



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de monomères téléchéliques précurseurs de polymères thermostables de type PEKK

Martin Herblot

► **To cite this version:**

Martin Herblot. Synthèse et caractérisation de monomères téléchéliques précurseurs de polymères thermostables de type PEKK. Polymères. INSA de Rouen, 2014. Français. NNT : 2014ISAM0009 . tel-03100092

HAL Id: tel-03100092

<https://theses.hal.science/tel-03100092>

Submitted on 6 Jan 2021

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

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



THESE

Présentée à :

L'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

En vue de l'obtention du grade de :

Docteur en Chimie Macromoléculaire

Par

M. Martin HERBLOT

Synthèse et caractérisation de monomères téléchéliques précurseurs de polymères thermostables de type PEKK

Soutenue le 25 mars 2014

CONFIDENTIEL

Devant le jury composé de :

Didier DELAUNAY	Directeur de recherche CNRS, Université de Nantes	Président
Henri CRAMAIL	Professeur, Institut Polytechnique de Bordeaux	Rapporteur
Alain FRADET	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
Nicolas BOYARD	Chargé de recherches CNRS, Université de Nantes	Examineur
Michel GLOTIN	Docteur, ARKEMA, Paris	Examineur
Guillaume LÉ	Docteur, ARKEMA CERDATO	Examineur
Gaëlle MORANDI	Maître de conférence, INSA de Rouen	Encadrante
Fabrice BUREL	Professeur, INSA de Rouen	Directeur de thèse

Ce mémoire est confidentiel.

Les données contenues dans ce manuscrit doivent être protégées de manière adéquate.

A mon père, parti trop tôt, ma mère, Sarah et ma fille Elsa

Ainsi que toute ma famille et mes amis

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres du jury d'avoir accepté d'examiner mes travaux.

Je souhaite avant tout adresser un grand merci à Fabrice BUREL pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour avoir encadré ma thèse au quotidien durant ces trois années. Toujours disponible et à l'écoute, quel que soit le sujet, je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour l'ensemble du travail accompli ainsi que pour les compétences et les connaissances qu'il m'a transmises.

Je remercie également Gaëlle MORANDI, mon encadrante, sans qui je n'aurais pas eu la chance de participer à ce projet, pour sa disponibilité et son efficacité tout particulièrement lors de la rédaction de ce mémoire.

Je remercie également Guillaume LÉ, de la société ARKEMA, pour son encadrement, ses conseils et son investissement dans mes travaux de recherche. Les opportunités de venir réaliser des essais sur le site industriel du CERDATO ont été un plus indéniables qui m'ont permis de me rapprocher du monde industriel.

Je souhaite remercier les membres du laboratoire COBRA : Corinne LOUTELIER-BOURHIS pour les nombreuses analyses de spectrométrie de masse ainsi que Christine DEOUGE-BOYER et Stéphane MARCOTTE pour les multiples analyses de dosages. J'aimerais également remercier Rabah AZZOUZ pour sa gentillesse lors de mes premiers essais d'hydrogénation réalisés à l'IRCOF et Alain LEDOUX pour les innombrables essais sur "grande quantité" menés au LSPC. Je pense également à Benoit DUCHEMIN et Joël BREARD de l'université du Havre pour les analyses de viscosité à l'état fondu.

Une pensée toute particulière pour Catherine LEGRAND, notre assistante ingénieur, qui a travaillé directement avec moi durant ces trois années. Elle a réalisé un nombre incalculable d'essais concernant la synthèse des monomères et je tenais à lui témoigner tout mon respect, ma gratitude et mon amitié. Le gras, l'amour et la cave resteront des souvenirs inébranlables de ma thèse. UN GRAND MERCI "Cath" pour les "manips de l'amour".

Je remercie également tous les permanents du laboratoire ("de la France d'en haut") pour leur disponibilité et leurs conseils : Philippe et Nasreddine pour leur humour plus ou moins douteux ; Laurence et Nicolas pour leurs conseils thermiques ainsi que Daniela. Une pensée également pour Murielle, notre chef d'orchestre administratif et un peu la "maman" du labo.

Maintenant, je souhaite adresser tous mes remerciements et mon amitié à tous les non permanents que j'ai côtoyés durant ces trois années, qu'ils soient étudiant, stagiaire, thésard, post-doc, ou encore technicien.

- Aux post-docs : Vincent pour sa bonne humeur, sa tranquillité, et nos pauses "Gouter avec Louise" ainsi que Charlotte ma collègue de bureau pour son soutien face au "Moi pendant ma thèse..." et enfin Thierry, pour ses nombreux conseils en chimie organique et nos pauses café "Brainstorming avec Louise".

- Aux jeunes docteurs que j'ai vu partir : Issam et Najib pour les conseils et astuces transmis au petit nouveau que j'étais. A Jérôme, mon collègue footeux, malheureusement marseillais, pour son organisation légendaire et ses discours politiques endiablés ! A Hanbin, le dernier lauréat de la "PhD aventure" au labo qui a fait parti du groupe Doctoriales 2011. Et enfin à Louise, mon acolyte durant ces trois années, pour tous ces moments qu'ils soient scientifiques, gastronomiques, délirants, sportifs, motivants, stressants ou déstressants et sa faculté à toujours nous motiver et de faire d'un mauvais résultat quelque chose d'extraordinaire. Une perle au quotidien.

- Aux thésards encore en vie au labo à l'heure où j'écris ces remerciements : je pense à Majed, mon compère de manip, courage pour la dernière ligne droite "Chliwech". A Yuhui, notre "crazy girl" pour sa joie de vivre, ses questions sans tabous et ses petites plats chinois dignes des plus grands. A Juan, le petit nouveau du labo, mon digne successeur, à qui j'ai tout légué et bien sur sans oublier Faten. COURAGE A TOUS.

- Aux techniciens Jérémy (la Mite) et Sylvaine (Petit Pigeon) pour tout le travail fourni et tous ces bons moments ensemble ainsi qu'aux stagiaires que j'ai encadrés : Victor, Bénédicte, Julien et Marion pour leurs travaux parfaitement menés et leur bonne humeur.

Et je pense également à toutes les personnes du bâtiment Darwin de l'INSA de Rouen ainsi que ceux que j'ai oublié ;)

Table des matières

Liste des abréviations	1
Introduction générale	5
Chapitre I : Étude bibliographique	7
I.1. Introduction	10
I.2. Les Polyaryléthercétones	11
I.2.1. Les propriétés des PAEKs	11
I.2.1.a. Généralités	11
I.2.1.b. Relations structures / propriétés	13
I.2.2. Les voies de synthèses	18
I.2.2.a. La substitution nucléophile aromatique	18
I.2.2.b. La substitution électrophile aromatique	20
I.2.2.c. L'ouverture de cycle	22
I.2.3. Conclusions	28
I.3 Le procédé « Resin Transfer Molding »	29
I.3.1. Le RTM traditionnel	29
I.3.1.a. Les principes du procédé	29
I.3.1.b. Applications aux thermodurcissables	31
I.3.2 Le RTM thermoplastique	32
I.3.2.a L'adaptation du procédé RTM au TP	33
I.3.2.b Les systèmes réactifs actuels du RTM TP	34
I.3.3. Le projet RTMPlast	37
I.4. Orientations du travail	38
I.4.1. Chimie réactive sans condensation	39
I.4.1.a. Les voies de couplages réactifs	39
I.4.1.b. Les coupleurs de chaînes imino-éthers	40
I.4.2. Les monomères réactifs	45
I.5. Conclusions	47
I.6. Références bibliographiques	49
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de monomères bi-fonctionnalisés	61
II.1. Introduction	64

II.2. Synthèse des monomères	65
II.2.1 Synthèse du NC-EKKE-CN <i>para</i> substitué	67
II.2.1.a. Optimisation des conditions opératoires	68
II.2.1.b. Purifications	69
II.2.2 Caractérisations du NC-EKKE-CN <i>para</i> substitué	70
II.2.2.a. Caractérisation par IRTF	70
II.2.2.b. Caractérisation par RMN	71
II.2.2.c. Caractérisation par spectrométrie de masse LDI-TOF	73
II.2.2.d. Caractérisation par ATG	73
II.2.2.e. Caractérisation par DSC	74
II.2.3 Généralisation aux monomères X-EKKE-X	76
II.2.3.a. Synthèses et optimisations	76
II.2.3.b. Purifications des monomères	82
II.2.3.c. Caractérisations des monomères X-EKKE-X	84
II.3. Conclusions	87
II.4. Partie expérimentale	89
II.4.1 Préparations et caractérisations des monomères	89
II.4.1.a. Synthèse du O ₂ N-EKKE-NO ₂	89
II.4.1.b. Synthèse du NC-EKKE-CN <i>para</i> substitué	93
II.4.1.c. Synthèse du NC-EKKE-CN <i>méta</i> substitué	94
II.4.1.d. Synthèse du NC-H ₂ C-EKKE-CH ₂ -CN	98
II.4.1.e. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH <i>para</i> substitué	101
II.4.1.f. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH <i>méta</i> substitué	105
II.4.1.g. Synthèse du HOOC-H ₂ C-EKKE-CH ₂ -COOH	109
II.5. Références bibliographiques	113
Chapitre III : Substitution nucléophile aromatique et modification des extrémités	115
III.1. Introduction	118
III.2. Les monomères à extrémités amine	119
III.2.1 État de l'art	119
III.2.1.a. La voie directe par SnAr	119
III.2.1.b. La modification chimique des groupements NO ₂	120
III.2.2 Synthèses des monomères	121
III.2.2.a. L'hydrogénation du O ₂ N-EKE-NO ₂	121
III.2.2.b. La réduction chimique	128

III.2.2.c. La voie directe par SnAr	130
III.2.3 Caractérisations thermiques des monomères	134
III.2.3.a. Le H ₂ N-EKKE-NH ₂	134
III.2.3.b. Le H ₂ N-H ₂ C-EKKE-CH ₂ -NH ₂	138
III.2.3.c. Conclusions	139
III.3. La modification chimique des extrémités nitrile	140
III.3.1. L'hydrolyse des nitriles	140
III.3.2. La synthèse d'extrémités oxazoline	145
III.3.2.a. État de l'art	146
III.3.2.b. Molécule modèle	148
III.3.2.c. Synthèse du EKKE à extrémités oxazoline	150
III.4. Conclusions	153
III.5. Partie expérimentale	154
III.5.1. Préparations des monomère à extrémités amine	154
III.5.1.a. Synthèse du H ₂ N-EKKE-NH ₂ sous pression d'hydrogène	154
III.5.1.b. Synthèse du H ₂ N-EKKE-NH ₂ par réduction chimique	155
III.5.1.c. Synthèse du H ₂ N-EKKE-NH ₂ par SnAr	157
III.5.1.d. Synthèse du H ₂ N-H ₂ C-EKKE-CH ₂ -NH ₂ par SnAr	160
III.5.1.e. Synthèse du H ₂ N-EAAE-NH ₂	161
III.5.2. Modifications chimiques des extrémités nitriles	165
III.5.2.a. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH par hydrolyse	165
III.5.2.b. Synthèse du DPE-Ox	167
III.5.2.c. Synthèse de l'xO-EKKE-Ox	170
III.6. Références bibliographiques	171
Chapitre IV : Synthèses et caractérisations de molécules modèles et de polymères pour le RTM TP	175
IV.1. Introduction	179
IV.2. Couplages réactifs pour le RTM TP	180
IV.2.1. Le couplage m-COOH/1,3-PBOX	183
IV.2.1.a. Etude préliminaire	183
IV.2.1.b. Synthèse et caractérisation structurale	183
IV.2.1.c. Caractérisations thermiques	188
IV.2.2. Le couplage m-COOH/1,4-PBOX	191
IV.2.2.a. Etude préliminaire	191

IV.2.2.b. Synthèse et caractérisation structurale	192
IV.2.2.c. Caractérisations thermiques	197
IV.2.3. Conclusions des couplages m-COOH/PBOX	201
IV.2.4. Le couplage p-COOH/1,3-PBOX	203
IV.2.4.a. Etude préliminaire	203
IV.2.4.b. Synthèse et caractérisation structurale	203
IV.2.4.c. Caractérisations thermiques	206
IV.2.5. Le couplage p-COOH/1,4-PBOX	207
IV.2.5.a. Etude préliminaire	207
IV.2.5.b. Synthèse et caractérisation structurale	208
IV.2.5.c. Caractérisations thermiques	210
IV.2.6. Conclusions des couplages COOH/PBOX	212
IV.3. Synthèses et caractérisations de molécules modèles	214
IV.3.1. Synthèses et caractérisations de la M-EA	215
IV.3.1.a. Synthèse de la M-EA	215
IV.3.1.b. Caractérisations structurales de la M-EA	215
IV.3.1.c. Caractérisations thermiques de la M-EA	217
IV.3.2. Synthèses et caractérisations des molécules à pont amide	220
IV.3.2.a. Synthèses	220
IV.3.2.b. Caractérisations thermiques	221
IV.3.3. Conclusions des molécules modèles	226
IV.4. Conclusions	227
IV.5. Partie expérimentale	229
IV.5.1 Le couplage HOOC-EKKE-COOH + PBOX	229
IV.5.1.a. Protocole générale	229
IV.5.1.b. Le couplage m-COOH/1,3-PBOX	229
IV.5.1.c. Le couplage m-COOH/1,4-PBOX	232
IV.5.1.d. Le couplage p-COOH/1,3-PBOX	237
IV.5.1.e. Le couplage p-COOH/1,4-PBOX	237
IV.5.2 Les molécules modèles	238
IV.5.2.a. La molécule modèle ester-amide M-EA	238
IV.5.2.b. La molécule modèle amide aromatique M-A1	242
IV.5.2.c. La molécule modèle amide aliphatique C ₆ M-A2	247
IV.5. Références bibliographiques	251

Chapitre V : Synthèse de nouveaux polymères à squelette EKKE	253
V.1. Introduction	256
V.2. Synthèse de polymère à partir du NC-EKKE-CN	257
V.2.1. La trimérisation	257
V.2.1.a. Introduction	257
V.2.1.b. Synthèses	258
V.2.1.c. Caractérisations thermiques	259
V.3. Synthèse de polymère à partir du H ₂ N-EKKE-NH ₂	262
V.3.1. Le couplage NH ₂ / PBOX	262
V.3.1.a. Introduction	262
V.3.1.b. Synthèses	263
V.3.1.c. Caractérisations thermiques	266
V.3.2. Le couplage NH ₂ / DGEBA	268
V.3.2.a. Introduction	268
V.3.2.b. Synthèses	268
V.3.2.c. Caractérisations thermiques	271
V.4. Conclusions	273
V.5. Partie expérimentale	274
V.5.1. Trimérisation	274
V.5.2. Le couplage NH ₂ / PBOX	274
V.5.3. Le couplage NH ₂ / DGEBA	275
V.5. Références bibliographiques	276
Chapitre VI : Conclusion générale et perspectives	277
ANNEXES	287
Annexe 1 : Descriptions des méthodes d'analyses	290
a. Spectroscopie infrarouge	290
b. Résonance magnétique nucléaire	290
c. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	291
d. Analyse thermogravimétrique (ATG)	292
e. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	293
f. Spectrométrie de masse	293
g. Dosages des éléments aluminium, fer, chlore et platine	296
e. Réacteur haute pression et haute température (APx)	297
f. Viscosité à l'état fondu	297

Annexe 2 : Produits utilisés	298
Annexe 3 : Le projet RTMPlast	299
Annexe 4 : Chapitre II	300
Annexe 5 : Chapitre III	302
Annexe 6 : Chapitre IV	306
Annexe 7 : Masses exactes par HRMS	309
Annexe 8 : Viscosité à l'état fondu	310

Liste des abréviations

1,3-PBOX : 1,3-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene
1,4-PBOX : 1,4-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene
1,4-PBIM : 1,4-phénylène bisimidazoline
AlCl₃ : Chlorure d'aluminium
APTS : Acide para toluène sulfonique
APx : Réacteur haute température et haute pression
AROP : Polymérisation anionique par ouverture de cycle
ATG : Analyse thermogravimétrique
CBT : cyclic butylene terephthalate
CDP : cyclo-dépolymérisation
DGEBA : diglycidyl ether de bisphenol A
DPE : diphényléther
DPE-CH₂-COOH : acide 4-phenoxyphenylacétique
DPE-CH₂-CN : 4-phenoxyphenylacetonitrile
DPE-COOH : acide 4-phenoxybenzoïque
DPE-CN : 4-phenoxybenzonitrile
DPE-NO₂ : 4-nitrophenyl phenyl ether
DPE-X : diphényléther mono substitué X
DPS : Diphényl sulfone
DSC : Analyse enthalpique différentielle
EKKE : 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene
ESI-TOF : Electrospray Ionization - Time of flight
HS-RTM : High Speed Resin Transfer Molding
ICP : Plasma couplé par induction
IP : Indice de polymolécularité
IPC : chlorure d'acide isophtalique
IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier
LCM : Liquid Composite Molding
LDI-TOF : Laser Desorption/Ionization - Time of flight
M₀ : Masse molaire de l'unité de répétition
 \overline{M}_n : Masse molaire moyenne en nombre

$M_{p_{max}}$: Masse molaire au pic de plus forte masse
 $\overline{M_w}$: Masse molaire moyenne en poids
o-DCB : 1,2-dichlorobenzène
p-HD : pseudo-high dilution
PA : polyamide
PAEK : poly(aryl éther cétone)
PBT : polybutylène téréphtalate
PEK : poly(éther cétone)
PEEK : poly(éther éther cétone)
PEEKK : poly(éther éther cétone cétone)
PEKEKK : poly(éther cétone éther cétone cétone)
PEKK : poly(éther cétone cétone)
PES : poly(éther sulfone)
PET : polyéthylène téréphtalate
Polyimide
PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)
PS : polystyrène
PU : polyurée et polyuréthane
Pd/C : Palladium sur charbon activé
Pt/C : Platine sur charbon activé
RIFT : Resin Infusion Under Flexible Tools
RIM : Reaction Injection Molding
RMN : Résonance magnétique nucléaire
RMN HSQC : Heteronuclear single quantum coherence
ROP : Polymérisation par ouverture de cycle
RTM : Resin transfer molding
SeAr : Substitution électrophile aromatique
SEC : Chromatographie d'exclusion stérique
SnAr : Substitution nucléophile aromatique
TD : Thermodurcissable
 T_c : Température de cristallisation
 $T_{couplage}$: Température de couplage
 T_d : Température de dégradation
 T_{DSC} : Température d'analyse DSC

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

TP : Thermoplastique

TPC : chlorure d'acide téréphtalique

$T_{\text{perte de masse 5\%}}$: Température à 5% de perte de masse

T_{ROP} : Température de la ROP

$T_{\text{seuil de stabilité}}$: Température seuil de stabilité

VARTM : Vacuum Assisted Resin Transfer Molding

VI : Moulage par infusion sous vide (Vacuum Infusion)

ZAZ : Point de jonction entre deux unités de répétition EKKE

χ_c : Degré de cristallinité

η : viscosité

Introduction générale

L'adaptation de la technologie RTM (Resin Transfer Molding) aux matrices thermoplastiques (TP) est un enjeu majeur pour l'industrie aéronautique et automobile depuis plusieurs années. Ces matériaux sont activement recherchés au détriment des matrices thermodurcissables (TD) traditionnelles du fait de leur plus grande ténacité, de leur intérêt écologique supposé (développement durable et recyclage en fin de vie), de leur potentialité à réduire le cycle de mise en œuvre (donc une plus grande capacité de production) et de leur capacité de soudage.

Le projet ANR RTMPlast vise donc à développer un nouveau procédé de mise en œuvre RTM de pièces composites à matrice TP et à fibres longues. Ce programme scientifique pluridisciplinaire, piloté par le Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (LTN), regroupe plusieurs partenaires industriels et académiques : ARKEMA, EADS IW, le Pôle de Plasturgie de l'Est, le LTN (UMR 6607), le GeM (UMR 6183), le LOMC (UMR 6294), l'IMP (UMR 5223) et le PBS (UMR 6270).

Ce projet propose différentes études portant sur la thermique (contrôle du cycle de mise en œuvre), la résolution de modèles numériques ou encore le développement d'un outillage démonstrateur industriel et d'instrumentations non intrusives permettant le suivi en temps réel et in situ des différentes étapes de mise en forme (remplissage, polymérisation et cristallisation) ainsi qu'un volet chimique.

Le poly(éther cétone cétone) (PEKK) est un polymère thermoplastique thermostable de la famille des poly(aryl éther cétone) (PAEK) dont les propriétés exceptionnelles lui confèrent un intérêt tout particulier dans le domaine aéronautique. Cependant, les hautes températures nécessaires à la fusion de ce type de polymère, ainsi que sa haute viscosité à l'état fondu le rendent totalement incompatible avec le procédé RTM (vis-à-vis d'une injection à l'état fondu du polymère).

Le challenge ultime du volet chimique sera donc d'adapter le procédé de synthèse à l'outil RTM pour obtenir un composite TP thermostable de type PEKK in situ.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. L'objectif est donc de proposer une nouvelle voie d'accès à des structures de type PEKK semi-cristallines via une synthèse post-injection sans condensation et sans solvant. Pour cela, nous avons étudié, en étroite collaboration avec ARKEMA, la synthèse puis l'allongement de chaîne de plusieurs monomères téléchéliques de faible masse molaire capables de réagir dans un moule fermé.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres.

Une première partie bibliographique permettra de présenter les propriétés et les techniques de synthèses des PAEK ainsi que les spécifications d'une mise en œuvre par le procédé RTM. Les choix et orientations faits durant cette thèse pour répondre à ce projet seront également détaillés ainsi que le cahier des charges RTMPlast.

Le deuxième chapitre présentera la synthèse de sept monomères téléchéliques, précurseurs réactifs de type X-EKKE-X, par une chimie de type Friedel-Crafts. Leurs caractérisations structurales et thermiques seront étudiées.

Un troisième chapitre exposera les différents essais de synthèse de monomères téléchéliques par substitution nucléophile aromatique ou modification chimique. L'étude des produits synthétisés sera largement détaillée.

Le quatrième chapitre présentera et discutera des essais de polymérisations conduits dans les conditions imposées par le cahier des charges du projet RTMPlast entre des monomères à extrémités acides carboxyliques et des agents de couplage. L'étude des propriétés des différents matériaux obtenus sera exposée ainsi que l'explication des phénomènes thermiques observés par le biais de quatre molécules modèles.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit traitera de la synthèse de plusieurs polymères thermodurcissables à squelette EKKE étudiée au cours de différents stages encadrés au laboratoire pendant cette thèse.

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1. Introduction.....	10
I.2. Les Polyaryléthercétones	11
I.2.1. Les propriétés des PAEKs	11
I.2.1.a. Généralités.....	11
I.2.1.b. Relations structures / propriétés.....	13
I.2.2. Les voies de synthèses	18
I.2.2.a. La substitution nucléophile aromatique	18
I.2.2.b. La substitution électrophile aromatique.....	20
I.2.2.c. L'ouverture de cycle	22
I.2.3. Conclusions.....	28
I.3 Le procédé « Resin Transfer Molding »	29
I.3.1. Le RTM traditionnel	29
I.3.1.a. Les principes du procédé.....	29
I.3.1.b. Applications aux thermodurcissables	31
I.3.2 Le RTM thermoplastique.....	32
I.3.2.a L'adaptation du procédé RTM au TP	33
I.3.2.b Les systèmes réactifs actuels du RTM TP	34
I.3.3. Le projet RTMPlast.....	37
I.4. Orientations du travail.....	38
I.4.1. Chimie réactive sans condensation	39
I.4.1.a. Les voies de couplages réactifs	39
I.4.1.b. Les coupleurs de chaînes imino-éthers	40
I.4.2. Les monomères réactifs	45
I.5. Conclusions.....	47
I.6. Références bibliographiques.....	49

I.1. Introduction

L'étude bibliographique proposée dans ce chapitre vise à préciser les choix et orientations faits au cours de cette thèse.

Les poly(aryl éther cétone)s (PAEKs), des polymères thermoplastiques thermostables hautes performances, seront présentés dans un premier temps. Leurs propriétés ainsi que les différentes méthodes permettant leur synthèse seront décrites.

La mise en forme de matériaux composites par le procédé de moulage par injection de résine (RTM) sera ensuite présentée. Les spécifications et contraintes qu'impose l'application de cette méthode aux polymères thermoplastiques seront détaillées ainsi que le cahier des charges du projet RTMPlast.

Enfin, les différentes stratégies et orientations envisagées afin de répondre à ce cahier des charges seront présentées.

I.2. Les Polyaryléthercétones

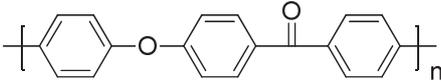
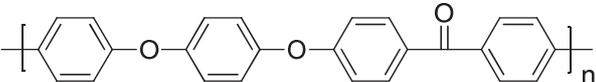
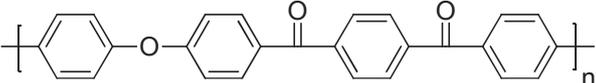
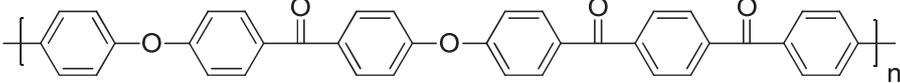
Les PAEKs sont des polymères techniques thermoplastiques de très hautes performances. A travers cette première partie, nous exposerons les particularités de ce type de polymère en présentant l'influence de la structure du squelette carboné sur les propriétés finales. Puis les différentes méthodes de synthèse seront détaillées afin d'avoir une revue la plus large possible de cette famille de polymères hautes performances.

I.2.1. Les propriétés des PAEKs

I.2.1.a. Généralités

Cette famille regroupe un ensemble de polymères thermoplastiques dont le squelette carboné se compose de noyaux aromatiques réunis par des fonctions éthers et carbonyles comme le poly(éther cétone) (PEK), le poly(éther éther cétone) (PEEK), le poly(éther cétone cétone) (PEKK), le poly(éther éther cétone cétone) (PEEKK) ou encore le poly(éther cétone éther cétone cétone) (PEKEKK). Leur formule et les principaux producteurs actuels et passés sont présentés dans le Tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Les PAEK et les principaux producteurs

PAEK	Formule	Producteurs
PEK		^a Victrex [®] , ^b Raychem (STILAN), Gharda Chemicals (G-PAEK)
PEEK		^a Victrex [®] , ^a Solvay, ^a Evonik,
PEKK		^a Arkema (Kepstan [®]) ^b Du Pont (Areton)
PEEKK		
PEKEKK		^a Victrex [®] , ^b BASF (ULTRAPEK), ^b Raychem

^a Producteur actuel ; ^b Production arrêtée

Les propriétés exceptionnelles de ces polymères sont¹⁻³:

- Des propriétés thermiques élevées avec des températures de transitions vitreuses (T_g) supérieures à 130°C et des températures de fusion (T_f) pouvant avoisiner les 400°C (Figure I. 2). Ils présentent des températures maximales d'utilisation en continu de 250°C et des températures de dégradations (T_d) de l'ordre de 500°C.
- Des propriétés mécaniques élevées et constantes sur un intervalle de température allant de -100°C à la T_g (par exemple, une résistance à l'usure sans lubrifiant élevée)
- Une excellente résistance au feu (sans additif d'ignifugation), à la thermo-oxydation ainsi que de bonnes propriétés diélectrique (isolation électrique)
- Une très bonne résistance aux attaques chimiques (traduite par l'insolubilité des PAEK dans la plupart des solvants organiques usuels, les acides, les sels et les huiles)
- Un faible taux de bullage, de coefficient de friction et une légèreté par rapport à l'acier, l'aluminium et au titane.

Toutes ces propriétés font que ces polymères sont destinés à des domaines d'applications de pointes tels que le médical (biocompatibilité, implants...), l'électronique et les transports (aéronautique et automobile) afin de concurrencer directement les métaux et ainsi permettre des gains d'énergie. En 2012, le marché mondial des PAEK représentait 4200 tonnes avec près de 50% en Europe. La Figure I. 1 représente la répartition par secteurs des applications industrielles des PAEK en 2012³.

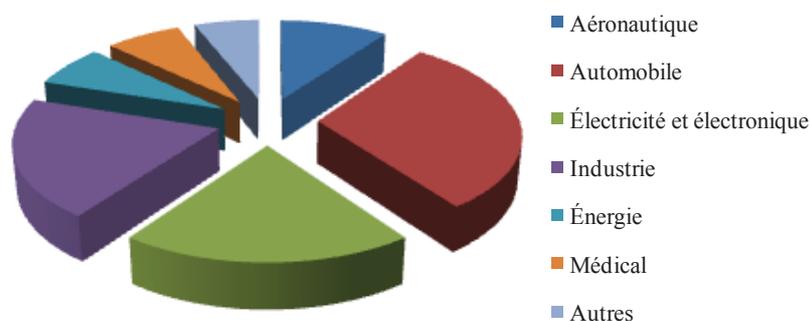


Figure I. 1 : Les principales applications des PAEK par secteur industriel en 2012

Au niveau du procédé de mise en forme, les PAEK sont actuellement transformés par moulage par injection ou extrusion de granulés et peuvent également être employés comme matrices pour des composites hautes performances. Le Tableau I. 2 détaille différentes conditions concernant la mise en œuvre avec et sans renfort de PAEK¹.

Tableau I. 2 : Conditions d'injection des PAEK

	PAEK sans renfort	PAEK renforcés
Température d'injection (°C)	380 à 420	400 à 430
Temps d'injection (min)	40 à 60	
Pression de maintien du moule (MPa)	50 à 100	
Température superficielle du moule (°C)	180 à 210	
Taux de retrait (%)	1 à 2	0,4 à 1,5

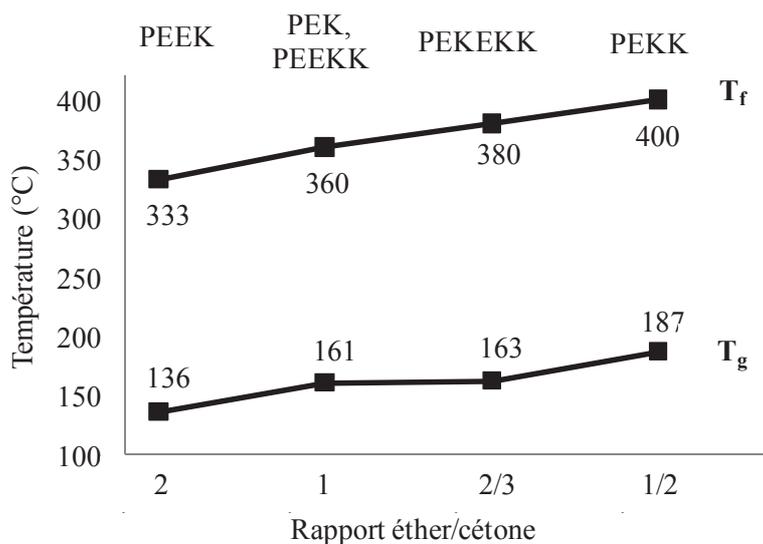
I.2.1.b. Relations structures / propriétés

Les propriétés des PAEK dépendent de deux paramètres majeurs : le taux de cristallinité et la nature du squelette carboné. La cristallinité est influencée par le mode de synthèse, le procédé de mise en forme et la nature du squelette. Ce squelette influe sur les propriétés des PAEK selon deux points :

- le rapport en nombre des motifs éthers / cétones
- la substitution des groupements aromatiques avec des jonctions *méta* et *para*.

i. Influence des motifs éthers et cétones

La proportion de motifs cétone et éther dans le squelette carboné a un impact sur les propriétés thermiques et la cristallisation des PAEK. Une fonction éther est plus flexible qu'une fonction cétone car elle possède une barrière énergétique plus faible favorisant les rotations. Lorsque la proportion de fonctions cétone augmente, la chaîne devient plus rigide ce qui augmente la T_g et la T_f . Le Figure I. 2 illustre l'effet du rapport éther/cétone sur la T_g et la T_f des PAEK avec des enchainements uniquement *para* entre les motifs aromatiques.


 Figure I. 2 : Influence du rapport éther/cétone sur la T_g et la T_f¹

ii. Influences des substitutions *méta* / *para* aromatiques

La présence de groupements aromatiques di-substitués en position *méta* (ou 1,3 substitués) amène une flexibilité à la chaîne par rapport aux jonctions *para* (1,4 substitué) et entraîne une diminution du taux de cristallinité due à une perturbation de l'ordre au sein des chaînes polymères. Thermiquement, cela se traduit par une diminution importante de la T_f et, beaucoup plus modestement, de la T_g⁴. Morphologiquement, cela s'explique par une diminution des contraintes imposées par les zones cristallines (cristallites ou sphérolites) sur les mouvements des phases amorphes. Le Tableau I. 3 illustre cet effet pour deux PEKK (fournisseurs Dupont et ARKEMA) avec différents ratios (TPC / ITC) de chlorure d'acide téréphtalique (TPC, 1,4 substitué) et isophtalique (IPC, 1,3 substitué)⁵.

Tableau I. 3 : Propriétés thermiques de PEKK en fonction du ratio (TPC / IPC)

Grade de PEKK	Ratio (T / I)	T _g (°C)	T _f (°C)
^a DuPont	100 / 0	159	393
	80 / 20	159	357
	60 / 40	156	315
	50 / 50	156	331
^b KEPSTAN	80 / 20 ^c	165	358
	70 / 30 ^d	162	332
	60 / 40 ^e	160	305

^a PEKK DuPont, Mw ~ 30000 g/mol ;

^b PEKK ARKEMA, séries ^c 8000, ^d 7000 et ^e 6000

Il est important de noter qu'au delà de 50 % d'enchaînements *méta*, les polymères ne sont plus semi-cristallins mais uniquement amorphes.

iii. Influence de l'introduction de copolymères

L'un des enjeux majeurs dans le domaine des polymères hautes performances est l'augmentation de la température de transition vitreuse afin d'avoir des températures de services des matériaux composites toujours plus élevées. Dans ce but, la synthèse de copolymères de PAEK est très largement étudiée avec des blocs poly(éthersulfone) (PES), polyamide (PA) ou bien polyimide (PI). L'incorporation de ces fonctions engendre également une diminution de la T_f des polymères. Ceci peut être un avantage du point de vue du procédé avec une fenêtre plus large entre la fusion et la dégradation des matériaux.

Dans le cas de copolymères PAEK/PES, les groupements sulfone réduisent le caractère cristallin au profit de l'amorphe du fait de la morphologie désordonnée des PES (T_g de l'ordre 225°C). Ceci se traduit par une augmentation de la T_g alors que la T_f et le degré de cristallinité (χ_c) diminuent⁶.

Dans le cas de copolymères avec des groupements amide et imide, l'augmentation de la T_g est due à une augmentation de la rigidité de l'ensemble du polymère. Les fonctions amide engendrent l'apparition de liaisons intermoléculaires qui diminuent les mouvements de chaînes et rigidifient l'ensemble du polymère. Les groupements imide amènent les mêmes contraintes intermoléculaires du fait de leur rigidité et de leur polarité. La T_f des matériaux semi-cristallins est diminuée du fait d'une perte de régularité de la chaîne.

La Figure I. 3 et le Tableau I. 4 présentent à titre d'exemple, l'influence d'un groupement amide sur les propriétés thermiques d'un copolymère PEKK/PEKKEKK.

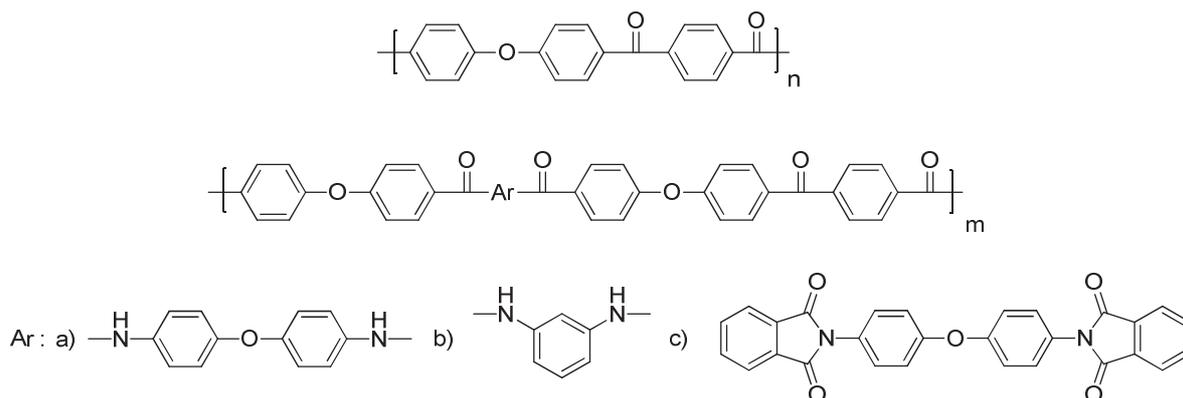


Figure I. 3 : Copolymères PEKK / PAEK amide (a et b) ou imide (c)

Tableau I. 4 : Influence du groupement amide a)

% AEK amide	T _g (°C)	T _f (°C)	T _c (°C)	T _{d5%} (°C)
0	169	384	195	559
10	170	348	238	543
30	178	339	243	512
40	190	/	/	496
100	226	/	/	482

Il est important de noter, qu'au delà d'un certain pourcentage de bloc sulfone⁶, amide^{7,8} ou imide⁹, les copolymères sont amorphes. Dans l'exemple ci-dessus, au delà de 30% de fonction amide, le copolymère est amorphe.

Une quatrième manière d'augmenter la T_g est décrite dans la littérature avec l'incorporation de groupements volumineux et rigides comme des fonctions diphenyle ou naphtalène. La présence de tels groupements rigidifie la chaîne ce qui entraîne l'augmentation des propriétés thermiques des copolymères (T_g et T_f).

Un exemple de copolymère PEKK / PEKDKEKK¹⁰ est présenté Figure I. 4 et Tableau I. 5.

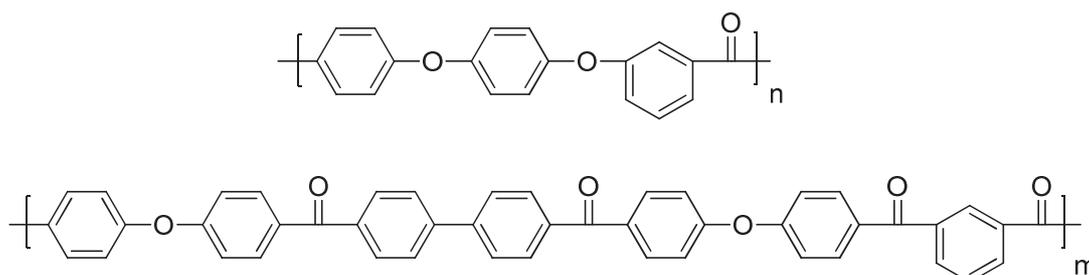


Figure I. 4 : Copolymère avec un groupement diphenyle

Tableau I. 5 : Influence du pourcentage de groupement diphenyle

% EKDKK	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{d5%} (°C)
0	146	274	544
50	163	327	548
100	177	354	553

iv. Influence des groupements pendants

Les PAEKs sont très résistants aux solvants organiques et présentent une solubilité uniquement dans l'acide sulfurique concentré. Cette propriété peut également se révéler être un inconvénient majeur du point de vue du procédé de mise en œuvre et de certaines applications.

L'incorporation de groupements pendants dans la chaîne de PAEK principale est un moyen d'augmenter la solubilité des PAEK en accentuant le volume libre des polymères, c'est-à-dire le volume entre les chaînes. De plus, la T_g peut également être impactée en fonction de la rigidité ou de la souplesse de ces groupements. Les principaux groupements décrits dans la littérature sont : *tert*-butyl¹¹, 3-méthyl phényle¹², 3-trifluorométhyl phényle¹² ou bien des fonctions acide carboxylique¹³ et nitrile¹⁴.

Un exemple de ce phénomène est illustré Figure I. 5 avec l'incorporation sur un PEEK de masse molaire moyenne en nombre M_n = 32500 g/mol de fonctions 3-méthyl phényle (m-TPEEK) ou 3-trifluorométhyl phényle (3F-PEEK)¹².

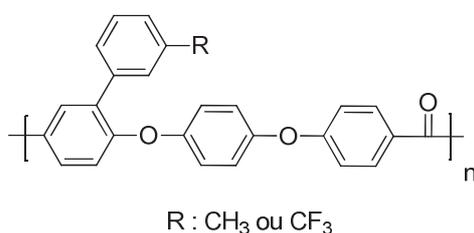


Figure I. 5 : m-TPEEK et 3F-PEEK

Ces PEEK modifiés présentent la particularité d'être solubles dans des solvants organiques polaires tels que NMP, DMF, DMAc, CHCl₃ et THF à température ambiante. De plus, la T_g du m-TPEEK augmente de 12°C (à 148°C) en raison d'une rigidité accrue¹².

I.2.2. Les voies de synthèses

Il existe trois voies de synthèse de PAEK décrites dans la littérature. Les deux premières sont des méthodes en milieux solvants réalisées par substitutions aromatiques nucléophiles ou électrophiles. La troisième voie est une méthode de synthèse en masse par ouverture de cycles (ROP) de macrocycles précurseurs de PAEK.

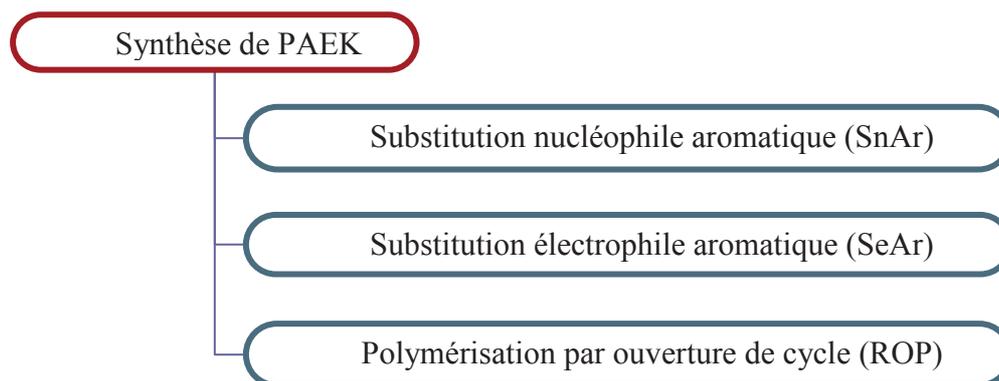


Figure I. 6 : Voies de synthèse des PAEK

I.2.2.a. La substitution nucléophile aromatique

La substitution nucléophile aromatique (SnAr) permet la synthèse de PAEK par formation de liaisons éthers. La réaction a lieu entre des composés aromatiques dihalogénés et diphénoles en présence d'une base inorganique (comme les carbonates de potassium, K_2CO_3 ou de sodium, Na_2CO_3). Étant donnée la réactivité des halogènes ($F > Cl > Br$), le fluor est préféré aux autres dérivés halogénés pour son caractère électronégatif élevé et sa plus grande réactivité (accentuée par activation des groupements carbonyle voisins)^{15,16}.

Cette technique a initialement été décrite en 1967 mais n'a abouti qu'à des polymères fragiles, de faibles masses molaires du fait d'une cristallisation (ou d'une précipitation) précoce du polymère dans le DMSO¹⁷.

Le mécanisme de cette réaction est présenté Figure I. 7 avec la synthèse du PEEK et la formation du complexe de Meisenheimer.

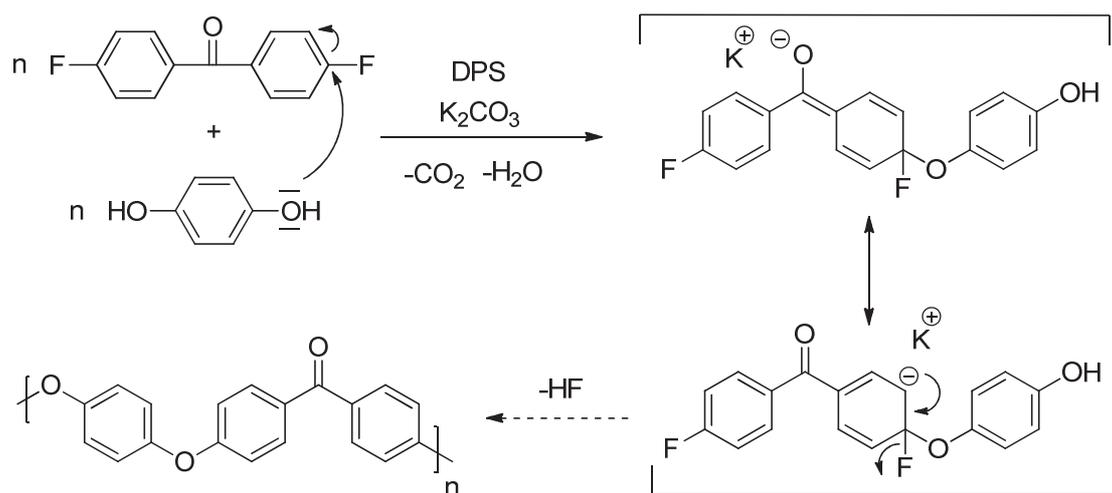


Figure I. 7 : Synthèse du PEEK par SnAr

Cette synthèse se déroule à haute température dans des solvants aprotiques polaires (DMSO, NMP, DMAc) ou encore dans des solvants sulfonés comme le diphenyle sulfone (DPS) dont la température d'ébullition de 379°C permet la synthèse de polymères de plus fortes masses molaires. En effet, le recours au DPS permet de se placer à des températures proches de la fusion du polymère final ce qui retarde la cristallisation. De cette manière, le PEEK VICTREX fut synthétisé en 1978¹⁸. L'utilisation de co-solvants permet également de synthétiser des polymères de fortes masses molaires avec des températures de réactions plus faibles ce qui évite les réactions secondaires¹⁹⁻²².

Le Tableau I. 6 présente l'influence du solvant et du temps de réaction sur la synthèse d'un PAEK par SnAr¹⁹.

Tableau I. 6 : Influence des conditions de SnAr

Solvant	Température (°C)	Temps (h)	^a \overline{M}_n (g/mol)	I_p
Sulfolane	285	4	48000	1,8
NMP/Toluène	180	4	34900	2
		24	102000	2,5
DMSO/Toluène	Reflux	4	32800	1,8

^a Déterminées par SEC (solvant : THF), équivalent PS

Le coût important des monomères fluorés ainsi que la nécessité de réaliser la synthèse à haute température sont les deux inconvénients majeurs à cette voie de synthèse.

I.2.2.b. La substitution électrophile aromatique

La substitution électrophile aromatique (SeAr) employée dans la chimie des PAEK est une polycondensation aboutissant à la formation de liaisons cétone par la réaction d'acylation de Friedel-Crafts^{23,24}. La Figure I. 8 présente la réaction de polycondensation en présence de chlorure d'aluminium (AlCl_3), entre le chlorure d'acide téréphthalique (TPC) et le diphényléther (DPE) dont les positions *para* sont activées par la fonction éther.

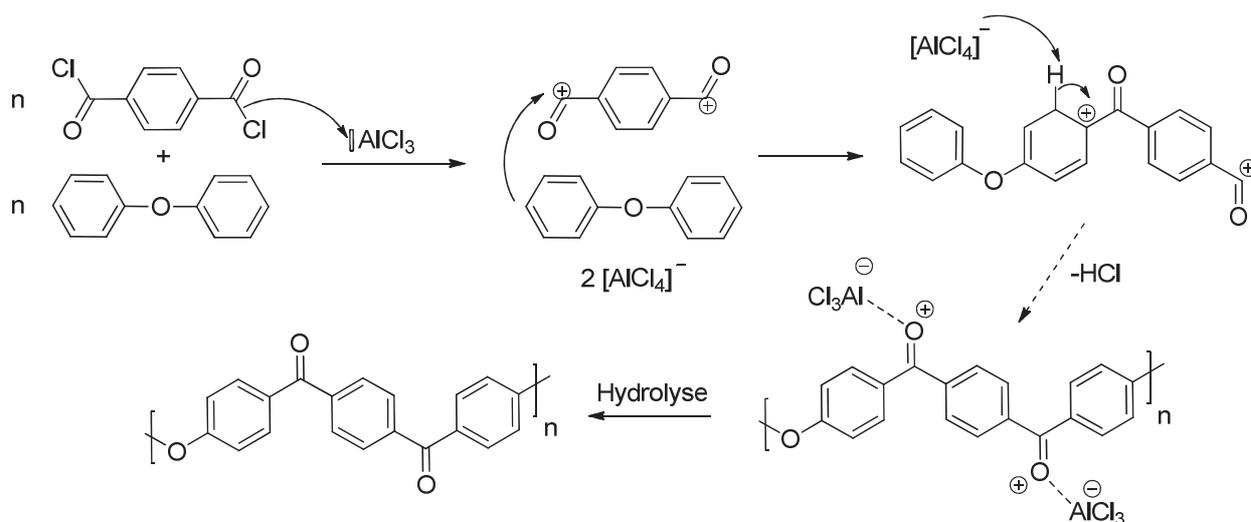


Figure I. 8 : Synthèse de PEKK par SeAr

L' AlCl_3 est un acide de Lewis possédant une lacune électronique. Il permet donc la formation de l'espèce électrophile, l'ion acylium, en agissant comme catalyseur de la réaction. Ce carbocation subit alors l'attaque électrophile d'un doublet du cycle aromatique, qui est l'étape cinétiquement lente de la réaction de Friedel-Crafts, afin de former l'intermédiaire de Wheland. S'en suit une étape rapide de réarrangement protonique (ou réaromatisation) aboutissant à la formation de la liaison cétone complexée avec l' AlCl_3 . Une dernière étape d'hydrolyse acide permet la décomplexation du catalyseur et l'obtention du produit attendu.

La réaction se déroule préférentiellement dans un solvant aprotique comme le 1,2-dichlorométhane (DCM), le 1,2-dichloroéthane (DCE), le nitrobenzène ou encore l'*ortho*-dichlorobenzène (*o*-DCB).

Les premiers travaux remontent aux années 1960 avec la synthèse de PEKK de faibles masses molaires (viscosité inhérente de 0,18 dL/g) dans le nitrobenzène par la société Dupont

du fait d'une précipitation précoce du polymère²⁵. L'utilisation de DCE pour la synthèse de PEKK²⁶ et de PEK²⁷ entraîne également la précipitation du polymère lors de sa synthèse.

L'optimisation de cette voie de synthèse a principalement été étudiée selon trois points détaillés ci-dessous :

- Tout d'abord, le respect de la stœchiométrie des réactifs (ratio DPE/chlorure d'acyle de 1), ainsi qu'un excès d'AlCl₃ (de 2 à 3 équivalents molaires par rapport aux chlorures d'acyle) sont primordiaux afin d'atteindre des fortes masses molaires. Il a été prouvé depuis longtemps que l'acylation de Friedel-Crafts amène la formation d'un complexe entre l'AlCl₃ et les groupements carbonyle²⁸ ce qui réduit l'efficacité du catalyseur et désactive les fonctions carbonyle.

- La température est également un facteur primordial pour cette voie de synthèse. Un procédé à basse température en plusieurs étapes (de -15 à 20°C) est communément utilisé et favorable au bon déroulement de la polymérisation. En effet, afin d'augmenter les masses molaires, on serait tenter d'augmenter la température de polymérisation mais cela favoriserait au contraire les réactions secondaires (telles que des réactions au solvant ou l'apparition de ramifications pouvant aboutir à une gélification du milieu réactionnel et ainsi perturber la montée en masse)^{2,29}.

- Le troisième point réside dans l'ajout d'une base de Lewis ce qui permet un meilleur contrôle de la polymérisation et des masses molaires plus élevées^{10,30-33}. De cette manière, les réactions secondaires indésirables qui conduisent à des molécules de faibles masses et des propriétés médiocres sont supprimées. Cet agent contrôlant amène la formation d'un complexe acide / base de Lewis qui maintient le polymère en solution (ou à l'état de gel réactif) en agissant comme solvant du polymère complexé avec l'acide de Lewis³⁰. Ceci est d'autant plus vrai pour les structures présentant des enchaînements *para* entre les cycles aromatiques du fait de leur forte cristallinité. Le PEKEKK a ainsi été commercialisé par la société Raychem suite à l'introduction de cet agent contrôlant dans le procédé de polymérisation.

Un procédé en deux étapes permettant la synthèse de PEKK (avec différents ratio *méta* / *para*) avec des masses molaires élevées (viscosité inhérente allant de 0,63 à 0,73 dL/g) est

également décrit en 1989 dans un brevet de la société Dupont³⁴. La première étape consiste à la synthèse d'un oligomère, le 1,4-bis(4-phenoxybenzoyl)benzene (EKKE) par réaction entre le DPE et le TPC en présence d' AlCl_3 dans l'*o*-DCB à température ambiante. La deuxième étape est une nouvelle acylation de Friedel-Crafts où l'EKKE formé joue un rôle identique au DPE en présence d'un mélange variable de chlorures d'acyle (TPC/ICP), d' AlCl_3 , dans l'*o*-DCB à 70°C (Figure I. 9).

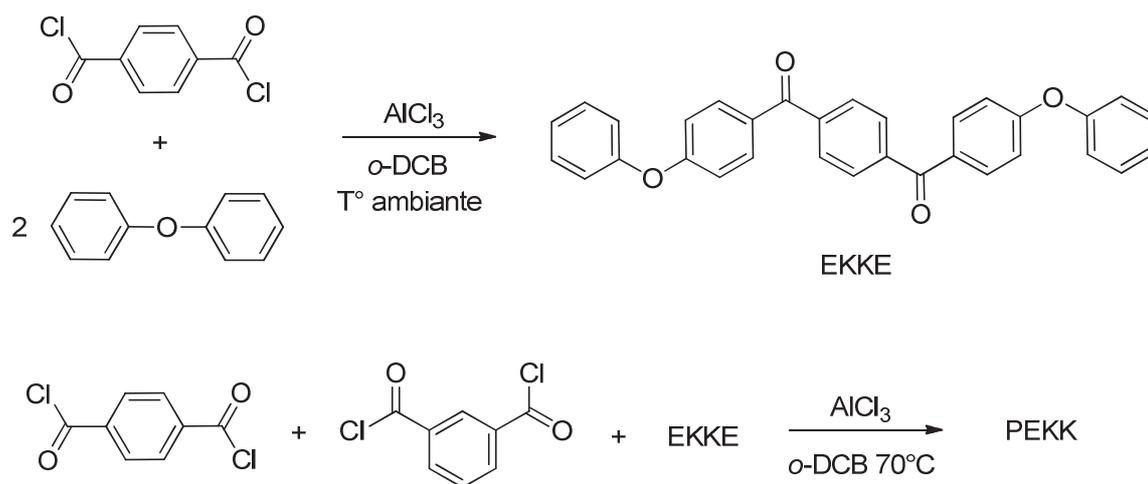


Figure I. 9 : Synthèse de PEKK en deux étapes par SeAr

I.2.2.c. L'ouverture de cycle

La synthèse de PAEK par ROP repose sur l'ouverture de précurseurs cycliques en milieu fondu, catalysée par une espèce activatrice afin d'amorcer l'allongement des chaînes par propagation^{35,36}. La Figure I. 10 présente le concept de synthèse de macrocycles et de leur ouverture.

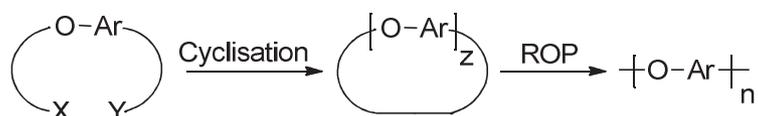


Figure I. 10 : Le concept de la ROP de PAEK

i. La synthèse des macrocycles

Des conditions de hautes dilutions sont primordiales afin de favoriser l'obtention de macrocycles (réaction intramoléculaire du 1^{er} ordre) au dépend des polymérisations linéaires

(réactions intermoléculaires du 2^{ème} ordre)³⁷. Cette technique repose sur le principe qu'à faible concentration dans un large volume de solvant, un réactif a statistiquement plus de chance de réagir sur lui-même que sur une autre molécule.

Cependant, l'utilisation d'une large quantité de solvant n'est pas viable d'un point de vue économique et environnemental. C'est pourquoi, la technique de pseudo haute dilution (de l'anglais "pseudo-high dilution", p-HD) a été développée. Elle repose sur l'ajout très lent des réactifs dans le milieu réactionnel (de plusieurs heures à plusieurs jours). Afin de garantir, une concentration faible et régulière en extrémités n'ayant pas encore réagi. La synthèse de macrocycles est ainsi favorisée même avec une concentration élevée de produit final dans le milieu réactionnel³⁷. De plus, des monomères à géométrie courbées favorisent également cette cyclisation³⁸.

La synthèse de précurseurs EAK cycliques est décrite selon les deux voies précédemment présentées (SnAr et SeAr) ainsi que par la technique de cyclo-dépolymérisation (CPD) comme le résume la Figure I. 11.

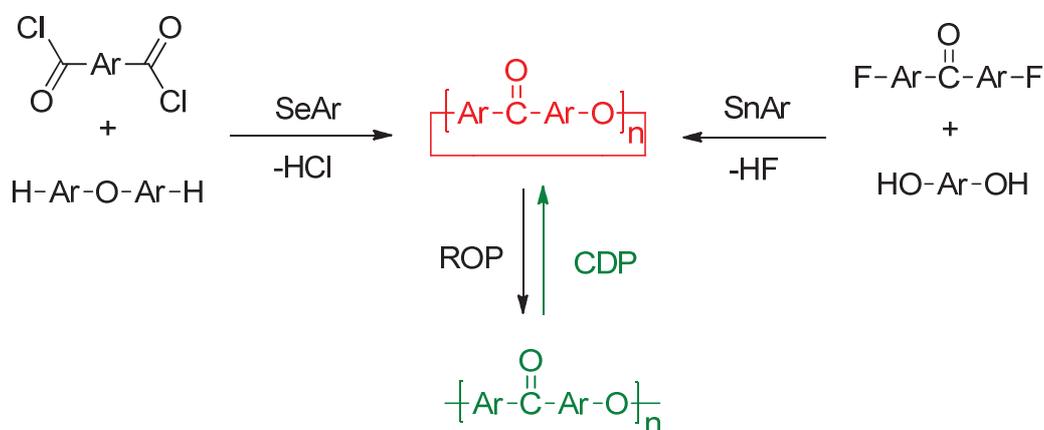


Figure I. 11 : Les trois voies de synthèse des macrocycles AEK

La synthèse de macrocycles AEK par SnAr^{36,39} et SeAr^{38,40,41} est réalisée en respectant le principe de p-HD et optimisée de la même manière que pour les polycondensations décrites précédemment. La SnAr est la voie principalement présente dans la littérature. Elle a été décrite pour la première fois en 1989 et 1990 avec la synthèse de macrocycles éther cétone, éther sulfone et éther imide^{42,43}. La voie SeAr est plus récente, datant de 1997, avec des

premiers travaux portant sur la synthèse de macrocycles AEK avec des groupements éther, cétone et sulfone⁴⁰.

La synthèse de ces macrocycles par CPD de PAEK de fortes masses molaires est moins décrite que les deux autres voies de synthèse. Elle repose sur le principe qu'une dilution progressive d'un polymère de forte masse molaire déplace l'équilibre de dépolymérisation vers la formation d'oligomères cycliques et non d'oligomères linéaires^{35,44}. Les principaux travaux s'appuient sur le caractère réversible des substitutions nucléophiles lorsque l'ion fluorure est utilisé et donc potentiellement sur sa capacité à rompre les liaisons éthers formées lors de la polymérisation⁴⁵. Cette technique est l'objet d'investigations poussées depuis plusieurs années afin d'accentuer le caractère recyclable des PAEK.

Les macrocycles de PAEK présentent les avantages suivants :

- une très faible viscosité à l'état fondu (du fait des faibles masses molaires) de l'ordre de 1 à 10 Pa.s⁻¹, ainsi qu'une bonne stabilité thermique
- d'être non-volatils et de laisser envisager des perspectives environnementales de recyclage avec la technique de CDP.

ii. L'ouverture de ces macrocycles par ROP

L'ouverture de cycle permet la conversion de molécules de faibles masses molaires en des polymères de masses molaires élevées. Elle est conduite soit avec des mélanges de macrocycles de différentes tailles soit à partir d'un macrocycle isolé. C'est une réaction thermo-activée, contrôlée par l'entropie de la réaction et généralement rapide (de l'ordre de l'heure ou moins). Elle se déroule à l'état fondu et n'induit la libération d'aucun sous-produit volatil, permettant ainsi des polymérisations in-situ.

La ROP de précurseurs de nature AEK est catalysée par des activateurs nucléophiles (Nu) comme le fluorure de césium, CsF. Des sels de phénoxydes ou encore le K₂CO₃ peuvent être employés mais ce dernier est décrit comme favorisant fortement les ramifications^{36,46}. En l'absence de catalyseur, la ROP n'a pas lieu et cela même pour des températures de polymérisation très élevées proches de 400°C⁴⁷.

Un mécanisme d'ouverture de ces macrocycles au niveau des liaisons éther est proposé d'après des études portant sur des PES linéaires (Figure I. 12)⁴⁷. Les liaisons éther étant voisines de groupements activateurs (par effet mésomère), elles peuvent être rompues par des groupements phénoxydes ou des ions halogénés⁴⁵.

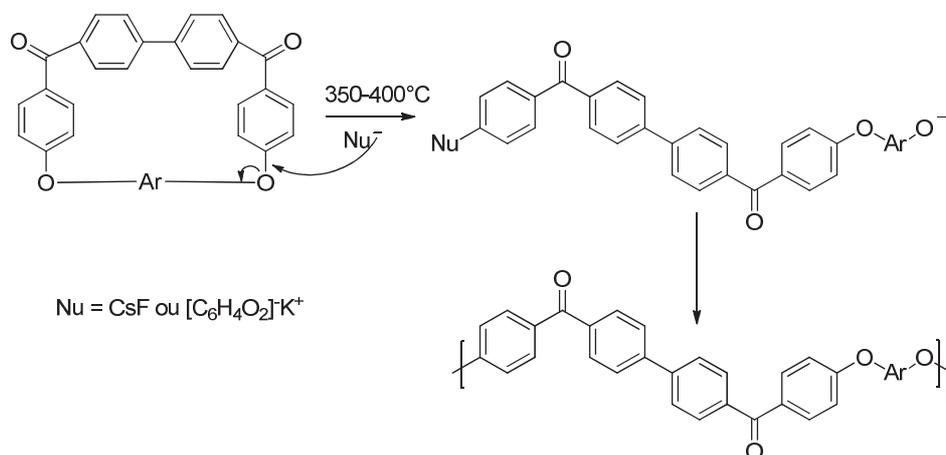


Figure I. 12 : Mécanisme de la ROP d'un macrocycle

On est en droit de se demander quelle influence peut avoir la présence de ces amorceurs nucléophiles sur les masses molaires finales des polymères ainsi formés.

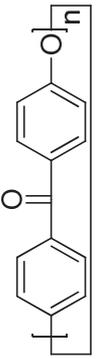
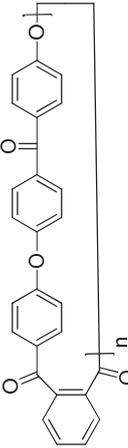
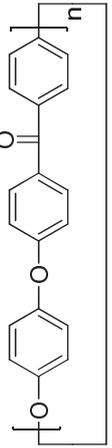
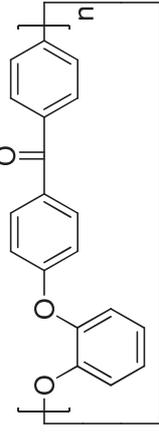
iii. Exemples d'applications

Depuis ces premiers travaux, une large variété de macrocycles a été étudiée avec divers squelettes carbonés afin d'obtenir différentes tailles de cycles aux propriétés variables aboutissant à la synthèse de PAEK de fortes masses molaires.

Le Tableau I. 7 présente quelques exemples d'études concernant la synthèse et la caractérisation de PEK, PEEK et PEKEKK par ROP de précurseurs cycliques obtenus selon l'une de ces trois voies de synthèse. Lorsque cela est décrit, les propriétés des polymères obtenus par ROP et par polycondensation linéaire sont comparées.

Nous avons choisi de ne pas présenter les travaux traitant de PAEK avec des groupements supplémentaires dans la chaîne ou pendants. Nous citerons tout de même, l'influence de l'incorporation de certains groupements dans le motif AEK favorisant la cyclisation comme le tétraphénylbenzène⁴⁸ ; le 1,2-diphénylcyclopropane⁴⁹, le diphenylacétylène⁵⁰ ou encore le 1,2-dibenzoylbenzène^{39,51,52,53} et la phénolphaléine⁵⁴.

Tableau I. 7 : Propriétés et voies de synthèse des macrocycles et PAEK associés

Polymère et structure du macrocycle	Macrocycle				Polymère	
	Synthèse	n	a %	Propriétés	Conditions ROP	Propriétés
<p>PEK</p> 	SnAr ⁵⁵	4	/	/	^b 300-365°C ; ^c 60min ; ^d CsF	Morphologie : Non renseignée T _g = 151°C
	SnAr ⁵⁶	2-9	79	T _f = 360-405°C	^b 385°C ; ^c 25min ; ^d [C ₆ H ₅ COC ₆ H ₄ O] ⁺ K ⁺	Morphologie : Semi-cristallin T _f = 370°C χ _c ~ 40%
<p>PEKEK</p> 	^e CDP ⁵⁷	/	/	/	/	/
	SeAr ^{38,41}	2	88	Amorphe - T _g = 194°C T _f fondu = 320°C T _{d5%} = 458°C η (fondu) < 10 Pa.s	^b 330°C ; ^c 40min ; ^d [C ₆ H ₄ O ₂] ⁺ K ⁺	Morphologie : Amorphe T _g = 216°C - T _{d5%} = 510°C η (330°C) ~ 500 Pa.s η _{inh} = 0,4 dL/g (DMF ; 25°C)
<p>p-PEEK</p> 	SnAr ⁶⁰⁻⁶¹	2-4	27-66	Stabilité thermique T _{d5%} (n=4) = 596°C T _{d5%} (n=2) = 442°C	^b 350°C ; ^c 5min ; ^d CsF ; n = 3 + 6	Morphologie : Semi-cristallin T _g = 152°C - T _f = 335°C Insoluble dans H ₂ SO ₄
	SnAr ⁶²	2-5	^g 34	/	^b 340°C ; ^c 10min ; ^d [C ₁₂ H ₉ O ₂] ⁺ Na ⁺ ; n = 4	Morphologie : Non renseignée η _{inh} = 0,55 dL/g (H ₂ SO ₄ ; 30°C)
<p>o-PEEK</p> 	SnAr ⁶¹	/	93	/	/	Morphologie : Amorphe T _g = 149°C (145°C) ^h
	^e CDP ⁶¹	2-9	94	Amorphe T _f fondu = 200°C η _{inh} = 0,17 dL/g (NMP)	^b 320°C ; ^c 10min ; ^d CsF	Soluble : DMAc, THF et CHCl ₃ M _w = 83000 (240000) ^h M _n = 44 000 (99000) ^h (η _{inh} = 1,12 dL/g (NMP)) ^h

^a Rendement ; ROP : ^b Température ; ^c Temps ; ^d Catalyseur ;

^e Conditions CDP : 155°C⁵⁷ et 230°C⁶¹ en présence de CsF (p-HD) ; ^f Température de fluidification ;

^g Après hydrolyse de l'intermédiaire cyclique cétimine en cétone ; ^h Propriétés du polymère synthétisé par polycondensation linéaire

Ce tableau nous permet de mettre en évidence le potentiel de cette voie de synthèse pour différentes structures PAEK telles que le PEK, PEEK et le PEKEKK. Des macrocycles de tailles variables ont été synthétisés par les trois voies de synthèse (SnAr, SeAr et CDP) et isolés. Dans tous les cas, la ROP est conduite en présence d'un catalyseur et à des températures supérieures ou égales à 300°C.

En revanche, certains inconvénients à cette technique sont également apparus :

- Les conditions de hautes dilutions sont des facteurs économiques et environnementaux à prendre en compte pour l'industrialisation de cette technique à grande échelle.

- Un mélange de différentes tailles de macrocycles est souvent obtenu avec des rendements pas toujours élevés du fait de la compétition avec la synthèse d'oligomères linéaires. L'isolement d'une ou plusieurs tailles peut être réalisé par diverses techniques de séparation et de purification ce qui alourdit le procédé de synthèse. De plus, le rendement de ces macrocycles isolés est généralement faible (< 20%)^{56,61}.

- Des T_f proches de 300°C et pouvant atteindre les 500°C pour ces macrocycles nécessitent des outillages adaptés.

- Des masses molaires ainsi que des viscosités inhérentes inférieures aux valeurs des polymères synthétisés par polycondensation linéaire traduisent une polymérisation moins performantes dans certains cas^{61,62}.

- Les hautes températures et certains catalyseurs nécessaires à la conduite de la ROP peuvent entraîner l'apparition de branchements qui diminuent les propriétés finales du matériau dans certains cas^{46,58,59,62}.

Le potentiel de cette voie est tout de même à souligner pour la préparation de matériaux composites à matrice PAEK. En effet, la faible viscosité des macrocycles AEK permet une meilleure imprégnation des renforts (sans les perturber) qu'à partir de matrice polymère de fortes masses molaires⁶².

Industriellement, cette voie est également en développement. La société Japonaise TORAY a déposé un brevet en 2012 traitant de la synthèse de PEEK à partir de macrocycles obtenus par SnAr et CDP⁶³ ainsi que plusieurs autres demandes de brevets en 2013. Deux exemples de PEEK synthétisés par ROP à partir d'un mélange de macrocycles ($n = 2$ à 40)

catalysé par du CsF pendant 60 min sont décrits. Leurs propriétés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I. 8 : Propriétés des PEEK synthétisés par TORAY⁶³

T_{ROP} (°C)	Aspect	T_f (°C)	T_c (°C)	η_{réduite} (dL/g) (H₂SO₄ ; 30°C)
300	Solide noir	347	246	0,5
350	Solide noir	332	240	0,5

I.2.3. Conclusions

Nous venons de présenter la famille de PAEK qui regroupe différents polymères aux propriétés exceptionnelles ainsi que leurs voies de synthèse.

