régulières permettent de calculer les pertes de masse du produit.

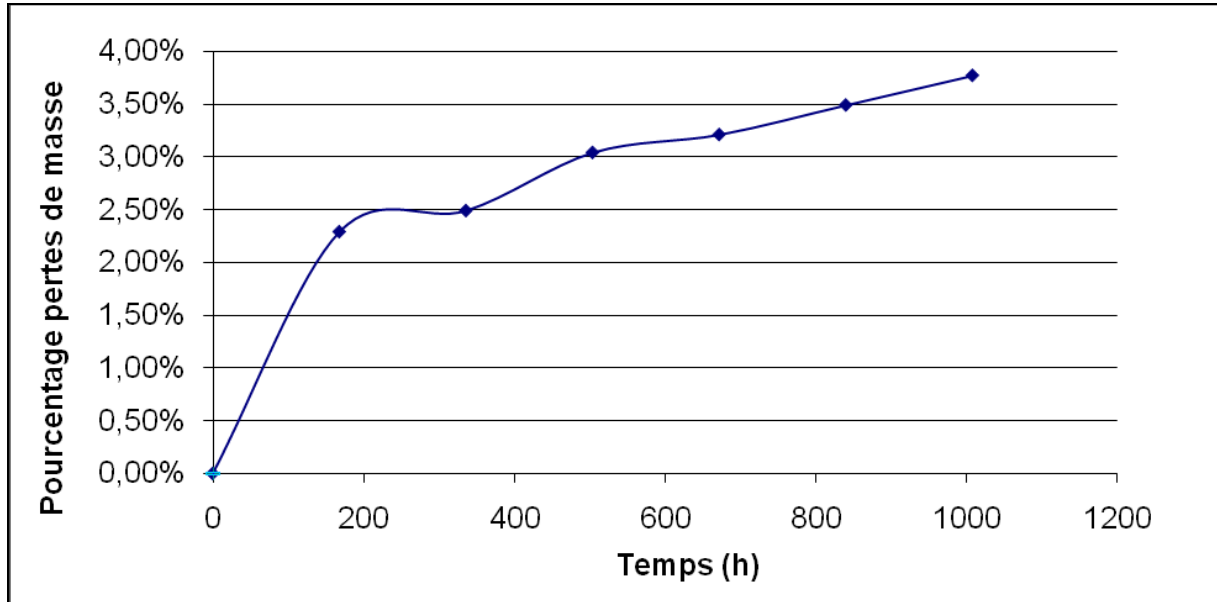


Figure III.32 : Evolution des pertes de masse d'un échantillon de résine PEI (ODPA/PA)I-Styrène polymérisée en fonction du temps

Les mesures effectuées indiquent qu'une fois polymérisée, cette résine résiste bien aux hautes températures : après la première semaine (au cours de laquelle le styrène qui n'a pas polymérisé s'évapore), la dégradation de l'échantillon est régulière. Après mille heures à 220°C, l'échantillon n'a perdu que 3.8% de sa masse, une valeur inférieure à l'objectif fixé par le cahier des charges initial (pertes de masse à 1000h inférieur à 5%).

♦ Propriétés mécaniques de la résine polymérisée

Des essais de flexion trois points ont été réalisés sur des éprouvettes Helicoidal Coil préalablement imprégnées de vernis et traitées thermiquement selon le cycle de température préalablement défini (une heure à 110°C suivi de cinq heures à 150°C). On mesure ensuite la force nécessaire pour rompre les éprouvettes selon un test de flexion trois points.

Les essais ont montré que la force nécessaire pour rompre ces éprouvettes était de l'ordre de 7.3 daN : cette résine apporte donc une tenue mécanique sensiblement meilleure que la majorité des autres résines testées jusqu'à présent.

### D.3.1.3 Résine PEI (ODPA/PA)1-BDDMA

Nous avons également formulé une résine dans le BDDMA, toujours selon le protocole présenté au chapitre II paragraphe B.3, et nous avons ainsi obtenu une résine homogène, dont la viscosité à 25°C a été mesurée à 3590 mPa.s.

#### ♦ Emissions de composés organiques volatils

Le taux d'émissions de produits de cette formulation a été mesuré de la même façon que pour la formulation PEI (ODPA/PA)1 - Styène, dans les mêmes conditions expérimentales.

Le taux d'émissions moyen de la résine PEI (ODPA/PA)1-BDDMA est de 4.3%, ce qui est un taux acceptable pour une résine formulée dans un diluant méthacrylique.

#### ♦ Stabilité thermique de la résine polymérisée

Nous avons mesuré les pertes de masse d'échantillons de résine polymérisée pendant mille heures à 220°C, de la même façon que pour la résine PEI (ODPA/PA)1-Styrène, afin d'étudier la stabilité thermique de cette résine.

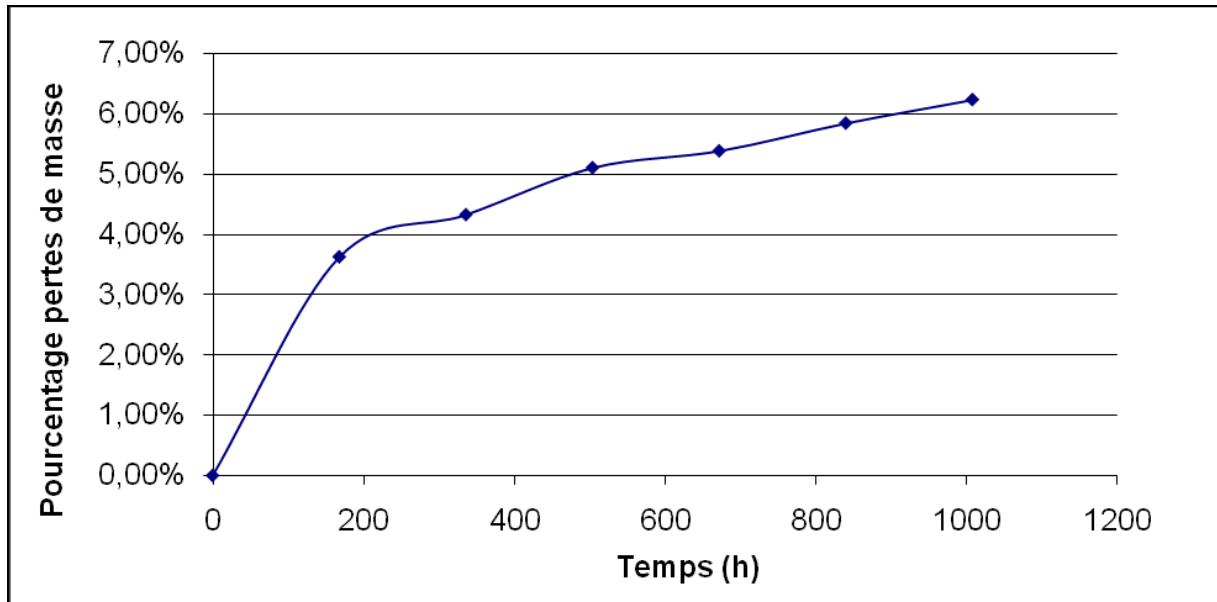


Figure III.33 : Evolution des pertes de masse d'un échantillon de résine PEI (ODPA/PA)1-BDDMA polymérisée en fonction du temps

De même que la résine PEI (ODPA/PA)1-styrène, la dégradation de ce produit est régulière au cours des mille heures, au terme desquelles l'échantillon a perdu 6.3% de sa masse, soit une valeur légèrement supérieure aux 5% fixés par le cahier des charges.

♦ Propriétés mécaniques de la résine polymérisée

Comme pour le vernis formulé au styrène, nous avons réalisé des essais de flexion trois points sur des éprouvettes Helicoidal Coils préalablement imprégnées de résine PEI (ODPA/PA)<sub>2</sub>-BDDMA, selon le même protocole.

Après traitement thermique, les tests de flexion trois points ont montré que cette résine apporte une tenue mécanique correcte : il faut en moyenne une force de 7.4 daN pour rompre les éprouvettes.

### D.3.2. Préparation et étude de résines à base de PEI (ODPA/PA)<sub>2</sub>

#### D.3.2.1 Oligomère PEI (ODPA/PA)<sub>2</sub>

Nous avons ensuite cherché à préparer un autre polyesterimide insaturé qui présenterait une plus faible viscosité. Pour ce faire, nous avons choisi de remplacer le précurseur TCDDM par un mélange équimolaire MPD/TCDDM (voir la synthèse décrite figure III.34).

On prépare donc un nouvel oligomère, appelé cette fois PEI (ODPA/PA)<sub>2</sub>, en deux étapes. Comme précédemment, les rapports molaires entre les différents réactifs ont été choisis afin d'avoir un  $\overline{DP}_n$  de 6,3 (correspondant à une masse molaire moyenne en nombre de 1008 g/mol), et le rapport entre précurseur ODPA/PA et diols a été fixé à 1 pour 6.

♦ Synthèse

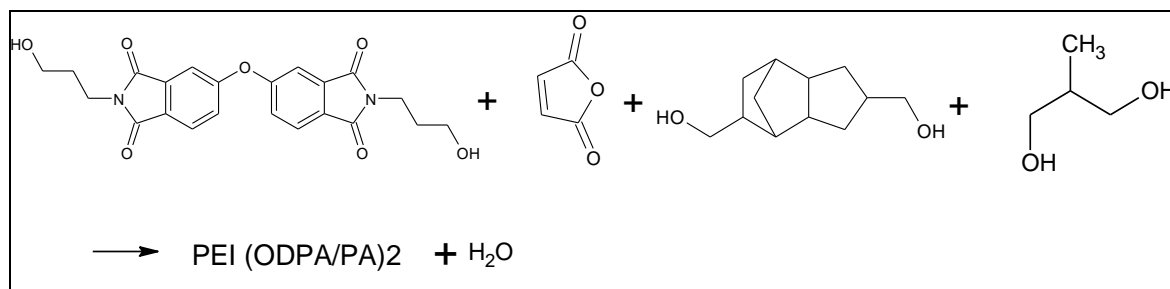


Figure III.34 : Schéma de synthèse du PEI (ODPA/PA)<sub>2</sub>

Après introduction des réactifs, le milieu réactionnel est chauffé par paliers entre 160 et 205°C. L'évolution de la synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide du milieu et de sa viscosité à différentes températures. Au terme de six heures de réaction, on isole l'oligomère, qui présente un indice d'acide de 23 mg de KOH par gramme et une viscosité mesurée à 175°C de 1,5P.

♦ Caractérisation structurale du polyesterimide

L'analyse du spectre RMN proton réalisé sur l'oligomère nous permet de confirmer que la structure est bien celle souhaitée, même si l'attribution des différents pics de la zone aliphatique est difficile à réaliser, du fait de la présence de nombreux amas de pics mal résolus. Cependant, la comparaison des pics correspondants aux protons aromatiques et aux protons portés par les insaturations maléiques/fumariques nous permet de conclure qu'une partie des insaturations a disparu à cause de réactions secondaires. Le taux d'insaturations qui ont disparu a été mesuré à 3%. Enfin, le taux de conversion maléique/fumarique, mesuré par comparaison des intégrales des pics à 6.71 et 6.41ppm, est d'environ 45%.

♦ Détermination des masses molaires du polyesterimide

Les analyses effectuées par chromatographie d'exclusion stérique montrent des valeurs de  $\overline{M}_n$  et de  $\overline{M}_w$  respectives de 2200 et 3700 grammes par mole, soit des valeurs légèrement supérieures à celles attendues (valeur de  $\overline{M}_n$  théorique : 1009 g/mol). L'indice de polymolécularité est égal à 1,7.

♦ Viscosité du polyesterimide

La viscosité de cet oligomère a été mesurée entre 140 et 190°C à l'aide d'un viscosimètre cône-plan. Le profil de viscosité obtenu est présenté en figure III.35. Comme attendu, cet oligomère présente une viscosité plus faible que le PEI (ODPA/PA)1. Le fait de remplacer une partie du TCDDM par du MPD permet d'abaisser sensiblement la viscosité de l'oligomère.

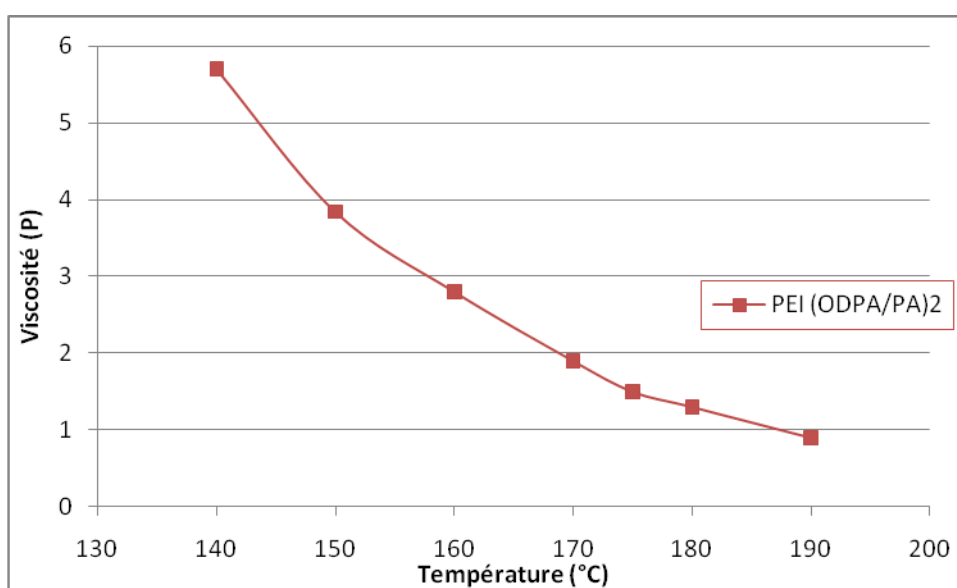


Figure III.35 : Viscosité du PEI (ODPA/PA)2 entre 140 et 190°C

♦ Caractérisation thermique du polyesterimide

Des analyses en DSC et en ATG sous air ont été réalisées sur le PEI (ODPA/PA)2. La température de transition vitreuse de ce produit est de 17°C, et sa  $T_{95\%}$  a été mesurée à 242°C. Si on compare ces valeurs avec celles obtenues sur le PEI (ODPA/PA)1, il apparaît que le remplacement d'une partie du TCDDM par du MPD lors de la synthèse de l'oligomère induit une diminution de la température de transition vitreuse du polyesterimide.

D.3.2.2 *Résine PEI (ODPA/PA)2 - Styrène*

La résine PEI (ODPA/PA)2-styrène a été formulée sans difficulté selon le protocole décrit au chapitre II paragraphe B.3., et présente une viscosité à 25°C de 1930 mPa.s.

♦ Emissions de composés organiques volatils

Le taux d'émissions de composés volatils lors de la réticulation de la résine PEI (ODPA/PA)2 - Styrène a été mesuré par pesée, de la façon décrite précédemment. Ce taux est égal à 13.3%, ce qui indique que plus d'un tiers du styrène introduit s'est évaporé durant la polymérisation de la résine.

♦ Stabilité thermique de la résine polymérisée

Comme dans les cas précédents, l'étude de la stabilité thermique de la résine polymérisée est réalisée en suivant pendant mille heures les pertes de masse d'un échantillon de PEI (ODPA/PA)2-Styrène polymérisé sous air et à 220°C. Des pesées régulières permettent de calculer les pertes de masse du produit.

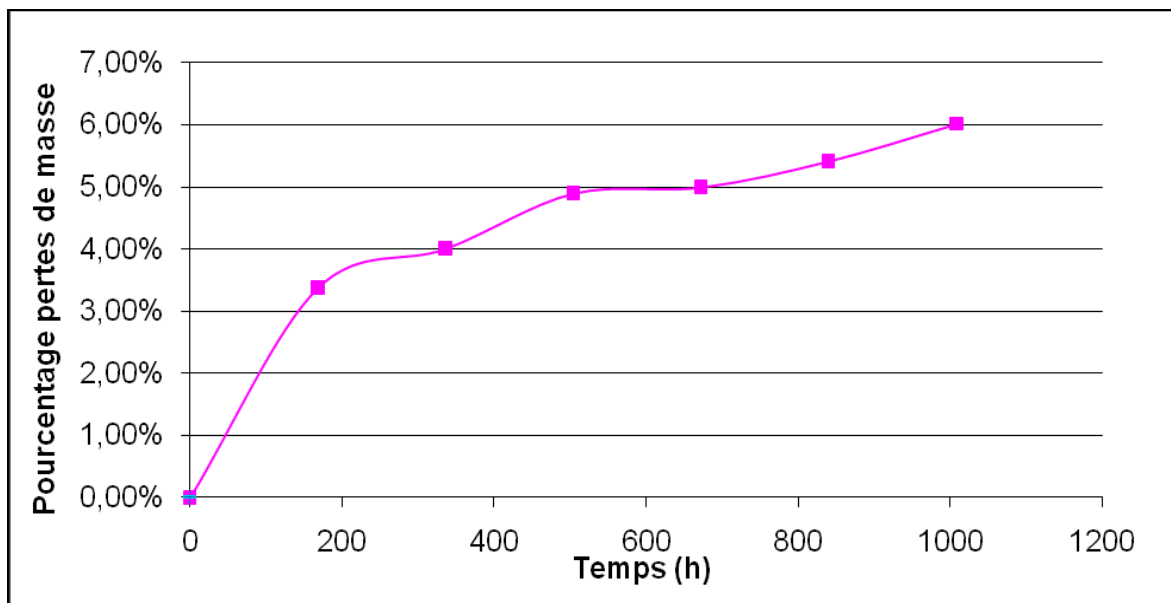


Figure III.36 : Evolution des pertes de masse d'un échantillon de résine PEI (ODPA/PA)2-styrène polymérisée en fonction du temps

Les différentes pesées effectuées tout au long de ces mille heures montrent que cette résine polymérisée résiste assez bien aux hautes températures : après mille heures à 220°C, l'échantillon n'a perdu en moyenne que 6.0% de leur masse, une valeur légèrement supérieure à l'objectif fixé par le cahier des charges initial (pertes de masse à 1000h inférieur à 5%).

♦ Propriétés mécaniques de la résine polymérisée

Les propriétés mécaniques du vernis PEI (ODPA/PA)2-styrène ont été étudiées, par des essais de flexion trois points sur éprouvettes HC imprégnées de résine, selon le protocole établi et décrit au chapitre II (paragraphe C.2.2.4.). Les essais de flexion trois points réalisés sur les éprouvettes ont montré que la force nécessaire pour rompre ces éprouvettes était en moyenne de 5.0 daN : c'est une valeur sensiblement plus faible que pour la résine PEI (ODPA/PA)1 – Styrène. Le remplacement d'une partie du TCDDM par du MPD au sein de ces polyesterimides fait baisser la tenue mécanique des résines polymérisées qui les composent.

**D.3.2.3 Résine PEI (ODPA/PA)2-BDDMA**

Nous avons également formulé la résine PEI (ODPA/PA)2 – BDDMA à partir de 60 parts de PEI (ODPA/PA)2 et 40 parts de BDDMA. La viscosité de cette formulation à 25°C a été mesurée à de 3270 mPa.s.

♦ Emissions de composés organiques volatils

La quantité de COV émis par cette formulation lors de sa réticulation thermique a été mesurée dans les mêmes conditions expérimentales que pour la résine PEI (ODPA/PA)2 - Styrène. Le taux moyen d'émissions de cette résine est de 5.0%, ce qui est un taux acceptable pour une résine formulée dans un diluant méthacrylique.

♦ Stabilité thermique de la résine polymérisée

L'étude de la stabilité thermique à 220°C et sous air de ce produit a été réalisée. La dégradation de l'échantillon est régulière durant toute la durée du test ; après mille heures, l'échantillon a perdu 8.1% de sa masse.

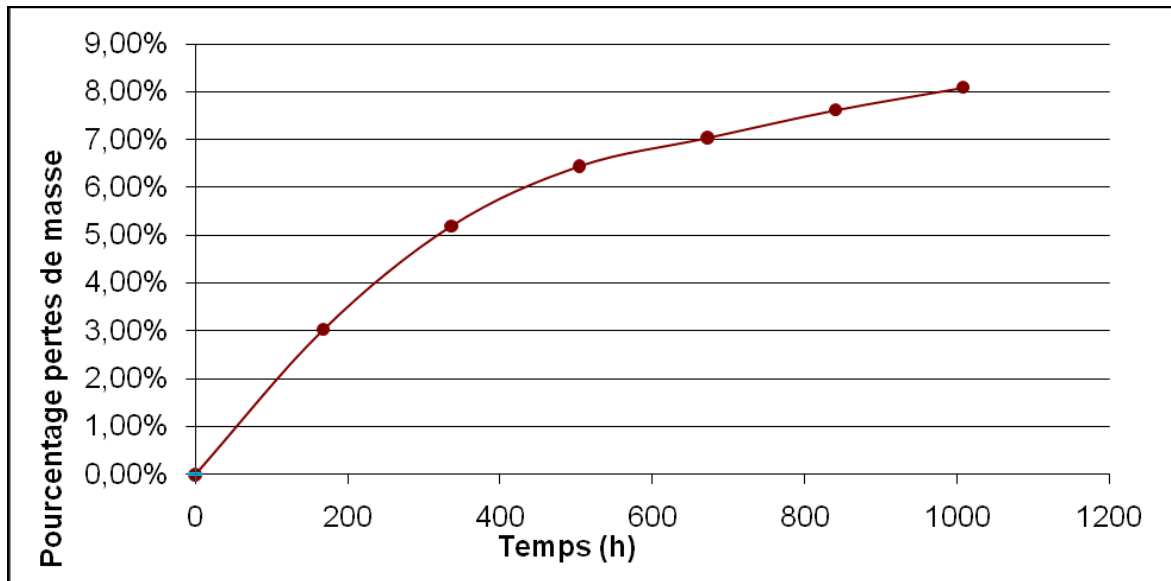


Figure III.37 : Evolution des pertes de masse d'un échantillon de résine PEI (ODPA/PA)2-BDDMA polymérisée en fonction du temps

#### ♦ Propriétés mécaniques de la résine polymérisée

Comme pour la résine formulée au styrène, nous avons réalisé des essais de flexion trois points sur des éprouvettes helicoidal coils préalablement imprégnées de résine PEI (ODPA/PA)2-BDDMA. Après traitement thermique, les essais de flexion trois points ont montré que ce vernis apporte une tenue mécanique moyenne : la force nécessaire pour rompre les éprouvettes est de 6.0 daN. Ici encore, le remplacement d'une partie du TCDDM par du MPD diminue les propriétés des polyesterimides formulés.

### D.3.3. Préparation et étude de résines à base de PEI (ODPA/PA)3

#### D.3.3.1 Oligomère PEI (ODPA/PA)3

Enfin, nous avons souhaité préparer un nouveau polyesterimide, sur le même principe que le PEI (ODPA/PA)1 présenté en figure III.30, en augmentant cette fois la quantité de précurseur bis imide introduite. Les rapports molaires entre les différents réactifs ont été choisis afin d'avoir un  $\overline{DP}_n$  de 6,3, mais le rapport entre précurseur ODPA/PA et TCDDM a été modifié et est maintenant de 2 pour 5. Afin de le différencier des autres polyesterimides précédents, nous nommerons ce nouveau produit PEI (ODPA/PA)3.

#### ♦ Synthèse

Après introduction des réactifs, le milieu réactionnel est porté à 200°C, selon un cycle de température par paliers. Au cours de la synthèse, l'indice d'acide du milieu décroît régulièrement, tandis que sa viscosité augmente. Le polyesterimide est isolé après quatre

heures et demie de réaction, et présente un indice d'acide de 24 mg de KOH par gramme et une viscosité mesurée à 175°C de 4,4P.

♦ Caractérisation structurale du polyesterimide

L'oligomère a ensuite été analysé par RMN, afin de vérifier que la structure est bien celle attendue. La comparaison des intégrales des pics des protons aromatiques et des protons des insaturations maléiques/fumariques nous permet de voir qu'environ 5% des insaturations ont été consommées par réaction d'Ordelt. Le taux de conversion maléique/fumarique, mesuré par comparaison des intégrales des pics à 6.71 et 6.41ppm, s'élève quant à lui à environ 40%.

♦ Détermination des masses molaires du polyesterimide

Les analyses effectuées par chromatographie d'exclusion stérique montrent des valeurs de  $\overline{M}_n$  et de  $\overline{M}_w$  respectives de 1800 et 2600 grammes par mole, soit un Ip de 1,3 et des valeurs proches de la valeur de  $\overline{M}_n$  théorique, qui est de 1392 g/mol.

♦ Viscosité du polyesterimide

La viscosité de cet oligomère, mesurée entre 160 et 220°C, décroît régulièrement avec la température. Le profil de viscosité obtenu est présenté en figure III.38.

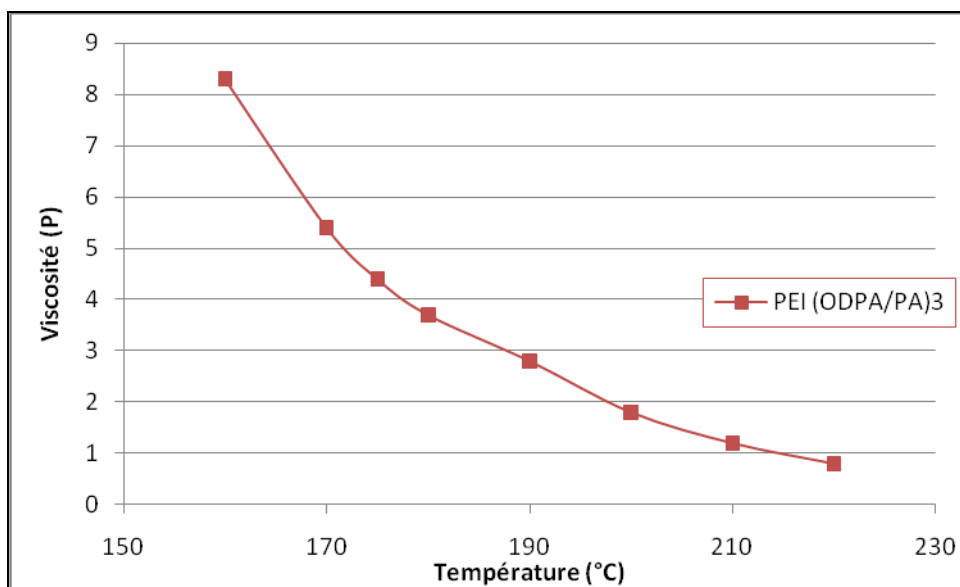


Figure III.38 : Viscosité du PEI (ODPA/PA)3 entre 160 et 220°C

La comparaison de ce profil avec celui du PEI (ODPA/PA)1 montre un écart important entre la viscosité de ces deux oligomères. La quantité de motifs bis imide dans la chaîne PEI a donc une influence importante sur sa viscosité.



◆ Caractérisation thermique du polyesterimide

Les analyses effectuées en DSC sur ce PEI indiquent qu'il s'agit d'un composé amorphe, qui présente une température de transition vitreuse de 38°C. De plus, les analyses en ATG sous air donnent une T95% de 289°C. Si on compare ces valeurs avec celles obtenues pour le PEI (ODPA/PA)1, il apparaît que doubler la quantité de précurseur bis imide n'améliore la température de transition vitreuse que de quelques degrés, mais qu'en revanche l'oligomère devient plus résistant aux hautes températures.

**D.3.3.2 Résine PEI (ODPA/PA)3 - Styrène**

La formulation selon le protocole habituel de 70 parts de PEI (ODPA/PA)3 et de 30 parts de styrène nous permet d'obtenir facilement une résine homogène, qui présente une viscosité à 25°C de 3760 mPa.s (soit pratiquement deux fois plus que pour la résine PEI (ODPA/PA)1 - Styrène). Il y a donc un effet direct de la concentration en motifs bis imide sur la compatibilité de l'oligomère dans le styrène.

◆ Emissions de composés organiques volatils

Le taux de COV émis par cette résine lors de l'étape de réticulation thermique a été mesuré de la même façon que précédemment. Dans le cas de la résine PEI (ODPA/PA)3, ce taux s'élève à 11.0%. Comme dans le cas de la résine PEI (ODPA/PA)1, ce taux élevé indique que plus d'un tiers du styrène s'évapore durant la réticulation thermique au lieu de s'incorporer au réseau.

◆ Stabilité thermique de la résine polymérisée

Le suivi de pertes de masse d'un échantillon de résine polymérisée placé sous air à 220°C a été réalisé pendant mille heures.

Les mesures effectuées indiquent que la dégradation de cette résine polymérisée est régulière. Après mille heures à 220°C, l'échantillon n'a perdu que 3.9% de sa masse, ce qui indique que ce vernis résiste bien aux hautes températures.