L'ensemble de ces propriétés amène les industriels à étudier et développer des moyens de mise en œuvre de matériaux composites hautes performances avec des matrices PAEK.

Le moulage par injection de résine ou procédé RTM (Resin Transfer Molding) est l'un des outils permettant la mise en œuvre de pièces composites.

La deuxième partie de ce chapitre bibliographique s'intéresse à ce procédé de mise en forme d'une manière générale puis plus particulièrement à son utilisation avec des matrices thermoplastiques.

I.3 Le procédé « Resin Transfer Molding »

Le moulage par injection de résine ou procédé RTM est un outil industriel de mise en œuvre de pièces composites à géométrie et taille variables qui est apparu au début des années 1980⁶⁴. Il s'inscrit dans la classe de procédé appelé LCM (Liquid Composite Molding) et a été développé pour des systèmes réactifs à base de résines thermodurcissables (TD) puis transposé plus récemment aux polymères thermoplastiques (TP)⁶⁵.

I.3.1. Le RTM traditionnel

I.3.1.a. Les principes du procédé

Le procédé RTM est une technique de production de matériaux composites dans un moule fermé permettant de manière simultanée la solidification de la résine ainsi que le façonnement de la pièce finale. Ce procédé comprend plusieurs phases⁶⁶. Tout d'abord, les renforts fibreux sont introduits dans le moule ouvert. Ces derniers sont principalement des mats ou tissus (préformés et/ou pré-imprégnés afin d'améliorer l'adhésion de la résine) de diverses natures (fibres de verre, de carbone voir d'aramide) choisis en fonction de l'application et des propriétés recherchées. Ensuite, le moule est fermé afin de garantir son étanchéité (rendu étanche par le contre moule et par l'application d'une forte pression, Figure I. 13). Puis, une ou plusieurs résines ainsi que des adjudants (catalyseurs, activateurs, agents de démoulages, charges, pigments...) sont mélangés puis injectés à l'état fondu à l'aide d'une pompe basse pression. Ce système réactif doit présenter une faible viscosité (0,1 à 10 Pa.s) afin de ne pas perturber la géométrie du renfort lors de l'injection. Le processus de polymérisation, réalisé in-situ, est activé de différentes manières (chaleur, rayonnement UV...) et permet donc le durcissement de la pièce (par polymérisation ou réticulation de la matrice polymère). Une fois cette polymérisation achevée, le démoulage permet d'extraire la pièce finie.

Toutes ces étapes sont flexibles, automatisables et ajustables en fonction de la pièce visée. Ceci rend ce procédé particulièrement intéressant pour l'industrie et avantageux d'un point de vue économique⁶⁷.

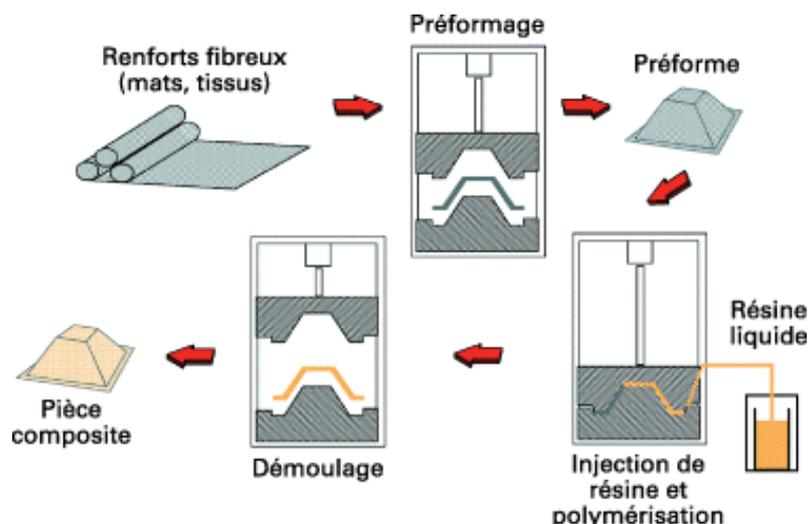


Figure I. 13 : Cycle du RTM⁶⁸

L'inconvénient majeur du RTM traditionnel est la formation possible de porosités (bulles ou vides) pouvant être dues à trois facteurs :

- A la vitesse et la force du remplissage du moule par le système réactif. C'est pourquoi les temps de cycle avoisinent parfois les 30 minutes.
- A l'affinité entre la résine et le renfort. Si celle-ci n'est pas suffisante, des zones de porosités ou micro-vides peuvent être observées d'où l'importance de l'ensimage des renforts.
- A l'utilisation d'azote (N_2) nécessaire afin d'éviter toute trace d'humidité pouvant être néfaste au déroulement des réactions.

Il existe plusieurs variantes au RTM dont nous présentons ci-dessous les plus décrites⁶⁶⁻⁷⁰.

- Le procédé VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) est une alternative au RTM qui est assisté par le vide. Le vide à l'intérieur du moule a de nombreux avantages comme une meilleure répartition du système réactif dans le moule, une imprégnation accrue des renforts (diminuant les zones sèches ou de micro vides) et enfin un gain au vu des temps de cycles. En revanche, cela amène un surcoût par rapport au RTM dit classique.

- Le procédé HS-RTM (High Speed Resin Transfer Molding) combine les avantages des procédés S-RIM, VARTM et l'utilisation de préformes 3D. L'outillage est généralement en acier (aluminium ou zinc) afin d'avoir une conductivité thermique accrue et une bonne résistance à la pression. Le moulage a lieu à haute température afin de minimiser le temps de cycle entre 1 et 3 minutes.

- Notons que lorsque les renforts ne sont pas des mats ou des tissus, il est possible de travailler avec des systèmes plus visqueux, par le procédé RIM (Reaction Injection Molding). La principale différence réside dans l'utilisation d'une pompe haute pression lors de l'étape d'injection afin de travailler avec des résines dont la viscosité avoisine les 10 à 20 MPa. Il est important de noter que ce mode d'injection peut être utilisé soit sans renfort (RIM) ou bien avec des fibres de verre coupées (R-RIM) ou avec des préformes riches en verre (S-RIM).

- Enfin, des procédés d'infusion comme le RIFT (Resin Infusion Under Flexible Tools) sont aussi utilisés pour préparer des composites thermoplastiques.

Tableau I. 9 : Comparaison des procédés d'injection RTM et RIM⁶⁶

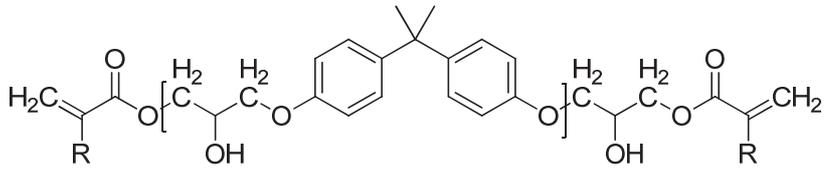
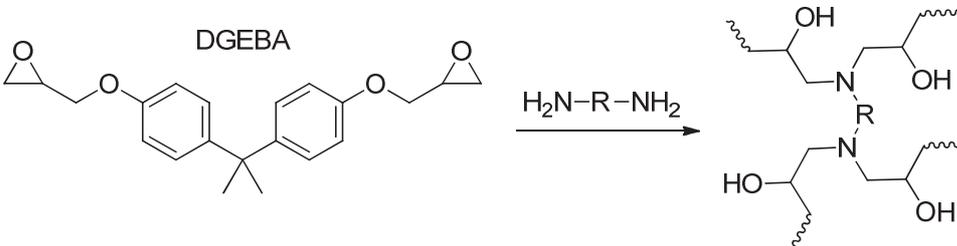
	RTM	HS-RTM	RIM	R-RIM	S-RIM
Type d'injection	Basse Pression		Haute Pression		
Renfort	Varié		Sans	Fibres courtes	Préformes
Temps de cycle (min)	2 à 30	1 à 3	< 2		

I.3.1.b. Applications aux thermodurcissables

Le procédé RTM a initialement été développé avec et pour des systèmes réactifs à bases de résines thermodurcissables (TD). Le Tableau I. 10 présente trois résines TD et leurs principes de mise en œuvre dans un moule RTM (liste non exhaustive)⁶⁶ :

Tableau I. 10 : Principes de mise en œuvre de trois résines TD

Résines	Principes de mise en œuvre
Polyesters insaturés	<p>Formation d'un réseau tridimensionnel suite à la réticulation de doubles liaisons initiée par la décomposition d'un catalyseur de type peroxyde (sous l'action de la chaleur ou de sel de cobalt jouant un rôle d'accélérateur) - Système à un composant</p> <p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;"> Polyester insaturé + RO· + monomère → </p> <p style="text-align: center;"> Figure I. 14 : Réticulation d'un polyester (monomère de type styrène ou acide méthacrylate) </p>

Résines	Principes de mise en œuvre
<p>Vinylesters</p>	<p>Formation d'un réseau tridimensionnel suite à la réticulation de doubles liaisons - Système à un composant</p>  <p>Figure I. 15 : Résine de type Bisphénol A avant réticulation</p>
<p>Époxydes</p>	<p>Formation d'un réseau tridimensionnel suite à l'ouverture des cycles époxyde sous l'action d'amine ou d'anhydride - Système à deux composants</p>  <p>Figure I. 16 : Résine époxyde de type DGEBA + diamine</p>

I.3.2 Le RTM thermoplastique

Les polymères thermoplastiques (TP) présentent certaines propriétés très intéressantes par rapport aux polymères thermodurcissables (TD); le principal atout des matériaux TP est la non dégradation de sa structure lorsqu'il est fondu ou ramolli puis refroidit. On parle alors de réversibilité à la fusion. Ceci permet d'envisager des soudures entre pièces composites mais également le recyclage des matériaux composites TP. Ceci s'oppose à l'irréversibilité des réseaux tridimensionnels formés lors de la réticulation des thermodurcissables. De plus, les matrices TP présentent des temps de cycles fusion-mise en forme-consolidation plus courts que leurs homologues TD (donc une plus grande capacité de production).

Toutes ces raisons poussent les scientifiques et les industriels à s'intéresser très fortement au développement de la technologie RTM Thermoplastique (RTM TP) au détriment des

thermodurcissables. En effet, le marché des composites thermoplastiques est en pleine croissance depuis plusieurs années avec notamment une croissance annuelle supérieure à 10% et représentait 37% (en volumes) des composites en 2009⁷¹.

I.3.2.a L'adaptation du procédé RTM au TP

Le remplacement des résines thermodurcissables par des matrices thermoplastiques dans des procédés de mise en forme entraîne un certain nombre de contraintes et d'adaptations du point de vue de la chimie, de la rhéologie, de l'outillage et des interactions matrices - renforts. Cette transposition est donc conditionnée au cahier des charges suivant^{72,73} :

- 1) la viscosité du système réactif lors de l'injection et de l'imprégnation doit être faible (de 1 à 10 Pa.s). L'injection de polymères TP de hautes masses molaires n'est donc pas envisageable.
- 2) la réaction chimique in-situ ne doit en aucun cas fournir de sous produits. La condensation de molécules gazeuses entraînant l'apparition de porosités qui fragilisent le matériau.
- 3) Les temps de cycle injection - polymérisation - recristallisation (refroidissement) ne doivent pas dépasser l'heure.
- 4) Certaines notions, propres aux matrices TP, comme la cinétique de polymérisation, la cristallisation ou le retrait lors du refroidissement, sont également à prendre en compte.
- 5) les propriétés mécaniques finales de la matrice doivent être en accord avec les spécifications du matériau composite et de l'application visée

Le contrôle de la chimie n'est pas l'unique facteur afin d'aboutir à une pièce composite TP sans défaut en RTM. En effet, de nombreux autres facteurs doivent être maîtrisés comme le type, la nature et la géométrie du renfort utilisé ainsi que la vitesse de remplissage du moule (ligne de front). Les différents cycles de traitement thermique (vitesses ou gradients de température) ou bien les traitements post démoulage doivent également être considérés.

I.3.2.b Les systèmes réactifs actuels du RTM TP

Trois types de systèmes réactifs potentiellement adaptables au RTM TP sont décrits dans la littérature notamment à travers une revue de 2007 de Van Rijswijk et al⁶⁹ :

- les polyuréthanes et polyurées thermoplastiques (TPU) obtenus par condensation entre des fonctions alcool (ou amine) et des isocyanates (Figure I. 17).

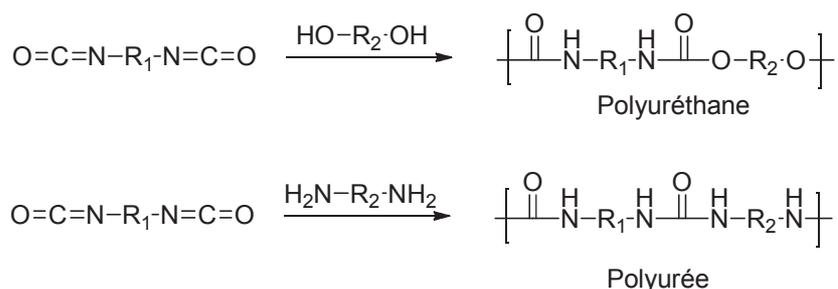


Figure I. 17 : Synthèse de TPU

- les poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) obtenus par polymérisation radicalaire amorcée par la décomposition d'un peroxyde (Figure I. 18).

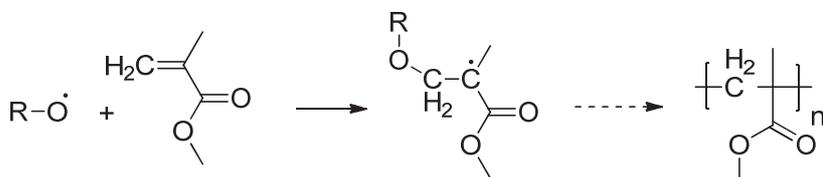


Figure I. 18 : Polymérisation radicalaire du PMMA

- les polymères issus d'une polymérisation par ROP à partir d'oligomères cycliques comme les polyesters saturés (polybutylène et polyéthylène téréphtalate, respectivement PBT et PET) et les polyamides (PA-6 et PA-12). Nous présentons ci-dessous ces deux polymères pour le RTM TP.

i. Les polyesters saturés

Les polyesters, et plus particulièrement les PBT, sont vivement étudiés pour le RTM TP du fait de la très faible viscosité des résines CBT ("cyclic butylene terephtalate") permettant une injection sans perturber les renforts et une polymérisation sans condensation. Cependant, les polymères obtenus sont mécaniquement fragiles lorsque la mise en œuvre (polymérisation

/ cristallisation) est conduite en isotherme, car cela favorise la présence et le grossissement de cristaux parfaits.

Des cycles de température non isothermes lors de l'étape de polymérisation ou bien des refroidissements rapides (type trempe) permettent de perturber la croissance des cristaux ce qui entraîne une diminution de la fragilité des matériaux^{74,75}. Des copolymères polyesters / polycaprolactones ainsi que l'incorporation de nanotubes de carbone ont été également étudié afin de réduire cette fragilité⁷⁶⁻⁷⁸.

ii. Les polyamides

Les principales études liées au RTM TP portent sur la polymérisation anionique de polyamide (PA) par ouverture de cycle (AROP) de monomères lactame (le lauryllactame pour le PA-12 et le caprolactame pour le PA-6) comme l'illustre la Figure I. 19.

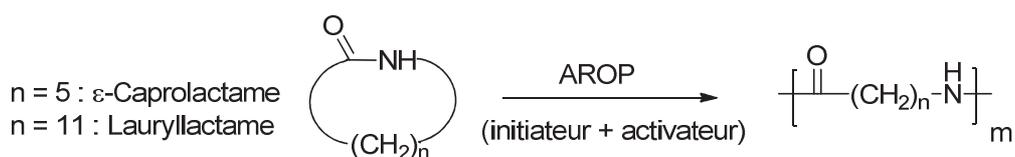
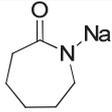
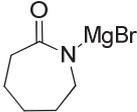


Figure I. 19 : AROP de PA-6 et PA-12

Cette technique nécessite l'ajout d'un activateur et d'un amorceur qui sont les facteurs déterminant du bon déroulement de la polymérisation⁶⁹. La plupart des études portant sur la ROP de lactame concerne les matrices PA-6 même si les PA-12 furent initialement étudiées^{72,73}. Les systèmes activateurs / amorceurs les plus communément étudiés pour la polymérisation du caprolactame sont illustrés dans le Tableau I. 11.

Tableau I. 11: système monomère/activateur/amorceur ROP anionique PA 6

Activateur	N-acétylcaprolactame	
	Hexaméthylène-1,6-dicarbamoylecaprolactame	

Amorceur	Caprolactame de sodium	
	Caprolactame de bromure de magnésium	

Du point de vue du procédé, ce mode de polymérisation nécessite une injection du système réactif de manière bi-composant afin de s'assurer que la polymérisation se déroule uniquement à l'intérieur du moule et non en amont. Pour cela, il est commun d'avoir d'un côté un mélange monomère-amorceur et d'un autre un mélange monomère-activateur.

Des travaux récents, traitent de la réalisation de pièces composites à matrice PA-6 par AROP avec un moule RTM pilote développé et optimisé à l'INSA de Lyon (partenaire du projet). L'équipe du Pr. Maazouz étudie la possibilité d'appliquer cette technique pour des applications industrielles (automobile principalement). De plus, la réalisation d'un ensimage réactif afin d'améliorer l'affinité matrice/renfort a été étudiée via le greffage de l'activateur de l'AROP directement sur les fibres de verre constituant le renfort⁷⁹.

Dans le même esprit, des composites "all-polyamide", c'est-à-dire des matériaux avec une matrice organique à base de PA-6 et des fibres de PA 6,6 comme renfort ont été étudiés. De cette manière, l'affinité matrice-renfort est accentuée ce qui permet de minimiser la fraction de vide entre les fibres et la matrice. De plus, le niveau de conversion élevée (>93%) en monomère permet d'obtenir une consolidation complète et des propriétés de renfort du composite remarquables⁸⁰⁻⁸².

D'autre part, Van Rijswijk et *al.* ont développés un procédé de mise en forme de matériaux composites à matrices PA basé sur le moulage par infusion sous vide (Vacuum Infusion, VI). L'influence notamment de la température de polymérisation et du couple amorceur / activateur sur les propriétés des matériaux composites sont mis en évidence à partir d'un système ϵ -caprolactame avec différents couples amorceur / activateur (*c.f* Tableau I. 11 ci-dessus)⁸³⁻⁸⁵. Cependant, ces essais se sont déroulés sur la base d'un procédé d'infusion sous vide et non à partir d'outillages RTM à proprement parler.

L'ensemble de ces travaux illustre la faisabilité d'un procédé de mise en œuvre RTM TP de matériaux composite par ROP et est récapitulé dans le Tableau I. 12.

Tableau I. 12 : Conditions et propriétés de matrices PET, PBT et PA-6 en RTM TP

	Précurseur				Procédé		Polymère	
	Nature	Taille	T _f (°C)	η (mPa.s)	T (°C)	Temps (min)	M _n (g/mol)	Propriétés
PET ^{69,86,87}	^a ETC	2	225	30	275	300	≤ 13300	/
					^c ≤ 225	^c 3-15	≤ 15600	/
PBT ^{69,74-78}	^b CBT	n	130-160	30-1000	150-220	2-30	35000 ⁸⁸	T _f = 220°C ⁸⁸ ^d Fragile
PA-6 ⁷⁹⁻⁸⁵	Caprolactame	5	69	4,9-8,5	140-200	30-60	^e 37000 à 90000 ⁸³	T _f = 213 à 222 ^{83,85}

^a ETC : Ethylène téréphtalate cyclique ; ^b CBT[®] : Butylène téréphtalate cyclique fournit par Cyclics Corporation

^c Ajout d'un catalyseur ; ^d Propriétés mécaniques ; ^e \overline{M}_v , masse molaire moyenne viscosimétrique

I.3.3. Le projet RTMPlast

L'adaptation de la technologie RTM TP aux composites à matrice haute performance est vivement recherchée. Dans cette optique, EADS IW (partenaire du projet) développe depuis quelques années des démonstrateurs pour des pièces d'Airbus (projet DTP FAWCOMP) ainsi qu'une technologie d'injection de type RTM TP basée sur des pré-imprégnés de PEKK (projet Européen DINAMIT)⁸⁹. Cette technologie a fait l'objet de brevets et est basée sur l'injection de polymères fondus thermoplastiques (granulés de base).

Le projet ANR RTMPlast (*c.f* annexe) ambitionne d'apporter une rupture technologique en ouvrant la voie du RTM thermoplastique aux polymères thermostables hautes performances de type PEKK pour des applications composites dans le domaine de l'aéronautique.

Comme nous venons de l'exposer, l'utilisation d'un procédé RTM TP, qui plus est avec des matrices hautes performances, amène un certain nombre de contraintes au niveau de l'outillage, des caractéristiques chimiques et thermiques des réactifs injectables dans le moule

ou encore des propriétés finales de la matrice polymère. Le Tableau I. 13 présente le cahier des charges qu'impose le projet RTMPlast.

Tableau I. 13 : Cahier des charges RTMPlast

Procédé	<i>Injection</i>	Basse pression
	<i>Polymérisation</i>	In-situ
		Sans condensation
		$T < 400^{\circ}\text{C}$
	<i>Temps de cycle (h)</i>	≤ 1
Réactifs	<i>Viscosité à l'état fondu (Pa.s)</i>	$\eta < 10$
	$T_f (^{\circ}\text{C})$	$< 250-300$
Propriétés du polymère	<i>Thermiques ($^{\circ}\text{C}$)</i>	$T_g > 150$
		$T_f < 320$
	<i>Structurales</i>	Peu de branchement
		Semi-cristallin
	<i>Mécaniques</i>	Élevées

Le polymère final doit être semi-cristallin (afin de garantir une meilleure stabilité dans le temps par rapport à un amorphe) ainsi que thermostable, avec une T_g supérieure à 150°C et une T_f inférieure à 320°C . Il doit présenter un niveau limité de branchement, avoir une bonne résistance chimique et des propriétés mécaniques semblables au PEKK obtenu industriellement par SeAr (chimie développée par ARKEMA).

I.4. Orientations du travail

Ce projet s'intéresse à la mise en forme dans un moule RTM de pièces composites à matrices PEKK thermoplastique semi-cristallin. L'étude bibliographique de ce procédé montre qu'une chimie sans condensation ni production de sous produit est incontournable.

Les PAEKs sont actuellement synthétisés par trois voies : la substitution nucléophile aromatique, la chimie de Friedel-Crafts et par ROP de précurseurs cycliques. Les deux premières (voies en solution) se sont révélées incompatibles avec les contraintes qu'impose une polymérisation dans un moule fermé. En revanche, la synthèse par ROP à partir de précurseurs cyclique répond à notre cahier des charges.

Cependant, au vue de l'ensemble des contraintes qu'amène cette technique et en accord avec ARKEMA, il a été décidé d'orienter nos travaux de recherches vers une quatrième voie de synthèse : la chimie de couplage.

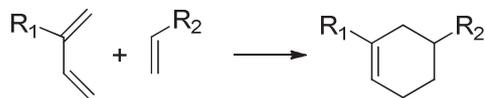
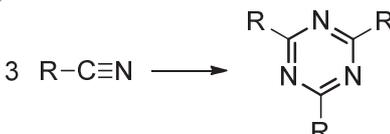
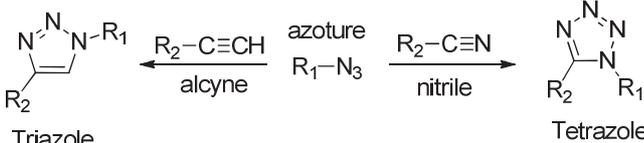
Nous allons présenter dans cette dernière partie les différentes voies possibles de couplages chimiques et les orientations qui en découlent pour ce travail de thèse afin de répondre aux contraintes d'une polymérisation de PEKK en moule fermé.

I.4.1. Chimie réactive sans condensation

I.4.1.a. Les voies de couplages réactifs

Le Tableau I. 14 présente les différentes voies de couplage réactif sans condensation que nous avons identifiées par cycloaddition, addition linéaire et ouverture de cycle.

Tableau I. 14 : Les différentes voies de couplage réactif sans condensation

Voie	Principe	Avantages	Inconvénients
^a Diels-Alder	Formation d'un cycle (type cyclohexène) par réaction entre un alcène et un diène conjugué. 	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction thermo-activée 	<ul style="list-style-type: none"> • Retro Diels-Alder à hautes températures
^a Trimérisation	Formation d'un cycle triazine par réaction entre trois groupements nitrile. 	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction en masse • Propriétés thermiques très élevées 	<ul style="list-style-type: none"> • Réseau tridimensionnel
^a Chimie Click	Formation d'un tétrazole ou triazole par réaction entre un azoture et respectivement un nitrile ou un alcyne. 	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction thermo-activée 	<ul style="list-style-type: none"> • Dégradation des triazoles à $T \geq 240^{\circ}\text{C}^{90}$ • Danger des azotures
^b Hydrosilylation	Formation d'un pont silane par addition d'une fonction hydrogénosilane (Si-H) sur un composé insaturé. 		<ul style="list-style-type: none"> • Catalysé par du Platine (Pt)

Voie	Principe	Avantages	Inconvénients
^b Chimie thiol-ène	Formation d'un pont soufré par addition d'une liaison S-H sur un alcène (ou alcyne). $R_1-\text{C}=\text{C} + R_2-\text{SH} \longrightarrow R_1-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-R_2$	<ul style="list-style-type: none"> • Conditions douces • Tenue thermique 	<ul style="list-style-type: none"> • Odeur des réactifs soufrés
^b Isocyanate	Formation d'un pont urée ou uréthane par réaction entre un N=C=O et respectivement une amine ou un alcool. $R_1-\text{NCO} + R_2-\text{XH} \longrightarrow R_1-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-R_2$ X = NH ; O		<ul style="list-style-type: none"> • Toxicité des isocyanates • Cinétique trop rapide ?
^c Époxyde	Réaction entre un cycle époxyde et un groupement alcool, amine ou acide carboxylique. $R_1-\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + R_2-\text{XH} \longrightarrow R_1-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{X}-R_2$ X = -NH ; -O ; -COO	<ul style="list-style-type: none"> • Très rapide • En masse • Sans catalyseur 	<ul style="list-style-type: none"> • Fonction alcool pendante • Réseau tridimensionnel avec des amines
^c Imino-éther	Réaction entre un cycle imino-éther et une fonction HX avec un proton labile (Exemple oxazoline). $R_1-\text{C}_2\text{H}_3\text{NO} + \text{HX}-R_2 \longrightarrow R_1-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}-R_2$ X = O ; COO ; NH ; S	<ul style="list-style-type: none"> • En masse • Rapide • Diversité des fonctions HX • Déjà utilisé sur des PA 	

^a Cycloaddition ; ^b Addition linéaire ; ^c Ouverture de cycle

Excepté la voie imino-éther, toutes ces voies entraînent des inconvénients les rendant inadaptées au cahier des charges du projet RTMPlast et ce malgré des avantages propres à chacune. En accord avec ARKEMA, nous nous sommes donc orientés vers la voie des imino-éthers qui apparaît comme compatible avec le cahier des charges. Nous la détaillons ci-dessous.

I.4.1.b. Les coupleurs de chaînes imino-éthers

Une polymérisation par couplage réactif mettant en jeu des coupleurs de chaînes est décrite dans la littérature sous les notions de "addition-type chain extender ou chain-coupling reactions". Cette technique a pour avantage d'être une réaction rapide (de l'ordre de quelques minutes à l'heure) n'entraînant ni la formation de sous produit ni de réaction secondaire (pour des temps de réactions relativement courts). De plus, des procédés en continu sont facilement envisageables ainsi que la synthèse de copolymères⁹¹. Enfin, les polymérisations mettant en

jeu ces coupleurs de chaînes sont menées à l'état fondu. Des travaux sur des PET à extrémités carboxylique ou alcool ont prouvé la faisabilité de cette méthode avec des coupleurs de chaînes bis-époxyde, di-isocyanate et dianhydride cyclique⁹² ou encore di-imino-éther^{93,94}.

De cette manière, des polymérisations par allongement de chaînes sont conduites en masse par couplage entre des extrémités réactives et ces coupleurs de chaînes imino-éthers. Nous nous intéressons aux hétérocycles présentés Figure I. 20.

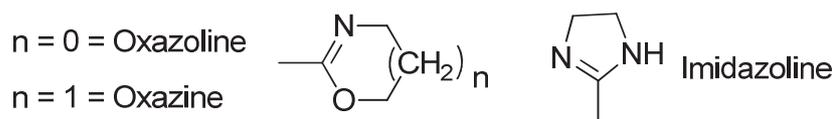


Figure I. 20 : Imino-éthers cycliques

Les oxazolines ($n = 0$) et oxazines ($n = 1$) (dont les appellations IUPAC sont respectivement 4,5-dihydrooxazoles et 5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazines) sont les plus décrites dans la littérature. L'imidazoline est également décrite (appellation IUPAC : 4,5-dihydro-1*H*-imidazole). Ces cycles sont thermiquement stables et peuvent s'ouvrir à l'état fondu. La Figure I. 21 illustre l'ouverture d'un cycle oxazoline suite à l'attaque nucléophile d'un groupement HX (phénol, acide carboxylique, amine ou encore thiophénol). Cette réaction conduit à un pont linéaire de nature amide⁹⁵.

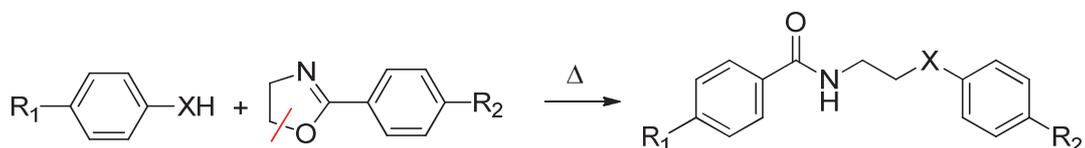


Figure I. 21 : Couplage entre une oxazoline et un groupement nucléophile HX

Les principales études s'intéressent à l'action d'acide carboxylique ou d'alcool sur les fonctions oxazolines ($n=0$). Un mécanisme en deux étapes du second ordre est proposé avec l'attaque de l'oxygène du carboxyle sur le carbone C₅ en α de l'oxygène de l'oxazoline. La liaison O₁-C₅ (en rouge) est alors rompue ce qui abouti à un pont ester-amide (Figure I. 22)^{91,96}.

En revanche, les imidazolines s'ouvrent uniquement sous l'action de fonctions acide carboxylique^{97,98}.

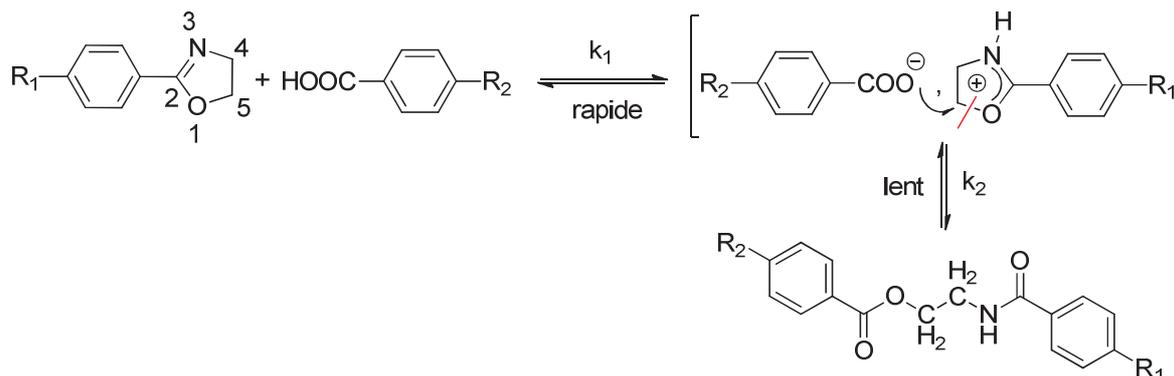


Figure I. 22 : Mécanisme de couplage entre un cycle oxazoline et un acide carboxylique

Les coupleurs de chaînes les plus communs sont les 1,3 et 1,4-phénylène bisoxazoline (respectivement 1,3-PBOX et 1,4-PBOX). Ils sont commerciaux et thermiquement stables. La 1,4-phénylène bisimidazoline (1,4-PBIM) est également commerciale alors que la 1,4-phénylène bisoxazine n'a pas été identifiée comme telle lors de cette étude (Tableau I. 15).

Tableau I. 15 : Températures de fusion de coupleurs de chaînes imino-éthers

Structure	T _f (°C)	Fournisseur
1,3-PBOX	149-155	Evonik, TCI, DSM (ALLINCO™)
1,4-PBOX	253	TCI
1,4-PBIM	318	Interchim Chemicals
 1,4-phénylène bisoxazine	/	^a DSM (ALLINCO™)

^a Non commercialisé, toujours en développement en 2009

La 1,3-PBOX possède la T_f la plus faible, ce qui facilite les procédés de mise en œuvre l'utilisant. Néanmoins, la présence de cette substitution en *méta* peut perturber le taux de cristallinité des polymères synthétisés ainsi que leurs propriétés thermiques par rapport à la 1,4-PBOX. La 1,4-PBIM possède un point de fusion beaucoup plus élevé (T_f = 318°C).

De plus, il est important de souligner que la morphologie des polymères synthétisés dépend des conditions de synthèse. Des phénomènes de ramifications ont été décrits lorsque la réaction est menée avec un excès en extrémités imino-éthers⁹⁵. La synthèse de résines thermodurcissables est également décrite lors de couplages entre des oxazolines et des amines primaires^{95,99,100}.

Les principaux travaux comparent et étudient le couplage réactif de ces coupleurs en milieux solvant ou fondu avec des oligomères ou polymères¹⁰¹⁻¹⁰⁵. Des études modèles à partir de petites molécules comme des diacides aliphatiques permettent d'appuyer les différents résultats^{106,107}.

De plus, différents brevets utilisant cette méthode prouvent la faisabilité de cette voie de synthèse du point de vue industriel. Par exemple, ARKEMA a breveté, suite aux travaux du Pr. Fradet, le couplage d'oligomères de polyamides avec des coupleurs de chaînes bisoxazoline ou bisoxazine¹⁰⁸ et bisimidazoline⁹⁸.

Le Tableau I. 16 présente différents couplages entre des oligomères à extrémités COOH et les coupleurs de chaînes 1,3-PBOX, 1,4-PBOX et la 1,4-PBIM ainsi que les propriétés thermiques des produits obtenus.

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 16 : Propriétés de couplages réactifs entre des oligomères à extrémités COOH et les coupleur de chaînes PBOX et l'1,4-PBIM

Oligomère	Propriétés	Coupleur de chaîne	Couplage	Propriétés
Oligoamide PA12	^a [0,775] mol.kg ⁻¹ - T _f = 265°C - T _{d5%} = 345°C ^b η _{inh} = 0,18 dL/g - Mn = 2580 g/mol	1,4-PBIM ⁹⁸	25 min - 295°C ^c 1/1	Morphologie : Semi-cristallin T _g = 80°C - T _f = 270°C ^b η _{inh} = 0,70 dL/g
Oligoamide PA12		1,3-PBOX ¹⁰⁸		Morphologie : Semi-cristallin T _g = 78°C - T _f = 275°C ^b η _{inh} = 0,78 dL/g
Oligoamide PA12	^a [1,072] mol.kg ⁻¹ - T _{d5%} = 335°C ^b η _{inh} = 0,18 dL/g - Mn = 1865 g/mol	1,3-PBOX ¹⁰⁸	20 min - 280°C ^c 1/1	Morphologie : Non renseigné T _g = 168°C - T _f = / ^b η _{inh} = 0,87 dL/g
Oligoamide PA12	^a [0,667] mol.kg ⁻¹ - T _{d5%} = 348°C ^b η _{inh} = 0,25 dL/g - Mn = 3000 g/mol	1,4-PBOX ¹⁰⁸	15 min - 280°C ^c 1/1	Morphologie : Non renseigné T _g = 170°C - T _f = / ^b η _{inh} = 0,93 dL/g
Oligoamide PA12	^a [1,915] mol.kg ⁻¹ - T _f = 150°C - T _{d10%} = 362°C Mn = 2300 g/mol			Morphologie : Semi-cristallin T _g = / - T _f = 152°C - T _{d5%} = 380°C - Mn = 12500 g/mol ^a [0,127] mol.kg ⁻¹
Oligoamide PA12	^a [1,031] mol.kg ⁻¹ - T _f = 173°C - T _{d5%} = 394°C Mn = 5000 g/mol	1,4-PBOX ¹⁰⁵	40 min - 240°C ^c 1/1,1	Morphologie : Semi-cristallin T _g = / - T _f = 164°C - T _{d5%} = 402°C - Mn = 24000 g/mol ^a [0,099] mol.kg ⁻¹
Oligoester	^a [0,667] mol.kg ⁻¹ - T _g = -53°C - T _f = 59°C - T _{d5%} = 367°C - Mn = 4300 g/mol		180 min - 240°C ^c 1/1,1	Morphologie : Semi-cristallin T _g = -48°C - T _f = 60°C - T _{d5%} = 383°C - Mn = 24400 g/mol ^a [0,046] mol.kg ⁻¹

^a Fonctions COOH terminales déterminés par dosage ; ^b η_{inh} déterminés dans le m-Cresol à 30°C ; ^c Ratio molaire : oligomère / coupleur de chaîne

I.4.2. Les monomères réactifs

Afin d'envisager la synthèse de PEKK par allongement de chaîne à partir de ces coupleurs, il est primordial d'avoir des molécules précurseurs de PEKK ayant les propriétés suivantes :

- faible viscosité à l'état fondu
- $T_f < 300^\circ\text{C}$
- une bonne stabilité thermique à l'état fondu durant la fenêtre de processabilité
- posséder des extrémités X capables de réagir avec des coupleurs de chaîne (YAY) sans condensation

L'EKKE est un oligomère de faible masse molaire, synthétisé par ARKEMA par acylation de Friedel-Crafts. Il peut être considéré comme un précurseur de PEKK comme l'illustre la Figure I. 23.

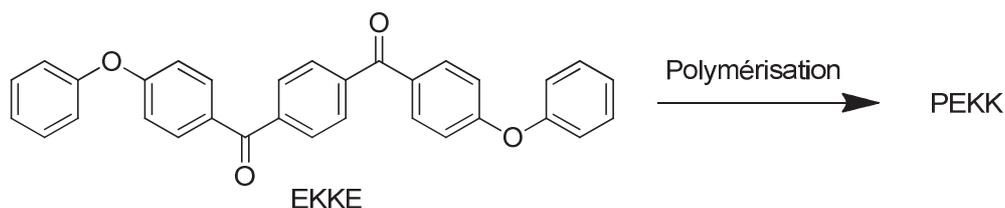


Figure I. 23 : Polymérisation de l'EKKE

Cet oligomère présente l'avantage de posséder une T_f de 216°C et d'être stable jusqu'à 300°C environ (avec une température de perte de masse à 5% ($T_{\text{perte de masse } 5\%}$) de 300°C). En revanche, il ne possède aucune fonction réactive permettant d'envisager des couplages réactifs à l'état fondu.

Notre objectif consiste donc dans un premier temps à fonctionnaliser cet oligomère.

Plusieurs voies sont alors envisagées :

1) La synthèse dite par voie indirecte consiste à la fonctionnalisation de l'EKKE par diverses réactions :

- Nitration : incorporation de groupements nitro pouvant être hydrogénés en amine (étudiés sur des PEEK et PES)^{109,110}
- Réaction de Friedel-Crafts avec un anhydride permettant l'incorporation d'extrémités acide carboxylique (étudié sur des EKE)¹³
- Réaction de Friedel-Crafts avec des mono chlorure d'acyle porteurs d'un groupement X de différentes natures (Figure I. 24).

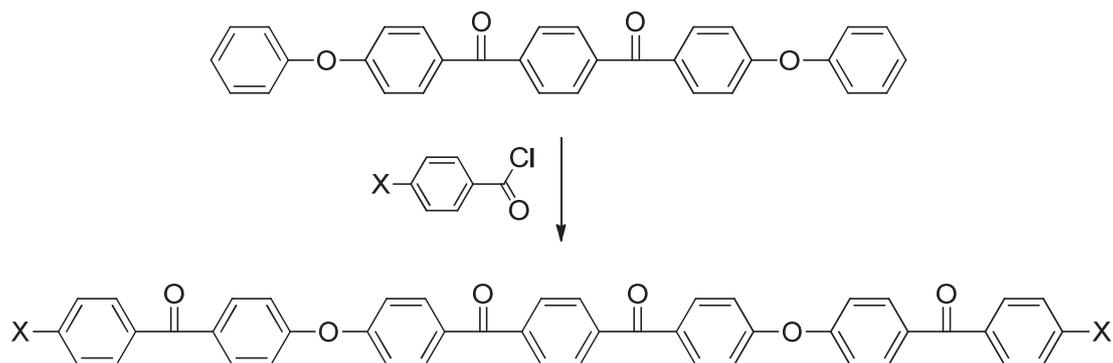


Figure I. 24 : Fonctionnalisation d'un EKE par acylation de Friedel-Crafts

2) La synthèse dite par voie directe d'EKE bifonctionnalisés X-EKE-X. Cette technique peut être menée par acylation de Friedel-Crafts entre un monomère mono fonctionnalisé X comme le diphenyl éther mono substitué (DPE-X) et le TPC dans des conditions classiques (Figure I. 25).

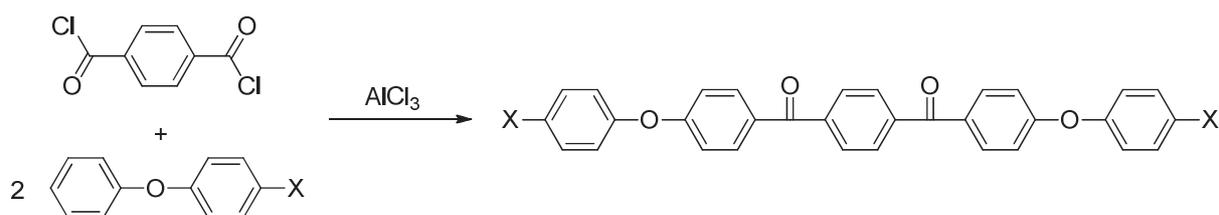


Figure I. 25 : Synthèse d'un X-EKE-X par acylation de Friedel-Crafts

Nous avons orienté ce travail de thèse vers l'étude et la réalisation de cette deuxième voie dite directe.

I.5. Conclusions

Nous avons présenté à travers cette étude bibliographique les différentes techniques permettant la synthèse de PEKK.

Les techniques en solution s'avèrent inadaptées à une polymérisation in-situ principalement du fait de l'utilisation de solvant et de la condensation de sous produit. La polymérisation par ouverture de cycle semble plus pertinente du fait qu'elle n'entraîne aucune condensation. En revanche, le coût des matières premières ainsi que la synthèse des macrocycles précurseurs de la ROP en milieux dilués restent des verrous industriels.

L'allongement de chaîne par couplage chimique semble une voie prometteuse afin de mener des polymérisations sans condensation. De plus, différentes techniques sont décrites et déjà adaptées à la synthèse de matériaux hautes performances. Cette technique peut être représentée par la réaction entre un oligomère à extrémités réactives X et un coupleur de chaîne Y-A-Y formant un pont "ZAZ" (Figure I. 26).

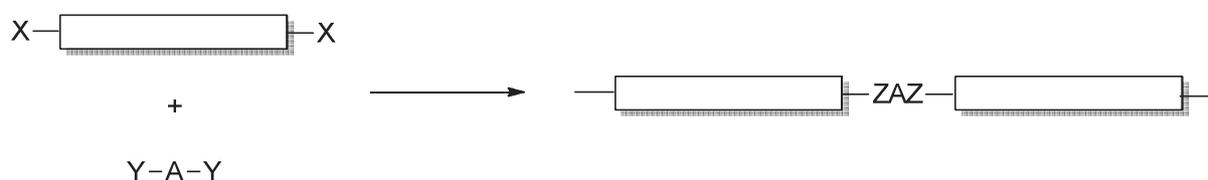


Figure I. 26 : Pont ZAZ d'un couplage réactif

Cependant, un des verrous technologiques sera l'influence des ponts "ZAZ" sur les propriétés finales des polymères.

Nous avons donc choisi d'étudier l'allongement de chaîne de monomères bi-fonctionnalisés X-EKKE-X grâce à des coupleurs de chaînes aboutissant à la synthèse de PEKK préférentiellement semi-cristallin. La Figure I. 27 ci-dessous illustre les différents EKKE bi-fonctionnalisés et leur voies de synthèse envisagées dans le cadre de ces travaux de thèse.

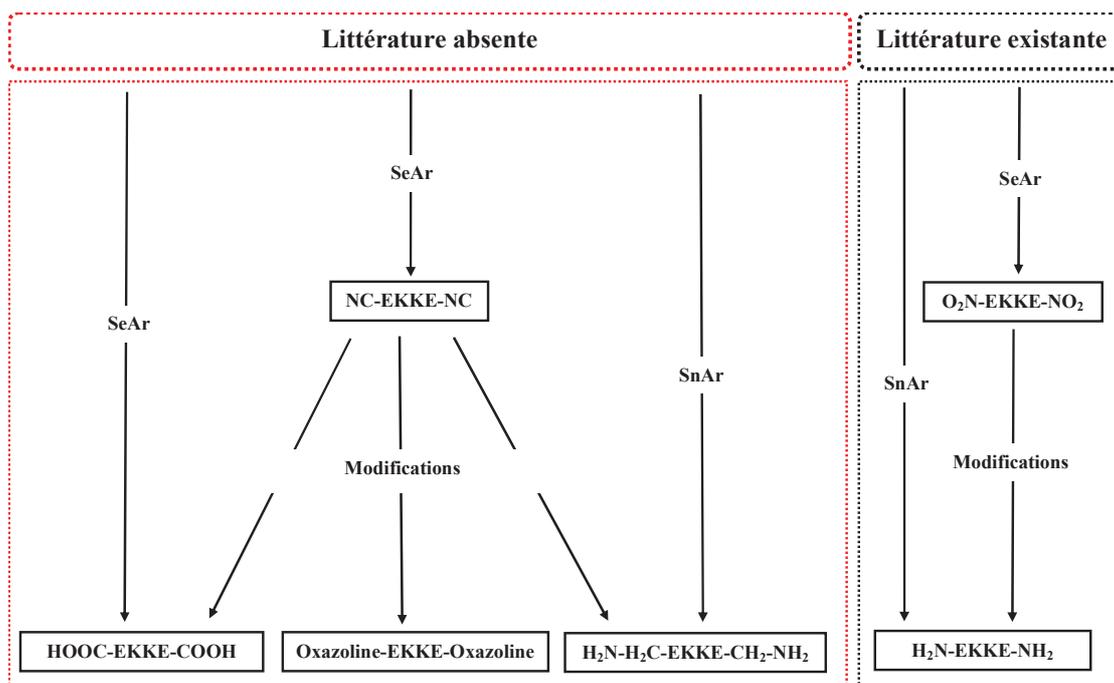


Figure I. 27 : Voies de synthèses des X-EKKE-X

La partie de droite illustre les voies présentes dans la littérature concernant les monomères O₂N-EKKE-NO₂ et H₂N-EKKE-NH₂. Les recherches s'y intéressant sont principalement menées dans le cadre de travaux étudiant la synthèse de polyimides. La partie en rouge met en avant les différentes voies innovantes envisagées dans ce projet.

Les chapitre II et III de ce manuscrit traitent de la synthèse et caractérisation de ces monomères X-EKKE-X.

I.6. Références bibliographiques

1. Füzessey, S. Polyaryléthercétones (PAEK). *Tech. l'ingénieurs* **A3395**, 1–11 (1987).
2. Towle, I. Method for preparing poly(ether ketone ketones) - WO 2011/004164 A2. (2011).
3. Pardos, F. Polyaryléthercétones PAEK - Aspects économiques. *Tech. l'ingénieurs* **AM3395v2**, (2012).
4. Gardner, K., Hsiao, B. S., Matheson Jr, R. R. & Wood, B. A. Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone). *Polymer (Guildf)*. **33**, 2483–2495 (1992).
5. Sauer, B. B., Hsiao, S. & Faron, L. Miscibility and phase properties of poly (aryl ether ketone) s with three high temperature thermoplastic polyimides. *Polymer (Guildf)*. **37**, 445–453 (1996).
6. Cao, J., Su, W., Wu, Z., Kitayama, T. & Hatada, K. Synthesis and properties of poly(ether ether ketone)-poly(ether sulfone) block copolymer. *Polymer (Guildf)*. **35**, 3549–3556 (1994).
7. Jiang, J., Ding, N. & Cai, M. Synthesis and properties of copolymers of poly(ether ketone ketone) and poly(ether amide ether amide ether ketone ketone). *Polym. Int.* **60**, 240–246 (2011).
8. Huang, B., Zhu, M. & Cai, M. Synthesis and Characterization of Poly (ether amide ether ketone)/ Poly (ether ketone ketone) Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **119**, 647–653 (2010).
9. Zhao, H., Xi, Q. & Cai, M. Synthesis and properties of novel poly(aryl ether ketone)s containing imide linkages in the main chains. *Polym. Bull.* **67**, 1139–1152 (2011).
10. Cai, M., Xiao, F., Ding, N. & Song, C. Synthesis of poly(aryl ether ketone)s containing diphenyl moieties by electrophilic Friedel-Crafts solution polycondensation. *Polym. Adv. Technol.* **20**, 981–986 (2009).

11. Zolotukhin, M. G., Abajo, J. D. E., Alvarez, J. C., Campa, J. G. D. E. L. A. & Rueda, D. R. Synthesis of Novel Polyaryl (ether – ketones) with tert -Butyl Pendent Groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **36**, 1251–1256 (1998).
12. Liu, B. *et al.* Poly(aryl ether ketone)s with (3-methyl)phenyl and (3-trifluoromethyl)phenyl side groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **40**, 3392–3398 (2002).
13. Zolotukhin, M. G., Colquhoun, H. M., Sestiaa, L. G., Rueda, D. R. & Flot, D. One-Pot Synthesis and Characterization of Soluble Poly(aryl ether–ketone)s Having Pendant Carboxyl Groups. *Macromolecules* **36**, 4766–4771 (2003).
14. Cai, M., Zhu, M. & Yu, Y. Synthesis and Characterization of Poly (ether ketone ether ketone)/ Poly (ether ether ketone ketone) Copolymers Containing Naphthalene and Pendant Cyano Groups. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 3225–3231 (2009).
15. Newton, A. B. & Rose, J. B. Relative reactivities of the functional groups involved in synthesis of poly(phenylene ether sulphones) from halogenated derivatives of diphenyl sulphone. *Polymer (Guildf)*. **13**, 465–474 (1972).
16. Teasley, M. F. & Hsiao, B. S. Synthesis and Characterization of Poly(oxy-1,3-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) and Related Polymers. *Macromolecules* **29**, 6432–6441 (1996).
17. Farnham, A. G., Clendinning, R. A., Hale, W. F., Johnson, R. N. & Merriam, C. N. Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **5**, 2375–2398 (1967).
18. Attwood, T. E. *et al.* Synthesis and properties of polyaryletherketones. *Polymer (Guildf)*. **22**, 1096–1102 (1981).
19. Ohno, M., Takata, T. & Endo, T. Synthesis of a novel naphthalene-based poly(arylene ether ketone) with high solubility and thermal stability. *Macromolecules* **27**, 3447–3448 (1994).

20. Jaycox, G. D. Azobenzene modified poly(aryl ether ketone amide)s. 1. Synthesis and physical properties. *Polymer (Guildf)*. **39**, 2589–2596 (1998).
21. Hergenrother, P. M., Wakelyn, N. T. & Havens, S. J. Polyimides Containing Carbonyl and Ether Connecting Groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **25**, 1093–1103 (1987).
22. Park, S. K. & Kim, S. Y. Synthesis of Poly(arylene ether ketone)s Containing Trifluoromethyl Groups via Nitro Displacement Reaction. *Macromolecules* **31**, 3385–3387 (1998).
23. Friedel, C. & Crafts, J.-M. Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **84**, 1392–1395 (1877).
24. Friedel, C. & Crafts, J.-M. Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **84**, 1450–1454 (1877).
25. Bonner, W. H. Aromatic polyketones and preparation thereof - US Patent 3065205. (1962).
26. Sakaguchi, Y., Kimura, K., Omori, M. & Yamashita, Y. Polymerization behavior of poly(ether ketone) via Friedel-Crafts Acylation studied by End-Group Analysis with H NMR. *Polym. J.* **34**, 219–224 (2002).
27. Goodman, I., McIntyre, J. . & Russell, W. British Patent 971 227. (1964).
28. Calloway, N. O. The Friedel-Crafts syntheses. *Chem. Rev.* **17**, 327–392 (1935).
29. Sakaguchi, Y., Tokai, M. & Kato, Y. Synthesis of poly(eter ketone) by Friedel-Craft acylation : effects of reaction conditions. *Polymer (Guildf)*. **34**, 1512–1515 (1993).
30. Jansons, V. & Gors, H. C. Preparation of aromatic polymers WO8403892A1. (1984).
31. Horner, P. J. & Whiteley, R. H. Aromatic Ether-Ketone-'X' Part 1 : Synthesis and properties. *J. Mater. Chem.* **1**, 271–280 (1991).

32. Cai, M., Zhu, M., Qian, J. & Sun, Y. Synthesis of aromatic poly(ether amide amide ether ketone ketone)s by electrophilic Friedel-Crafts solution polycondensation. *Polym. Adv. Technol.* **22**, 1007–1013 (2011).
33. Cai, M., Zhu, M., Wang, P. & Song, C. Synthesis and properties of novel poly(aryl ether ketone)s containing both diphenyl moiety and amide linkages in the main chains. *Polymer (Guildf)*. **51**, 1293–1300 (2010).
34. Brunette, C. M. & Gay, F. P. Ordered polyetherketones US 4816556 A. (1989).
35. Hodge, P., Colquhoun, H. M. & Williams, D. J. From macrocycles to macromolecules - and back again. *Chem. Ind.* **5**, 162–167 (1998).
36. Mullins, M. J., Woo, E. P., Murray, D. J. & Bishop, M. T. Opening rings to polyethers. *Am. Chem. Soc. Chemtech* 25–28 (1993).
37. Knops, P., Sendhoff, N., Mekelburger, H.-B. & Vogtle, F. HighDilution Reactions - New synthetic Applications. *Top. Curr. Chem.* **161**, 1–36 (1991).
38. Guo, Q. Z., Wang, H. H., Wu, J. Y., Guo, D. & Chen, T. L. Synthesis and ring-opening polymerization of macrocyclic aryl ketone oligomers. *Polym. Adv. Technol.* **21**, 290–295 (2010).
39. Chan, K. P., Wang, Y., Hay, A. S., Hronowski, X. L. & Cotter, R. J. Synthesis and Characterization of Novel Cyclic (Aryl Ether Ketone)s, Cyclic (Aryl Ether Phthalazine)s, and Cyclic (Aryl Ether Isoquinoline)s. *Macromol. Chem. Phys.* **28**, 6705–6717 (1995).
40. Chen, M., Guzei, I., Rheingold, A. L. & Gibson, H. W. Novel Macrocyclic by Friedel-Crafts Acylation Cyclization. *Macromolecules* **30**, 2516–2518 (1997).
41. Guo, G., Bo, S. & Chen, T. Synthesis of macrocyclic Arylene ketone oligomers containing the phthaloyl moiety by Friedel-Craft Acylation Reaction. *Chem. Lett.* **33**, 414–415 (2004).
42. Cella, J. A., Talley, J. J. & Fukuyama, J. M. The preparation of Novel Cyclic Oligomers. *Polym. Prepr. - Div. Polym. Chem. - Am. Chem. Soc.* **30**, 581–582 (1989).

43. Cella, J. A., Fukuyama, J. M., Guggenheim, T. L. & Faler, G. R. Ring-Opening Polymerization Of Ether Thioether Imides And Ketones Via Aromatic Ether Exchange. *Polym. Prepr. - Div. Polym. Chem. - Am. Chem. Soc.* **30**, 142 (1989).
44. Ercolani, G., Mandolini, L., Mencarelli, P. & Roelens, S. Macrocyclization under Thermodynamic Control. A Theoretical Study and Its Application to the Equilibrium Cyclooligomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3901–3908 (1993).
45. Attwood, T. E., Newton, A. B. & Rose, J. B. Kinetic investigation of the synthesis of a polyethersulphone. *Br. Polym. J.* **4**, 391–399 (1972).
46. Wang, Y., Chan, K. P. & Hay, A. S. Ring-opening polymerization of macrocyclic aryl ether ketone oligomers containing the 1,2-dibenzoylbenzene moiety. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **34**, 375–385 (1996).
47. Colquhoun, H. M., Dudman, C. C., Thomas, M., Mahoney, C. A. O. & David, J. Synthesis , Structure , and Ring-opening Polymerisation of Strained Macrocyclic Biaryls : a New Route to High-performance Materialst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 336–339 (1990).
48. Ding, Y. & Hay, A. S. Synthesis of Macrocyclic Aryl Ethers Containing the Tetraphenylbenzene Moiety. *Macromolecules* **29**, 3090–3095 (1996).
49. Gao, C. & Hay, A. S. New crosslinkable cyclic aryl ether ketones containing the trans-1,2-diphenylcyclopropane moiety. *Polymer (Guildf)*. **36**, 4141–4146 (1995).
50. Wang, Y.-F., Paventi, M. & Hay, A. S. Synthesis and characterization of novel macrocycli aryl ether oligomers caontaining a diphenylacetylene moiety. *Polym. Prepr.* **36**, 128–129 (1995).
51. Wang, Y.-F., Chan, K. P. & Hay, A. S. Ring-opening Polymerization and rheological studies of macrocyclic aryl ether ketone oligomers. *Polym. Prepr.* **36**, 130–131 (1995).
52. Chan, K. P., Wang, Y. & Hay, A. S. Convenient Synthesis and Facile Polymerization of Cyclic Aryl Ether Ketones Containing the 1,2-Dibenzoylbenzene Moiety. *Macromolecules* **28**, 653–655 (1995).

53. Wang, Y., Chan, K. P. & Hay, A. S. Rheological and Chemorheological Studies of Cyclic Aryl Ether Ketone and Aryl Ether Thioether Ketone Oligomers Containing the 1,2-Dibenzoylbenzene Moiety. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 831–843 (1996).
54. Jiang, H., Chen, T., Bo, S. & Xu, J. Novel Macrocyclic Precursors of Phenolphthalein Poly(arylene ether ketone) and Poly(arylene ether sulfone): Synthesis and Polymerization. *Macromolecules* **30**, 7345–7347 (1997).
55. Mullins, M. J., Woo, E. P., Balon, K. E., Murray, D. J. & Chen, C.-C. C. Cyclic poly(aryl ether) oligomers - US 5 264 538 A. (1993).
56. Ben-Haida, A., Colquhoun, H. M., Hodge, P. & Williams, D. J. Cyclic oligomers of poly(ether ketone) (PEK): synthesis, extraction from polymer, fractionation, and characterisation of the cyclic trimer, tetramer and pentamer. *J. Mater. Chem.* **10**, 2011–2016 (2000).
57. Ben-Haida, A. *et al.* Ring-closing depolymerisation of aromatic polyethers. *Chem. Commun.* 1533–1534 (1997).
58. Chen, M. & Gibson, H. W. Large-Sized Macrocyclic Monomeric Precursors of Poly(ether ether ketone): Synthesis and Polymerization. *Macromolecules* **29**, 5502–5504 (1996).
59. Chen, M., Fronczekb, F. & Gibson, H. W. Concise synthesis and characterization of 30-membered macrocyclic monomer for poly(ether ether ketone). *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 4069–4078 (1996).
60. Qi, Y., Chen, T. & Xu, J. Synthesis of cyclic precursors of poly(ether ether ketone). *Polym. Bull.* **42**, 245–249 (1999).
61. Ben-Haida, A., Colquhoun, H. M., Hodge, P. & Williams, D. J. Synthesis of a Catechol-Based Poly(ether ether ketone) (“o -PEEK”) by Classical Step-Growth Polymerization and by Entropically Driven Ring-Opening Polymerization of Macrocyclic Oligomers. *Macromolecules* **39**, 6467–6472 (2006).

62. Baxter, I. *et al.* Macrocyclic oligomers of the aromatic polyetherketone “PK99” synthesis, fractionation, structural characterisation and ring-opening polymerisation. *J. Mater. Chem.* **10**, 309–314 (2000).
63. Yamashita, K., Hriuchi, S. & Yamauchi, K. Cyclic polyphenylene ether ether ketone composition and method for producing the same - US 2012/025986 A1. (2012).
64. Potter, K. D. The early history of the resin transfer moulding process for aerospace applications. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **30**, 619–621 (1999).
65. Wang, P. Étude numérique et expérimentale de procédé d'élaboration des matériaux composites par infusion de résine. (2010).
66. F. Boinot; A. Gurliat. Moulage par injection de résine à basse pression ou procédé RTM. *Tech. l'ingénieurs AM5:A.3728*, 1–12 (1991).
67. Rudd, C. D. in *ASM Handb. Vol. 21 Compos.* (Miracle, D. B. & Donaldson, S. L.) 492–500 (2001).
68. Binétruy, C. Physique du moulage des composites avancés : applications. *Tech. l'ingénieurs AM3719*, (2006).
69. Van Rijswijk, K. & Bersee, H. E. N. Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites – An overview. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **38**, 666–681 (2007).
70. Choumer, S. & Nivert, C. Moulage des thermodurcissables par le procédé RIM. *Tech. l'ingénieurs AM3715*, (2004).
71. Véricourt, M. de. Composites : thermoplastiques contre thermodurcissables, le match. *JEC Compos. Show* (2010).
72. Mairtin, P. O., McDonnell, P., Connor, M. T., Eder, R. & O Bradaigh, C. M. Process investigation of a liquid PA-12/carbon fibre moulding system. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **32**, 915–923 (2001).

73. Luisier, A., Bourban, P. & Månson, J. E. Time–Temperature–Transformation Diagram for Reactive Processing of Polyamide 12. *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 963–972 (2001).
74. Parton, H. *et al.* Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites. *Polymer (Guildf)*. **46**, 9871–9880 (2005).
75. Baets, J., Devaux, J. & Verpoest, I. Toughening of Basalt Fiber-Reinforced Composites with a Cyclic Butylene Terephthalate Matrix by a Nonisothermal Production Method. *Adv. Polym. Technol.* **29**, 70–79 (2009).
76. Baets, J., Dutoit, M., Devaux, J. & Verpoest, I. Toughening of glass fiber reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by addition of polycaprolactone. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **39**, 13–18 (2008).
77. Baets, J., Godara, a., Devaux, J. & Verpoest, I. Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 346–352 (2010).
78. Baets, J., Godara, a., Devaux, J. & Verpoest, I. Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **39**, 1756–1761 (2008).
79. Ghislain van den Broek d’Obrenan. Adaptation du procédé RTM (Moulage par Transfert de Résine) à la mise en oeuvre de matériaux composites à matrice thermoplastique. *Thèse Insa Lyon N°ISAL 2011ISAL0112* (2011).
80. Gong, Y. & Yang, G. All-polyamide composites prepared by resin transfer molding. *J. Mater. Sci.* **45**, 5237–5243 (2010).
81. Gong, Y., Liu, A. & Yang, G. Polyamide single polymer composites prepared via in situ anionic polymerization of ϵ -caprolactam. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **41**, 1006–1011 (2010).
82. Gong, Y. & Yang, G. Manufacturing and physical properties of all-polyamide composites. *J. Mater. Sci.* **44**, 4639–4644 (2009).

83. Van Rijswijk, K., Bersee, H. E. N., Beukers, A., Picken, S. J. & van Geenen, A. A. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: Influence of polymerisation temperature on matrix properties. *Polym. Test.* **25**, 392–404 (2006).
84. Van Rijswijk, K., Lindstedt, S., Vlasveld, D. P. N., Bersee, H. E. N. & Beukers, a. Reactive processing of anionic polyamide-6 for application in fiber composites: A comparative study with melt processed polyamides and nanocomposites. *Polym. Test.* **25**, 873–887 (2006).
85. Van Rijswijk, K., Bersee, H. E. N., Jager, W. F. & Picken, S. J. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **37**, 949–956 (2006).
86. Nagahata, R. *et al.* Solid-Phase Thermal Polymerization of Macrocyclic Ethylene Terephthalate Dimer Using Various. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **38**, 3360–3368 (2000).
87. Nagahata, R. *et al.* Thermal polymerization of uniform macrocyclic ethylene terephthalate dimer. *Polymer (Guildf).* **42**, 1275–1279 (2001).
88. Parton, H. & Verpoest, I. In situ polymerization of thermoplastic composites based on cyclic oligomers. *Polym. Compos.* **26**, 60–65 (2005).
89. EADS France. *Projet DINAMIT EADS Innovation Works.* (2007).
90. Cabanetos, C. *et al.* Simpler and more efficient strategy to stabilize the chromophore orientation in electro-optic polymers with copper-free thermal Huisgen reaction. *Polymer (Guildf).* **52**, 2286–2294 (2011).
91. Néry, L., Lefebvre, H. & Fradet, A. Kinetic and Mechanistic Studies of Carboxylic Acid–Bisoxazoline Chain-Coupling Reactions. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1755–1764 (2003).
92. Dijkstra, A. J., Goodman, I. & Reid, J. A. W. Polyester compositions and shaping process U. S. Pat. 3,553,157. (1971).

93. Inata, H. & Matsumura, S. Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters. *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3325–3337 (1985).
94. Inata, H. & Matsumura, S. Chain extenders for polyester. II. Reactivities of carboxyl-addition-type chain extenders; bis cyclic-imino-ethers. *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5193–5202 (1986).
95. Culbertson, B. M. Cyclic imino ethers in step-growth polymerizations. *Prog. Polym. Sci.* **27**, 579–626 (2002).
96. Lustoň, J., Bohme, F., Komber, H. & Pompe, G. Unsaturated 2-Oxazoline End Capping of Liquid Crystalline Polyester by Reactive Processing and in a Solution. *J. Appl. Polym. Sci.* **72**, 1047–1053 (1999).
97. Tsutomu, K., Izu, M., Hatta, M., Matsuda, T. & Fukui, K. Synthesis of polyamides by the polyaddition of bisimidazoline with dicarboxylic acids. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **5**, 1129–1135 (1967).
98. Fischer, T., Fradet, A. & Judas, D. Polymères et copolymères issus de l'addition d'oligomères à terminaisons di-carboxy et de bisimidazolines et leur procédé d'obtention - EP 0739924 A1. (1996).
99. Culbertson, B. M. & Xue, Y. Synthesis of 2-(p-aminophenyl)oxazoline and its cationic polymerization studies by differential scanning calorimetry. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **34**, 1739–1746 (1997).
100. Matsumura, S., Inata, H., Umetani, H. & Okada, M. Process for producing a thermoset resin - US Pat 4,931,512. (1990).
101. Hong, J. H. *et al.* Studies on the recycling of glycolized nylon 66 using novel chain extenders. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 392–400 (2008).
102. Scaffaro, R. *et al.* Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene-acrylic acid copolymer and a low molar mass bis-oxazoline. *Polymer (Guildf)*. **44**, 6951–6957 (2003).

103. Jeziórska, R. Studies on reactive compatibilisation of polyamide 6/poly(butylene terephthalate) blends by low molecular weight bis-oxazoline. *Polym. Degrad. Stab.* **90**, 224–233 (2005).
104. Nery, L., Lefebvre, H. & Fradet, A. Polyamide-polyester multiblock copolymers by chain-coupling reactions of carboxy-terminated polymers with phenylene and pyridylene bisoxazolines. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **43**, 1331–1341 (2005).
105. Néry, L., Lefebvre, H. & Fradet, A. Chain Extension of Carboxy-Terminated Aliphatic Polyamides and Polyesters by Arylene and Pyridylene Bisoxazolines. *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 448–455 (2004).
106. Luston, J., Kronek, J. & Janigova, I. Synthesis and Polymerization Reactions of Cyclic Imino Ethers. 4. Aromatic Poly(ester amide)s of the AA+BB Type on the Basis of 2-Oxazolines. *J. Macromol. Sci. Part A* **47**, 716–724 (2010).
107. Luston, J., Kronek, J., Markus, O., Janigova, I. & Bohme, F. Synthesis and polymerization reactions of cyclic imino ethers . 3. Poly (ester amide) s of the AA +BB type on the basis of 2-oxazolines. *Polym. Adv. Technol.* **18**, 165–172 (2007).
108. Douhi, A., Fradet, A. & Judas, D. Polymères et copolymères issus de l'addition d'oligomères à terminaisons di-carboxy et de bisoxazines ou de bisoxazolines - EP 0581642 A1. (1993).
109. Conceição, T. F. *et al.* Preparation and characterization of poly(ether ether ketone) derivatives. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**, 111–116 (2008).
110. Cui, W. Method for nitrating and aminating an aryl polymer - US 6,878,803 B2. (2005).