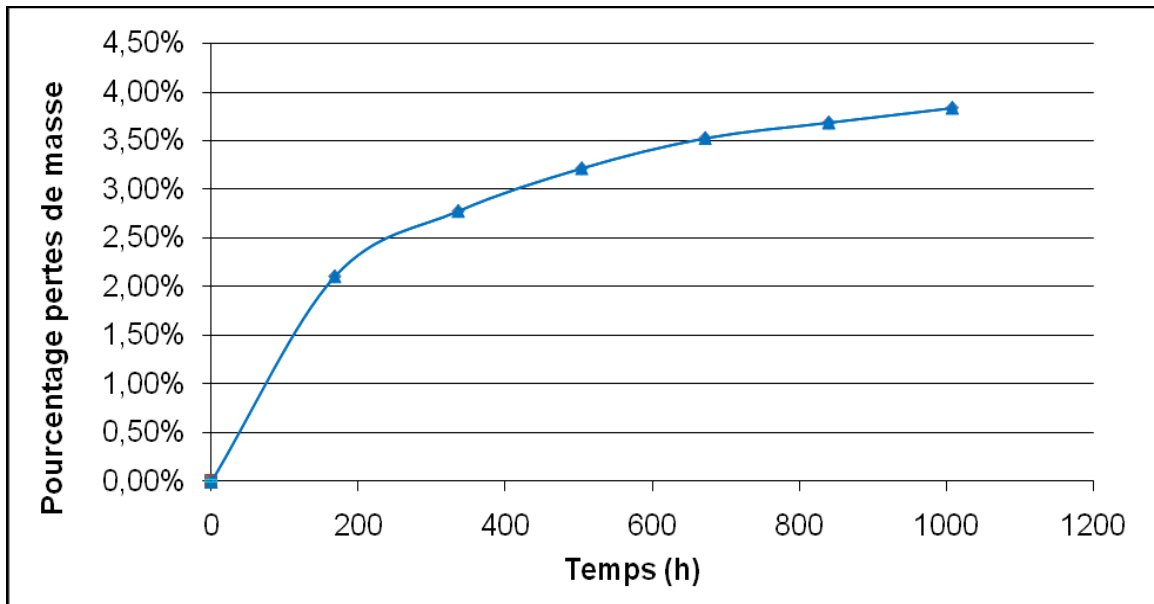


Figure III.39 : Evolution des pertes de masse d'un échantillon de résine PEI (ODPA/PA)3-styrène polymérisée en fonction du temps

#### ♦ Propriétés mécaniques de la résine polymérisée

Des essais de flexion trois points ont été réalisés afin d'estimer la tenue mécanique de ces résines, selon le même protocole utilisé précédemment. Les essais ont montré que la force nécessaire pour rompre les éprouvettes imprégnées de vernis PEI (ODPA/PA)3-styrène est de l'ordre de 7.1 daN : si la tenue mécanique de cette résine est sensiblement meilleure que la majorité des autres produits testés jusqu'à présent, on peut noter qu'il n'y a pas de différence notable avec les résultats obtenus avec le vernis PEI (ODPA/PA)1 - Styrene.

#### D.3.3.3 **Résine PEI (ODPA/PA)3-BDDMA**

La résine PEI (ODPA/PA)3-BDDMA a été formulée à partir de 60 parts de PEI (ODPA/PA)3 et de 40 parts de BDDMA, selon le protocole défini au paragraphe B.3. du chapitre II. La formulation obtenue est homogène et présente une viscosité à 25°C de 7950 mPa.s. Cette valeur est deux fois plus importante que celle de la résine PEI (ODPA/PA)1 – BDDMA ; encore une fois, il apparaît un lien direct entre concentration en motifs bis imide et compatibilité des oligomères dans le diluant réactif.

#### ♦ Emissions de composés organiques volatils

Le taux d'émissions de composés organiques volatils de cette résine lors de sa réticulation thermique a été mesuré dans les mêmes conditions expérimentales que les autres formulations. La valeur du taux d'émissions obtenue est de 4.9%, ce qui est un taux acceptable pour une résine formulée dans un diluant méthacrylique.

♦ Stabilité thermique de la résine polymérisée

Nous avons suivi les pertes de masse d'un échantillon de résine polymérisée pendant mille heures sous air. Les mesures effectuées indiquent que la dégradation de ce produit est régulière au cours des mille heures, au terme desquelles elles ont perdu en moyenne 6.4 % de leur masse (soit une valeur légèrement supérieure aux 5% fixés par le cahier des charges).

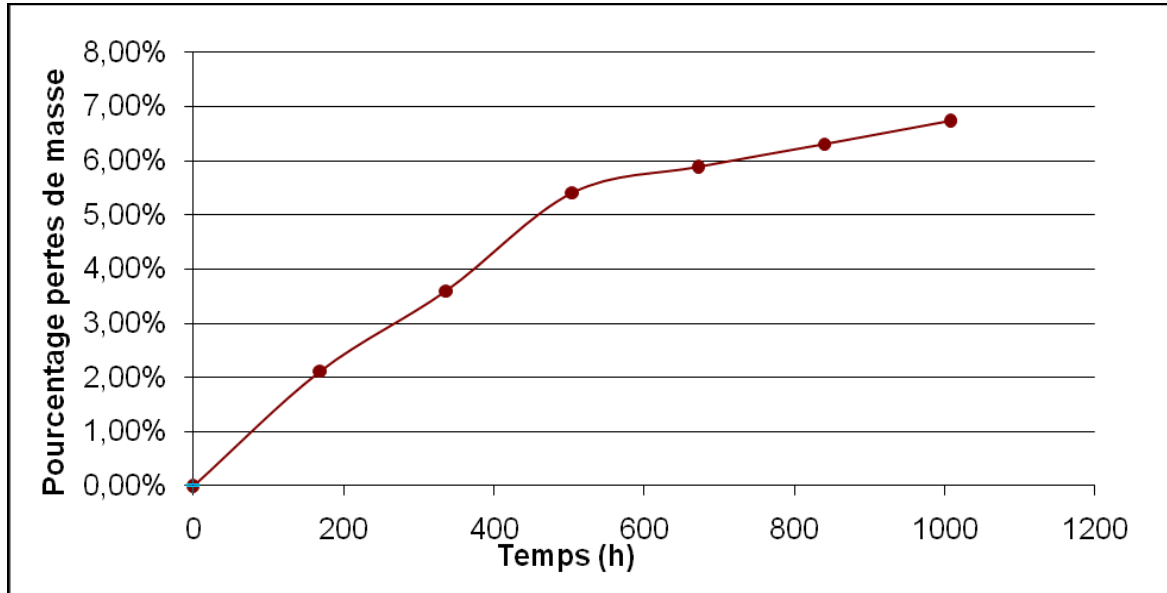


Figure III.40 : Evolution des pertes de masse d'un échantillon de résine PEI (ODPA/PA)3-BDDMA polymérisée en fonction du temps

♦ Propriétés mécaniques de la résine polymérisée

Comme pour le vernis formulé au styrène, nous avons réalisé des essais mécaniques sur des éprouvettes HC préalablement imprégnées de résine PEI (ODPA/PA)3-BDDMA, selon le même protocole.

Après traitement thermique, les essais de flexion trois points ont montré que cette résine apporte une tenue mécanique correcte : à température ambiante, il faut en moyenne une force de 8.4 daN pour rompre les éprouvettes.

Il apparaît donc que dans le cas des formulations au BDDMA, l'augmentation de la concentration en motifs bis imide au sein des oligomères permet d'améliorer légèrement la tenue mécanique de la résine polymérisée.

## E. Conclusion

Nous avons pu constater suite aux différents essais réalisés que la synthèse de précurseurs bis imides fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ ) diacides à partir d'anhydride trimellitique et de diamine dépend de la nature des réactifs utilisés. Si la synthèse du précurseur TMHDA/TMA peut être réalisée en masse, celle du précurseur TCDDA/TMA nécessite l'utilisation d'un solvant. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un diol comme solvant permet de pallier les problèmes de miscibilité avec les amines et de solubilisation des anhydrides. Toutefois cette réaction s'accompagne d'une polycondensation qui conduit à la formation de blocs polyesterimides. Malgré cela, cette étape de synthèse peut s'envisager dans le procédé de fabrication industriel utilisé.

Il a été montré que la synthèse des polyesterimides insaturés à partir des précurseurs bis imide fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ ) di acide peut être ensuite réalisée selon une voie sans solvant et que les oligomères obtenus peuvent facilement être solubilisés dans les diluants réactifs habituels. Par ailleurs, nous avons pu, avec ces oligomères, préparer des résines présentant des viscosités acceptables. En revanche, les tenues mécanique et thermique de ces résines polymérisées se sont révélées insuffisantes pour des applications vernis d'imprégnation.

Concernant la synthèse du précurseur imide fonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ ) alcool-acide, nous avons constaté qu'il n'y avait pas de difficultés à réaliser la synthèse sans solvant. Toutefois, il n'a pas été possible de s'affranchir de sa réaction d'homo polymérisation, qui peut favoriser l'obtention de blocs poly(ester-imide).

A partir de ce précurseur, et comme pour le cas précédent, les polyesterimides insaturés ont pu être préparés selon une polymérisation en masse. Les analyses thermiques ont montré que de tels oligomères sont potentiellement intéressants pour des applications de haute classe thermique. Néanmoins, les principales difficultés rencontrées concernent la viscosité extrêmement élevée de ces oligomères et leur faible solubilité dans les diluants réactifs. L'une des causes probables de ces difficultés concerne le mauvais contrôle de la première étape de la synthèse.

Enfin, concernant la synthèse de bis imide fonctionnalisés ( $\alpha,\omega$ ) dialcools, à l'exception du PMDA/MEA, les précurseurs peuvent être synthétisés à l'état fondu avec un bon rendement et une bonne pureté. Leur comportement thermique dépend essentiellement de

la structure de l'anhydride utilisé pour leur synthèse. On peut également noter que leurs températures de transition vitreuse et/ou de fusion varient sensiblement en fonction de l' amino alcool utilisé.

Avec ces différents précurseurs, il a également été validé la synthèse d'oligomères polyesterimides sans solvant. Selon le précurseur utilisé, les polyesterimides sont plus ou moins solubles dans les diluants réactifs. Enfin, nous avons pu constater que les propriétés des oligomères et des résines variaient sensiblement avec le taux de précurseur bis imide introduit. Les différentes résines obtenues possèdent de bonnes propriétés de mise en œuvre associées à une tenue thermique correcte et une bonne tenue mécanique.



## Conclusion générale et perspectives

Cette étude a porté sur le développement de résines polyesters ou polyesterimides insaturés pour des applications de type vernis d'imprégnation pour isolation électrique.

Nous avons dans un premier temps cherché à améliorer les propriétés de deux résines polyesters insaturés à fonctions terminales di imide. Nous avons pu mettre en évidence que la modification de la structure chimique des oligomères utilisés permet d'influencer à la fois les conditions de mise en œuvre de ces produits (viscosité des résines, taux d'émission de composés organiques volatils lors de la réticulation...) et les propriétés thermiques et mécaniques des résines polymérisées. Si le remplacement des motifs fumariques et tétrahydrophthaliques n'a qu'un faible impact sur les performances des résines, nous avons cependant constaté que le remplacement des polyols utilisés lors de la synthèse avait une grande influence sur les conditions de mise en œuvre et les propriétés des résines.

Au vu des résultats obtenus, plusieurs voies peuvent être envisagées pour améliorer ces résines. En premier lieu, privilégier l'aspect linéaire des oligomères permettrait d'améliorer les conditions de mise en œuvre de ces résines, sans pour autant altérer de façon notable leurs propriétés thermiques et mécaniques. Ensuite, nous avons vu que l'utilisation de tricyclodécane diméthanol permet d'obtenir des résines présentant de bonnes tenues thermiques et mécaniques, mais également une viscosité élevée. Pour pallier ce problème, on pourrait envisager d'ajuster la viscosité de ces produits en utilisant un co monomère diol (par exemple le méthyl propane diol) en faible proportion. Enfin, nous avons mis en évidence le fait que la double liaison du motif tétrahydrophthalique ne participait pas à la réticulation de la résine. Une autre piste à explorer serait alors la recherche d'autres agents de bout de chaîne qui présenteraient une plus grande réactivité avec les diluants, afin d'augmenter la densité de réticulation du réseau polymère.

En ce qui concerne la modification de chaînes polyesters insaturés en introduisant des motifs imides, trois voies ont été explorées. Au vu des résultats obtenus, l'approche bis imide fonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ ) di alcool semble être la plus intéressante. Il s'agit certainement de la voie la plus aisée à contrôler, aussi bien en termes de procédé de synthèse des précurseurs et des oligomères que des conditions de mise en œuvre des résines. Les résines obtenues présentent par ailleurs de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Ces propriétés pourraient

certainement encore être améliorées en étudiant de plus près la composition des oligomères, par exemple en cherchant le taux optimal de motifs imide à incorporer, ou bien en utilisant d'autres précurseurs diols ou diacides.

Les deux autres approches ne sont pas pour autant à écarter. Pour la voie imide fonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ ) alcool acide, il se pose lors de l'étape de synthèse du précurseur le problème de son homo polymérisation. La formation de blocs de polyesterimide de forte masse molaire qui en découle entraîne par la suite la formation d'oligomères insaturés de très haute viscosité, qui ne peuvent être solubilisés dans les diluants réactifs. L'approfondissement de cette voie passe nécessairement par un meilleur contrôle de l'étape de synthèse du précurseur. Par exemple, on pourrait envisager sa synthèse en présence d'un excès de diol, afin de limiter la formation de blocs de grande taille.

Enfin, la voie bis imide fonctionnalisé ( $\alpha,\omega$ ) di acide a montré que l'intégration de tels précurseurs au sein de résines polyesterimides insaturés était possible, mais les produits obtenus ont montré de sérieuses faiblesses sur le plan thermique et mécanique. Il reste de nombreuses voies d'amélioration de ces produits, en particulier au niveau de la synthèse du précurseur. L'utilisation d'une diamine qui permettrait de réaliser leur synthèse sans solvant conduirait à un meilleur contrôle de la composition des oligomères. On pourrait ainsi s'attendre à obtenir des résines possédant des propriétés améliorées.

Ce qui ressort également de cette étude, c'est qu'il existe des pistes intéressantes concernant le choix du diluant à utiliser. Les différents essais effectués ont montré que le BDDMA est un possible remplaçant des diluants styréniques. Les propriétés des résines formulées à partir de ce diluant sont proches de celles des produits à base de styrène, tant au niveau des conditions de mise en œuvre que des propriétés thermiques et mécaniques des résines réticulées. Par ailleurs, il faut noter que ces résines ont été formulées et traitées thermiquement selon un schéma standard adapté aux résines VR86 et VR30. Or les propriétés finales des matériaux dépendent de la manière dont la résine a été polymérisée (temps et cycle thermique de la polymérisation). De plus, les conditions optimales de polymérisation des diluants acryliques ne sont pas nécessairement celles du styrène. En conséquence, des pistes d'amélioration des propriétés des résines existent, en définissant un cycle thermique spécifique pour chaque diluant.



# **ANNEXES**

## **Partie expérimentale**



Remarque préliminaire : certaines données relatives aux différents réactifs utilisés (nature du catalyseur, de l'amorceur radicalaire, fournisseurs...) sont confidentielles et ne seront pas décrites dans la partie annexe.

## A.Appareillages

### A.1. *Résonnance magnétique nucléaire*

Deux spectromètres ont été utilisés pour l'analyse RMN des produits :

- le spectromètre BRUKER AVANCE200. La fréquence d'analyse est de 200.13 MHz pour le proton et de 50.03 MHz pour le carbone.
- le spectromètre BRUKER AVANCE400. La fréquence d'analyse est de 400.13 MHz pour le proton et de 100.03 MHz pour le carbone.

Les solvants employés sont le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutéré ou le chloroforme deutéré, et la référence interne utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

### A.2. *Mesure de viscosité*

L'appareil utilisé pour les mesures de viscosité est un viscosimètre cône-plan CAP 2000+ de Brookfield, utilisé avec un cône n°3 et une vitesse de rotation de 750 tr/min, ce qui correspond à un taux de cisaillement de  $10000\text{ s}^{-1}$ . Le système de chauffage permet des mesures à des températures comprises entre 50 et 230°C. Dans ces conditions, on peut mesurer des viscosités comprises entre 0 et 10 poises.

### A.3. *Chromatographie d'exclusion stérique*

L'appareil employé pour la détermination des masses molaires des polymères par CES est un WYATT (pompe Waters W515, réfractomètre WYATT Optilab rEX à 628 nm, viscosimètre WYATT Viscostar, détecteur à diffusion de lumière WYATT Minidawn TREOS à 658nm), étalon de polystyrène.

Pour les analyses effectuées en solution dans le DMF (+0.05M LiBr), on utilise comme colonnes 2 PLgel Mixed-D en série, thermostatées à 70°C. Pour les analyses effectuées dans le THF, on utilise comme colonnes une Plgel Mixed-D 13 et une Plgel Mixed-D 09 en série thermostatées à 25°C.

#### **A.4. Analyse calorimétrique à balayage différentiel**

L'appareil utilisé pour l'analyse calorimétrique des polymères est une DSC 822e de Metter-Toledo. Nous avons appliqué une montée en température de 5°C/min sous argon (80 ml/min) dans un intervalle allant de -50 à 300°C. Cette technique d'analyse permet de mettre en évidence les phénomènes de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse des précurseurs imides et des polymères.

#### **A.5. Analyse thermogravimétrique**

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil 2950 TGA de Texas Instruments. Nous avons appliqué une montée en température de 10°C/min sous air (débit de 40 ml/min à la balance, 60 ml/min dans le four) sur une gamme allant de l'ambiante à 500°C.

#### **A.6. Spectroscopie Raman**

L'appareillage utilisé pour les analyses en spectroscopie Raman est un Raman RXN1 Reaction Analysing System. L'objectif utilisé est une sonde optique à contact, munie d'une lentille en saphir ¼ pouce.

#### **A.7. Essais de flexion 3 points**

Les propriétés mécaniques des matériaux sont déterminées à l'aide d'un appareil de traction Adamel Lhomargy DY22. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de type Helicoidal Coil, à température ambiante et avec une vitesse de 10 mm/min. La force maximale exercée est de 100 daN.

#### **A.8. Réacteur de synthèse**

Une partie des synthèses a été réalisée dans un réacteur PARR 4533 en inox, d'une capacité d'un litre, muni d'une arrivée de gaz, d'un réfrigérant, d'un couplemètre HBM2NM, d'un tackymètre TA1200, d'une ancre d'agitation et d'une vanne de fond permettant des prélèvements de produit. Les autres synthèses ont été réalisées à l'aide de la verrerie disponible au laboratoire (ballons tricol, ampoules de coulées...).

## B. Modes opératoires du chapitre II

### B.1. *N*-hydroxyéthyl tétrahydrophthalimide

Dans le réacteur Parr décrit au paragraphe A.8., ont été introduit 182,06 g de monoéthanolamine (2,981 mol) et 453,53 g d'anhydride tétrahydrophthalique (2,981 mol). Le milieu réactionnel est porté à 180°C, sous agitation (60 tr/min). L'eau produite est éliminée par un balayage d'azote. Après trois heures de réaction, on isole un liquide ambré qui recristallise lentement, jusqu'à obtention d'un solide jaune. L'indice d'acide du produit ainsi obtenu, mesuré par dosage par une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium, est égal à 3 mgKOH/g.

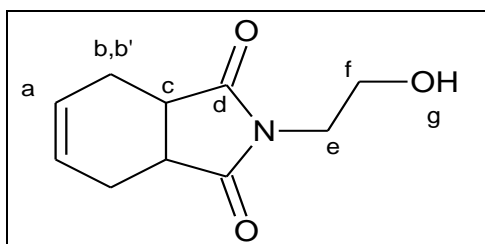


Figure A-1 : Structure du *N*-hydroxyéthyl tétrahydrophthalimide

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2,30, 2,48 et 2,57 (deux doublets + un pic large, 5H,  $\text{H}_{\text{b,b'},\text{f}}$ ), 3,13 (triplet, 2H,  $\text{H}_{\text{c}}$ ), 3,71 (singulet, 4H,  $\text{H}_{\text{e,f}}$ ), 5,91 (quadruplet, 2H,  $\text{H}_{\text{a}}$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 23,1 (2C,  $\text{C}_{\text{b,b'}}$ ), 38,7 (2C,  $\text{C}_{\text{c}}$ ), 41,0 (1C,  $\text{C}_{\text{e}}$ ), 59,1 (1C,  $\text{C}_{\text{f}}$ ), 127,4 (2C,  $\text{C}_{\text{a}}$ ), 180,5 (2C,  $\text{C}_{\text{d}}$ )

### B.2. *N*-hydroxyéthyl nadimide

Dans le réacteur Parr, ont été introduit 129,16 g de monoéthanolamine (2,115 mol) et 347,09 g d'anhydride nadique (2,115 mol). Le milieu réactionnel est porté à 170°C, sous agitation (60 tr/min) et balayage d'azote. Après trois heures de réaction, on isole un liquide ambré qui recristallise lentement, jusqu'à obtention d'un solide ocre. L'indice d'acide du produit ainsi obtenu est égal à 4 mgKOH/g.

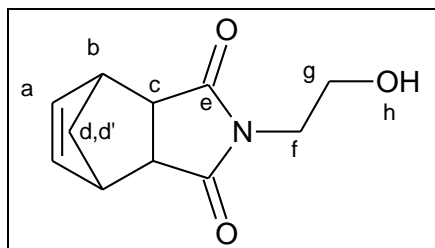


Figure A-2 : Structure du *N*-hydroxyéthyl nadimide

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1,38 et 1,51 (deux doublets, 0,3H,  $\text{H}_{\text{d,d' (exo)}}$ ), 1,58 et 1,73 (deux doublets, 1,7H,  $\text{H}_{\text{d,d' (endo)}}$ ), 2,36 (pic large, 1H,  $\text{H}_{\text{h}}$ ), 2,72 (singulet, 0,3H,  $\text{H}_{\text{c (exo)}}$ ), 3,31 (singulet, 2H,  $\text{H}_{\text{b}}$ ), 3,40 (singulet, 1,7H,  $\text{H}_{\text{c (endo)}}$ ), 3,59 et 3,63 (deux doublets, 3,4H,  $\text{H}_{\text{f,g (endo)}}$ ), 3,73 et 3,76 (deux doublets, 0,6H,  $\text{H}_{\text{f,g (exo)}}$ ), 6,13 (singulet, 1,7H,  $\text{H}_{\text{a (endo)}}$ ), 6,30 (singulet, 0,3H,  $\text{H}_{\text{a (exo)}}$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 41,0 (1C,  $\text{C}_f$ ), 44,9 et 45,3 (2C,  $\text{C}_{c(\text{endo+exo})}$ ), 45,8 et 47,9 (1C,  $\text{C}_{b(\text{endo+exo})}$ ), 42,8 et 52,2 (1C,  $\text{C}_{d(\text{endo+exo})}$ ), 60,3 (1C,  $\text{C}_g$ ), 134,4 et 137,8 (2C,  $\text{C}_{a(\text{endo+exo})}$ ), 178,4 (2C,  $\text{C}_e$ )

### B.3. PE THPI

Dans le réacteur Parr décrit en A.8., ont été introduits 300,00 g de THPI (1,537 mol), 81,90 g de NPG (0,786 mol), 244,78 g d'acide fumarique (2,109 mol) et 66,39 g de TMP (0,495 mol). Le mélange réactionnel est chauffé 3h30 à 170°C, puis 2h à 180°C et 3h à 190°C. Le milieu est agité à 60 tr/min, sous balayage d'azote. Le suivi de synthèse est réalisé par mesure de l'indice d'acide (par dosage par une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium) et de la viscosité du milieu à différentes températures (100 et 125°C). On ajoute en fin de synthèse 0,49 g de mono t-butyl hydroquinone (MTBHQ) en tant qu'inhibiteur.

Indice d'acide final : 44  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité finale à 125°C : 5,61 P ; viscosité finale à 150°C : 1,90 P.

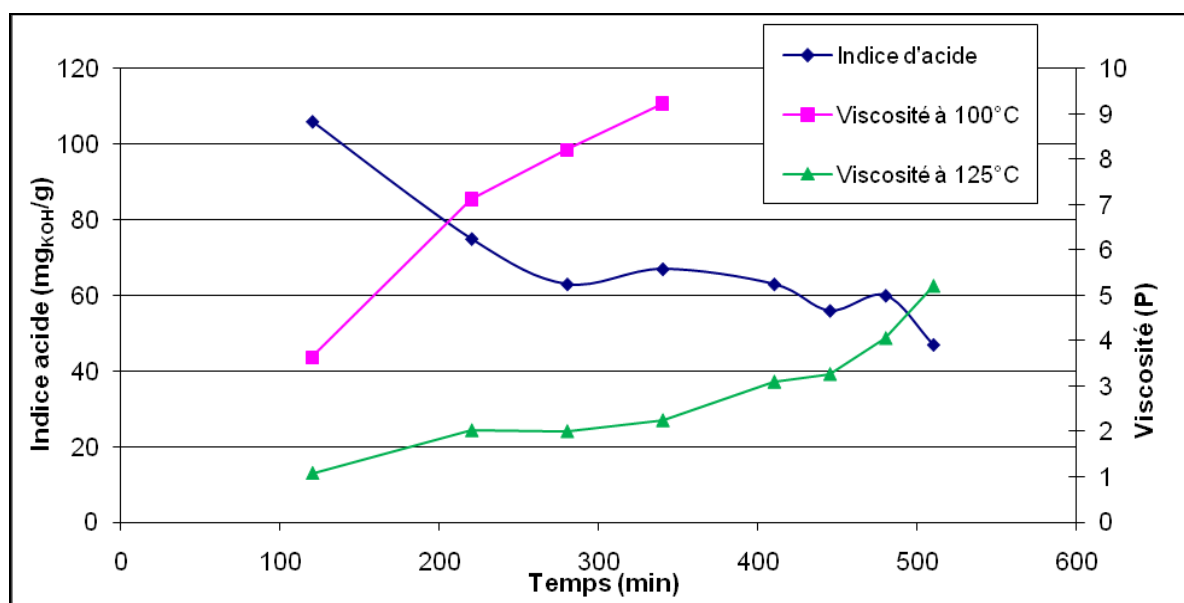


Figure A-3 : Suivi de la synthèse du PE THPI

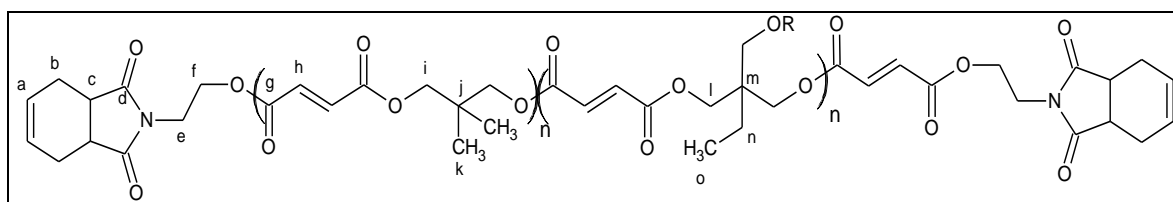


Figure A-4 : Structure du PE THPI

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) : 0,7 à 1,1 (multiplet,  $\text{H}_{k,o}$ ), 1,2 à 1,7 (multiplet,  $\text{H}_n$ ), 2,20 à 2,45 (deux doublets,  $\text{H}_b$ ), 3,0 à 3,3 (multiplet,  $\text{H}_c$ ), 3,69 (singulet,  $\text{H}_e$ ), 4,02 (triplet,  $\text{H}_i$ ), 4,22 (singulet,  $\text{H}_f$ ), 4,69 (large,  $\text{H}_l$ ), 5,80 (singulet,  $\text{H}_a$ ), 6,5 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_h$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) : 7,83 (singulet,  $C_o$ ), 21,9 (singulet,  $C_k$ ), 23,6 (multiplet,  $C_{b,n}$ ), 35,3 (singulet,  $C_j$ ), 36,5 à 37,7 (multiplet,  $C_c$ ), 39 à 41 (multiplet,  $C_{e,m}$ ), 58,0 (singulet,  $C_f$ ), 62,0 (singulet,  $C_f$ ), 65,2 (multiplet,  $C_l$ ), 67,3 à 70,7 (multiplet,  $C_i$ ), 128,2 (singulet,  $C_a$ ), 132,7 à 135,5 (multiplet,  $C_h$ ), 164,5 à 166,5 (multiplet,  $C_g$ ), 180,6 (singulet,  $C_d$ ).

#### B.4. PE NI

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 301,50 g de NI (1,455 mol), 77,50 g de NPG (0,744 mol), 231,45 g d'acide fumarique (1,994 mol) et 62,88 g de TMP (0,469 mol). Le mélange réactionnel est chauffé 4h à 170°C, puis 2h à 180°C et 1h40 à 190°C. Le suivi de synthèse est réalisé de la même manière que pour la synthèse du PE THPI. On ajoute en fin de synthèse 0,47 g de MTBHQ en tant qu'inhibiteur.

Indice d'acide final : 44  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité finale à 125°C : 8,66 P ; viscosité finale à 150°C : 2,48 P.

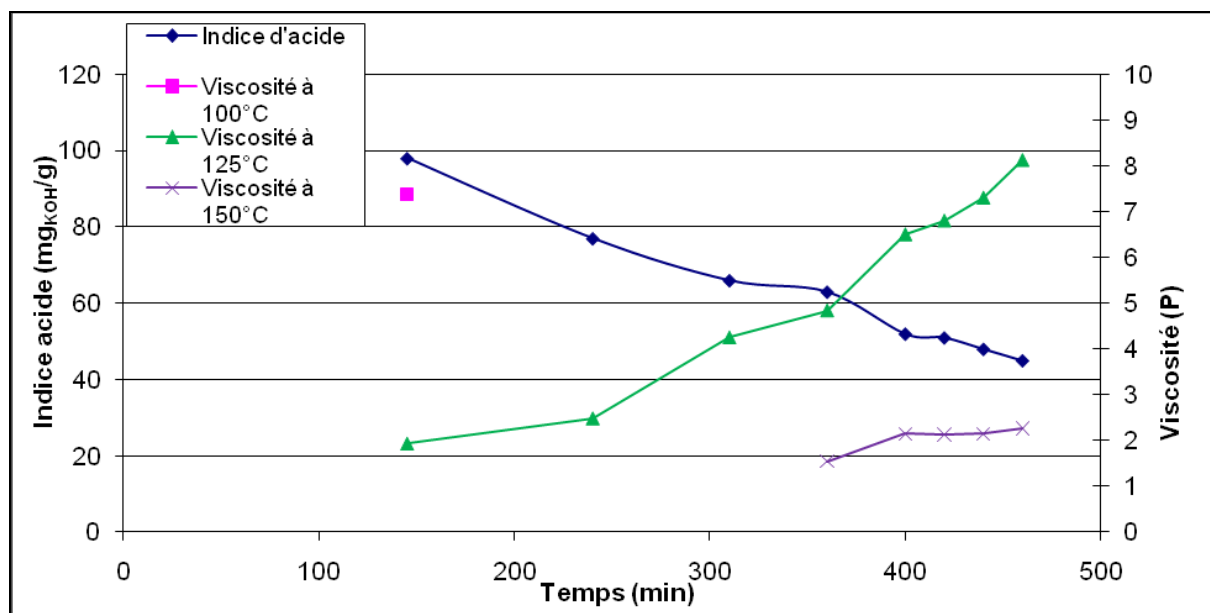


Figure A-5 : Suivi de la synthèse du PE NI

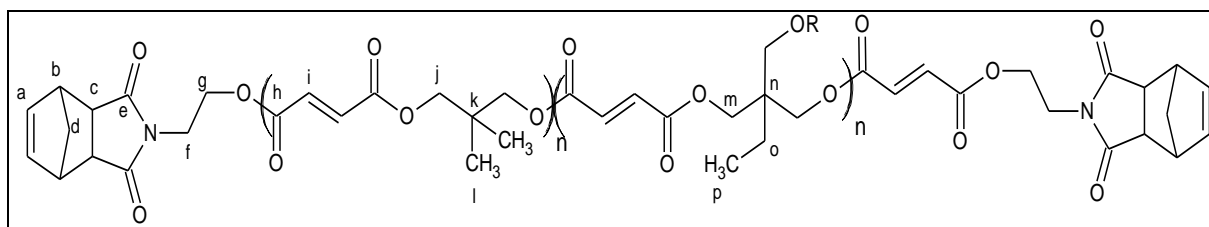


Figure A-6 : Structure du PE NI

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 0,7 à 1,1 (multiplet,  $H_{l,p}$ ), 1,1 à 1,8 (multiplet,  $H_d$ ), 2,69 (doublet,  $H_{c(\text{exo})}$ ), 3,0 à 3,8 (multiplet,  $H_{b,c(\text{endo}),f}$ ), 3,8 à 4,5 (multiplet,  $H_{g,j}$ ), 4,8 (large,  $H_i$ ), 5,97 (doublet,  $H_{a(\text{endo})}$ ), 6,28 (singulet,  $H_{a(\text{exo})}$ ), 6,5 à 6,9 (multiplet,  $H_i$ ), 7,0 (doublet,  $H_{\text{maléimide}}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) :** 7,9 (singulet,  $C_p$ ), 21,7 (singulet,  $C_l$ ), 35,1 (singulet,  $C_k$ ), 36,0 à 37,5 (multiplet,  $C_k$ ), 39 à 41 (multiplet,  $C_{f,n}$ ), 42 à 43 (multiplet,  $C_b$ ), 44,7 à 45,7 (multiplet,  $C_c$ ), 47,7 (singulet,  $C_b$ ), 52,1 à 52,2 (doublet,  $C_b$ ), 57,8 (multiplet,  $C_g$ ), 60,9 à 63,0 (multiplet,  $C_g$ ), 64,5 à 66 (multiplet,  $C_m$ ), 67,1 à 70,6 (multiplet,  $C_j$ ), 133 à 136 (multiplet,  $C_i$ ), 138,1 (singulet,  $C_a$ ), 164,4 (multiplet,  $C_h$ ), 166,1 (multiplet,  $C_{\text{maléimide}}$ ), 171,1 (singulet,  $C_e$ ), 177,7 (multiplet,  $C_e$ ).

### B.5. PE BPADE

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 219,13 g de BPADE (0,693 mol), 144,45 g de NI (0,697 mol) et 110,95 g d'acide fumarique (0,956 mol). Sous agitation (60tr/min) et flux d'azote, le mélange réactionnel est chauffé 1h05 à 160°C, puis 55min à 165°C, 2h35 à 175°C, 1h35 à 180°C et 20min à 190°C. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à 125°C. En fin de synthèse, le produit obtenu est inhibé par ajout de 0,25 g de MTBHQ.

Indice d'acide final : 41  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité finale à 125°C : 5,86 P ; viscosité finale à 150°C : 1,82 P.

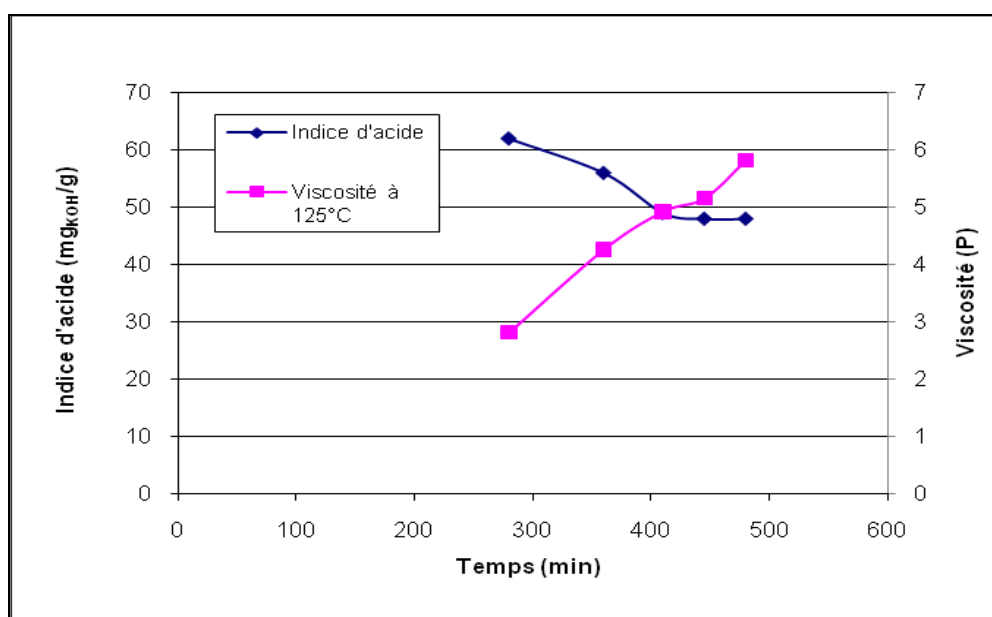


Figure A-7 : Suivi de la synthèse du PE BPADE

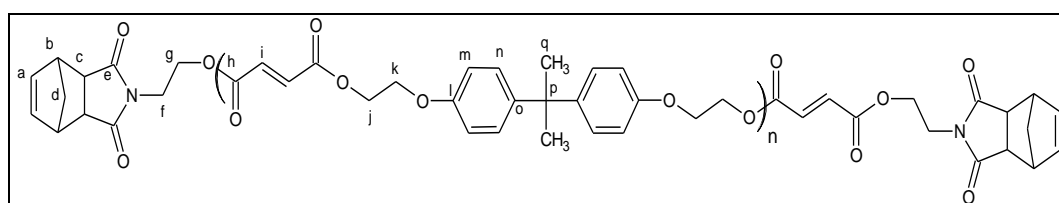


Figure A-8 : Structure du PE BPADE



**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 1,55 (singulet,  $\text{H}_q$ ), 2,65 (doublet,  $\text{H}_{c(\text{exo})}$ ), 3,0 à 3,8 ( $\text{H}_{b,c(\text{endo}),f,k}$ ), 3,8 à 4,5 (multiplet,  $\text{H}_{j,g}$ ), 5,97 (doublet,  $\text{H}_{a(\text{endo})}$ ), 6,28 (singulet,  $\text{H}_{a(\text{exo})}$ ), 6,5 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 7,10 (multiplet,  $\text{H}_{m,n,\text{maléimide}}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 31,2 (singulet,  $\text{C}_q$ ), 39,0 à 41,0 (multiplet,  $\text{C}_f$ ), 41,7 (singulet,  $\text{C}_d$ ), 44,8 à 45,8 (multiplet,  $\text{C}_{c,p}$ ), 46,9 (multiplet,  $\text{C}_b$ ), 52,2 (doublet,  $\text{C}_d$ ), 57,9 (doublet,  $\text{C}_g$ ), 60,2 (singulet,  $\text{C}_g$ ), 61,0 à 66,0 (multiplet,  $\text{C}_j$ ), 69,9 (singulet,  $\text{C}_k$ ), 114,4 (doublet,  $\text{C}_m$ ), 127,9 (singulet,  $\text{C}_n$ ), 133,0 à 136,0 (multiplet,  $\text{C}_i$ ), 137,1 (multiplet,  $\text{C}_a$ ), 143,5 (multiplet,  $\text{C}_o$ ), 156,4 à 157,0 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 164,7 à 167,0 (multiplet,  $\text{C}_h$ ), 171,0 à 174,0 (multiplet,  $\text{C}_{\text{maléimide}}$ ), 177,8 (multiplet,  $\text{C}_e$ ).

## B.6. PE CHDM

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 70,52 g de CHDM (0,489 mol), 101,95 g de NI (0,492 mol) et 38,35 g d'acide fumarique (0,675 mol). Le mélange réactionnel est chauffé 1h05 à 160°C, puis 55min à 165°C, 2h35 à 175°C, 1h35 à 180°C et 20min à 190°C, sous agitation (60tr/min) et flux d'azote. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à 125°C. En fin de synthèse, le produit obtenu est inhibé par ajout de 0,25 g de MTBHQ.

Indice d'acide final : 38 mg<sub>KOH</sub>/g ; viscosité finale à 125°C : 7,70 P ; viscosité finale à 150°C : 2,42 P.

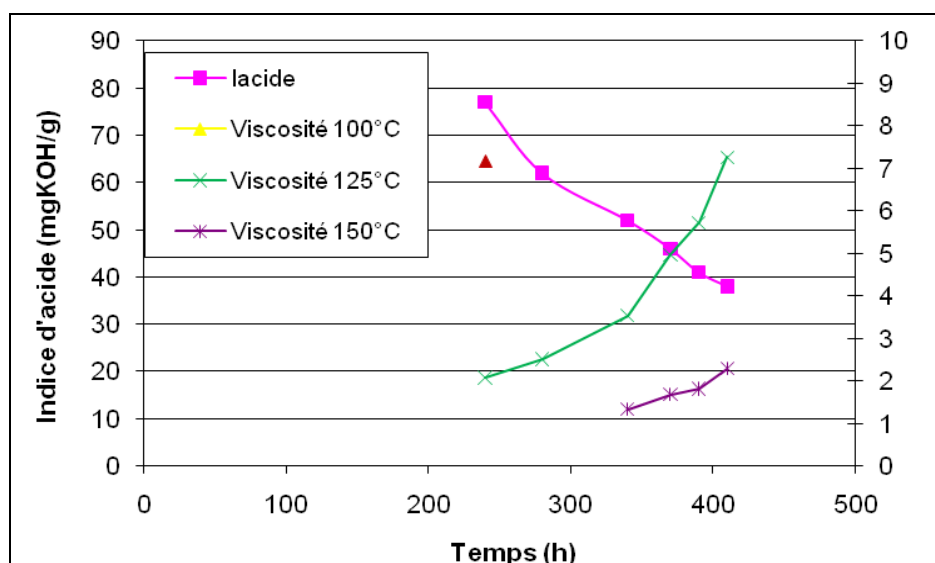


Figure A-9 : Suivi de la synthèse du PE CHDM

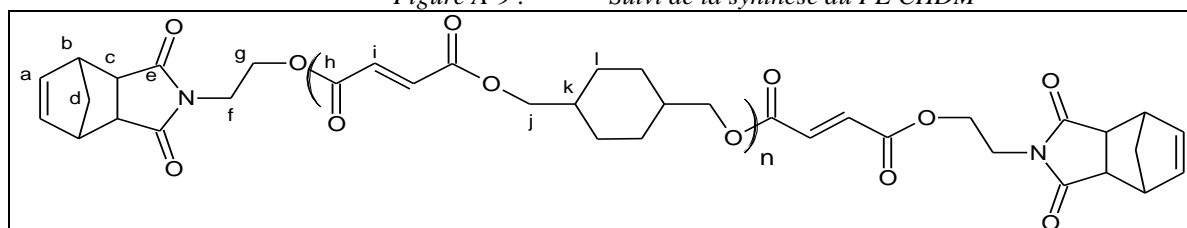


Figure A-10 : Structure du PE CHDM

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 1,1 à 1,6 (multiplet,  $\text{H}_{d,l,k}$ ), 2,69 (multiplet,  $\text{H}_{c(\text{exo})}$ ), 3,0 à 3,6 ( $\text{H}_{b,c(\text{endo})}$ ), 3,68 (singulet,  $\text{H}_f$ ), 3,8 à 4,4 (multiplet,  $\text{H}_j$ ), 4,63 (large,  $\text{H}_g$ ), 5,97 (doublet,  $\text{H}_{a(\text{endo})}$ ), 6,28 (singulet,  $\text{H}_{a(\text{exo})}$ ), 6,5 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 7,0 (doublet,  $\text{H}_{\text{maléimide}}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 28,3 à 29,0 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 35,5 à 38,0 (multiplet,  $\text{C}_k$ ), 39,0 à 41,0 (multiplet,  $\text{C}_f$ ), 42,7 (doublet,  $\text{C}_d$ ), 44,0 à 47,0 (multiplet,  $\text{C}_c$ ), 47,0 à 49,0 (multiplet,  $\text{C}_b$ ), 52,3 (doublet,  $\text{C}_d$ ) 57,9 (singulet,  $\text{C}_g$ ), 61,0 à 64,0 (multiplet,  $\text{C}_g$ ), 67,4 (multiplet,  $\text{C}_j$ ), 133,0 à 136,0 (multiplet,  $\text{C}_i$ ), 138,2 (singulet,  $\text{C}_a$ ), 164,5 à 166,0 (multiplet,  $\text{C}_h$ ), 171,0 à 174,0 (multiplet,  $\text{C}_{\text{maléimide}}$ ), 177,8 (multiplet,  $\text{C}_e$ ).

### B.7. PE NPG

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 300,17 g de NI (1,448 mol), 150,02 g de NPG (1,441 mol) et 230,56 g d'acide fumarique (1,986 mol). Sous agitation (60tr/min) et flux d'azote, le mélange réactionnel est chauffé 2h à 160°C, puis 2h à 170°C, 2h à 180°C et 2h à 185°C. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à différentes températures (100 et 125°C). En fin de synthèse, le produit obtenu est inhibé par ajout de 0,48 g de MTBHQ.

Indice d'acide final : 45  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité finale à 125°C : 2,44 P.

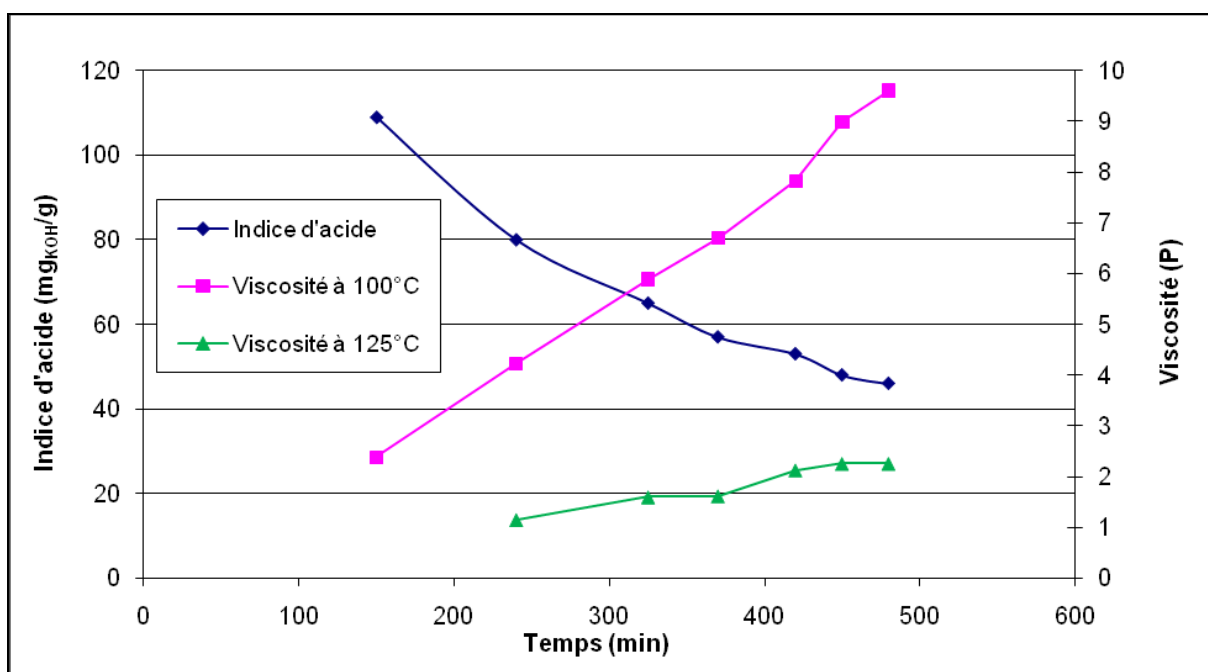


Figure A-11 : Suivi de la synthèse du PE NPG

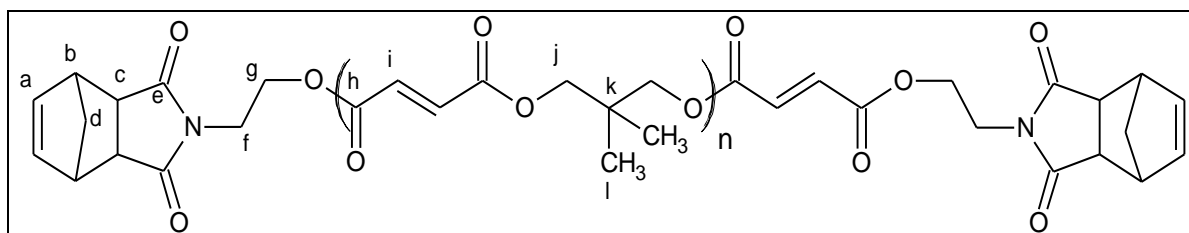


Figure A-12 : Structure du PE NPG

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) :** 0,7 à 1,1 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 1,1 à 1,4 (deux doublets,  $\text{H}_{d(\text{endo})}$ ), 1,52 (singulet,  $\text{H}_{d(\text{exo})}$ ), 2,69 (doublet,  $\text{H}_{c(\text{exo})}$ ), 3,0 à 3,6 ( $\text{H}_{b,c(\text{endo})}$ ), 3,68 (singulet,  $\text{H}_f$ ), 3,8 à 4,4 (multiplet,  $\text{H}_j$ ), 4,63 (large,  $\text{H}_g$ ), 5,97 (doublet,  $\text{H}_{a(\text{endo})}$ ), 6,28 (singulet,  $\text{H}_{a(\text{exo})}$ ), 6,5 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 7,0 (doublet,  $\text{H}_{\text{maléimide}}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) :** 21,7 (singulet,  $\text{C}_i$ ), 35,0 à 37,2 (multiplet,  $\text{C}_k$ ), 39 à 41 (multiplet,  $\text{C}_f$ ), 42,6 (singulet,  $\text{C}_b$ ), 44,6 à 45,7 (multiplet,  $\text{C}_c$ ), 47,7 (multiplet,  $\text{C}_b$ ), 52,1 (singulet,  $\text{C}_d$ ), 57,7 (multiplet,  $\text{C}_g$ ), 61,9 à 62,3 (multiplet,  $\text{C}_g$ ), 67,2 à 70,6 (multiplet,  $\text{C}_j$ ), 133 à 136 (multiplet,  $\text{C}_i$ ), 138 (singulet,  $\text{C}_a$ ), 164,2 à 164,8 (multiplet,  $\text{C}_h$ ), 166,1 (singulet,  $\text{C}_{\text{maléimide}}$ ), 171,1 (singulet,  $\text{C}_e$ ), 177,6 à 178,0 (multiplet,  $\text{C}_e$ ).

## B.8. PE TCDDM

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 249,40 g de NI (1,203 mol), 234,85 g de TCDDM (1,196 mol) et 191,45 g d'acide fumarique (1,649 mol). Sous agitation (60tr/min) et flux d'azote, le mélange réactionnel est chauffé 2h à 175°C, puis 1h30 à 185°C et 1h10 à 195°C. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à différentes températures (125 et 150°C). En fin de synthèse, le produit obtenu est inhibé par ajout de 0,47 g de MTBHQ.

Indice d'acide final : 37  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ ; viscosité finale à 125°C : 8,35 P; viscosité à 150°C : 2,55 P.

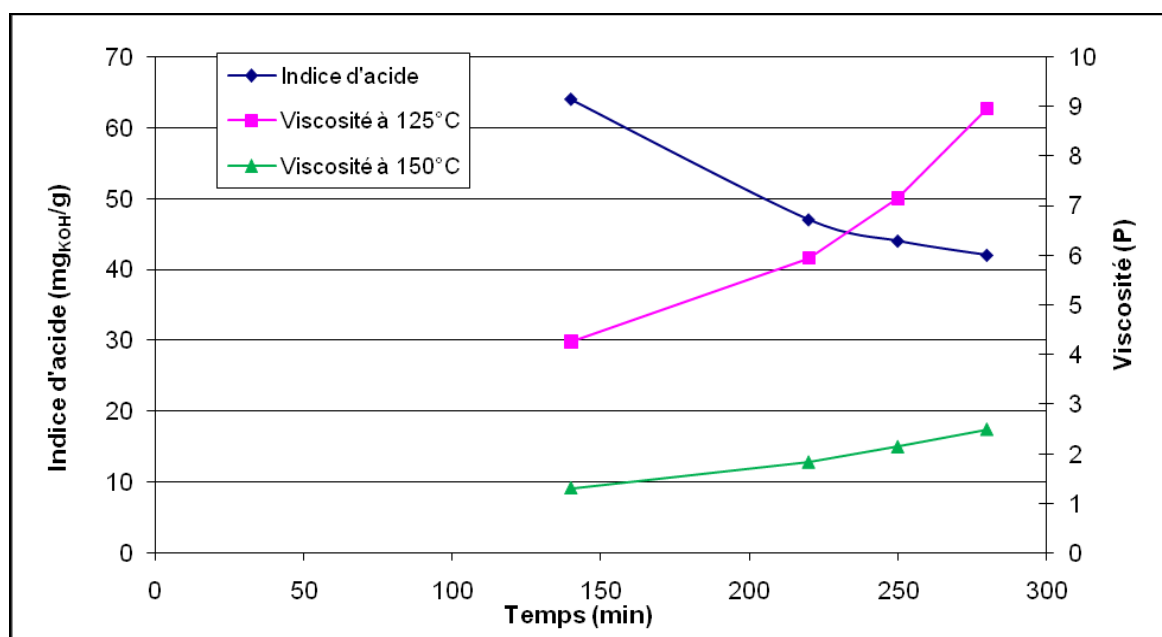


Figure A-13 : Suivi de la synthèse du PE TCDDM

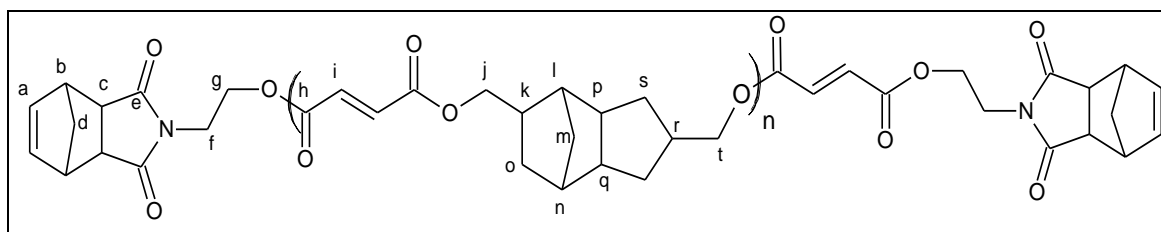


Figure A-14 : Structure du PE TCDDM

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,7 à 2,5 (plusieurs pics larges,  $\text{H}_{d,k,l,m,n,o,p,q,r,s}$ ), 2,69 (doublet,  $\text{H}_{c(\text{exo})}$ ), 3,0 à 3,8 ( $\text{H}_{b,c(\text{endo}),f}$ ), 3,8 à 4,4 (multiplet,  $\text{H}_{j,t,g}$ ), 5,97 (doublet,  $\text{H}_{a(\text{endo})}$ ), 6,28 (singulet,  $\text{H}_{a(\text{exo})}$ ), 6,5 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 7,0 (doublet,  $\text{H}_{\text{maléimide}}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 29,1 à 37,2 (multiplet,  $\text{C}_{k,o,s}$ ), 37,5 à 38,5 (multiplet,  $\text{C}_n$ ), 39,0 à 41,0 (multiplet,  $\text{C}_{f,m,p,r}$ ), 42,7 (singulet,  $\text{C}_d$ ), 44,5 à 45,8 (multiplet,  $\text{C}_{c,l,q}$ ), 47,3 (multiplet,  $\text{C}_b$ ), 52,3 à 53,9 (multiplet,  $\text{C}_d$ ), 57,9 (singulet,  $\text{C}_g$ ), 62,2 à 69,0 (multiplet,  $\text{C}_{j,t}$ ), 133,0 à 135,0 (multiplet,  $\text{C}_i$ ), 138,3 (singulet,  $\text{C}_a$ ), 163,1 à 164,8 (multiplet,  $\text{C}_h$ ), 171,4 (singulet,  $\text{C}_{\text{maléimide}}$ ), 177,7 (singulet,  $\text{C}_e$ ).

### B.9. PE MPD

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 308,36 g de NI (1,488 mol), 133,30 g de MPD (1,479 mol) et 236,79 g d'acide fumarique (2,040 mol). Sous agitation (60tr/min) et flux d'azote, le mélange réactionnel est chauffé 2h à 160°C, puis 2h30 à 170°C, 1h30 à 180°C et 2h à 185°C. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à différentes températures (100 et 125°C). En fin de synthèse, le produit obtenu est inhibé par ajout de 0,48 g de MTBHQ.

Indice d'acide final : 39  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité finale à 100°C : 7,82 P ; viscosité à 125°C : 1,98 P.