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de
monomères bi-fonctionnalisés

CHAPITRE II : SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DE MONOMERES
BI-FONCTIONNALISES

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

II.1. Introduction	64
II.2. Synthèse des monomères	65
II.2.1 Synthèse du NC-EKKE-CN <i>para</i> substitué	67
II.2.1.a. Optimisation des conditions opératoires	68
II.2.1.b. Purifications	69
II.2.2 Caractérisations du NC-EKKE-CN <i>para</i> substitué	70
II.2.2.a. Caractérisation par IRTF	70
II.2.2.b. Caractérisation par RMN	71
II.2.2.c. Caractérisation par spectrométrie de masse LDI-TOF	73
II.2.2.d. Caractérisation par ATG	73
II.2.2.e. Caractérisation par DSC	74
II.2.3 Généralisation aux monomères X-EKKE-X	76
II.2.3.a. Synthèses et optimisations	76
II.2.3.b. Purifications des monomères	82
II.2.3.c. Caractérisations des monomères X-EKKE-X	84
II.3. Conclusions	87
II.4. Partie expérimentale	89
II.4.1 Préparations et caractérisations des monomères	89
II.4.1.a. Synthèse du O ₂ N-EKKE-NO ₂	89
II.4.1.b. Synthèse du NC-EKKE-CN <i>para</i> substitué	93
II.4.1.c. Synthèse du NC-EKKE-CN <i>méta</i> substitué	94
II.4.1.d. Synthèse du NC-H ₂ C-EKKE-CH ₂ -CN	98
II.4.1.e. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH <i>para</i> substitué	101
II.4.1.f. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH <i>méta</i> substitué	105
II.4.1.g. Synthèse du HOOC-H ₂ C-EKKE-CH ₂ -COOH	109
II.5. Références bibliographiques	113

II.1. Introduction

Nous avons expliqué dans le chapitre I qu'afin de permettre la synthèse de polymère PEKK par allongement de chaîne sans condensation, il est primordial de synthétiser et de caractériser de nouveaux monomères bi-fonctionnalisés. Ces monomères doivent être capables de réagir in-situ et posséder d'excellentes propriétés thermiques afin de résister aux contraintes thermiques qu'imposent le RTM.

Ce chapitre présente donc la synthèse et la caractérisation de sept monomères X-EKKE-X obtenus une réaction d'acylation de Friedel-Crafts.

Nous détaillerons l'ensemble de notre démarche du point de vue de l'optimisation de la synthèse et de la purification des monomères. Puis, une étude approfondie de la structure ainsi que du comportement et de la stabilité thermique de ces différentes structures seront présentées.

Les essais ont été menés sur des EKKE à extrémités nitro (NO₂), nitrile (CN), et acide carboxylique (COOH). Les monomères à extrémités COOH sont des candidats à un couplage chimique sans condensation. En revanche, les monomères à extrémités NO₂ et CN ne conduisent pas directement à un polymère thermoplastique. Ils ont été envisagés comme des intermédiaires à la synthèse d'autres extrémités réactives.

Dans un esprit de clarté et de compréhension, ce chapitre ne respecte pas l'ordre chronologique des essais. Nous présentons dans un premier temps, l'ensemble du travail réalisé sur le monomère NC-EKKE-CN *para* substitué que nous généraliserons aux six autres structures par la suite.

II.2. Synthèse des monomères

La synthèse de monomère X-EKKE-X par l'acylation de Friedel-Crafts à partir d'un réactif comme un diphenyl éther mono substitué X (DPE-X) est conditionnée par l'effet électronique du groupement terminal (X) qui oriente et gouverne le lieu de l'attaque électrophile. Ces effets électroniques sont présentés dans le Tableau II. 1 d'après les règles d'Holleman.

Tableau II. 1 : Effets électroniques de substituants X

Groupement X	-NR ₂ ; -OR	Alkyle	Halogéné ; -CF ₃ ; NH ₃ ⁺	-NO ₂ ; -CN ; -COR -SO ₃ R
<i>Effet électronique</i>	Donneur	Donneur	Attracteur	Attracteur
<i>Activation</i>	Très activant	Activant	Désactivant	Très désactivant

Un groupement X électro-attracteur permet de désactiver le phényle porteur de groupement X (en rouge, Figure II. 1) ce qui oriente la réaction sur le deuxième cycle aromatique (du diphenyléther). L'effet mésomère de la fonction éther ainsi que l'encombrement stérique orientent l'attaque électrophile en position *para* uniquement (marquée par un astérisque, Figure II. 1). A l'inverse, un groupement électro-donneur active le phényle porteur de ce groupement X ce qui conduira à des substitutions multiples sur le cycles aromatique et n'aboutira pas à la synthèse d'un monomère X-EKKE-X.

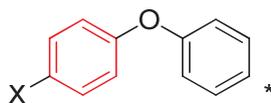


Figure II. 1 : Effet électronique du groupement X sur le diphenyle éther (DPE-X)

Les groupements nitrile (CN), nitro (NO₂) ou acide carboxylique (COOH) apparaissent comme d'excellents candidats à une synthèse par acylation de Friedel-Crafts à partir d'un réactif DPE-X de par leur effet électro-attracteur désactivant. Au contraire, des fonctions amine (NH₂) ou alcool (OH) ne permettent pas d'envisager une synthèse d'X-EKKE-X par cette voie car elles ont un effet électro-donneur activant.

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Le mécanisme de synthèse d'un monomère X-EKKE-X par l'acylation de Friedel-Crafts entre un DPE-X où X un groupement électro-attracteur et le chlorure d'acide téréphtalique (TPC) en présence de chlorure d'aluminium (AlCl_3) est présenté Figure II. 2.

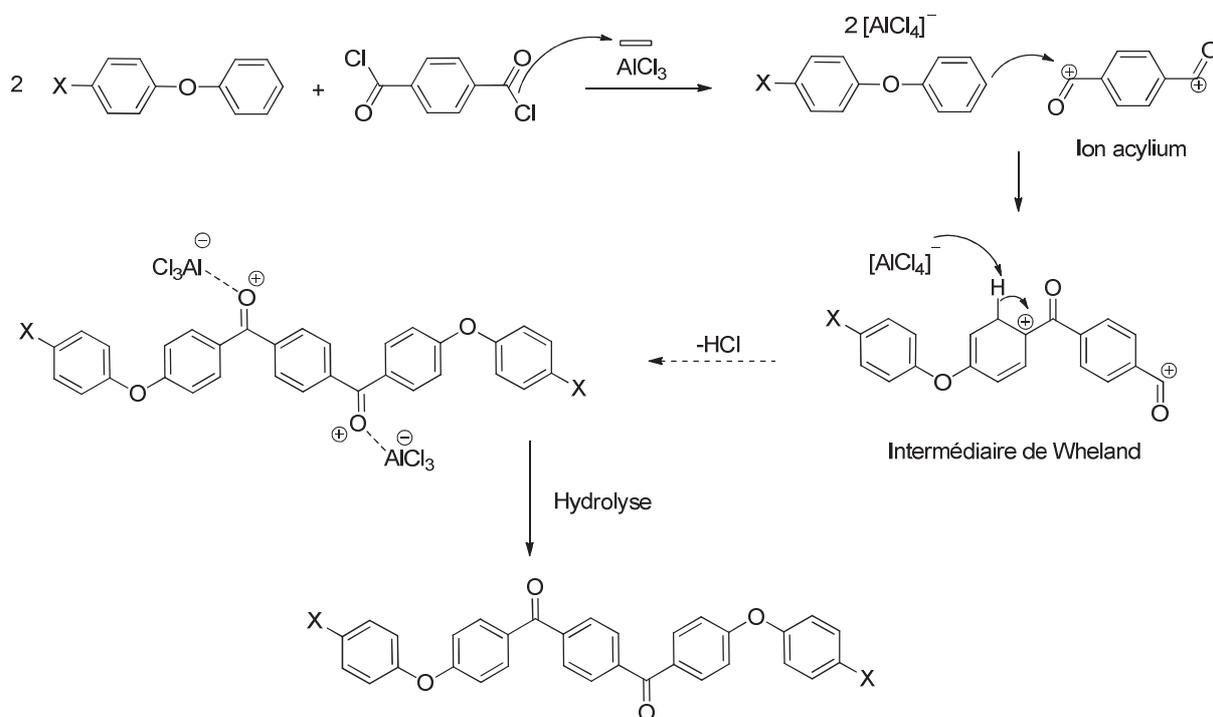


Figure II. 2 : Mécanisme de l'acylation de Friedel-Crafts pour un monomère X-EKKE-X

L'unique monomère X-EKKE-X décrit dans la littérature par cette approche est le $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$ selon deux méthodes. La première met en jeu le 4-nitrophényl phényl éther (DPE- NO_2) et les chlorures d'acyle TPC ou IPC en présence d' AlCl_3 dans le nitrobenzène (Figure II. 3)¹.

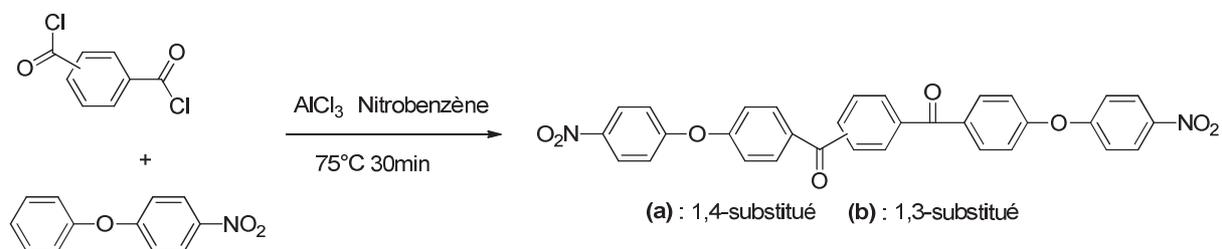


Figure II. 3 : Synthèse du $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$ par SeAr

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES BI-FONCTIONNALISÉS

Une seconde approche décrit l'action du réactif de Eaton (mélange 1:10 P₂O₅/acide méthylsulfonique) comme acide de Bronsted dans une réaction entre le DPE-NO₂ et l'acide téréphthalique². De cette manière, c'est la formation de l'acide carboxylique protoné qui permet la synthèse du O₂N-EKKE-NO₂ par acylation de Friedel-Crafts.

Les rendements et T_f des monomères synthétisés selon ces deux méthodes sont présentés dans le Tableau II. 2 ci-dessous.

Tableau II. 2 : Rendements et T_f des monomères O₂N-EKKE-NO₂^{1,2}

Monomère	Rendement (%)	T _f (°C)	Référence
1,4-substitué	72	269-275	¹
	44	261	²
1,3-substitué	81	140-142	¹

Comme présenté dans le chapitre I, l'EKKE peut être préparé à basse température (0-20°C) dans l'*o*-DCB³. Nous nous sommes donc basé sur cette méthode afin de synthétiser plusieurs structures X-EKKE-X bi-fonctionnalisés à extrémités nitro, nitrile et acide carboxylique. Pour chaque structure, le mode opératoire a été adapté afin d'optimiser les rendements.

II.2.1 Synthèse du NC-EKKE-CN *para* substitué

La synthèse du monomère NC-EKKE-CN *para* substitué se déroule entre le TPC et le 4-phénoxybenzonnitrile (DPE-CN) en proportion stœchiométrique 1:2 en présence d'AlCl₃ pendant 45 minutes dans différents solvants (Figure II. 4).

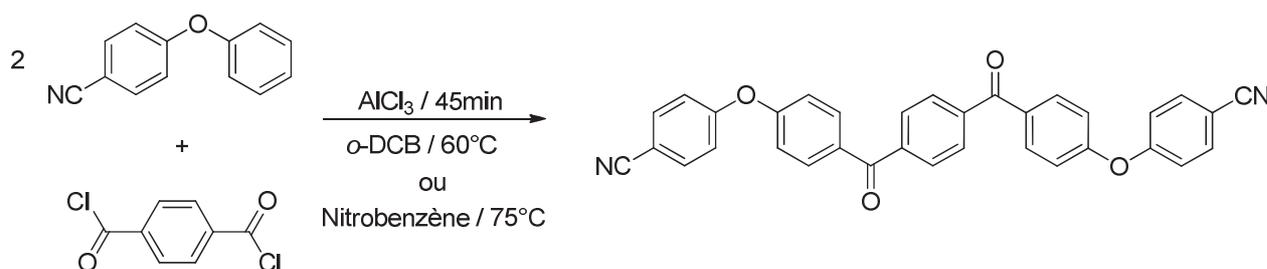


Figure II. 4 : Synthèse du NC-EKKE-CN *para* substitué par SeAr

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES BI-FONCTIONNALISÉS

Le mécanisme réactionnel est identique à celui présenté Figure II. 2 avec la formation de l'ion acylium par action d' AlCl_3 . Une étape d'hydrolyse dans une solution d'acide chlorhydrique 10% permet la décomplexation et la précipitation du produit. Après traitement, le monomère NC-EKKE-CN est obtenu avec des rendements dépendant fortement des conditions opératoires.

II.2.1.a. Optimisation des conditions opératoires

Nous avons montré dans le chapitre I qu'un excès de catalyseur était nécessaire lors de la synthèse de PAEK par SeAr^4 . De plus, les fonctions terminales nitriles étant également susceptibles de complexer avec l' AlCl_3 , nous avons étudié l'influence de la quantité d' AlCl_3 . Nous avons également testé deux solvants, l'*o*-DCB (à 60°C) et le nitrobenzène (à 75°C). Le nitrobenzène présente l'avantage d'être inerte vis-à-vis de la réaction de Friedel-Crafts du fait de la présence du groupement nitro qui désactive le phényle. De plus, il est déjà décrit pour la synthèse du $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2^1$. En revanche, il présente les inconvénients d'être plus toxique et plus difficile à éliminer que l'*o*-DCB.

Le Tableau II. 3 représente différents essais réalisés pour le NC-EKKE-CN *para* substitué en fonction du solvant et de la quantité d' AlCl_3 . Le taux de réactif est une donnée industrielle qui illustre la proportion massique de réactifs par rapport au volume de solvant introduit. Ces essais d'optimisation ont été menés sur des quantités inférieures à 10 g.

Tableau II. 3 : Optimisation de la synthèse du NC-EKKE-CN *para* substitué

Essais	^a Equivalent molaire d' AlCl_3	Solvant	Taux de réactif (g/mL)	Rendement (%)
7	3	Nitrobenzène	0,34	23
19	6	Nitrobenzène	0,27	57
VP 1	7,2	Nitrobenzène	0,27	56
VP 9	6	<i>o</i>-DCB	0,24	97

^a Par rapport à la quantité de chlorure d'acyle

L'essai 7 a été conduit avec trois équivalents molaires en AlCl_3 dans le nitrobenzène afin de reprendre les conditions décrites dans la littérature¹. Nous observons une augmentation du rendement de 23 à 57% lorsque la quantité de catalyseur est doublée (essai 19) ce qui

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES BI-FONCTIONNALISÉS

confirme la complexation des extrémités nitrile avec l' AlCl_3 . En revanche, l'essai VP 1, avec 7,2 équivalents molaires (représentant un excès de 20% par rapport au nombre de fonctions complexantes disponibles), n'amène pas d'amélioration de la synthèse. La quantité optimale d' AlCl_3 est donc fixée à 6 équivalents.

L'essai VP 9 permet de mettre en évidence l'influence du solvant. Le rendement de la réaction augmente de 56 à 97% lorsque le nitrobenzène est substitué par l'*o*-DCB.

L'étude de l'augmentation des quantités de production dans les conditions optimisées de l'essai VP 9, nous permet de produire au laboratoire des batches de 30 g de NC-EKKE-CN *para* substitué avec un rendement de 92% (essai Cath 6).

II.2.1.b. Purifications

ARKEMA a mis en évidence que des résidus inorganiques (sous certaines formes spécifiques) pouvaient perturber le comportement des monomères et polymères à l'état fondu. Ces impuretés sont principalement des traces d'aluminium et de chlore issues de l' AlCl_3 ainsi que des traces de fer issues notamment des réactifs utilisés (DPE-X et AlCl_3).

La purification du NC-EKKE-CN *para* substitué la plus efficace a été réalisée par des recristallisations successives dans le DMAc puis l'*o*-DCB. Elle permet d'atteindre des taux d'impuretés similaires à l'EKKE non fonctionnalisé fourni par ARKEMA. Le Tableau II. 4 présente les teneurs massiques en aluminium, chlore et fer obtenues par dosage selon les méthodes de chromatographie ionique et de plasma couplé par induction (ICP) (détaillées en annexe).

Tableau II. 4 : Teneur massique en impuretés inorganiques

Produit	Recristallisation	Al (ppm)	Cl (ppm)	Fe (ppm)
^a EKKE non fonctionnalisé		653	2530	35
NC-EKKE-CN <i>para</i> substitué	DMAc	1051	18500	146
	1) DMAc + 2) <i>o</i> -DCB	247	2020	61

^a Fournit par Arkema (Lot Pi07)

II.2.2 Caractérisations du NC-EKKE-CN *para* substitué

La structure du NC-EKKE-CN *para* substitué a été analysée par Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), résonance magnétique nucléaire (RMN) et spectrométrie de masse LDI-TOF (Laser Desorption/Ionization - Time of flight). Ses propriétés thermiques ont été évaluées par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse enthalpique différentielle (DSC). Nous présentons les résultats concernant le grade avec les plus faibles teneurs en impuretés inorganiques.

II.2.2.a. Caractérisation par IRTF

Le spectre IRTF du NC-EKKE-CN *para* substitué, présenté Figure II. 5, permet de confirmer la synthèse du composé attendu avec la disparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ du chlorure d'acyle à 1725 cm^{-1} au profit de l'apparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ cétonique à 1648 cm^{-1} . De plus, les bandes caractéristiques du squelette EKKE et du groupement terminal CN à 2223 cm^{-1} sont également visibles et présentées dans le Tableau II. 5.

Tableau II. 5 : Principales caractéristiques des bandes IRTF du NC-EKKE-CN

Vibrations caractéristiques ν (cm^{-1})	TPC	DPE-CN	<i>para</i> -CN
C-O (éther)	-	1250	1242
C=O (cétone)	-	-	1648
C=C (aromatique)	-	1585-1483	1587-1493
C-H (aromatique)	3102-3055	3096-3062	3110-3084
C=O (chlorure d'acyle)	1725	-	-
C≡N (nitrile)	-	2226	2223

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES BI-FONCTIONNALISÉS

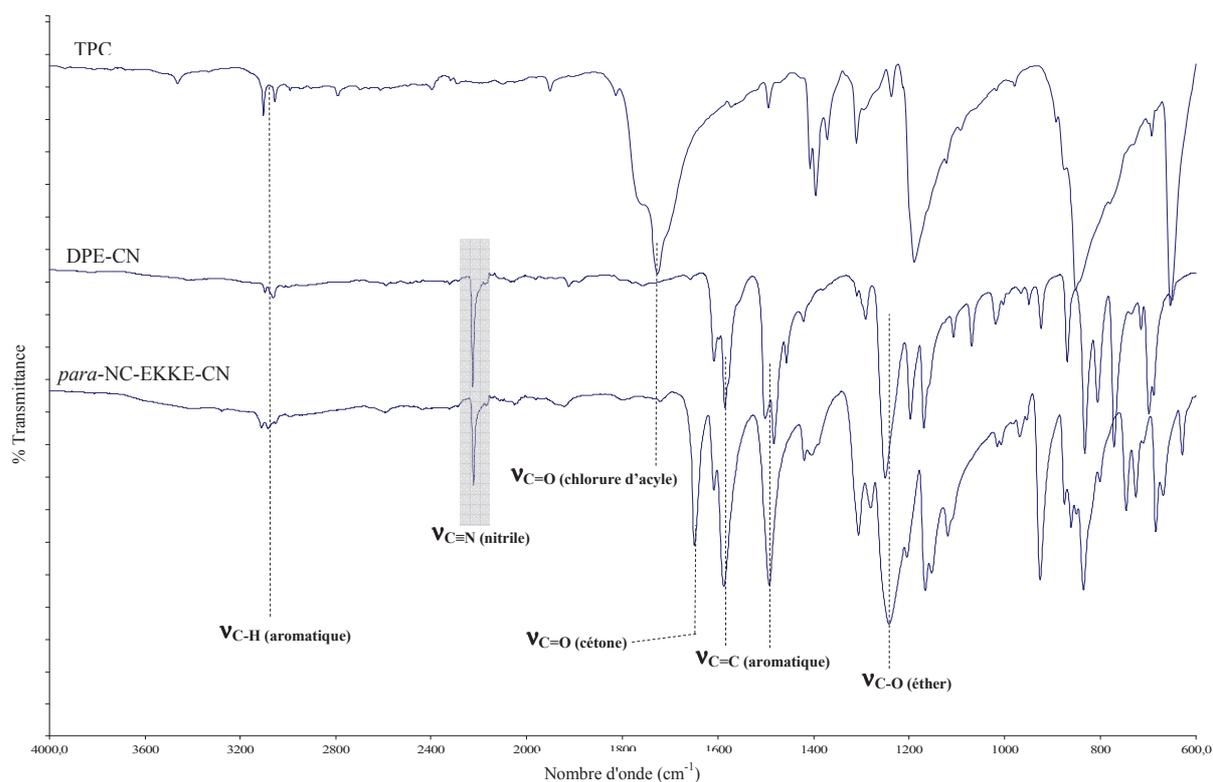


Figure II. 5 : Spectre IRTF à l'état solide du NC-EKKE-CN *para* substitué et des réactifs TPC et DPE-CN

II.2.2.b. Caractérisation par RMN

Les analyses RMN ^1H , ^{13}C et HSQC de ce monomère ont été menées dans un mélange chloroforme deutéré (CDCl_3) / anhydride trifluoroacétique (ATFA) (2/0,1 en volume). La réponse de l'ATFA est marquée par un astérisque.

Le spectre RMN ^1H (Figure II. 6) démontre la synthèse d'un monomère EKKE avec 20 protons aromatiques entre 7,95 et 7,16 ppm. La comparaison des analyses des réactifs (DPE-CN et TPC) nous permettent de confirmer la synthèse de l'unique structure NC-EKKE-CN *para* substitué. Les analyses RMN ^{13}C et HSQC, ci-dessous, appuient ce résultat (Figure II. 7 et Figure II. 8).

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

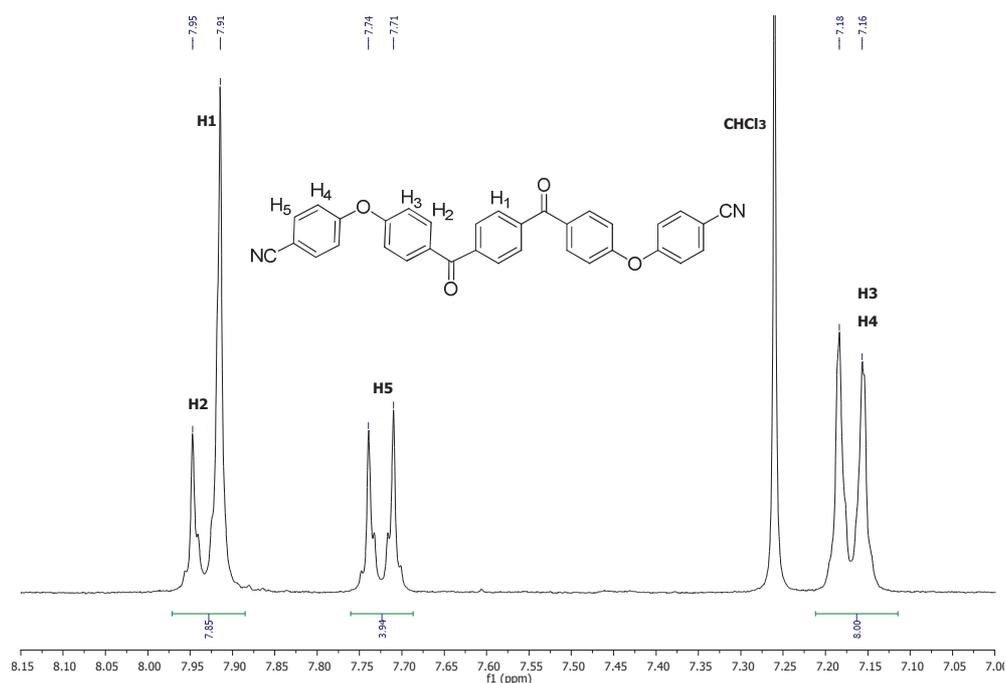


Figure II. 6 : Spectre RMN ^1H (300MHz) du NC-EKKE-CN *para* substitué dans un mélange $\text{CDCl}_3/\text{ATFA}$

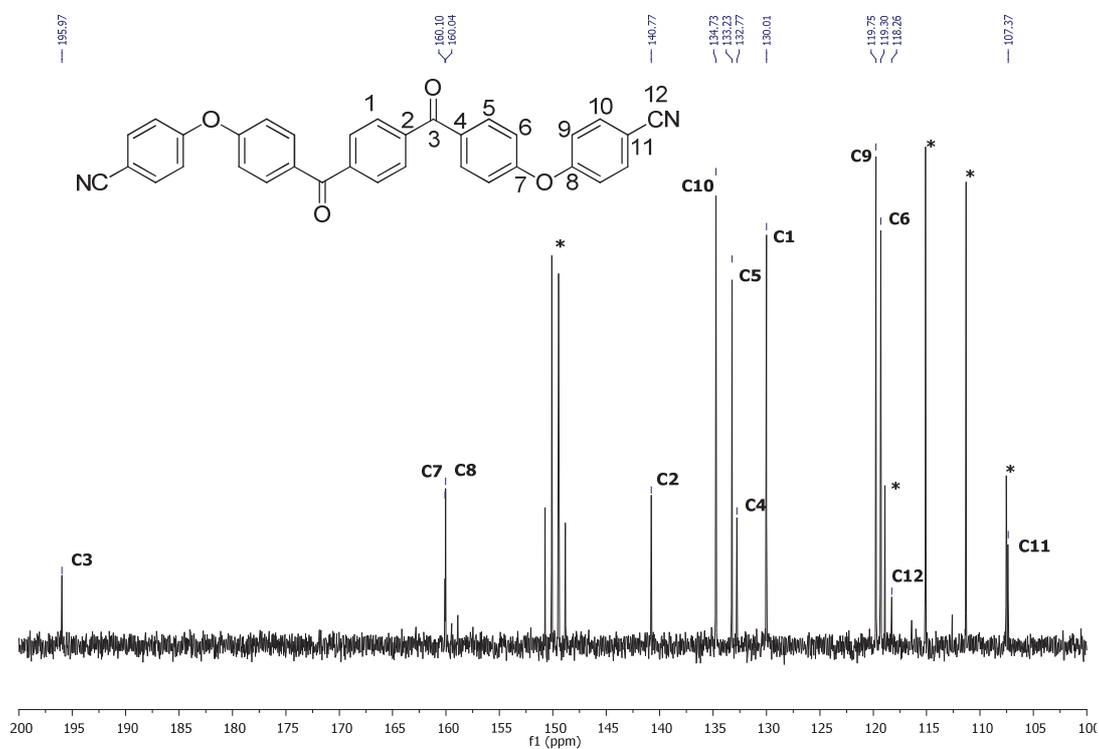


Figure II. 7 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) du NC-EKKE-CN *para* substitué dans un mélange $\text{CDCl}_3/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

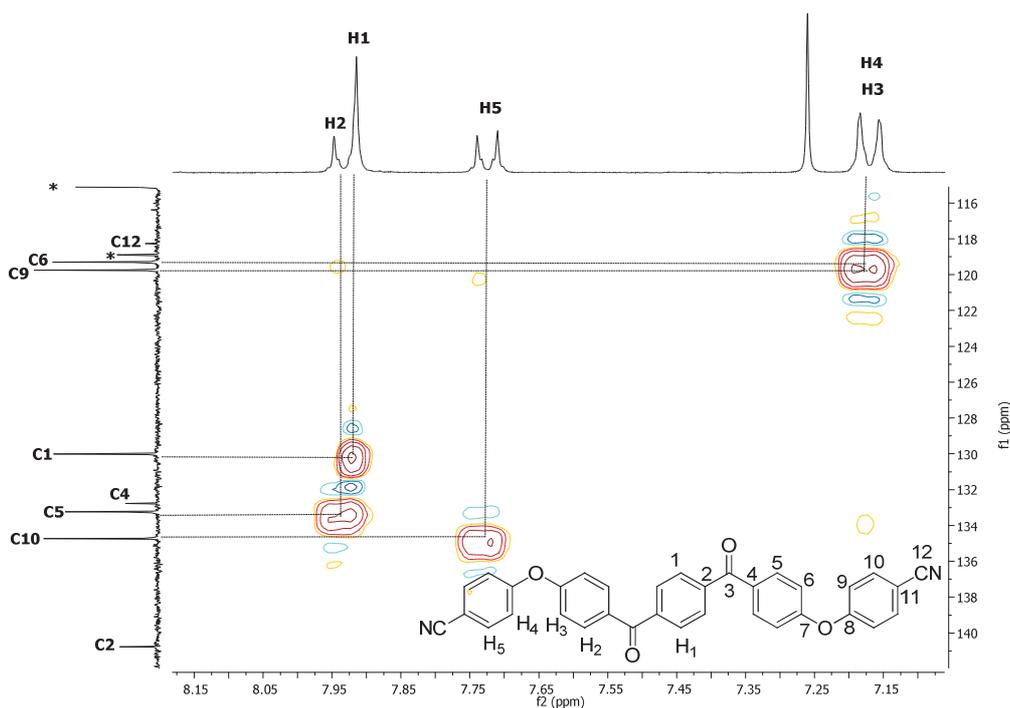


Figure II. 8 : Spectre RMN 2D HSQC du NC-EKKE-CN *para* substitué dans un mélange $\text{CDCl}_3/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

II.2.2.c. Caractérisation par spectrométrie de masse LDI-TOF

L'analyse en spectrométrie de masse LDI-TOF appuie les résultats d'infrarouge et de RMN en confirmant la synthèse du NC-EKKE-CN *para* substitué. L'ion $[\text{M}+\text{Li}]^+$ est observé et sa masse exacte est mesurée par la technique HRMS (High Resolution Mass Spectrometry) avec un m/z de 527,1604 (pour la formule brute $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Li}$ avec un m/z théorique de 527,1583).

II.2.2.d. Caractérisation par ATG

Les analyses ATG ont été menées sous N_2 et sous air avec des vitesses de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 680°C . Le monomère EKKE non fonctionnalisé est connu pour se sublimer avant de se dégrader. Nous parlerons alors de température de perte de masse et non de dégradation. La $T_{\text{perte de masse } 5\%}$ sous azote de l'EKKE non fonctionnalisé est de 300°C .

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES BI-FONCTIONNALISÉS

Les $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ ainsi que le taux résiduel massique à 680°C sont présentées dans le Tableau II. 6 et Figure II. 9 pour le NC-EKKE-CN *para* substitué.

Tableau II. 6: Valeurs obtenues par ATG pour le NC-EKKE-CN *para* substitué

$T_{\text{perte de masse 5\%}}$ sous N_2 ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{perte de masse 5\%}}$ sous air ($^{\circ}\text{C}$)	Taux résiduel sous N_2 (%)	Taux résiduel sous air (%)
409	400	1,9	0,8

La fonctionnalisation des extrémités amène un gain de 100°C pour la $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ par rapport à l'EKKE non fonctionnalisé ($T_{\text{perte de masse 5\%}} \text{ sous } \text{N}_2 = 300^{\circ}\text{C}$).

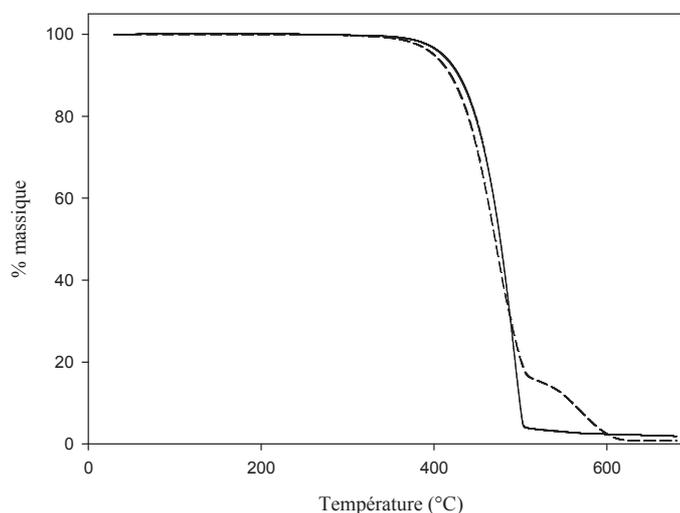


Figure II. 9 : Thermogramme ATG du NC-EKKE-CN *para* substitué sous N_2 (trait plein) et sous air (trait en pointillé)

Du point de vue du comportement en fonction du type d'atmosphère, peu de différences sont observées entre une atmosphère inerte (sous N_2 - trait plein) ou oxydante (sous air - trait en pointillé). Ceci est important pour des applications futures notamment à l'état fondu.

II.2.2.e. Caractérisation par DSC

Les analyses DSC ont été réalisées pour trois cycles chauffe-refroidissement sous flux d' N_2 à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (courbes verte, rouge et bleu). Le Tableau II. 7 et la Figure II. 10 présentent les résultats du NC-EKKE-CN *para* substitué. Un phénomène de surfusion est observé lors de

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

la recristallisation de ce monomère (et ce même avec un refroidissement à une vitesse de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). De plus, aucune T_g n'est observée.

Tableau II. 7 : Analyses thermiques par DSC du NC-EKKE-CN *para* substitué jusqu'à 320°C

Cycle	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/g)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (J/g)
1 (vert)	300	152	^a 259	147
2 (rouge)	300	151	^a 244	142
3 (bleu)	300	152	^a 244	143

^a phénomène de surfusion

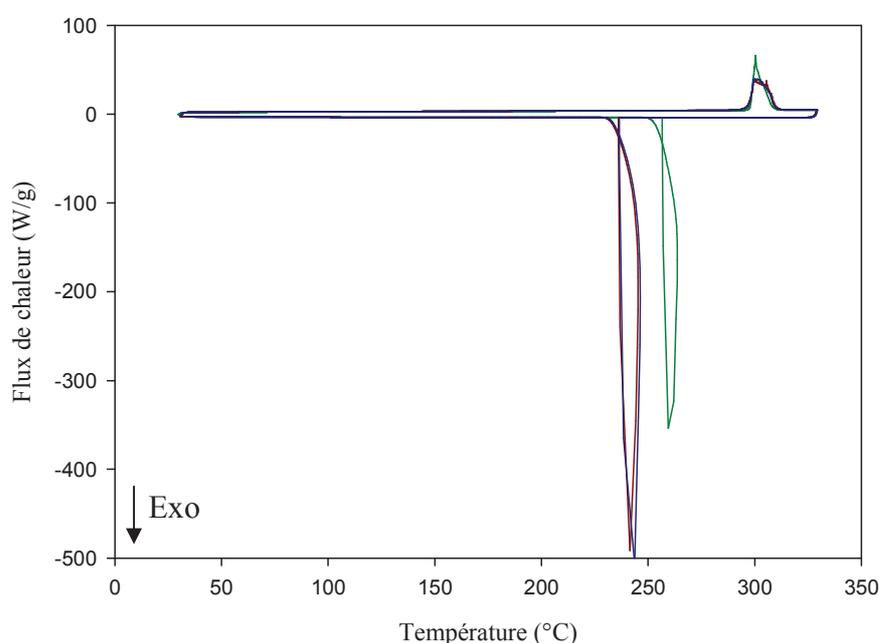


Figure II. 10 : Thermogramme DSC jusqu'à 320°C du NC-EKKE-CN *para* substitué
(cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Un seuil de stabilité thermique ($T_{\text{seuil de stabilité}}$) a été déterminé en recherchant la température au delà de laquelle les cycles chauffe-refroidissement ne sont plus répétables (au regard des T_f , T_c et de leurs énergies). Ce seuil est plus représentatif du caractère thermostable de ce monomère que les valeurs obtenues par ATG du fait de la sublimation possible des structures EKKE. Pour le NC-EKKE-CN *para* substitué ce seuil de stabilité est de 460°C .

II.2.3 Généralisation aux monomères X-EKKE-X

Nous allons à présent exposer les résultats obtenus pour les six autres structures X-EKKE-X étudiées de manière similaire au NC-EKKE-CN *para* substitué :

- NC-EKKE-CN *mé*ta substitué
- NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN *para* substitué.
- O₂N-EKKE-NO₂ *para* substitué
- HOOC-EKKE-COOH *para* substitué
- HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué
- HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH *para* substitué.

Concernant les monomères à extrémités nitrile et acide carboxylique, nous avons fait varier deux paramètres structuraux dans le but de moduler leurs propriétés thermiques. Premièrement, des monomères avec un enchaînement *mé*ta ont été étudiés afin d'apporter de la souplesse à la chaîne et des propriétés thermiques plus basses que leur homologue *para* substitué. Deuxièmement, des extrémités comportant un groupe alkyle entre l'aromatique et l'extrémité réactive (type CH₂-X) ont également été étudiées durant les derniers mois de thèse afin de moduler la réactivité de ces extrémités et les propriétés thermiques des monomères.

Les spectres des caractérisations structurales et thermiques de ces six monomères sont présentés dans la partie expérimentale de ce chapitre.

II.2.3.a. Synthèses et optimisations

La synthèse de ces six monomères a été conduite selon la même chimie de Friedel-Crafts que précédemment comme l'illustre la Figure II. 11. Excepté pour les monomères à extrémités acide carboxylique, les synthèses sont conduites pendant 45 minutes.

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

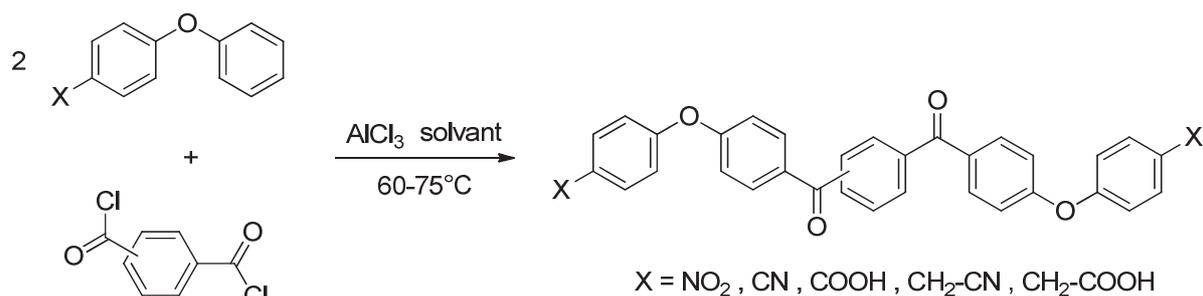


Figure II. 11 : Synthèse d'X-EKKE-X par SeAr

Les différents essais d'optimisations et l'augmentation des quantités produites pour chaque structure sont présentés ci-dessous avec les extrémités nitrile puis nitro et enfin acide carboxylique.

i. Le NC-EKKE-CN méta substitué

La synthèse du NC-EKKE-CN *méta* substitué a été étudiée durant les derniers mois de cette thèse. Un unique essai (essai Cath 20), sans optimisation, a été réalisé avec le même mode opératoire dans l'*o*-DCB avec 6 équivalents molaire d'AlCl₃. 0,23 g de produits sont obtenus avec un rendement de 8%.

ii. Le NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN para substitué.

Comme précédemment, l'étude de la synthèse du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN *para* substitué a été réalisée durant les derniers mois de cette thèse, l'unique synthèse réalisée est présentée dans le Tableau II. 8.

Tableau II. 8 : Synthèse du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN *méta* substitué

Essais	^a Equivalent molaire d'AlCl ₃	Solvant	Taux de réactif (g/mL)	Rendement (%)	Masse obtenue (g)
92	6	<i>o</i> -DCB	0,25	67	1,9

^a Par rapport à la quantité de chlorure d'acyle ;

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

iii. Le O_2N -EKKE- NO_2 *para* substitué

La synthèse du monomère O_2N -EKKE- NO_2 *para* substitué a été optimisée vis à vis de la quantité d' $AlCl_3$ dans les deux solvants testés (*o*-DCB et nitrobenzène). Un travail d'augmentation des quantités produites a ensuite été effectué (Tableau II. 9).

Tableau II. 9 : Synthèse du O_2N -EKKE- NO_2 *para* substitué

Essais	^a Equivalent molaire d' $AlCl_3$	Solvant	Taux de réactif (g/mL)	Rendement (%)	Masse obtenue (g)
8	2,1	Nitrobenzène	0,47	67	19,5
6	3	Nitrobenzène	0,36	78	2,3
10	3,1	Nitrobenzène	0,90	72	42
17	3,2	Nitrobenzène	0,23	70	2
22	4,5	Nitrobenzène	1,07	86	50
Cath 2	4,5	Nitrobenzène	1,07	83	48,3
18	6	Nitrobenzène	0,38	84	2,5
VP 3	4,5	<i>o</i> -DCB	0,18	37	1

^a Par rapport à la quantité de chlorure d'acyle ;

Contrairement à la synthèse des monomères à extrémités nitrile, le nitrobenzène apparaît comme un meilleur solvant pour la synthèse du O_2N -EKKE- NO_2 *para* substitué (essai VP 3 dans l'*o*-DCB). La quantité d' $AlCl_3$ optimisée pour la synthèse de ce monomère est de 4,5 équivalents (essai 22). Cette quantité est inférieure à celle des monomères à extrémités nitrile. Ceci est probablement dû au pouvoir moins complexant des groupements nitro par rapport aux groupements nitrile vis à vis d' $AlCl_3$.

Les conditions de travail à l'échelle du laboratoire ont permis de préparer 50 g de O_2N -EKKE- NO_2 *para* substitué avec un rendement supérieur à 86% (essai 22).

iv. Cas particulier des **HOOC-EKKE-COOH**

La réaction d'acylation de Friedel-Crafts n'est pas uniquement réalisable via l'action d'un acide de Lewis sur un groupement chlorure d'acyle. En effet, une fonction acide carboxylique peut également être le siège d'une attaque électrophile lorsqu'elle est protonée en présence d'un acide de Bronsted (espèce donneuse de proton). De cette manière, le carbocation se

forme au niveau de l'oxygène protoné de la fonction carboxyle comme l'illustre la Figure II. 12 avec l'acide 4-phénoxybenzoïque (DPE-COOH).

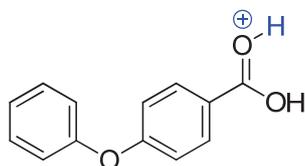


Figure II. 12 : Carbocation du DPE-COOH en présence d'un acide de Bronsted

Cependant, dans nos conditions de travail, cette réaction ne peut avoir lieu sur les fonctions acide carboxylique du DEP-COOH. De cette manière, trois monomères EKKE à extrémités COOH ont été synthétisés selon le mode opératoire décrit précédemment.

Toutefois, nous avons rencontré un phénomène propre à la synthèse d'EKKE à extrémités COOH. En effet, l'apparition d'une gélification du milieu réactionnel lors de l'acylation de Friedel-Crafts a été systématiquement observée.

Cette gélification est probablement due à deux phénomènes :

- Des interactions faibles (de type liaison hydrogène) liées à la présence des extrémités COOH activées par le squelette EKKE (par effet mésomère) (en rouge Figure II. 13).
- La formation de complexes entre les carbonyles des extrémités carboxyliques et l' AlCl_3 présent en large excès dans le milieu (en bleu Figure II. 13).

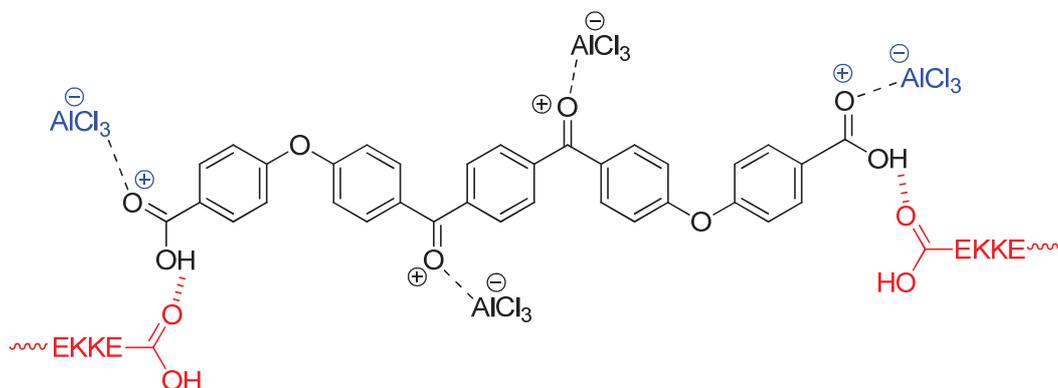


Figure II. 13: Structure possible du gel lors de la synthèse de HOOC-EKKE-COOH

La synthèse des structures HOOC-EKKE-COOH *para* et *méta* substituées a été optimisée au regard de la quantité d' AlCl_3 dans l'*o*-DCB et le nitrobenzène. Un travail d'augmentation

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

des quantités produites a ensuite été effectué (Tableau II. 10 et Tableau II. 11). L'augmentation du temps de réaction a également été étudiée.

Tableau II. 10 : Synthèse du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué

Essais	^a Equivalent molaire d'AlCl ₃	Solvant	Taux de réactif (g/mL)	Temps (min)	Rendement (%)	Masse obtenue (g)
VP 7	4,5	Nitrobenzène	0,32	45	55	1,56
VP10	6	Nitrobenzène	0,25	45	66	1,93
Cath 3	6	Nitrobenzène	0,25	45	44	3,87
^b Cath 9	6	Nitrobenzène	0,11	45	^c	^c
^b Cath 10	6	Nitrobenzène	0,12	300	17	1,52
Cath 14	6	Nitrobenzène	0,25	300	94	7,86
Cath 16	6	Nitrobenzène	0,25	300	86	15,01
VP13	7,2	Nitrobenzène	0,21	45	66	2
VP15	6	<i>o</i> -DCB	0,25	45	26	0,75

^a Par rapport à la quantité de chlorure d'acyle ; ^b Dilué deux fois par rapport aux autres essais ; ^c Inefficace

Tableau II. 11 : Synthèse du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué

Essais	^a Equivalent molaire d'AlCl ₃	Solvant	Taux de réactif (g/mL)	Temps (min)	Rendement (%)	Masse obtenue (g)
^b 59	6	Nitrobenzène	0,25	45	66	1,9
^c Cath 11	6	Nitrobenzène	0,12	390	55	4,77
Cath 12	6	Nitrobenzène	0,25	300	84	7,36
Cath 13	6	Nitrobenzène	0,25	1320	74	6,47
Cath 15	6	Nitrobenzène	0,25	300	89	15,61
^d Cath 17	6	Nitrobenzène	0,25	300	62	11,41
^e Cath 18	6	Nitrobenzène	0,25	300	62	5,38

^a Par rapport à la quantité de chlorure d'acyle ; ^b Pas de gélification ;

^c Dilué deux fois par rapport à l'essai 59 ; ^d étape d'hydrolyse (décomplexation) à chaud ;

^e Ajout inversé des réactifs

La quantité d'AlCl₃ ainsi que le solvant (*o*-DCB ou nitrobenzène) ont été optimisés sur le HOOC-EKKE-COOH *para* substitué (Tableau II. 10). Comme lors de la synthèse des monomères à extrémités nitrile, la quantité d'AlCl₃ optimale est de 6 équivalents par rapport à la quantité de chlorure d'acyle (essais VP 7, 10 et 13). Concernant le solvant, l'essai VP 15 montre que l'*o*-DCB n'est pas le meilleur solvant pour la synthèse de monomère X-EKKE-X à extrémités acide carboxylique. Le nitrobenzène est à préférer, même si dans les deux cas, la gélification est observée après 45 minutes.

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES BI-FONCTIONNALISÉS

Malgré l'apparition de ce gel, l'augmentation du temps de synthèse à 5 heures permet d'atteindre des rendements avoisinant les 90% dans le nitrobenzène et ce pour des batches importants. Les essais Cath 15 et Cath 16 ont permis, de préparer à l'échelle du laboratoire, environ 15 g de HOOC-EKKE-COOH *para* et *méta* substitués. En revanche, prolonger la réaction jusqu'à 22 heures (essai Cath 13, pour le *méta* substitué), n'apporte rien. Afin de contourner ce phénomène de gélification, une série d'essais a été réalisée :

- dilution du milieu réactionnel,
- ajout inversé des réactifs lors du mode opératoire
- hydrolyse à chaud lors de l'étape de décomplexation
- variation de la quantité d'AlCl₃ (avec 4,5 et 7,2 équivalents molaires).

Tous ces essais n'apportent pas d'amélioration vis-à-vis de la gélification et entraînent même des diminutions de rendement ou bien des synthèses inefficaces.

Le monomère HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH *para* substitué a été synthétisé dans les conditions précédemment optimisées (Tableau II. 12). La gélification du milieu réactionnel apparaît plus rapidement, après 5 minutes. Cette accélération est probablement due à une meilleure réactivité ainsi qu'une plus grande flexibilité des extrémités CH₂-COOH.

Tableau II. 12 : Synthèse du HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH *para* substitué

Essais	^a Equivalent molaire d'AlCl ₃	Solvant	Taux de réactif (g/mL)	Temps (min)	Rendement (%)	Masse obtenue (g)
^b Cath 23	6	Nitrobenzène	0,22	300	72	2,2

^a Par rapport à la quantité de chlorure d'acyle ; ^b Gélification du milieu réactionnel après 5 min ;

v. Récapitulatif des meilleures synthèses

Le Tableau II. 13 récapitule, pour les sept monomères X-EKKE-X synthétisés par SeAr, les rendements ainsi que les productions maximales optimisées atteintes au laboratoire durant cette thèse.

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Tableau II. 13 : Meilleures synthèses des monomères X-EKKE-X par SeAr

X-EKKE-X	Solvant	Rendement (%)	Masse produite (g)
^a <i>para</i> -CN	<i>o</i> -DCB	92	30
^a <i>mé</i> ta-CN	<i>o</i> -DCB	8	0,2
^a <i>para</i> -CH ₂ -CN	<i>o</i> -DCB	67	2
^a <i>para</i> -NO ₂	Nitrobenzène	86	48
^b <i>para</i> -COOH	Nitrobenzène	86	15
^b <i>mé</i> ta-COOH	Nitrobenzène	89	15
^b <i>para</i> -CH ₂ -COOH	Nitrobenzène	72	2,2

^a Temps = 45 minutes ; ^b Temps = 5 heures avec gélification du milieu réactionnel

Le nitrobenzène est apparu comme un meilleur solvant pour les synthèses des monomères à extrémités nitro et acide carboxylique. La constante diélectrique (ou permittivité relative) plus élevée du nitrobenzène ($\epsilon_r = 34,8$) par rapport à celle de l'*o*-DCB ($\epsilon_r = 9,9$) pourrait expliquer cela avec un pouvoir plus solvatant du nitrobenzène qui pourrait favoriser la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. En revanche, dans le cas des monomères EKKE à extrémités nitrile de meilleurs rendements sont obtenus dans l'*o*-DCB. Ce résultat surprend puisque ϵ_r (*o*-DCB) < ϵ_r (nitrobenzène). Il semblerait donc que les interactions nitrile-nitrile soient mieux solvatées dans l'*o*-DCB.

Les monomères à extrémités CH₂-X présentent des rendements légèrement inférieurs aux autres. Ceci pourrait s'expliquer par l'incorporation du groupement alkyle qui perturbe l'effet électronique des extrémités X. Les groupements alkyle ont un effet électronique activant ce qui est défavorable comme précédemment expliqué. De plus, une perte de la délocalisation électronique entre les extrémités et les cycles aromatiques peut également être considérée.

II.2.3.b. Purifications des monomères

Des essais de purifications ont été menés sur les monomères *para* substitués à extrémités nitro, nitrile et acide carboxylique ainsi que sur le HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué.

i. Tests de solubilités

Une large gamme de solvants a été testée afin de déterminer la solubilité des différentes structures X-EKKE-X (Tableau II. 14).

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Tableau II. 14 : Solubilité des monomères X-EKKE-X

	<i>para</i> NO ₂	<i>para</i> CN	<i>para</i> COOH	<i>méta</i> COOH	Paramètre de solubilité (cal/cm ³) ^{1/2}	Constante diélectrique ε _r
Xylène		+		-	8,80	2,3
Toluène	++	-		-	8,91	2,4
Chloroforme	-	-	-		9,21	4,8
THF	-	-		-	9,52	7,6
Chlorobenzène		+			9,57	5,6
Trichlorobenzène	+	-	-	-	9,9	2,2
Dichlorométhane	-	-	-	-	9,93	8,9
<i>o</i> -DCB	+	+	-	+	9,98	9,9
Pyridine	+	-			10,61	12,4
Nitrobenzène	+	+	-	+	10,62	34,8
DMAc	+	+	-	-	10,8	37,8
Aniline	++				11,04	6,7
NMP	++	++	++	-	11,53	32,2
Acétonitrile	-	-			11,9	37,5
DMF	+	-		++	12,14	36,7
H ₂ SO ₄		++			12,51	8,6
DMSO	+	-	-	-	12,93	46,7
CH ₂ Cl ₂ + ATFA	~	~	~	++		
CHCl ₃ + ATFA	~	~	~	~		

(++) soluble ; (+) soluble à chaud ; (~) partiellement soluble ; (-) insoluble

ii. Purifications

Comme pour le NC-EKKE-CN *para* substitué, nous avons cherché à purifier les monomères HOOC-EKKE-COOH *para* et *méta* substitués et O₂N-EKKE-NO₂ afin de réduire le taux d'impuretés pouvant perturber leurs propriétés. L'étude de la teneur massique en impuretés inorganiques de ces monomères après purifications est présentée dans le Tableau II. 15.

Tableau II. 15 : Teneurs massiques en impuretés inorganiques

X-EKKE-X	Technique de purification	Al (ppm)	Cl (ppm)	Fe (ppm)
<i>para</i> -CN	^a DMAc	1050	18500	150
	^a DMAc + ^a <i>o</i> -DCB	250	2020	60
<i>para</i> -NO ₂	^a DMAc	1530	530	130
	^a DMAc + ^a <i>o</i> -DCB	1930	130	20
<i>para</i> -COOH	^c	^c 5340	^c 420	^c 45
	^b DMAc	50	1050	70

^a recristallisation ; ^b lavage et filtration à chaud suivi d'une précipitation dans l'EtOH brut ; ^c brut ; ^d lavage et filtration à chaud

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

X-EKKE-X	Technique de purification	Al (ppm)	Cl (ppm)	Fe (ppm)
<i>mé</i> ta-COOH	^c	^c 7050	^c 4620	^c 45
	^a Nitrobenzène	1720	3020	80
	^d <i>o</i>-DCB	65	80	40

^a recristallisation ; ^b lavage et filtration à chaud suivi d'une précipitation dans l'EtOH

^c brut ; ^d lavage et filtration à chaud

Le DMAc et l'*o*-DCB sont de nouveau apparus comme de bons solvants de purification permettant la réduction des teneurs massiques en impuretés. Les monomères à extrémités acide carboxylique présentent les teneurs massiques les plus faibles. En revanche, les meilleures purifications sont réalisées par des lavages suivis de filtration à chaud et non de recristallisations.

II.2.3.c. Caractérisations des monomères X-EKKE-X

La structure de ces monomères a été analysée par IRTF, RMN et spectrométrie de masse. Ces différentes techniques confirment la synthèse pour chaque structure. Elles sont présentées dans la partie expérimentale de ce chapitre pour chaque structure X-EKKE-X. Les propriétés thermiques ont été étudiées par ATG et DSC de la même manière que précédemment.

i. Analyses thermogravimétrique (ATG)

Les $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ des X-EKKE-X ainsi que le taux résiduel massique à 680°C sont présentés dans le Tableau II. 16.

Tableau II. 16 : $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ et taux résiduel massique des X-EKKE-X sous N₂ et sous air

X-EKKE-X	$T_{\text{perte de masse 5\%}} (^{\circ}\text{C})$		^b Taux résiduel (%)	
	sous N ₂	sous air	sous N ₂	sous air
^a Non fonctionnalisé	300	/	0	/
<i>para</i> -CN	409	400	1,9	0,8
<i>mé</i> ta-CN	373	381	13,4	12,9
<i>para</i> -CH ₂ -CN	418	396	47,3	0,8
<i>para</i> -NO ₂	403	401	55	0,5
<i>para</i> -COOH	372	369	12	0
<i>mé</i> ta-COOH	359	363	17,9	0,6
<i>para</i> -CH ₂ -COOH	326	305	51,3	4,1

^a Fournit par ARKEMA (Lot Pi07) ; ^b A 680°C

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Tous les monomères X-EKKE-X présentent une $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ supérieure à l'EKKE non fonctionnalisé (300°C) quelque soit l'atmosphère utilisée.

Les structures où le groupement X est directement substitué à un phényle ne présentent aucune différence significative en fonction du type d'atmosphère : inerte (sous azote) ou oxydante (sous air). En revanche, celles avec un groupement alkyle entre le phényle et l'extrémité présentent une $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ sous air diminuée d'environ 20°C. Ceci peut être attribué à une oxydation plus rapide des groupements alkyles par rapport aux groupements aromatiques.

ii. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les analyses DSC ont été réalisées pour trois cycles chauffe-refroidissement sous flux d' N_2 à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à des températures variables en fonction des extrémités. Le Tableau II. 17 récapitule l'ensemble de ces analyses pour chaque structure X-EKKE-X en prenant en compte le deuxième cycle chauffe-refroidissement. L'EKKE non fonctionnalisé est de nouveau présenté comme référence.

Tableau II. 17 : Analyses thermiques des X-EKKE-X par DSC

X-EKKE-X	T_f (°C)	T_c (°C)	T_g (°C)	$T_{\text{seuil de stabilité}}$ (°C)	^a Fenêtre de processabilité (°C)
Non fonctionnalisé	216	185	/	^d	/
<i>para</i> -CN	300	^b 244	/	460	160
<i>méta</i> -CN	172	^c 106	51	^d	/
<i>para</i> -CH ₂ -CN	268	254	/	^d	/
<i>para</i> -NO ₂	270	^b 218	/	300	30
<i>para</i> -COOH	373	334	/	380	7
<i>méta</i> -COOH	299	253	/	375	76
<i>para</i> -CH ₂ -COOH	260	252	/	^d	/

^a définit par le ΔT entre la $T_{\text{seuil de stabilité}}$ et la T_f ; ^b phénomène de surfusion ;

^c recristallisation lors de la chauffe ; ^d non réalisé

L'ensemble des monomères X-EKKE-X est semi-cristallin. Excepté pour le NC-EKKE-CN *méta* substitué, tous les monomères présentent des T_f et des T_c supérieures à l'EKKE non fonctionnalisé et aucune T_g n'est observée. Le O₂N-EKKE-NO₂ (comme pour le

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES BI-FONCTIONNALISÉS

NC-EKKE-CN *para* substitué) présente une recristallisation avec une surfusion et ce même avec un refroidissement à une vitesse de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'incorporation d'un enchaînement *méta* dans le squelette de l'EKKE ainsi que d'un groupement alkyle entre le phényle terminal et les extrémités CN et COOH amènent une réduction de la T_f . Cette diminution est en accord avec la littérature et est attribuable, d'une manière générale, à l'augmentation de la souplesse du monomère par rapport à son homologue *para* substitué.

Les monomères HOOC-EKKE-COOH *para* et *méta* substitués sont des candidats à une polymérisation in-situ sans condensation. Le *para* substitué affiche une T_f nettement supérieure aux 300°C imposés par l'outillage RTM. En revanche, le *méta* substitué possède une T_f de 299°C qui correspond à la limite des hautes températures tolérées pour le RTM notamment lors des étapes d'injection et de polymérisation.

L'étude de la $T_{\text{seuil de stabilité}}$ a permis de déterminer une fenêtre de processabilité en comparant ce seuil à la T_f . Industriellement, une injection à l'état fondu est réalisée à une température minimale de $T_f + 20^{\circ}\text{C}$ afin de s'assurer de l'homogénéité de la matière fondue. Le *para* substitué affiche une différence de 7°C entre sa T_f et sa perte de stabilité alors que le *méta* substitué affiche une différence de 76°C .

Même s'il ne s'agit que d'intermédiaires à la synthèse d'autres extrémités, il est important de souligner que les monomères $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$ et NC-EKKE-CN *para* substitués présentent une fenêtre de processabilité viable avec une différence de 30°C pour le nitro substitué et de 160°C pour le monomère NC-EKKE-CN *para* substitué.

II.3. Conclusions

Nous avons synthétisé sept monomères X-EKKE-X bi-fonctionnalisés par la technique de l'acylation de Friedel-Crafts. Excepté la structure à extrémité NO₂ (numéro CAS : 134639-75-1), ces structures ne sont pas décrites dans la littérature. Tous ces monomères ont été analysés par IRTF, RMN et spectrométrie de masse afin de s'assurer de leur structure et de leur degré de pureté. Le Tableau II. 18 présente le rendement, le solvant utilisé et la production maximale obtenue au cours de nos travaux pour chaque structure.

Tableau II. 18 : Synthèses optimisées des X-EKKE-X

X-EKKE-X	Solvant	Rendement (%)	Masse produite (g)
<i>para</i> -CN	<i>o</i> -DCB	92	30
<i>mé</i> ta-CN	<i>o</i> -DCB	8	0,2
<i>para</i> -CH ₂ -CN	<i>o</i> -DCB	67	2
<i>para</i> -NO ₂	Nitrobenzène	86	48
<i>para</i> -COOH	Nitrobenzène	86	15
<i>mé</i> ta-COOH	Nitrobenzène	89	15
<i>para</i> -CH ₂ -COOH	Nitrobenzène	72	2,2

Un travail de purification et d'augmentation des quantités produites a été mené au laboratoire sur les structures O₂N-EKKE-NO₂ et NC-EKKE-CN *para* substitués ainsi que pour les HOOC-EKKE-COOH *para* et *mé*ta substitués. Les monomères à extrémités CH₂-CN et CH₂-COOH *para* substitués ainsi que le NC-EKKE-CN *mé*ta substitué n'ont pas fait l'objet de ce travail, faute de temps.

Les propriétés thermiques de ces structures ont été obtenues par DSC et ATG afin de déterminer leur morphologie ainsi que leurs T_f et T_{perte de masse 5%}. Les monomères EKKE présentant une sublimation antérieure à leur dégradation, nous avons étudié leur stabilité par DSC ce qui nous a conduit à déterminer une fenêtre de processabilité pour quatre d'entre eux. Le Tableau II. 19 récapitule l'ensemble de ces propriétés thermiques.

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Tableau II. 19 : Propriétés thermiques des X-EKKE-X

X-EKKE-X	T_f (°C)	^a T_{perte de masse à 5%} (°C)	T_{seuil de stabilité} (°C)	Fenêtre de processabilité (°C)
^b Non fonctionnalisé	216	300	^c	/
<i>para</i> -CN	300	409	460	160
<i>méta</i> -CN	172	373	^c	/
<i>para</i> -CH ₂ -CN	268	418	^c	/
<i>para</i> -NO ₂	270	403	300	30
<i>para</i> -COOH	373	372	380	7
<i>méta</i> -COOH	299	359	375	76
<i>para</i> -CH ₂ -COOH	260	326	^c	/

^a Sous azote ; ^b Fournit par ARKEMA (lot Pi07) ; ^c Non réalisé

Le NC-EKKE-CN *para* substitués affiche la fenêtre de processabilité la plus large (de 160°C). De plus, sa synthèse se déroule dans l'*o*-DCB, qui est un solvant présentant de meilleures caractéristiques en vue d'une industrialisation. Ces deux points font du NC-EKKE-CN *para* substitué un monomère très intéressant bien qu'il ne permette pas la synthèse sans condensation d'un polymère thermoplastique.

Le HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué affiche une T_f de 299°C et une bonne stabilité thermique jusqu'à 375°C. Il apparaît comme le meilleur candidat pour des essais de polymérisation par couplage chimique dans les conditions imposées par le RTM. Cependant, sa synthèse est conduite dans le nitrobenzène et mène à la formation d'un gel qui peut-être un verrou à son industrialisation.

II.4. Partie expérimentale

II.4.1 Préparations et caractérisations des monomères

II.4.1.a. Synthèse du O₂N-EKKE-NO₂

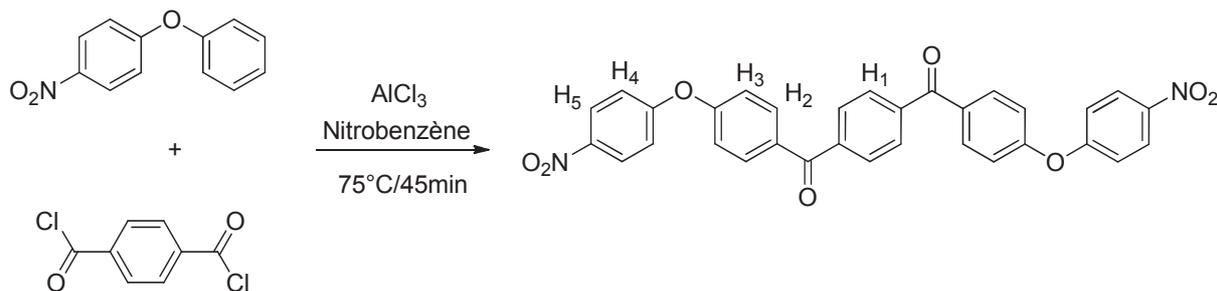


Figure II. 14 : Synthèse du O₂N-EKKE-NO₂

Dans un tricol de 500 mL équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition, d'une agitation magnétique et d'un flux d'azote, sont ajoutés le chlorure d'aluminium (AlCl₃) (62,4 g, 0,468 mol), le 4-nitrophenyl phenyl ether (DPE-NO₂) (44,8 g, 0,208 mol) et 60 mL de nitrobenzène. Après avoir chauffé le milieu à 75°C, une solution de chlorure d'acide téréphtalique (TPC) (21,12 g, 0,104 mol) dans 60 mL de nitrobenzène est ajoutée goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, la solution est chauffée pendant 45 min à 75°C. Une fois le milieu refroidit à température ambiante, il est ajouté goutte à goutte dans un réacteur de 1L contenant 800 mL d'acide chlorhydrique 10% avec une agitation mécanique, sous flux d'azote, équipé d'un réfrigérant et plongé dans un bain de glace afin de précipiter une suspension blanche pendant 1 h. Le produit est ensuite filtré, lavé à l'eau puis avec 8x 200 mL de méthanol (MeOH). Le produit est purifié par recristallisation dans le N,N-diméthylacétamide (DMAc) (1200 mL) puis relavé avec du nitrobenzène et enfin de l'acétone. Nous récupérons, après séchage à l'étude sous vide à 170°C pendant 18 h, 48,3 g de O₂N-EKKE-NO₂ (83% de rendement).

RMN ¹H (Nitrobenzène-d₅ à chaud, δ, ppm) : 7,18-7,15 (4H, d, H₃); 7,27-7,24 (4H, d, H₄); 8,05-8,02 (8H, t, H₁ et H₂); 8,23-8,20 (4H, d, H₅)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

IRTF (cm^{-1}) : 3119-3078 (C-H aromatique), 1646 (C=O carbonyle), 1599-1346 (NO_2 nitro),
1582-1492 (C=C aromatique), 1237 (C-O éther)

T_f (DSC) : 270°C (Littérature : $269-275^\circ\text{C}^1$, 261°C^2) - T_c (DSC) : 218°C

Seuil de stabilité thermique (DSC) : 300°C - $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ (ATG) : 403°C (sous azote)

Masse exacte (LDI-TOF-HRMS) : 567,1377 (m/z mesuré de l'ion $[\text{M}+\text{Li}]^+$ / Théorie :
567,138)

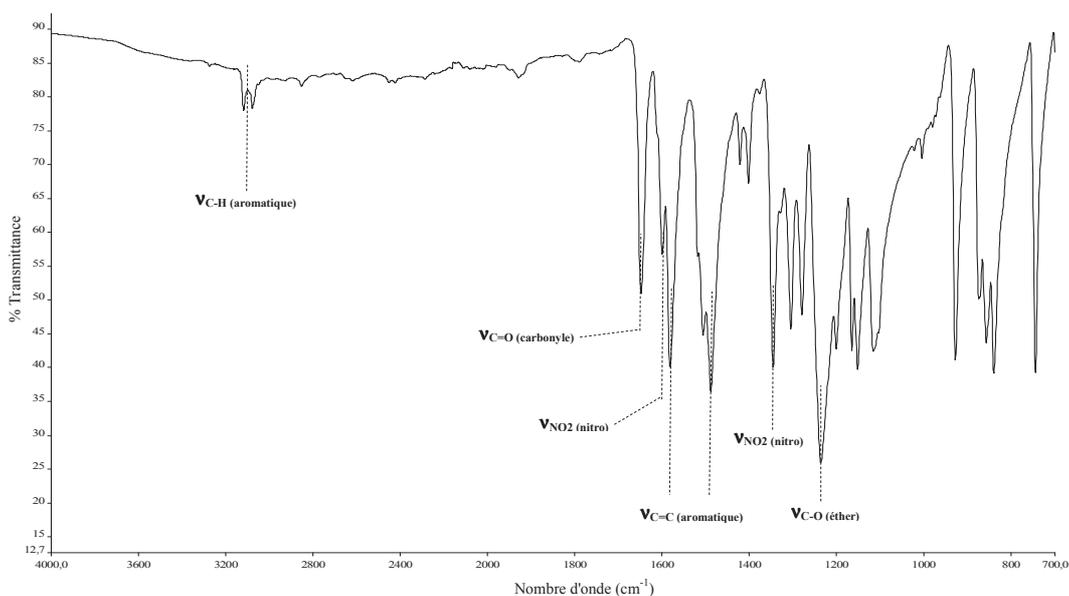
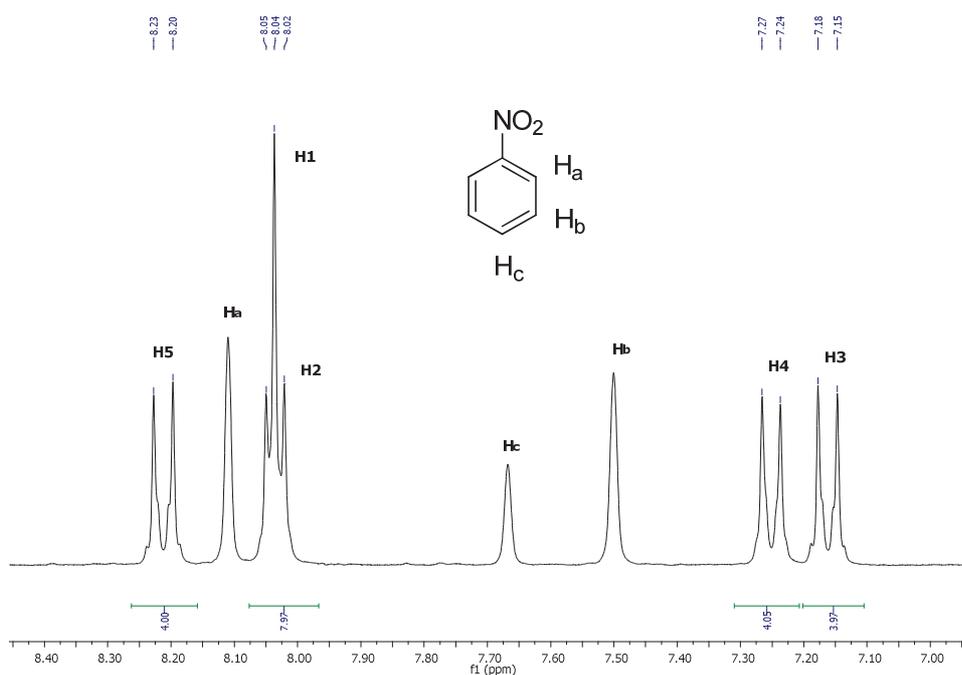


Figure II. 15 : Spectre IRTF à l'état solide du $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$



CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Figure II. 16 : Spectre RMN ^1H (300MHz) dans le nitrobenzène- d_5 à chaud du
 $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$

Aucun solvant deutéré n'a permis d'analyses RMN ^{13}C et HSQC à froid pendant 6 heures.

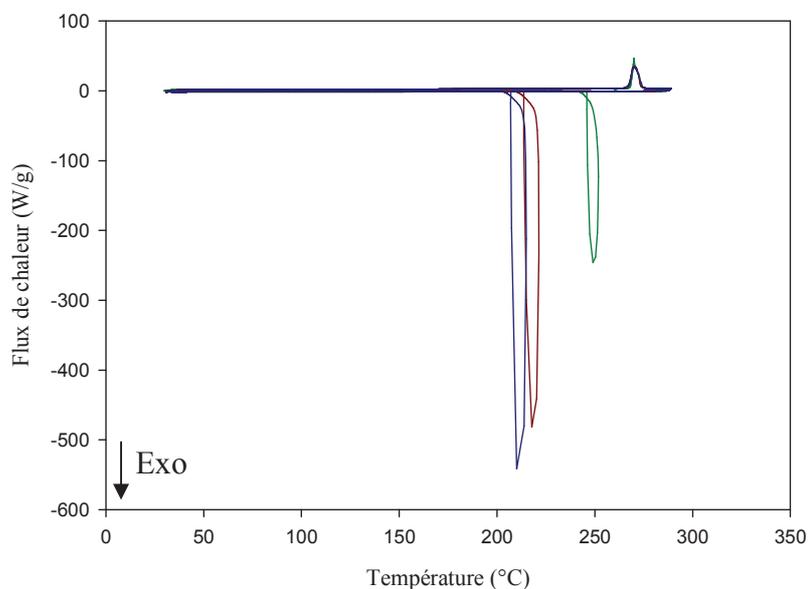


Figure II. 17 : Thermogramme DSC du $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$ sous N_2 jusqu'à 290°C
(cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau II. 20 : Analyses thermiques par DSC du $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$ jusqu'à 290°C

Cycle	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH (J/g)	T_c ($^\circ\text{C}$)	ΔH (J/g)
1 (vert)	270	138	^a 248	133
2 (rouge)	269	135	^a 200	126
3 (bleu)	269	135	^a 192	125

^a phénomène de surfusion

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

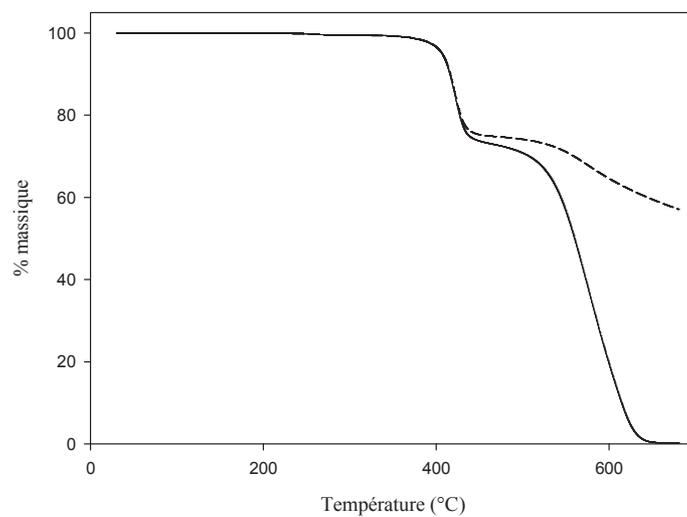


Figure II. 18 : Thermogramme ATG du O₂N-EKKE-NO₂ sous N₂ (trait en pointillé) et sous air (trait plein)

II.4.1.b. Synthèse du NC-EKKE-CN *para* substitué

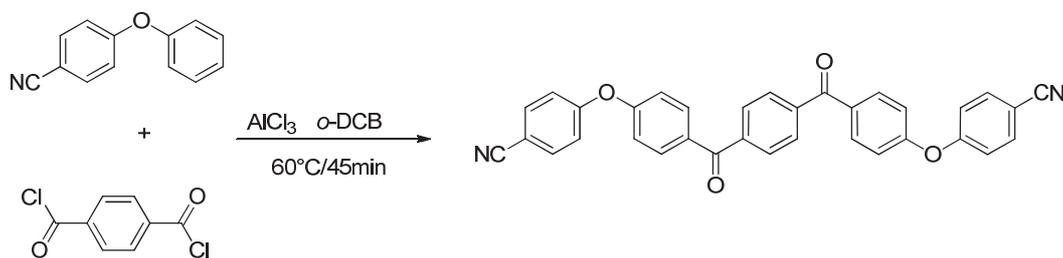


Figure II. 19 : Synthèse du NC-EKKE-CN *para* substitué

Dans un réacteur de 1 L équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique et d'un flux d'azote, sont ajoutés le chlorure d'aluminium (AlCl₃) (20,1 g, 0,375 mol), le 4-phénoxybenzonitrile (DPE-CN) (24,4 g, 0,125 mol) et 180 mL d'*o*-DCB. Après avoir chauffé le milieu à 60°C, une solution de chlorure d'acide téréphtalique (TPC) (12,75 g, 0,063 mol) dans 180 mL d'*o*-DCB est ajoutée goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, la solution est chauffée pendant 45 min à 60°C. Une fois le milieu refroidit à température ambiante, une solution d'acide chlorhydrique 10% (850 mL) est ajoutée goutte à goutte sur le milieu réactionnel plongé dans un bain de glace afin de précipiter une suspension blanche pendant 1 h. Le produit est ensuite filtré, lavé à l'eau puis avec 2 L de méthanol (MeOH). Le produit est purifié par recristallisation dans le N,N-diméthylacétamide (DMAc) (1400 mL) puis lavé avec de l'acétone. Nous récupérons, après séchage à l'étude sous vide à 170°C pendant 18 h, 29,9 g de NC-EKKE-CN *para* substitué (92% de rendement).

RMN ¹H (CDCl₃ (+ATFA), δ, ppm) : 7,18-7,16 (8H, d, H₃ et H₄); 7,74-7,71 (4H, d, H₅); 7,95-7,91 (8H, d, H₁ et H₂).

RMN ¹³C (CDCl₃ (+ATFA), δ, ppm) : 195,97 (C₃); 160,1-160,04 (C₈ et C₇); 140,77 (C₂); 134,73 (C₁₀); 133,23 (C₅); 132,77 (C₄); 130,01 (C₁); 119,3 (C₉); 119,75 (C₆); 118,26 (C₁₂); 107,37 (C₁₁).

IRTF (cm⁻¹) : 3110-3084 (C-H aromatique), 2223 (C≡N nitrile), 1648 (C=O carbonyle), 1587-1493 (C=C aromatique), 1242 (C-O éther)

T_f (DSC) : 300°C (Pas de littérature) - **T_c (DSC)** : 244°C

Seuil de stabilité thermique (DSC) : 460°C - **T_{perte de masse 5%} (ATG)** : 409°C (sous azote)

Masse exacte (LDI-TOF-HRMS) : 527,1604 (m/z mesuré de l'ion [M+Li]⁺ / Théorie : 527,1583)

II.4.1.c. Synthèse du NC-EKKE-CN *mé*ta substitué

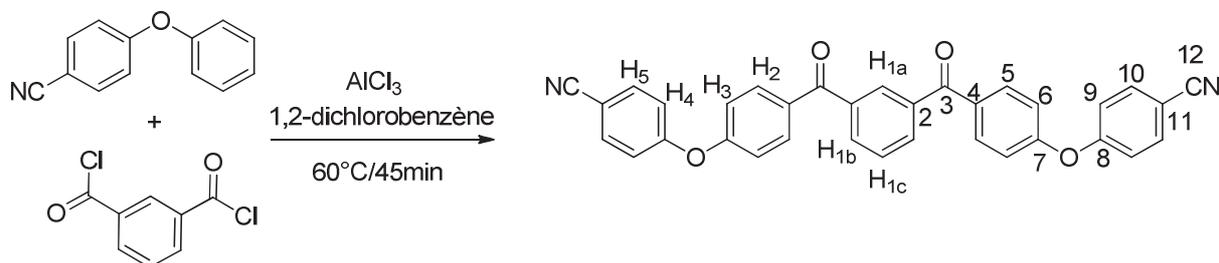


Figure II. 20 : Synthèse du NC-EKKE-CN *mé*ta substitué

Dans un tricol de 100 mL équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition, d'une agitation magnétique et d'un flux d'azote, sont ajoutés le chlorure d'aluminium (AlCl_3) (4,4 g, 0,031 mol), le 4-phénoxybenzonnitrile (DPE-CN) (2,04 g, 0,010 mol) et 15 mL d'*o*-DCB. Après avoir chauffé le milieu à 60°C, une solution de chlorure d'acide isophtalique (IPC) (1,07 g, 0,005 mol) dans 15 mL d'*o*-DCB est ajoutée goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, une solution bi-phasique apparaît et est chauffée pendant 45 min à 60°C. Une fois le milieu refroidit à température ambiante, il est ajouté goutte à goutte dans un tricol de 250 mL contenant 100 mL d'acide chlorhydrique 10% avec une agitation mécanique, sous flux d'azote, équipé d'un réfrigérant et plongé dans un bain de glace afin de précipiter une suspension blanche pendant 1 h. Le produit est ensuite filtré, lavé à l'eau puis 3x 100 mL de méthanol (MeOH) et 100 mL d'acétone. Nous récupérons, après séchage à l'étude sous vide à 170°C pendant 18 h, 0,230 g de NC-EKKE-CN *mé*ta substitué (8,4% de rendement).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 (+ATFA), δ , ppm) : 7,21-7,18 (8H,d, H_3 et H_4); 7,76-7,70 (5H, m, H_{1c} et H_5); 7,94-7,92 (4H, d, H_2); 8,09-8,06 (2H, d, H_{1b}); 8,18 (1H, s, H_{1a})

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 (+ATFA), δ , ppm) : 196,56 (C_3); 160,48 (C_8 et C_7); 138,07 (C_2); 135,09 (C_{10}); 134,41 (C_{1b}); 133,52 (C_5); 133,12 (C_4); 131,71 (C_{1a}); 129,33 (C_{1c}); 120,06 (C_9); 119,59 (C_6); 107,51 (C_{11}).

IRTF (cm^{-1}) : 3077 (C-H aromatique), 2234 ($\text{C}\equiv\text{N}$ nitrile), 1650 (C=O carbonyle), 1589-1493 (C=C aromatique), 1242 (C-O éther)

T_f (DSC) : 172°C (Pas de littérature) - **T_c (DSC)** : 106°C

$T_{\text{perte de masse 5\%}}$ (ATG) : 373°C (sous azote)

Masse exacte (ESI-TOF-HRMS) : 521,1485 (m/z mesuré de l'ion $[\text{M}+\text{H}]^+$ / Théorie : 521,1496)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

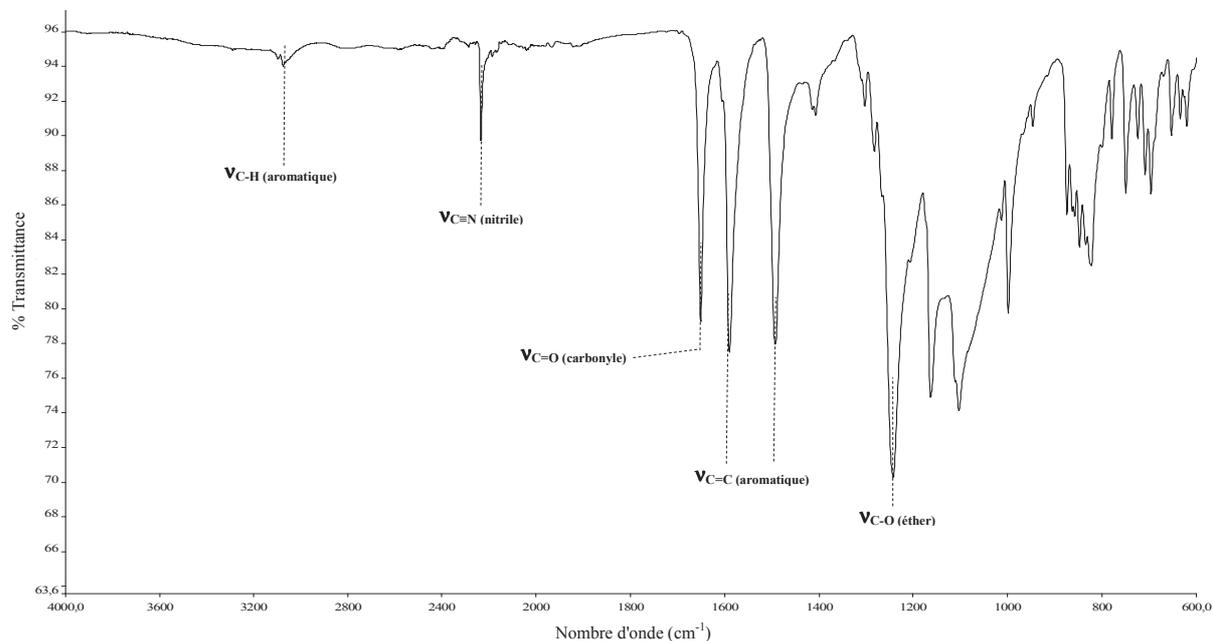


Figure II. 21 : Spectre IRTF à l'état solide du NC-EKKE-CN *méta* substitué

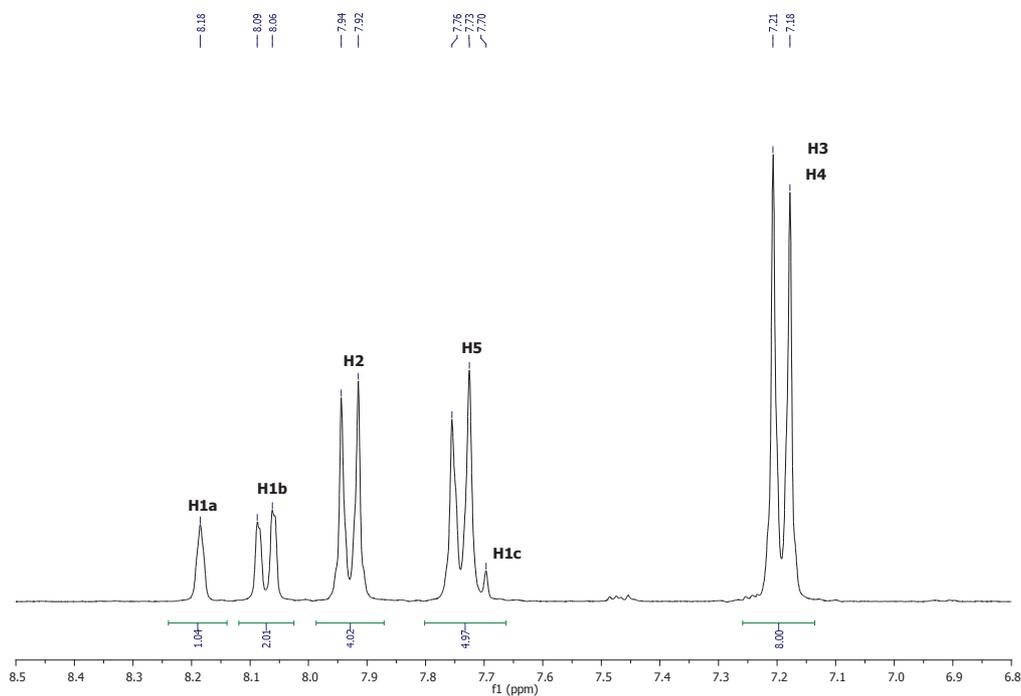


Figure II. 22 : Spectre RMN ^1H (300MHz) du NC-EKKE-CN *méta* substitué dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

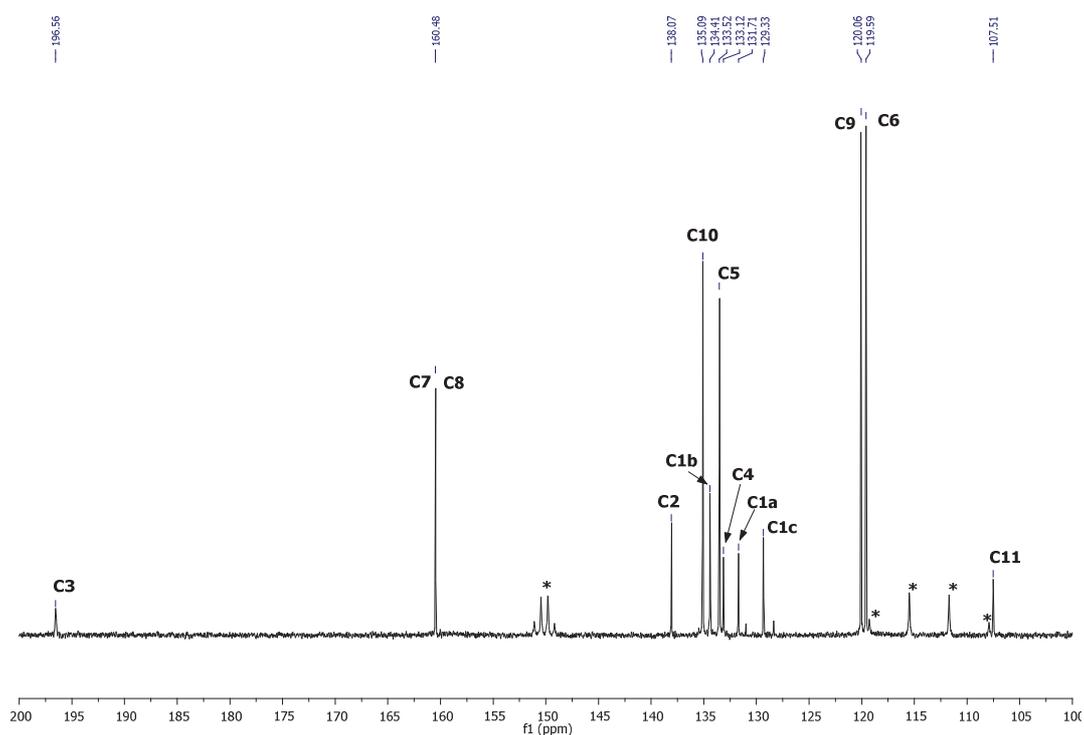


Figure II. 23 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) du NC-EKKE-CN *mé*ta substitué dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

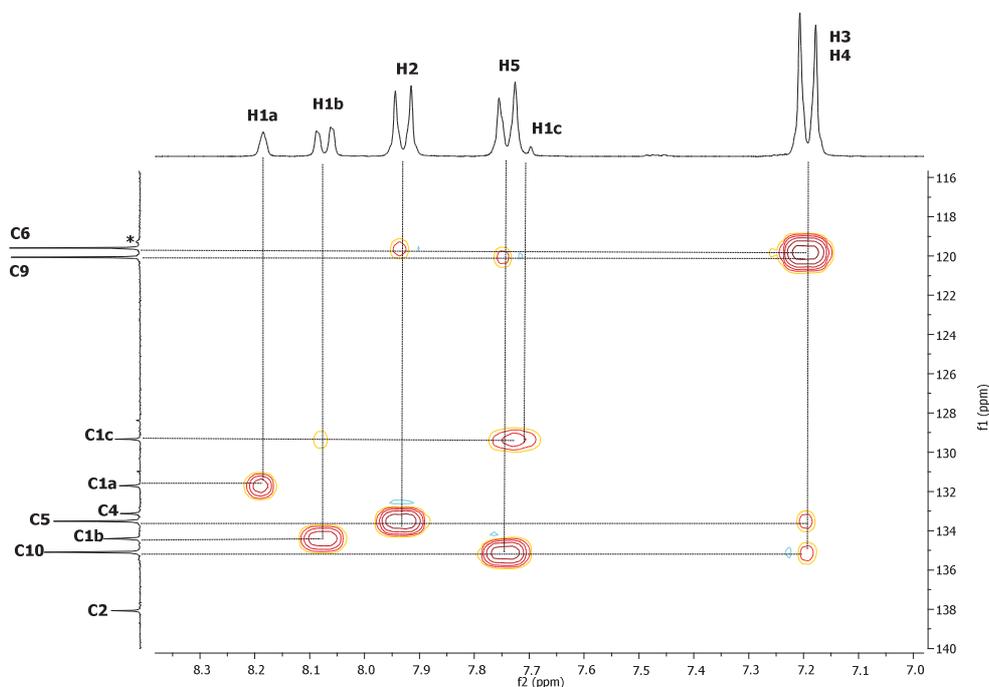


Figure II. 24 : Spectre RMN 2D HSQC du NC-EKKE-CN *mé*ta substitué dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

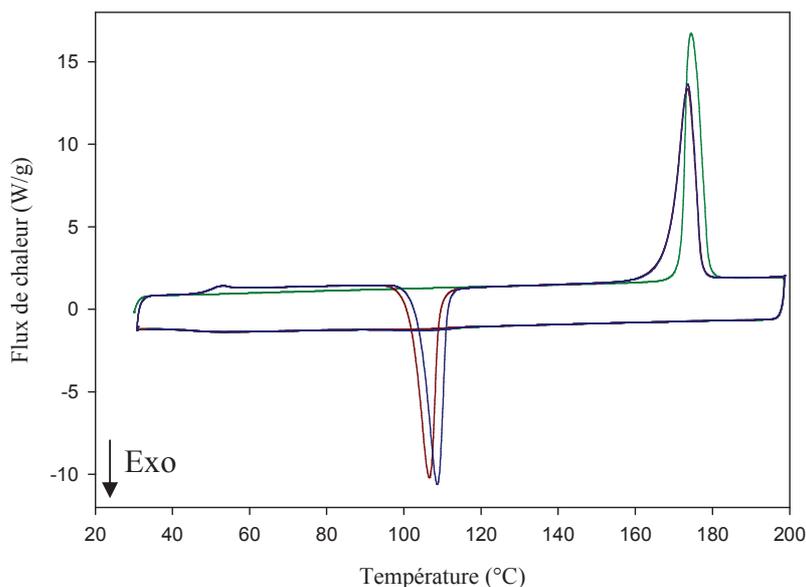


Figure II. 25 : Thermogramme DSC du NC-EKKE-CN *méta* substitué sous N₂ jusqu'à 200°C (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau II. 21 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 200°C du NC-EKKE-CN *méta* substitué

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	175	83	/	/
2 (rouge)	174	80	^a 107	64
3 (bleu)	174	80	^a 109	68

^a Recristallisation lors de la chauffe

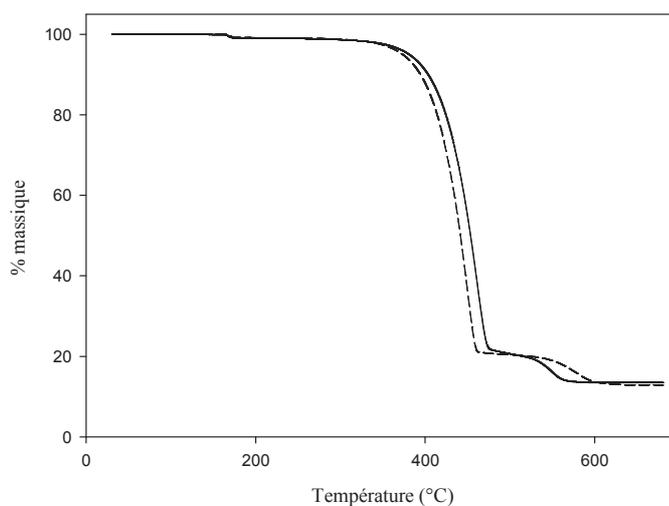


Figure II. 26 : Thermogramme ATG du NC-EKKE-CN *méta* substitué sous azote (trait en pointillé) et sous air (trait plein)

II.4.1.d. Synthèse du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN

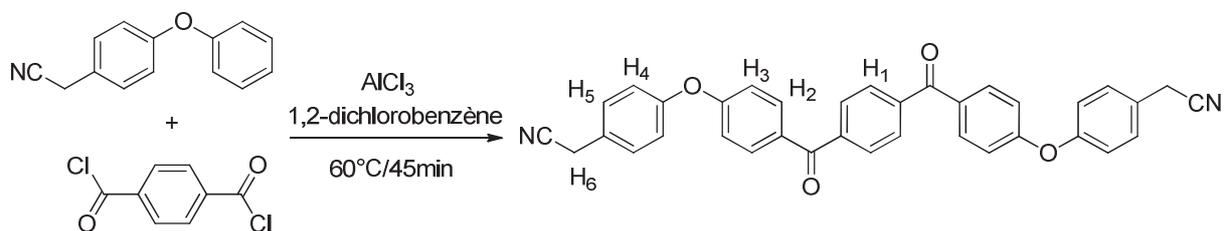


Figure II. 27 : Synthèse du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN

Dans un tricol de 250 mL équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique et d'un flux d'azote, sont ajoutés le chlorure d'aluminium (AlCl₃) (4,17 g, 0,031 mol), le 4-phénoxyphényl acétonitrile (DPE-CH₂-CN) (2,18 g, 0,010 mol) et 15 mL d'*o*-DCB. Après avoir chauffé le milieu à 60°C, une solution de chlorure d'acide téréphtalique (TPC) (1,06 g, 0,005 mol) dans 15 mL d'*o*-DCB est ajoutée goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, un milieu hétérogène visqueux est chauffé pendant 45 min à 60°C. Une fois le milieu refroidi à température ambiante, une solution d'acide chlorhydrique 10% (100 mL) est ajoutée goutte à goutte sur le milieu réactionnel plongé dans un bain de glace afin de précipiter une suspension blanche pendant 1 h. Le produit est ensuite filtré, lavé à l'eau puis avec 200 mL de méthanol (MeOH) et 100 mL d'acétone. Nous récupérons, après séchage à l'étude sous vide à 100°C pendant 18 h, 1,9 g de NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN (67% de rendement).

RMN ¹H (DMSO-d₆ à chaud, δ, ppm) : 4,07 (4H, s, H₆); 7,22-7,11 (8H, m, H₃ et H₄); 7,47-7,44 (4H, d, H₅); 7,86-7,84 (8H, m, H₁ et H₂).

IRTF (cm⁻¹) : 3043 (C-H aromatique), 2246 (C≡N nitrile), 1643 (C=O carbonyle), 1595-1494 (C=C aromatique), 1258 (C-O éther)

T_f (DSC) : 268°C (Pas de littérature) - **T_c (DSC)** : 255°C

T_{perte de masse 5%} (ATG) : 418°C (sous azote)

Masse exacte (LDI-TOF-HRMS) : 549,1788 (m/z mesuré de l'ion [M+H]⁺ / Théorie : 549,1809)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

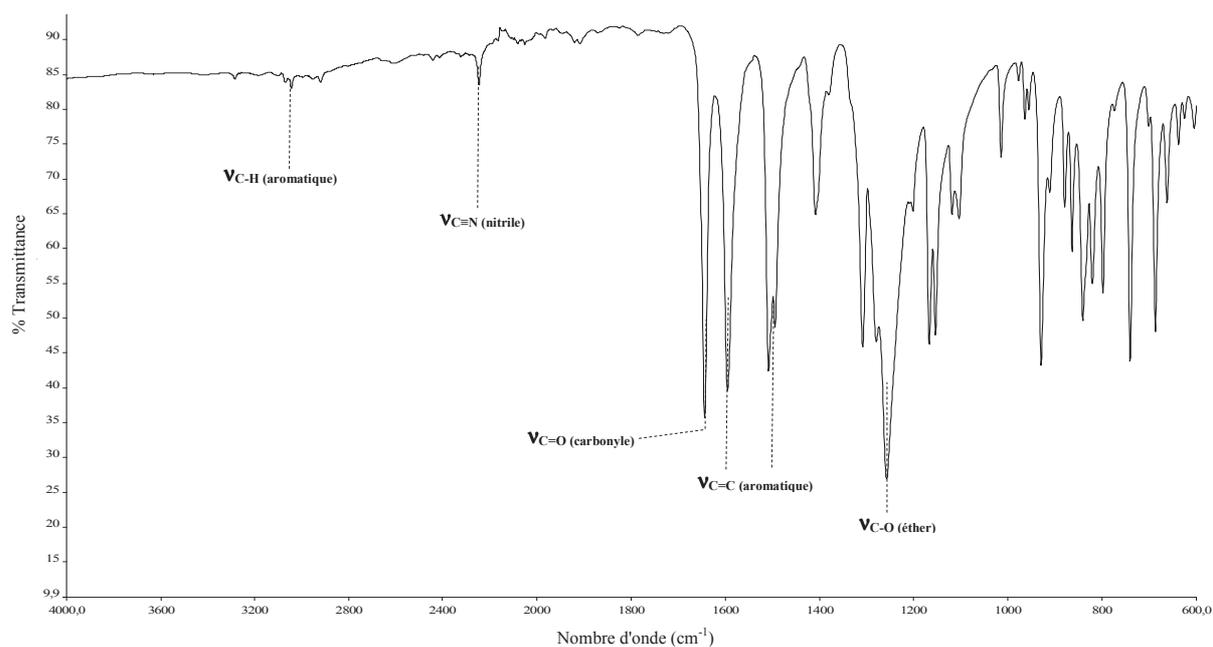


Figure II. 28 : Spectre IRTF à l'état solide du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN

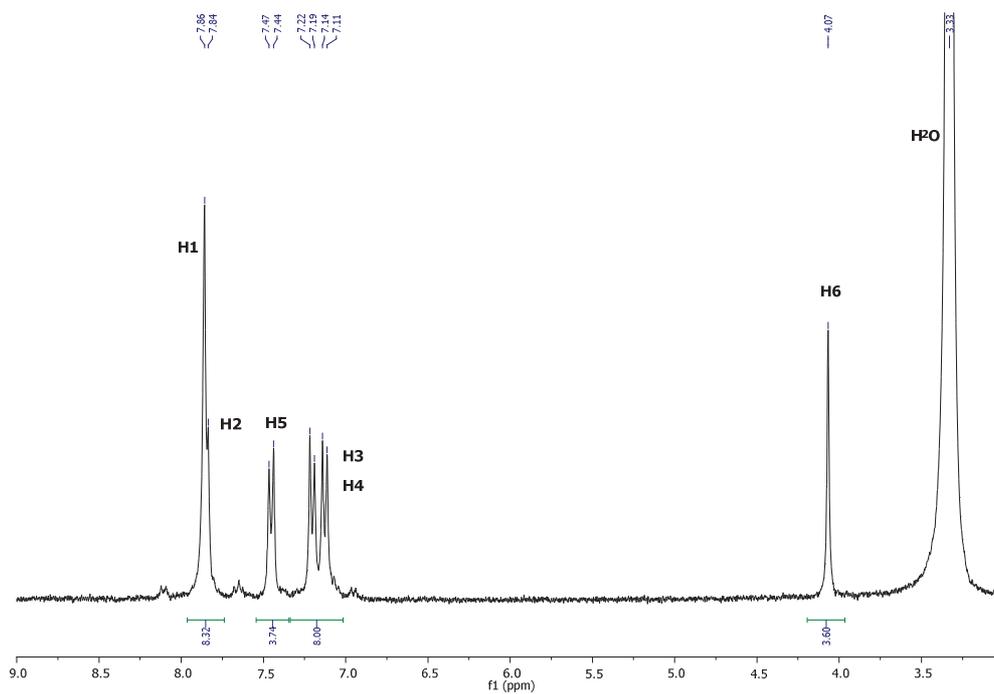


Figure II. 29 : Spectre RMN ¹H (300MHz) du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN
dans le DMSO-d₆ à chaud

Aucun solvant deutéré n'a permis d'analyses RMN ¹³C et HSQC à froid pendant 6 heures.

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

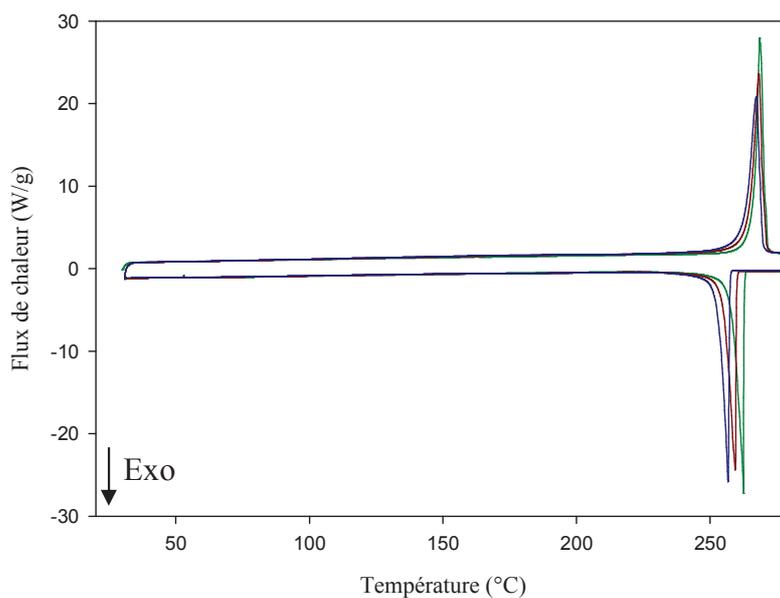


Figure II. 30 : Thermogramme DSC du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN sous N₂ jusqu'à 290°C
(cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau II. 22 : Analyses thermiques par DSC du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	269	133	260	124
2 (rouge)	268	130	255	119
3 (bleu)	267	125	252	119

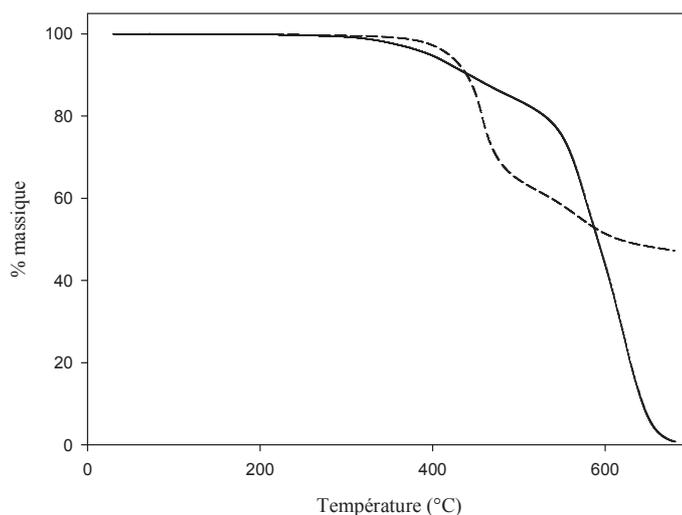


Figure II. 31 : Thermogramme ATG du NC-H₂C-EKKE-CH₂-CN sous N₂ (trait en pointillé)
et sous air (trait plein)

II.4.1.e. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué

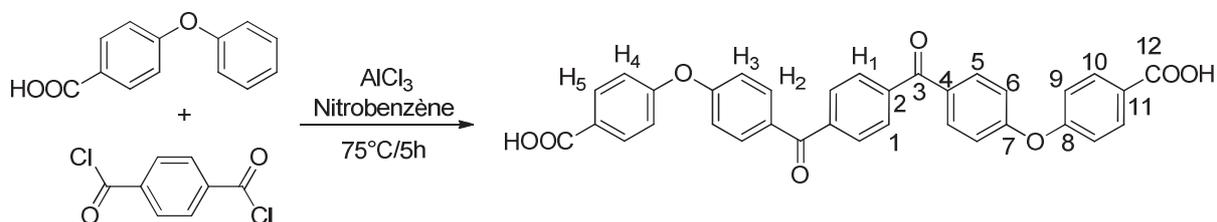


Figure II. 32 : Synthèse du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué

Dans un tricol de 1 L équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique et d'un flux d'azote, sont ajoutés le chlorure d'aluminium (AlCl_3) (25,1 g, 0,188 mol), l'acide 4-phénoxybenzoïque (DPE-COOH) (13,4 g, 0,063 mol) et 90 mL de nitrobenzène. Après avoir chauffé le milieu à 75°C , une solution de chlorure d'acide téréphtalique (TPC) (6,37 g, 0,031 mol) dans 90 mL de nitrobenzène est ajoutée goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, la solution est chauffée pendant 5 h à 75°C . Au bout de 2 h dans ces conditions, un gel se forme et il est divisé manuellement. Une fois le milieu refroidit à température ambiante, une solution d'acide chlorhydrique 10% (300 mL) est ajoutée goutte à goutte sur le milieu réactionnel plongé dans un bain de glace afin de précipiter une suspension jaunâtre pendant 1 h. Le produit est ensuite filtré, lavé à l'eau puis avec 3x 200 mL de méthanol (MeOH). Après deux lavage successifs à l'acétone et un séchage à l'étude sous vide à 170°C pendant 18 h, 15,01 g de HOOC-EKKE-COOH *para* substitué sont obtenus (85,6% de rendement).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 (+ATFA), δ , ppm) : 7,27-7,22 (8H, m, H_3 et H_4); 7,99-7,95 (8H, m, H_1 et H_2); 8,16-8,13 (4H, d, H_5).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 (+ATFA), δ , ppm) : 197,05 (C_3); 163,58 (C_{12}); 160,52 (C_8); 158,88 (C_7); 141,44 (C_2); 134,41 (C_{10}); 133,83 (C_5); 133,73 (C_4); 130,62 (C_1); 122,23 (C_{11}); 120,29 (C_6); 119,71 (C_9).

IRTF (cm^{-1}) : 3200-2400 (C-H aromatique et OH carboxyle), 1686 (C=O carboxyle), 1644 (C=O carbonyle), 1592-1495 (C=C aromatique), 1250 (C-O éther).

T_f (DSC) : 373°C (Pas de littérature) - **T_c (DSC)** : 334°C

Seuil de stabilité thermique (DSC) : 380°C - **$T_{\text{perte de masse 5\%}}$ (ATG)** : 372°C (sous azote)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Masse exacte (LDI-TOF-HRMS) : 557,1221 (m/z mesuré de l'ion [M-H]⁻ / Théorie : 557,1236)

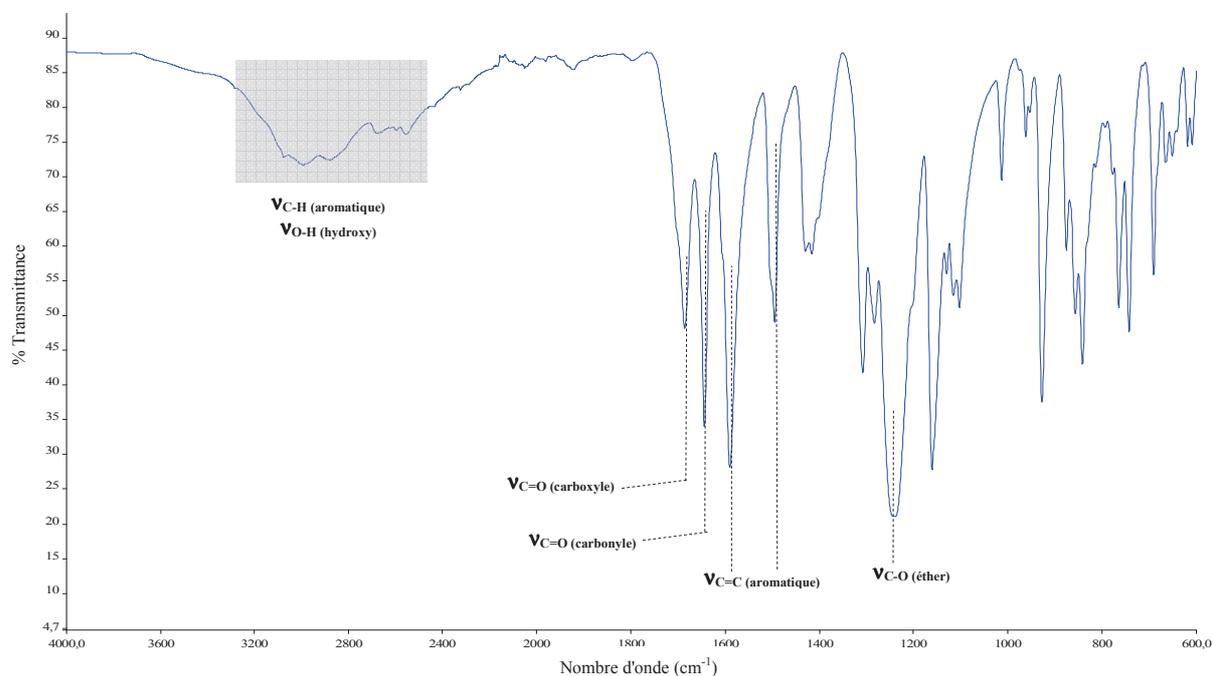


Figure II. 33 : Spectre IRTF à l'état solide du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué

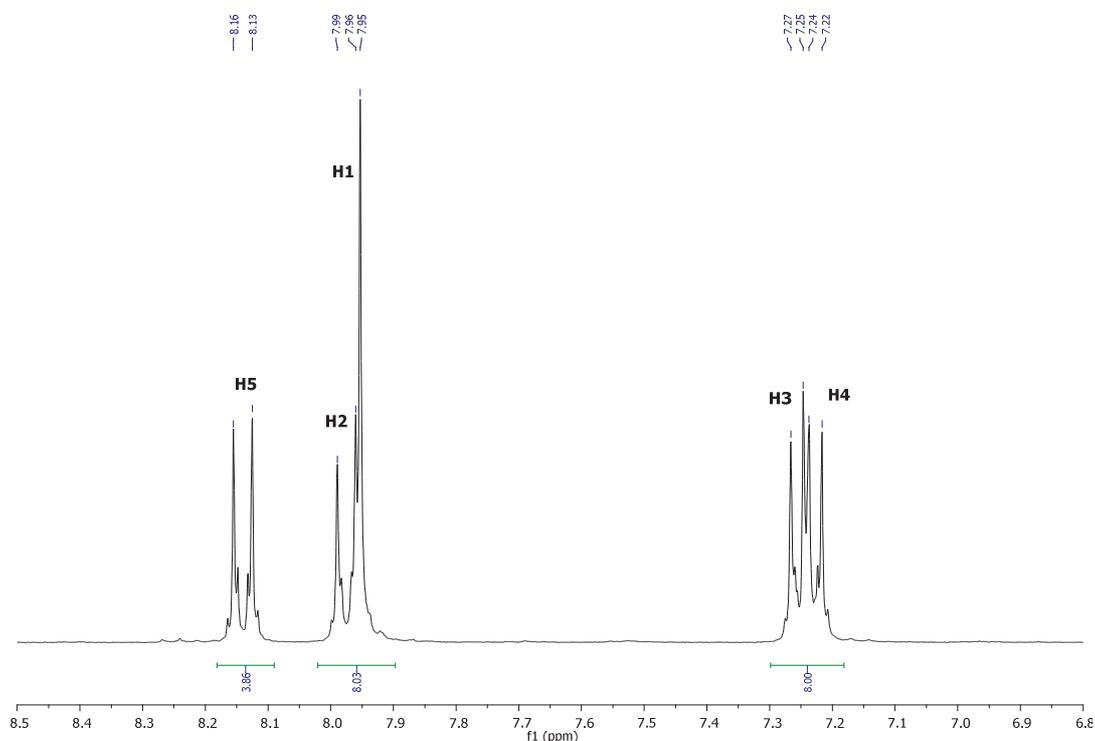


Figure II. 34 : Spectre RMN ¹H (300MHz) du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué
dans un mélange CD₂Cl₂/ATFA

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

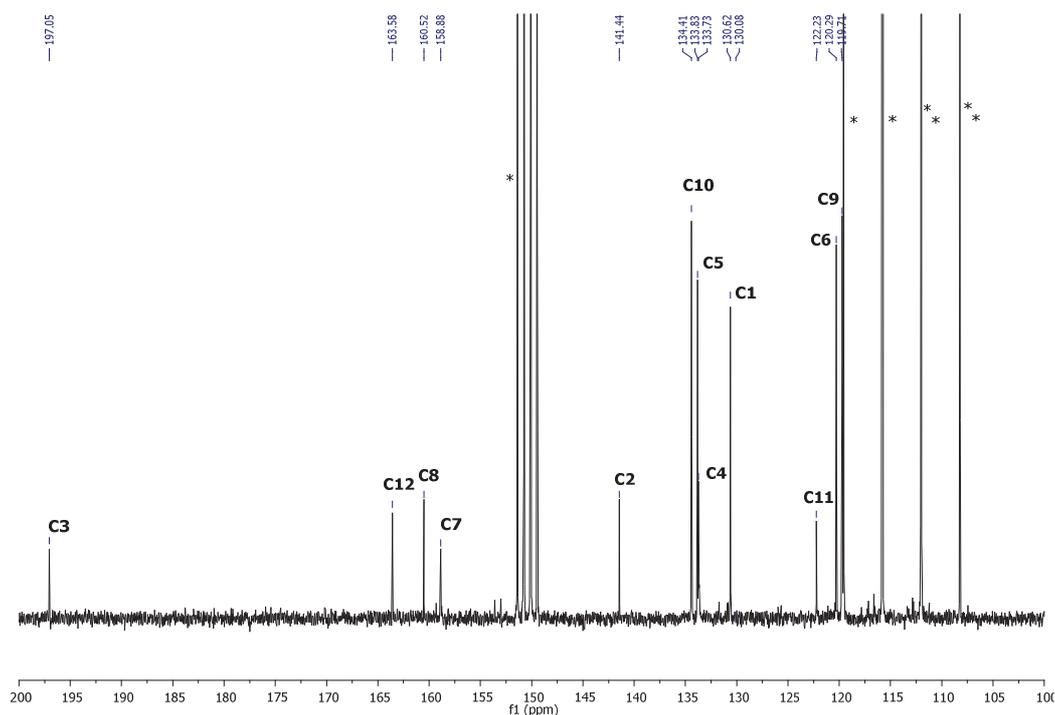


Figure II. 35 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

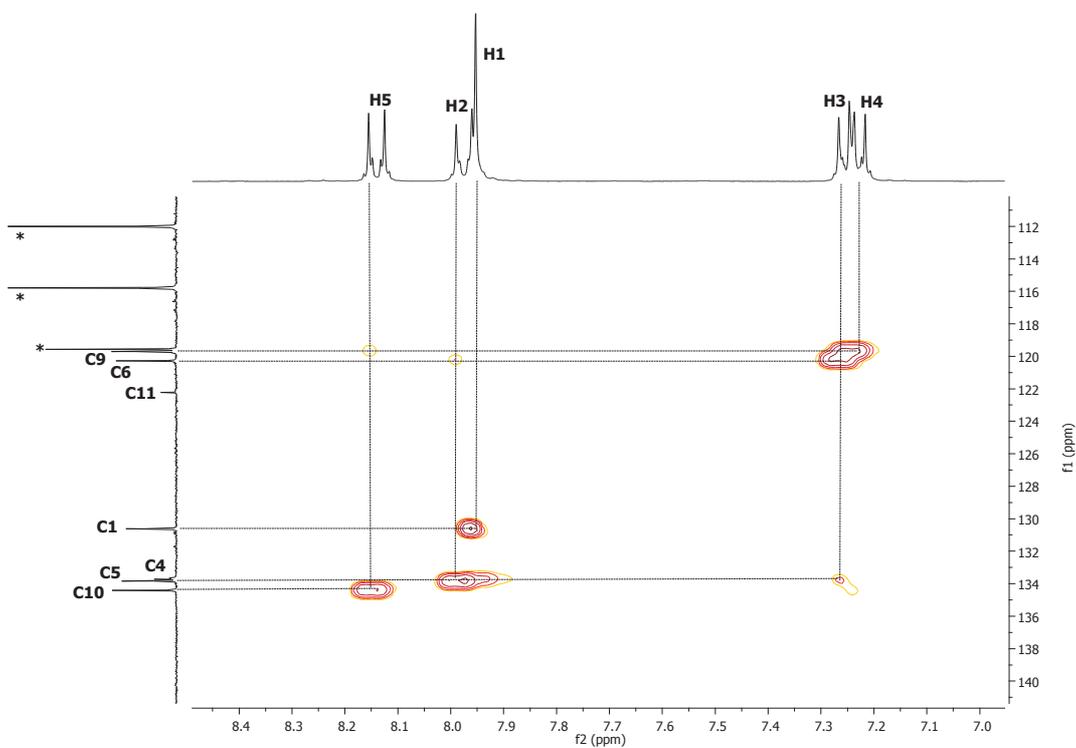


Figure II. 36 : Spectre 2D RMN HSQC du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

CHAPITRE II : SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS DE MONOMERES
BI-FONCTIONNALISES

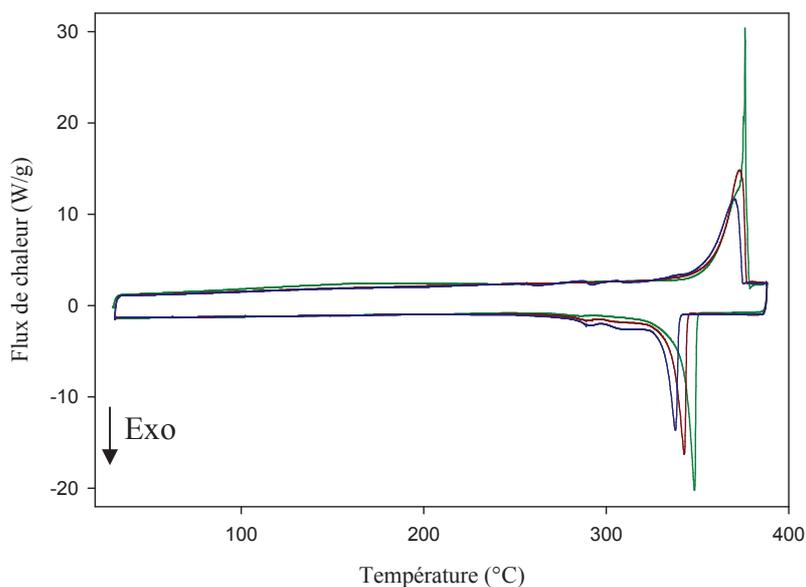


Figure II. 37 : Thermogramme DSC du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué sous N₂ jusqu'à 390°C (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau II. 23 : Analyses thermiques par DSC du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué jusqu'à 390°C

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	376	148	349	116
2 (rouge)	373	132	343	117
3 (bleu)	370	116	338	114

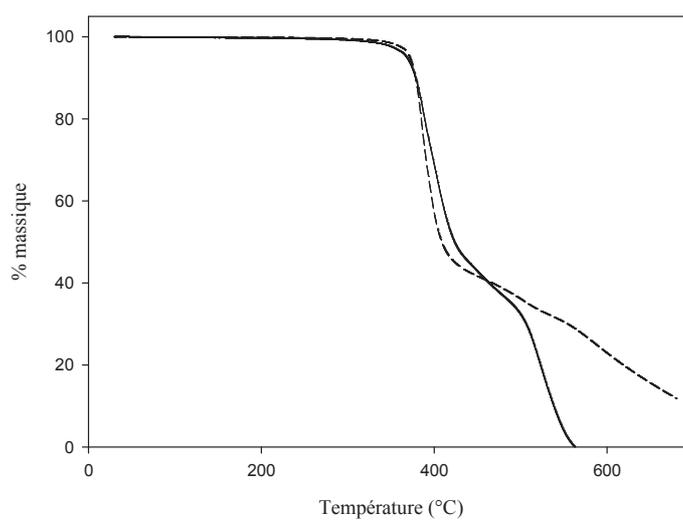


Figure II. 38 : Thermogramme ATG du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué sous azote (trait en pointillé) et sous air (trait plein)

II.4.1.f. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué

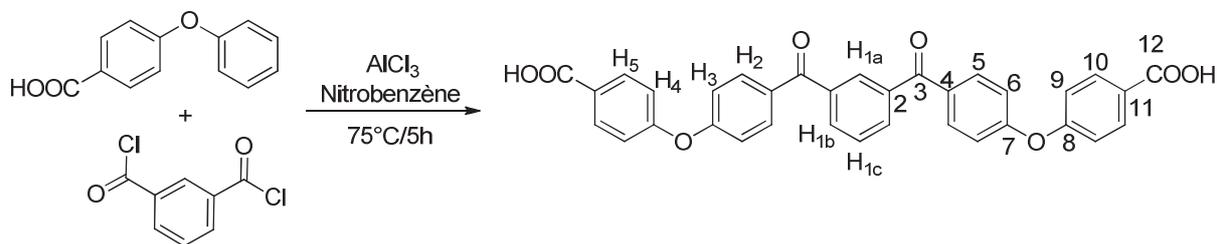


Figure II. 39 : Synthèse du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué

Dans un tricol de 1 L équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique et d'un flux d'azote, sont ajoutés le chlorure d'aluminium (AlCl_3) (25,1 g, 0,188 mol), l'acide 4-phénoxybenzoïque (DPE-COOH) (13,4 g, 0,063 mol) et 90 mL de nitrobenzène. Après avoir chauffé le milieu à 75°C , une solution de chlorure d'acide isophtalique (IPC) (6,39 g, 0,031 mol) dans 90 mL de nitrobenzène est ajoutée goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, la solution est chauffée pendant 5 h à 75°C . Au bout d'1h30 dans ces conditions, un gel se forme et il est divisé manuellement. Une fois le milieu refroidit à température ambiante, une solution d'acide chlorhydrique 10% (300 mL) est ajoutée goutte à goutte sur le milieu réactionnel plongé dans un bain de glace afin de précipiter une suspension jaunâtre pendant 1 h. Le produit est ensuite filtré, lavé à l'eau puis avec 3x 300 mL de méthanol (MeOH). Après un lavage à l'acétone (600mL) et un séchage à l'étude sous vide à 170°C pendant 18 h, 15,16 g de HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué sont obtenus (86,7% de rendement).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 (+ATFA), δ , ppm) : 7,26-7,21 (8H, m, H_3 et H_4); 7,78-7,72 (1H, t, H_{1c}); 7,97-7,94 (4H, d, H_2); 8,21-8,09 (7H, m, H_{1a} , H_{1b} et H_5).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 (+ATFA), δ , ppm) : 197,43 (C_3); 163,14 (C_{12}); 160,42 (C_8); 158,64 (C_7); 137,94 (C_2); 134,74 (C_{1b}); 134,22 (C_{10}); 133,73 (C_5); 133,14 (C_4); 131,93 (C_{1a}); 129,52 (C_{1c}); 121,97 (C_{11}); 120,03 (C_6); 119,56 (C_9).

IRTF (cm^{-1}) : 3200-2400 (C-H aromatique et OH carboxyle), 1678 (C=O carboxyle), 1647 (C=O carbonyle), 1589-1498 (C=C aromatique), 1240 (C-O éther).

T_f (DSC) : 299°C (Pas de littérature) - **T_c (DSC)** : 253°C

Seuil de stabilité thermique (DSC) : 375°C - **$T_{\text{perte de masse 5\%}}$ (ATG)** : 359°C (sous azote)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Masse exacte (LDI-TOF-HRMS) : 557,1257 (m/z mesuré de l'ion [M-H]⁻ / Théorie : 557,1236)

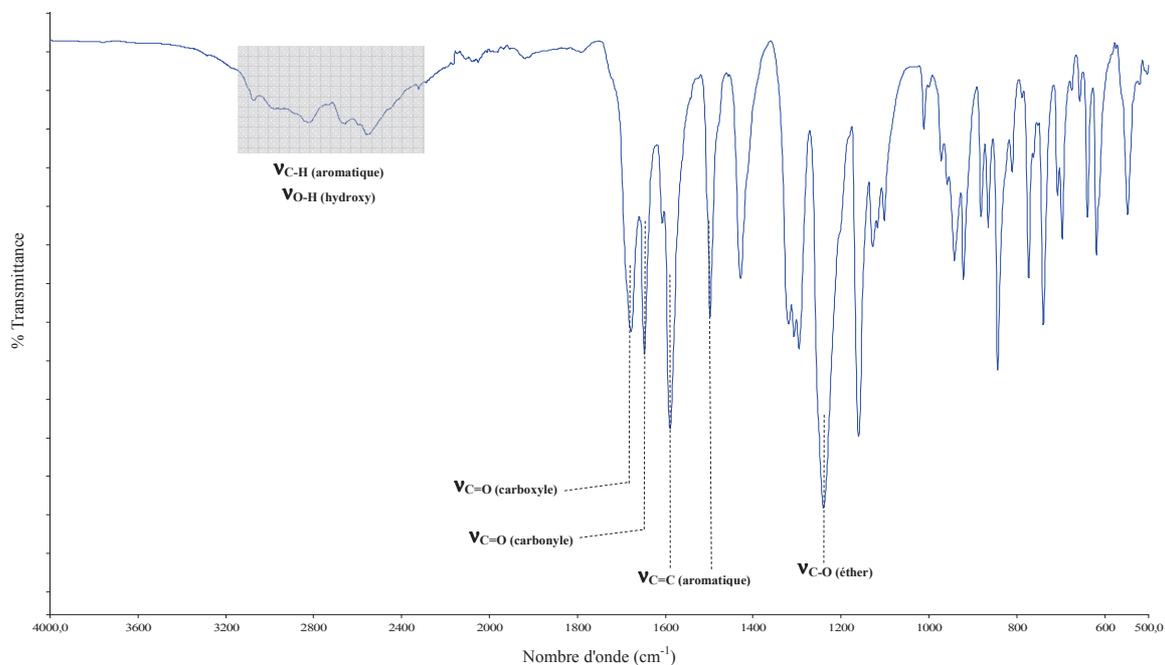


Figure II. 40 : Spectre IRTF à l'état solide du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué

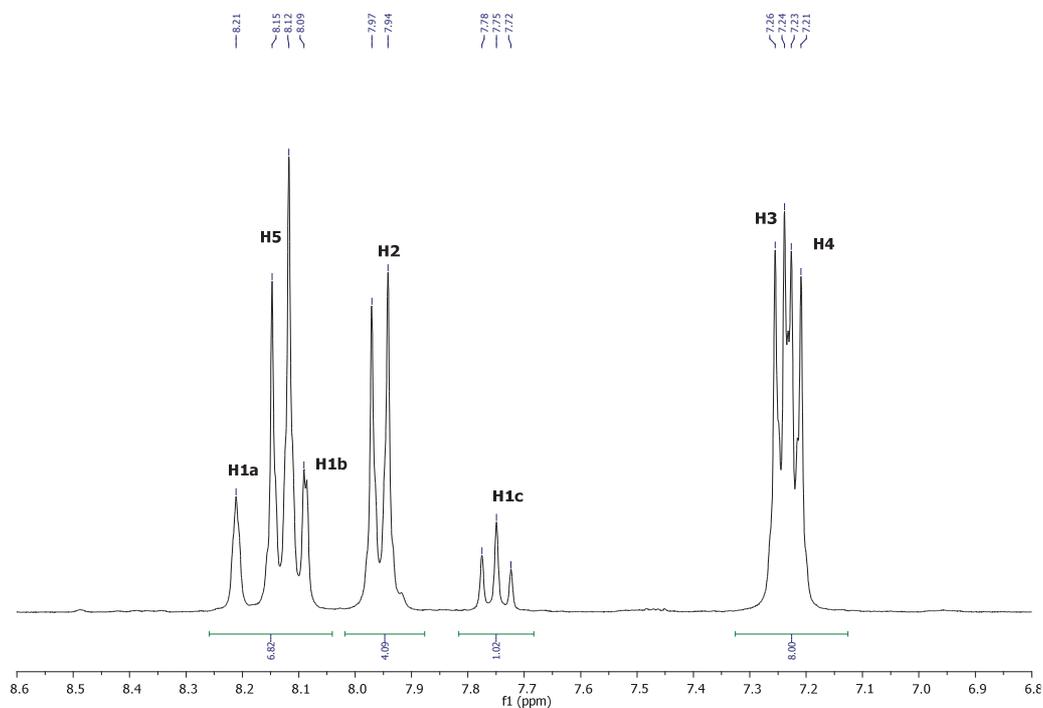


Figure II. 41 : Spectre RMN ¹H (300MHz) du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué
dans un mélange CD₂Cl₂/ATFA

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

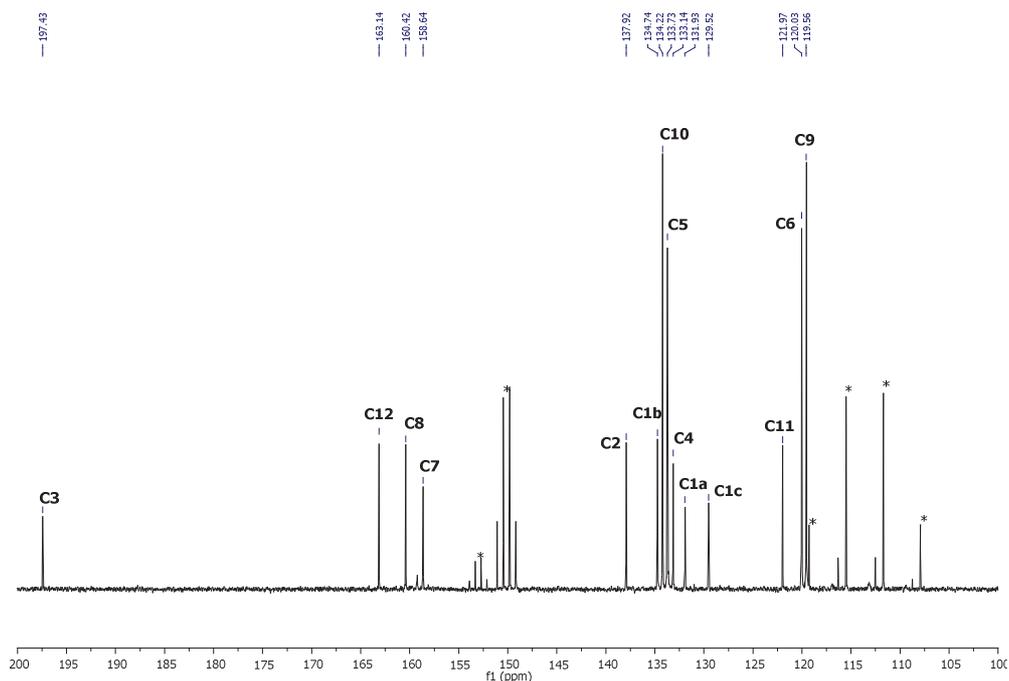


Figure II. 42 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

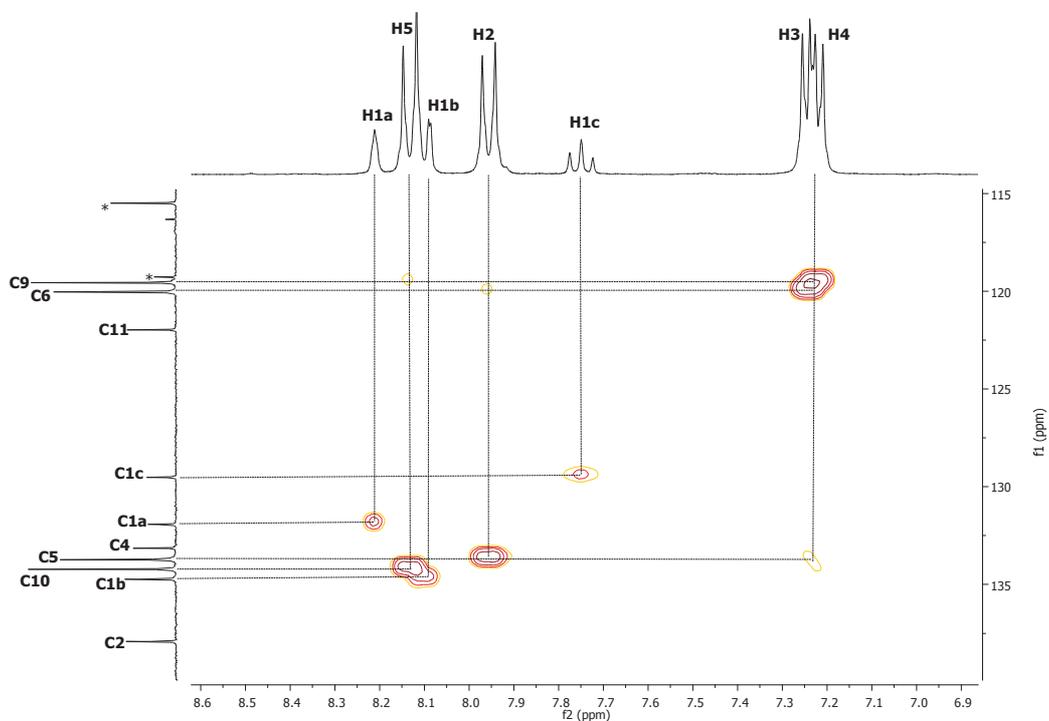


Figure II. 43 : Spectre 2D RMN HSQC du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

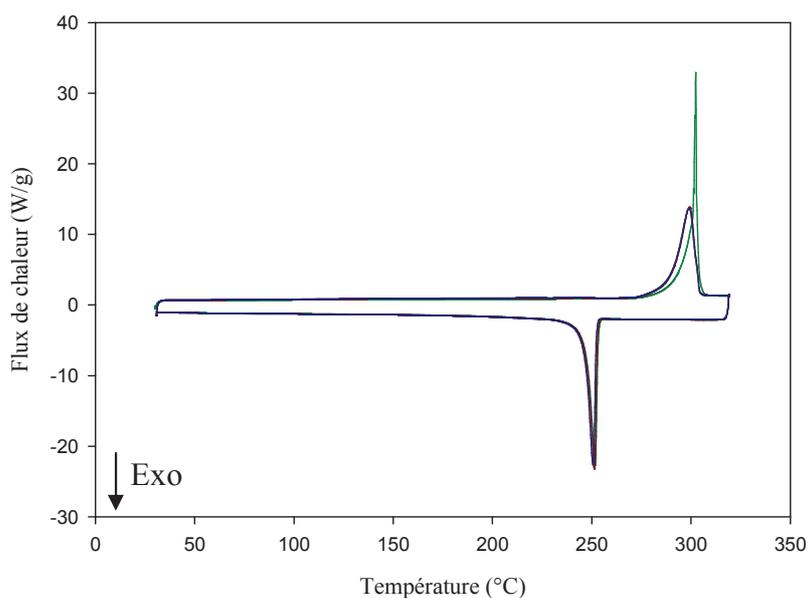


Figure II. 44 : Thermogramme DSC du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué sous N₂ jusqu'à 320°C (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau II. 24 : Analyses thermiques par DSC du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué jusqu'à 320°C

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	302	153	253	115
2 (rouge)	299	140	253	117
3 (bleu)	299	140	252	120

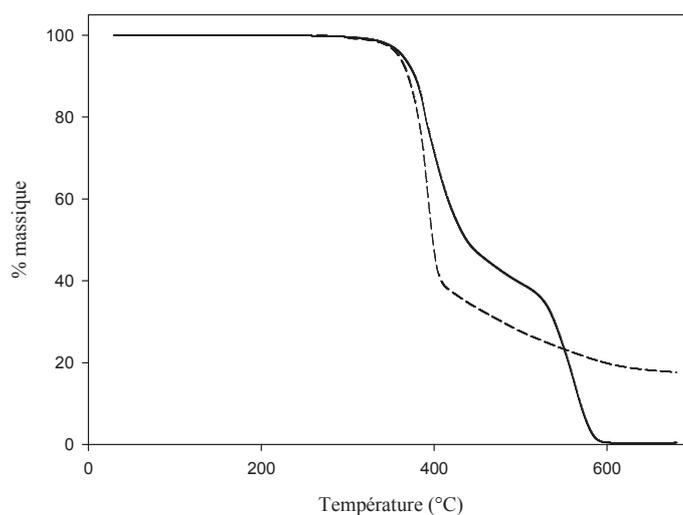


Figure II. 45 : Thermogramme ATG du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué sous N₂ (trait en pointillé) et sous air (trait plein)

II.4.1.g. Synthèse du HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH

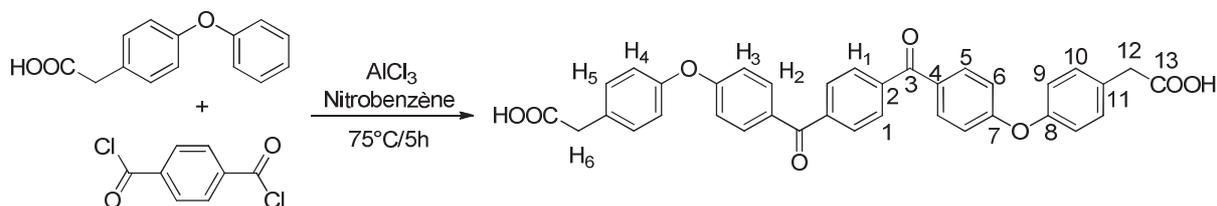


Figure II. 46 : Synthèse du HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH

Dans un tricol de 500 mL équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition, d'une agitation mécanique et d'un flux d'azote, sont ajoutés le chlorure d'aluminium (AlCl₃) (4,3 g, 0,0312 mol), l'acide 4-phénoxyphényl acétique (DPE-CH₂-COOH) (2,4 g, 0,0104 mol) et 17,5 mL de nitrobenzène. Après avoir chauffé le milieu à 75°C, une solution de chlorure d'acide téréphtalique (TPC) (1,07 g, 0,0052 mol) dans 17,5 mL de nitrobenzène est ajoutée goutte à goutte. Une fois l'ajout terminé, la solution est chauffée pendant 5 h à 75°C. Au bout de 5 min dans ces conditions, un gel se forme et il est divisé manuellement. Une fois le milieu refroidi à température ambiante, une solution d'acide chlorhydrique 10% et d'acide acétique 3% (360 mL) est ajoutée goutte à goutte sur le milieu réactionnel plongé dans un bain de glace afin de précipiter une suspension orangée pendant 2 h. Le produit est ensuite filtré, lavé à l'eau puis avec 300 mL de méthanol (MeOH). Après un lavage à l'acétone (300mL) et un séchage à l'étude sous vide à 170°C pendant 18 h, 2,2 g de HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH sont obtenus (72% de rendement).