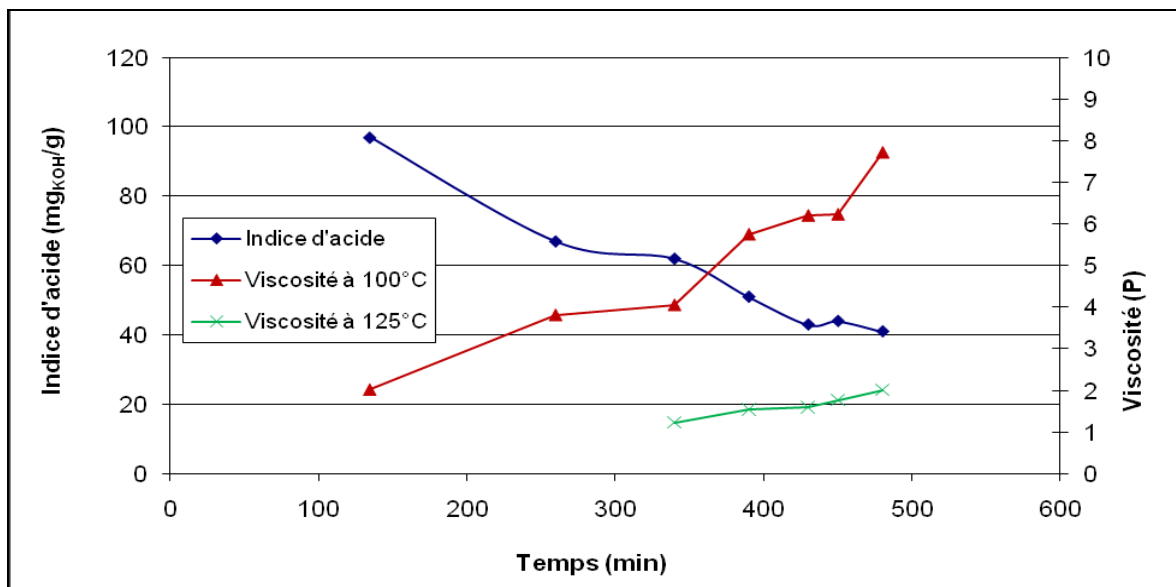


Figure A-15 : Suivi de la synthèse du PE MPD

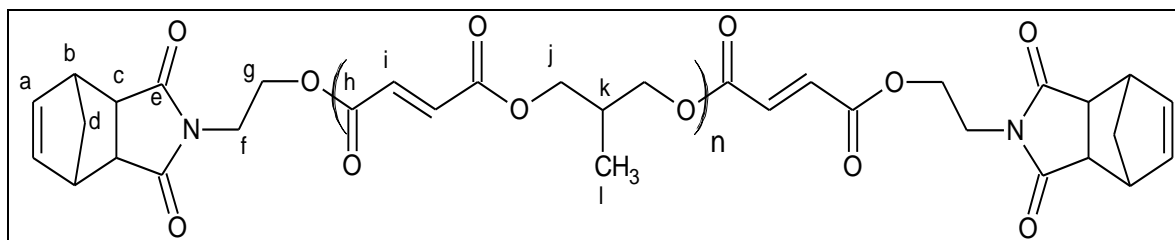


Figure A-16 : Structure du PE MPD

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) :** 0,7 à 1,1 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 1,1 à 1,4 (deux doublets,  $\text{H}_{d(\text{endo})}$ ), 1,52 (singulet,  $\text{H}_{d(\text{exo})}$ ), 1,90 (multiplet,  $\text{H}_k$ ), 2,24 (multiplet,  $\text{H}_k$ ), 2,69 (doublet,  $\text{H}_{c(\text{exo})}$ ), 3,0 à 3,6 ( $\text{H}_{b,c(\text{endo})}$ ), 3,68 (singulet,  $\text{H}_f$ ), 3,8 à 4,4 (multiplet,  $\text{H}_{j,g}$ ), 5,97 (doublet,  $\text{H}_{a(\text{endo})}$ ), 6,28 (singulet,  $\text{H}_{a(\text{exo})}$ ), 6,5 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 7,0 (doublet,  $\text{H}_{\text{maléimide}}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) :** 13,9 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 32,4 à 37,0 (multiplet,  $\text{C}_k$ ), 39,0 à 41,0 (multiplet,  $\text{C}_f$ ), 42,6 (doublet,  $\text{C}_d$ ), 44,0 à 46,5 (multiplet,  $\text{C}_c$ ), 46,5 à 48,5 (multiplet,  $\text{C}_b$ ), 52,1 (doublet,  $\text{C}_d$ ), 57,9 (doublet,  $\text{C}_g$ ), 61,0 à 64,0 (multiplet,  $\text{C}_g$ ), 66,9 (multiplet,  $\text{C}_j$ ), 133,0 à 136,0 (multiplet,  $\text{C}_i$ ), 138,1 (singulet,  $\text{C}_a$ ), 164,4 à 165,5 (multiplet,  $\text{C}_h$ ), 171,0 à 174,0 (multiplet,  $\text{C}_{\text{maléimide}}$ ) 177,9 (multiplet,  $\text{C}_e$ ).

### B.10. PE Tridim / PE FUM

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 230,56 g de THPI (1,181 mol), 62,91 g de NPG (0,604 mol), 188,10 g d'acide fumarique (1,621 mol) et 51,03 g de TMP (0,380 mol). Le mélange réactionnel est chauffé 40min à 175°C, puis 2h40 à 185°C, 1h40 à 195°C, 1h à 205°C et 1h20 à 215°C, sous agitation (60 tr/min) et balayage d'azote. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à différentes températures (100 et 125°C). En fin de synthèse, on ajoute 0,33 g de MTBHQ en tant qu'inhibiteur.

Indice d'acide final : 36  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité finale à 150°C : 4,82 P.

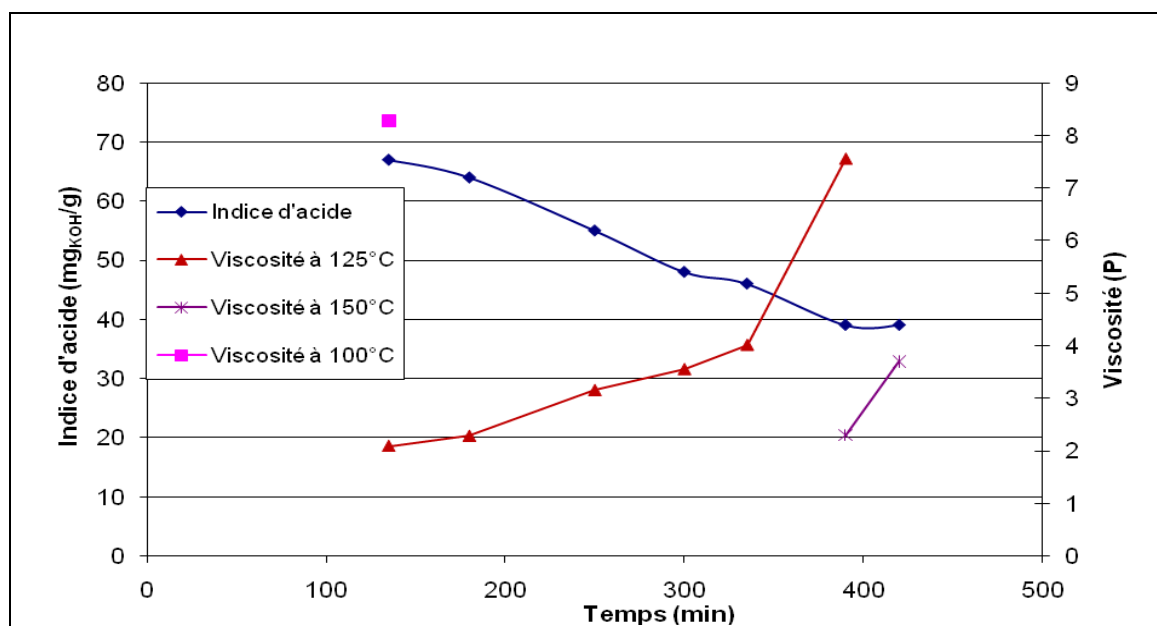


Figure A-17 : Suivi de la synthèse du PE Tridim / PE FUM

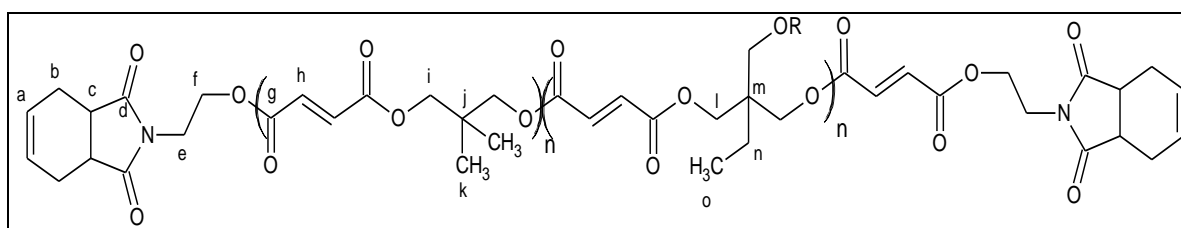


Figure A-18 : Structure du PE Tridim / PE FUM

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,7 à 1,1 (multiplet,  $\text{H}_{k,o}$ ), 1,2 à 1,7 (multiplet,  $\text{H}_n$ ), 2,20 à 2,45 (deux doublets,  $\text{H}_b$ ), 3,0 à 3,3 (multiplet,  $\text{H}_c$ ), 3,69 (singulet,  $\text{H}_e$ ), 4,02 (triplet,  $\text{H}_i$ ), 4,22 (singulet,  $\text{H}_f$ ), 4,69 (large,  $\text{H}_l$ ), 5,80 (singulet,  $\text{H}_a$ ), 6,5 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_h$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 7,83 (singulet,  $\text{C}_o$ ), 21,9 (singulet,  $\text{C}_k$ ), 23,6 (multiplet,  $\text{C}_{b,n}$ ), 35,3 (singulet,  $\text{C}_j$ ), 36,5 à 37,7 (multiplet,  $\text{C}_c$ ), 39 à 41 (multiplet,  $\text{C}_{e,m}$ ), 58,0 (singulet,  $\text{C}_f$ ), 62,0 (singulet,  $\text{C}_f$ ), 65,2 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 67,3 à 70,7 (multiplet,  $\text{C}_i$ ), 128,2 (singulet,  $\text{C}_a$ ), 132,7 à 135,5 (multiplet,  $\text{C}_h$ ), 164,5 à 166,5 (multiplet,  $\text{C}_g$ ), 180,6 (singulet,  $\text{C}_d$ ).

### B.11. PE Lin

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 195,89 g de THPI (1,004 mol), 103,75 g de NPG (0,996 mol) et 159,61 g d'acide fumarique (1,375 mol). Sous agitation (60tr/min) et flux d'azote, le mélange réactionnel est chauffé 2h10 à 175°C, puis 1h30 à 185°C, 1h30 à 195°C, 1h à 200°C et 50min à 210°C. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à différentes températures (100 et 125°C). En fin de synthèse, le produit obtenu est inhibé par ajout de 0,32 g de MTBHQ.

Indice d'acide final : 42  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité finale à 125°C : 2,86 P.

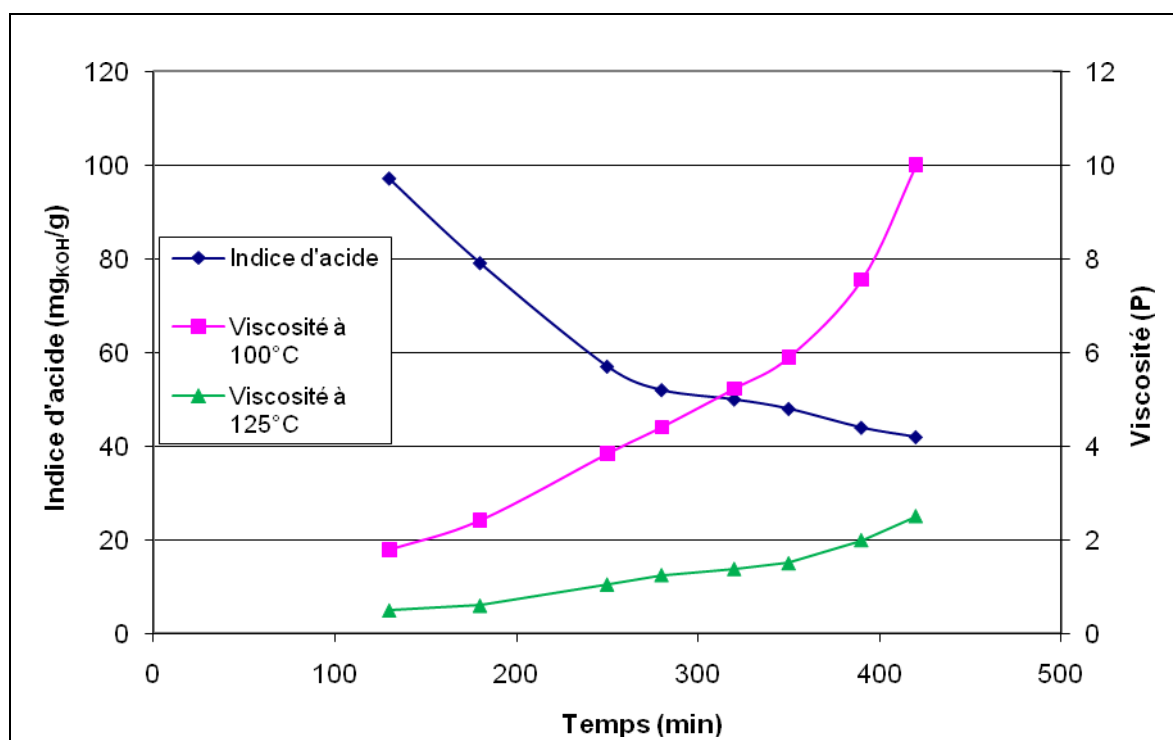


Figure A-19 : Suivi de la synthèse du PE Lin

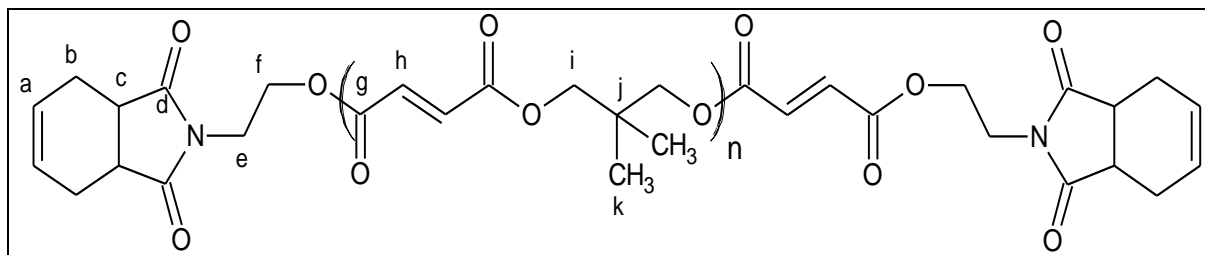


Figure A-20 : Structure du PE Lin

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,7 à 1,1 (multiplet,  $\text{H}_k$ ), 2,0 à 2,45 (deux doublets,  $\text{H}_b$ ), 3,0 à 3,3 (multiplet,  $\text{H}_c$ ), 3,66 (triplet,  $\text{H}_e$ ), 3,8 à 4,15 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 4,22 (singulet,  $\text{H}_f$ ), 5,81 (singulet,  $\text{H}_a$ ), 6,45 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_h$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 21,7 (singulet,  $\text{C}_k$ ), 23,6 (singulet,  $\text{C}_b$ ), 35,2 (singulet,  $\text{C}_j$ ), 36,4 et 37,6 (doublet,  $\text{C}_c$ ), 57,8 à 62,1 (multiplet,  $\text{C}_f$ ), 67,2 à 70,7 (multiplet,  $\text{C}_i$ ), 128,1 (singulet,  $\text{C}_a$ ), 132,7 à 135,4 (multiplet,  $\text{C}_h$ ), 164,4 à 166,2 (multiplet,  $\text{C}_g$ ), 180,6 (singulet,  $\text{C}_d$ )

## B.12. PE MAL

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 205,25 g de THPI (1,031 mol), 54,87 g de NPG (0,523 mol), 138,68 g d'anhydride maléique (1,414 mol) et 44,49 g de TMP (0,332 mol). Le mélange réactionnel est chauffé 50min à 170°C, puis 1h40 à 185°C, 1h40 à 190°C, et 1h20 à 200°C, sous agitation (60 tr/min) et balayage d'azote. La synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à différentes températures (100 et 125°C). En fin de synthèse, on ajoute 0,27 g de MTBHQ en tant qu'inhibiteur.

Indice d'acide final : 39  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité finale à 125°C : 8,50 P ; viscosité finale à 150°C : 2,62 P.

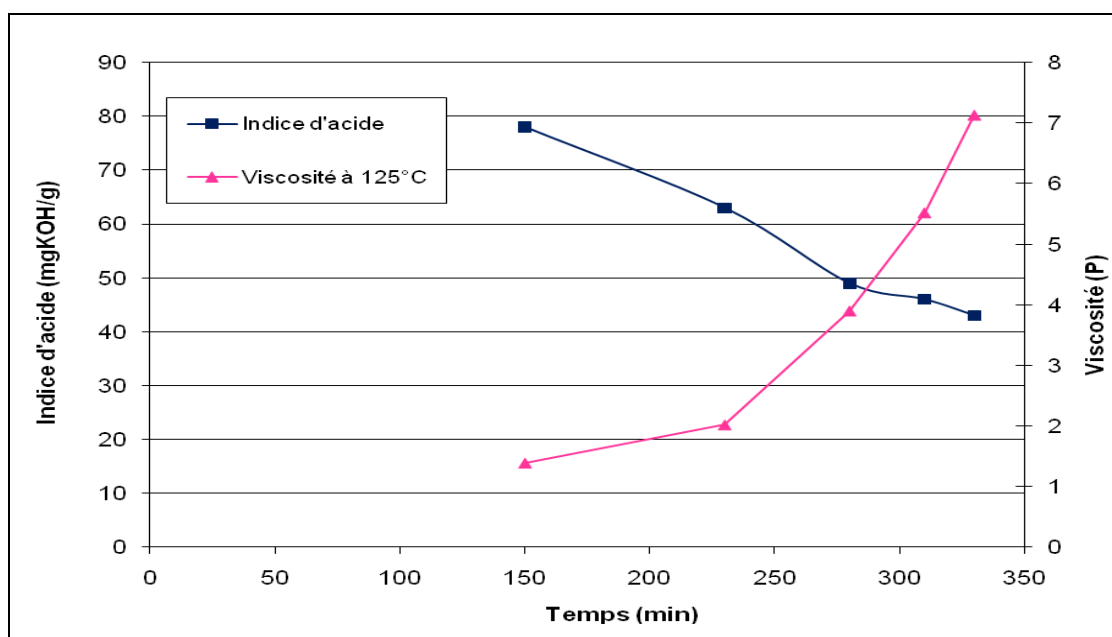


Figure A-21 : Suivi de la synthèse du PE MAL

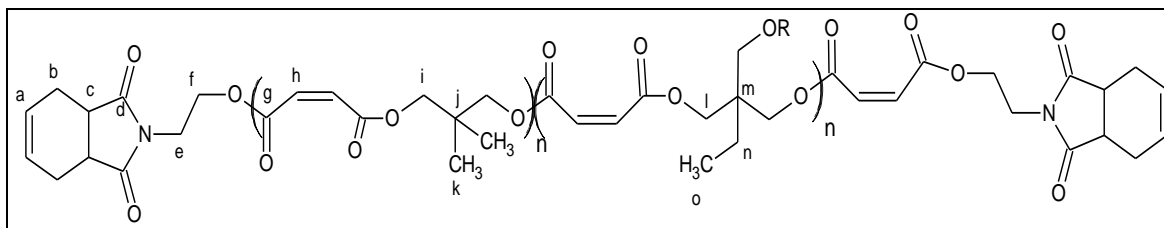


Figure A-22 : Structure du PE MAL

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 0,7 à 1,1 (multiplet,  $\text{H}_{\text{k,o}}$ ), 1,2 à 1,7 (multiplet large,  $\text{H}_{\text{n}}$ ), 1,9 à 2,40 (deux doublets,  $\text{H}_{\text{b}}$ ), 3,0 à 3,3 (multiplet large,  $\text{H}_{\text{c}}$ ), 3,67 (singulet,  $\text{H}_{\text{e}}$ ), 3,8 à 4,5 (multiplet,  $\text{H}_{\text{i,f}}$ ), 4,68 (large,  $\text{H}_{\text{l}}$ ), 5,81 (singulet,  $\text{H}_{\text{a}}$ ), 6,20 à 6,55 (multiplet,  $\text{H}_{\text{h(maléique)}}$ ), 6,55 à 6,9 (multiplet,  $\text{H}_{\text{h(fumarique)}}$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) : 7,8 (singulet,  $\text{C}_{\text{o}}$ ), 21,9 (singulet,  $\text{C}_{\text{k}}$ ), 23,8 (multiplet,  $\text{C}_{\text{b,n}}$ ), 35,2 (singulet,  $\text{C}_{\text{j}}$ ), 36,5 à 37,7 (multiplet,  $\text{C}_{\text{c}}$ ), 39 à 41 (multiplet,  $\text{C}_{\text{e,m}}$ ), 58,1 (singulet,  $\text{C}_{\text{f}}$ ), 62,0 (singulet,  $\text{C}_{\text{f}}$ ), 65,2 (multiplet,  $\text{C}_{\text{l}}$ ), 70,3 (multiplet,  $\text{C}_{\text{i}}$ ), 128,3 (singulet,  $\text{C}_{\text{a}}$ ), 132,7 à 135,5 (multiplet,  $\text{C}_{\text{h}}$ ), 164,5 à 167 (multiplet,  $\text{C}_{\text{g}}$ ), 180,5 (singulet,  $\text{C}_{\text{d}}$ ).



## C. Modes opératoires du chapitre III

### C.1. Bis imide TMHDA/TMA (synthèse en masse)

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 20,93 g de TMA (108,9 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 8,62 g de TMHDA (54,5 mmol) pendant 30 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout le MEA a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 165°C pendant une heure et demie et 200°C pendant deux heures. On isole en fin de réaction une pâte blanchâtre qui durcit en se refroidissant.

Indice d'acide final : 245 mgKOH/g ; point de fusion mesuré par DSC : 215°C.

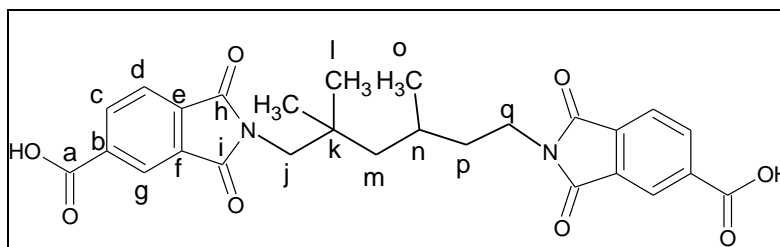


Figure A-23 : Structure du TMHDA/TMA

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 0,8 à 1,0 (multiplet, H<sub>l,o</sub>, 9H), 1,0 à 1,7 (multiplet, H<sub>m,p</sub>, 4H), 1,97 (multiplet, H<sub>n</sub>, 1H), 3,3 à 3,9 (multiplet, H<sub>j,q</sub>, 4H), 7,95 (doublet, H<sub>d</sub>, 2H), 8,17 (singulet, H<sub>g</sub>, 2H), 8,30 (doublet, H<sub>c</sub>, 2H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 20,8 et 22,4 (doublet, C<sub>o</sub>), 25,9 et 26,8 (doublet, C<sub>n</sub>), 28,5 (singulet, C<sub>i</sub>), 32,9 (singulet, C<sub>p</sub>), 34,3 (singulet, C<sub>q</sub>), 36,8 et 37,5 (doublet, C<sub>k</sub>), 46,2 et 47,5 (doublet, C<sub>m</sub>), 49,1 (singulet, C<sub>j</sub>), 123,4 (singulet, C<sub>d,g</sub>), 132,0 (singulet, C<sub>c</sub>), 135,0 (singulet, C<sub>e</sub>), 135,4 (singulet, C<sub>f</sub>), 136,5 (singulet, C<sub>b</sub>), 165,9 (singulet, C<sub>a</sub>) 167,2 et 167,9 (doublet, C<sub>h,i</sub>)

### C.2. Bis imide TMHDA/TMA (synthèse en solution)

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation, d'un col de cygne et d'une arrivée d'azote, ont été introduits 32,15 g de TCDDM (163,8 mmol), 10,49 g de TMA (54,6 mmol) et 4,46 g de TMHDA (27,3 mmol). Sous agitation et balayage d'azote, le milieu est porté à 160°C pendant 6 heures. Le diol est ensuite séparé du produit par chromatographie sur colonne de silice. L'éluant utilisé est l'acétate d'éthyle, la présence de diol est vérifiée par chromatographie couche mince révélée par une solution alcoolique d'acide phosphomolybdique. Une fois que tout le diol a été élué, on change l'éluant par de l'éthanol. Après évaporation sous vide des solvants, on obtient une pâte brune.

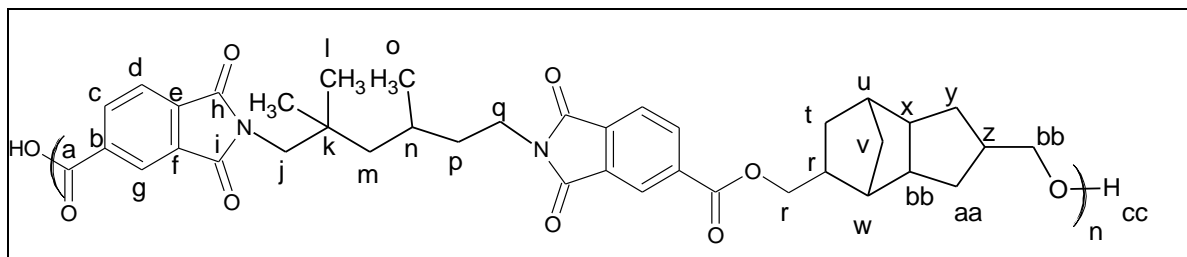


Figure A-24 : Structure du poly(TMHDATA/TMA-TCDDM)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,8 à 2,7 (multiplet,  $\text{H}_{\text{l,o,m,p,s,t,u,v,w,x,y,z,aa}}$ ), 3,0 à 4,0 (multiplet,  $\text{H}_{\text{j,q,r,bb}}$ ), 4,20 (multiplet,  $\text{H}_{\text{cc}}$ ), 7,87 (multiplet,  $\text{H}_{\text{d}}$ ), 8,39 (multiplet,  $\text{H}_{\text{c,g}}$ )

### C.3. Bis imide TCDDA/TMA (synthèse en masse)

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 17,84 g de TMA (92,8 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 9,02 g de TMHDA (46,4 mmol) pendant 30 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout le MEA a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 165°C pendant une heure et demie et 200°C pendant deux heures. Le produit obtenu est un solide hétérogène, qui présente un cœur blanc (composé essentiellement de TMA) entouré d'une gaine noire.

### C.4. Bis imide TCDDA/TMA (synthèse en solution)

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation, d'un col de cygne et d'une arrivée d'azote, ont été introduits 36,01 g de TCDDM (183,4 mmol), 11,75 g de TMA (61,2 mmol) et 5,94 g de TCDDA (30,6 mmol). Sous agitation et balayage d'azote, le milieu est porté à 160°C pendant 6 heures. Le diol est ensuite séparé du produit par chromatographie sur colonne de silice. L'éluant utilisé est l'acétate d'éthyle, la présence de diol est vérifiée par chromatographie couche mince révélée par une solution alcoolique d'acide phosphomolybdique. Une fois que tout le diol a été élué, on change l'éluant par de l'éthanol. Après évaporation sous vide des solvants, on obtient une pâte brune.

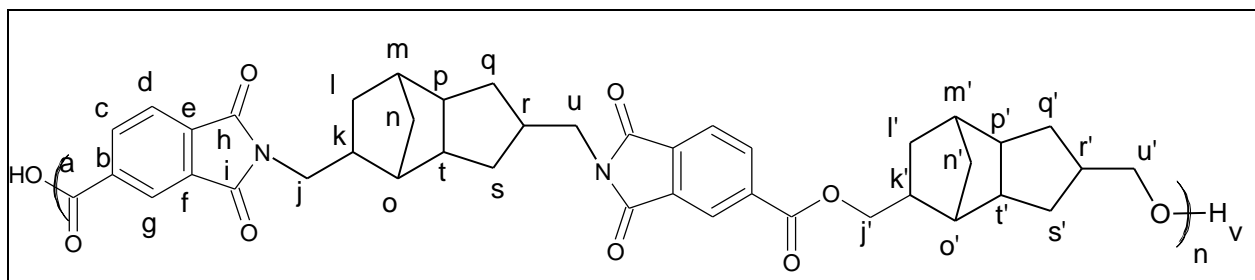


Figure A-25 : Structure du poly(TCDDA/TMA-TCDDM)

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,8 à 2,7 (multiplet,  $\text{H}_{\text{k,l,m,n,o,p,q,r,k',l',m',n',o',q',r'}}$ ), 2,79 (singulet,  $\text{H}_{\text{j,u}}$ ), 3,1 à 3,7 (multiplet,  $\text{H}_{\text{j',u'}}$ ), 4,18 (multiplet,  $\text{H}_{\text{v}}$ ), 7,92 (doublet,  $\text{H}_{\text{d}}$ ), 8,44 (multiplet,  $\text{H}_{\text{c,g}}$ )

### C.5. PEI TCDDA/TMA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation, d'un col de cygne et d'une arrivée d'azote, ont été introduits 25,10 g de MPD (278,5 mmol), 9,02 g de TMA (46,9 mmol) et 4,46 g de TCDDA (23,5 mmol). Sous agitation et balayage d'azote, le milieu est porté à 165°C pendant 6 heures. Ensuite, on introduit 24,51 g d'acide fumarique (211,2 mmol), et toujours sous agitation et flux d'azote, le milieu est porté à 195°C pendant 6 heures, au cours desquelles la synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide du milieu et de sa viscosité à 150, 175 et 200°C.

Indice d'acide final : 18 mg<sub>KOH</sub>/g ; viscosité à 175°C : 4,35P ; viscosité à 200°C : 2,00P.

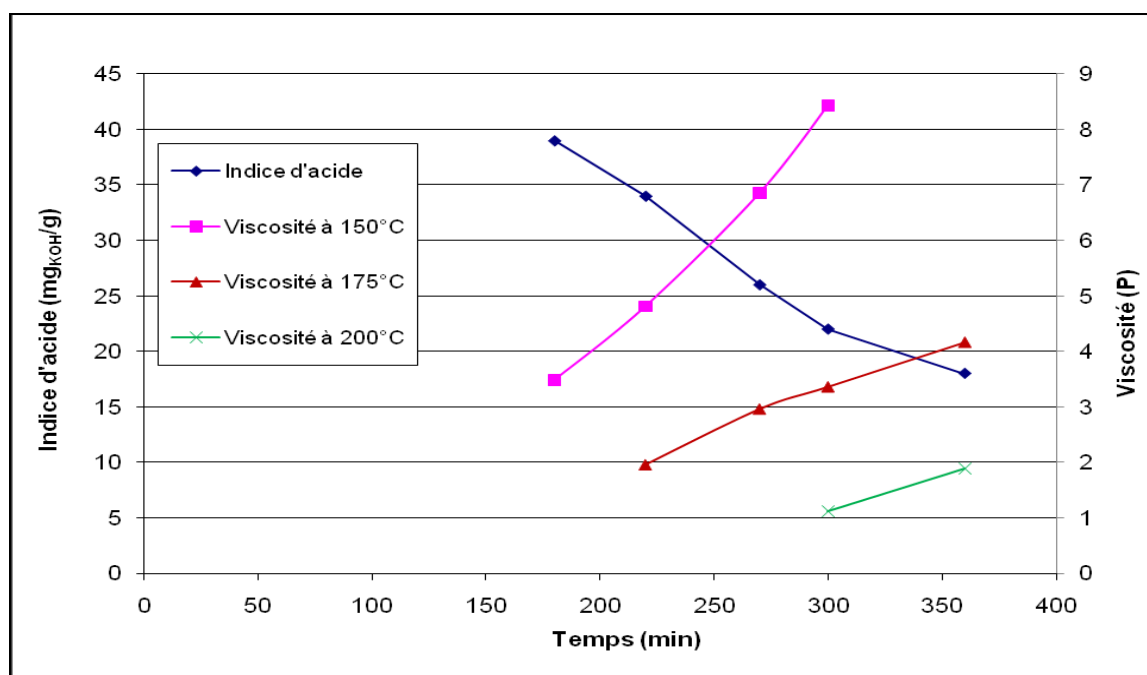


Figure A-26 : Suivi de la synthèse du PEI TCDDA/TMA

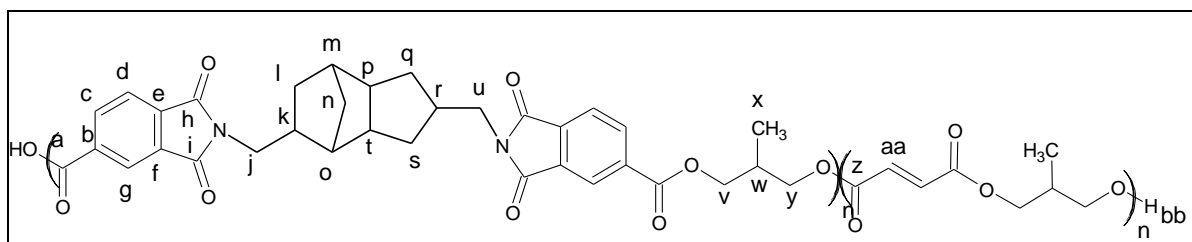


Figure A-27 : Structure du PEI TCDDA/TMA

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)** : 1,01 (multiplet, H<sub>x</sub>), 1,2 à 2,6 (multiplet, H<sub>w, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t</sub>), 3,08 (singulet, H<sub>j, u</sub>), 3,55 (multiplet, H<sub>v, y</sub>), 4,16 (H<sub>bb</sub>), 6,82 (singulet, H<sub>aa</sub>), 7,89 (doublet, H<sub>d</sub>), 8,39 (multiplet, H<sub>c, g</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)** : 13,7 (singulet, C<sub>x</sub>), 32,4 et 35,4 (doublet, C<sub>w</sub>), 36 à 43 (multiplet, C<sub>k, l, m, n, o, p, q, r, s, t</sub>), 64, 2 et 66,5 (doublet, C<sub>v, y</sub>), 123,3 (singulet, C<sub>g</sub>), 124,2 (singulet, C<sub>d</sub>), 132,3 (singulet, C<sub>c</sub>), 133,6 (singulet, C<sub>aa</sub>), 135,3 et 135,5 (doublet, C<sub>b, e, f</sub>), 164,6, 164,7 et 165,0 (triplet, C<sub>z</sub>), 167,5 (singulet, C<sub>h, i</sub>)

### C.6. PEI TMHDA/TMA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation, d'un col de cygne et d'une arrivée d'azote, ont été introduits 25,22 g de MPD (279,8 mmol), 9,06 g de TMA (47,2 mmol) et 3,73 g de TMHDA (23,6 mmol). Sous agitation et balayage d'azote, le milieu est porté à 165°C pendant 6 heures.

Ensuite, on introduit 24,63 g d'acide fumarique (212,2 mmol), et toujours sous agitation et flux d'azote, le milieu est porté à 195°C pendant 6 heures, au cours desquelles la synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide du milieu et de sa viscosité à 150, 175 et 200°C.

Indice d'acide final : 15 mg<sub>KOH</sub>/g ; viscosité à 150°C : 9,36 ; viscosité à 175°C : 3,68P ; viscosité à 200°C : 1,80P.

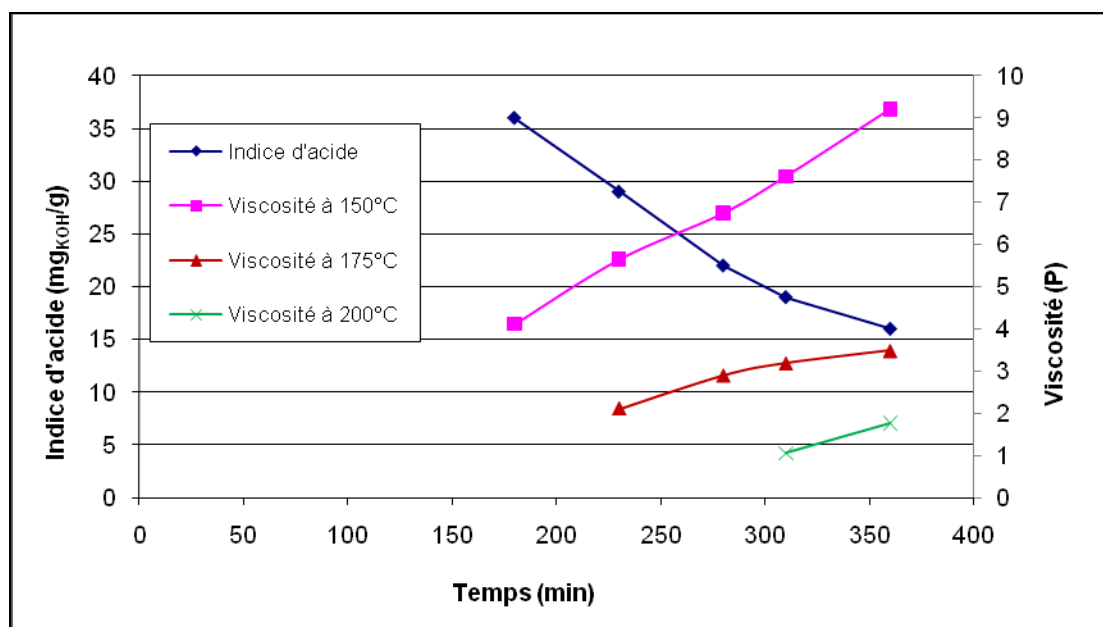


Figure A-28 : Suivi de la synthèse du PEI TMHDA/TMA

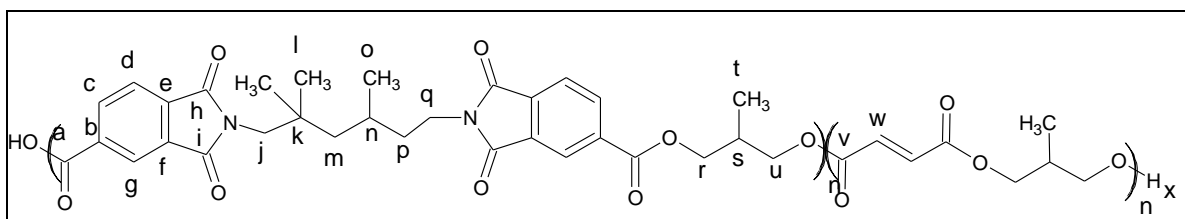


Figure A-29 : Structure du PEI TMHDA/TMA

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)** : 0,8 à 1,3 (multiplet, H<sub>l,o,t</sub>), 1,8 à 2,8 (multiplet, H<sub>s,n,m,p</sub>), 3,55 (multiplet, H<sub>j,q,r,u</sub>), 4,18 (multiplet, H<sub>x</sub>), 6,83 (singulet, H<sub>w</sub>), 7,91 (doublet (H<sub>d</sub>), 8,41 (doublet, H<sub>c,g</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)** : 13,7 (singulet, C<sub>t</sub>), 22,1 et 22,6 (doublet, C<sub>n,o</sub>), 30,3 (singulet, C<sub>i</sub>), 32,4 (singulet, C<sub>s</sub>), 32,6 (singulet, C<sub>p</sub>), 34,8 (singulet C<sub>q</sub>), 35,1 (singulet, C<sub>k</sub>), 48,3 (singulet, C<sub>m</sub>), 49,2 (singulet, C<sub>j</sub>), 64 à 68 (multiplet, C<sub>r,u</sub>), 123,3 (singulet, C<sub>g</sub>), 124,1 (singulet, C<sub>d</sub>), 132,3 (singulet, C<sub>c</sub>), 133,6 (singulet, C<sub>w</sub>), 135,4 (multiplet, C<sub>b,e,f</sub>), 164,6 (doublet, C<sub>v</sub>), 167,1 et 167,7 (doublet, C<sub>h,i</sub>)

### C.7. PEI TCDDA/TMA\*

La synthèse du PEI TCDDA/TMA\* se déroule en deux étapes. Pour la première étape, ont été introduits dans le réacteur Parr 71,91 g de TCDDA (0,370 mol), 396,32 g de MPD (4,398 mol) et 142,22 g de TMA (0,740 mol). Le milieu réactionnel est porté à 170°C, sous agitation et flux d'azote, pendant 7 heures. Le suivi de cette étape est réalisé en mesurant l'indice d'acide du milieu et sa viscosité à 50°C.

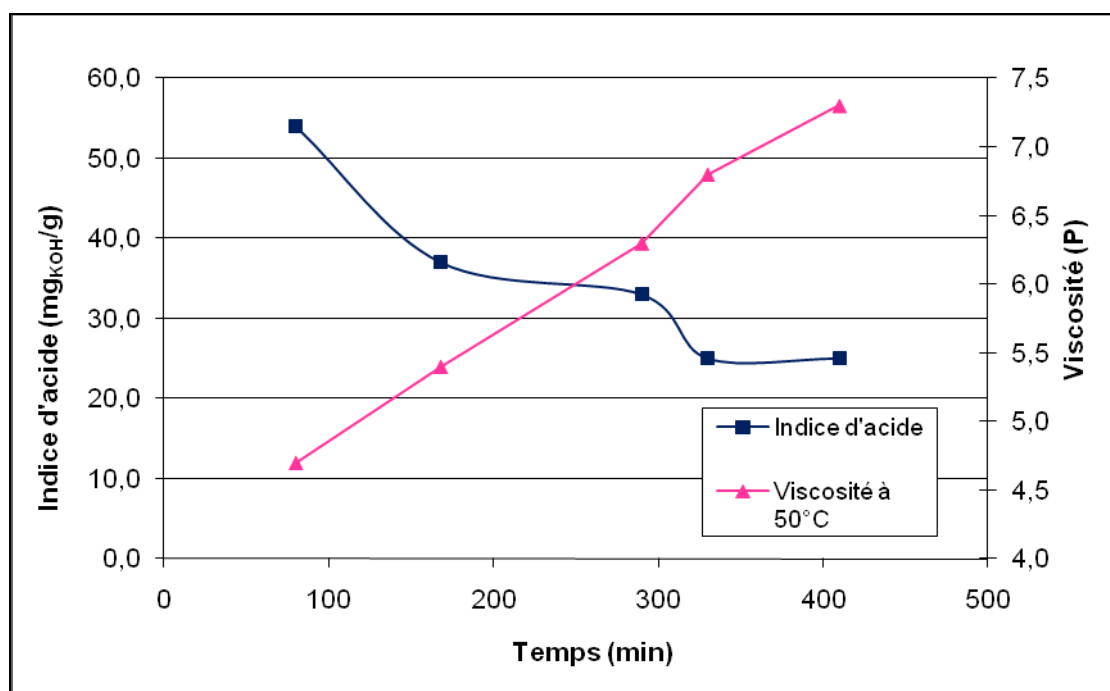


Figure A-30 : Suivi de la première étape de la synthèse du PEI TMHDA/TMA\*

Pour la seconde étape, on rajoute dans le réacteur 37,9 mg de catalyseur d'étain, et on chauffe à 175°C, sous agitation et balayage d'azote, pendant 2h10. Ensuite, on rajoute 253,90 g d'acide fumarique (2,187 mol) et on chauffe 2h15 à 180°C et 1h25 à 185°C. Le suivi de la synthèse est réalisé en mesurant l'indice d'acide du milieu, ainsi que sa viscosité à différentes températures.

Indice d'acide final : 26 mg<sub>KOH</sub>/g ; viscosité à 150°C : 5,74 P ; viscosité à 175°C : 2,38P ; viscosité à 200°C : 1,12 P.



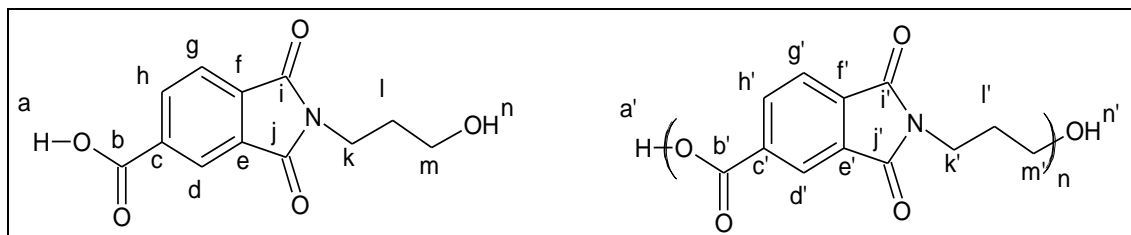


Figure A-33 : Structure du TMA/PA et du poly(TMA/PA)

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 1,92 (multiplet,  $\text{H}_l$ ), 2,34 (multiplet,  $\text{H}_{l'}$ ), 3,08 (multiplet,  $\text{H}_{n,n'}$ ) 3,66 (multiplet,  $\text{H}_m$ ), 3,92 (multiplet,  $\text{H}_{k,k'}$ ), 4,44 (multiplet,  $\text{H}_m$ ), 7,87 (multiplet,  $\text{H}_{g,g'}$ ), 8,34 (multiplet,  $\text{H}_{d,h,d',h'}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :** 27,4 (singulet,  $\text{C}_l$ ), 31,1 (singulet,  $\text{C}_l$ ), 35,3 (doublet,  $\text{C}_{k,k'}$ ), 59,4 (singulet,  $\text{C}_m$ ), 63,4 (singulet,  $\text{C}_m$ ), 123,3, 123,5 et 123,8 (triplet,  $\text{C}_{d,g,d',g'}$ ), 132,1 (singulet,  $\text{C}_{c,c'}$ ), 135 à 136 (multiplet,  $\text{C}_{e,f,e',f'}$ ), 164,4 (doublet,  $\text{C}_{b,b'}$ ), 167,2 (triplet,  $\text{C}_{i,j,i',j'}$ )

### C.9. PEI (TMA/PA)1

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation, d'un col de cygne et d'une arrivée d'azote, ont été introduits 17,07 g de TMA/PA préparé précédemment (68,5 mmol d'équivalents TMA/PA), 7,09g de NPG (68,1 mmol) et 6,93 g d'acide fumarique (59,7 mmol). Sous agitation et balayage d'azote, le milieu est porté à 210°C pendant 5 heures, au cours desquelles la synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide du milieu (sa viscosité étant trop forte pour être mesurée avec notre équipement).

Indice d'acide final : 22 mg<sub>KOH</sub>/g.

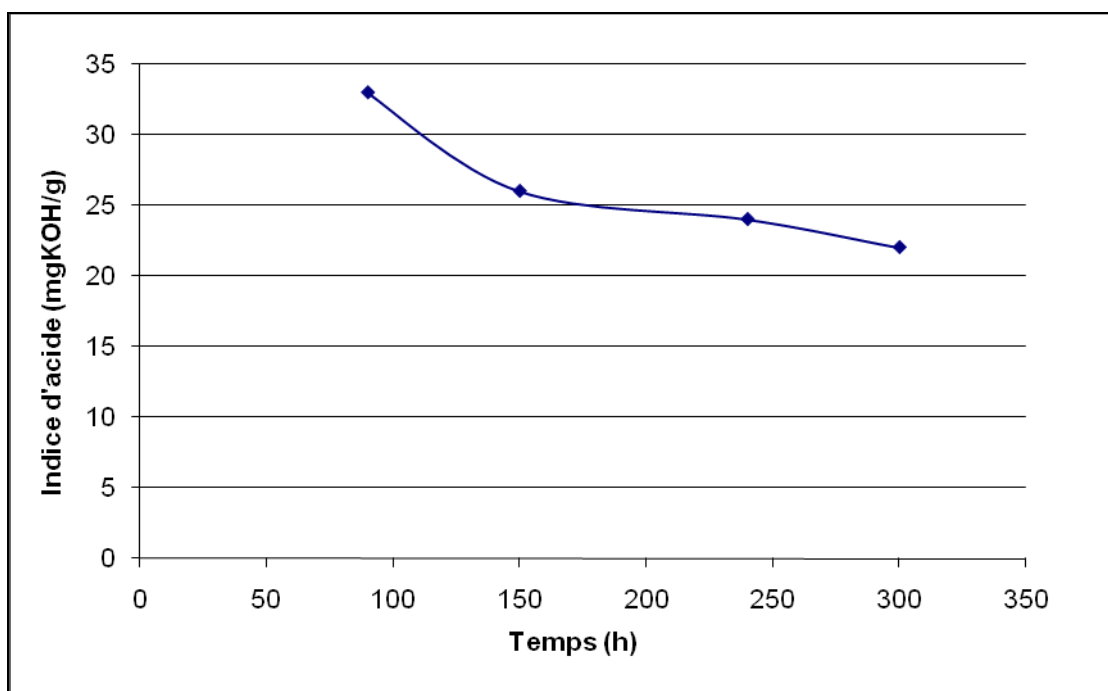


Figure A-34 : Suivi de la synthèse du PEI (TMA/PA)1

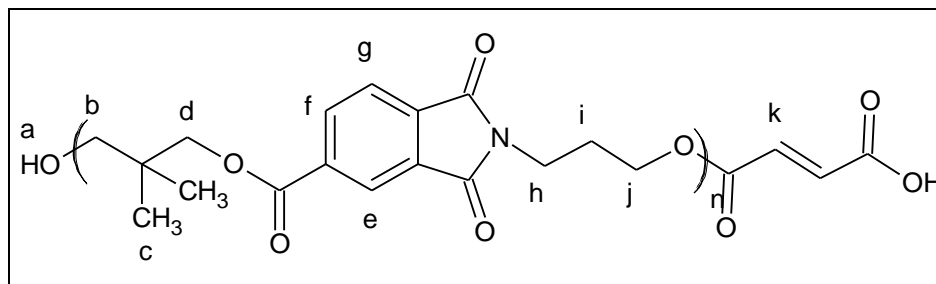


Figure A-35 : Structure du PEI (TMA/PA)1

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 0,98 (multiplet,  $\text{H}_c$ ), 2,11 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 3,19 (multiplet,  $\text{H}_a$ ), 3,78 (singulet,  $\text{H}_{b,d}$ ), 4,02 (multiplet,  $\text{H}_h$ ), 4,34 (multiplet,  $\text{H}_j$ ), 6,77 (multiplet,  $\text{H}_k$ ), 7,82 à 8,21 (multiplet,  $\text{H}_{e,f,g}$ ).

### C.10. PEI (TMA/PA)2

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation, d'un col de cygne et d'une arrivée d'azote, ont été introduits 17,47 g de TMA/PA préparé précédemment (70,1 mmol d'équivalents TMA/PA), 18,17g de NPG (174,4 mmol) et 18,26 g d'acide fumarique (157,3 mmol). Sous agitation et balayage d'azote, le milieu est porté à 210°C pendant 5 heures, au cours desquelles la synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide du milieu et de sa viscosité à 200 et 230°C.

Indice d'acide final : 21 mg<sub>KOH</sub>/g; viscosité à 200°C : 8,56P; viscosité à 230°C : 2,83P.

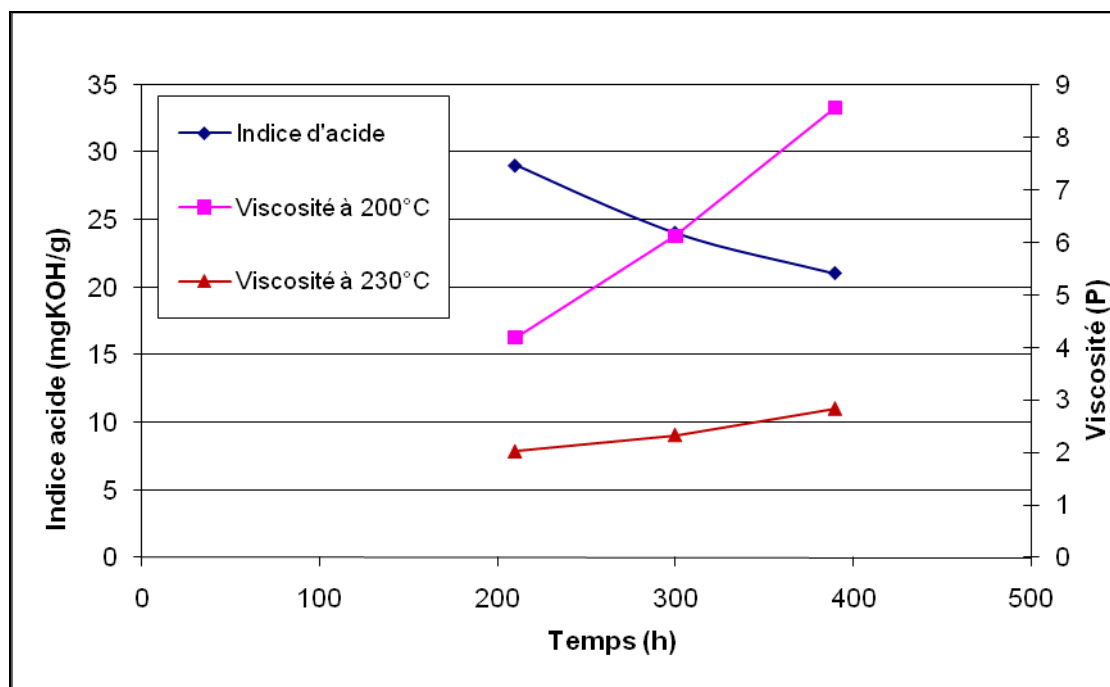


Figure A-36 : Suivi de la synthèse du PEI (TMA/PA)2



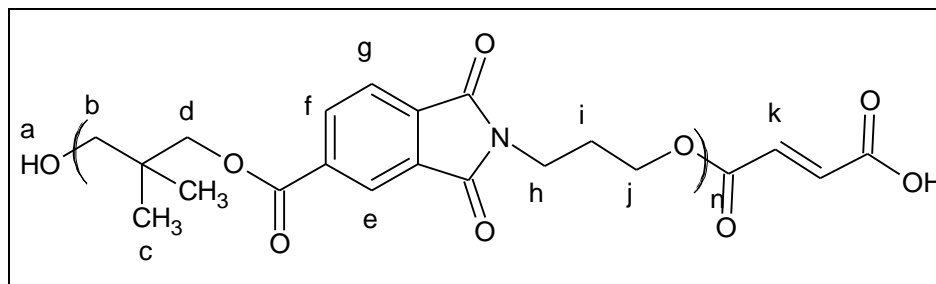


Figure A-37 : Structure du PEI (TMA/PA)2

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 0,98 (multiplet,  $\text{H}_c$ ), 2,11 (multiplet,  $\text{H}_i$ ), 3,19 (multiplet,  $\text{H}_a$ ), 3,78 (singulet,  $\text{H}_{b,d}$ ), 4,02 (multiplet,  $\text{H}_h$ ), 4,34 (multiplet,  $\text{H}_j$ ), 6,77 (multiplet,  $\text{H}_k$ ), 7,82 à 8,21 (multiplet,  $\text{H}_{e,f,g}$ ).

### C.11. PEI (TMA/PA)3

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation, d'un col de cygne et d'une arrivée d'azote, ont été introduits 18,59 g de TMA/PA préparé précédemment (74,6 mmol d'équivalents TMA/PA), 16,73g de MPD (185,6 mmol) et 19,43 g d'acide fumarique (167,4 mmol). Sous agitation et balayage d'azote, le milieu est porté à 210°C pendant 5 heures, au cours desquelles la synthèse est suivie par mesure de l'indice d'acide du milieu et de sa viscosité à 200 et 225°C.

Indice d'acide final : 28 mg $_{\text{KOH}}$ /g; viscosité à 200°C : 5,55P; viscosité à 225°C : 1,77P.

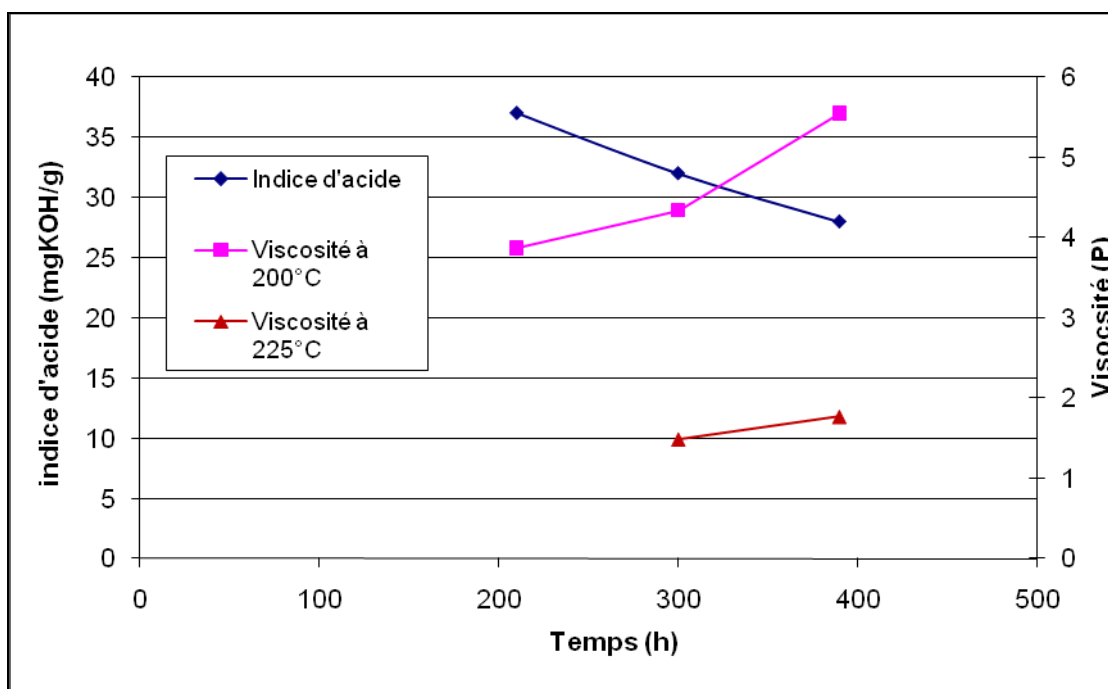


Figure A-38 : Suivi de la synthèse du PEI (TMA/PA)3

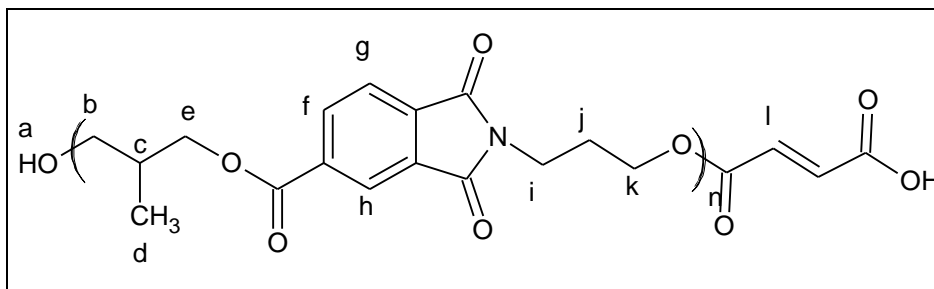


Figure A-39 : Structure du PEI (TMA/PA)3

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 0,95 (multiplet,  $\text{H}_d$ ), 2,22 (multiplet,  $\text{H}_{c,j}$ ), 3,32 (multiplet,  $\text{H}_a$ ), 3,77 (singulet,  $\text{H}_{e,b}$ ), 4,11 (singulet,  $\text{H}_i$ ), 4,33 (singulet,  $\text{H}_k$ ), 6,68 (multiplet,  $\text{H}_m$ ), 7,81 à 8,20 (multiplet,  $\text{H}_{f,g,h}$ ).