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ, ppm) : 3,60 (4H, s, H₆); 7,13-7,09 (8H, m, H₃ et H₄); 7,37-7,33 (4H, d, H₅); 7,87-7,83 (8H, m, H₁ et H₂).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ, ppm) : 193,94 (C₃); 172,63 (C₁₂); 161,53 (C₈); 153,51 (C₇); 140,29 (C₂); 132,53 (C₅); 131,72 (C₄); 131,32 (C₁₀); 130,87 (C₁₁); 129,32 (C₁); 119,97 (C₉); 117,07 (C₆); 39,9 (C₁₂).

IRTF (cm⁻¹) : 3200-2400 (C-H aromatique et OH carboxyle), 1691 (C=O carboxyle), 1642 (C=O carbonyle), 1593-1494 (C=C aromatique), 1241 (C-O éther).

T_f (DSC) : 260°C (Pas de littérature) - **T_c (DSC)** : 252°C

T_{perte de masse 5% (ATG)} : 326°C (sous azote)

Masse exacte (ESI-TOF-HRMS) : 585,1581 (m/z mesuré de l'ion [M-H]⁻ / Théorie : 585,1549)

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

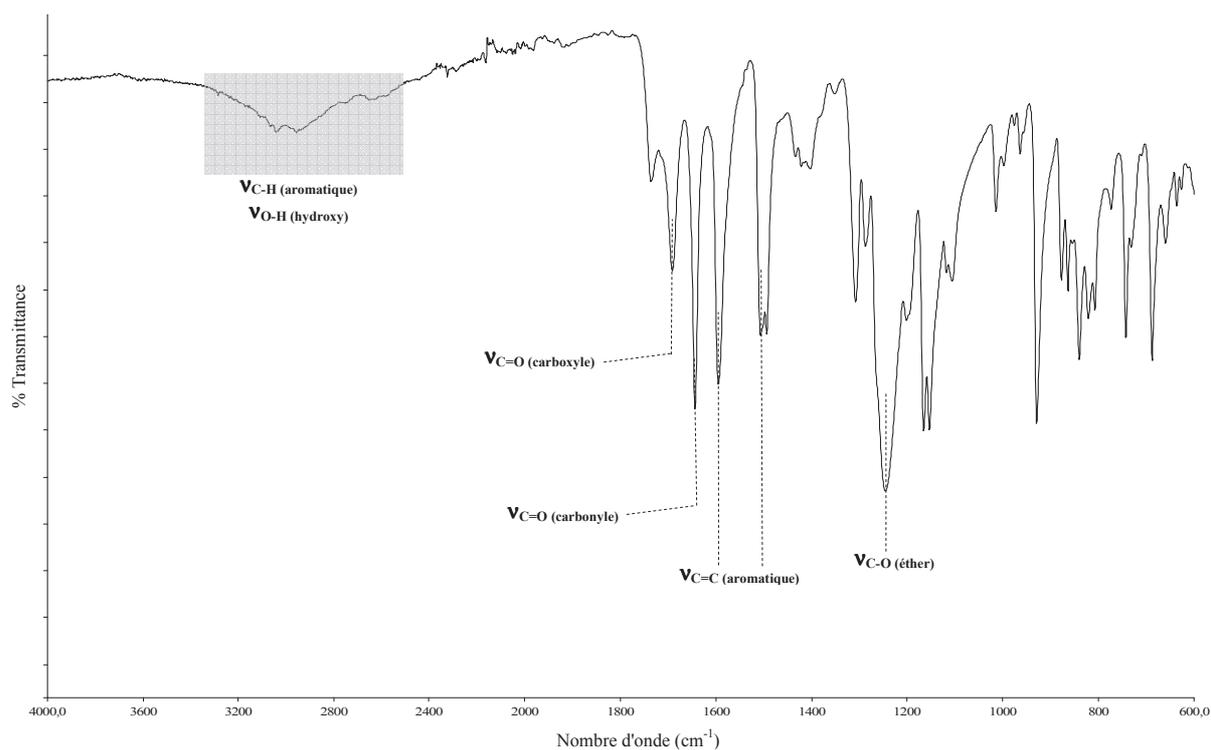


Figure II. 47 : Spectre IRTF à l'état solide du HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH

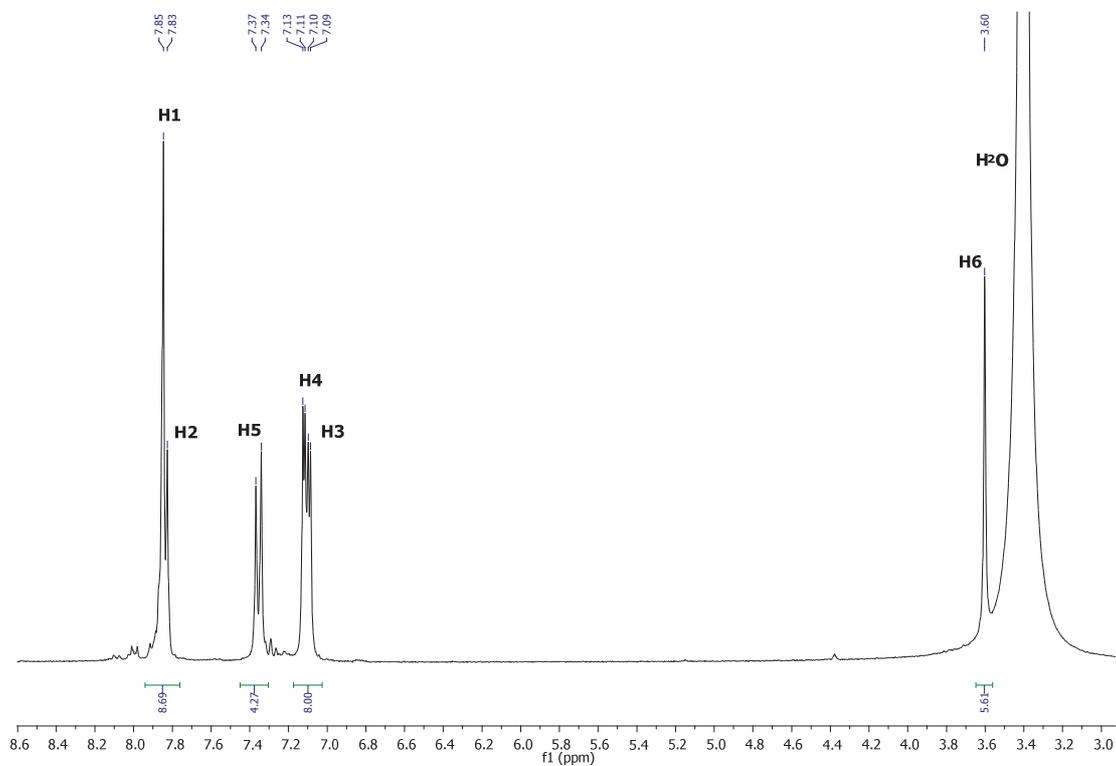


Figure II. 48 : Spectre RMN ¹H (300MHz) du HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH
dans le DMSO-d₆

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

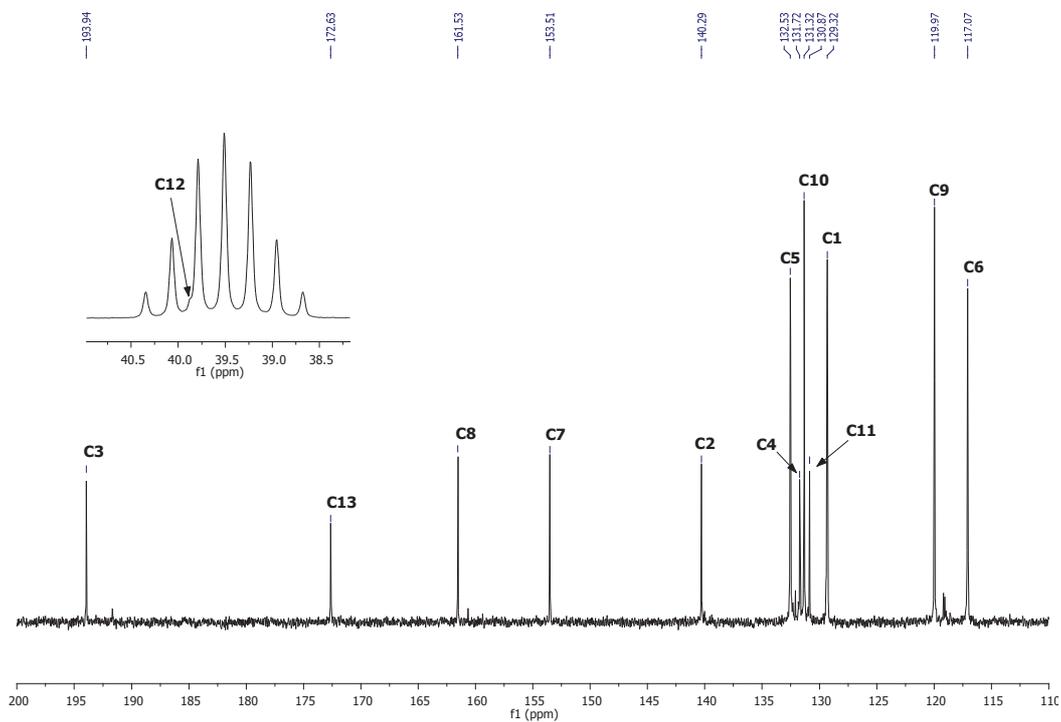


Figure II. 49 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) du $\text{HOOC-H}_2\text{C-EKKE-CH}_2\text{-COOH}$ dans le DMOS-d_6

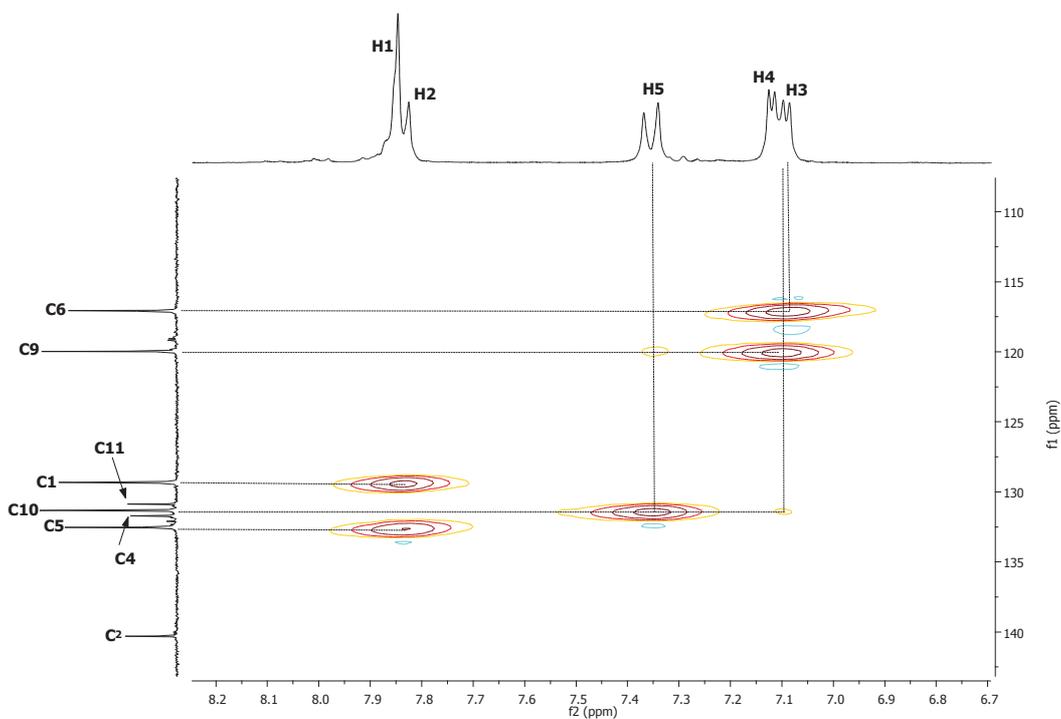


Figure II. 50 : Spectre 2D RMN HSQC du $\text{HOOC-H}_2\text{C-EKKE-CH}_2\text{-COOH}$ dans le DMOS-d_6

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

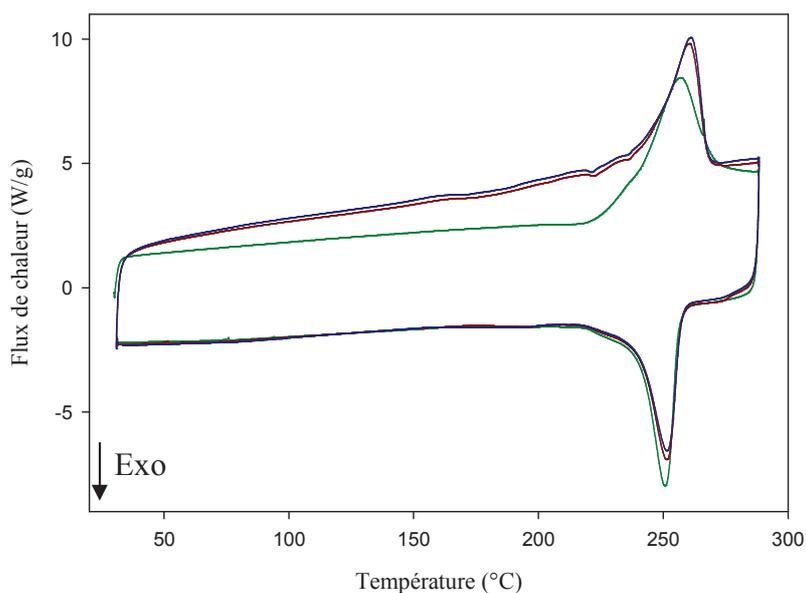


Figure II. 51 : Thermogramme DSC du HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH sous N₂ jusqu'à 290°C (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau II. 25 : Analyses thermiques par DSC du HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH jusqu'à 290°C

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	256	77	251	59
2 (rouge)	260	90	252	54
3 (bleu)	261	92	252	53

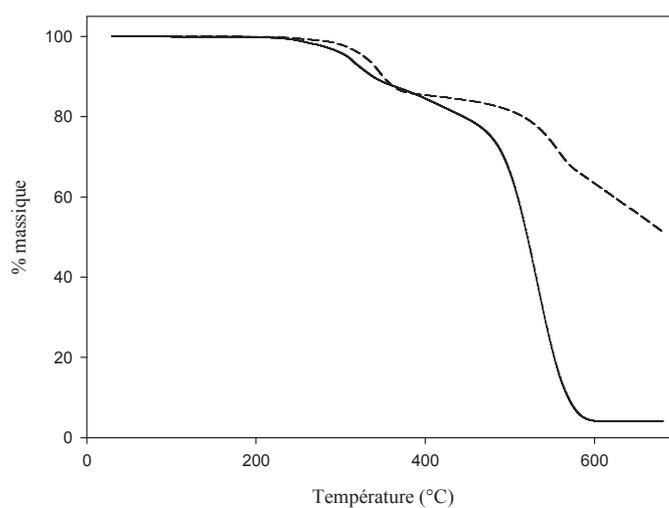


Figure II. 52 : : Thermogramme ATG du HOOC-H₂C-EKKE-CH₂-COOH sous N₂ (trait en pointillé) et sous air (trait plein)

II.5. Références bibliographiques

1. Lassila, K. R. & Ford, M. E. An improved route to 1,3-bis[4-(4-aminophenoxy)-benzoyl]benzene and related compounds. *Synth. Commun.* **21**, 229–234 (1991).
2. Bicak, N. & Koza, G. Aryl ether-ketone segmented polypyromellitimides. *Die Angew. Makromol. chemie* **217**, 71–78 (1994).
3. Brunette, C. M. & Gay, F. P. Ordered polyetherketones US 4816556 A. (1989).
4. Calloway, N. O. The Friedel-Crafts syntheses. *Chem. Rev.* **17**, 327–392 (1935).

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE MONOMÈRES
BI-FONCTIONNALISÉS

Chapitre III

Substitution nucléophile aromatique et modification des extrémités

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

III.1. Introduction	118
III.2. Les monomères à extrémités amine	119
III.2.1 État de l'art	119
III.2.1.a. La voie directe par SnAr	119
III.2.1.b. La modification chimique des groupements NO ₂	120
III.2.2 Synthèses des monomères	121
III.2.2.a. L'hydrogénation du O ₂ N-EKE-NO ₂	121
III.2.2.b. La réduction chimique	128
III.2.2.c. La voie directe par SnAr	130
III.2.3 Caractérisations thermiques des monomères	134
III.2.3.a. Le H ₂ N-EKKE-NH ₂	134
III.2.3.b. Le H ₂ N-H ₂ C-EKKE-CH ₂ -NH ₂	138
III.2.3.c. Conclusions	139
III.3. La modification chimique des extrémités nitrile	140
III.3.1. L'hydrolyse des nitriles	140
III.3.2. La synthèse d'extrémités oxazoline	145
III.3.2.a. État de l'art	146
III.3.2.b. Molécule modèle	148
III.3.2.c. Synthèse du EKKE à extrémités oxazoline	150
III.4. Conclusions	153
III.5. Partie expérimentale	154
III.5.1. Préparations des monomère à extrémités amine	154
III.5.1.a. Synthèse du H ₂ N-EKKE-NH ₂ sous pression d'hydrogène	154
III.5.1.b. Synthèse du H ₂ N-EKKE-NH ₂ par réduction chimique	155
III.5.1.c. Synthèse du H ₂ N-EKKE-NH ₂ par SnAr	157
III.5.1.d. Synthèse du H ₂ N-H ₂ C-EKKE-CH ₂ -NH ₂ par SnAr	160
III.5.1.e. Synthèse du H ₂ N-EAAE-NH ₂	161
III.5.2. Modifications chimiques des extrémités nitriles	165
III.5.2.a. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH par hydrolyse	165
III.5.2.b. Synthèse du DPE-Ox	167
III.5.2.c. Synthèse de l'xO-EKKE-Ox	170
III.6. Références bibliographiques	171

III.1. Introduction

D'après les règles d'Holleman, la synthèse d' $X-EKKE-X$ avec des extrémités amine, alcool ou alkyle est peu compatible avec une chimie de Friedel-Crafts à cause du pouvoir activant de ces groupements.

De ce fait, nous avons dû envisager de nouvelles voies de synthèse afin de disposer de monomères $X-EKKE-X$ fonctionnalisés par des groupements électro-donneurs.

C'est dans cette optique que les monomères $NC-EKKE-CN$ et $O_2N-EKKE-NO_2$, synthétisés par Friedel-Crafts (chapitre II), ont été synthétisés. Les modifications des extrémités nitro ou nitrile permettent d'envisager la synthèse de nouvelles fonctions réactives telles que des amines, des acides carboxyliques ou encore des imino-éthers de nature oxazoline.

La synthèse et l'étude de ces différents $EKKE$ téléchéliques seront présentées dans ce chapitre. Dans un premier temps, trois voies de synthèse du $H_2N-EKKE-NH_2$ seront détaillées ainsi que l'étude structurale et thermique de ce monomère. Puis, l'étude de la modification des extrémités nitrile en acide carboxylique et oxazoline sera exposée.

III.2. Les monomères à extrémités amine

Après une rapide présentation des méthodes de synthèse du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ décrites dans la littérature, nous exposerons nos résultats concernant les essais d'hydrogénation et de réduction des extrémités NO_2 ainsi que des synthèses réalisées par SnAr . Nous avons également travaillé à la synthèse d'un monomère $\text{H}_2\text{N-H}_2\text{C-EKKE-CH}_2\text{-NH}_2$ par cette dernière voie.

III.2.1 État de l'art

Le $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ (n° CAS : 107194-50-3) est un produit commercial dont le coût relativement élevé (1000\$ / 25g) nous a incité à étudier sa synthèse. La littérature présente sa synthèse par SnAr ainsi que par différentes réductions d'extrémités NO_2 .

III.2.1.a. La voie directe par SnAr

La synthèse par SnAr du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ est réalisée dans des conditions similaires à la synthèse de PAEK décrite dans le chapitre I, entre un aminophénol et le 1,3- ou (1,4)-bis(4-fluorobenzoyl)benzène en présence de K_2CO_3 (Figure III. 1)^{1,2}.

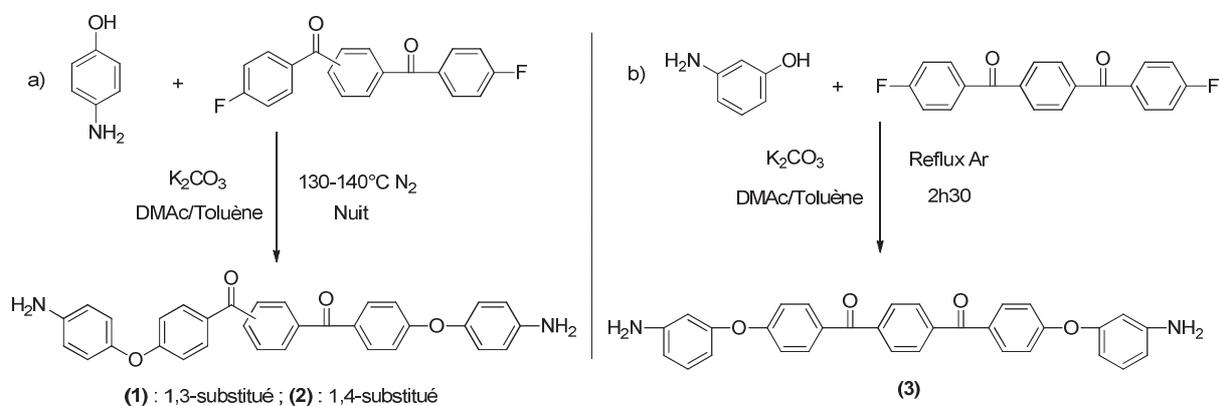


Figure III. 1 : Synthèse $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ par SnAr

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

Le Tableau III. 1 ci-dessous récapitule les rendements après purification et les T_f de ces trois H₂N-EKKE-NH₂.

Tableau III. 1 : Rendements et T_f des H₂N-EKKE-NH₂ synthétisés par SnAr^{1,2}

H ₂ N-EKKE-NH ₂	(1)	(2)	(3)
Rendement (%)	58	21	84
T_f (°C)	161,5	226-230	162-163

Les variations de T_f sont attribuables aux différentes structures *mé*ta ou *para* de ces trois composés comme exposé dans le chapitre I. Ces monomères ont été utilisés dans la préparation de polyimides^{1,2}.

III.2.1.b. La modification chimique des groupements NO₂

La réduction de groupement nitro en amine est une réaction classique de chimie organique. Cette réduction peut être réalisée en phase hétérogène sous hydrogène en présence de catalyseur ou en solution par action d'un réducteur.

L'hydrogénation catalytique d'un O₂N-EKKE-NO₂ *mé*ta-substitué est menée dans une solution de THF avec du platine activé sur charbon (Pt/C) sous pression d'hydrogène (H₂) à 96°C (Figure III. 2). Ce mode opératoire permet la synthèse de 6,2 g d'H₂N-EKKE-NH₂ avec un rendement de 93%³. Le produit présente les mêmes propriétés que son homologue obtenu par SnAr.

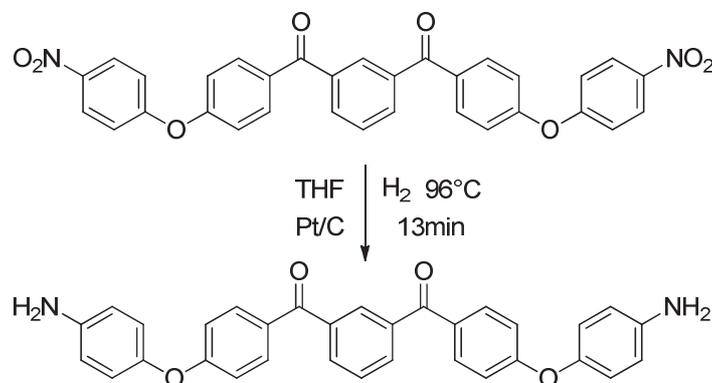


Figure III. 2 : Hydrogénation catalytique sous pression d'hydrogène

Un article traitant de la synthèse de PEEK-NH₂ par hydrogénation sous pression d'H₂ de PEEK-NO₂ en présence de palladium sur charbon (Pd/C) vient appuyer cette voie de synthèse⁴.

Une réduction du O₂N-EKKE-NO₂ en solution par l'action d'un réducteur est également envisageable. Tout d'abord, le dithionite de sodium (Na₂S₂O₄) est utilisé, par exemple pour la synthèse de PES-NH₂ à partir de PES nitrés⁵ ou encore d'H₂N-EKKE-NH₂ avec un rendement de 78%⁶. L'utilisation de l'hydrazine (H₂N-NH₂) est également décrite avec la réduction du O₂N-EKE-NO₂ en présence de palladium sur charbon activé (Pd/C) avec un rendement de 89%⁷.

III.2.2 Synthèses des monomères

La voie de l'hydrogénation catalytique sous pression d'hydrogène (H₂) a été la première voie étudiée afin de synthétiser le H₂N-EKKE-NH₂ puisqu'il s'agit d'une technique couramment employée dans l'industrie.

III.2.2.a. L'hydrogénation du O₂N-EKE-NO₂

i. Essais en petites quantités

L'hydrogénation catalytique sous pression d'H₂ du O₂N-EKKE-NO₂ *para* substitué menée au laboratoire est présentée Figure III. 3. Elle a été réalisée à partir des travaux de Ford et Lassila³ qui introduisent 40 bars de pression d'H₂ dans le réacteur, préalablement chauffé à 96°C, pendant 15 minutes. Par sécurité, les synthèses présentées ci-dessous, ont été menées en mettant tout d'abord le réacteur sous pression d'H₂ à température ambiante.

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

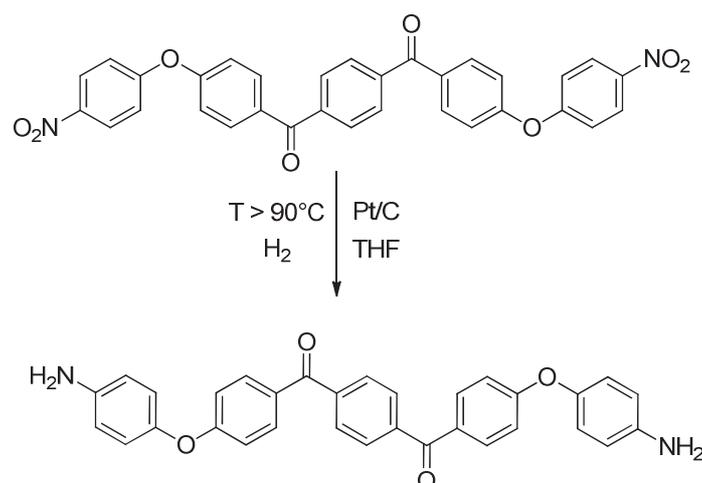


Figure III. 3 : Synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ par hydrogénation sous pression d'H₂

Les essais ont été conduits sur 500 mg du O₂N-EKKE-NO₂ synthétisés au laboratoire, avec une pression d'hydrogène ≥ 30 bars, dans un autoclave de 100 mL en présence de Pt/C 5% dans 5 mL de THF. La synthèse se déroule en milieu hétérogène puisque le O₂N-EKKE-NO₂ est insoluble dans le THF. Une fois hydrogéné, le H₂N-EKKE-NH₂ devient soluble ce qui permet, après traitement et séchage sous vide, de récupérer une poudre jaune (Tableau III. 2).

Tableau III. 2 : Synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ sous pression d'H₂

Essai	% massique Pt/C (5%)	Température (°C)	Pression (Bar)	Rendement brut (%)	^a Rendement purifié (%)
06 hydro	1,3	92	30	^c	44
^b 28	0,66	96	40	75	56

^a Après recristallisation dans une solution EtOH/toluène (50/50, v/v) ; ^b Durée totale de l'essai : 200 min

^c Non calculé, recristallisation réalisée juste après la synthèse

La durée de ces essais a été de 15 minutes, une fois la température de consigne atteinte. La durée totale en revanche a probablement variée d'un essai à un autre du fait d'un chauffage non contrôlé par bain d'huile. De plus, la réaction pouvant avoir lieu avant d'atteindre la température consigne, il est difficile de déterminer avec précision la durée réelle de ces différentes hydrogénations.

Les analyses IRTF confirment que l'hydrogénation des fonctions nitro en amine a bien eu lieu. En effet, la disparition des bandes caractéristiques du groupement NO₂ à 1599 et 1346

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

cm^{-1} est observée ainsi que l'apparition des bandes de la liaison $\nu(\text{N-H})$ de l'amine à 3462 et 3370 cm^{-1} (Tableau III. 3 et Figure III. 4).

Tableau III. 3 : Principales caractéristiques des bandes IRTF du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$

Vibrations caractéristiques ν (cm^{-1})	$\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ laboratoire	$\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ commercial
C-O (éther)	1240	1240
C=O (carbonyle)	1659	1659
C=C (aromatique)	1590-1494	1590-1501
C-H (aromatique)	3043	3043
N-H (amine)	3462-3370	3462-3371

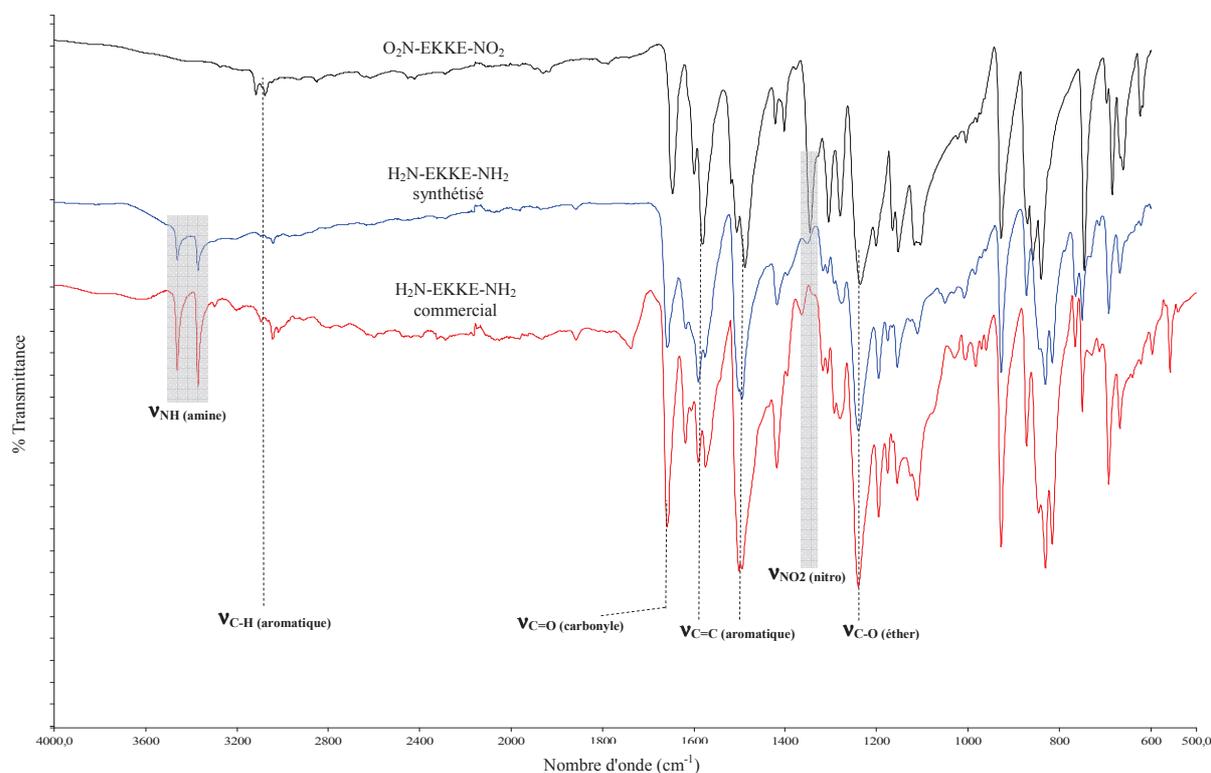


Figure III. 4 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide des $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ synthétisé au laboratoire et commercial ainsi que du $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et HSQC de ce produit, réalisés dans le DMSO-d_6 , confirment les résultats des analyses IRTF (Figure III. 5, Figure III. 6 et Figure III. 7).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

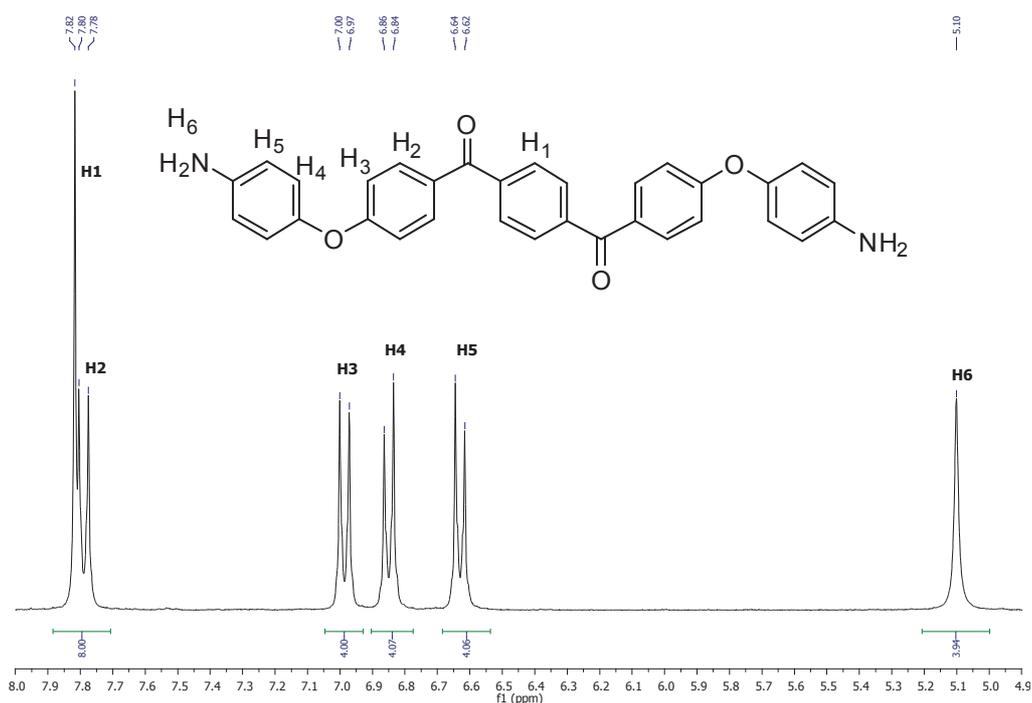


Figure III. 5 : Spectre RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO-d_6 du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ synthétisé par hydrogénation sous pression d' H_2

Le spectre RMN ^1H est identique à celui du produit commercial avec notamment le proton H_6 , caractéristique des extrémités amine à 5,1 ppm, intégrant pour 4H (c.f annexe pour le spectre du produit commercial).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

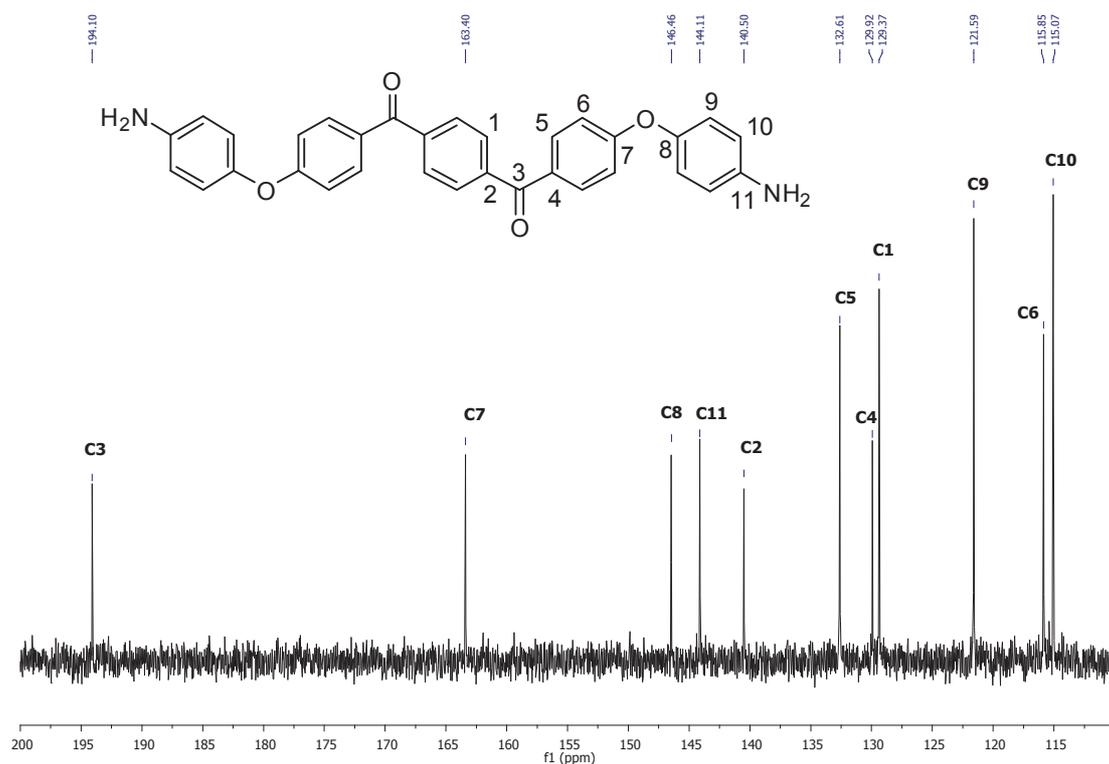


Figure III. 6 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) dans le DMSO- d_6 du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ synthétisé par hydrogénation sous pression d' H_2

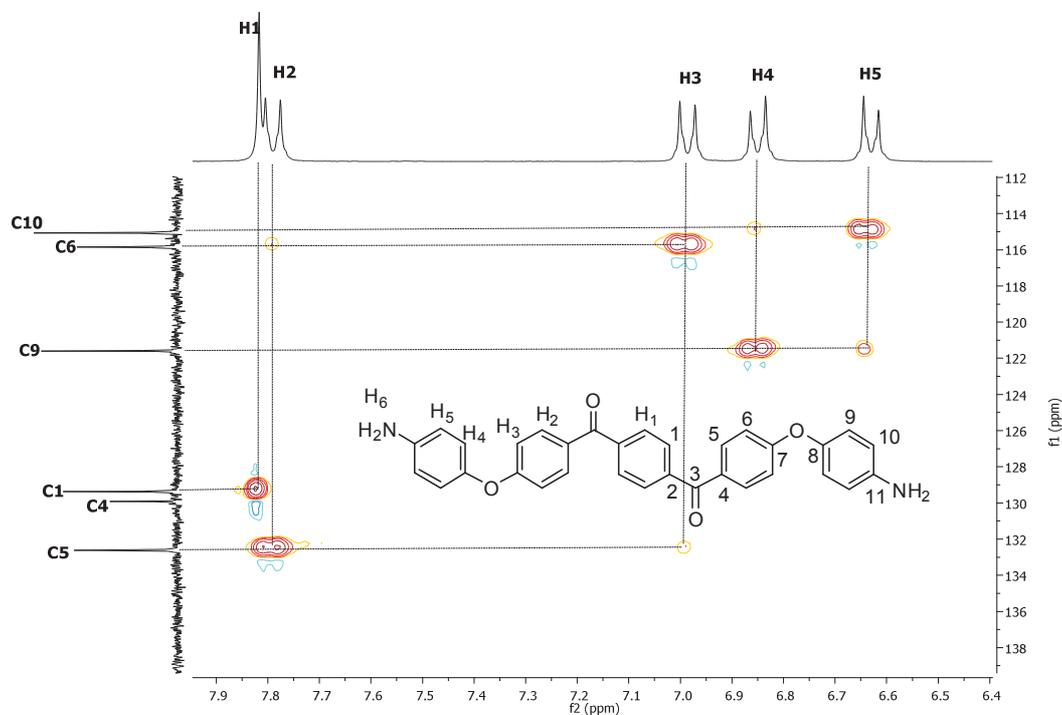


Figure III. 7 : Spectre 2D RMN HSQC du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ dans le DMSO- d_6 du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ synthétisé par hydrogénation sous pression d' H_2

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

Des analyses en spectrométrie de masse (par Electrospray (ESI-MS) et LDI-TOF-HRMS) ont permis de confirmer la synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ avec un m/z de 507,1901 pour l'ion [M+Li]⁺ (pour la formule brute : C₃₂H₂₄N₂O₄Li avec un m/z théorique de 507,1896).

ii. Essais en grande quantité

L'étude de l'augmentation des quantités a été réalisée avec des essais de 15 à 30 g de O₂N-EKKE-NO₂ dans un autoclave de 1800 mL. Différents paramètres (température, temps, pression) ont été étudiés ainsi que deux catalyseurs métalliques, le Pt/C ou le Pd/C à 5% afin de synthétiser un H₂N-EKKE-NH₂ le plus pur possible.

Tous les essais ont été analysés par IRTF et RMN ¹H afin de déterminer si l'hydrogénation a eu lieu et dans quelle proportion. Le rendement brut rend compte du produit récupéré dans le filtrat du milieu réactionnel. Le rendement purifié correspond au produit obtenu après diverses précipitations du produit brut (à partir d'une solution de THF ou de DMSO). Trois familles d'essais ont alors été identifiées avec des conditions douces, fortes ou enfin intermédiaires (Tableau III. 4).

Tableau III. 4 : Essais d'hydrogénation en grande quantité.

Essais	Conditions opératoires					Résultats	
	[O ₂ N-EKKE-NO ₂] (mol/L)	Catalyseur	T (°C)	Temps (h)	Pression (Bar)	Rendement brut (%)	Rendement purifié (%)
57	0,09	Pt/C ^a (1,3)	30	49	4	21	^b
60	0,09	Pt/C ^a (1,3)	45	22,5	4	30	24
61	0,09	Pt/C ^a (2,6)	45	22,5	4	82	30
62	0,09	Pt/C ^a (1,3)	60	30,5	6	99	^c
69	0,09	Pt/C ^a (2,6)	45	24	4,1	^d	41
97	0,18	Pt/C ^a (0,66)	96	2	39	28	^b
10	0,05	Pd/C ^a (3,9)	96	1,3	30	^e	^b
50	0,08	Pt/C ^a (20,2)	96	2,5	36	99	^b
63	0,09	Pd/C ^a (1,3)	30	5	4	100	100

^a Pourcentage massique de catalyseur pur ; ^b Séparation non effectuée ; ^c Séparation inefficace

^d Produit brut non analysé ; ^e Problème de manipulation - rendement non représentatif

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

Les conditions de l'essai 57, en vert, se sont relevées être des conditions trop douces puisqu'elles ont conduit à la coexistence des deux structures : O₂N-EKKE-NO₂ et H₂N-EKKE-NH₂.

Les essais en bleu ont permis la synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ et d'un monomère à extrémités amine porteurs d'alcools secondaires provenant de la réduction totale des carbonyles aromatiques (noté H₂N-EAAE-NH₂). Les différents essais présentés dans le Tableau III. 4 ont été réalisés afin d'éviter la synthèse de cette deuxième structure indésirable. Le H₂N-EKKE-NH₂ est isolé par précipitation du produit brut dans de l'EtOH. Les analyses (IRTF et RMN), du produit isolé, sont identiques à celles des essais en petite quantité présentées ci-dessus. Il est important de préciser que :

- L'essai 97 a été conduit dans les mêmes conditions que l'essai 28 et contrairement à cet essai, un mélange H₂N-EKKE-NH₂ et l'H₂N-EAAE-NH₂ est obtenu ce qui traduit l'influence de la montée en échelle.
- Les essais 61 et 69 ont permis la synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ isolé par précipitation avec des rendements respectifs de 30 et 41%.

Les essais en rouge, conduits en présence de Pd/C ou en présence d'une quantité importante de Pt/C (20% massique), ont permis la synthèse de l'unique monomère H₂N-EAAE-NH₂. Les analyses IRTF, RMN et par spectrométrie de masse ESI-TOF-MS ont permis de valider la structure ci-dessous (Figure III. 8). Elles sont présentées dans la partie expérimentale.

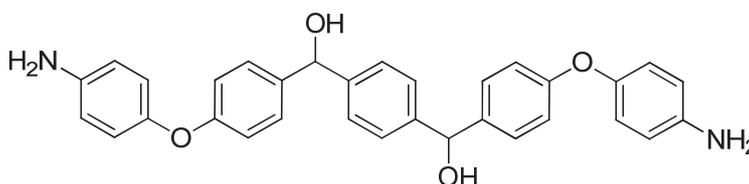


Figure III. 8 : Schéma du H₂N-EAAE-NH₂

Pour conclure, l'hydrogénation des groupements nitro en plus grande quantité est parfois accompagnée de la réduction des carbonyles en alcool secondaire. Elles nécessitent alors des

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

étapes de purification. Malgré tout, le H₂N-EKKE-NH₂ a été synthétisé avec des rendements purifiés de l'ordre de 40%.

III.2.2.b. La réduction chimique

La synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ par hydrogénation catalytique sous pression d'H₂ est apparue délicate pour des quantités supérieures au gramme. La voie de synthèse par réduction chimique en solution a donc été étudiée afin de pouvoir envisager la synthèse de ce produit dans des proportions supérieures au gramme. L'utilisation du Na₂S₂O₄⁶ ou d'hydrazine en présence d'un catalyseur métallique^{7,8} ont été les deux voies testées.

Le Tableau III. 5 récapitule les principaux essais réalisés au laboratoire concernant la réduction du O₂N-EKKE-NO₂. Excepté l'essai 43 conduit à 120°C, les essais ont été menés au reflux des solvants mis en jeux.

Tableau III. 5 : Essais de réduction de l'O₂N-EKKE-NO₂

Essais	[<i>para</i> -NO ₂] (mol/L)	Solvant	Réducteur	Catalyseur	Temps (h)	^b Efficacité (%)
13	0,02	EtOH	Hydrazine ^a (10)	Pd/C 5% ^a (0,08)	3	0
15	0,02	<i>o</i> -DCB	Hydrazine ^a (10)	Pd/C 5% ^a (0,08)	3	0
44	0,14	EtOH	Hydrazine ^a (2)	Pt/C 5% ^a (0,06)	3	25
47	0,17	EtOH	Hydrazine ^a (6)	Pt/C 5% ^a (0,66)	3	75
20	0,04	<i>o</i> -DCB	Hydrazine ^a (9)	Pt/C 5% ^a (0,27)	2,5	25
48	0,17	DMSO	Hydrazine ^a (6)	Pt/C 5% ^a (0,61)	24	75
43	0,24	DMF	Na₂S₂SO₄ ^a(7,4)	/	5	100 ^c(76)

^a Equivalent molaire par rapport au O₂N-EKKE-NO₂

^b Déterminée par RMN en comparant les intégrations des protons H₅ aromatiques en α des extrémités NO₂ ou NH₂ ; ^c Rendement brut en H₂N-EKKE-NH₂ (%)

Une réduction à partir d'hydrazine en présence de Pd/C est décrite dans la littérature⁷. Que ce soit en milieu hétérogène (en suspension dans l'EtOH, essai 13) ou en milieu homogène (dans l'*o*-DCB, essai 15) ce mode opératoire est inefficace.

Le remplacement du Pd/C par du Pt/C a permis une réduction partielle des groupements NO₂ en NH₂ avec de l'hydrazine. Les essais 47 et 48 ont conduit à 75% de groupements NO₂

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

réduits. Ce pourcentage est estimé par RMN ^1H en comparant les intégrations des protons aromatiques en α des extrémités NO_2 ou NH_2 (H_5 sur les spectres RMN ^1H présentés). L'essai 47 est conduit en milieu hétérogène (en suspension dans l'EtOH) alors que l'essai 48 est en milieu homogène dans une solution de DMSO. Dans les deux cas, nous avons coexistence des structures $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$ (25%) et $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ (75%).

L'essai 43, mené avec du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, a conduit à une réduction totale des groupements NO_2 en NH_2 avec un rendement brut en $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ de 76%. Les analyses, IRTF et RMN ^1H de ce produit, révèlent toutefois une structure légèrement différente de celle obtenue par hydrogénation catalytique sous pression. En effet, en IRTF, les bandes caractéristiques N-H à $3462\text{-}3370\text{ cm}^{-1}$ sont absentes (*c.f* partie expérimentale). En RMN ^1H , des impuretés aux pieds des massifs aromatiques révèlent la présence de sous structures. De plus, les intégrations ne sont pas en total accord avec la structure ciblée (Figure III. 9).

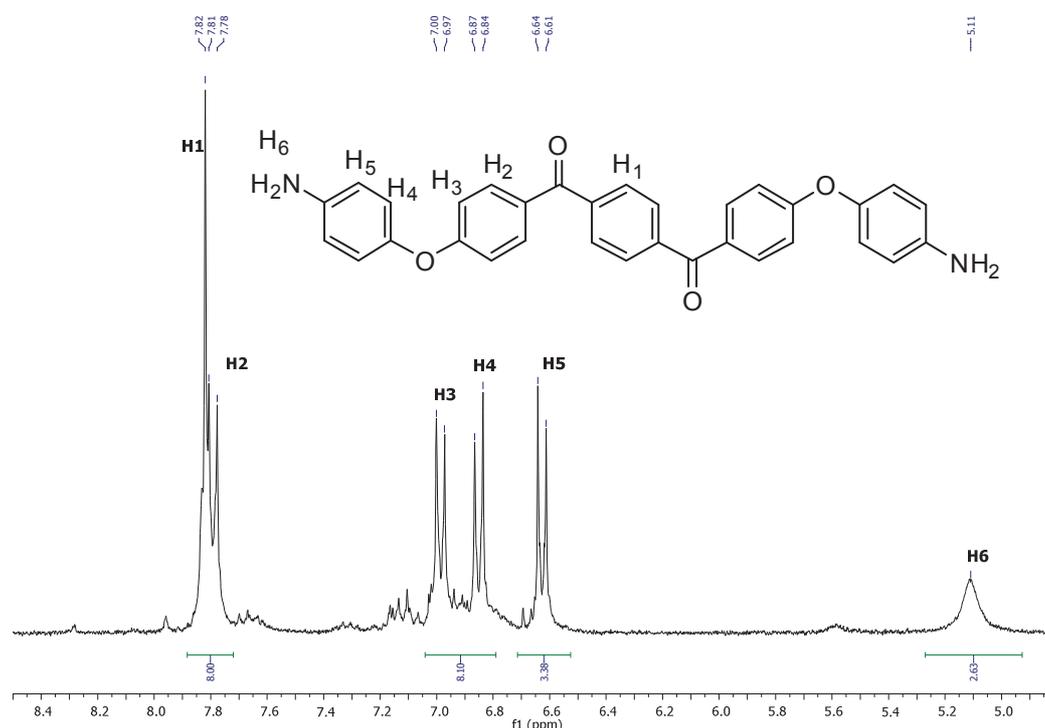


Figure III. 9 : Spectre RMN ^1H (300MHz) de l'essai 43 dans le DMSO-d_6

Au vue de ces différents résultats, la synthèse du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ par réduction chimique n'a pas été étudiée d'avantage.

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

III.2.2.c. La voie directe par SnAr

Une troisième voie de synthèse a été étudiée, il s'agit de la substitution nucléophile aromatique (SnAr). La synthèse d'un autre monomère a également été étudiée par SnAr, il s'agit du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂.

La synthèse de ces deux monomères a été conduite entre le 1,4-bis(4-fluorobenzoyl)benzène et un aminophénol porteur d'une amine aromatique (Ar-NH₂) ou aliphatique (CH₂-NH₂) (Figure III. 10).

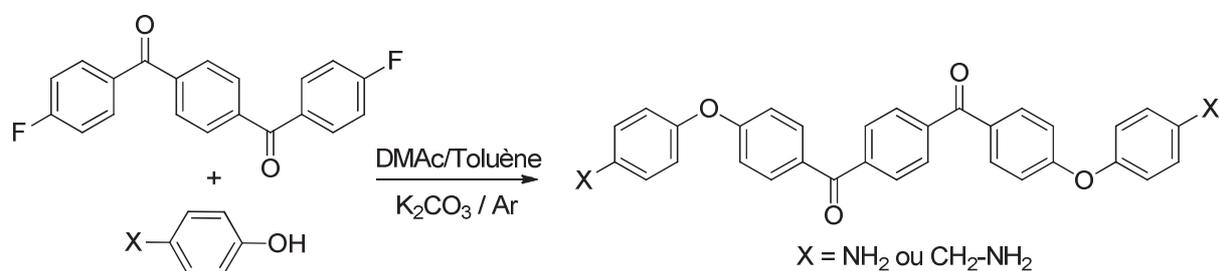


Figure III. 10 : Préparation des monomères à extrémités NH₂ par SnAr

Le Tableau III. 6 présente les conditions de synthèse pour ces deux types d'extrémités dans un mélange DMAc/Toluène (proportion : 95/5 v/v) en présence de K₂CO₃. Ces modes opératoires sont issus et adaptés de la littérature^{1,2}. Concernant la synthèse du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂, le nombre d'équivalent molaire du 4-(aminométhyl)phénol a été optimisé après plusieurs essais infructueux.

Tableau III. 6 : Conditions opératoires des synthèses par SnAr

	^a Equivalent molaire de l'aminophénol	Temps (h)	Température (°C)	Rendement brut (%)	Quantité produite (mg)
^b <i>para</i> -NH ₂ (essai 82)	4	3	115	99	770
^c <i>para</i> -CH ₂ -NH ₂ (essai 95)	2	28	100	80	660

^a Equivalent molaire calculé en fonction du 1,4-bis(4-fluorobenzoyl)benzène ; ^b Purification inefficace

^c Non purifié

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

i. Analyses structurales du H₂N-EKKE-NH₂ synthétisé par SnAr

Les analyses IRTF du H₂N-EKKE-NH₂ synthétisé par cette voie sont similaires aux analyses des produits obtenus par la voie sous pression d'H₂ (Figure III. 4).

Le spectre RMN ¹H du H₂N-EKKE-NH₂ obtenu par l'essai 82, réalisé dans le DMSO-d₆, permet d'observer l'absence des signaux caractéristiques des réactifs de départ et de confirmer la synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ par la voie SnAr (Figure III. 11). Une analyse par RMN ¹⁹F a permis de confirmer l'absence du monomère di-fluoré.

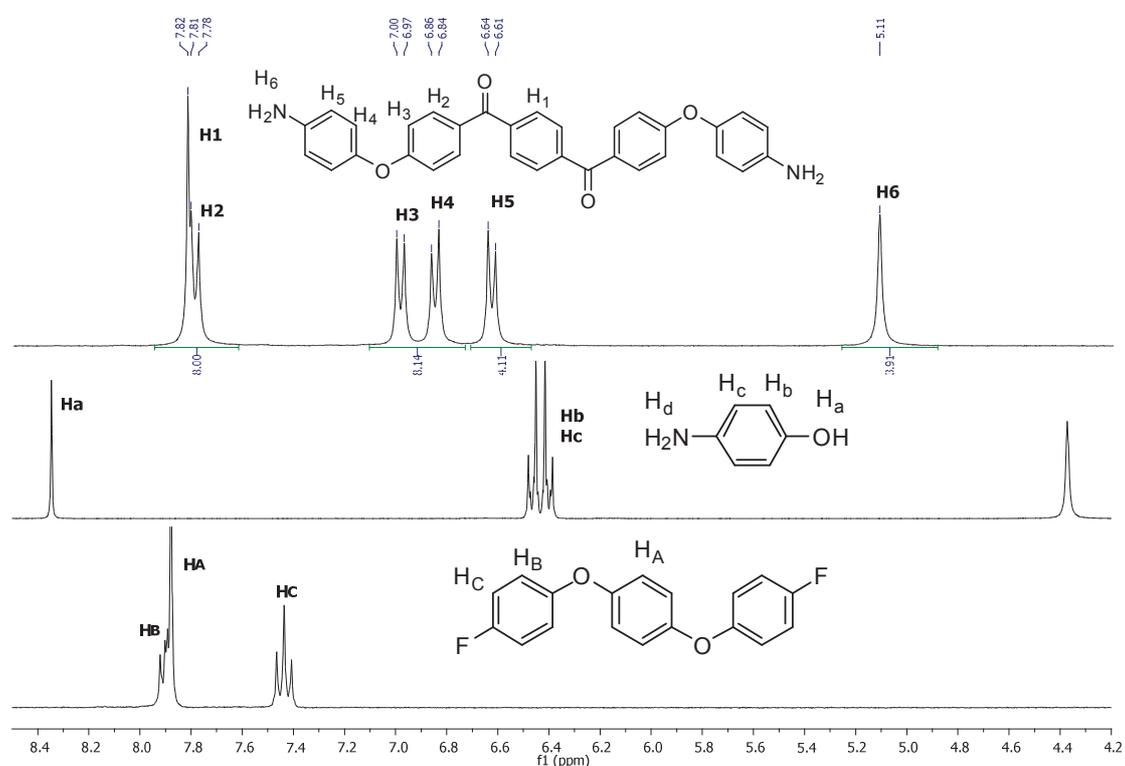


Figure III. 11 : Superposition des spectres RMN ¹H (300MHz) du H₂N-EKKE-NH₂ synthétisé par SnAr (essai 82) et des réactifs de départ dans le DMSO-d₆

ii. Analyses structurales du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂ synthétisé par SnAr

Le spectre IRTF, présenté à la Figure III. 12, confirme la synthèse du squelette carboné de l'EKKE. En revanche, les bandes de vibrations caractéristiques des liaisons N-H des extrémités CH₂-NH₂ ne sont pas observées.

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

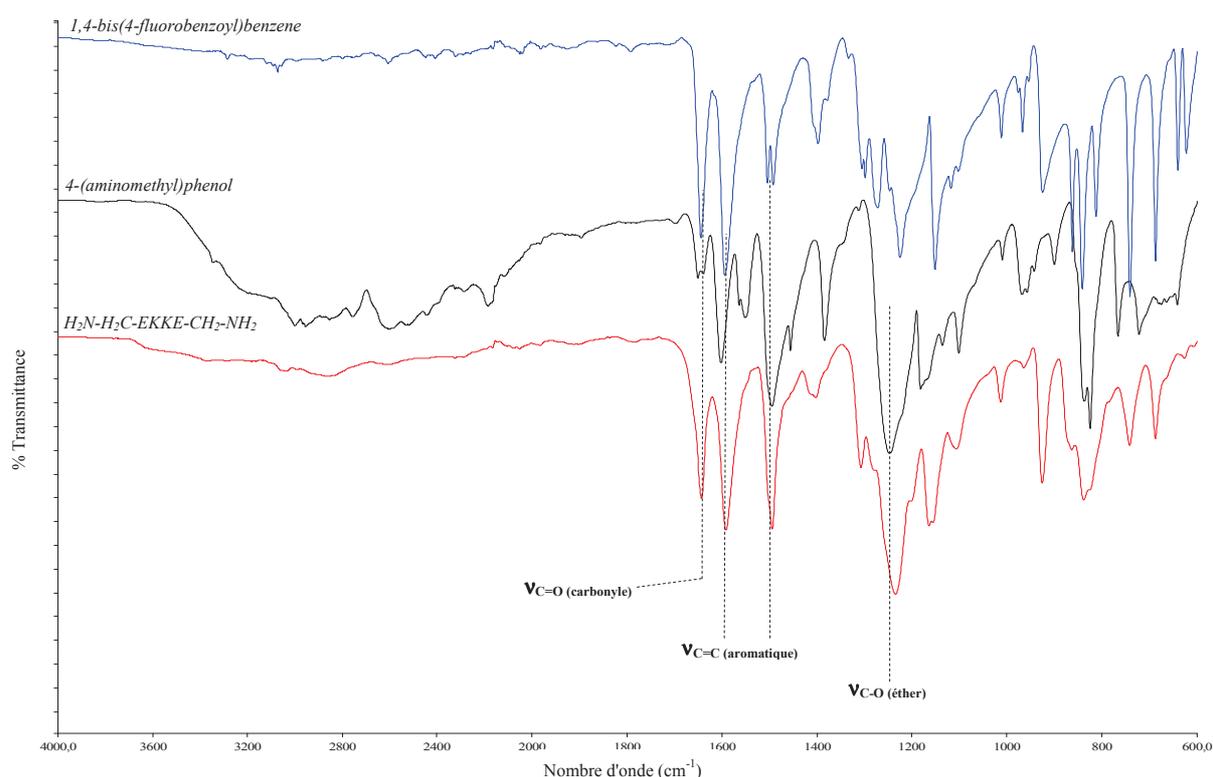


Figure III. 12 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide du $H_2N-H_2C-EKKE-CH_2-NH_2$ (essai 95) et des réactifs de départ

Les analyses RMN se sont montrées délicates du fait d'une solubilité partielle du produit uniquement dans le $DMSO-d_6$ à chaud. Les analyses RMN ^{13}C et HSQC n'ont donc pas pu être réalisées. Le spectre RMN 1H présente le squelette carboné EKKE ainsi que les CH_2 en α des NH_2 (H_6). Tout comme le réactif de départ (le 4-aminométhylphénol), les protons des groupements amine (H_7) ne sont pas observés contrairement aux analyses du $H_2N-EKKE-NH_2$. L'absence, le déplacement ou la modification de la multiplicité des signaux caractéristiques des réactifs de départ confirment la synthèse du produit ciblé. Le produit caractérisé n'ayant pas été purifié, il est logique d'observer la présence de quelques impuretés (Figure III. 13).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

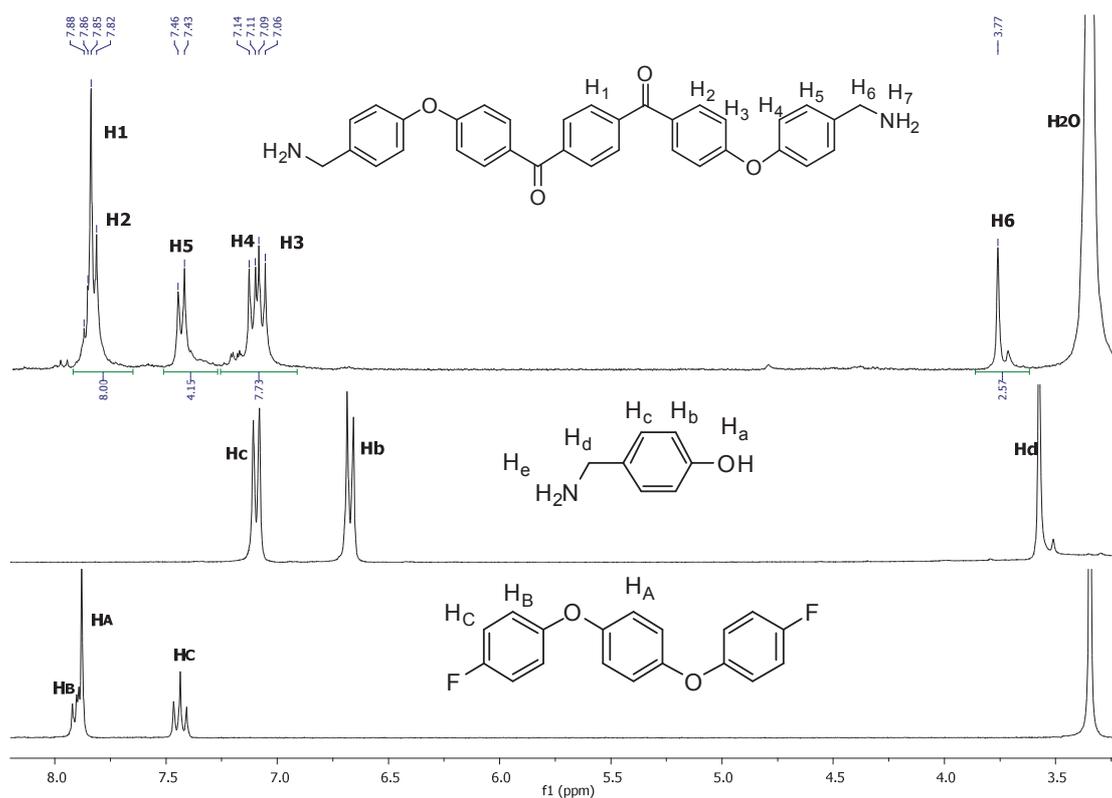


Figure III. 13 : Superposition des spectres RMN ¹H (300MHz) du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂ (essai 95) et des réactifs de départ dans le DMSO-d₆

Les analyses en spectrométrie de masse ESI-TOF-HRMS ont permis de confirmer la synthèse du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂ avec un m/z de 529,2111 pour l'ion [M+H]⁺ (pour la formule brute : C₃₄H₂₉N₂O₄ avec un m/z théorique de 529,2127).

La synthèse de monomère EKKE à extrémités amine par SnAr semble une alternative intéressante à la réaction de Friedel-Crafts. Des études d'optimisation restent néanmoins à être menées.

III.2.3 Caractérisations thermiques des monomères

Les propriétés thermiques des monomères $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ et $\text{H}_2\text{N-H}_2\text{C-EKKE-CH}_2\text{-NH}_2$ ont été étudiées par DSC et ATG sous azote avec des vitesses de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. L'étude du $\text{H}_2\text{N-EAAE-NH}_2$ est présentée en partie expérimentale.

III.2.3.a. Le $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$

Les $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ obtenus par la voie d'hydrogénation sous pression d' H_2 ont majoritairement été étudiés. Les résultats des essais, en petite quantité et en grande quantité sont discutés ci-dessous. L'étude du produit obtenu par la voie SnAr (essai 82) est présentée en partie expérimentale. Les résultats obtenus sont comparés au comportement d'un $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ commercial (Sigma-Aldrich).

i. Analyses par ATG

Les analyses ATG de ces différents $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ ont mis en évidence une $T_{\text{perte de masse } 5\%} \geq 360^\circ\text{C}$ pour les essais d'hydrogénation sous pression d' H_2 et de 331°C pour le produit de la voie SnAr. Une légère perte de masse d'environ 1% est observée pour tous les échantillons entre 220 et 240°C (y compris pour le produit commercial) (Figure III. 14).

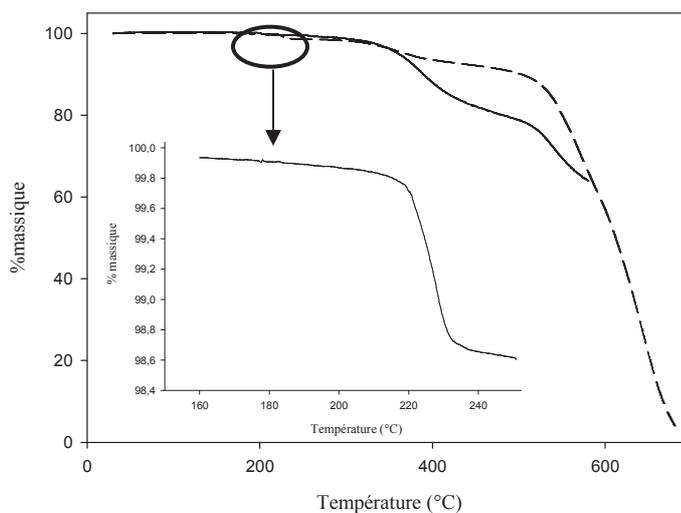


Figure III. 14 : Thermogramme ATG du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ synthétisé sous pression d' H_2 sous azote (trait plein) et sous air (trait pointillé) (essai 61)

ii. Analyses par DSC

La Figure III. 15 présente les thermogrammes DSC jusqu'à 250°C de l'essai 28, en petite quantité et de l'essai 61, en grande quantité (cycle 1 en vert et 2 en rouge).

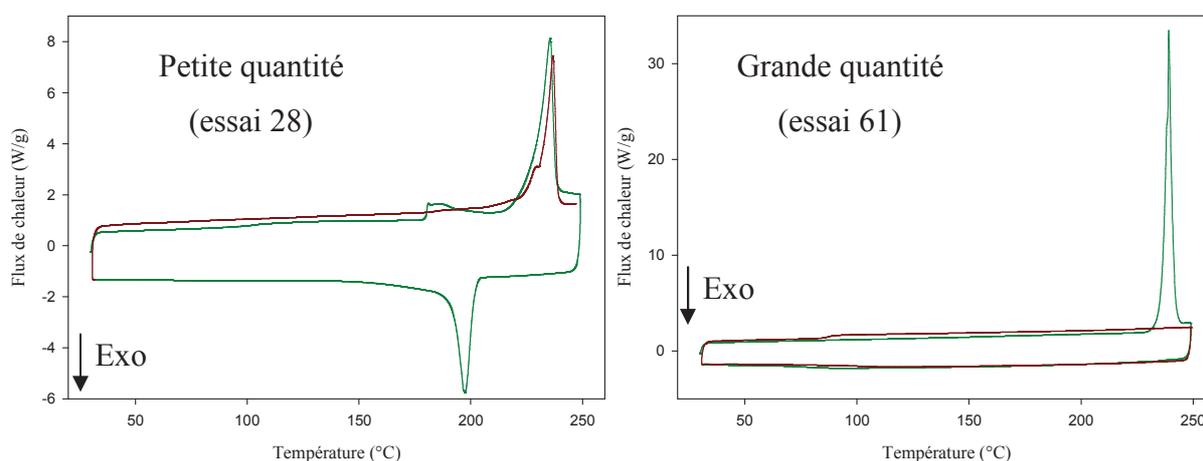


Figure III. 15 : Thermogrammes DSC à 250°C des $H_2N-EKKE-NH_2$ synthétisés sous pression d' H_2 (cycle [1, 2] : [vert, rouge])

Les deux essais présentent une T_f à 234-235°C coïncidant avec la légère perte de masse de 1% observée par ATG ; en revanche leurs comportements diffèrent au refroidissement. Seul l'essai « en petite quantité » présente une recristallisation ($T_c = 197,5^\circ C$) et une T_f lors du deuxième cycle. Pour les essais en grande quantité, une fois le produit fondu, aucune recristallisation n'est observée ni aucun autre phénomène et cela quelque soit les températures d'analyses (230°C, 250°C ou plus).

iii. Étude de la stabilité thermique des $H_2N-EKKE-NH_2$

Afin de comprendre les différences observées en DSC en fonction des différents échantillons, nous avons étudié la stabilité thermique du $H_2N-EKKE-NH_2$ par analyse RMN 1H après traitement thermique par DSC (pour deux cycles).

La Figure III. 16 compare les analyses RMN 1H du $H_2N-EKKE-NH_2$ purifié avant DSC aux produits suivants :

- essai 28, en petite quantité, après traitement à 250°C sans isotherme

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

- essai 28, en petite quantité, après traitement à 250°C avec un isotherme de 60 minutes
- essai 61, en grande quantité, après traitement à 250°C sans isotherme

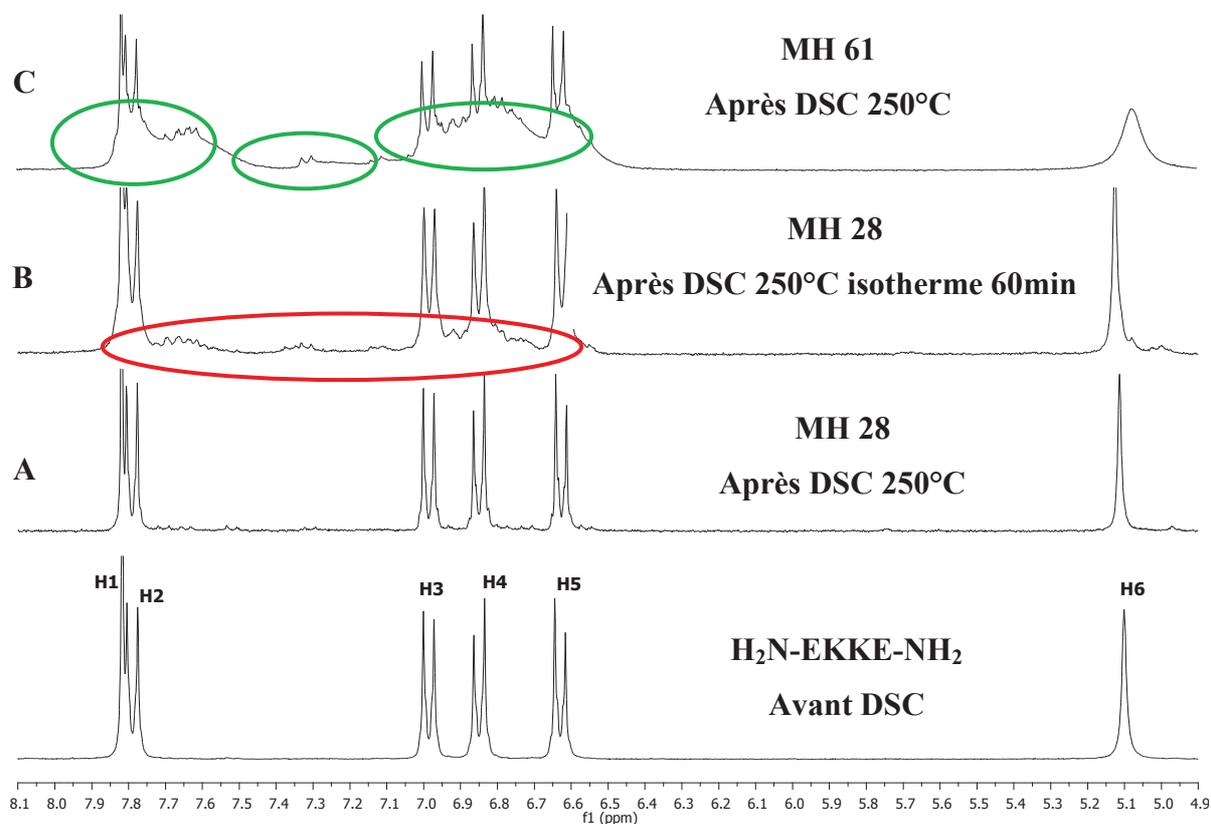


Figure III. 16 : Superposition des spectres RMN ¹H (300MHz) dans le DMSO-d₆ du H₂N-EKKE-NH₂ des essais 28 et 61 après différentes analyses DSC à 250°C

La Figure III. 16 montre qu'au-delà de son point de fusion le H₂N-EKKE-NH₂ commence à subir des réactions de dégradation ce qui est peut-être en lien avec la faible perte de masse observée en ATG. On remarque ainsi l'apparition de nouveaux signaux aromatiques et une modification du signal à 5,1 ppm attribué à la fonction amine lorsqu'on atteint 250°C. Une quantité plus importante d'impuretés formées dans l'échantillon 61 par rapport au 28 lors de la première montée en température en DSC pourrait ainsi être à l'origine de leur comportements thermiques différents lors du refroidissement (thermogrammes présentés Figure III. 15).

Les produits obtenu par SnAr et commercial présentent le même comportement thermique à partir de 250°C et 280°C respectivement (*c.f* partie expérimentale et annexe).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

L'influence de la présence de résidus métalliques sur les propriétés thermiques des oligomères ayant été évoquée, les teneurs massiques en aluminium, chlore, fer et platine ont été analysées par ICP et chromatographie ionique (Tableau III. 7).

Tableau III. 7 : Teneurs massiques des H₂N-EKKE-NH₂

H ₂ N-EKKE-NH ₂	Al (ppm)	Cl (ppm)	Fe (ppm)	Pt (ppm)
Commercial	265	420	56	^a
Essai 61	3,8	18500	128,6	< 50 ^b

^a Non réalisé ; ^b Inférieur à la limite de détection de 50ppm

De plus fortes teneurs en chlore et en fer sont observées pour le H₂N-EKKE-NH₂ synthétisé au laboratoire. Inversement, moins d'aluminium a été détecté pour le H₂N-EKKE-NH₂ synthétisé au laboratoire. Ces taux ne sont cependant pas plus élevés que ceux des autres monomères téléchéliques préparés au laboratoire (et stables jusqu'à 300°C) ce qui ne permet pas de conclure par rapport à l'influence de ces impuretés sur la stabilité thermique des dérivés amino-téléchéliques.

iv. Récapitulatif des propriétés thermiques du H₂N-EKKE-NH₂

Le Tableau III. 8 récapitule les propriétés thermiques des H₂N-EKKE-NH₂ obtenus par hydrogénation sous pression d'H₂ (essais 28 et 61), par SnAr et du produit commercial.

Tableau III. 8 : Propriétés thermiques des différentes H₂N-EKKE-NH₂

H ₂ N-EKKE-NH ₂	DSC				ATG	
	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _{perte de masse 5%} (°C)	Taux résiduel (%)
<i>Commercial</i>	241 ^c (241)	126 ^c (122)	168	89	386	^e 71
^a Pression H ₂ (Essai 28)	235 ^c (235)	75 ^c (60,6)	197	62	360	^e 64
^b Pression H ₂ (Essai 61)	240	121	^d	^d	389	^f 68
SnAr (Essai 82)	221	116	^d	^d	331	^f 68

^a Petite quantité ; ^b Grande quantité ; ^c Valeurs du deuxième cycle ; ^d Non observé ; ^e à 580°C ; ^f à 680°C

III.2.3.b. Le H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂

i. Analyses par ATG

Les analyses par ATG du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂ ont été menées jusqu'à 680°C sous azote et sous air (Figure III. 17). Des T_{perte de masse 5%} de 357 et 379°C ont été observées respectivement sous azote et sous air (avec des taux résiduels à 680°C de 60 et 1%). Comme pour le H₂N-EKKE-NH₂, une légère perte de masse d'environ 1% a été observée à partir de 180-185°C.

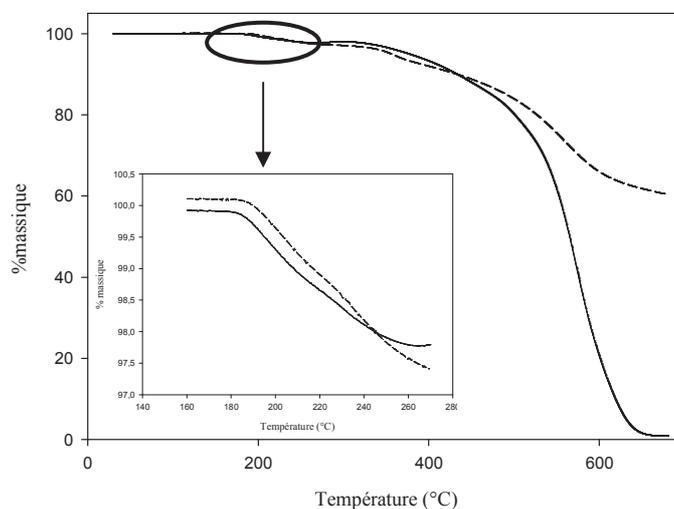


Figure III. 17 : Thermogramme ATG du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂ jusqu'à 680°C sous azote (trait pointillé) et sous air (trait plein)

ii. Analyses DSC

Les analyses par DSC du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂ ont révélé un comportement thermique particulier de ce monomère. Un phénomène endothermique est observé à partir de 182°C (coïncidant avec la légère perte de masse observée en ATG, Figure III. 17) suivi d'une T_f à 234°C lors du premier cycle en vert. Au second balayage (en rouge), aucun phénomène thermique n'est observé (Figure III. 18). L'ouverture de la capsule révèle une poudre orangée (initialement jaune), dure et insoluble dans le DMSO (solvant RMN).

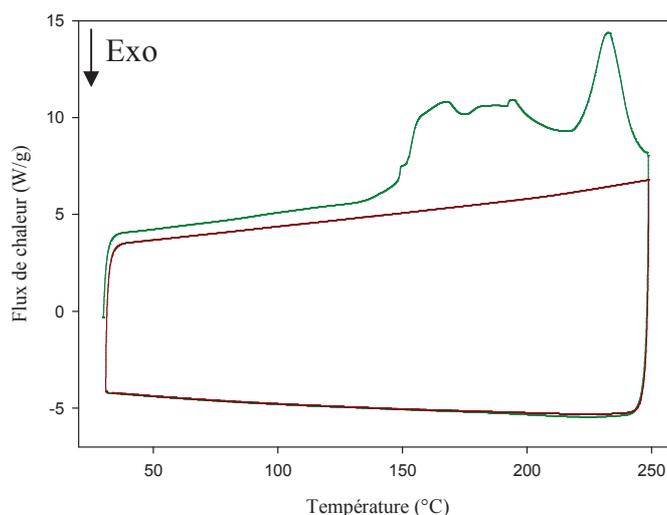


Figure III. 18 : Thermogramme DSC du $\text{H}_2\text{N-H}_2\text{C-EKKE-CH}_2\text{-NH}_2$ jusqu'à 250°C
(cycle [1, 2] : [vert, rouge])

III.2.3.c. Conclusions

La synthèse du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ a été étudiée selon les trois voies de synthèse identifiées dans la littérature. La voie d'hydrogénation catalytique sous pression d' H_2 à partir du $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$ est apparue comme la voie la plus efficace afin de synthétiser un $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ pur. Cependant, l'augmentation des quantités de production (supérieures au gramme) a conduit à des résultats plus nuancés indiquant probablement des effets de montée en échelle (comme par exemple l'agitation ou l'incorporation de l'hydrogène).

La voie par SnAr semble également être une voie permettant la synthèse d'un monomère $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$. La synthèse par réduction chimique, en revanche, n'a pas abouti à un produit propre et isolé.

Le comportement thermique du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ à l'état fondu à partir de 250°C suggère une instabilité du produit et nécessitera des études plus approfondie afin d'identifier les mécanismes de début de dégradation.

Le $\text{H}_2\text{N-H}_2\text{C-EKKE-CH}_2\text{-NH}_2$ a également été synthétisé par SnAr . Ce monomère semble encore moins stable thermiquement que le $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$. La présence d'amine primaire benzylique plus réactives pourraient être à l'origine de réactions inter ou intramoléculaires.

III.3. La modification chimique des extrémités nitrile

Lors de l'étude bibliographique sur les couplages réactifs, aucune voie permettant un allongement de chaîne en milieu fondu à partir de groupements nitrile répondant au cahier des charges du projet n'a été identifiée. Les monomères EKKE à extrémités nitrile ont été envisagés comme des précurseurs afin d'atteindre d'autres groupements par modifications chimiques.

Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps l'hydrolyse des nitriles puis dans un deuxième temps la synthèse de fonction oxazoline à partir de nitrile. Au vue des propriétés thermiques du $\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{C}-\text{EKKE}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ synthétisé par SnAr , l'étude de sa synthèse à partir de groupement nitrile n'a pas été réalisée.

III.3.1. L'hydrolyse des nitriles

La synthèse par SeAr de monomères à extrémités acide carboxylique est présentée dans le chapitre II de ce manuscrit. Cependant, le mode de synthèse de ces monomères amène plusieurs contraintes. En effet, les meilleurs rendements ont été obtenus dans le nitrobenzène qui est un solvant particulièrement toxique et difficilement éliminable. De plus, un phénomène de gélification observé lors de la réaction de Friedel-Crafts pourrait être un verrou à une industrialisation future.

Ainsi, l'hydrolyse du NC-EKKE-CN *para* substitué a été étudiée afin de proposer une alternative à la voie de synthèse directe par SeAr de monomères X-EKKE-X à extrémités acide carboxylique.

Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque l'hydrolyse est conduite en milieu acide. Après la solubilisation du NC-EKKE-CN dans une solution de H_2SO_4 concentrée, du HCl 0,1N est ajouté progressivement ce qui entraîne la précipitation du milieu réactionnel qui est

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

ensuite chauffé à 125°C pendant plusieurs heures. Après filtration, lavage à l'eau et séchage, le produit est récupéré avec des rendements supérieurs à 80% (Figure III. 19).

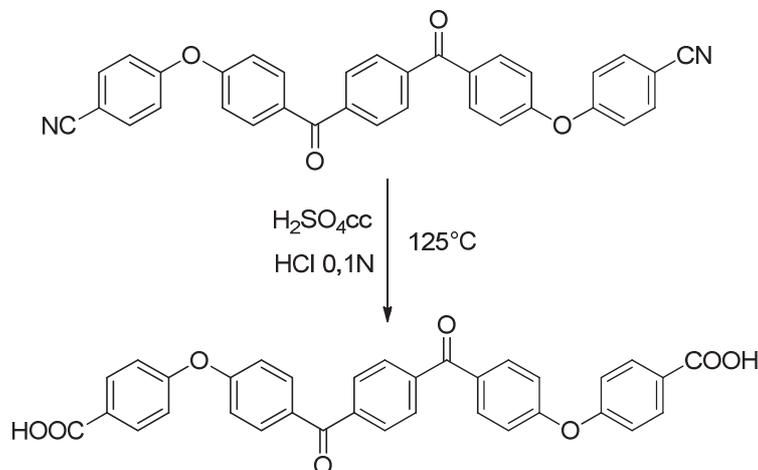


Figure III. 19 : Hydrolyse du NC-EKKE-CN *para* substitué

Les produits issus de ces essais ont été analysés par IRTF, RMN ¹H et ¹³C ainsi que par spectrométrie de masse LDI-TOF afin de déterminer la nature des produits obtenus ainsi que leur pureté.

Les analyses par IRTF confirment que la totalité des fonctions nitrile ont été hydrolysées du fait de l'absence de bande de vibration caractéristique des fonctions nitrile à 2220 cm⁻¹. L'apparition d'une bande à 1687 cm⁻¹ et d'une large bande entre 3200 et 2700 m⁻¹ révèlent la formation de fonctions C=O et OH, caractéristiques de groupements acide carboxylique (Figure III. 20).

Les analyses RMN ¹³C permettent d'appuyer ces résultats. Les spectres RMN ¹³C ne présentent pas de signaux à 118,1 et 107,2 ppm attribués respectivement aux carbones C₁₂ (C≡N) et C₁₁ (en α de la fonction C≡N) du NC-EKKE-CN ce qui confirme l'absence d'extrémités nitrile. De plus, la présence de signaux à 162,8 et 121,9 ppm (cercle rouge, Figure III. 21) permet de confirmer la formation d'extrémités acide carboxylique puisque les carbones C₁₂ et C₁₁ d'une structure HOOC-EKKE-COOH sont observés respectivement à 163,6 et 122,2 ppm (Figure III. 21).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

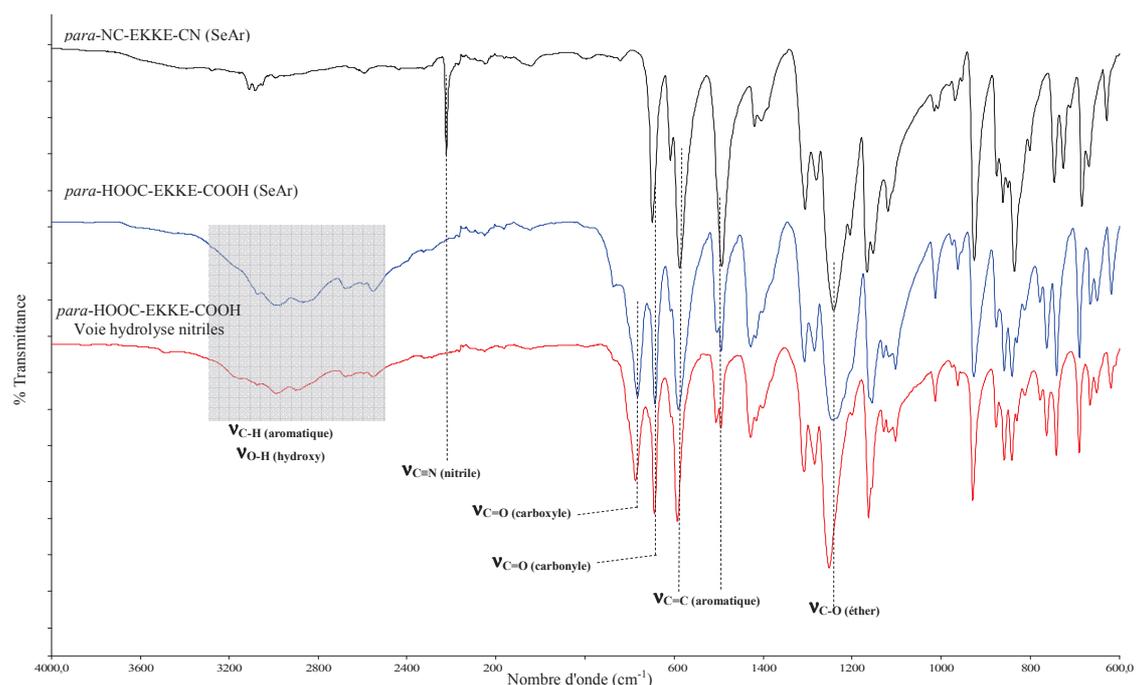


Figure III. 20 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide des HOOC-EKKE-COOH synthétisés par Friedel-Crafts et par hydrolyse du NC-EKKE-CN

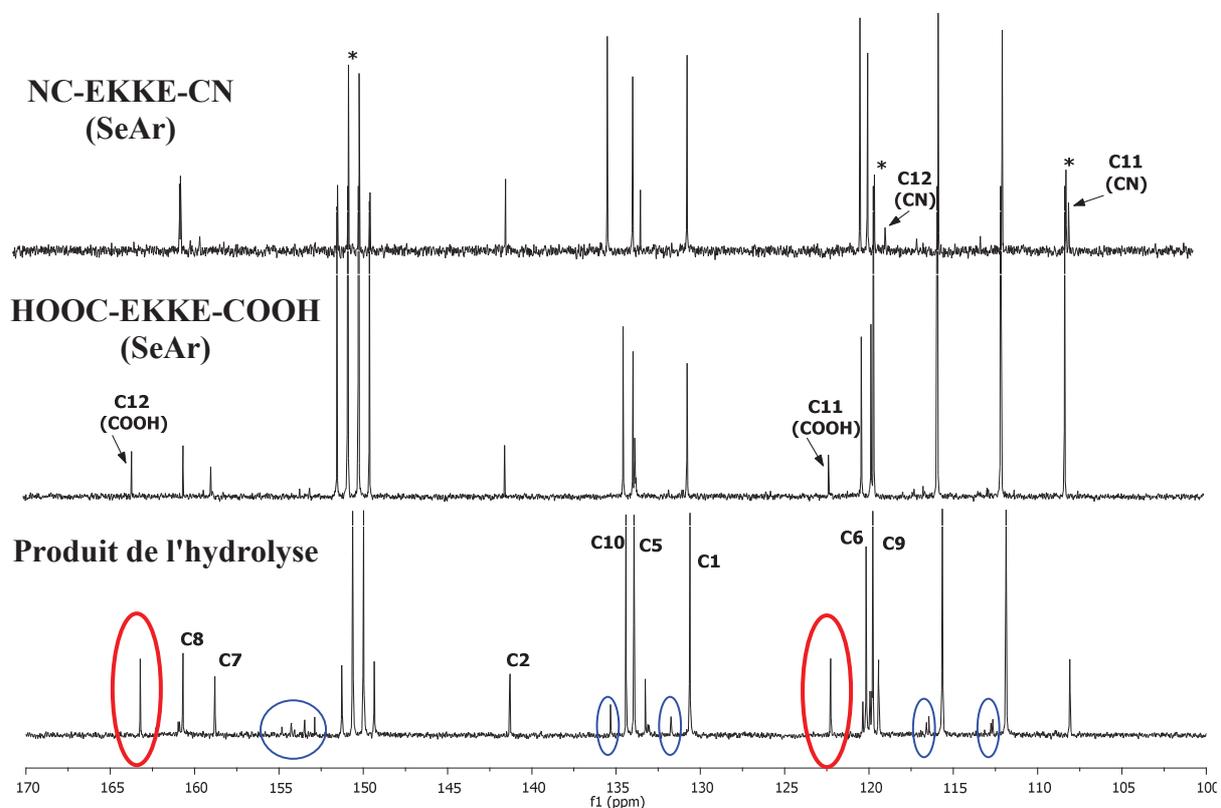


Figure III. 21 : Superposition des spectres RMN ¹³C (75MHz) des monomères à extrémités CN et COOH (Friedel-Crafts) et du produit de l'hydrolyse (* = ATFA)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

Les analyses RMN ^1H confirment aussi la synthèse d'un monomère EKKE à extrémités acide carboxylique. Cependant le spectre fait aussi apparaître quelques pics résiduels (cercle bleu). La présence d'une autre extrémité a également été mise en évidence avec le massif à 7,75 ppm (Figure III. 22). Ceci pourrait être lié aux signaux non attribués sur le spectre RMN ^{13}C (cercle bleu, Figure III. 21).

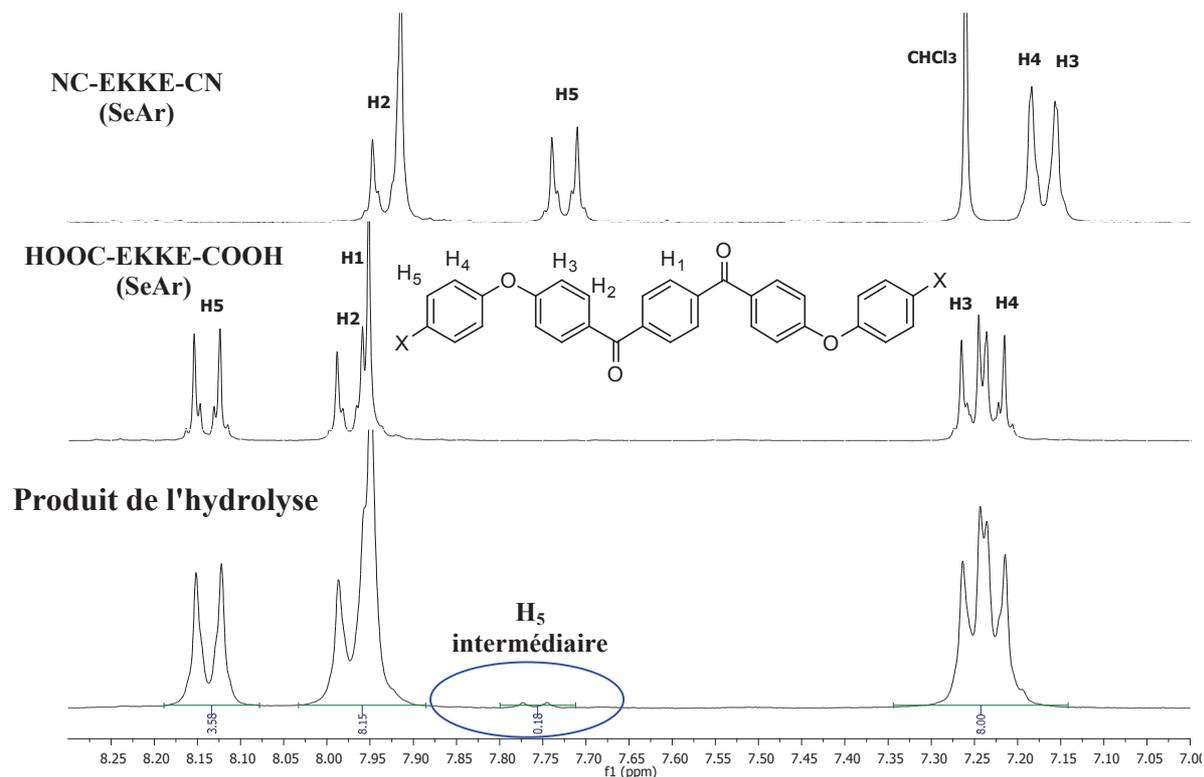


Figure III. 22 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) des monomères à extrémités CN et COOH (SeAr) et du produit de l'hydrolyse

La littérature décrit l'hydrolyse d'un nitrile en deux étapes avec un intermédiaire réactionnel de nature amide primaire (CONH_2). L'utilisation d'acide chlorhydrique dilué (HCl 0,1N) permet en théorie de déplacer l'équilibre de la réaction vers la synthèse d'extrémités acide carboxylique et non amide. La Figure III. 23 illustre l'hydrolyse d'un NC-EKKE-CN avec l'intermédiaire réactionnel à extrémités amide.



Figure III. 23 : Schéma de l'hydrolyse du NC-EKKE-CN

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

Une étude par RMN ¹H du pourcentage de fonctions COOH et CONH₂ a été réalisée en comparant les intégrations des protons aromatiques en α de ces deux extrémités (H₅). Le Tableau III. 9 présente ces pourcentages pour trois essais conduits à des temps variables.

Tableau III. 9 : Pourcentages d'extrémités COOH et CONH₂

	Temps (h)	^a % d'extrémités COOH	^a % d'extrémités CONH₂
Essai 93	29	88	12
Essai 94	67	88	12
^b Essai 93 bis	24	94	6

^a Déterminée par RMN ¹H en comparant les intégrations des massifs H₅ en α des extrémités ;

^b Produit de l'essai 93 réengagé dans une nouvelle hydrolyse

L'essai 93 montre un rapport COOH/CONH₂ de 88/12 pour une hydrolyse de 29 heures. L'augmentation de la durée de l'hydrolyse ne permet pas de déplacer la réaction vers la formation d'acide carboxylique puisque l'essai 94, mené pendant 67 heures, présente le même rapport.

En revanche, lorsqu'on réengage un produit issu de cette hydrolyse, le rapport COOH/CONH₂ évolue de 88/12 à 94/06 (essai 93 bis). Cet essai a été mené sur le produit issu de l'essai 93 reconduit dans les mêmes conditions pendant 24 heures.

Les analyses en spectrométrie de masse LDI-TOF ont confirmé l'absence du NC-EKKE-CN et la présence de ces deux types d'extrémités pour trois structures différentes : le HOOC-EKKE-COOH, l'intermédiaire réactionnel à extrémités CONH₂ et un EKKE dit "mixte", composé des deux types d'extrémités (Tableau III. 10).

Tableau III. 10 : Analyses par spectrométrie de masse LDI-TOF du produit avec un rapport
COOH/CONH₂ de 88/12 (essai 94)

Structures	Ion détecté	m/z mesuré (g/mol)
HOOC-EKKE-COOH	[M+3Li-2H] ⁺	577,156
H₂NOC-EKKE-CONH₂	[M+Li] ⁺	563
H₂NOC-EKKE-COOH	[M+2Li-1H] ⁺	570

Des essais ont été menés en milieu basique en présence de soude (NaOH) mais se sont révélés inefficaces à ce jour, probablement à cause de l'insolubilité des monomères EKKE dans les solvants testés (*c.f* annexe).

Pour conclure, les analyses structurales ont prouvé l'hydrolyse de la totalité des fonctions nitrile. Cependant, à ce jour, la réaction n'est pas totalement déplacée vers la formation d'extrémités acide carboxylique. Une petite quantité d'extrémités amide (6%), intermédiaire réactionnel, est observée par RMN et spectrométrie de masse. L'hydrolyse en milieu acide du NC-EKKE-CN semble néanmoins une voie très prometteuse.

III.3.2. La synthèse d'extrémités oxazoline

La synthèse d'un monomère EKKE bi-fonctionnalisés par des groupements oxazoline (xO-EKKE-Ox) a été envisagée afin de permettre des couplage réactifs entre deux monomères EKKE (l'un di-oxazoline et l'autre di-acide carboxylique par exemple).

De cette manière, le recours à un coupleur de chaîne de nature Y-A-Y ne serait plus nécessaire à l'allongement de chaîne. Ceci permettrait d'avoir des ponts de couplage non plus de type "ZAZ" mais uniquement "Z" comme illustre la Figure III. 24 et permettrait de minimiser l'influence de ces ponts sur la régularité de la chaîne et donc sur les propriétés finales du polymère.

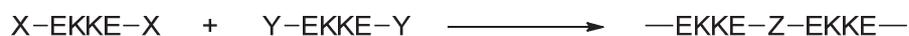


Figure III. 24 : Couplage réactif entre deux monomères EKKE difonctionnels

Les cycles imino-éthers tels que les oxazolines sont des groupements électro-donneurs, nous ne pouvons donc pas envisager la synthèse du Ox-EKKE-Ox par une chimie de Friedel-Crafts sur un réactif de type DPE-Ox comme le 4-oxalylphénylphényléther⁹.

Après une étude succincte de l'état de l'art, nous présenterons la synthèse de la molécule modèle (DPE-Ox) ainsi que les essais menés sur le NC-EKKE-CN *para* substitué.

III.3.2.a. État de l'art

La synthèse d'oxazoline est décrite à partir de différents dérivés nitrile, ester ou encore chlorure d'acyle.

i. Synthèse à partir d'ester ou de chlorure d'acyle

La synthèse d'oxazoline à partir d'ester ou de chlorure d'acyle est décrite selon un mécanisme en deux étapes. Dans un premier temps, le groupement ester ou chlorure d'acyle subit une amidation aboutissant à la synthèse d'un produit à extrémité alcool ou chlorure (respectivement (a) et (b) sur les figures ci-dessous). Puis une étape de cyclisation permet la synthèse de l'oxazoline. Les Figure III. 25 et Figure III. 26 illustrent un exemple pour chacune de ces voies pour la synthèse de la 1,4-phénylène bisoxazoline (1,4-PBOX) et de la 2,2'-(2,6-pyridine)bis-(2-oxazoline) (1,3-PyBOX)¹⁰.

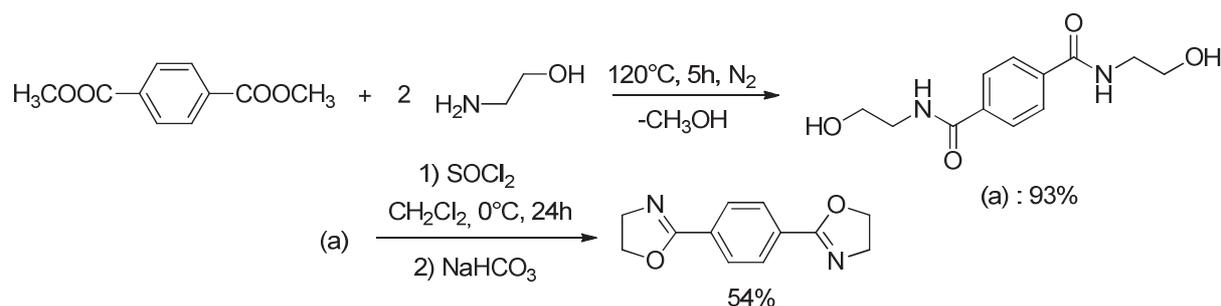


Figure III. 25 : Synthèse de la 1,4-PBOX à partir d'esters

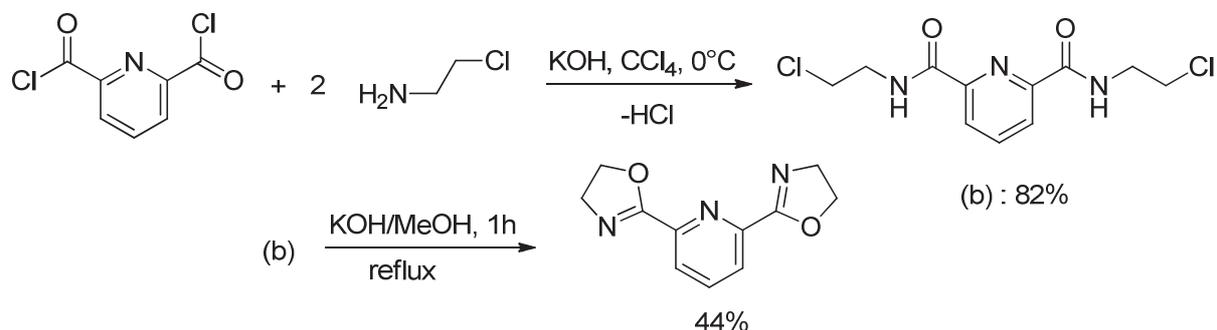


Figure III. 26 : Synthèse de la 1,3-PyBOX à partir de chlorures d'acyles

Il est important de souligner que les groupements ester ou chlorure d'acyle mis en jeu dans ces réactions peuvent être issus de fonctions acide carboxylique^{9,11-14}.

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

ARKEMA a breveté en 1993, suite aux travaux du Pr. Fradet, la synthèse de coupleurs de chaînes bisoxazines et bisoxazolines à partir de diacides ou de diesters (-COOC₂H₅)¹⁵.

ii. Synthèse à partir de nitrile

La méthode décrite par Witte et Seeliger entre un nitrile et un aminoalcool permet la synthèse d'oxazoline en une seule étape avec des rendements supérieurs à 40%. Cette réaction est catalysée par un acide de Lewis comme le chlorure de zinc (ZnCl₂), l'acétate de zinc (Zn(OAc)₂) ou encore l'acétate de cadmium (Cd(OAc)₂). Les réactions ont lieu en masse dans du chlorobenzène¹⁶ ou du xylène^{17,18}. Plus récemment, la synthèse de la 1,3-PBOX a été décrite selon cette voie de synthèse avec un rendement après purification de 49% (Figure III. 27)¹⁰.

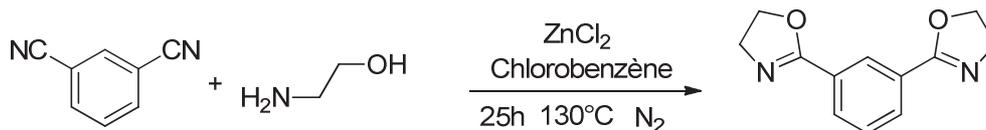


Figure III. 27 : Synthèse de la 1,3-PBOX à partir de nitriles

La synthèse d'oxazoline à partir de nitrile est également possible en présence d'époxyde. La réaction se déroule par ouverture des cycles époxyde par les nitriles en présence de catalyseurs acides. Cependant, cette voie aboutit à la synthèse d'oxazoline avec des rendements inférieurs à 20% (Figure III. 28)¹⁹.

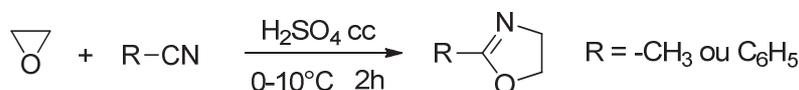


Figure III. 28 : Synthèse d'oxazoline à partir de nitrile et d'époxyde

Nous avons choisi d'étudier la voie de synthèse d'oxazoline à partir de nitrile car il s'agit d'un mécanisme en une seule étape.

III.3.2.b. Molécule modèle

La mono oxazoline de diphenyl éther (ou 4-oxalylphénylphényléther⁹, DPE-Ox) est synthétisée dans la littérature par la voie chlorure d'acyle à partir de l'acide 4-phénoxybenzoïque (DPE-COOH). Afin de déterminer un mode opératoire adaptable à notre structure NC-EKKE-CN, sa synthèse à partir du 4-phénoxybenzonnitrile (DPE-CN) a été étudiée.

La réaction, présentée Figure III. 29, a lieu en présence d'éthanolamine et est catalysée par l'acétate de zinc déshydraté ($Zn(OAc)_2$) dans une solution de xylène au reflux pendant 87 heures.

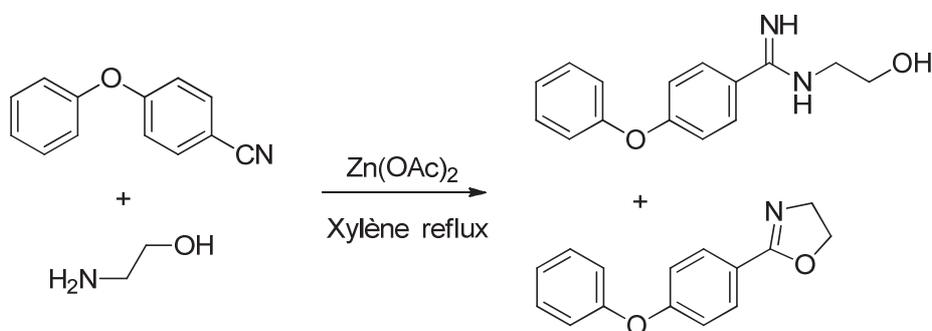


Figure III. 29 : Synthèse de la molécule modèle DPE-Ox

La réaction a conduit à la synthèse de deux espèces. Le DPE-Ox et un DPE à extrémité imine-amine-alcool (intermédiaire réactionnel) avec un rendement total de 91%. Le DPE-Ox est séparé par colonne chromatographique de silice avec un rendement global de 64%.

L'analyse IRTF, du DPE-Ox isolé, confirme la modification des groupements nitrile avec la disparition de la bande $\nu(C\equiv N)$ à 2226 cm^{-1} et l'apparition des bandes caractéristiques des liaisons C-H aliphatiques et de la fonction C=N imine respectivement à $2929\text{-}2873$ et 1640 cm^{-1} (Figure III. 30).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

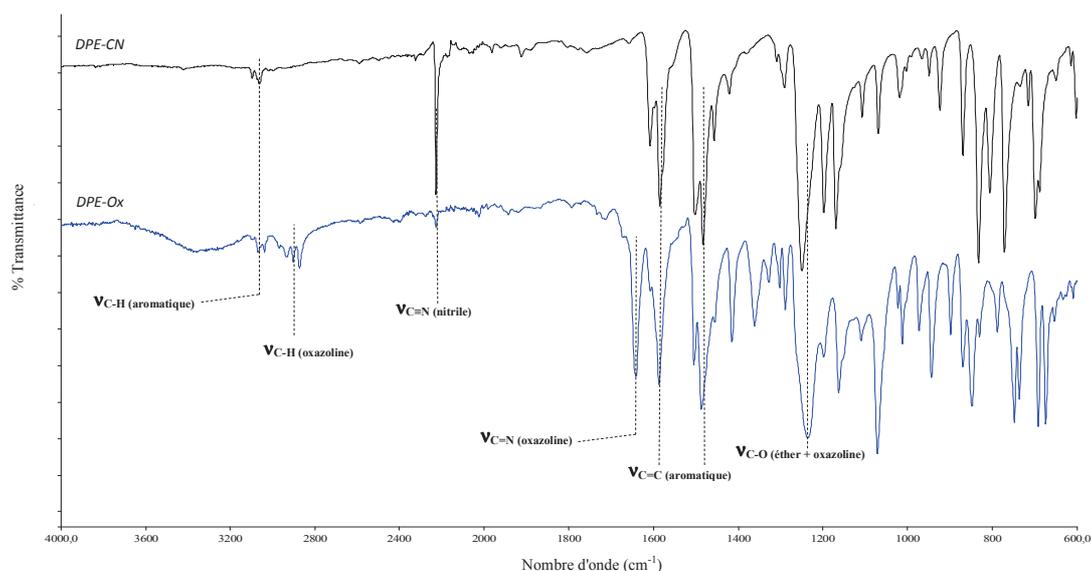


Figure III. 30 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide des composés DPE-CN et DPE-Ox

Les analyses RMN ^1H , ^{13}C (Figure III. 31 et Figure III. 32) et HSQC (partie expérimentale) confirment la synthèse du DPE-Ox. Le spectre RMN ^1H illustre la formation des oxazolines cycliques avec l'apparition des massifs à 4 et 4,4 ppm attribués respectivement aux $\text{CH}_2\text{-N}$ (H_7) et $\text{CH}_2\text{-O}$ (H_6).

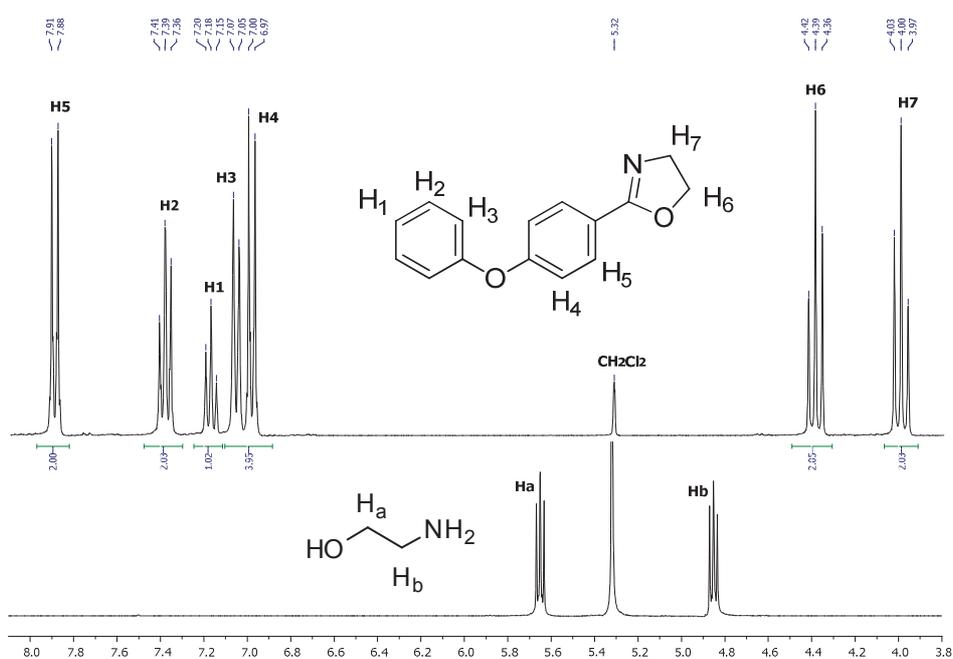


Figure III. 31 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) du DPE-Ox et de l'éthanolamine dans le CD_2Cl_2

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS



Les analyses en spectrométrie de masse LDI-TOF-HRMS confirment également la synthèse du DPE-Ox avec un m/z de 240,1026 pour l'ion $[\text{M}+\text{H}]^+$ (pour la formule brute : $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$ avec un m/z théorique de 240,1025).

Les propriétés thermiques (DSC et ATG) sont en accord avec la littérature et sont présentées en partie expérimentale de ce chapitre.

III.3.2.c. Synthèse du EKKE à extrémités oxazoline

La synthèse du xO-EKKE-Ox à partir du NC-EKKE-CN *para* substitué a été étudiée à partir du mode opératoire mis en place lors de la synthèse du DPE-Ox (Figure III. 33).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

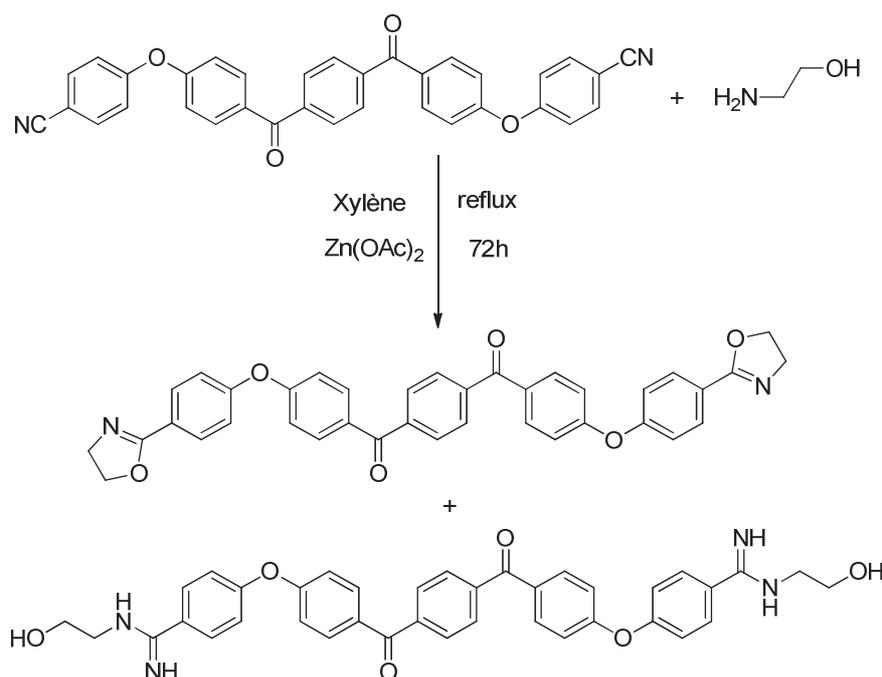


Figure III. 33 : Synthèse du xO-EKKE-Ox

Comme lors de l'étude de la molécule modèle, la synthèse conduit à deux espèces avec un rendement de 80%. Un mélange d'EKKE avec des extrémités oxazoline ou intermédiaire réactionnel est identifié par IRTF et RMN ¹H.

La séparation de ces deux espèces s'est révélée difficile et ce malgré de nombreux essais de lavage, recristallisation ou précipitation. Des purifications par chromatographie sur colonne de silice ont également été testées (dont notamment : mélange iso-propanol / CH₂Cl₂ à différents ratios) sans succès. Cette technique est apparue inefficace probablement à cause de la faible solubilité du squelette EKKE dans les différents éluants testés. Dans le meilleur des cas, quelques milligrammes de produit en partie purifié ont été récupérés.

L'analyse IRTF permet de constater que la bande caractéristique des groupements nitrile à 2223 cm⁻¹ a disparu. De plus, l'apparition des bandes de vibrations des C-H aliphatiques à 2966-2877 cm⁻¹ permet d'appuyer la synthèse des deux types d'extrémités (Figure III. 34).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

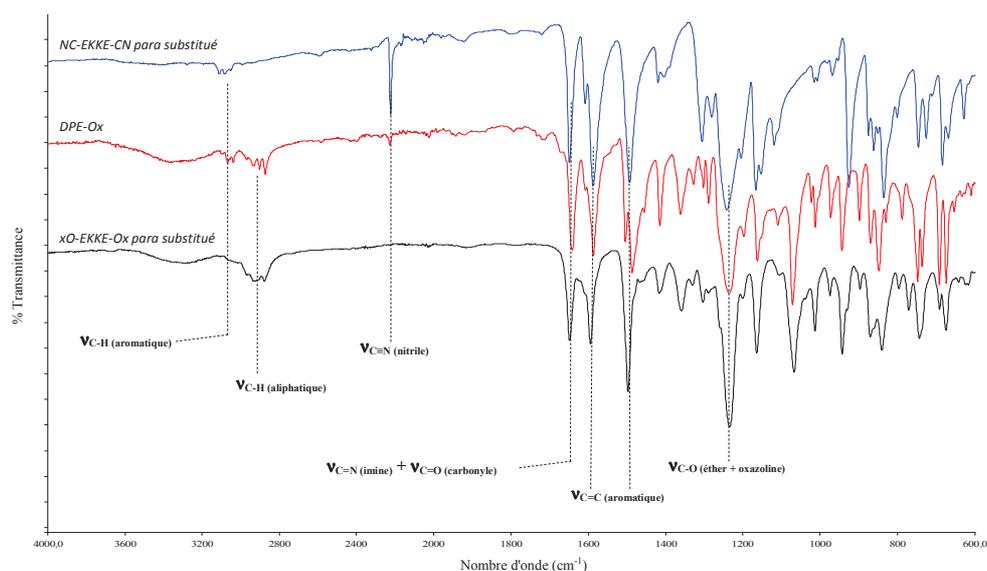


Figure III. 34 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide des composés NC-EKKE-CN, DPE-Ox et xO-EKKE-Ox

Le spectre RMN ^1H met également en évidence la coexistence de ces deux extrémités (Figure III. 35). Les massifs à 4 et 4,4 ppm prouvent la formation des oxazolines (comme pour le DPE-Ox).

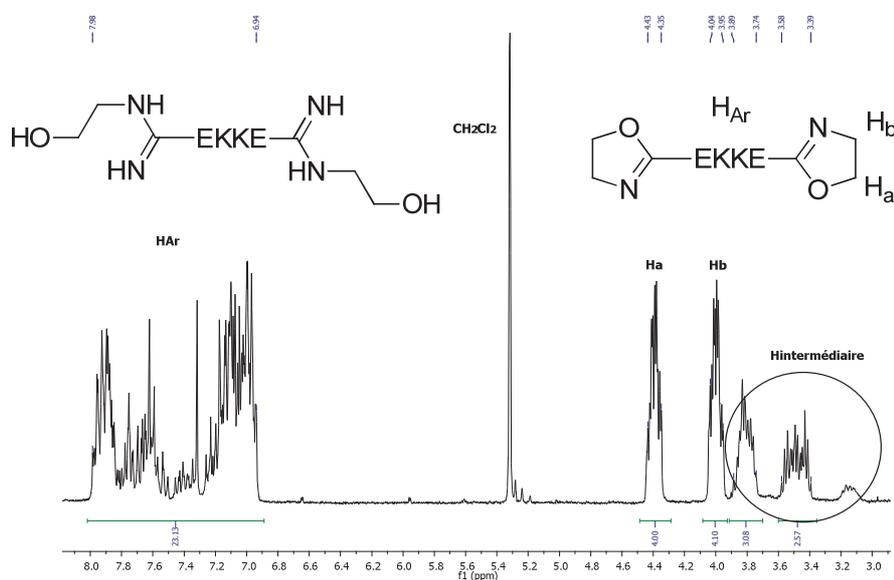


Figure III. 35 : Spectre RMN ^1H (300MHz) du xO-EKKE-Ox et de son intermédiaire dans le CD_2Cl_2

Principalement développée au cours de l'encadrement d'un stagiaire, les recherches concernant la purification de ce monomère xO-EKKE-Ox n'ont pas été poursuivies.

III.4. Conclusions

A travers ce chapitre, nous avons présenté différentes stratégies de synthèses afin d'obtenir des monomères EKKE difonctionnels avec des extrémités amine, acide carboxylique et oxazoline.

La synthèse du $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ a été étudiée selon plusieurs voies. L'hydrogénation catalytique sous pression d'hydrogène à partir du $\text{O}_2\text{N-EKKE-NO}_2$ et la voie SnAr sont efficaces contrairement à la réduction chimique. Cependant, l'étude et le contrôle des mécanismes d'hydrogénation doivent encore être optimisés afin de maîtriser la synthèse pour des quantités supérieures au gramme. Une instabilité à l'état fondu ($230\text{-}250^\circ\text{C}$) des monomères synthétisés a été mise en évidence ce qui limite leur utilisation pour des applications RTM à ce jour. Cette instabilité thermique est également observée pour le $\text{H}_2\text{N-H}_2\text{C-EKKE-CH}_2\text{-NH}_2$ obtenu par SnAr .

Un nouveau monomère avec des alcools secondaires pendants ($\text{H}_2\text{N-EAAE-NH}_2$) issu de la réduction des carbonyles a été obtenu et caractérisé.

La modification chimique des extrémités nitrile du NC-EKKE-CN en acide carboxylique ou groupement oxazoline a été étudiée.

La synthèse du HOOC-EKKE-COOH par hydrolyse du NC-EKKE-CN est une voie répondant aux exigences industrielles et potentiellement une alternative à la voie SeAr par Friedel-Crafts qui entraîne, à ce jour, un phénomène de gélification.

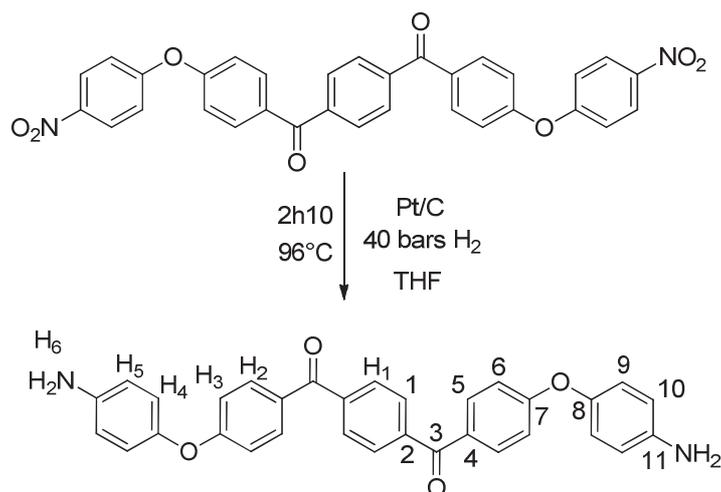
La synthèse du xO-EKKE-Ox permettant un couplage entre deux monomères EKKE réactifs a également été étudiée. Cependant, les analyses structurales par IRTF et RMN ont montré la coexistence de deux types d'extrémités : oxazoline d'un côté et intermédiaire réactionnel linéaire de l'autre. A ce jour, il reste à développer la technique de séparation afin d'isoler le xO-EKKE-Ox .

III.5. Partie expérimentale

III.5.1. Préparations des monomère à extrémités amine

III.5.1.a. Synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ sous pression d'hydrogène

Mode opératoire de l'essai en petite quantité (essai 28):



Dans un autoclave de 100 mL sont ajoutés le O₂N-EKKE-NO₂ (0,5 g, 0,9 mmol), le platine sur charbon activé 5% (0,0033 g, 0,66% massique) et 5 mL de THF. Une fois l'autoclave fermé, il est chargé à 40 bars d'hydrogène et chauffé à 96°C pendant 2h10 (à partir du chargement en hydrogène à 25°C). Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Celite puis évaporé et lavé avec de l'acétone. Un séchage à l'étuve sous vide à 100°C pendant 70h permet d'obtenir 0,249 g d'une poudre jaune (rendement : 56%).

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ, ppm) : 7,82-7,78 (8H, m, H₁ et H₂); 7,00-6,97 (4H, d, H₃); 6,86-6,84 (4H, d, H₄); 6,64-6,62 (4H, d, H₅); 5,10 (4H, d, H₆).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ, ppm) : 194,1 (C₃); 163,4 (C₇); 146,46 (C₈); 144,11 (C₁₁); 140,5 (C₂); 132,61 (C₅); 129,92 (C₄); 129,37 (C₁); 121,59 (C₆); 115,85 (C₉); 115,07 (C₁₀).

IRTF (cm⁻¹) : 3462-3370 (N-H amine), 3043 (C-H aromatique), 1659 (C=O carbonyle), 1590-1494 (C=C aromatique), 1240 (C-O éther).

T_f (DSC) : 235-240°C (Littérature : 226-230°C² ; 229°C⁶). - **T_c (DSC)** : 197,5°C

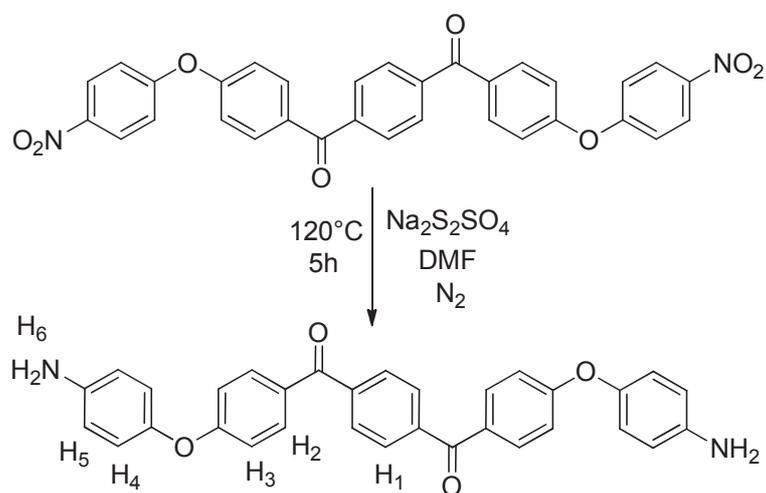
Seuil de stabilité thermique (DSC) : 250°C - **T_{perte de masse 5% (ATG)}** : 360°C (sous azote)

Masse exacte (LDI-TOF-HRMS) : 507,1901 (m/z mesuré de l'ion [M+Li]⁺ / Théorie : 507,1896)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

III.5.1.b. Synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ par réduction chimique

Mode opératoire de l'essai 43 :



Dans un bicol de 50 mL, équipé d'un réfrigérant, d'un flux d'azote et d'une agitation mécanique, sont mélangés le O₂N-EKKE-NO₂ (1,0 g, 1,79 mmol) et 5 mL de DMF à 20°C. Le sodium de dithionite (2,3 g, 13,2 mmol) est alors ajouté avec 2,5 mL de DMF. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 120°C pendant 5h. Après refroidissement, le ballon présente une solution jaunâtre hétérogène. L'ajout de 4x25 mL de DMSO permet de dissoudre le solide présent. Après filtration et concentration du filtrat, un film est obtenu. Un lavage dans 270 mL d'un mélange EtOH/Toluène (50/50 en volume) suivi d'une filtration à chaud et de la concentration du filtrat permet d'obtenir après séchage à l'étude sous vide à 100°C pendant 20h, 0,677 g de H₂N-EKKE-NH₂ (rendement : 75,6%).

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ, ppm) : 7,81-7,78 (8H, m, H₁ et H₂); 7,00-6,84 (8H, m, H₃ et H₄); 6,64-6,61 (4H, d, H₅); 5,11 (3H, d, H₆).

IRTF (cm⁻¹) : 1643 (C=O carbonyle), 1597-1493 (C=C aromatique), 1235 (C-O éther).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

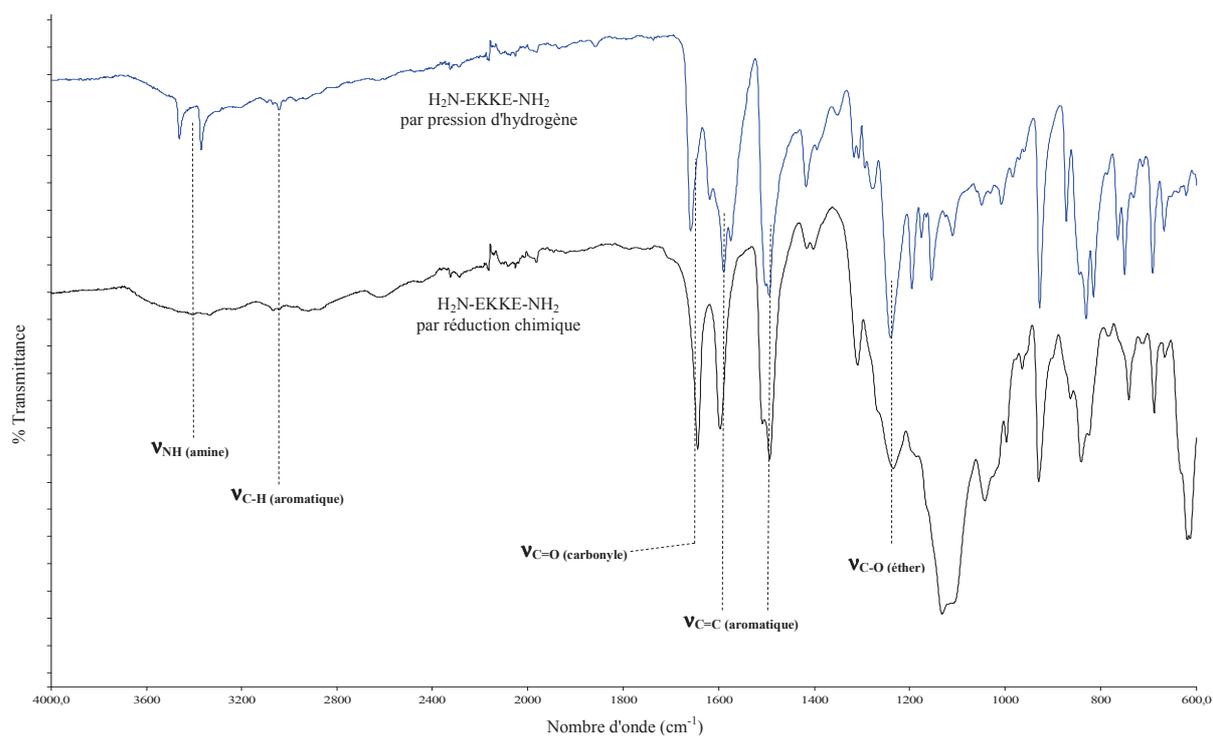
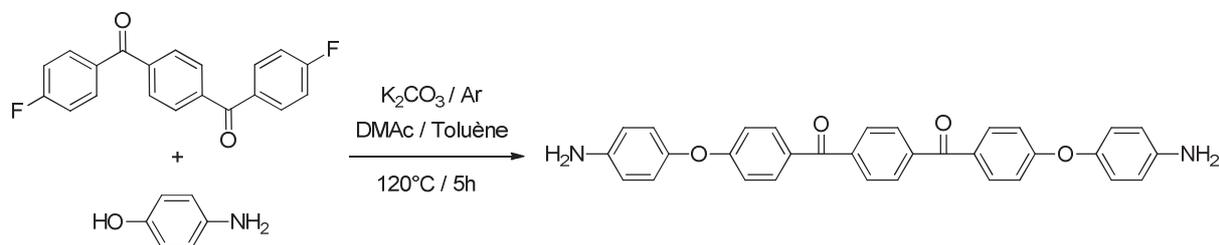


Figure III. 36 : Spectre IRTF à l'état solide du $H_2N-EKKE-NH_2$ synthétisé par réduction chimique (essai 43)

III.5.1.c. Synthèse du H₂N-EKKE-NH₂ par SnAr



Dans un tricol de 100 mL, équipé d'un réfrigérant, d'un Dean Stark d'un thermomètre, d'un flux d'argon et d'une agitation magnétique, sont ajoutés le 1,4-bis(4-fluorobenzoyl)benzene (0,504 g, 1,56 mmol), le 4-aminophénole (0,678 g, 6,21 mmol), le carbonate de potassium (0,383 g, 2,77 mmol), 37,5 mL de DMAc et 2,5 mL de Toluène. Le mélange est chauffé 160°C. Au bout de 3h, le milieu réactionnel est filtré et précipité à chaud dans 200 mL d'eau. Après filtration du précipité et séchage à l'étuve sous vide à 100°C pendant 18h, 0,773 g d'une poudre jaune sont récupérés (rendement : 99%).

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ, ppm) : 7,82-7,78 (8H, m, H₁ et H₂); 7,00-6,84 (8H, m, H₃ et H₄); 6,64-6,61 (4H, d, H₅); 5,11 (4H, d, H₆).

IRTF (cm⁻¹) : 3462-3371 (N-H amine), 3044 (C-H aromatique), 1659 (C=O carbonyle), 1590-1492 (C=C aromatique), 1239 (C-O éther).

T_f (DSC) : 231°C (Littérature : 226-230°C² ; 229°C⁶).