### C.12. Bis imide BTDA/MEA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 12,88 g de BTDA (37,2 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 4,55 g de MEA (74,5 mmol) pendant 30 minutes, sous agitation et à 100°C. Une fois que tout le MEA a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 185°C. Dans un premier temps, le milieu réactionnel est liquide et homogène, puis, après une demi-heure à 185°C, se solidifie et devient opaque. On isole après 6 heures de réaction un solide blanc, qui présente un indice d'acide de 22  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ .

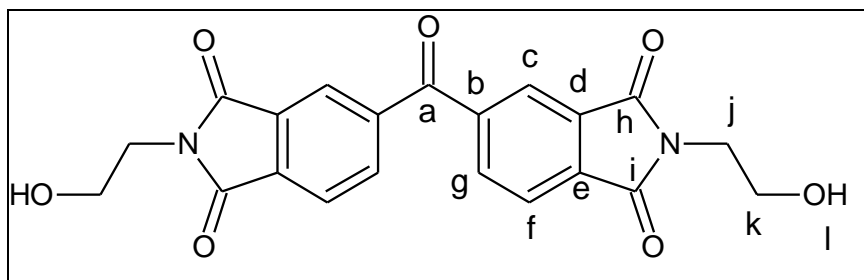


Figure A-40 : Structure du BTDA/MEA

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 3,67 (multiplet, 8H,  $\text{H}_{j,k}$ ), 4,82 (triplet, 2H,  $\text{H}_i$ ), 8,07 (triplet, 4H,  $\text{H}_{c,f}$ ), 8,14 (doublet, 2H,  $\text{H}_g$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) : 40,4 (singulet, 2C,  $\text{C}_j$ ), 58,3 (singulet, 2C,  $\text{C}_k$ ), 123,8 (singulet, 4C,  $\text{C}_{c,f}$ ), 132,5 (singulet, 2C,  $\text{C}_d$ ), 135,4 (singulet, 2C,  $\text{C}_g$ ), 136,0 (singulet, 2C,  $\text{C}_e$ ), 141,8 (singulet, 2C,  $\text{C}_b$ ), 167,6 (singulet, 4C,  $\text{C}_{h,i}$ ), 195,4 (singulet, 1C,  $\text{C}_a$ )

### C.13. Bis imide BTDA/PA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 27,63 g de BTDA (85,7 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 12,88 g de PA (171,5 mmol) pendant 30 minutes, sous agitation et à 100°C. Une fois que tout le PA a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 200°C. On isole après 5 heures de réaction un liquide qui recristallise lentement, et qui présente un indice d'acide de 20 mg<sub>KOH</sub>/g.

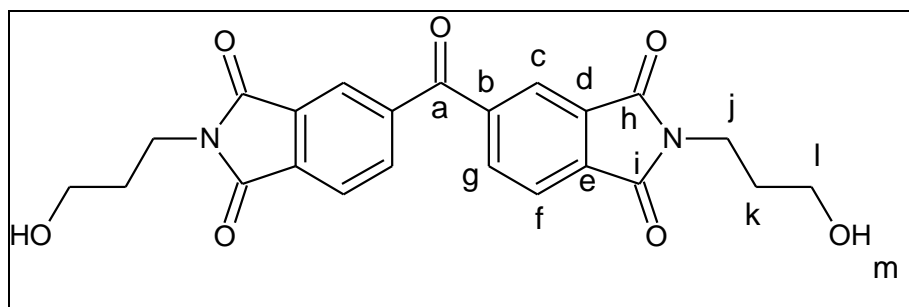


Figure A-41 : Structure du BTDA/PA

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 1,75 (quintuplet, 4H, H<sub>k</sub>), 3,45 (singulet, 4H, H<sub>l</sub>), 3,66 (triplet, 4H, H<sub>j</sub>), 4,48 (singulet, 2H, H<sub>m</sub>), 8,04 (doublet, 4H, H<sub>c,g</sub>), 8,13 (doublet, 2H, H<sub>f</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 30,8 (singulet, 2C, C<sub>k</sub>), 35,9 (singulet, 2C, C<sub>j</sub>), 59,0 (singulet, 2C, C<sub>l</sub>), 123,4 (singulet, 2C, C<sub>f</sub>), 123,6 (singulet, 2C, C<sub>e</sub>), 132,4 (singulet, 2C, C<sub>d</sub>), 135,2 (singulet, 2C, C<sub>e</sub>), 136,0 (singulet, 2C, C<sub>g</sub>), 141,6 (singulet, 2C, C<sub>b</sub>), 167,3 (singulet, 4C, C<sub>h,i</sub>), 193,6 (singulet, 1C, C<sub>a</sub>)

### C.14. Bis imide 6FDA/MEA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 24,15 g de 6FDA (54,4 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 6,64 g de MEA (108,7 mmol) pendant 20 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout l'aminoalcool a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 200°C pendant 5 heures. On isole en fin de réaction un liquide ambré qui se solidifie en refroidissant, et qui présente un indice d'acide de 32 mg<sub>KOH</sub>/g.

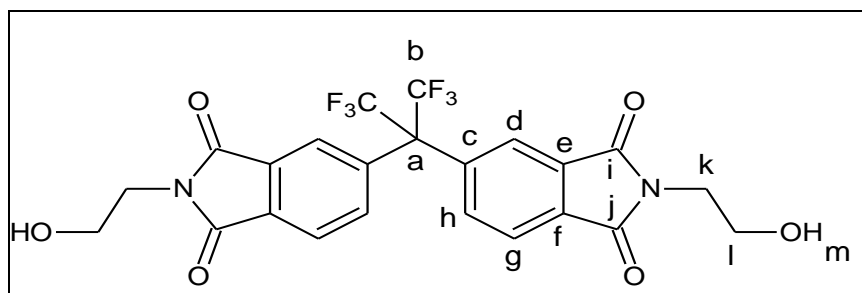


Figure A-42 : Structure du 6FDA/MEA

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 3,62 (multiplet, 4H,  $H_{k,l}$ ), 4,78 (triplet, 2H,  $H_m$ ), 7,64 (singulet, 2H,  $H_d$ ), 7,88 (doublet, 4H,  $H_h$ ), 8,02 (doublet, 2H,  $H_g$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) : 40,3 (singulet, 2C,  $C_k$ ), 58,3 (singulet, 2C,  $C_l$ ), 65,0 (multiplet, 1C,  $C_a$ ), 121,0 (quadruplet, 2C,  $C_b$ ), 124,1 (singulet, 2C,  $C_g$ ), 124,3 (singulet, 2C,  $C_d$ ), 133,1 (singulet, 2C,  $C_f$ ), 133,6 (singulet, 2C,  $C_e$ ), 136,0 (singulet, 2C,  $C_h$ ), 137,5 (singulet, 2C,  $C_c$ ), 167,4 (singulet, 4C,  $C_{h,i}$ )

### C.15. Bis imide 6FDA/PA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 25,24 g de 6FDA (56,8 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 8,53 g de PA (113,6 mmol) pendant 20 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout l'aminoalcool a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 200°C pendant 5 heures. On isole en fin de réaction un liquide ambré qui se solidifie en refroidissant, et qui présente un indice d'acide de 18  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ .

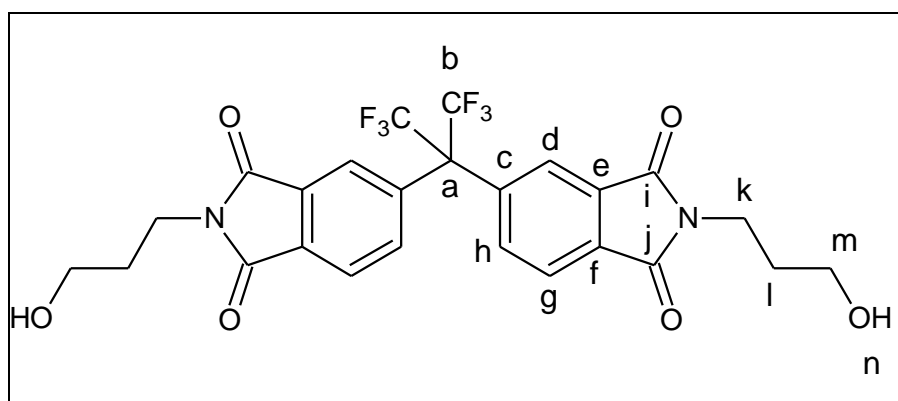


Figure A-43 : Structure du 6FDA/PA

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 1,73 (quintuplet, 4H,  $H_l$ ), 3,44 (singulet, 4H,  $H_m$ ), 3,63 (triplet, 4H,  $H_k$ ), 4,46 (singulet, 2H,  $H_n$ ), 7,64 (doublet, 2H,  $H_d$ ), 7,82 (doublet, 2H,  $H_g$ ), 8,02 (doublet, 2H,  $H_h$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) : 34,5 (singulet, 2C,  $C_l$ ), 36,0 (singulet, 2C,  $C_k$ ), 59,0 (singulet, 2C,  $C_m$ ), 65,0 (multiplet, 1C,  $C_a$ ), 115,2 (quadruplet, 2C,  $C_b$ ), 124,0 (singulet, 2C,  $C_g$ ), 124,2 (singulet, 2C,  $C_d$ ), 133,2 (singulet, 2C,  $C_f$ ), 133,5 (singulet, 2C,  $C_e$ ), 136,0 (singulet, 2C,  $C_h$ ), 137,6 (singulet, 2C,  $C_c$ ), 167,3 (singulet, 4C,  $C_{i,j}$ ).

### C.16. Bis imide IPBA/MEA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 24,32 g d'IPBA (46,7 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 5,71 g de MEA (93,4 mmol) pendant 20 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout l'aminoalcool a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 200°C pendant 5 heures. On isole en fin de réaction un liquide ambré qui se solidifie en refroidissant, et qui présente un indice d'acide de 5 mg<sub>KOH</sub>/g.

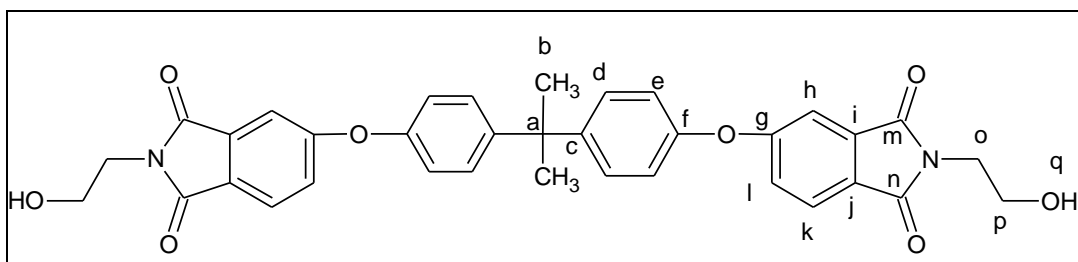


Figure A-44 : Structure du IPBA/MEA

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 1,69 (singulet, H<sub>b</sub>, 6H), 3,58 (singulet, H<sub>o,p</sub>, 8H), 4,78 (singulet, H<sub>q</sub>, 2H), 7,10 (doublet, H<sub>d</sub>, 4H), 7,25 (singulet, H<sub>l</sub>, 2H), 7,33 (triplet, H<sub>e,h</sub>, 6H), 7,81 (doublet, H<sub>k</sub>, 2H)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 31,0 (singulet, 1C, C<sub>a</sub>), 40,6 (singulet, 2C, C<sub>o</sub>), 42,5 (singulet, 2C, C<sub>b</sub>), 58,5 (singulet, 2C, C<sub>p</sub>), 111,7 (singulet, 2C, C<sub>h</sub>), 119,9 (singulet, 4C, C<sub>e</sub>), 122,9 (singulet, 2C, C<sub>i</sub>), 125,6 (singulet, 2C, C<sub>k</sub>), 126,0 (singulet, 2C, C<sub>j</sub>), 128,9 (singulet, 4C, C<sub>d</sub>), 134,8 (singulet, 2C, C<sub>i</sub>), 147,4 (singulet, 2C, C<sub>c</sub>), 153,2 (singulet, 2C, C<sub>f</sub>), 162,9 (singulet, 2C, C<sub>g</sub>), 167,7 (doublet, 4C, C<sub>m,n</sub>)

### C.17. Bis imide IPBA/PA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 20,72 g d'IPBA (39,8 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 5,98 g de PA (79,6 mmol) pendant 20 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout l'aminoalcool a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 200°C pendant 5 heures. On isole en fin de réaction un liquide ambré qui se solidifie en refroidissant, et qui présente un indice d'acide de 4 mg<sub>KOH</sub>/g.

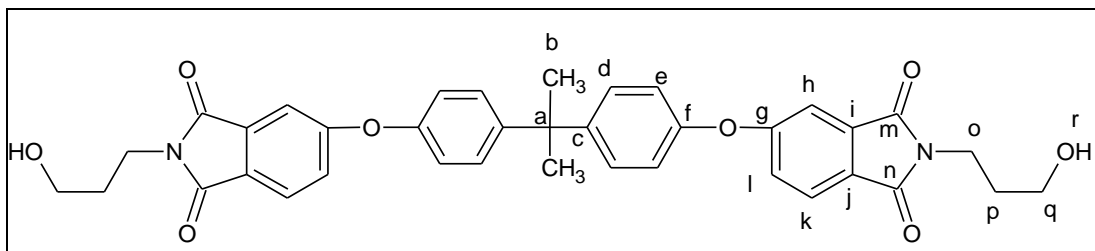


Figure A-45 : Structure du IPBA/PA

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 1,68 (multiplet,  $\text{H}_{b,p}$ , 10H), 3,42 (quadruplet,  $\text{H}_q$ , 4H), 3,59 (triplet,  $\text{H}_o$ , 4H), 4,45 (triplet,  $\text{H}_r$ , 2H), 7,10 (doublet,  $\text{H}_d$ , 4H), 7,24 (singulet,  $\text{H}_l$ , 2H), 7,32 (multiplet,  $\text{H}_{e,h}$ , 6H), 7,82 (doublet,  $\text{H}_k$ , 2H)

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 30,9 (singulet, 1C,  $\text{C}_a$ ), 31,5 (singulet, 2C,  $\text{C}_p$ ), 35,6 (singulet, 2C,  $\text{C}_o$ ), 42,8 (singulet, 2C,  $\text{C}_b$ ), 59,0 (singulet, 2C,  $\text{C}_q$ ), 111,7 (singulet, 2C,  $\text{C}_h$ ), 119,9 (singulet, 4C,  $\text{C}_e$ ), 122,7 (singulet, 2C,  $\text{C}_l$ ), 125,5 (singulet, 2C,  $\text{C}_k$ ), 125,9 (singulet, 2C,  $\text{C}_j$ ), 128,8 (singulet, 4C,  $\text{C}_d$ ), 134,7 (singulet, 2C,  $\text{C}_i$ ), 147,3 (singulet, 2C,  $\text{C}_c$ ), 153,0 (singulet, 2C,  $\text{C}_f$ ), 162,8 (singulet, 2C,  $\text{C}_g$ ), 167,5 (doublet, 4C,  $\text{C}_{m,n}$ )

### C.18. Bis imide ODP/MEA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 30,67 g d'ODPA (98,9 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 12,08 g de MEA (197,8 mmol) pendant 20 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout l'aminoalcool a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 200°C pendant 5 heures. On isole en fin de réaction un liquide ambré qui recristallise en refroidissant, et qui présente un indice d'acide de 21  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ .

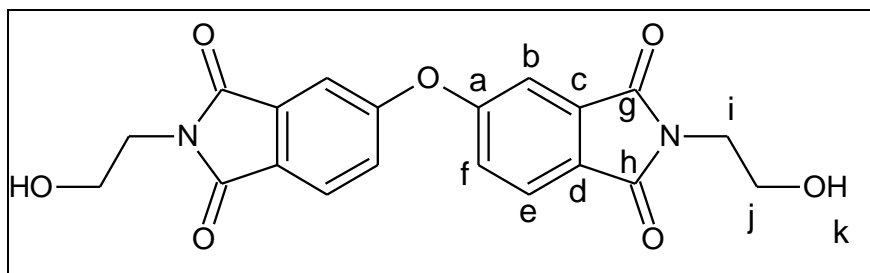


Figure A-46 : Structure du ODP/MEA

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 3,59 (singulet,  $\text{H}_{i,j}$ , 8H), 4,79 (singulet,  $\text{H}_k$ , 2H), 7,48 (doublet,  $\text{H}_{b,f}$ , 4H), 7,90 (doublet,  $\text{H}_e$ , 2H)

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 40,8 (singulet, 2C,  $\text{C}_i$ ), 58,6 (singulet, 2C,  $\text{C}_j$ ), 113,7 (singulet, 2C,  $\text{C}_b$ ), 124,9 (singulet, 2C,  $\text{C}_f$ ), 126,0 (singulet, 2C,  $\text{C}_e$ ), 127,7 (singulet, 2C,  $\text{C}_d$ ), 135,0 (singulet, 2C,  $\text{C}_c$ ), 161,1 (singulet, 2C,  $\text{C}_a$ ), 167,5 (doublet, 4C,  $\text{C}_{g,h}$ )

### C.19. Bis imide ODPA/PA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 23,91 g d'ODPA (77,1 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 11,58 g de PA (154,2 mmol) pendant 20 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout l'aminoalcool a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors chauffé à 200°C pendant 5 heures. On isole en fin de réaction un liquide ambré qui recristallise en refroidissant, et qui présente un indice d'acide de 18 mg<sub>KOH</sub>/g.

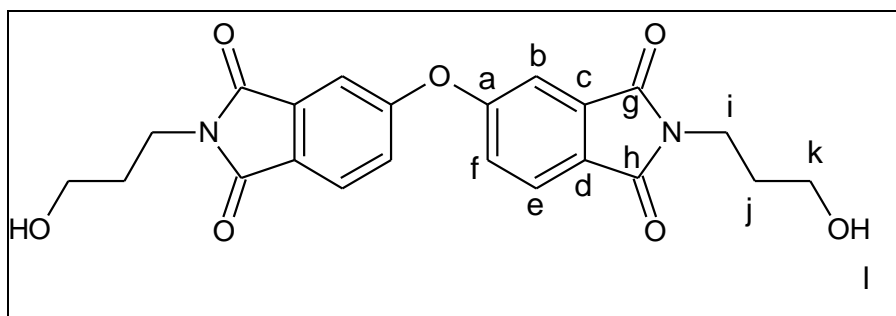


Figure A-47 : Structure du ODPA/PA

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 1,71 (quintuplet, 4H, H<sub>j</sub>), 3,43 (singulet, 4H, H<sub>k</sub>), 3,61 (triplet, 4H, H<sub>i</sub>)  
4,79 (singulet, 2H, H<sub>l</sub>), 7,48 (doublet, 4H, H<sub>b,f</sub>), 7,89 (doublet, 2H, H<sub>e</sub>)

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 31,5 (singulet, 2C, C<sub>j</sub>), 35,7 (singulet, 2C, C<sub>i</sub>), 59,0 (singulet, 2C, C<sub>k</sub>),  
113,6 (singulet, 2C, C<sub>b</sub>), 124,6 (singulet, 2C, C<sub>f</sub>), 125,6 (singulet, 2C, C<sub>e</sub>), 127,6 (singulet, 2C,  
C<sub>d</sub>), 134,8 (singulet, 2C, C<sub>c</sub>), 160,8 (singulet, 2C, C<sub>a</sub>), 167,2 (doublet, 4C, C<sub>g,h</sub>)

### C.20. Bis imide PMDA/MEA

Dans un tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits environ 25 g de TCDDM en tant que solvant et 10,04 g de PMDA (46,0 mmol). A l'aide d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte 5,62 g de MEA (92,1 mmol) pendant 20 minutes, sous agitation et à 110°C. Une fois que tout l'aminoalcool a été introduit, on remplace l'ampoule de coulée par une arrivée d'azote afin d'éliminer l'eau produite par la réaction. Le milieu est alors porté à 165°C pendant 30 minutes, puis à 185°C pendant 6 heures.

Le produit obtenu est alors précipité dans une grande quantité de méthanol, filtré, lavé et séché une nuit sous une cloche à vide à 40°C. Le rendement massique obtenu est de 72%.

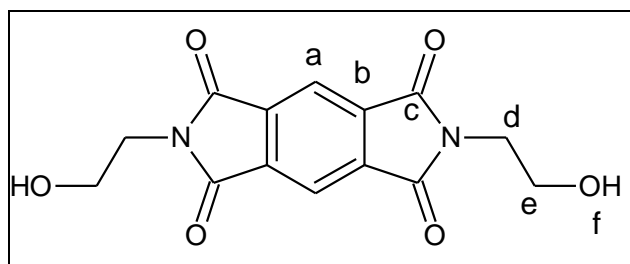


Figure A-48 : Structure du PMDA/MEA

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) : 3,66 (multiplet, 8H,  $H_{d,e}$ ), 4,84 (singulet, 2H,  $H_f$ ), 8,18 (singulet, 2H,  $H_a$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) : 40,8 (singulet, 2C,  $C_d$ ), 58,3 (singulet, 2C,  $C_e$ ), 117,4 (singulet, 2C,  $C_a$ ), 137,4 (singulet, 4C,  $C_b$ ), 166,8 (singulet, 4C,  $C_c$ )

### C.21. PEI BTDA/MEA

Dans un ballon tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, on introduit 9,43 g de TCDDM (48,0 mmol), 3,27g de bis imide BTDA/MEA (8,01 mmol) et 3,98 g d'anhydride maléique (40,6 mmol). Le mélange est alors porté à 190°C, sous agitation et balayage d'azote. Le suivi de synthèse est réalisé en mesurant l'indice d'acide du milieu et sa viscosité à différentes températures (125°C, 150°C). Après 7 heures de réaction, on isole le polyesterimide, qui présente un indice d'acide de 23  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  et une viscosité mesurée à 150°C de 6,30 P.

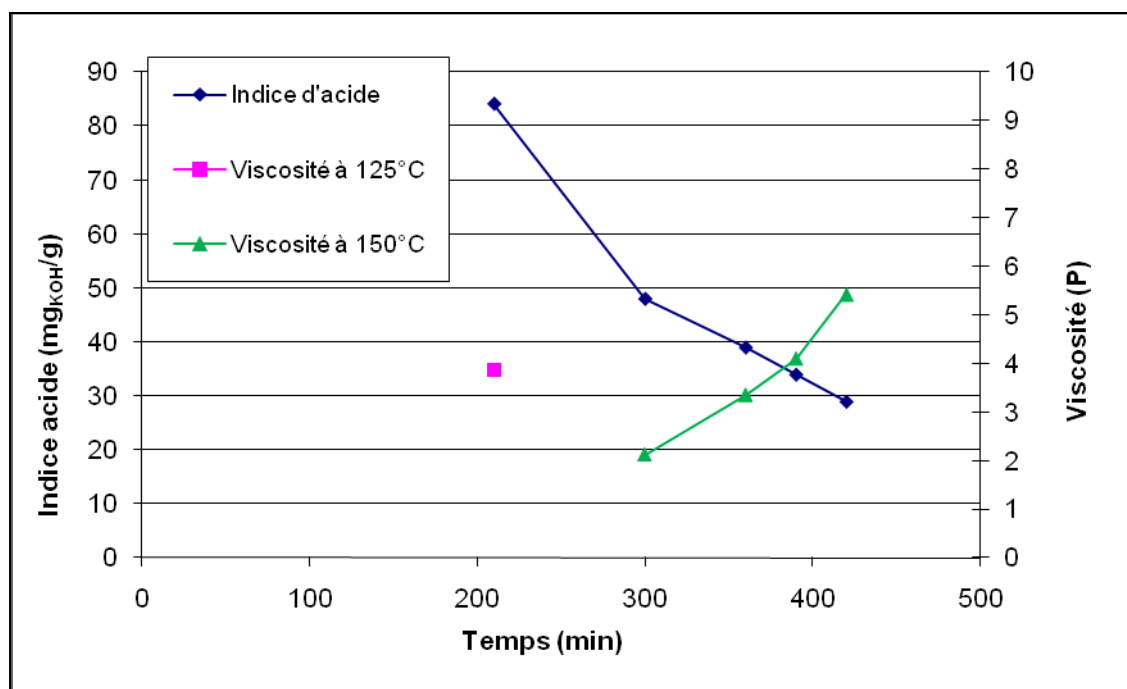


Figure A-49 : Suivi de la synthèse du PEI BTDA/MEA



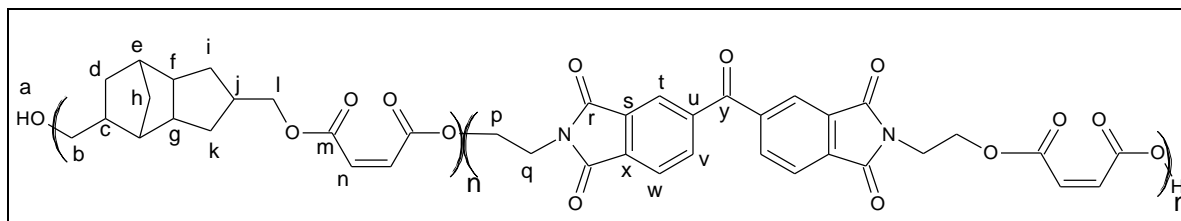


Figure A-50 : Structure du PEI BTDA/MEA

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,6 à 2,8 (multiplet,  $\text{H}_{c,d,e,f,g,h,i,j,k}$ ), 3,14 (singulet,  $\text{H}_a$ ), 3,66 (doublet,  $\text{H}_q$ ), 3,91 (singulet,  $\text{H}_b$ ), 4,35 (singulet,  $\text{H}_l$ ), 4,81 (singulet,  $\text{H}_p$ ), 6,41 (singulet,  $\text{H}_{\text{maléique}}$ ), 6,71 (singulet,  $\text{H}_{\text{fumarique}}$ ), 8,15 (multiplet,  $\text{H}_{t,v,w}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 28 à 39 (multiplet,  $\text{C}_{c,d,j}$ ), 39 à 41 (multiplet,  $\text{C}_{g,h,k,q}$ ), 41 à 50 (multiplet,  $\text{C}_{e,f,i}$ ), 58,4 (singulet,  $\text{C}_p$ ), 65,6 (multiplet,  $\text{C}_b$ ), 66,6 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 123,9 (multiplet,  $\text{C}_{r,w}$ ), 135,4 à 136,0 (multiplet,  $\text{C}_n$ ), 135,4 à 136,0 (multiplet,  $\text{C}_{v,s,x}$ ), 141,8 et 146,4 (multiplet,  $\text{C}_u$ ), 163 à 165,5 (multiplet,  $\text{C}_m$ ), 167,6 (multiplet,  $\text{C}_r$ ), 195,3 (singulet,  $\text{C}_y$ )

### C.22. PEI BTDA/PA

Dans un ballon tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 23,21 g de TCDDM (118 mmol), 8,60 g de bis imide BTDA/PA (19,7 mmol) et 9,80 g d'anhydride maléique (99,9 mmol). Le mélange est alors porté à 200°C pendant 7 heures, sous agitation et balayage d'azote, et la synthèse est suivie de la même manière que pour le PEI BTDA/MEA.

Indice d'acide final du PEI : 15  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité à 150°C : 9,6 P ; viscosité à 175°C : 3,33 P.

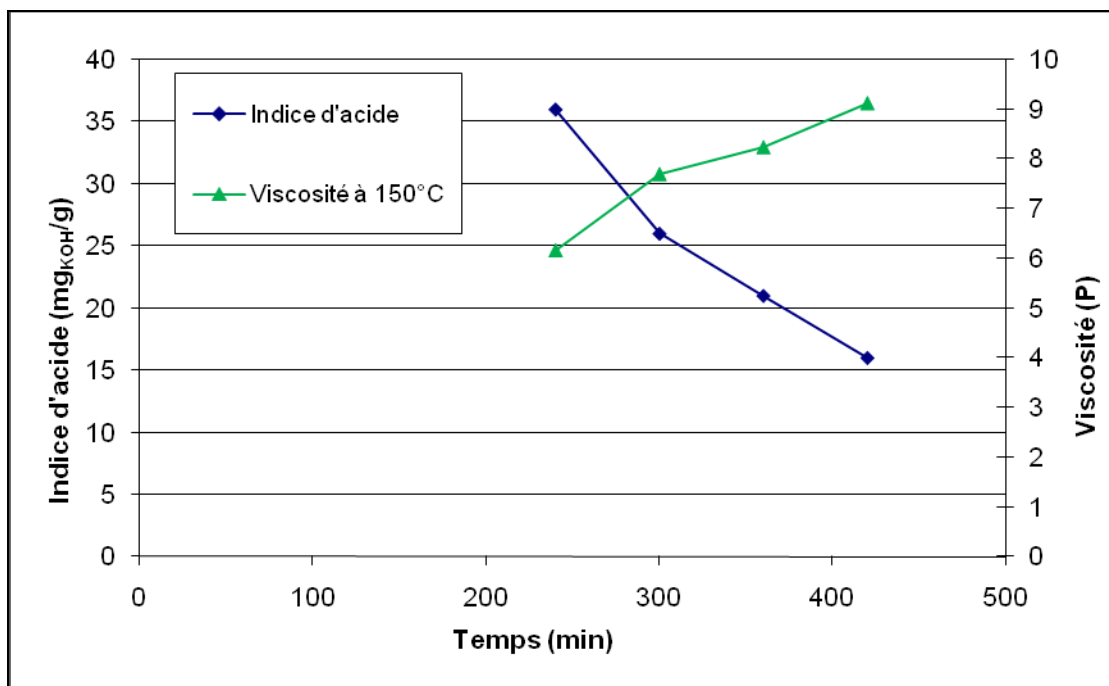


Figure A-51 : Suivi de la synthèse du PEI BTDA/PA

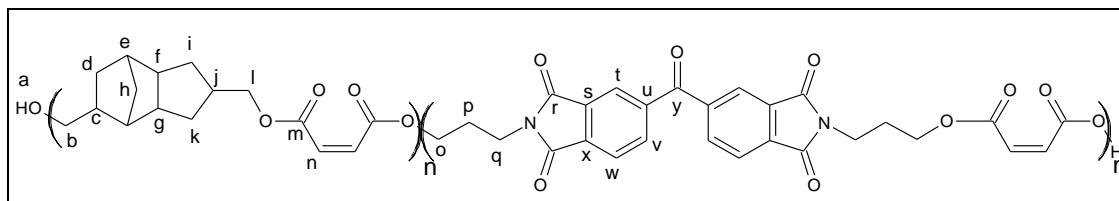


Figure A-52 : Structure du PEI BTDA/PA

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,6 à 2,8 (multiplet,  $\text{H}_{\text{C,d,e,f,g,h,i,j,k}}$ ), 3,14 (singulet,  $\text{H}_{\text{a}}$ ), 3,43 (singulet,  $\text{H}_{\text{p}}$ ), 3,50 à 4,20 (multiplet,  $\text{H}_{\text{q,o,b}}$ ), 4,35 (singulet,  $\text{H}_{\text{l}}$ ), 6,41 (singulet,  $\text{H}_{\text{maléique}}$ ), 6,71 (singulet,  $\text{H}_{\text{fumarique}}$ ), 8,15 (multiplet,  $\text{H}_{\text{t,v,w}}$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 28 à 39 (multiplet,  $\text{C}_{\text{c,d,j,p}}$ ), 39 à 41 (multiplet,  $\text{C}_{\text{g,h,k,q}}$ ), 41 à 50 (multiplet,  $\text{C}_{\text{e,f,i}}$ ), 58,4 (singulet,  $\text{C}_{\text{o}}$ ), 65,6 (multiplet,  $\text{C}_{\text{b}}$ ), 66,7 (multiplet,  $\text{C}_{\text{l}}$ ), 123,9 (multiplet,  $\text{C}_{\text{r,w}}$ ), 135,4 à 136,0 (multiplet,  $\text{C}_{\text{n}}$ ), 135,4 à 136,0 (multiplet,  $\text{C}_{\text{v,s,x}}$ ), 141,8 et 146,4 (multiplet,  $\text{C}_{\text{u}}$ ), 163 à 165,5 (multiplet,  $\text{C}_{\text{m}}$ ), 167,6 (multiplet,  $\text{C}_{\text{t}}$ ), 195,3 (singulet,  $\text{C}_{\text{y}}$ )

### C.23. PEI 6FDA/MEA

Dans un ballon tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 23,06 g de TCDDM (117,5 mmol), 10,38 g de bis imide 6FDA/MEA (19,6 mmol) et 9,74 g d'anhydride maléique (99,3 mmol). Le mélange est alors porté à 200°C pendant 7 heures, sous agitation et balayage d'azote. Le suivi de synthèse est réalisé en mesurant l'indice d'acide du milieu et sa viscosité à 150 et 175°C. En fin de synthèse, on introduit XXX mg de MTBHQ en tant qu'inhibiteur de la polymérisation de la polymérisation.

Indice d'acide final du PEI : 19  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité à 175°C : 5,73 P.

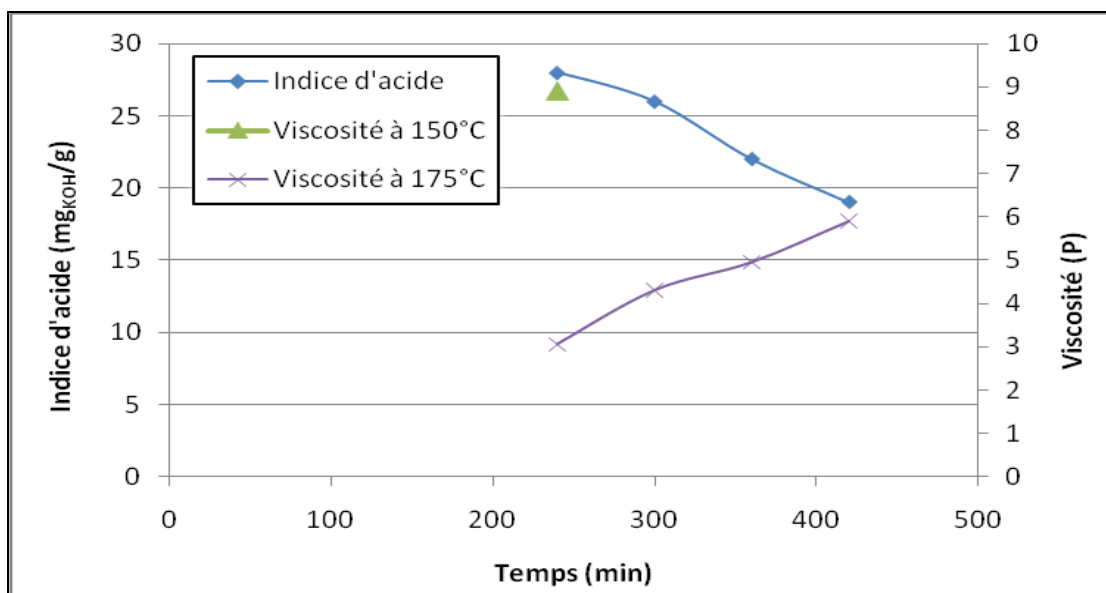


Figure A-53 : Suivi de la synthèse du PEI 6FDA/MEA

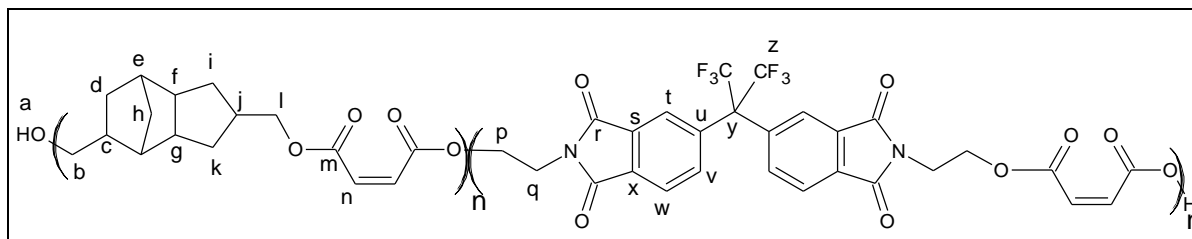


Figure A-54 : Structure du PEI 6FDA/MEA

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,6 à 2,7 (multiplet,  $\text{H}_{c,d,e,f,g,h,i,j,k}$ ), 3,14 (multiplet,  $\text{H}_a$ ), 3,63 (triplet,  $\text{H}_q$ ), 3,89 (singulet,  $\text{H}_b$ ), 4,33 (singulet,  $\text{H}_l$ ), 4,78 (singulet,  $\text{H}_p$ ), 6,42 (singulet,  $\text{H}_{\text{nmaléique}}$ ), 6,72 (singulet,  $\text{H}_{\text{nfumarique}}$ ), 7,64 (singulet,  $\text{H}_i$ ), 7,85 (doublet,  $\text{H}_w$ ), 8,01 (doublet,  $\text{H}_v$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 28 à 39 (multiplet,  $\text{C}_{c,d,j}$ ), 39 à 41 (multiplet,  $\text{C}_{g,h,k,q}$ ), 41 à 50 (multiplet,  $\text{C}_{e,f,i}$ ), 58,4 (singulet,  $\text{C}_p$ ), 65,6 (multiplet,  $\text{C}_{b,y}$ ), 68,7 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 123,7 à 124,3 (multiplet,  $\text{C}_{r,w}$ ), 133 à 133,6 (multiplet,  $\text{C}_{n,s,x}$ ), 136,0 (multiplet,  $\text{C}_v$ ), 137,6 (multiplet,  $\text{C}_u$ ), 164,7 à 165,4 (multiplet,  $\text{C}_m$ ), 167,6 (multiplet,  $\text{C}_t$ )

### C.24. PEI 6FDA/PA

Dans un ballon tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 23,08 g de TCDDM (117,6 mmol), 10,94 g de bis imide 6FDA/PA (19,6 mmol) et 9,75 g d'anhydride maléique (99,4 mmol). Le mélange est alors porté à 200°C pendant 7 heures, selon le même protocole que pour la synthèse du PEI 6FDA/MEA.

Indice d'acide final du PEI : 16  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité à 175°C : 5,96 P.

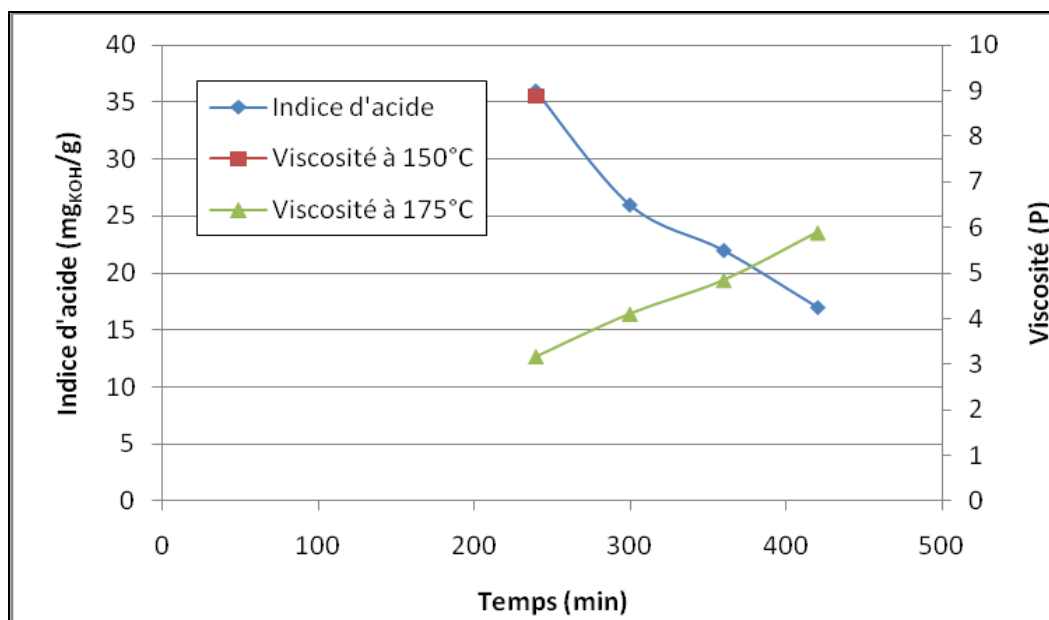


Figure A-55 : Suivi de la synthèse du PEI 6FDA/PA

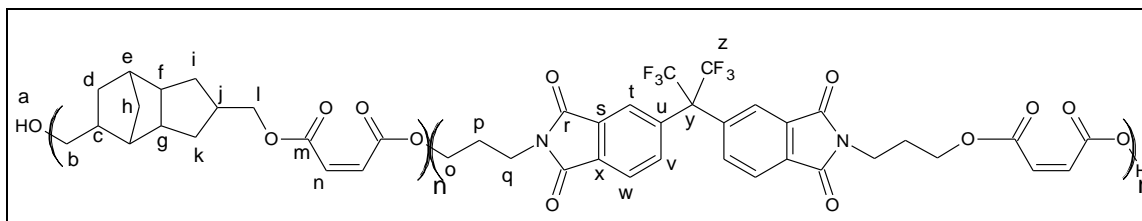


Figure A-56 : Structure du PEI 6FDA/PA

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,6 à 2,7 (multiplet,  $\text{H}_{c,d,e,f,g,h,i,j,k}$ ), 3,14 (multiplet,  $\text{H}_a$ ), 3,44 (singulet,  $\text{H}_p$ ), 3,67 (multiplet,  $\text{H}_q$ ), 3,89 (singulet,  $\text{H}_b$ ), 4,13 (singulet,  $\text{H}_o$ ), 4,33 (singulet,  $\text{H}_l$ ), 4,78 (singulet,  $\text{H}_r$ ), 6,42 (singulet,  $\text{H}_{\text{maléique}}$ ), 6,72 (singulet,  $\text{H}_{\text{fumarique}}$ ), 7,65 (singulet,  $\text{H}_t$ ), 7,88 (doublet,  $\text{H}_w$ ), 8,03 (doublet,  $\text{H}_v$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 28,0 à 39,0 (multiplet,  $\text{C}_{c,d,j,p}$ ), 39,0 à 41,0 (multiplet,  $\text{C}_{g,h,k,q}$ ), 41,0 à 50,0 (multiplet,  $\text{C}_{e,f,i}$ ), 59,0 (singulet,  $\text{C}_o$ ), 65,0 à 67,0 (multiplet,  $\text{C}_{b,y}$ ), 68,9 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 122,3 à 124,3 (multiplet,  $\text{C}_{r,w}$ ), 133,0 à 133,6 (multiplet,  $\text{C}_{n,s,x}$ ), 136,1 (multiplet,  $\text{C}_v$ ), 137,6 (multiplet,  $\text{C}_u$ ), 164,7 à 165,4 (multiplet,  $\text{C}_m$ ), 167,6 (multiplet,  $\text{C}_r$ )

### C.25. PEI IPBA/MEA

Dans un ballon tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 20,75 g de TCDDM (105,7 mmol), 10,69 g de bis imide IPBA/MEA (17,6 mmol) et 8,76 g d'anhydride maléique (89,4 mmol). Le mélange est alors porté à 200°C pendant 7 heures, selon le même protocole que pour la synthèse du PEI 6FDA/MEA.

Indice d'acide final du PEI : 12  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité à 150°C : 8,96 P ; viscosité à 175°C : 2,85 P.

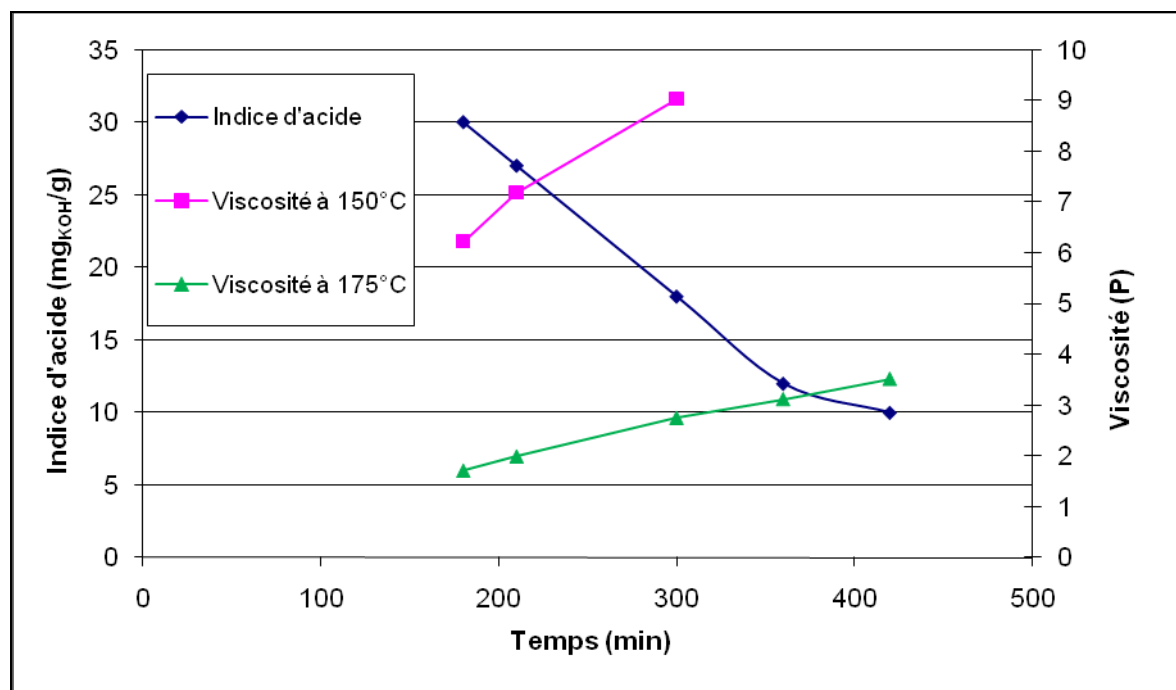


Figure A-57 : Suivi de la synthèse du PEI IPBA/MEA

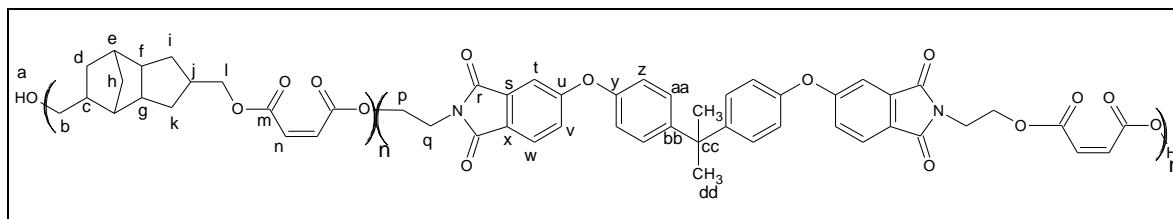


Figure A-58 : Structure du PEI IBPA/MEA

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,6 à 2,7 (multiplet,  $\text{H}_{\text{c,d,e,f,g,h,i,j,k,dd}}$ ), 3,13 (singulet,  $\text{H}_a$ ), 3,58 (singulet,  $\text{H}_q$ ), 3,89 (singulet,  $\text{H}_b$ ), 4,33 (singulet,  $\text{H}_l$ ), 4,77 (singulet,  $\text{H}_p$ ), 6,41 (singulet,  $\text{H}_{\text{maléique}}$ ), 6,72 (singulet,  $\text{H}_{\text{fumarique}}$ ), 7,11 (doublet,  $\text{H}_{\text{aa}}$ ), 7,32 (multiplet,  $\text{H}_{\text{z,t,v}}$ ), 7,81 (singulet,  $\text{H}_w$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 28 à 39 (multiplet,  $\text{C}_{\text{c,d,j,cc}}$ ), 39 à 41 (multiplet,  $\text{C}_{\text{g,h,k,q}}$ ), 41 à 50 (multiplet,  $\text{C}_{\text{e,f,i,dd}}$ ), 58,5 (singulet,  $\text{C}_p$ ), 65,6 (multiplet,  $\text{C}_b$ ), 68,7 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 111,8 (singulet,  $\text{C}_t$ ), 120,1 (singulet,  $\text{C}_z$ ), 122,85 (doublet,  $\text{C}_x$ ), 129,0 (singulet,  $\text{C}_{\text{aa}}$ ), 133,6 (singulet,  $\text{C}_n$ ), 134,9 (singulet,  $\text{C}_s$ ), 147,5 (singulet,  $\text{C}_{\text{bb}}$ ), 153,0 (singulet,  $\text{C}_y$ ), 162,9 (multiplet,  $\text{C}_u$ ), 164,7 à 165,5 (multiplet,  $\text{C}_m$ ), 167,4 (multiplet,  $\text{C}_r$ )

### C.26. PEI IPBA/PA

Dans un ballon tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 18,02 g de TCDDM (91,8 mmol), 9,71 g de bis imide IPBA/PA (15,3 mmol) et 7,61 g d'anhydride maléique (77,6 mmol). Le mélange est alors porté à 200°C pendant 7 heures, selon le même protocole que pour la synthèse du PEI 6FDA/MEA.

Indice d'acide final du PEI : 11  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  ; viscosité à 150°C : 8,84 P ; viscosité à 175°C : 2,83 P.

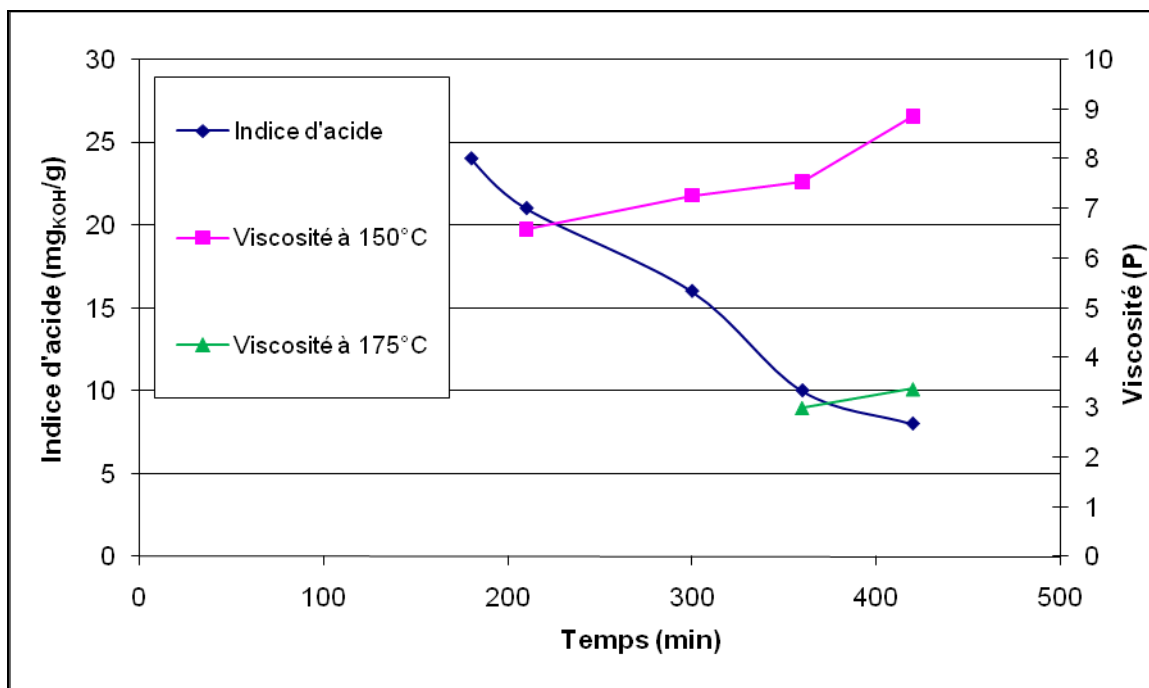


Figure A-59 : Suivi de la synthèse du PEI IPBA/PA

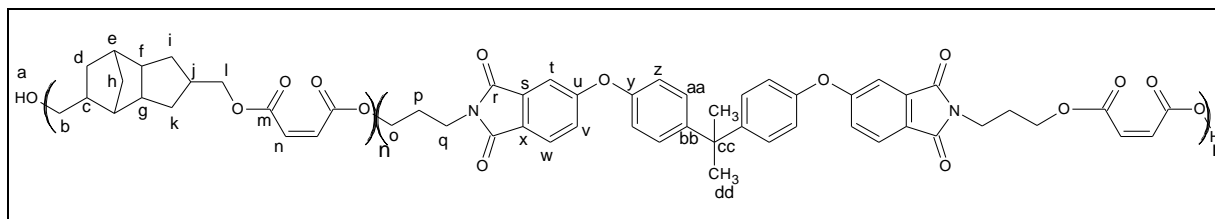


Figure A-60 : Structure du PEI IBPA/PA

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ )** : 0,6 à 2,7 (multiplet,  $\text{H}_{\text{c,d,e,f,g,h,i,j,k,dd}}$ ), 3,13 (singulet,  $\text{H}_a$ ), 3,41 (singulet,  $\text{H}_p$ ), 3,59 (singulet,  $\text{H}_q$ ), 3,88 (singulet,  $\text{H}_b$ ), 4,10 (multiplet,  $\text{H}_o$ ), 4,33 (singulet,  $\text{H}_l$ ), 6,42 (singulet,  $\text{H}_{\text{maléique}}$ ), 6,72 (singulet,  $\text{H}_{\text{fumarique}}$ ), 7,09 (doublet,  $\text{H}_{\text{aa}}$ ), 7,32 (multiplet,  $\text{H}_{\text{z,t,v}}$ ), 7,81 (singulet,  $\text{H}_w$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ )** : 28 à 39 (multiplet,  $\text{C}_{\text{c,d,j,p,cc}}$ ), 39 à 41 (multiplet,  $\text{C}_{\text{g,h,k,q}}$ ), 41 à 50 (multiplet,  $\text{C}_{\text{e,f,i,dd}}$ ), 59,1 (singulet,  $\text{C}_o$ ), 65,7 (multiplet,  $\text{C}_b$ ), 68,7 (multiplet,  $\text{C}_l$ ), 111,8 (singulet,  $\text{C}_t$ ), 120,1 (singulet,  $\text{C}_z$ ), 122,85 (doublet,  $\text{C}_x$ ), 129,0 (singulet,  $\text{C}_{\text{aa}}$ ), 133,6 (singulet,  $\text{C}_n$ ), 134,9 (singulet,  $\text{C}_s$ ), 147,5 (singulet,  $\text{C}_{\text{bb}}$ ), 153,0 (singulet,  $\text{C}_y$ ), 162,9 (multiplet,  $\text{C}_u$ ), 164,7 à 165,5 (multiplet,  $\text{C}_m$ ), 167,4 (multiplet,  $\text{C}_r$ )

### C.27. PEI ODPA/MEA

Dans un ballon tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, on introduit 22,26 g de TCDDM (113,4 mmol), 7,49g de bis imide ODPA/MEA (18,9 mmol) et 9,40 g d'anhydride maléique (95,9 mmol). Le mélange est alors porté à 200°C, sous agitation et balayage d'azote. Le suivi de synthèse est réalisé en mesurant l'indice d'acide du milieu et sa viscosité à différentes températures (150°C, 175°C). Après 5 heures de réaction, on introduit XXX mg de MTBHQ en tant qu'inhibiteur de la polymérisation de la polymérisation, et on isole le polyesterimide, qui présente un indice d'acide de 19 mg $_{\text{KOH}}$ /g et une viscosité mesurée à 175°C de 3,72 P.