T_{perte de masse 5% (ATG)} : 331°C (sous azote)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

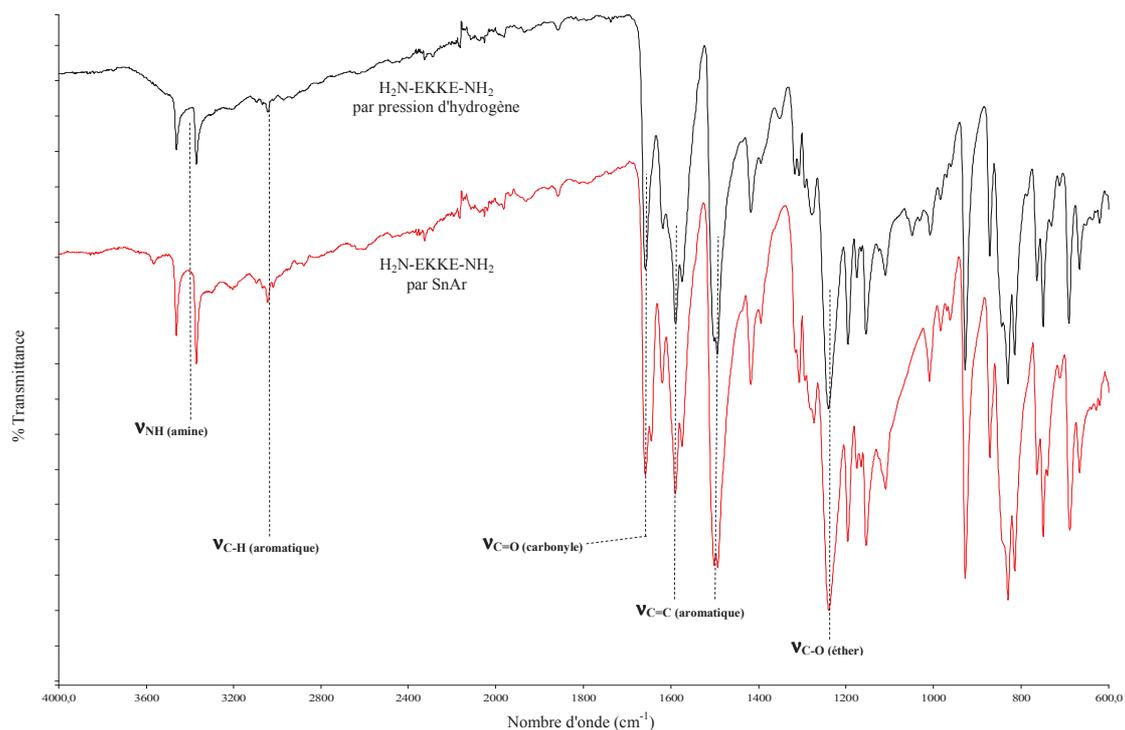


Figure III. 37 : Spectre IRTF à l'état solide du H₂N-EKKE-NH₂ synthétisé par SnAr
(essai 82)

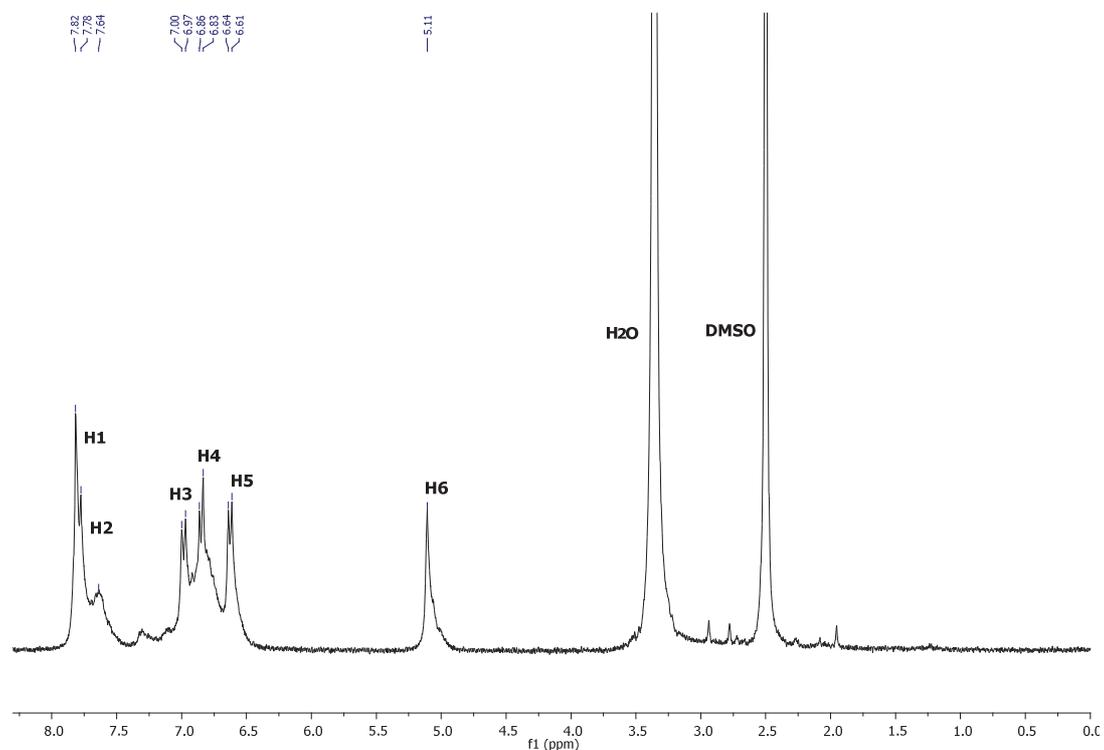


Figure III. 38 : Spectre RMN 1H (300MHz) du H₂N-EKKE-NH₂ synthétisé par SnAr
(essai 82) après traitement DSC jusqu'à 250°C

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

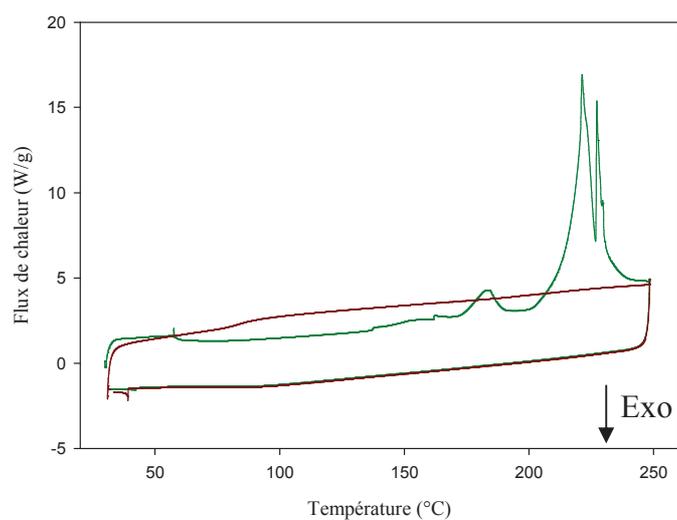
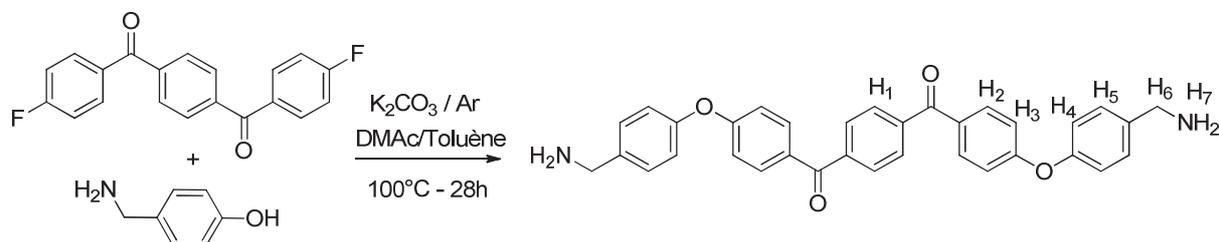


Figure III. 39 : Thermogramme DSC jusqu'à 250°C du H₂N-EKKE-NH₂ synthétisé par SnAr (essai 82) (cycle [1, 2] : [vert, rouge])

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

III.5.1.d. Synthèse du H₂N-H₂C-EKKE-CH₂-NH₂ par SnAr



Dans un tricol de 100 mL, équipé d'un réfrigérant, d'un Dean Stark d'un thermomètre, d'un flux d'argon et d'une agitation magnétique, sont ajoutés le 1,4-bis(4-fluorobenzoyl)benzene (0,506 g, 1,57 mmol), le 4-(aminométhyl)phenol (0,386 g, 3,13 mmol), le carbonate de potassium (0,392 g, 2,84 mmol), 37,5 mL de DMAc et 2,5 mL de Toluène. Le mélange est chauffé 100°C. Au bout de 28h, le milieu réactionnel est filtré et précipité à chaud dans 200 mL d'eau. Après filtration du précipité et séchage à l'étuve sous vide à 50°C pendant 7h, 0,657 g d'une poudre jaune sont récupérés (rendement : 80%).

RMN ¹H (DMSO-d₆ (chaud), δ, ppm) : 7,88-7,82 (8H, m, H₁ et H₂); 7,45-7,43 (4H, d, H₅); 7,14-7,06 (8H, m, H₃ et H₄), 3,77 (4H, s, H₆).

IRTF (cm⁻¹) : 1643 (C=O carbonyle), 1591-1494 (C=C aromatique), 1238 (C-O éther).

T_f (Banc Kofler) : 220°C (Pas de littérature).

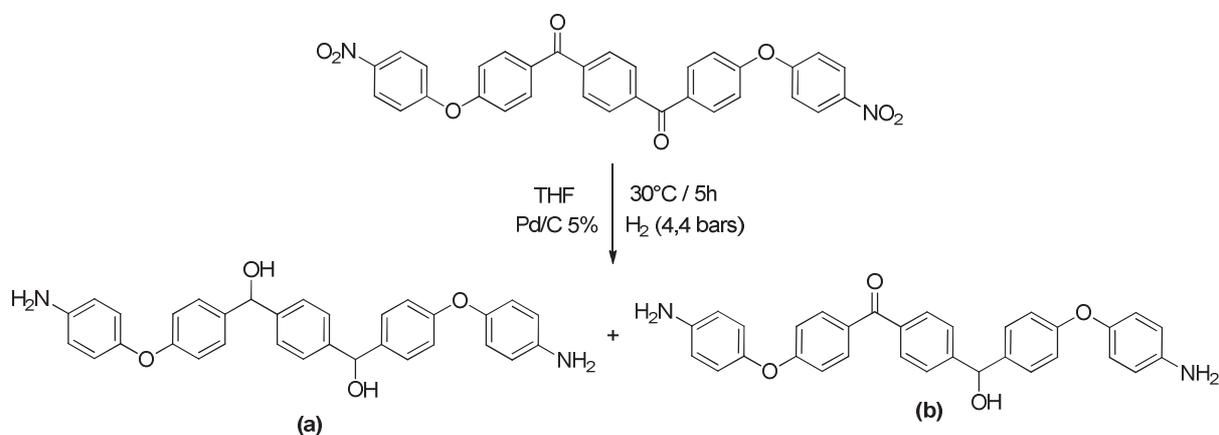
T_{perte de masse 5% (ATG)} : 357°C (sous azote)

Masse exacte (ESI-TOF-HRMS) : 529,2111 (m/z mesuré de l'ion [M+H]⁺ / Théorie : 529,2127)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

III.5.1.e. Synthèse du H₂N-EAAE-NH₂

Mode opératoire de l'essai 63 :



Dans un autoclave de 1800 mL sont ajoutés le O₂N-EKKE-NO₂ (15 g, 0,03 mol), le palladium sur charbon activé 5% (3 g, 1,3% massique) et 300 mL de THF. Une fois l'autoclave fermé, il est chargé à 4,4 bars d'hydrogène et chauffé à 30°C pendant 5h. Après refroidissement, le milieu réactionnel est filtré sur Celite puis évaporé et lavé avec de l'acétone. Après séchage sous vide, le produit est remis en solution dans du DMSO puis précipité dans de l'eau. Après filtration et séchage sous vide à 150°C pendant 20h, 13,33 g d'une poudre rosâtre est obtenu (rendement : 100%).

Nom UPAC : 1,4-phenylenebis((4-(4-aminophenoxy)phenyl)methanol)

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ, ppm) : 7,27-7,24 (8H, m, H₁ et H₂); 6,78-6,71 (8H, m, H₃ et H₄); 6,58-6,58 (4H, d, H₅); 5,75-5,73 (2H, d, H₈); 5,61-5,59 (2H, d, H₇); 4,95 (4H, d, H₆).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, δ, ppm) : 157,7 (C₇); 145,68-145,37-144,25 (C₂; C₈; C₁₁); 139,22 (C₄); 127,51 (C₅); 125,89 (C₁); 120,82 (C₉); 116,05 (C₆); 114,86 (C₁₀); 73,65 (C₃).

IRTF (cm⁻¹) : 3400-2870 (N-H amine, O-H alcool, C-H aromatique), 1603-1495 (C=C aromatique), 1226 (C-O éther).

T_f (DSC) : 211°C (Pas de littérature).

T_{perte de masse 5% (ATG) :} 309°C (sous azote)

Masse exacte (ESI-TOF-HRMS) :

a : 505,2131 (m/z mesuré de l'ion [M+H]⁺ / Théorie : 505,2127)

b : 503,1971 (b) (m/z mesuré de l'ion [M+H]⁺ / Théorie : 503,1982)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

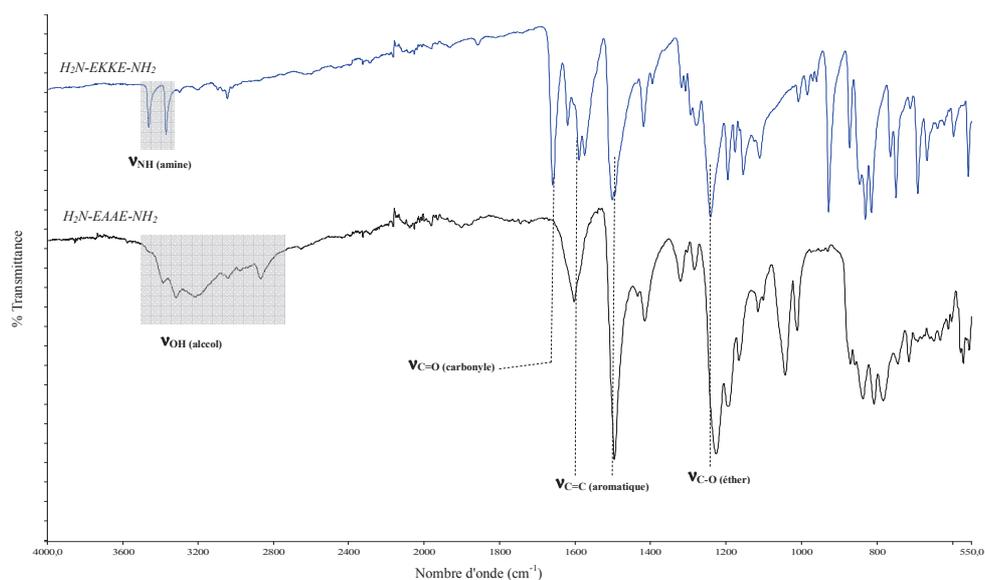


Figure III. 40 : Spectre IRTF à l'état solide du H₂N-EAAE-NH₂

Tableau III. 11 : Principales caractéristiques des bandes IRTF du H₂N-EAAE-NH₂

Vibrations caractéristiques ν (cm ⁻¹)	H ₂ N-EAAE-NH ₂
C-O (éther)	1224
C=C (aromatique)	1602-1494
O-H (alcool)	3210

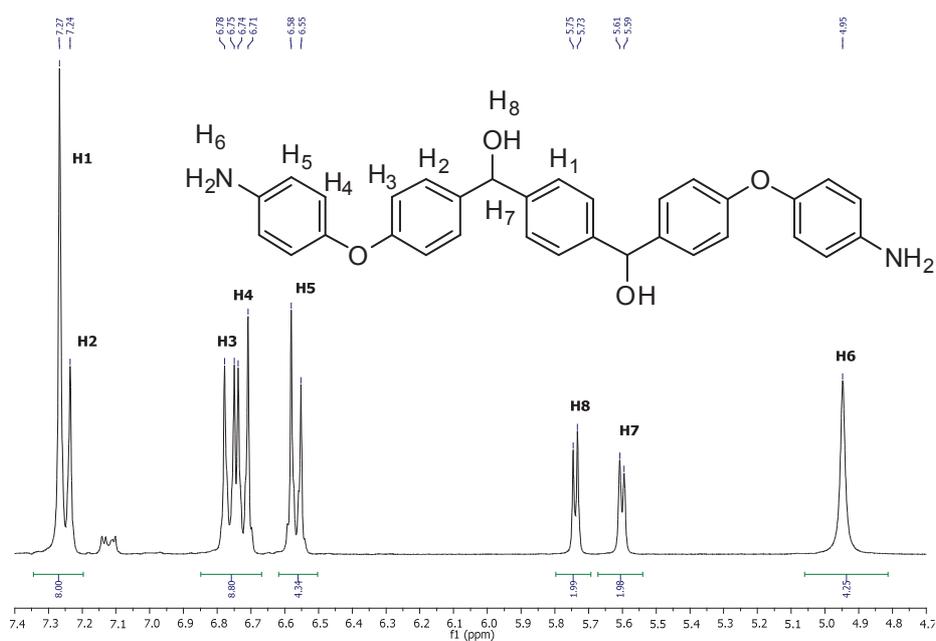


Figure III. 41 : Spectre RMN ¹H (300MHz) dans le DMSO-d₆ du H₂N-EAAE-NH₂ (essai 63)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

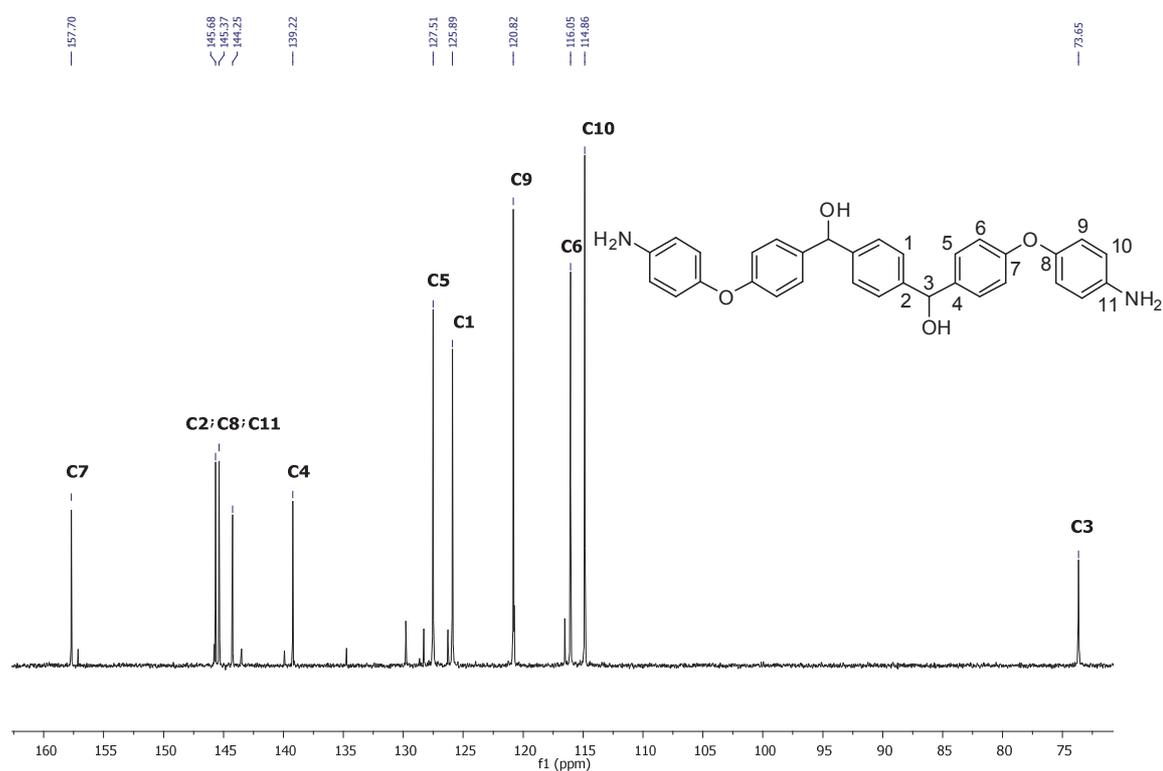


Figure III. 42 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) dans le DMSO- d_6 du $\text{H}_2\text{N-EAAE-NH}_2$ (essai 63)

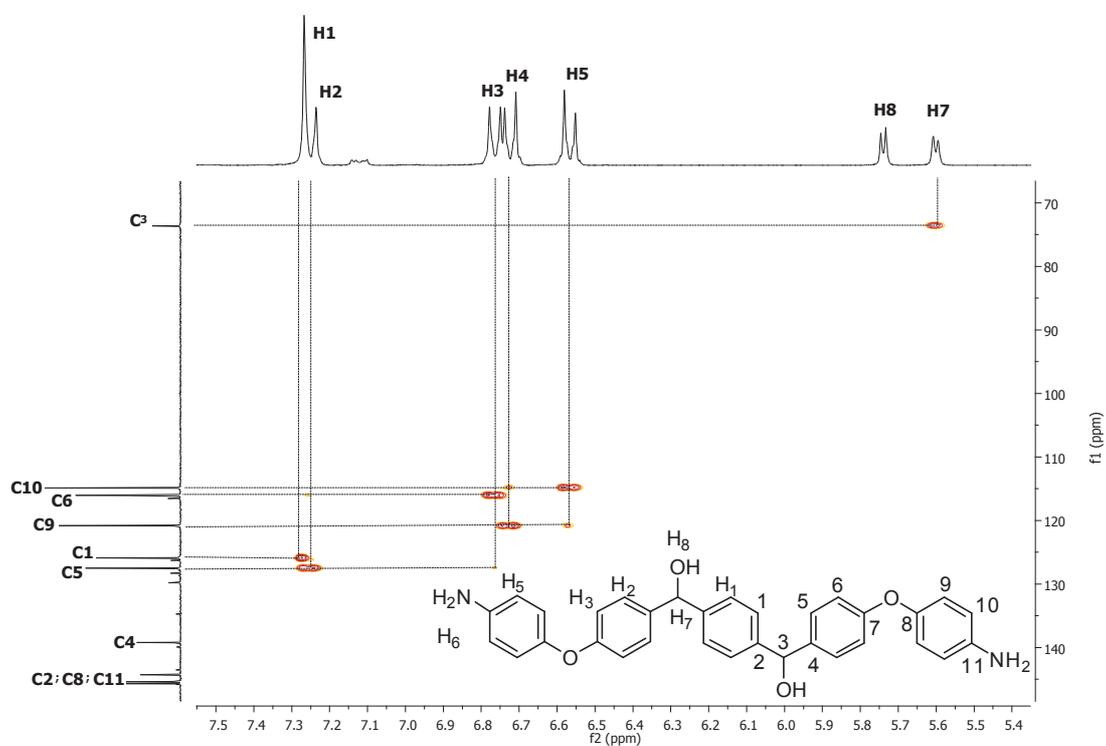


Figure III. 43 : Spectre 2D RMN HSQC dans le DMSO- d_6 du $\text{H}_2\text{N-EAAE-NH}_2$ (essai 63)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

Tableau III. 12 : Analyses spectrométrie de masse ESI-TOF-HRMS de l'essai 63

Formule brute	Ion détecté	m/z mesuré	m/z théorique	Structure
C ₃₂ H ₂₉ O ₄ N ₂	[M+H] ⁺	505,2131	505,2127	2 alcools secondaires
C ₃₂ H ₂₇ O ₄ N ₂	[M+H] ⁺	503,1971	503,1982	1 carbonyle + 1 alcool secondaire

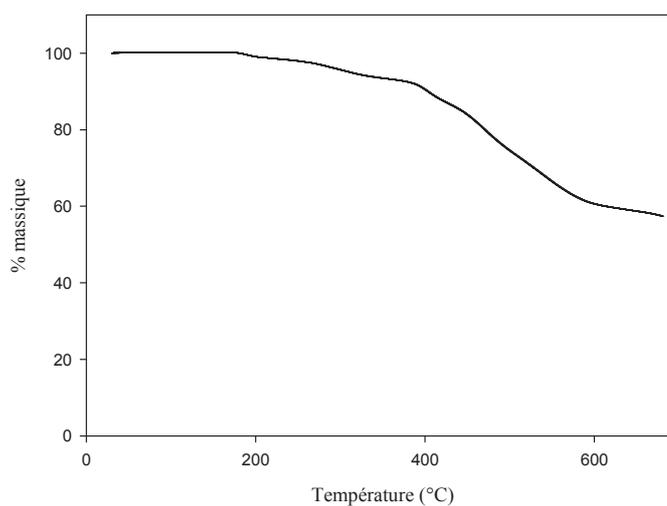


Figure III. 44 : Thermogramme ATG sous N₂ du H₂N-EAAE-NH₂

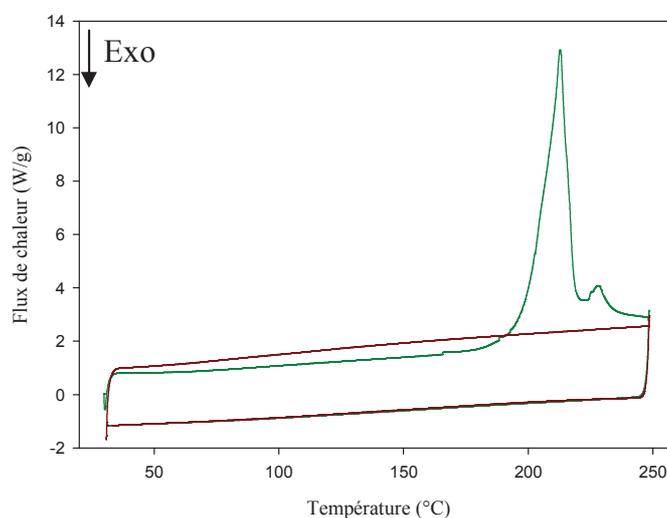


Figure III. 45 : Thermogramme DSC du H₂N-EAAE-NH₂ jusqu'à 250°C
(cycle [1, 2] : [vert, rouge])

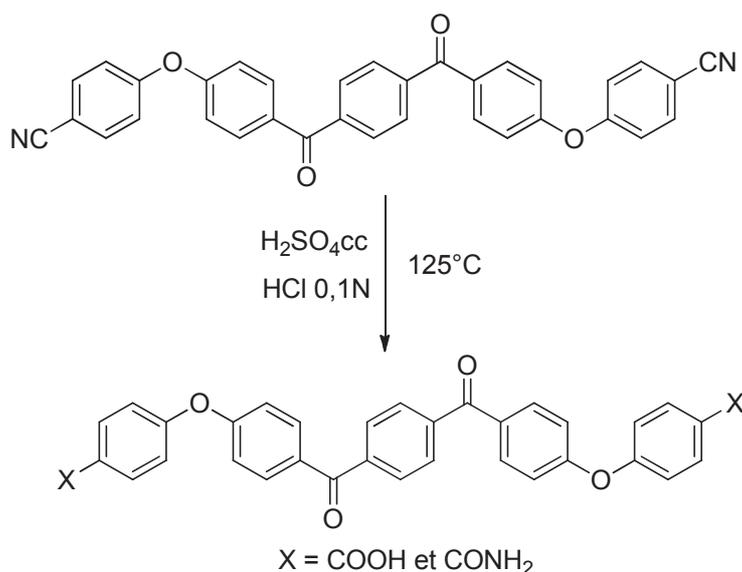
Tableau III. 13 : Analyses thermiques par DSC du H₂N-EAAE-NH₂

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	213	119,5	/	/

III.5.2. Modifications chimiques des extrémités nitriles

III.5.2.a. Synthèse du HOOC-EKKE-COOH par hydrolyse

Mode opératoire pour l'essai 94 :



Dans un ballon bicol de 100 mL, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, sont ajoutés l'NC-EKKE-CN *para* substitué (0,268 g, 0,52 mmol) et 7,5 mL d'H₂SO₄cc. Le mélange est chauffé à 50°C pendant quelques minutes afin d'avoir une solution rougeâtre homogène. Puis, 30 mL d'une solution d'HCl 0,1N (3 mmol) sont ajoutées goutte à goutte sur le milieu réactionnel à température ambiante (avec un bain de glace). Un précipité blanc apparaît. L'ensemble est porté à reflux (120°C) pendant 24h. Après un retour à température ambiante, le produit est filtré puis lavé abondamment à l'eau, rincé à l'acétone et séché à 170°C sous vide pendant une 18h. Une poudre blanche est obtenue avec un rendement de 95%.

RMN ¹H (CD₂Cl₂ (+ATFA), δ, ppm) : 8,15-8,12 (4H, d, H₅); 7,99-7,95 (8H, m, H₁ et H₂); 7,77-7,74 (d, H₅ extrémité CONH₂); 7,26-7,21 (8H, d, H₃ et H₄).

IRTF (cm⁻¹) : 3173 (C-H aromatique et OH carboxyle), 1686 (C=O carboxyle), 1643 (C=O carbonyle), 1593-1495 (C=C aromatique), 1253 (C-O éther).

T_f (DSC) : 360°C (Pas de littérature - 373°C par la voie SeAr chapitre II)

T_{perte de masse 5% (ATG)} : 363°C (sous azote) (372°C par la voie SeAr chapitre II)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

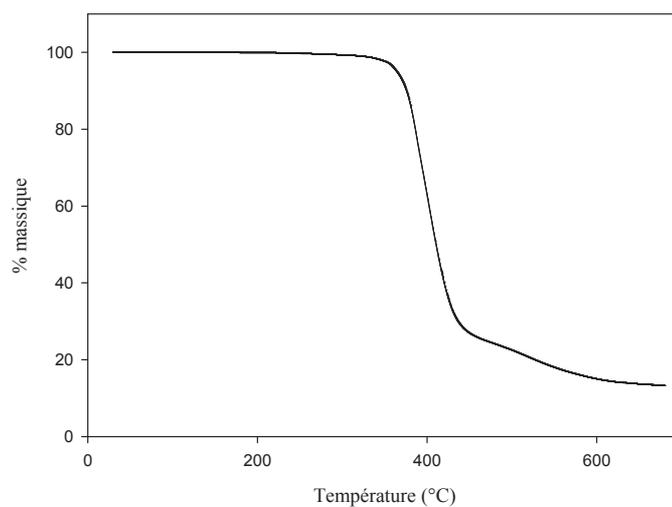


Figure III. 46 : Thermogramme ATG sous azote du produit de l'hydrolyse, mélange 88/12 (extrémités COOH/CONH) (essai 94)

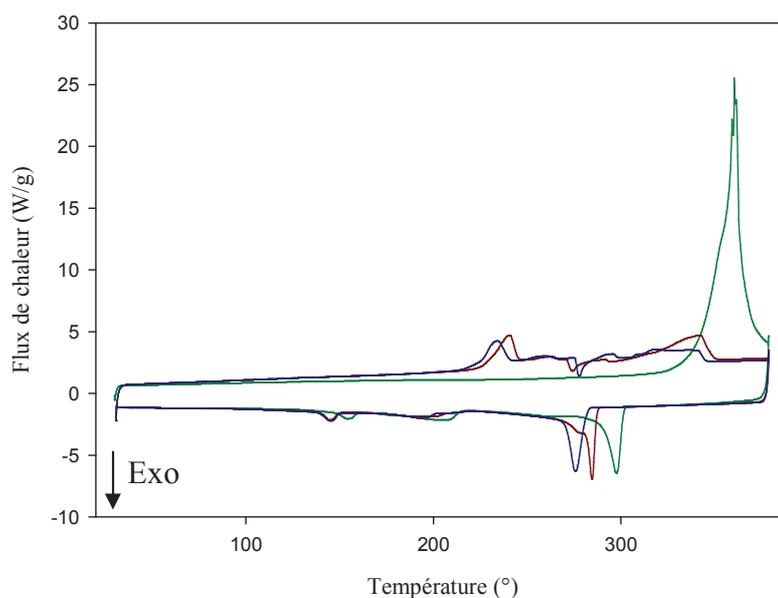


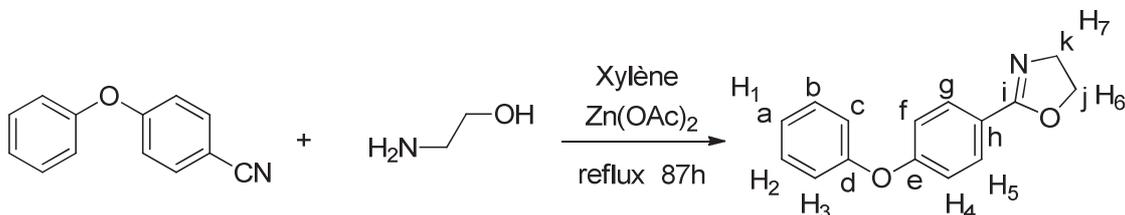
Figure III. 47 : Thermogramme DSC à 370°C du produit de l'hydrolyse, mélange 88/12 (extrémités COOH/CONH) (essai 94) (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau III. 14 : Analyses thermiques par DSC à 370°C de l'essai 94

Cycle	1 (vert)	2 (rouge)	3 (bleu)
T_f (°C)	360	/	/
T_c (°C)	297	284	275

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

III.5.2.b. Synthèse du DPE-Ox



Dans un tricol de 100 mL équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, sont ajoutés le 4-phénoxybenzotrile (3,28 g, 0,017 mol), l'éthanolamine (2,05 g, 0,034 mol), l'acétate de zinc (0,16 g, 0,88 mmol) et 10 mL de xylène. Le mélange est alors chauffé pendant 87 heures à reflux (137°C). Après refroidissement, 40 mL d'eau sont ajoutés afin d'éliminer l'éthanolamine résiduel. Une extraction au dichlorométhane (3x50 mL) suivie d'un séchage sur MgSO₄ et d'une évaporation permet la synthèse d'un produit brut avec un rendement de 91% (3,66 g). Une purification par chromatographie sur colonne de silice (éluant : cyclohexane / acétate d'éthyle, 50/50 en volume) permet la synthèse de 4g de produit pur (rendement : 64%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, δ, ppm) : 7,91-7,88 (2H, d, H₅); 7,41-7,36 (2H, t, H₂); 7,20-7,15 (1H, t, H₁); 7,07-6,97 (4H, m, H₃ et H₄); 4,42-4,36 (2H, t, H₆); 4,03-3,97 (2H, t, H₇).

RMN ¹³C (CD₂Cl₂, δ, ppm) : 164,05 (C_i); 160,58 (C_e); 156,50 (C_d); 130,34 (C_b); 130,29 (C_g); 124,54 (C_a); 123,04 (C_h); 120,13 (C_c); 118,04 (C_f); 68,06 (C_j); 55,35 (C_k).

IRTF (cm⁻¹) : 3068-3038 (C-H aromatique), 2929-2873 (C-H oxazoline), 1640 (C=N oxazoline), 1588-1505 (C=C aromatique), 1253 (C-O éther).

T_f (DSC) : 65°C (Littérature : 65°C)⁹ - **T_c (DSC)** : 33°C

T_{perte de masse 5% (ATG)} : 168°C (sous azote)

Masse exacte (LDI-TOF-HRMS) : 240,1026 (m/z mesuré de l'ion [M+H]⁺ / Théorie : 240,1025)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

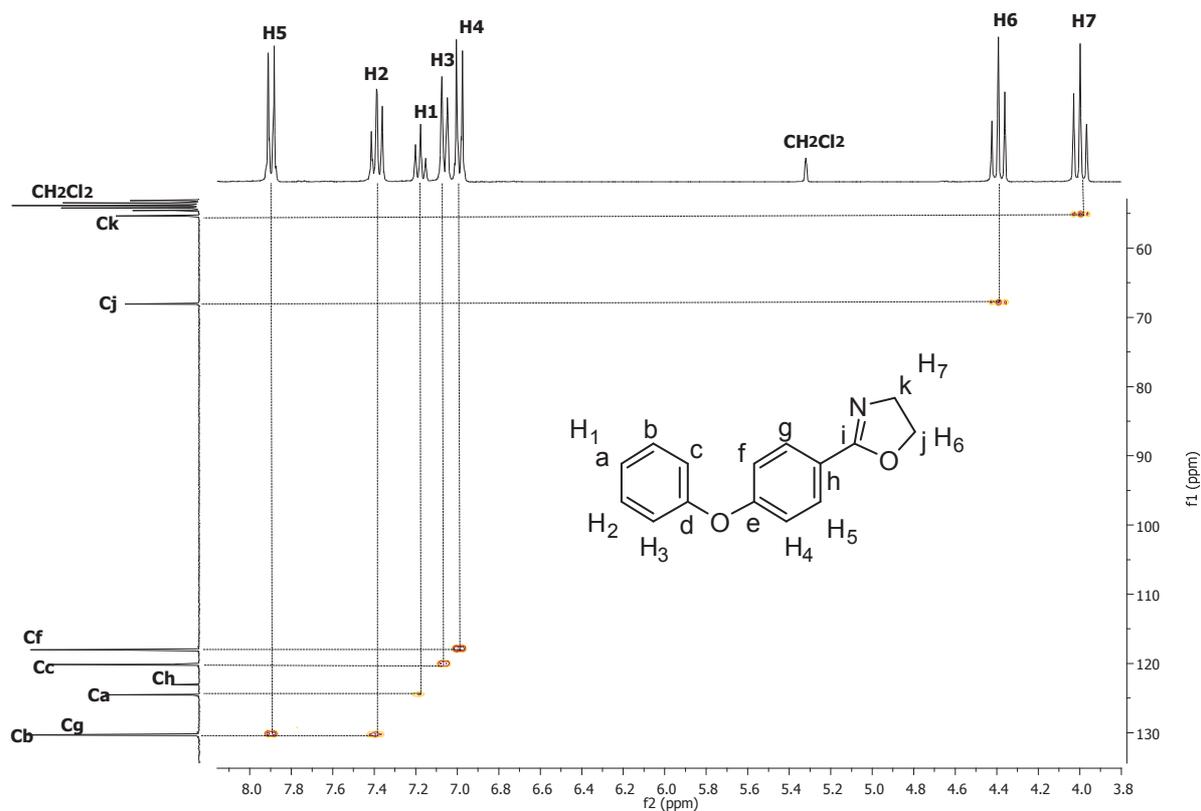


Figure III. 48 : Spectre 2D RMN HSQC du DPE-Ox dans le CD_2Cl_2

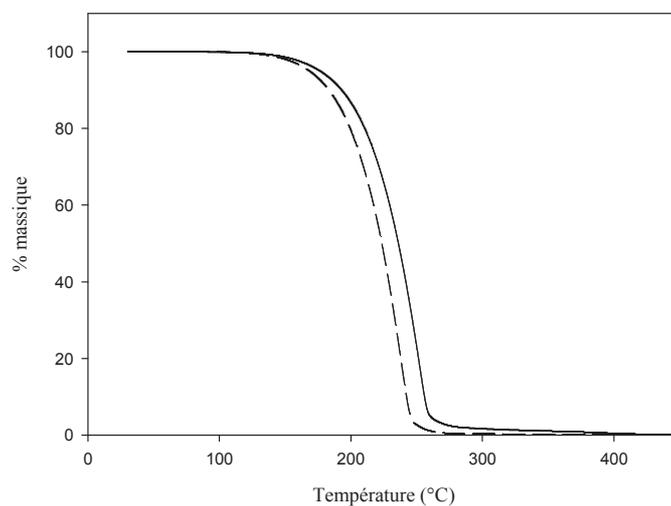


Figure III. 49 : Thermogramme ATG du DPE-OX sous azote (trait pointillé)
et sous air (trait plein)

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

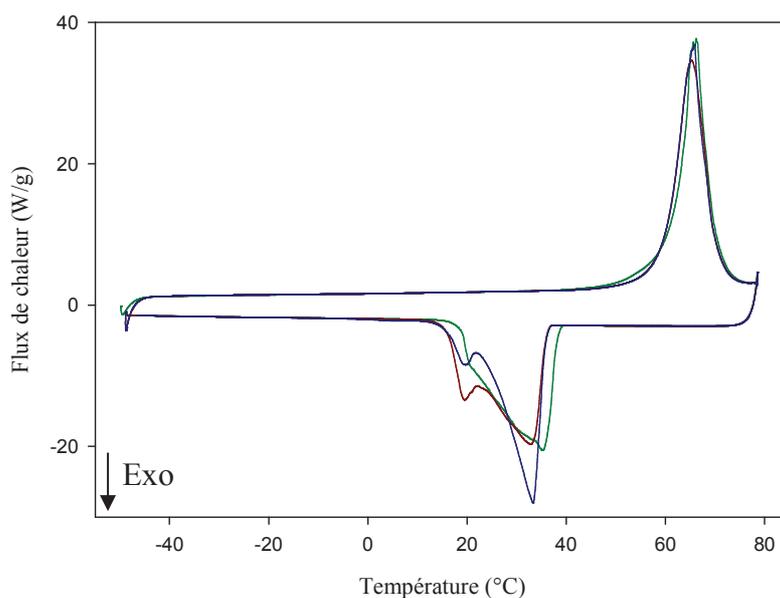


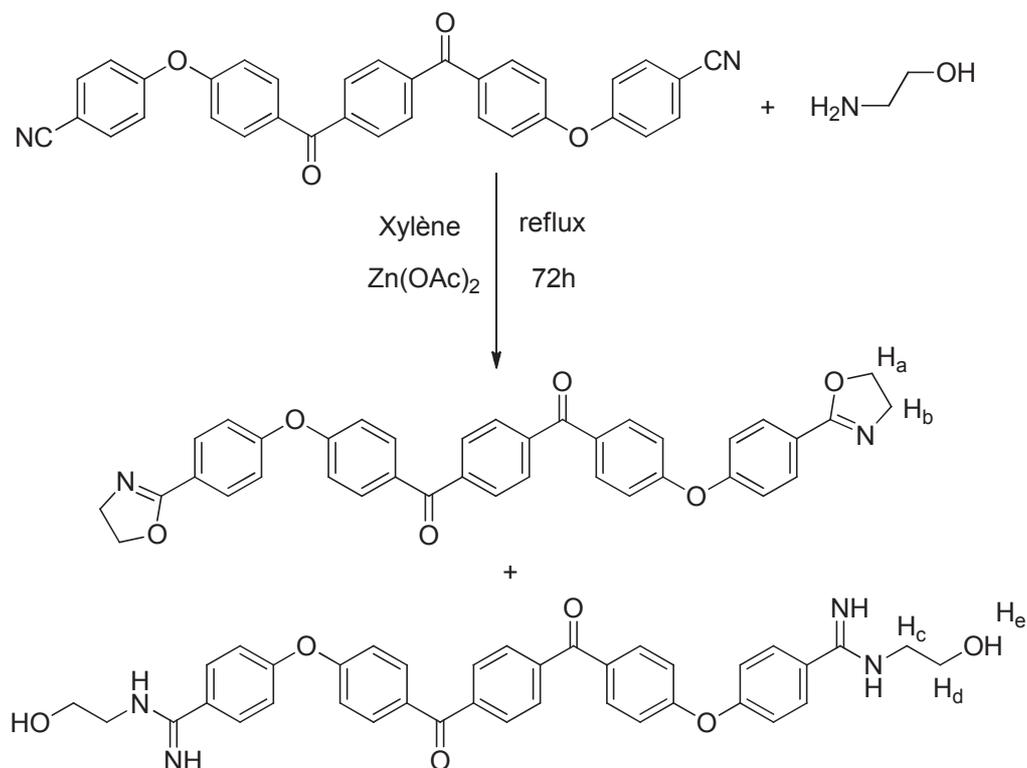
Figure III. 50 : Thermogramme DSC de -50 jusqu'à 80°C du DPE-Ox
(cycle [1, 2] : [vert, rouge])

Tableau III. 15 : Analyses thermiques par DSC du DPE-Ox

Cycle	T_f (°C)	ΔH (J/g)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	66	104	35	95
2 (rouge)	65	101	33	94
3 (bleu)	66	101	33	92

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

III5.2.c. Synthèse de l'xO-EKKE-Ox



Dans un bicol de 100 mL équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, sont ajoutés le NC-EKKE-CN *para* substitué (1,0 g, 1,92 mmol), l'éthanolamine (2,19 g, 35,8 mmol), l'acétate de zinc (0,037 g, 0,2 mmol) et 22,5 mL de xylène. Le mélange est chauffé pendant 72h à reflux (137°C). Après refroidissement, le produit est précipité en ajoutant 25 mL d'eau. Le précipité filtré est ensuite dissout dans 100 mL de MeOH puis évaporé et lavé à l'eau. Un séchage sous vide à 40°C pendant 18h permet de récupérer 0,87 g d'une poudre blanche (rendement : 74%).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, δ, ppm) : 7,98-6,94 (~23H, m, H_{Ar}); 4,43-4,35 (4H, m, H_a); 4,04-3,89 (4H, m, H_b).

IRTF (cm⁻¹) : 2966-2877 (C-H aliphatique), 1648 (C=O carbonyle + C=N imine), 1594-1497 (C=C aromatique), 1234 (C-O éther).

III.6. Références bibliographiques

1. Jaycox, G. D. Azobenzene modified poly(aryl ether ketone amide)s. 1. Synthesis and physical properties. *Polymer (Guildf)*. **39**, 2589–2596 (1998).
2. Hergenrother, P. M., Wakelyn, N. T. & Havens, S. J. Polyimides Containing Carbonyl and Ether Connecting Groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **25**, 1093–1103 (1987).
3. Lassila, K. R. & Ford, M. E. An improved route to 1,3-bis[4-(4-aminophenoxy)-benzoyl]benzene and related compounds. *Synth. Commun.* **21**, 229–234 (1991).
4. Conceição, T. F. *et al.* Preparation and characterization of poly(ether ether ketone) derivatives. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**, 111–116 (2008).
5. Cui, W. Method for nitrating and aminating an aryl polymer - US 6,878,803 B2. (2005).
6. Bicak, N. & Koza, G. Aryl ether-ketone segmented polypyromellitimides. *Die Angew. Makromol. chemie* **217**, 71–78 (1994).
7. Yang, C. & Hsiao, F. Synthesis and Properties of Polyimides Based on an Ether Ketone Diamine, 4,4'-Bis(4-aminophenoxy)benzophenone. *J. Polym. Res.* **10**, 181–193 (2003).
8. Liaw, D.-J. & Liaw, B.-Y. Synthesis and properties of new polyimides derived from 1,1-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]cyclododecane. *Polymer (Guildf)*. **40**, 3183–3189 (1999).
9. Mansour, I. Ben, Mansour, B., Alouani, K. & Mercier, R. Synthèse de monomères bisoxazolines Précurseurs de polymères et études des réactions oxazoline/acide carboxylique et oxazoline/phénol par réactions modèles. *J. la société Chim. Tunisie* **11**, 145–157 (2009).

10. Néry, L., Lefebvre, H. & Fradet, A. Kinetic and Mechanistic Studies of Carboxylic Acid–Bisoxazoline Chain-Coupling Reactions. *Macromol. Chem. Phys.* **204**, 1755–1764 (2003).

11. Lustoň, J., Kronek, J. & Böhme, F. Synthesis and polymerization reactions of cyclic imino ethers. I. Ring-opening homopolyaddition of AB-type hydroxyphenyl-substituted 2-oxazolines. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **44**, 343–355 (2006).

12. Lustoň, J. *et al.* Synthesis and polymerization reactions of cyclic imino ethers. VI. Polymers with biphenyl structure. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **50**, 3936–3943 (2012).

13. Kronek, J., Lustoň, J., Kleinová, A. & Janigova, I. Synthesis and polymerization reactions of cyclic imino ethers. 5 naphthalene unit-containing poly(ether amide)s.pdf. *Polym. Adv. Technol.* **23**, 1057 (2012).

14. Mansour, I. Ben *et al.* Synthesis and characterisation of poly(ester-amide)s from aromatic bisoxazoline precursors. *Eur. Polym. J.* **46**, 814–820 (2010).

15. Douhi, A., Fradet, A. & Judas, D. Polymères et copolymères issus de l'addition d'oligomères à terminaisons di-carboxy et de bisoxazines ou de bisoxazolines - EP 0581642 A1. (1993).

16. Witte, H. & Seeliger, W. Simple synthesis of 2-substituted 2-oxazolines and 5,6-dihydro-4H-1,3-oxazines. *Angew. Chemie Int. Ed.* **11**, 287–288 (1972).

17. Culbertson, B. M. & Xue, Y. A novel simultaneous semi-interpenetrating polymer network of crosslinked poly(methyl methacrylate) and poly(2-benzyl-2-oxazoline). *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **33**, 1601–1608 (1996).

18. Culbertson, B. M., Tong, Y. & Schrickler, S. R. Synthesis and Ring-opening Reactions of Tetraphenyl-substituted Bisoxazoline Monomers for Preparing New Thermosets and Composites. *Polym. Adv. Technol.* **11**, 9–14 (2000).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

19. Oda, R., Okano, M., Tokiura, S. & Misumi, F. New Addition Reactions. III. Addition of Aliphatic Epoxides to Nitriles By Ryohei. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 1219–1221 (1962).

CHAPITRE III : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE AROMATIQUE ET
MODIFICATION DES EXTRÉMITÉS

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de
molécules modèles et de polymères
pour le RTM TP

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

IV.1. Introduction	179
IV.2. Couplages réactifs pour le RTM TP	180
IV.2.1. Le couplage m-COOH/1,3-PBOX	183
IV.2.1.a. Etude préliminaire	183
IV.2.1.b. Synthèse et caractérisation structurale	183
IV.2.1.c. Caractérisations thermiques	188
IV.2.2. Le couplage m-COOH/1,4-PBOX	191
IV.2.2.a. Etude préliminaire	191
IV.2.2.b. Synthèse et caractérisation structurale	192
IV.2.2.c. Caractérisations thermiques	197
IV.2.3. Conclusions des couplages m-COOH/PBOX	201
IV.2.4. Le couplage p-COOH/1,3-PBOX	203
IV.2.4.a. Etude préliminaire	203
IV.2.4.b. Synthèse et caractérisation structurale	203
IV.2.4.c. Caractérisations thermiques	206
IV.2.5. Le couplage p-COOH/1,4-PBOX	207
IV.2.5.a. Etude préliminaire	207
IV.2.5.b. Synthèse et caractérisation structurale	208
IV.2.5.c. Caractérisation thermique.....	210
IV.2.6. Conclusions des couplages COOH/PBOX	212
IV.3. Synthèses et caractérisations de molécules modèles.....	214
IV.3.1. Synthèses et caractérisations de la M-EA	215
IV.3.1.a. Synthèse de la M-EA.....	215
IV.3.1.b. Caractérisations structurales de la M-EA.....	215
IV.3.1.c. Caractérisations thermiques de la M-EA.....	217
IV.3.2. Synthèses et caractérisations des molécules à pont amide.....	220
IV.3.2.a. Synthèses	220
IV.3.2.b. Caractérisations thermiques	221
IV.3.3. Conclusions des molécules modèles	226
IV.4. Conclusions	227
IV.5. Partie expérimentale.....	229
IV.5.1 Le couplage HOOC-EKKE-COOH + PBOX	229

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

IV.5.1.a. Protocole générale	229
IV.5.1.b. Le couplage m-COOH/1,3-PBOX	229
IV.5.1.c. Le couplage m-COOH/1,4-PBOX	232
IV.5.1.d. Le couplage p-COOH/1,3-PBOX	237
IV.5.1.e. Le couplage p-COOH/1,4-PBOX	237
IV.5.2 Les molécules modèles	238
IV.5.2.a. La molécule modèle ester-amide M-EA	238
IV.5.2.b. La molécule modèle amide aromatique M-A1	242
IV.5.2.c. La molécule modèle amide aliphatique C ₆ M-A2	247
IV.5. Références bibliographiques	251

IV.1. Introduction

La mise en forme de matériaux à matrice thermoplastique par un outillage RTM, impose une polymérisation in-situ, sans condensation, comme exposé dans les chapitres précédents.

L'étude bibliographique, présentée dans le chapitre I, nous a permis d'identifier une voie d'allongement de chaîne afin de synthétiser des polymères répondant au cahier des charges. Le couplage réactif entre des imino-éthers et des extrémités acide carboxylique est une technique abondamment décrite dans la littérature ayant fait l'objet de plusieurs brevets industriels (dont Arkema¹).

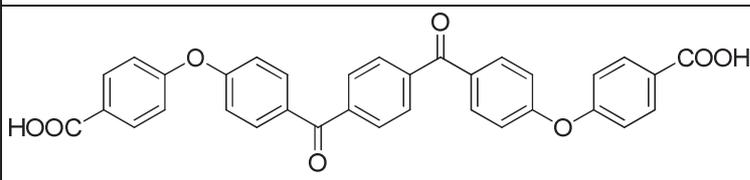
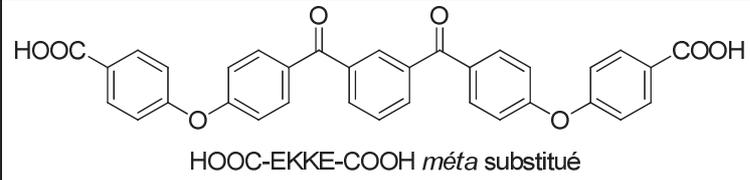
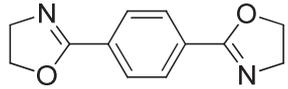
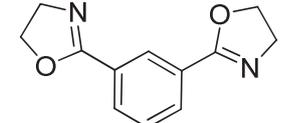
Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, les études d'addition en masse entre les HOOC-EKKE-COOH *para* et *méta* substitués et deux agents de couplage de type bisoxazoline (PBOX). Les polymères obtenus seront analysés et leur propriétés thermiques étudiées.

Dans un deuxième temps, l'étude de molécules modèles sera présentée afin de comprendre l'influence des points de jonctions ZAZ, résultant du couplage, sur les propriétés thermiques finales des PEKK synthétisés.

IV.2. Couplages réactifs pour le RTM TP

Les monomères à extrémités acide carboxylique ont été synthétisés par une chimie de Friedel-Crafts (chapitre II). Les coupleurs de chaînes PBOX sélectionnés sont la 1,3 et la 1,4-phénylène bisoxazoline. Ces coupleurs commerciaux seront notés respectivement 1,3-PBOX et 1,4-PBOX. Les caractéristiques thermiques des réactifs utilisés sont données dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 1 : Structure, T_f et $T_{\text{seuil de stabilité}}$ des différents réactifs

Structure	^a T_f (°C)	^b $T_{\text{seuil de stabilité}}$ (°C)
 <p>HOOC-EKKE-COOH <i>para</i> substitué</p>	373	380
 <p>HOOC-EKKE-COOH <i>meta</i> substitué</p>	299	375
<p>1,4-PBOX</p> 	245	280
<p>1,3-PBOX</p> 	146	280

^a Pour le premier cycle de DSC ; ^b Déterminé par DSC

Dans un premier temps, les propriétés thermiques des coupleurs de chaînes ont été déterminées par DSC et ATG. Les $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ observées en ATG sont de 182 et 199°C pour la 1,3- et 1,4-PBOX respectivement (Figure IV. 1). Ces valeurs sont attribuables à un phénomène de sublimation des bisoxazolines et non de dégradation.

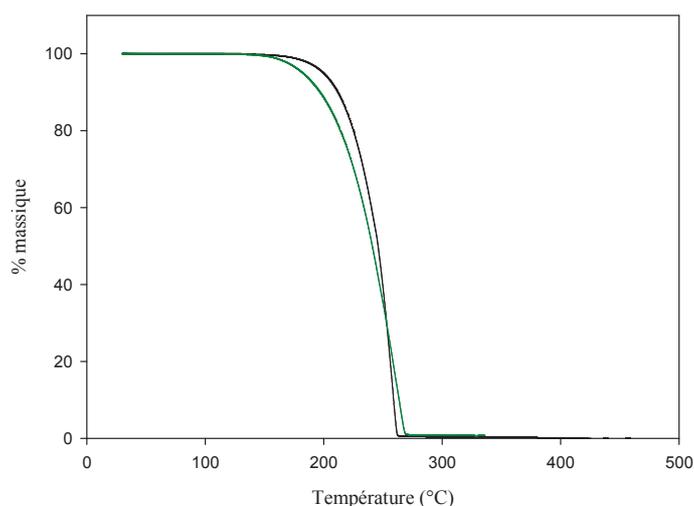


Figure IV. 1 : Superposition des thermogrammes ATG de la 1,3-PBOx (en vert) et de la 1,4-PBOx (en noir) jusqu'à 480°C sous N₂

Les analyses DSC ont permis d'observer des T_f à 146 et 245°C pour la 1,3- et 1,4-PBOx respectivement (Figure IV. 2, cycles [1,2,3] : [vert, rouge, bleu]). La $T_{\text{seuil de stabilité}}$ de ces deux PBOx a été fixée à 280°C, température au delà de laquelle un décalage des T_f des thermogrammes DSC est observable en fonction du nombre de cycle.

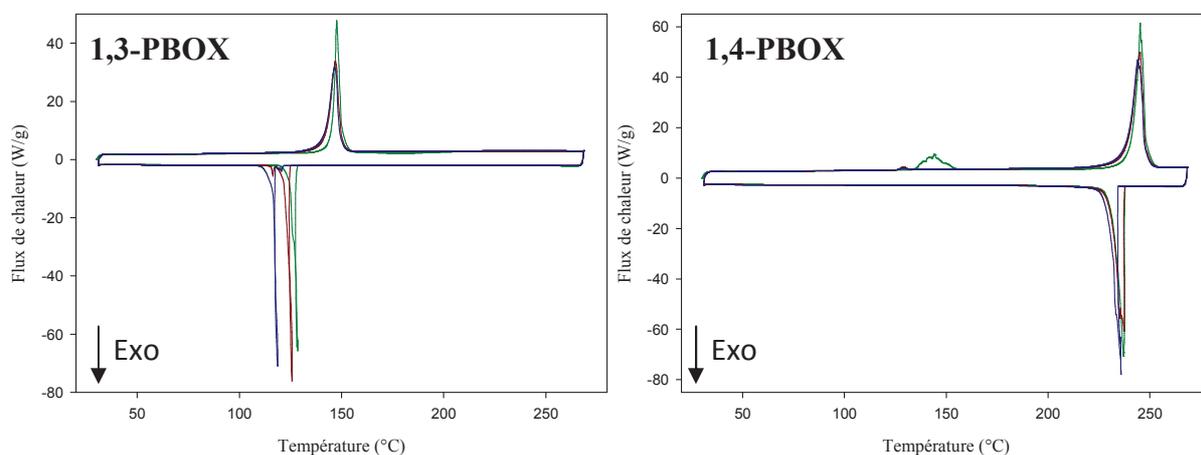


Figure IV. 2 : Thermogrammes DSC des 1,3- et 1,4-PBOx jusqu'à 270°C
(cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Les couplages présentés dans ce chapitre, ont systématiquement lieu en masse, à la stoechiométrie, sans aucun additif ni catalyseur et sans agitation. Le mélange des deux réactifs

est réalisé manuellement, sur environ 500 mg, préalablement à l'introduction dans un autoclave haute température-haute pression de 150 mL (noté APx).

L'unité de répétition théorique des polymères résultants de ces couplages est un EKKE avec un pont ZAZ ester-amide aromatique composé d'un enchaînement aliphatique avec deux CH₂ (noté par la suite : ZAZ ester-amide aromatique C₂) (Figure IV. 3).

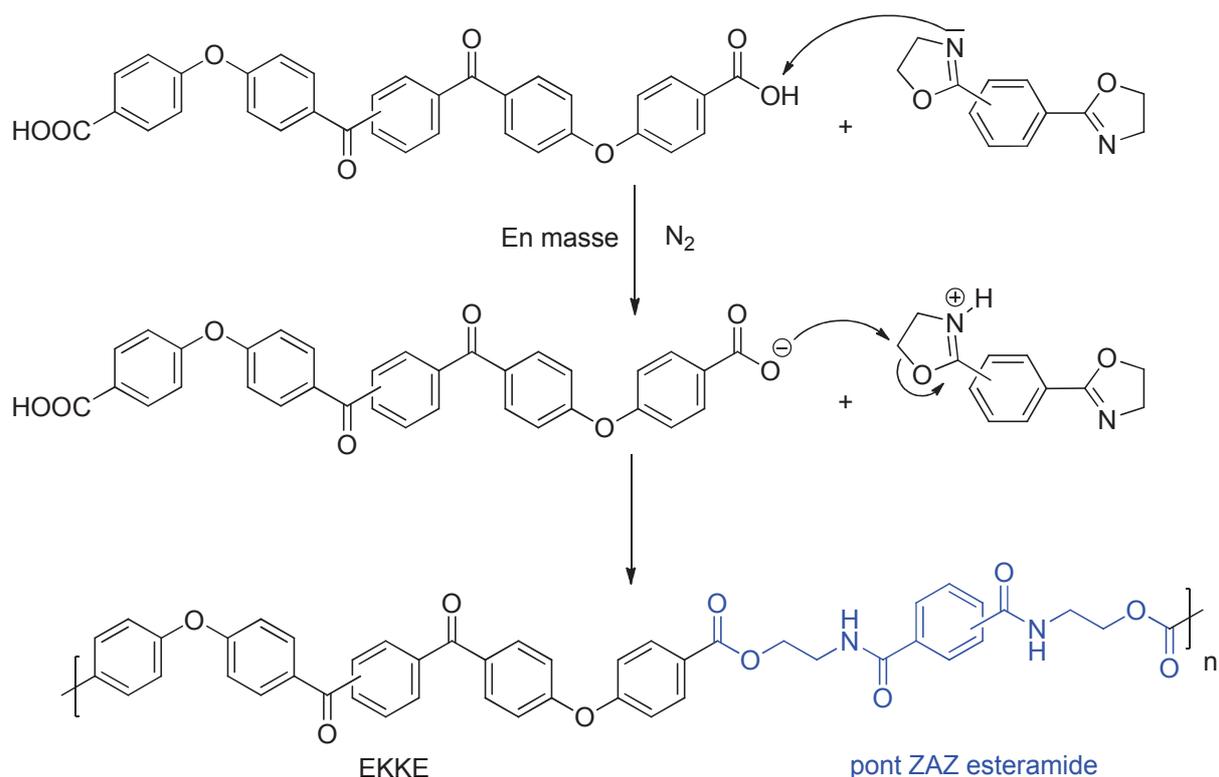


Figure IV. 3 : Structure de l'unité de répétition suite au couplage HOOC-EKKE-COOH et PBOX

Nous allons présenter quatre couplages différents. Pour simplifier la rédaction, chaque couplage étudié sera noté de la manière suivante :

- HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué + 1,3-PBOX --> (m-COOH/1,3-PBOX)
- HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué + 1,4-PBOX --> (m-COOH/1,4-PBOX)
- HOOC-EKKE-COOH *para* substitué + 1,3-PBOX --> (p-COOH/1,3-PBOX)
- HOOC-EKKE-COOH *para* substitué + 1,4-PBOX --> (p-COOH/1,4-PBOX)

IV.2.1. Le couplage m-COOH/1,3-PBOX

IV.2.1.a. Etude préliminaire

Afin d'avoir une idée du comportement thermique de la réaction de couplage, l'analyse DSC du mélange stœchiométrique m-COOH/1,3-PBOX sous N₂ a été effectuée entre 0 et 300°C (Figure IV. 4).

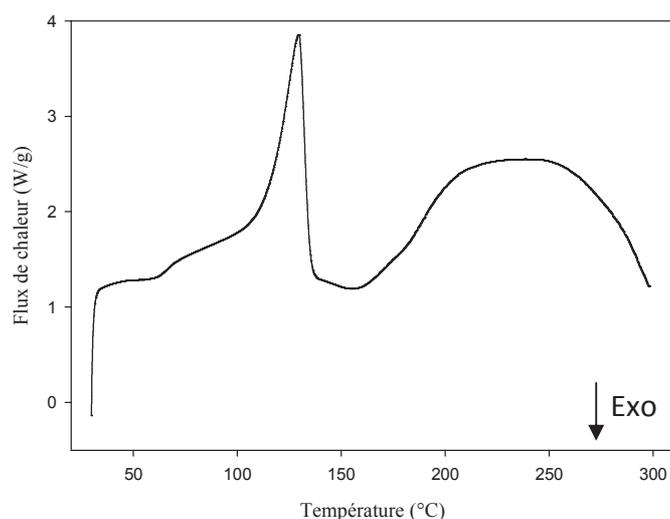


Figure IV. 4 : Thermogramme DSC du mélange stœchiométrique m-COOH/1,3-PBOX jusqu'à 300°C

Un phénomène endothermique est observé à 130°C, juste avant la T_f de la 1,3-PBOX (146°C). L'endotherme de fusion du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué (299°C) n'est pas observé. Ceci indiquerait que la réaction de couplage pourrait débiter dès que la 1,3-PBOX commence à fondre, et le couplage aurait lieu à l'état hétérogène.

IV.2.1.b. Synthèse et caractérisation structurale

Trois essais de couplage m-COOH/1,3-PBOX ont été réalisés (Tableau IV. 2).

Tableau IV. 2 : Essais de couplage m-COOH/1,3-PBOX

Essai	T _{couplage} (°C)	Temps (min)	Aspect produit
^a P1	155	30	Poudre blanche (initial)
P2	190	30	Cristaux beige
P3	190	60	Cristaux beige

^a Conduit dans un ballon

Les conditions de l'essai P1 ont été choisies afin de se positionner juste au-dessus de la fusion de la 1,3-PBOX (Figure IV. 4). On observe que la réaction a lieu mais de façon incomplète avec la présence de 1,3-PBOX résiduelle en quantité importante (environ 50% au vue des intégrations, *c.f* partie expérimentale).

Pour les essais P2 et P3, une température de couplage (T_{couplage}) de 190°C a été arbitrairement choisie. On obtient alors des polymères de couleur beige. Les produits obtenus conduisent à des analyses structurales similaires qui montrent que le couplage est effectif dès 30 minutes de réaction. Les résultats de l'essai P3 sont présentés ci-dessous.

Les analyses IRTF montrent la disparition des bandes caractéristiques $\nu(\text{C}=\text{O})$ acide carboxylique à 1678 cm^{-1} du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué et $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine à 1640 cm^{-1} de la 1,3-PBOX au profit de l'apparition des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'amide et de l'ester respectivement à 1528 et 1714 cm^{-1} . L'élargissement de la bande à 1651 cm^{-1} permet d'envisager la superposition des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'amide et des cétones. De plus, la bande de vibration de la liaison N-H de l'amide est également visible à 3364 cm^{-1} (Figure IV. 5).

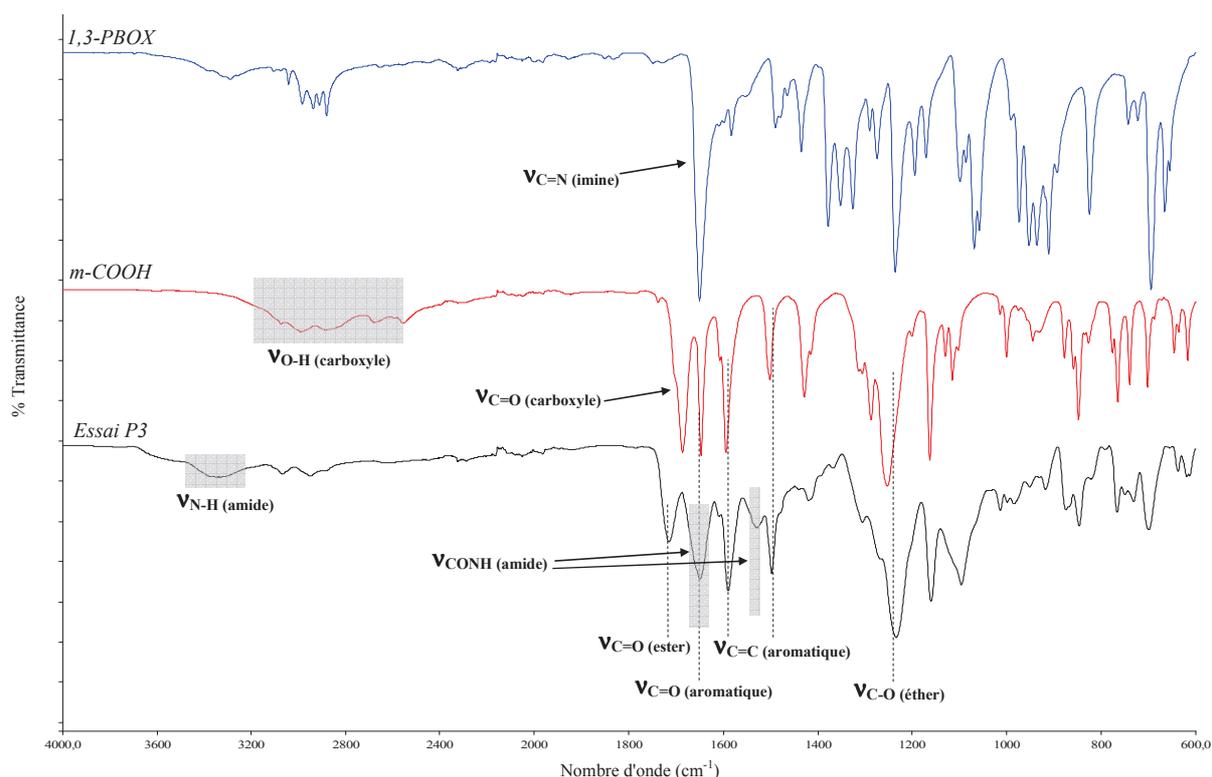


Figure IV. 5 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide des réactifs et du couplage m-COOH/1,3-PBOX (essai P3)

Les analyses RMN, menées dans le DMSO- d_6 , ont permis de confirmer la synthèse d'un polymère avec un ZAZ ester-amide aromatique C₂. La solubilité des produits issus de ces couplages dans le DMSO permet d'avoir une indication sur le bon déroulement du couplage puisque le HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué n'est pas soluble dans ce solvant. Les spectres 2D HSQC sont présentés en partie expérimentale.

Le spectre RMN ¹H ci-dessous, présente des signaux à 4,38 et 3,63 ppm correspondant respectivement aux CH₂-O (H₆) et CH₂-N (H₇) ce qui confirme l'ouverture des hétérocycles oxazolines. L'apparition du singulet à 8,82 correspondant au NH (H₈) de la fonction amide confirme également la synthèse de l'unité de répétition attendue. Le massif à 4 ppm est attribué à la 1,3-PBOX (H_{ox5}) (Figure IV. 6).

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

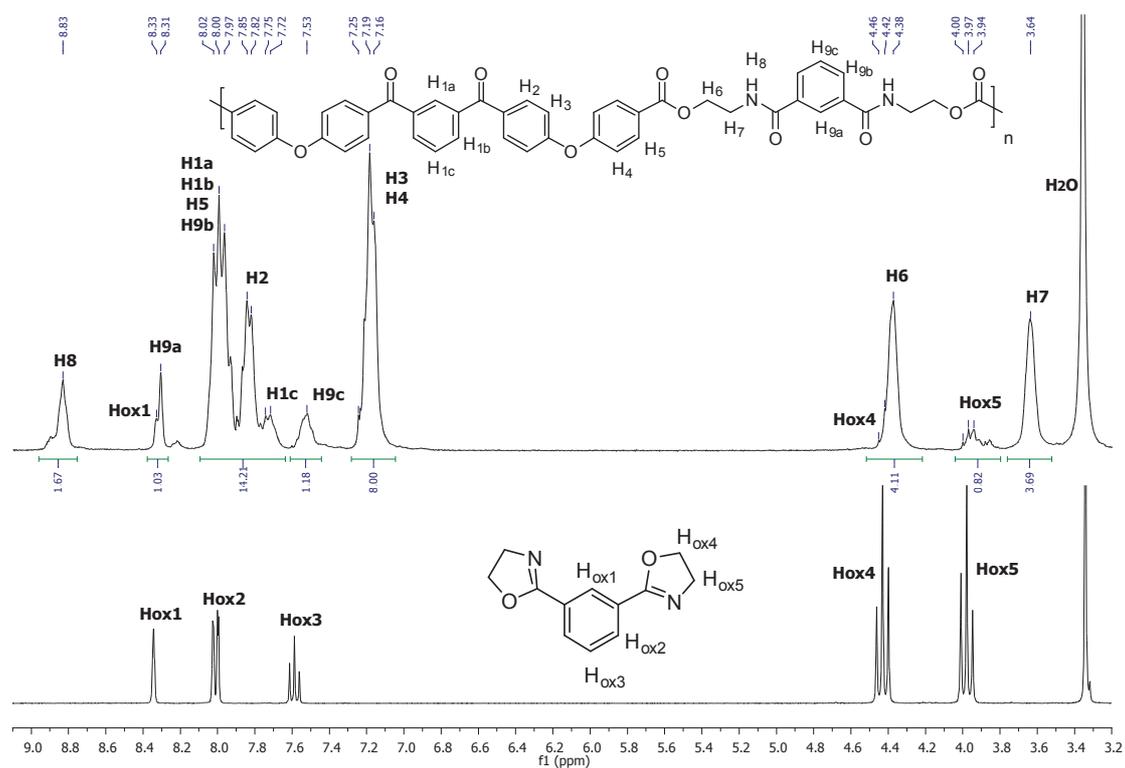


Figure IV. 6 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO- d_6 du couplage m-COOH/1,3-PBOx (essai P3) et de la 1,3-PBOx

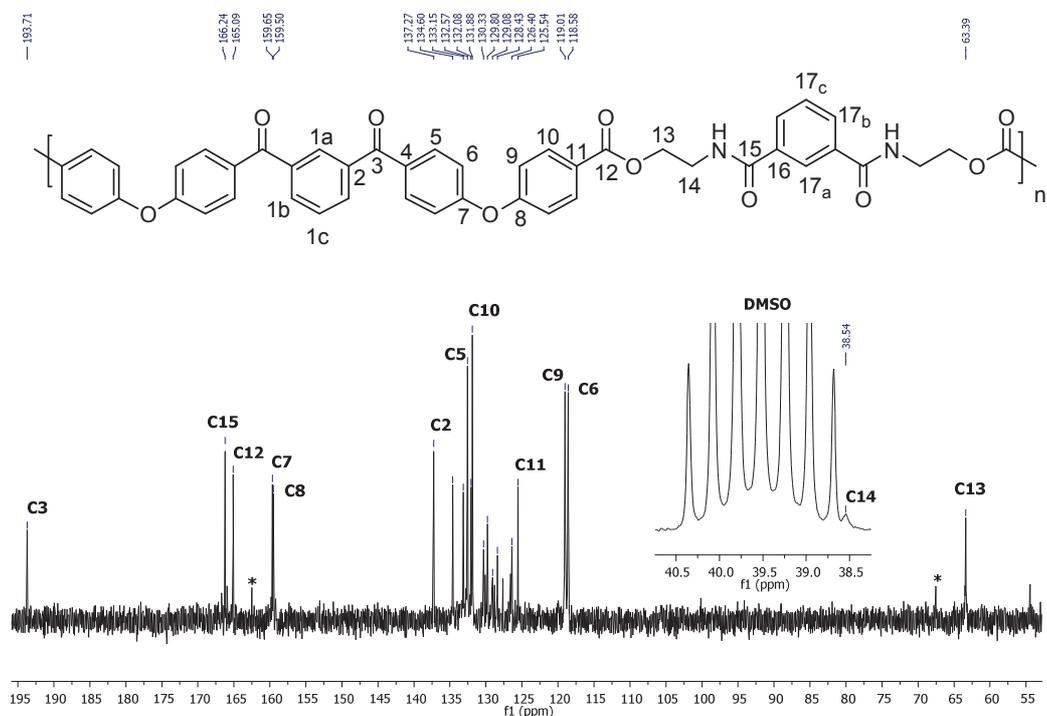


Figure IV. 7 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) dans le DMSO- d_6 du produit issu du couplage m-COOH/1,3-PBOx (essai P3) (* = 1,3-PBOx)

Le spectre RMN ^{13}C présente également les signaux caractéristiques d'un EKKE avec ZAZ ester-amide aromatique en C_2 avec notamment les $\text{CH}_2\text{-O}$ (C_{13}) et $\text{CH}_2\text{-N}$ (C_{14}) respectivement à 63,4 et 38,5 ppm. La présence de la 1,3-PBOX est a nouveau observée (noté par des astérisques Figure IV. 7). Un zoom de 118 à 138 ppm est présenté en partie expérimentale.