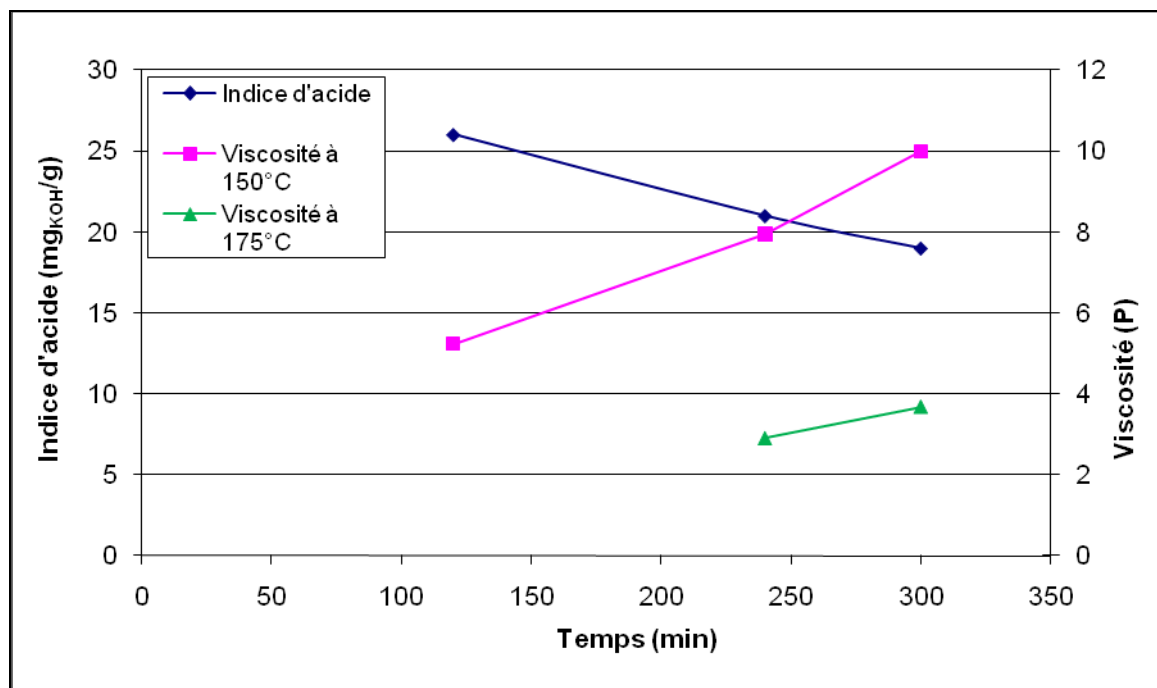


Figure A-61 : Suivi de la synthèse du PEI ODPA/MEA

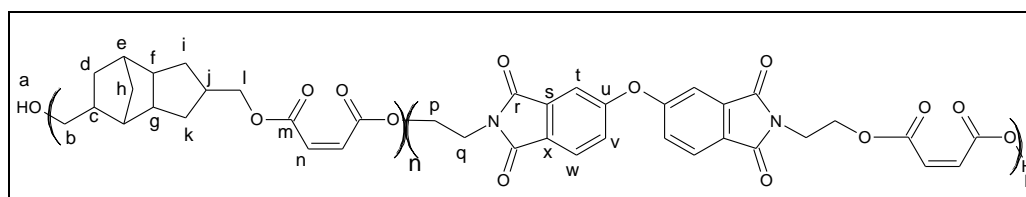


Figure A-62 : Structure du PEI ODPA/MEA

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 0,6 à 2,7 (multiplet, H<sub>c,d,e,f,g,h,i,j,k,dd</sub>), 3,13 (singulet, H<sub>a</sub>), 3,45 (singulet, H<sub>q</sub>), 3,89 (singulet, H<sub>b</sub>), 4,33 (singulet, H<sub>l</sub>), 4,78 (singulet, H<sub>p</sub>), 6,41 (singulet, H<sub>nmaléique</sub>), 6,72 (singulet, H<sub>nfumarique</sub>), 7,48 (doublet, H<sub>t,v</sub>), 7,89 (doublet, H<sub>w</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 28 à 39 (multiplet, C<sub>c,d,j</sub>), 39 à 41 (multiplet, C<sub>g,h,k,q</sub>), 41 à 50 (multiplet, C<sub>e,f,i</sub>), 58,5 (singulet, C<sub>p</sub>), 65,6 (multiplet, C<sub>b</sub>), 68,7 (multiplet, C<sub>l</sub>), 113,8 (singulet, C<sub>l</sub>), 124,7 (doublet, C<sub>v</sub>), 125,9 (singulet, C<sub>w</sub>), 127,7 (singulet, C<sub>d</sub>), 133,5 (singulet, C<sub>n</sub>), 135,0 (singulet, C<sub>s</sub>), 161,0 (multiplet, C<sub>u</sub>), 164,7 à 165,4 (multiplet, C<sub>m</sub>), 167,6 (multiplet, C<sub>r</sub>)

### C.28. PEI ODPA/PA

Dans un ballon tricol de 150ml muni d'une ancre d'agitation et d'un col de cygne, ont été introduits 19,98 g de TCDDM (101,8 mmol), 7,20 g de bis imide ODPA/PA (17,0 mmol) et 8,44 g d'anhydride maléique (86,0 mmol). Le mélange est alors porté à 200°C pendant 7 heures, selon le même protocole que pour la synthèse du PEI 6FDA/MEA. On introduit en fin de synthèse XXX mg de MTBHQ en tant qu'inhibiteur de la polymérisation

Indice d'acide final du PEI : 21 mg<sub>KOH</sub>/g ; viscosité à 150°C : 7,19 P ; viscosité à 175°C : 2,83 P.

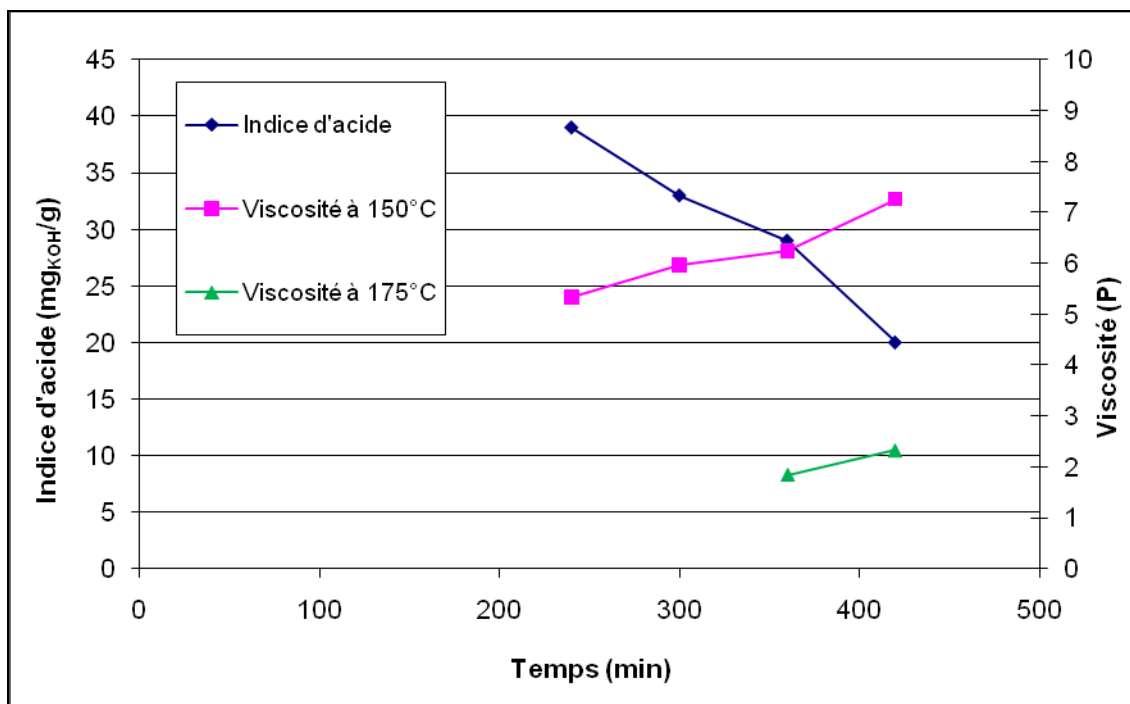


Figure A-63 : Suivi de la synthèse du PEI ODP/PA

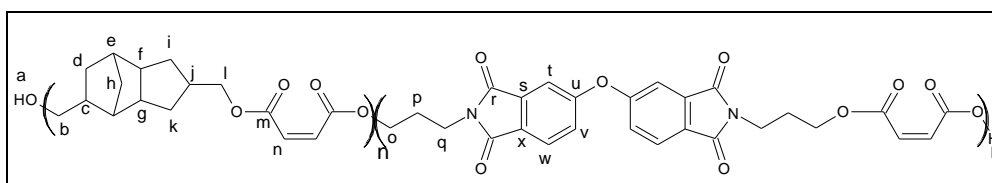


Figure A-64 : Structure du PEI ODP/PA

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 0,6 à 2,8 (multiplet, H<sub>c,d,e,f,g,h,i,j,k</sub>), 3,13 (singulet, H<sub>a</sub>), 3,43 (singulet, H<sub>p</sub>), 3,61 (multiplet, H<sub>q</sub>), 3,89 (singulet, H<sub>b</sub>), 4,12 (multiplet, H<sub>o</sub>), 4,33 (singulet, H<sub>l</sub>), 6,42 (singulet, H<sub>nmaléique</sub>), 6,72 (singulet, H<sub>nfumarique</sub>), 7,48 (doublet, H<sub>t,v</sub>), 7,89 (doublet, H<sub>w</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 28 à 39 (multiplet, C<sub>c,d,j,p</sub>), 39 à 41 (multiplet, C<sub>g,h,k,q</sub>), 41 à 50 (multiplet, C<sub>e,f,i</sub>), 59,0 (singulet, C<sub>o</sub>), 65,6 (multiplet, C<sub>b</sub>), 68,7 (multiplet, C<sub>l</sub>), 113,8 (singulet, C<sub>t</sub>), 124,7 (doublet, C<sub>v</sub>), 125,9 (singulet, C<sub>w</sub>), 127,7 (singulet, C<sub>d</sub>), 133,5 (singulet, C<sub>n</sub>), 135,0 (singulet, C<sub>s</sub>), 161,0 (multiplet, C<sub>u</sub>), 164,7 à 165,4 (multiplet, C<sub>m</sub>), 167,6 (multiplet, C<sub>r</sub>)

### C.29. PEI (ODPA/PA)I

Dans le réacteur Parr décrit en A.8., ont été introduits 280,85 g de TCDDM (1,431 mol), 101,22 g de bis imide ODPA/PA (0,238 mol) et 118,59 g d'anhydride maléique (1,209 mol). Le mélange réactionnel est chauffé 55min à 175°C, puis 40min à 185°C et 3h10 à 195°C. Le milieu est agité à 60 tr/min, sous balayage d'azote. Le suivi de synthèse est réalisé par mesure de l'indice d'acide (par dosage par une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium) et de la viscosité du milieu à différentes températures (125 et 150°C). On ajoute en fin de synthèse 0,32 g de mono t-butyl hydroquinone (MTBHQ) en tant qu'inhibiteur de la polymérisation.

Indice d'acide final : 24 mg<sub>KOH</sub>/g ; viscosité finale à 150°C : 4,78 P.



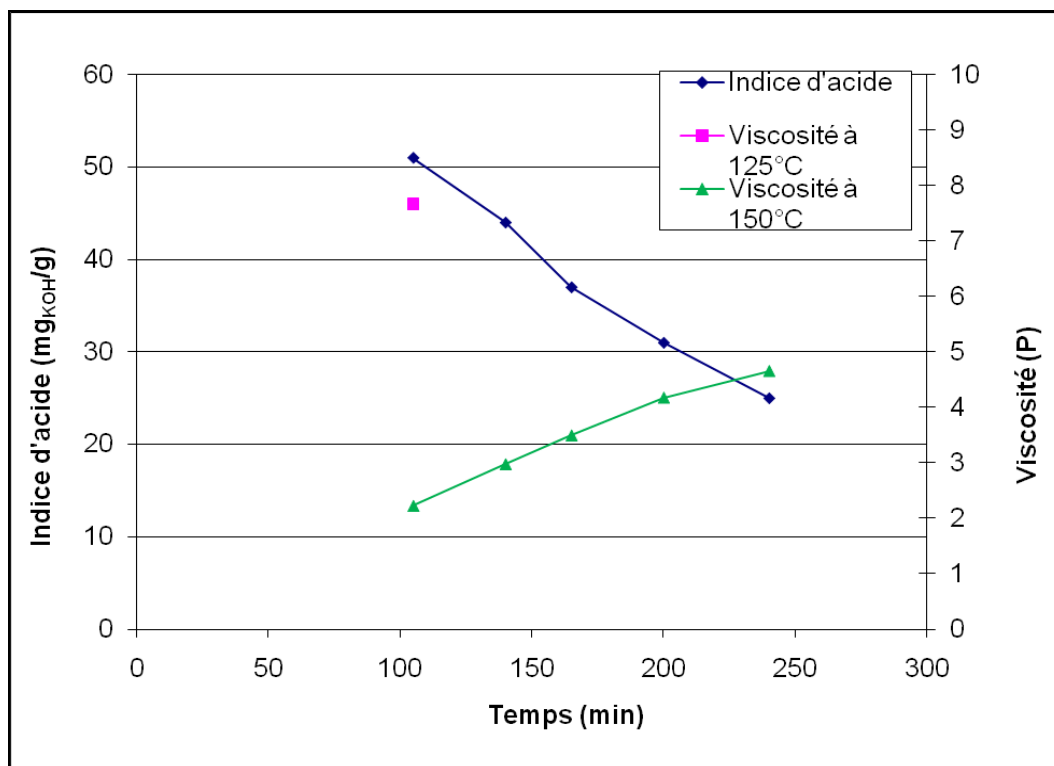


Figure A-65 : Suivi de synthèse du PEI (ODPA/PA)1

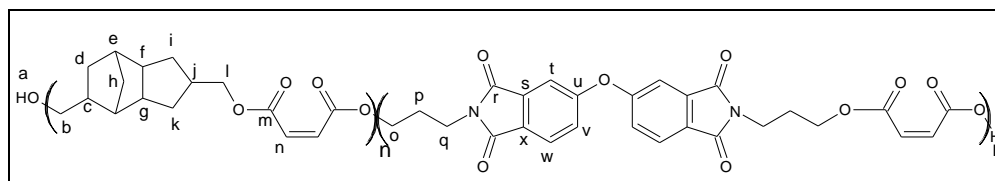


Figure A-66 : Structure du PEI (ODPA/PA)1

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 0,6 à 2,8 (multiplet, H<sub>c,d,e,f,g,h,i,j,k</sub>), 3,13 (singulet, H<sub>a</sub>), 3,43 (singulet, H<sub>p</sub>), 3,61 (multiplet, H<sub>q</sub>), 3,89 (singulet, H<sub>b</sub>), 4,12 (multiplet, H<sub>o</sub>), 4,33 (singulet, H<sub>l</sub>), 6,42 (singulet, H<sub>nmaléique</sub>), 6,72 (singulet, H<sub>nfumarique</sub>), 7,48 (doublet, H<sub>t,v</sub>), 7,89 (doublet, H<sub>w</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 28 à 39 (multiplet, C<sub>c,d,j,p</sub>), 39 à 41 (multiplet, C<sub>g,h,k,q</sub>), 41 à 50 (multiplet, C<sub>e,f,i</sub>), 59,0 (singulet, C<sub>o</sub>), 65,6 (multiplet, C<sub>b</sub>), 68,7 (multiplet, C<sub>l</sub>), 113,8 (singulet, C<sub>t</sub>), 124,7 (doublet, C<sub>v</sub>), 125,9 (singulet, C<sub>w</sub>), 127,7 (singulet, C<sub>d</sub>), 133,5 (singulet, C<sub>n</sub>), 135,0 (singulet, C<sub>s</sub>), 161,0 (multiplet, C<sub>u</sub>), 164,7 à 165,4 (multiplet, C<sub>m</sub>), 167,6 (multiplet, C<sub>r</sub>)

### C.30. PEI (ODPA/PA)2

Dans le réacteur Parr décrit précédemment, ont été introduits 151,89 g de TCDDM (0,774 mol), 69,82 g de MPD (0,775 mol), 109,51 g de bis imide ODPA/PA (0,258 mol) et 128,34 g d'anhydride maléique (1,309 mol). Le cycle thermique employé est : 1h à 170°C, puis 2h50 à 185°C et 2h15 à 195°C. Le milieu est agité à 60 tr/min, sous balayage d'azote. Le suivi de synthèse est réalisé par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à 125 et 150°C. On ajoute en fin de synthèse 0,29 g de MTBHQ en tant qu'inhibiteur de la polymérisation.

Indice d'acide final : 23 mg<sub>KOH</sub>/g ; viscosité finale à 150°C : 3,84 P.

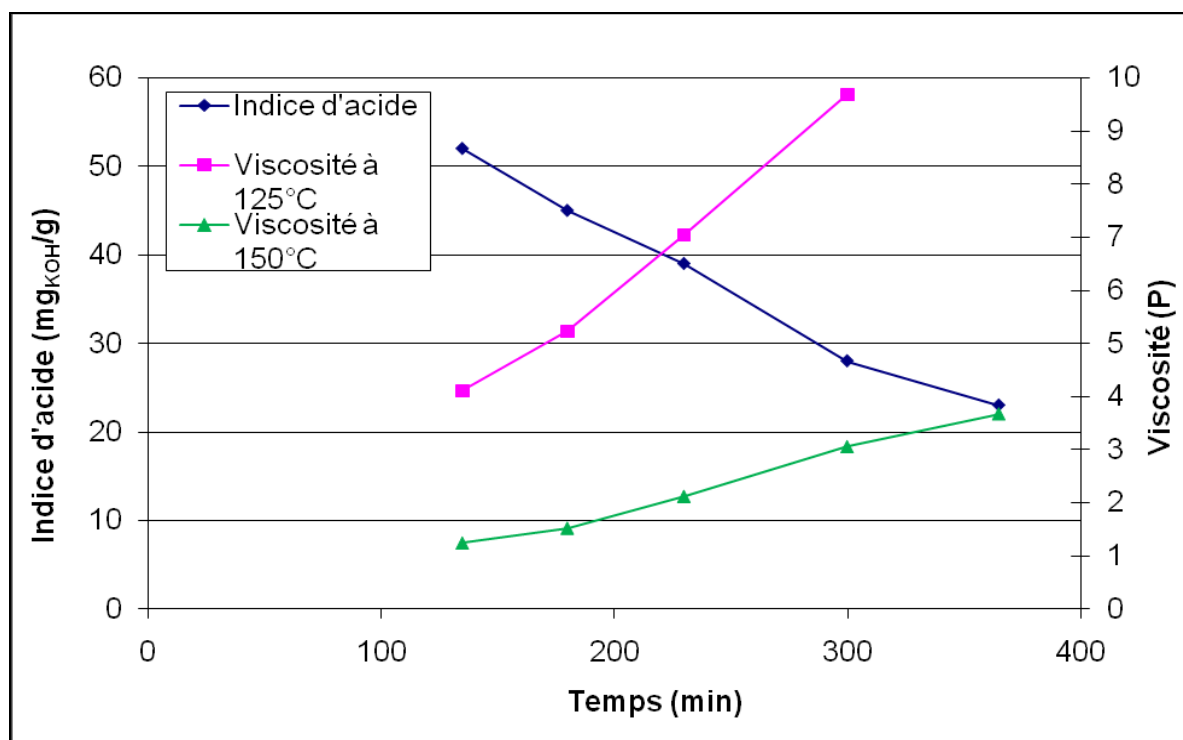


Figure A-67 : Suivi de synthèse du PEI (ODPA/PA)2

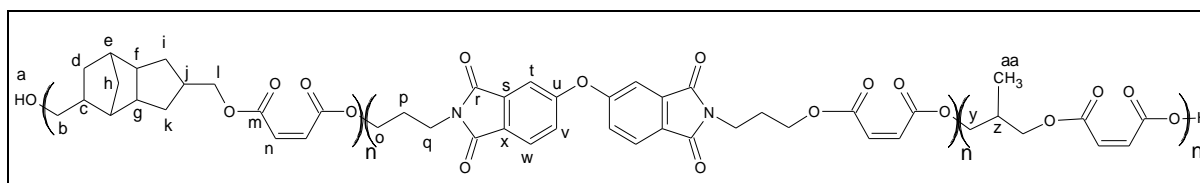


Figure A-68 : Structure du PEI (ODPA/PA)2

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 0,6 à 2,8 (multiplet, H<sub>c,d,e,f,g,h,i,j,k,z,aa</sub>), 3,1 à 3,5 (multiplet, H<sub>a</sub>), 3,65 (multiplet, H<sub>q</sub>), 3,89 à 4,2 (multiplet, H<sub>b,o,p,y</sub>), 4,33 (multiplet, H<sub>l</sub>), 6,42 (singulet, H<sub>nmaléique</sub>), 6,72 (singulet, H<sub>nfumarique</sub>), 7,48 (doublet, H<sub>t,v</sub>), 7,89 (doublet, H<sub>w</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 14,1 (singulet, C<sub>aa</sub>), 28 à 39 (multiplet, C<sub>c,d,j,p,z</sub>), 39 à 41 (multiplet, C<sub>g,h,k,q</sub>), 41 à 50 (multiplet, C<sub>e,f,i</sub>), 59,0 (singulet, C<sub>o</sub>), 65,6 (multiplet, C<sub>b</sub>), 66,5 (singulet, C<sub>y</sub>), 68,7 (multiplet, C<sub>l</sub>), 113,8 (singulet, C<sub>i</sub>), 124,7 (doublet, C<sub>v</sub>), 125,9 (singulet, C<sub>w</sub>), 127,7 (singulet, C<sub>d</sub>), 133,5 (singulet, C<sub>n</sub>), 135,0 (singulet, C<sub>s</sub>), 161,0 (multiplet, C<sub>u</sub>), 164,7 à 165,4 (multiplet, C<sub>m</sub>), 167,6 (multiplet, C<sub>r</sub>)

### C.31. PEI (ODPA/PA)3

Dans le réacteur Parr, ont été introduits 184,79 g de TCDDM (0,914 mol), 159,89 g de bis imide ODPA/PA (0,377 mol) et 93,65 g d'anhydride maléique (0,955 mol). Le cycle thermique appliqué est : 50min à 170°C, puis 1h30 à 185°C et 2h10 à 195°C. Le milieu est agité à 60 tr/min, sous balayage d'azote. Le suivi de synthèse est réalisé par mesure de l'indice d'acide et de la viscosité du milieu à 150°C et 175°C. En fin de synthèse, 28 mg de mono t-butyl hydroquinone (MTBHQ) sont ajoutés en tant qu'inhibiteur de la polymérisation.

Indice d'acide final : 24 mg<sub>KOH</sub>/g ; viscosité finale à 175°C : 4,36 P.

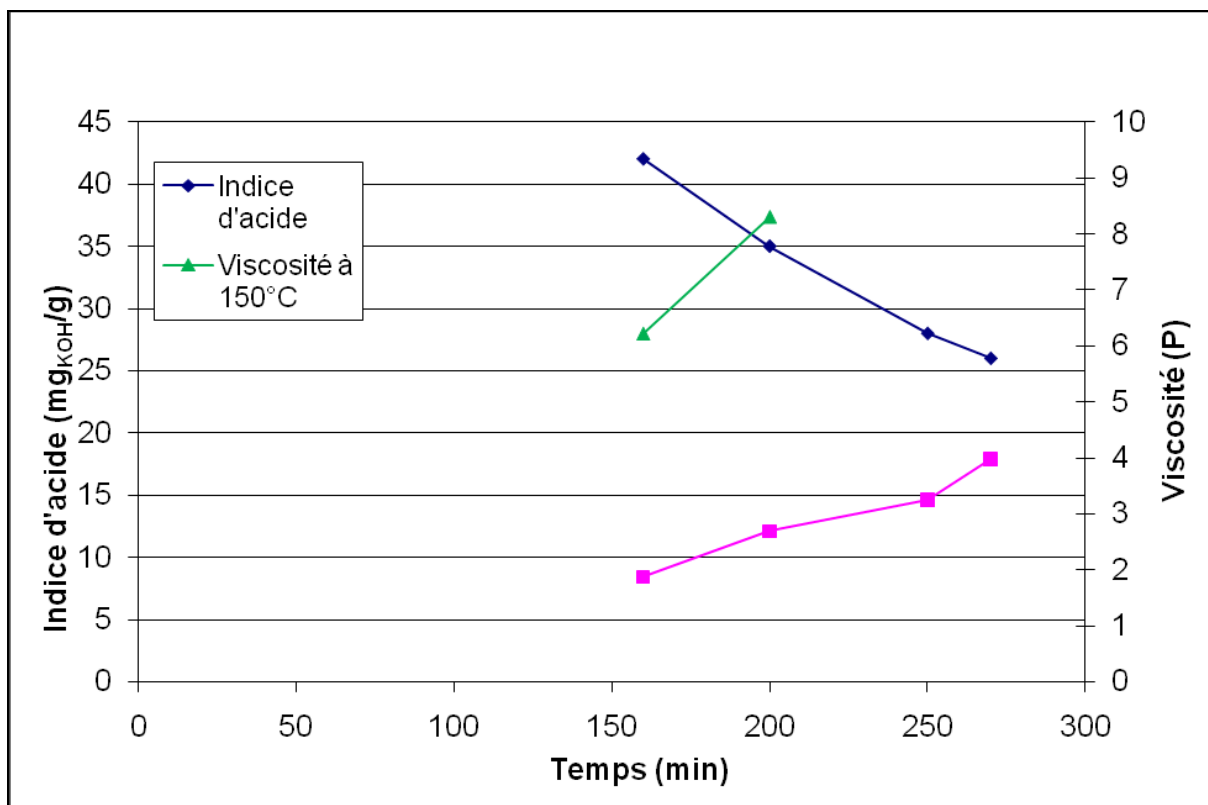


Figure A-69 : Suivi de synthèse du PEI (ODPA/PA)3

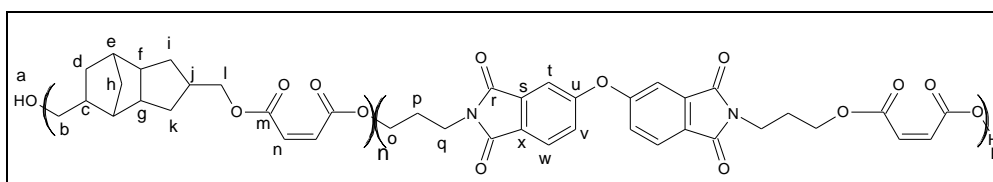


Figure A-70 : Structure du PEI (ODPA/PA)3

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 0,6 à 2,8 (multiplet, H<sub>c,d,e,f,g,h,i,j,k</sub>), 3,13 (singulet, H<sub>a</sub>), 3,43 (singulet, H<sub>p</sub>), 3,61 (multiplet, H<sub>q</sub>), 3,89 (singulet, H<sub>b</sub>), 4,12 (multiplet, H<sub>o</sub>), 4,33 (singulet, H<sub>l</sub>), 6,42 (singulet, H<sub>maléique</sub>), 6,72 (singulet, H<sub>nfumarique</sub>), 7,48 (doublet, H<sub>t,v</sub>), 7,89 (doublet, H<sub>w</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>)** : 28 à 39 (multiplet, C<sub>c,d,j,p</sub>), 39 à 41 (multiplet, C<sub>g,h,k,q</sub>), 41 à 50 (multiplet, C<sub>e,f,i</sub>), 59,0 (singulet, C<sub>o</sub>), 65,6 (multiplet, C<sub>b</sub>), 68,7 (multiplet, C<sub>l</sub>), 113,8 (singulet, C<sub>l</sub>), 124,7 (doublet, C<sub>v</sub>), 125,9 (singulet, C<sub>w</sub>), 127,7 (singulet, C<sub>d</sub>), 133,5 (singulet, C<sub>n</sub>), 135,0 (singulet, C<sub>s</sub>), 161,0 (multiplet, C<sub>u</sub>), 164,7 à 165,4 (multiplet, C<sub>m</sub>), 167,6 (multiplet, C<sub>r</sub>)



## Résumé

Cette thèse porte sur le développement de résines polyesterimides insaturés pour des applications de type vernis d'imprégnation pour isolation électrique. Il s'agit de matériaux polymères thermodurcissables, qui assurent la double fonction d'isolant et d'agent de cohésion du système isolé. Ils se différencient en classes thermiques, qui définissent leur température maximale d'utilisation. Dans le cadre de cette étude, nous cherchons à développer des produits de classe thermique supérieure ou égale à 180°C. Une première partie de cette étude a porté sur l'amélioration de deux produits commerciaux à base de polyesters insaturés à fonctions terminales imides. Notre attention s'est portée sur la modification de leur structure chimique, afin de voir comment les différents précurseurs utilisés influencent les propriétés des résines. Une seconde partie a consisté à développer de nouvelles résines à base de polyesterimides insaturés, à partir de trois types de précurseurs imides difonctionnels.

Mots-clés : résine polyesters insaturés, résine polyesterimides insaturés, vernis d'imprégnation

## Abstract

This thesis focuses on the development of unsaturated polyesterimide resins as impregnating varnishes for electrical insulation applications. These thermosetting polymer materials provide the dual function of insulating and cohesion agent of the isolated system. They differ in thermal classes, which define their maximum operating temperature. In this study, we tried to develop products with a thermal class above or equal to 180°C. The first part of this study focused on the improvement of two commercial products based on imide-encapped unsaturated polyester. Our attention turned to the modification of their chemical structure, to see how the different precursors used affect the thermal and mechanical properties of resins. A second part was to develop new unsaturated polyesterimide resins, using three types of difunctional imide precursors.

Keywords: unsaturated polyester resin, unsaturated polyesterimide resin, impregnating varnish