La présence de la 1,3-PBOX est attribuable soit aux extrémités de chaînes des polymères formés soit à des résidus de coupleur n'ayant pas réagi.

Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été menées pour ces trois essais dans le CH_2Cl_2 . Les échantillons sont solubilisés avec 0,1 mL d'anhydride trifluoroacétique (ATFA) puis évaporés et repris dans le CH_2Cl_2 seul. Le monomère HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué a été analysé dans les mêmes conditions afin de vérifier la pertinence de ces analyses sur ces structures (Figure IV. 8).

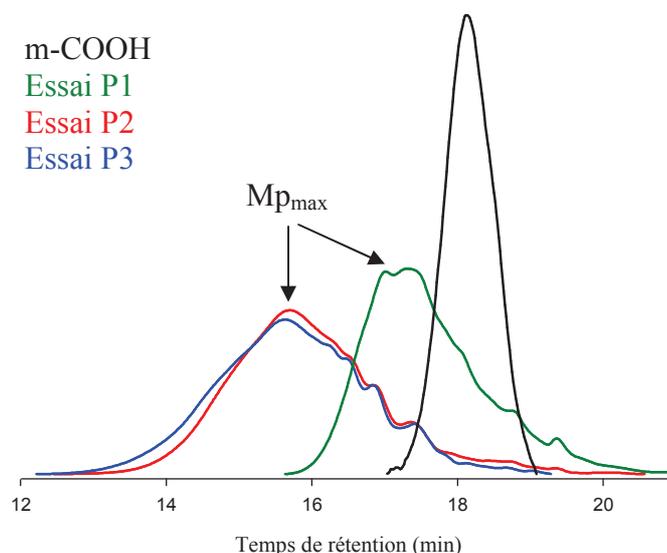


Figure IV. 8 : Analyse SEC des essais de couplage $m\text{-COOH}/1,3\text{-PBOX}$ dans le CH_2Cl_2

La masse molaire obtenue pour le monomère $m\text{-COOH}$ de départ est cohérente avec sa masse réelle (558 g/mol) ce qui laisse penser que les masses calculées dans le Tableau IV. 3 peuvent être considérées comme représentatives bien que l'étalonnage soit en PS. Pour les trois échantillons, des pics larges avec plusieurs populations sont observés.

Tableau IV. 3 : Valeurs des masses déterminées par SEC en équivalent PS

^b Essai	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	$M_{p_{max}}$ (g/mol)	^a n	I _p
m-COOH	^c 695	795	/	/	1,1
P1	2000	8000	2900	4	2
P2	11600	41760	11600	15	3,6
P3	12000	36000	11750	15	3

^a Calculé à partir de $M_{p_{max}}/M_0$ avec M_0 (unité de répétition) = 776 g/mol

^b Équivalent PS ; échantillons solubilisés avec 0,1 mL d'ATFA ; ^c M(théorique) = 558 g/mol

Les masses molaires moyennes en nombres (\overline{M}_n) sont inférieures à 12000 g/mol pour les essais P2 et P3. L'analyse de l'essai P1 montre la synthèse d'un polymère de plus faible masse ($\overline{M}_n = 2000$ g/mol). Le couplage a donc été plus efficace à 190°C. En revanche, l'augmentation du temps (de 30 à 60 minutes pour l'essai P3) ne semble pas avoir d'impact significatif sur la montée en masse du polymère.

Un nombre approximatif de motif de répétition a été estimé en faisant le rapport $M_{p_{max}} / M_0$ (masse molaire de l'unité de répétition, 776 g/mol). Il apparaît que les chaînes de polymères sont composées d'une quinzaine d'unités de répétitions pour les essais P2 et P3. La présence de plusieurs populations peut être attribuée au fait que la réaction ait lieu en milieu hétérogène et ne soit donc pas complète.

IV.2.1.c. Caractérisations thermiques

L'essai P3, résultant du couplage m-COOH/1,3-PBOX, conduit à 190°C pendant 60 minutes, a été analysé par DSC et ATG afin de déterminer les propriétés thermiques du polymère final.

i. Analyses ATG

L'analyse ATG du produit du couplage m-COOH/1,3-PBOX montre une $T_{perte\ de\ masse\ 5\%}$ de 326°C sous N_2 avec un taux résiduel de 42% à 630°C (courbe verte, Figure IV. 9). Cette $T_{perte\ de\ masse\ 5\%}$ est inférieure à celle du monomère HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué (359°C).

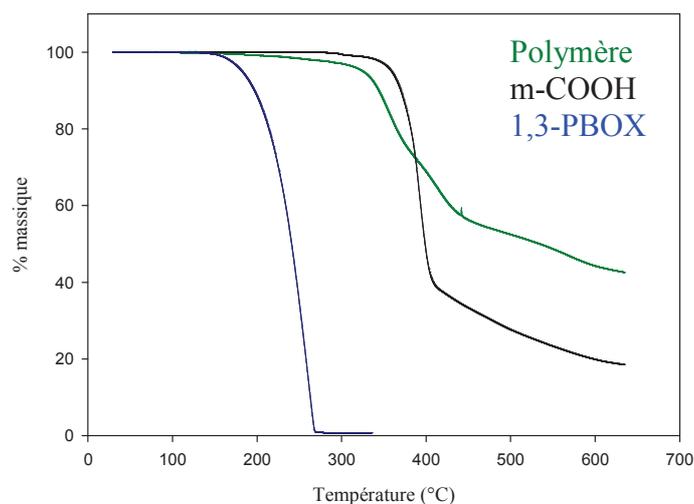


Figure IV. 9 : Superposition des thermogrammes ATG du couplage m-COOH/1,3-PBOX (essai P3) et des réactifs m-COOH et 1,3-PBOX

ii. *Analyses DSC*

La Figure IV. 10 présente les thermogrammes DSC respectivement jusqu'à 250 et 300°C pour le polymère issu de l'essai P3. Une T_g à 121°C, répétable sur plusieurs cycles chauffe-refroidissement est observée lors de l'analyse jusqu'à 250°C. Aucun autre phénomène n'est observé. A partir de 250°C, l'allure du thermogramme est synonyme d'une dégradation de la structure des chaînes.

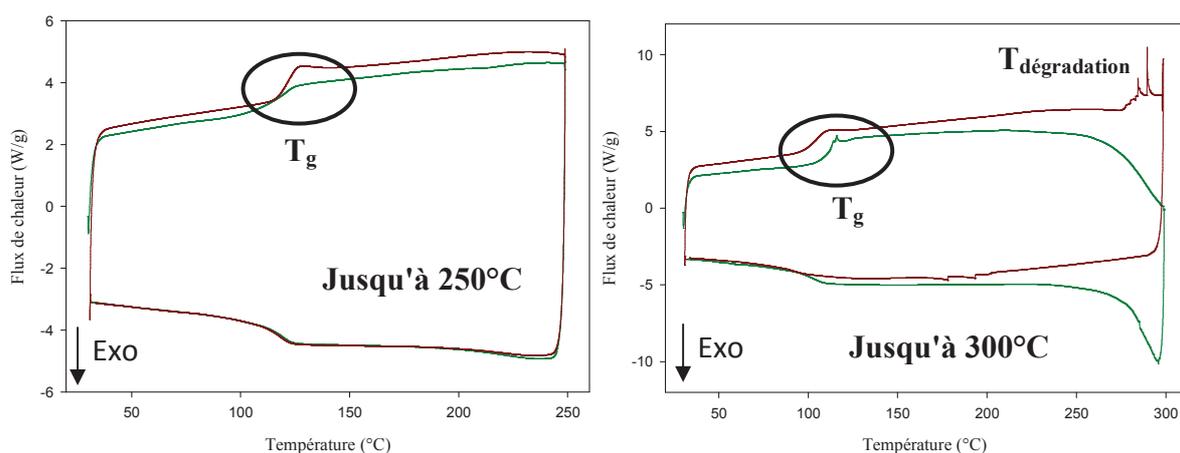


Figure IV. 10 : Thermogrammes DSC du couplage m-COOH/1,3-PBOX (essai P3) jusqu'à 250 et 300°C (cycle 1 : vert ; cycle 2 : rouge)

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODÈLES ET DE POLYMERES POUR LE RTM

Les polymères issus des couplages m-COOH/1,3-PBOX peuvent être qualifiés de polymères amorphes puisqu'aucun phénomène endothermique de fusion n'est observé jusqu'à 300°C. Ceci est probablement dû à la présence de deux enchaînements *mé*ta substitués par unité de répétition (en bleu, Figure IV. 11).

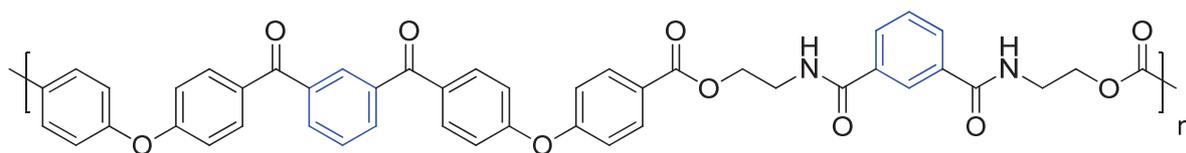


Figure IV. 11 : Unité de répétition d'un couplage m-COOH/1,3-PBOX

Des analyses RMN ^1H ont été réalisées après ces deux traitements DSC jusqu'à 250 et 300°C afin d'étudier le comportement de cette structure (Figure IV. 12).

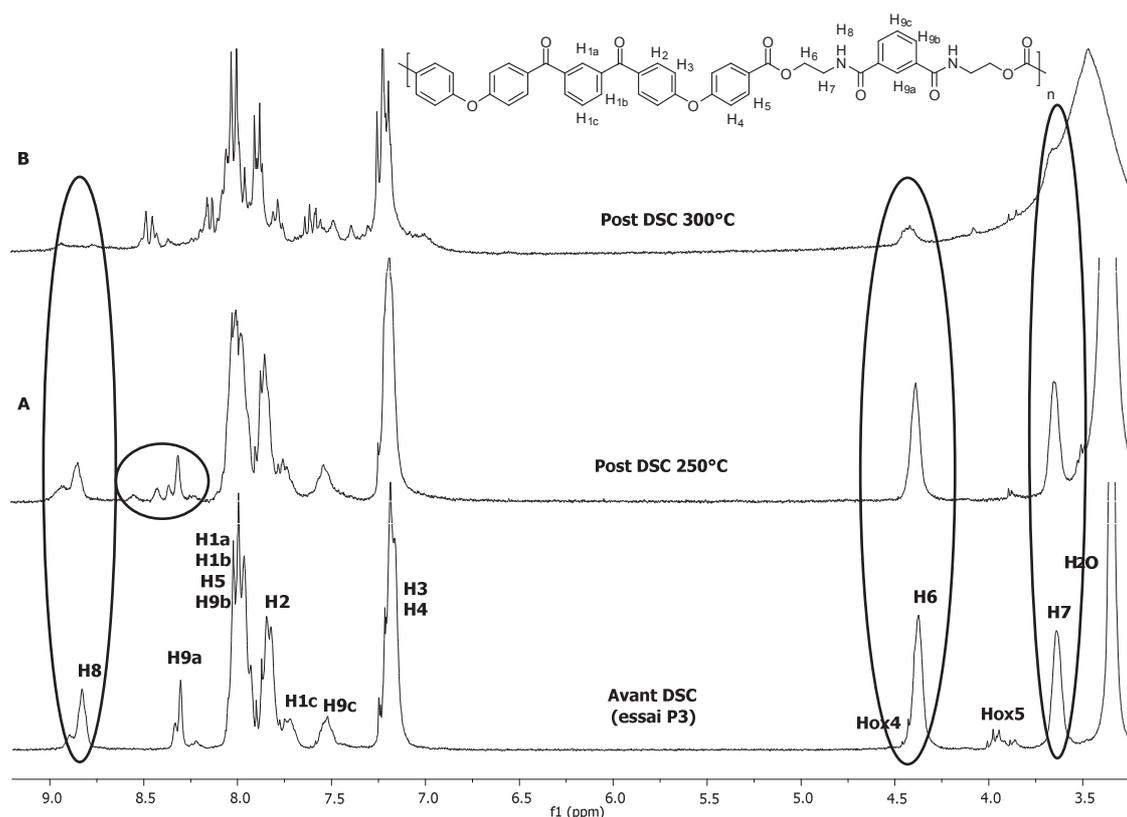


Figure IV. 12 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO- d_6 du couplage m-COOH/1,3-PBOX (essai P3) avant et après DSC jusqu'à 250 et 300°C

L'allure du spectre RMN ^1H du produit après DSC à 300°C démontre une perte de stabilité avec l'apparition de nouveaux massifs aromatiques et la quasi disparition des massifs H₆, H₇
~ 190 ~

et H₈ attribués aux protons du ZAZ ester-amide (cercles noirs). A 250°C, l'apparition de ces massifs aromatiques démontre que la modification de la structure a déjà débutée.

Il semblerait donc qu'un polymère résultant du couplage m-COOH/1,3-PBOX soit instable au delà de 250°C.

IV.2.2. Le couplage m-COOH/1,4-PBOX

La même étude a été reconduite pour le couplage entre le HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué et la 1,4-PBOX.

IV.2.2.a. Etude préliminaire

L'analyse DSC du mélange stœchiométrique m-COOH/1,4-PBOX sous N₂ a été effectuée entre 0 et 300°C (Figure IV. 13).

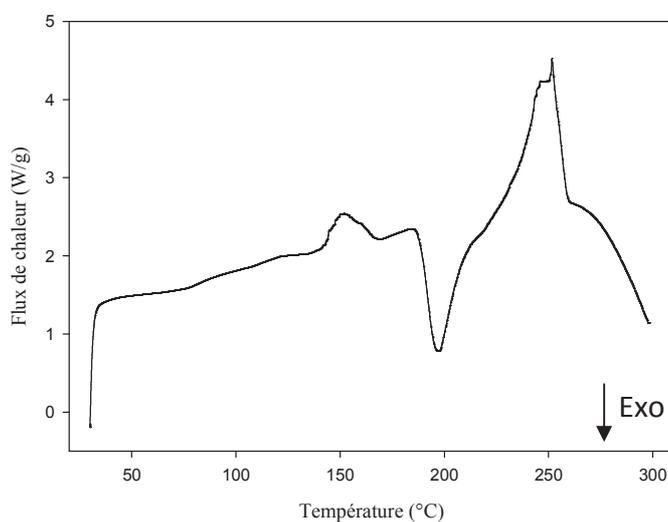


Figure IV. 13 : Thermogramme DSC du mélange stœchiométrique m-COOH/1,4-PBOX jusqu'à 300°C

Un premier phénomène endothermique est observé entre 140-150°C correspondant au comportement de la 1,4-PBOX et non au couplage (phénomène présent lors de l'analyse de la 1,4-PBOX seule, Figure IV. 2). Un exotherme apparaît à 200°C, suivi d'un endotherme entre

240 et 250°C. La 1,4-PBOX possédant une T_f de 245°C et le HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué à 299°C, il semblerait que la réaction de couplage commence à l'état hétérogène dès 200°C, avant même la fusion de l'un des réactifs. Selon cette hypothèse, l'endotherme à 250°C, pourrait correspondre à la fusion du produit formé. A moins que l'endotherme à 140-150°C corresponde à la fusion d'un sous produit dans la 1,4-PBOX (qui n'est cependant pas observable par RMN, *c.f* annexe).

IV.2.2.b. Synthèse et caractérisation structurale

Suite à cette étude préliminaire en capsule DSC, plusieurs essais de couplage m-COOH/1,4-PBOX ont été réalisés (Tableau IV. 4). Le maximum de l'exotherme de réaction étant à 205°C, nous avons choisi d'étudier ce couplage à partir de 220°C. Deux niveaux de puretés vis-à-vis des teneurs en résidus métalliques du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué, ont également été utilisés.

Tableau IV. 4 : Conditions des différents couplages m-COOH/1,4-PBOX

Essai	Pureté monomère	Température (°C)	Temps (min)
^c P5	^a Brut	220	30
^c P18	^a Brut	230	120
^d DSC 1	^b Purifié	230	30
^c P37	^b Purifié	240	10
^d DSC 2	^b Purifié	250	0
^c P4	^a Brut	250	30
^c P34	^b Purifié	250	30

^a Brut après synthèse de Friedel-Crafts ; ^b Purifié par lavage à chaud (*o*-DCB) ;
Technique de synthèse : ^c APx ^d DSC ;

Les premiers essais, conduits à 220 et 230°C pendant 30 minutes (P5 et DSC 1), n'ont pas conduit à un couplage complet. L'augmentation du temps de réaction n'a pas permis d'améliorer le couplage (essai P18). A ces températures, les deux réactifs sont encore à l'état de poudre, ce qui pourrait expliquer ce phénomène.

Les essais en bleu, conduit entre 240 et 250°C pendant 10 à 30 minutes ont permis la synthèse de l'unité de répétition attendue au vu des analyses IRTF et RMN. La T_f de la 1,4-PBOX étant de 245°C, il semblerait donc que la réaction de couplage soit logiquement

favorisée par le passage à l'état fondu du coupleur de chaîne. Les analyses structurales par IRTF et RMN ^1H se sont montrées identiques pour ces trois essais (P4, P34 et P37).

Les analyses IRTF montrent la disparition des bandes caractéristiques $\nu(\text{C}=\text{O})$ acide carboxylique à 1678 cm^{-1} du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué et $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine à 1640 cm^{-1} de la 1,4-PBOX au profit de l'apparition des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'amide et de l'ester respectivement à 1536 et 1714 cm^{-1} . L'élargissement de la bande à 1648 cm^{-1} permet d'envisager la superposition des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ amide et cétone. De plus, la bande de vibration de la liaison N-H de l'amide est également visible vers 3300 cm^{-1} (Figure IV. 14).

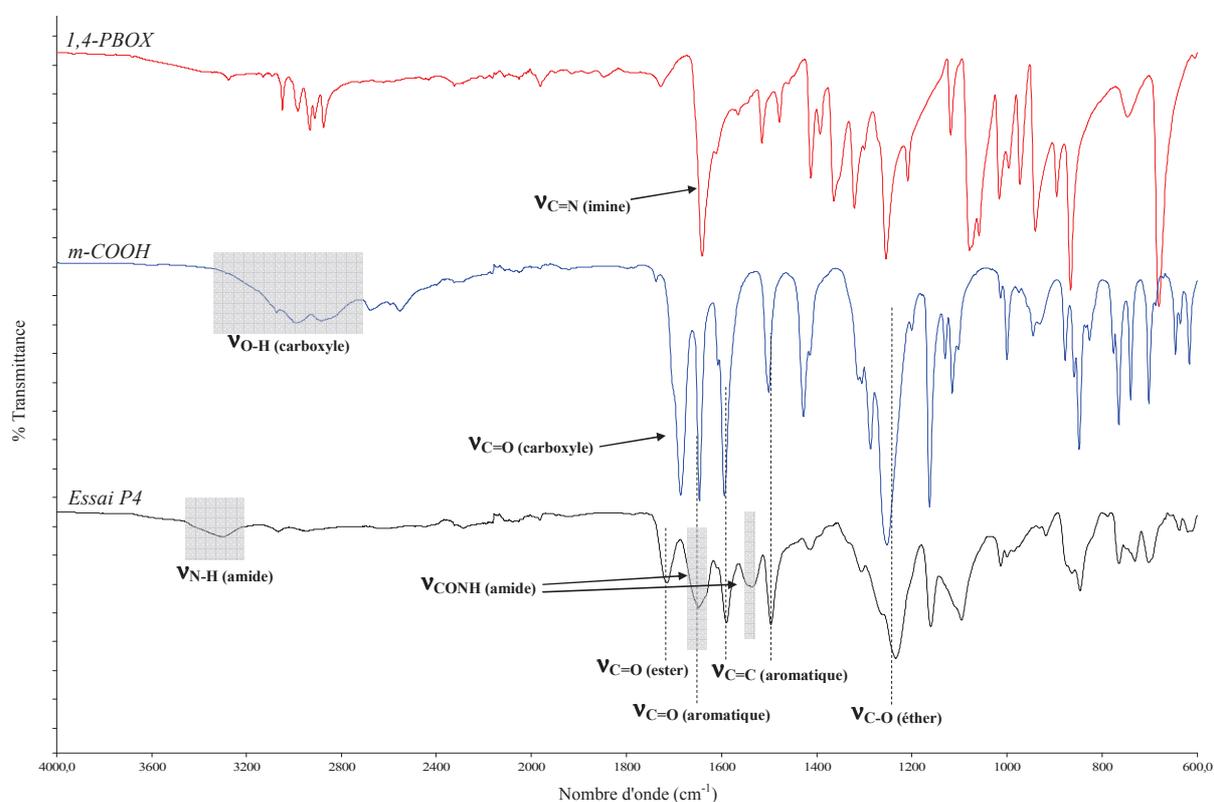


Figure IV. 14 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide du couplage $m\text{-COOH}/1,4\text{-PBOX}$ (essai P4) et des réactifs $m\text{-COOH}$ et 1,4-PBOX

Les analyses RMN, menées dans le DMSO-d_6 , ont permis de confirmer la synthèse du polymère attendu, avec un ZAZ ester-amide aromatique C_2 . L'analyse 2D RMN HSQC est présentée en partie expérimentale.

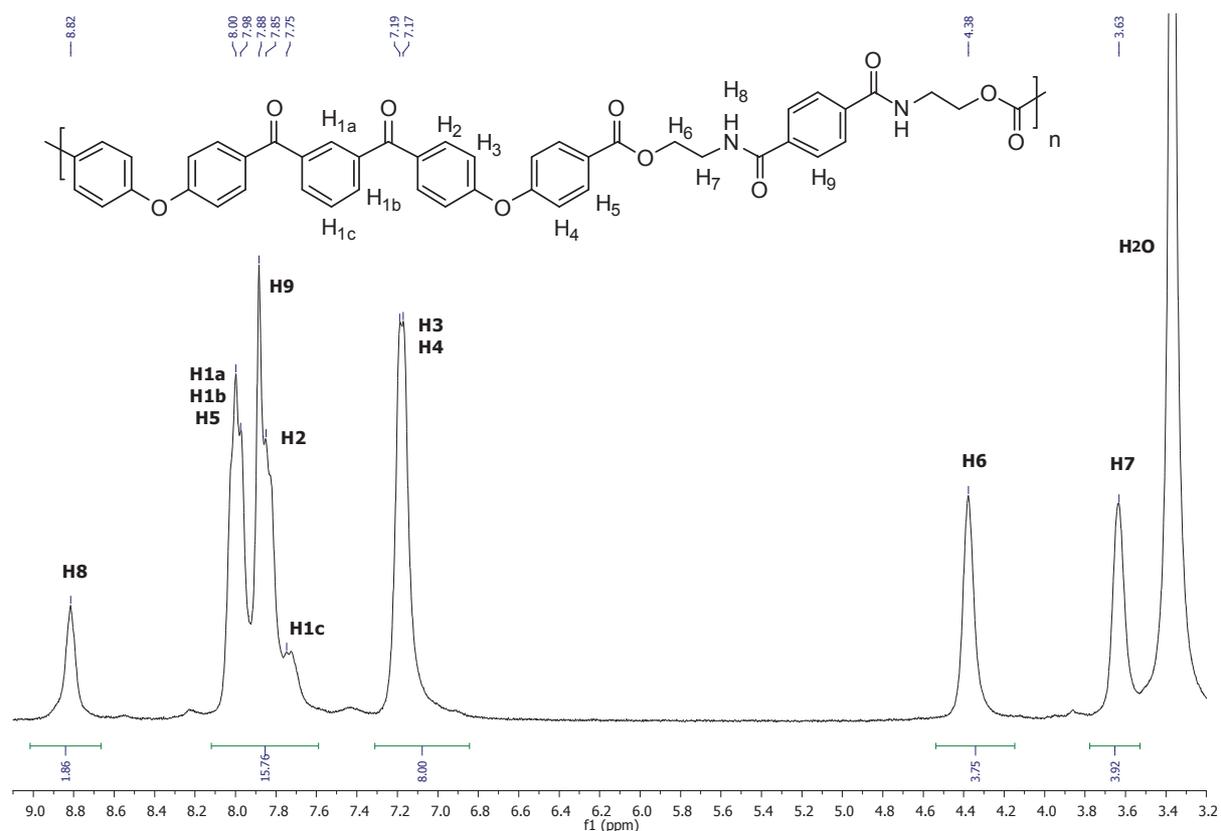


Figure IV. 15 : Spectre RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO- d_6 du couplage
m-COOH/1,4-PBOx (essai P4)

Les analyses RMN ^1H présentent les signaux caractéristiques d'un EKKE avec un ZAZ ester-amide aromatique en C_2 avec les massifs NH (H_8), $\text{CH}_2\text{-O}$ (H_6) et $\text{CH}_2\text{-N}$ (H_7) respectivement à 8,82, 4,38 et 3,63 ppm (Figure IV. 15).

Le spectre RMN ^{13}C confirme également la synthèse de la structure attendue avec notamment les carbones $\text{CH}_2\text{-O}$ (C_{13}) et $\text{CH}_2\text{-N}$ (C_{14}) respectivement à 63,4 et 38,5 ppm (Figure IV. 16).

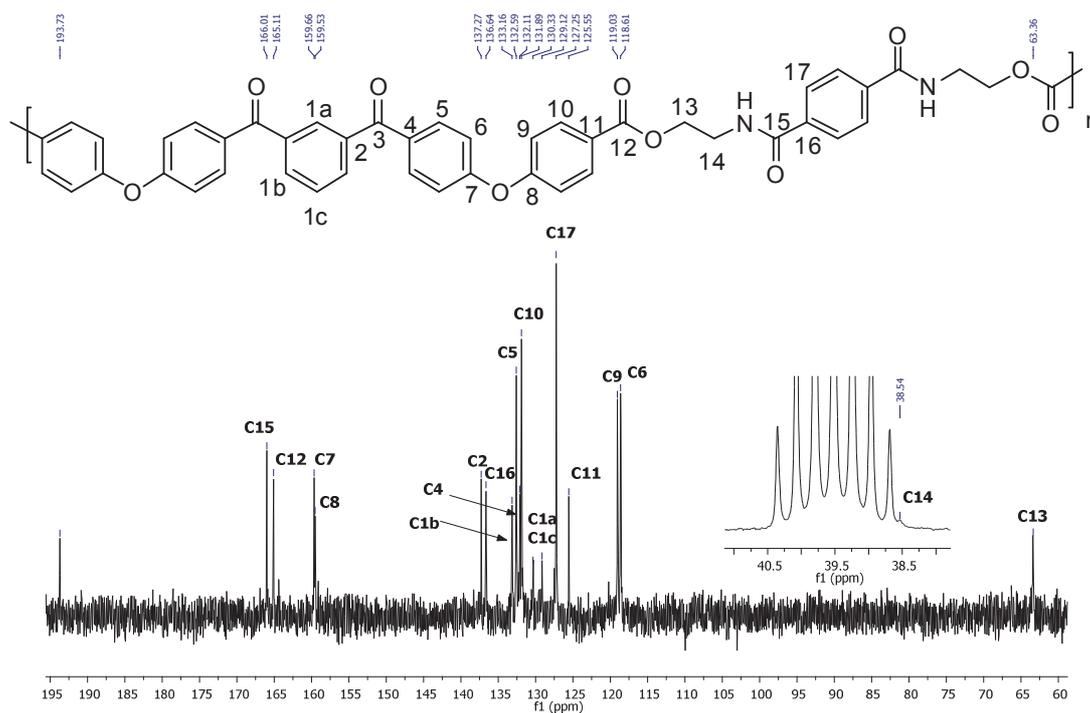


Figure IV. 16 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) dans le DMSO- d_6 du couplage m-COOH/1,4-PBOX (essai P4)

L'essai P4 a été analysé dans le CH_2Cl_2 (les essais P34 et P37 se sont révélés insoluble dans ce solvant). Les essais P4, P34 et P37 ont été analysés dans un mélange hexafluoroisopropanol / trifluoroacetate de potassium (HFIP / KTFA) (Figure IV. 17 et Figure IV. 18).

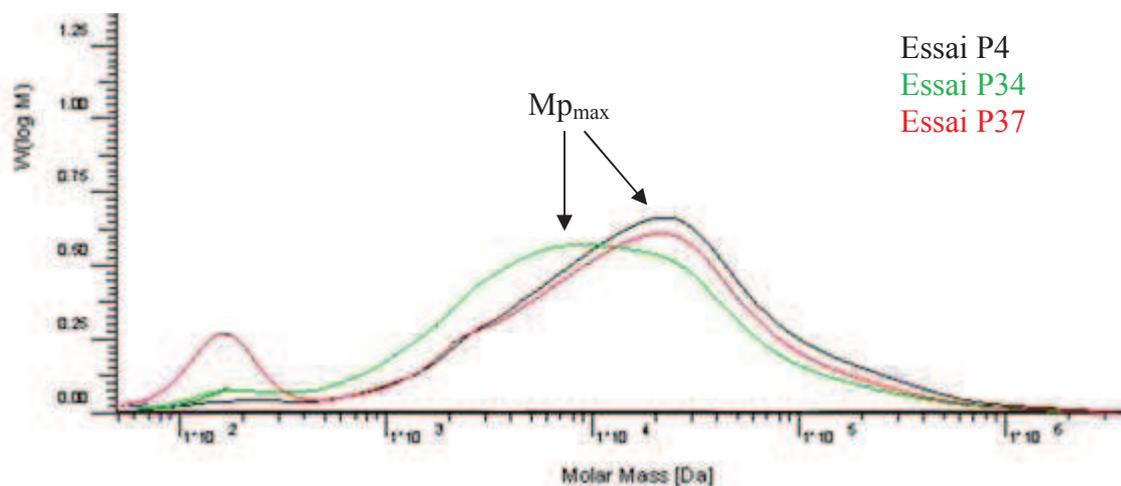


Figure IV. 17 : Analyses SEC du couplage m-COOH/1,4-PBOX (essais P4, P34 et P37) dans un mélange HFIP / KTFA

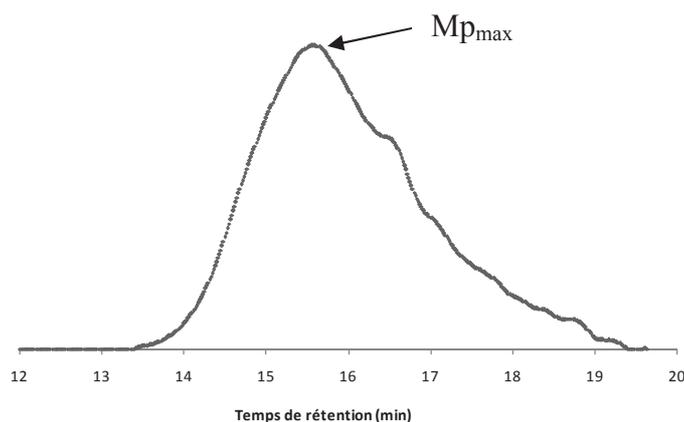


Figure IV. 18 : Analyse SEC du couplage m-COOH/1,4-PBOX (essai P4) dans le CH_2Cl_2

Des pics larges avec plusieurs populations sont de nouveau observés et des masses molaires au pic du même ordre de grandeur que pour le couplage avec la 1,3-PBOX ont été obtenues pour les essais P4 et P37 (Tableau IV. 5).

Tableau IV. 5 : Valeurs des masses déterminées par SEC (essais P4, P34 et P37)

Essai	Technique d'analyse	\overline{M}_n (g/mol)	$M_{p_{\max}}$ (g/mol)	^a n	I_p
P4	^b CH_2Cl_2	6200	12900	16	2,4
	^c HFIP / KTFA	3400	22500	29	17,7
P34	^c HFIP / KTFA	2000	9000	11	17,8
P37	^c HFIP / KTFA	1000	21500	28	43,1

^a Calculé à partir de $M_{p_{\max}}/M_0$ avec M_0 (unité de répétition) = 776 g/mol

^b Équivalent PS ; ^c Équivalent PMMA

Les masses molaires moyennes en nombres (\overline{M}_n) déterminées sont au maximum de 6200 g/mol et varient d'une méthode à l'autre. Le n, nombre approximatif de motifs des chaînes majoritaires (rapport $M_{p_{\max}} / M_0$ ($M_0 = 776$ g/mol)) est compris entre 11 et 29. Cependant, les analyses dans le mélange HFIP/KTFA conduisent à des I_p supérieurs à 17 ce qui traduit la mauvaise solubilité du polymère dans ces conditions (gonflement observé) et la probable présence d'agrégats. L' I_p du polymère obtenu dans l'essai P37 doit être plus proche de 18 que de 43,1 comme indiqué dans le tableau IV.5. En effet, ce dernier est erroné puisqu'il a été calculé en intégrant la première réponse à 100-200 g/mol sur la Figure IV. 17, correspondant probablement à des impuretés ou des résidus (bisoxazolines).

IV.2.2.c. Caractérisations thermiques

i. Analyses ATG

L'analyse ATG de l'essai P4 (conduit à 250°C pendant 30 minutes) montre une tenue thermique légèrement inférieure à celle du monomère HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué avec une $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ de 336°C sous N₂ avec un taux résiduel de 38% à 680°C (courbe verte, Figure IV. 19).

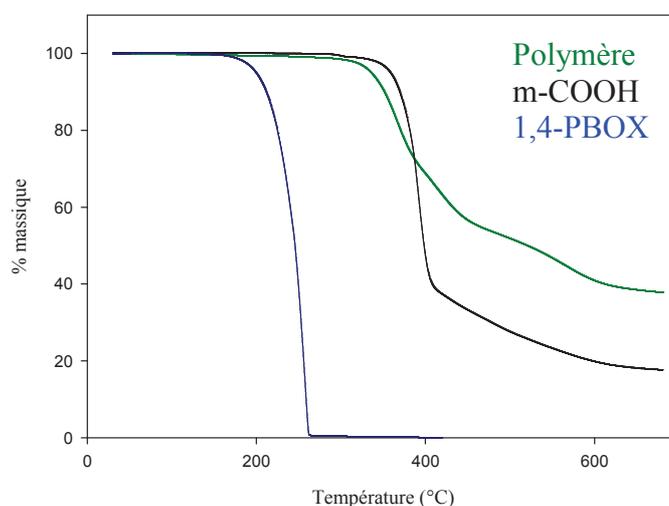


Figure IV. 19 : Superposition des thermogrammes ATG du couplage m-COOH/1,4-PBOX (essai P4) et des réactifs m-COOH et 1,4-PBOX

ii. Analyses DSC

La Figure IV. 20 compare les thermogrammes DSC des essais P4 et P37 jusqu'à 270°C. Les propriétés thermiques qui en découlent sont présentées dans le Tableau IV. 6.

Tableau IV. 6 : Propriétés thermiques des couplages m-COOH/1,4-PBOX (essais P4 et P37)

Essai	Conditions de couplage	Cycle	^c T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH(J/g)
^e P37	240°C - 10 min	1	148 ^a (135)	251-257	34,9
		2	140 ^a (135)	^b	^b
^d P4	250°C - 30 min	1	133 ^a (119)	255	27,2
		2	122 ^a (109)	^b	^b

^a Valeur lors du refroidissement ; ^b Non observé ; ^c Valeur au 1/2 Cp
Pureté du monomère m-COOH : ^d Brut après synthèse de Friedel-Crafts ; ^e Purifié

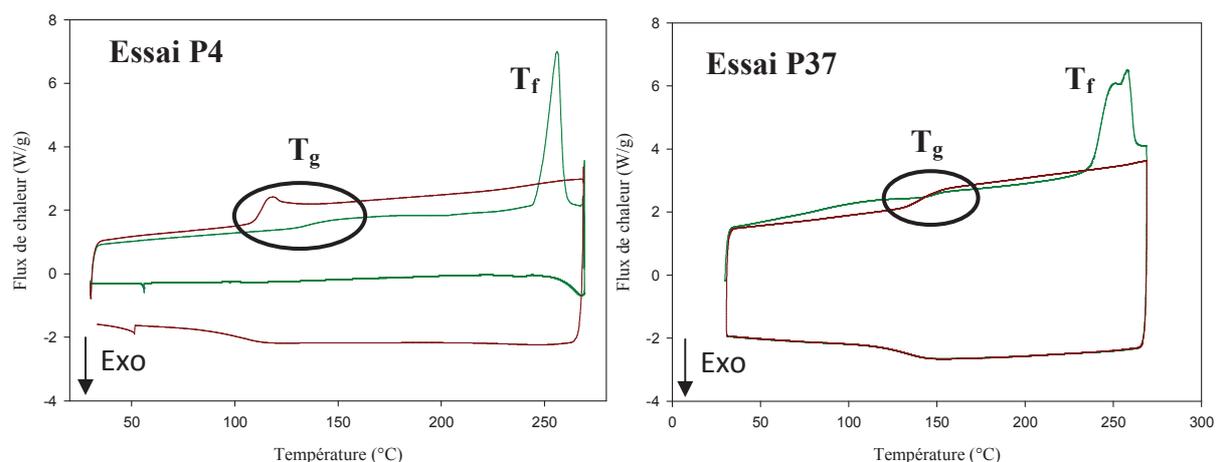


Figure IV. 20 : Thermogrammes DSC des couplages m-COOH/1,4-PBOX (essais P4 et P37) jusqu'à 270°C (cycle 1 : vert ; cycle 2 : rouge)

Les deux essais (P4 et P37) présentent un comportement similaire avec une T_f vers 250°C et une T_g supérieure à 120°C. Aucun phénomène exothermique lié à une recristallisation n'est cependant observé et cela même pour des vitesses de refroidissement de 1°C/min.

Des analyses RMN ^1H ont été réalisées après différents traitements thermiques par DSC pour les essais P4, P34 et P37 afin d'étudier leur comportement thermique. La Figure IV. 21 présente cette étude pour l'essai P4 en comparant les spectres RMN ^1H après des DSC jusqu'à 260, 270 et 300°C.

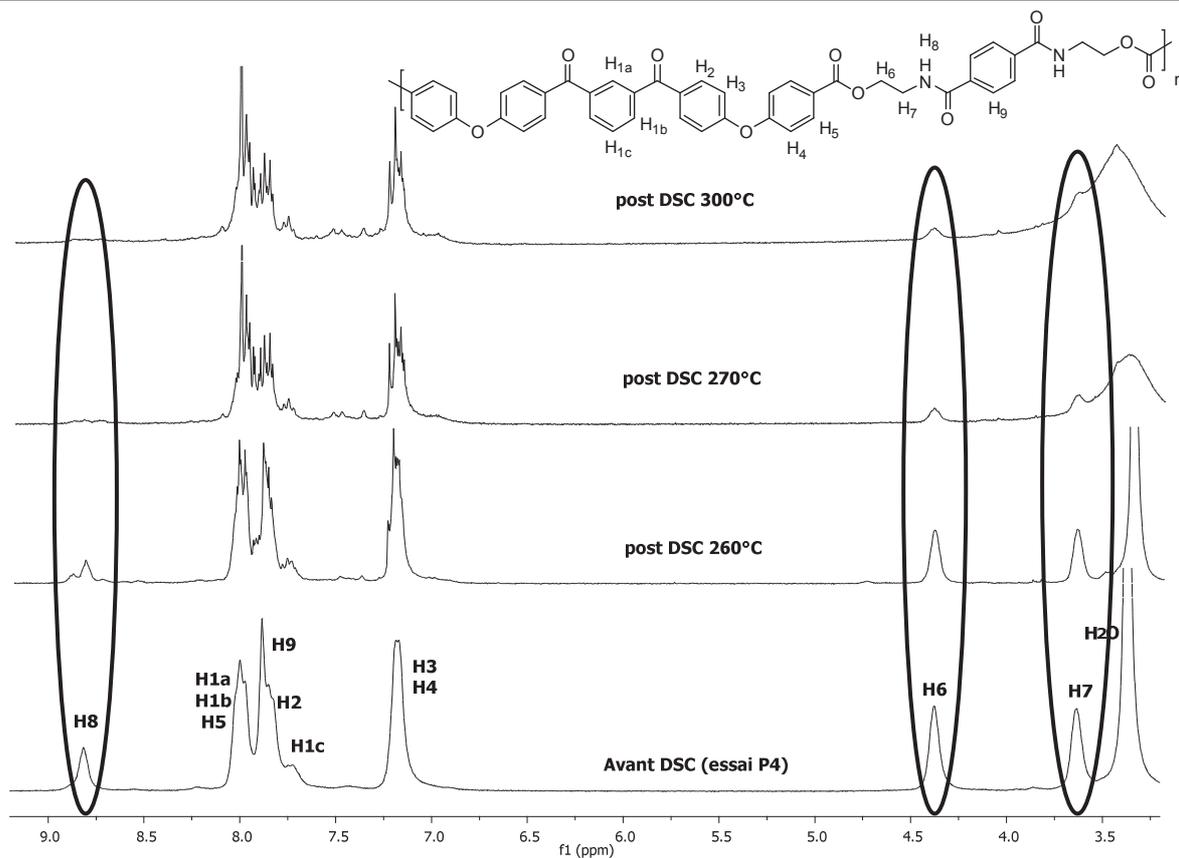


Figure IV. 21 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO- d_6 du couplage m-COOH/1,4-PBOx (essai P4) après différents traitements DSC

L'allure des spectres RMN ^1H après des DSC jusqu'à 270 et 300°C montre une perte de stabilité avec l'apparition de nouveaux massifs aromatiques et la quasi disparition des massifs H_6 , H_7 et H_8 attribués aux protons du ZAZ ester-amide (cercles noirs).

Le même phénomène a été observé pour l'essai P34 qui a été synthétisé dans les mêmes conditions que l'essai P4 (250°C, 30 minutes) mais avec un monomère m-COOH purifié (*c.f* partie expérimentale).

Concernant l'essai P37, effectué avec le même lot de monomère que P34, possédant les mêmes masses molaires que P4 mais synthétisé dans des conditions plus douces (240°C, 10 minutes), l'allure du spectre RMN ^1H après une DSC jusqu'à 270°C est identique au produit brut (avant DSC) mais la diminution des intégrations révèle l'amorçage de ce phénomène de perte de stabilité (Figure IV. 22).

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

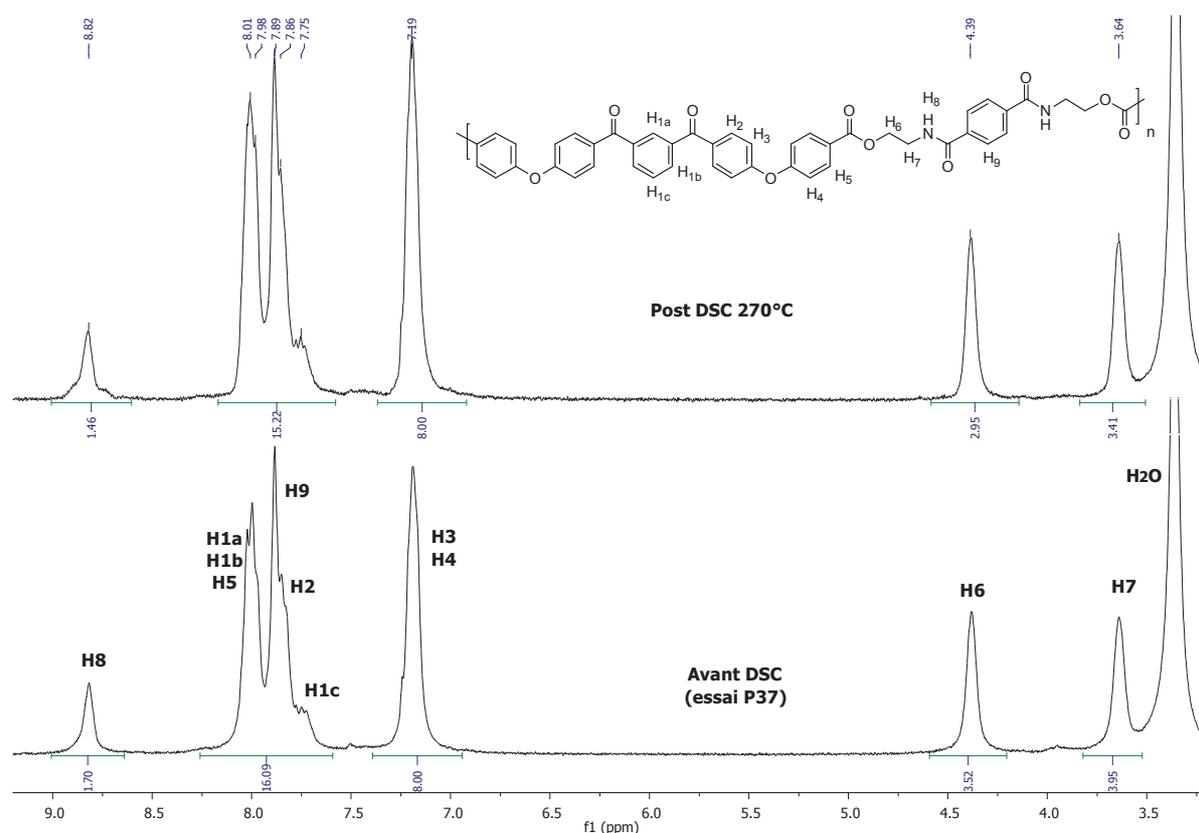


Figure IV. 22 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO-d_6 du couplage m-COOH/1,4-PBOX (essai P37) avant et après DSC jusqu'à 270°C

Il semblerait donc qu'un polymère résultant du couplage m-COOH/1,4-PBOX soit peu stable à l'état fondu quelles que soient les conditions de synthèse et le niveau de pureté du monomère m-COOH utilisé. Une perte de stabilité au niveau des ponts ZAZ ester-amide aromatique en C_2 est de nouveau mise en évidence par la modification des protons H₆, H₇ et H₈.

IV.2.3. Conclusions des couplages m-COOH/PBOX

Pour conclure sur ces essais de polymérisation par allongement de chaîne avec des coupleurs de chaîne PBOX, à partir du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué, il semblerait que la réaction de couplage ait lieu bien avant la fusion du monomère EKKE. Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'état fondu des PBOX. Ceci est en accord avec un article décrivant une meilleure efficacité de ces couplages lorsque l'un des monomères n'est pas à l'état fondu⁴.

Les analyses SEC ont démontré que ces couplages permettaient de synthétiser des polymères possédant 10 à 30 unités de répétition au maximum.

Ces résultats semblent cohérents avec deux études portant sur la synthèse de polymère à partir de coupleurs de chaîne PBOX et de di-acides (type AA+BB, en solution et en masse). Lorsque les acides téré- ou iso-phthaliques sont utilisés, les polymères obtenus présentent des \overline{M}_n correspondant à 14 unités de répétition (calculé par osmométrie)³. Des masses molaires moyenne en nombre entre 2000 et 20000 g/mol sont également décrites avec des di-acides carboxyliques aliphatiques de longueurs différentes (de 4 à 12 CH₂)⁴.

L'étude thermique des produits issus de ces deux couplages réactifs a permis de déterminer les propriétés thermiques et la morphologie des structures synthétisées. Le Tableau IV. 7 présente les principaux résultats.

Tableau IV. 7 : Propriétés thermiques des couplages m-COOH/PBOX

Couplage	Conditions de couplages	T _{perte de masse 5%} (°C)	T _g (°C)	T _f (°C)	^a Morphologie
m-COOH/1,3-PBOX (essai P3)	190°C - 60 min	326	122	/	Amorphe
m-COOH/1,4-PBOX (essai P37)	240°C - 10 min	336	148	255	Semi-cristallin

^a Déterminé par DSC

IV.2.4. Le couplage p-COOH/1,3-PBOX

L'étude du couplage réactif entre le HOOC-EKKE-COOH *para* substitué et la 1,3-PBOX est présentée ci-dessous.

IV.2.4.a. Etude préliminaire

L'analyse DSC du mélange stœchiométrique p-COOH/1,3-PBOX sous N₂ a été effectuée entre 0 et 380°C afin d'avoir une idée du comportement thermique de cette réaction de couplage (Figure IV. 24).

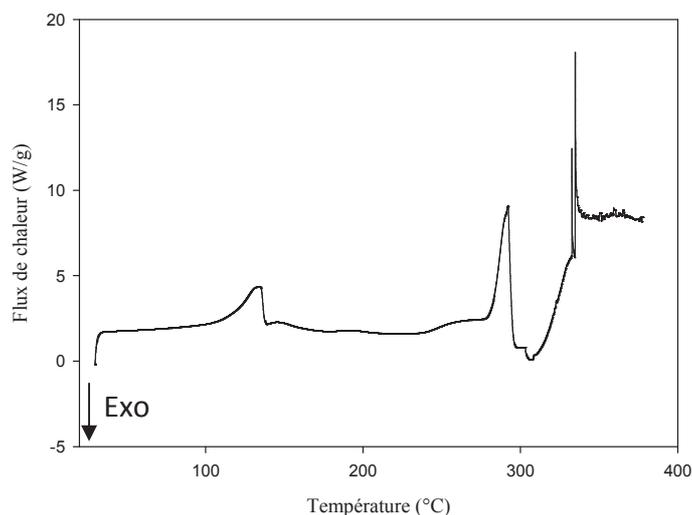


Figure IV. 24 : Thermogramme DSC du mélange stœchiométrique p-COOH/1,3-PBOX jusqu'à 380°C

Un phénomène endothermique est observé à 132°C, juste avant la T_f de la 1,3-PBOX (146°C). Un endotherme est également observé à 292°C qui pourrait être attribué à la fusion soit du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué (T_f = 299°C) soit du produit formé. A partir de 300°C, une dégradation est observée.

IV.2.4.b. Synthèse et caractérisation structurale

Au regard des couplages précédents, nous avons choisi d'étudier cette réaction à partir de 210°C et non juste après l'endotherme à 130°C. L'aspect de la poudre obtenue après réaction

fournit une information sur la réussite ou non du couplage (blanc : poudre initiale ; beige : couplage ; marron : dégradation) (Tableau IV. 8).

Tableau IV. 8 : Essais du couplage p-COOH/1,3-PBOX

Essai	T _{couplage} (°C)	Temps (min)	Aspect poudre
P13	210	120	beige
^a P8	275	30	marron
P21	250	60	blanc + beige + marron
P7	294	30	calciné

^a Sublimation de la 1,3-PBOX observée à la tête de réacteur

Plusieurs essais ont conduit à des produits non satisfaisants. Dans un cas, des couplages partiels sont observés à cause de conditions trop douces (essai P13) ou au contraire dans d'autres cas, une dégradation du polymère formé a potentiellement eu lieu (essais P7 et P8). L'essai P13 a montré la coexistence des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ caractéristiques des groupements acide carboxylique et ester respectivement à 1686 et 1717 cm^{-1} par IRTF.

Des conditions intermédiaires, à 250°C pendant 60 min, ont permis un couplage satisfaisant (essai P21). L'analyse IRTF de ce produit montre la disparition totale de la bande caractéristique des groupements $\nu(\text{C}=\text{O})$ acide carboxylique à 1686 cm^{-1} au profit de l'apparition de la bande C=O de l'ester à 1717 cm^{-1} . Un léger élargissement de la bande à 1644 cm^{-1} laisse envisager la superposition des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'amide et des cétones. En revanche, la bande caractéristique des groupements amide attendue vers 1530 cm^{-1} n'est pas visible (cercle rouge, Figure IV. 25).

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

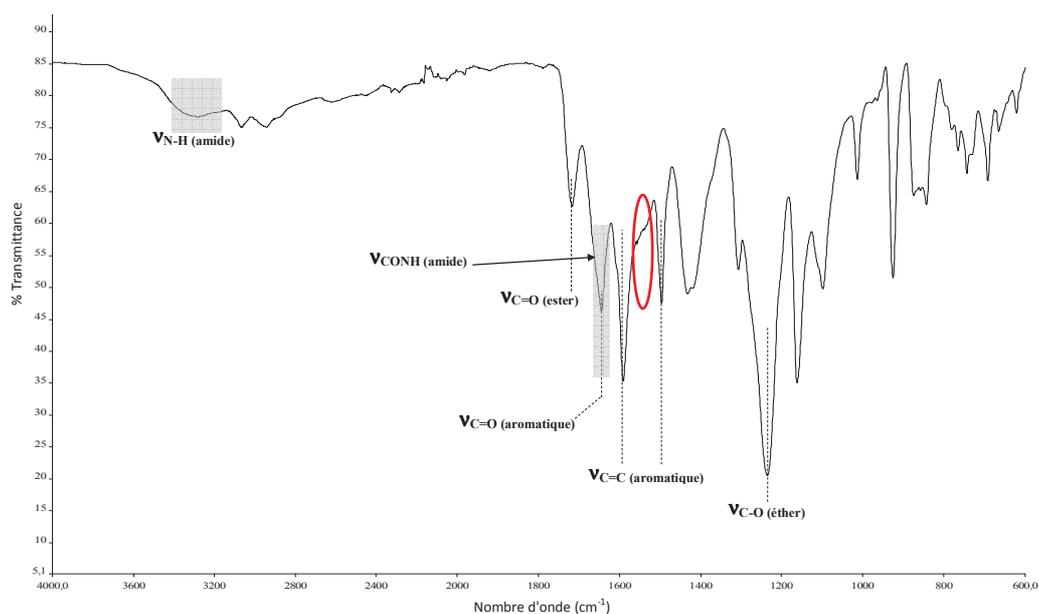


Figure IV. 25 : Spectre IRTF à l'état solide du couplage p-COOH/1,3-PBOX (essai P21)

L'analyse RMN ^1H de ce produit a montré que la structure obtenue n'était pas totalement en accord avec l'unité de répétition attendue. Les intégrations des protons H_6 , H_7 et H_8 (respectivement $\text{CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-N}$ et NH) sont inférieures aux valeurs théoriques.

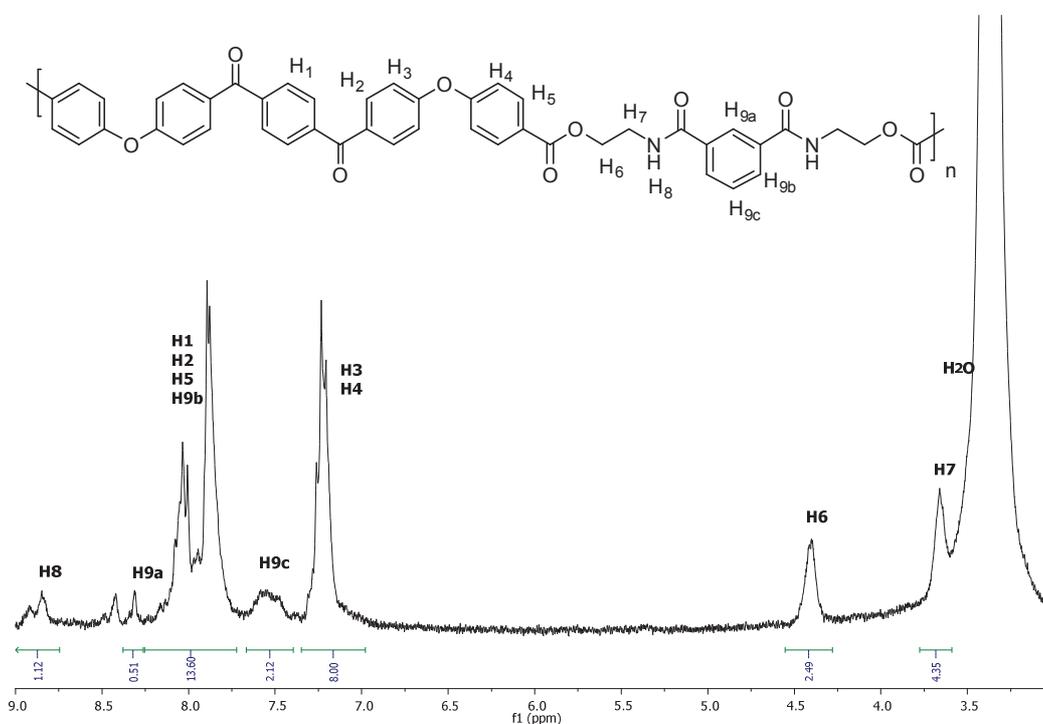


Figure IV. 26 : Spectre RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO-d_6 du couplage p-COOH/1,3-PBOX (essai P21)

La solubilité partielle du produit dans le DMSO- d_6 pourrait être à l'origine de ces intégrations non quantitatives et n'a pas permis de réaliser des analyses RMN ^{13}C et 2D. Les analyses SEC n'ont pas été réalisées car le produit obtenu s'est montré insoluble dans le mélange $CH_2Cl_2/ATFA$.

IV.2.4.c. Caractérisations thermiques

L'analyse ATG du produit de l'essai P21 (conduit à 250°C pendant 60 minutes) montre une $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ à 320°C sous N_2 avec un taux résiduel de 42% à 680°C (courbe verte, Figure IV. 27). Cette $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ est inférieure à celle du monomère HOOC-EKKE-COOH *para* substitué (372°C).

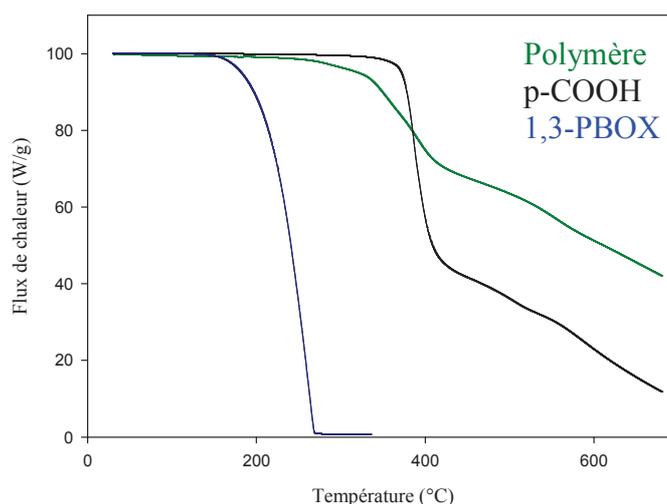


Figure IV. 27 : Superposition des thermogrammes ATG du couplage p-COOH/1,3-PBOX (essai P21) et des réactifs p-COOH et 1,3-PBOX

La Figure IV. 28 présente le thermogramme DSC de l'essai P21 jusqu'à 300°C. Un endotherme (de fusion?) à 272°C ($\Delta H = 38,2$ J/g) et une T_g à 118°C (lors de la seconde montée) sont observés. Aucun phénomène de recristallisation n'est observé. Notons que le produit a un aspect calciné après analyse. Il semblerait donc qu'un polymère résultant du couplage p-COOH/1,3-PBOX présente également un manque de stabilité.

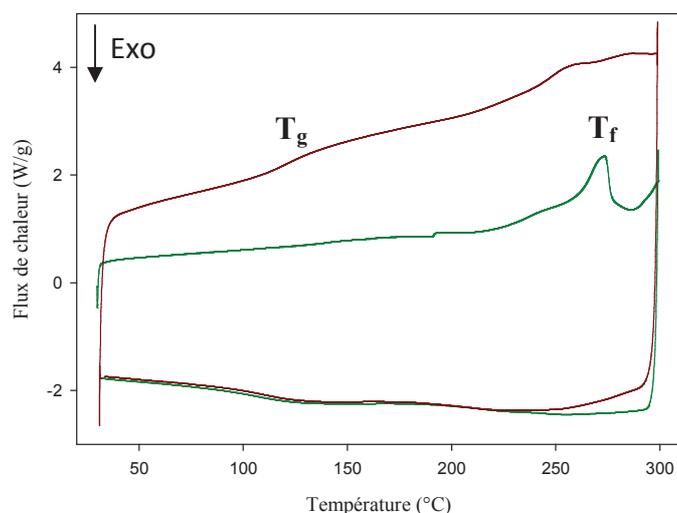


Figure IV. 28 : Thermogramme DSC jusqu'à 300°C du couplage p-COOH/1,3-PBOX
(essai P21) (cycle 1 : vert ; cycle 2 : rouge)

IV.2.5. Le couplage p-COOH/1,4-PBOX

L'étude du couplage réactif entre le HOOC-EKKE-COOH *para* substitué et la 1,4-PBOX est présentée ci-dessous.

IV.2.5.a. Etude préliminaire

L'analyse préliminaire du mélange stœchiométrique p-COOH/1,4-PBOX sous N₂ par DSC a été effectuée entre 0 et 320°C (Figure IV. 29).

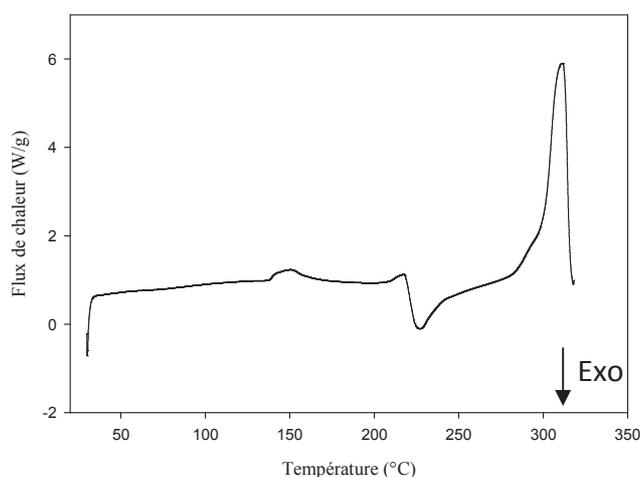


Figure IV. 29 : Thermogramme DSC du mélange stœchiométrique p-COOH/1,4-PBOX
jusqu'à 320°C

Le premier phénomène endothermique observé à 147°C correspond au comportement de la 1,4-PBOX et non à la réaction de couplage (présent lors de l'analyse de la 1,4-PBOX seule, Figure IV. 2). Un exotherme de réaction apparaît à 220°C, avec un maximum à 226°C, suivi d'un endotherme à 311°C. La 1,4-PBOX possédant une T_f de 245°C et le HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué à 299°C, il semblerait que la réaction de couplage commence à l'état hétérogène dès 220°C, juste avant la fusion de la 1,4-PBOX. Selon cette hypothèse, l'endotherme à 311°C, pourrait correspondre à la fusion du produit formé.

IV.2.5.b. Synthèse et caractérisation structurale

Les essais de couplage p-COOH/1,4-PBOX ont été étudiés à partir de 230°C afin de se placer après l'exotherme observé (Tableau IV. 9). L'aspect de la poudre obtenue après réaction fournit une information sur la réussite ou non du couplage (blanc : poudre initiale ; beige : couplage ; noir = dégradé).

Tableau IV. 9 : Essais du couplage p-COOH / 1,4-PBOX

Essai	T_{couplage} (°C)	Temps (min)	Aspect poudre
P10	230	30	blanc
P12	230	120	beige
P20	250	60	blanc + beige
P9	275	30	beige
P17	275	120	noir

Comme pour le couplage précédent, plusieurs essais ont conduit à des produits non satisfaisants soit à cause de conditions trop douces (essais P10 et P12) ou au contraire trop dures (essais P9 et P17). L'essai P17, conduit à 275°C, a mené à la synthèse d'un produit noir. Les analyses IRTF des trois autres essais, ont montré la coexistence des bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ caractéristiques des groupements acide carboxylique et ester respectivement à 1686 et 1717 cm^{-1} .

Des conditions intermédiaires, à 250°C pendant 60 minutes, ont permis un couplage satisfaisant (essai P20). L'analyse IRTF de ce produit montre la disparition totale de la bande caractéristique des groupements C=O acide carboxylique à 1686 cm^{-1} au profit de l'apparition

de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'ester à 1717 cm^{-1} . Un léger élargissement de la bande à 1644 cm^{-1} laisse envisager la superposition des bandes $\text{C}=\text{O}$ de l'amide et des cétones (Figure IV. 30).

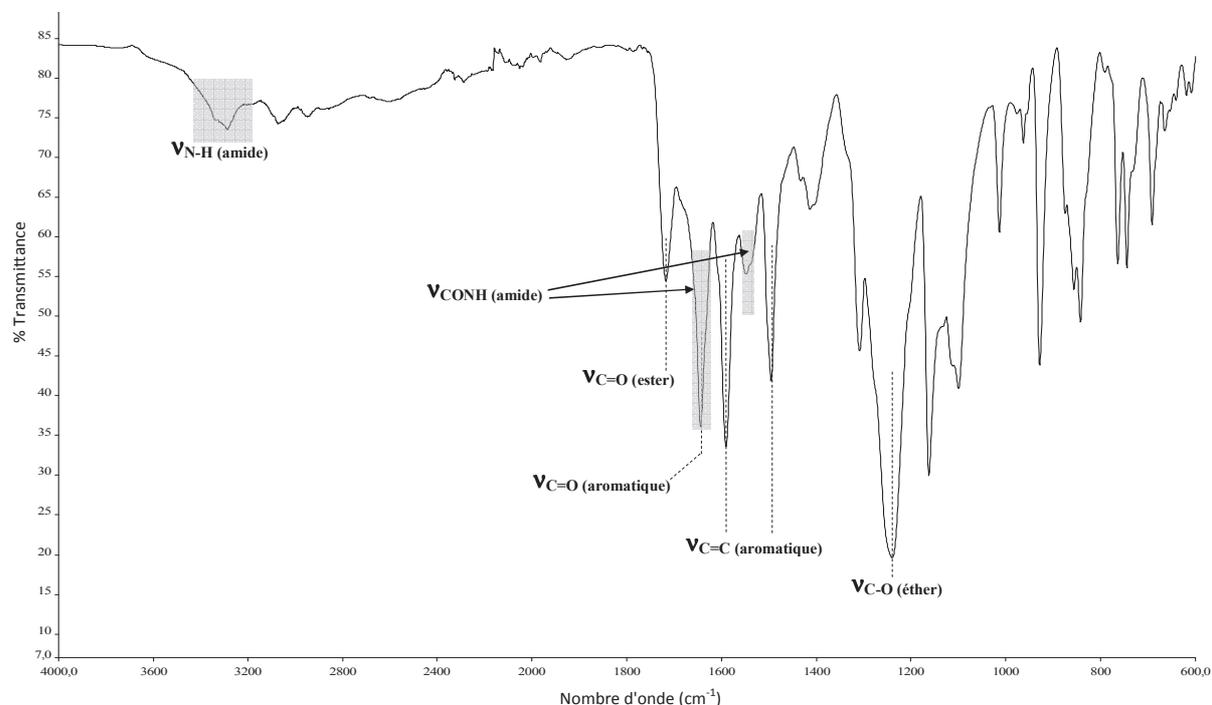


Figure IV. 30 : Spectre IRTF à l'état solide du couplage p-COOH/1,4-PBOX (essai P20)

L'analyse RMN ^1H du produit présente l'allure générale du spectre correspondant à la théorie, néanmoins les intégrations des protons H_6 , H_7 et H_8 (respectivement $\text{CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_2\text{-N}$ et NH) sont inférieures aux valeurs théoriques. Le massif à $4,06\text{ ppm}$ n'a pas été attribué et ne peut correspondre à de la 1,4-PBOX résiduelle puisqu'elle n'est pas soluble dans le DMSO (Figure IV. 31).

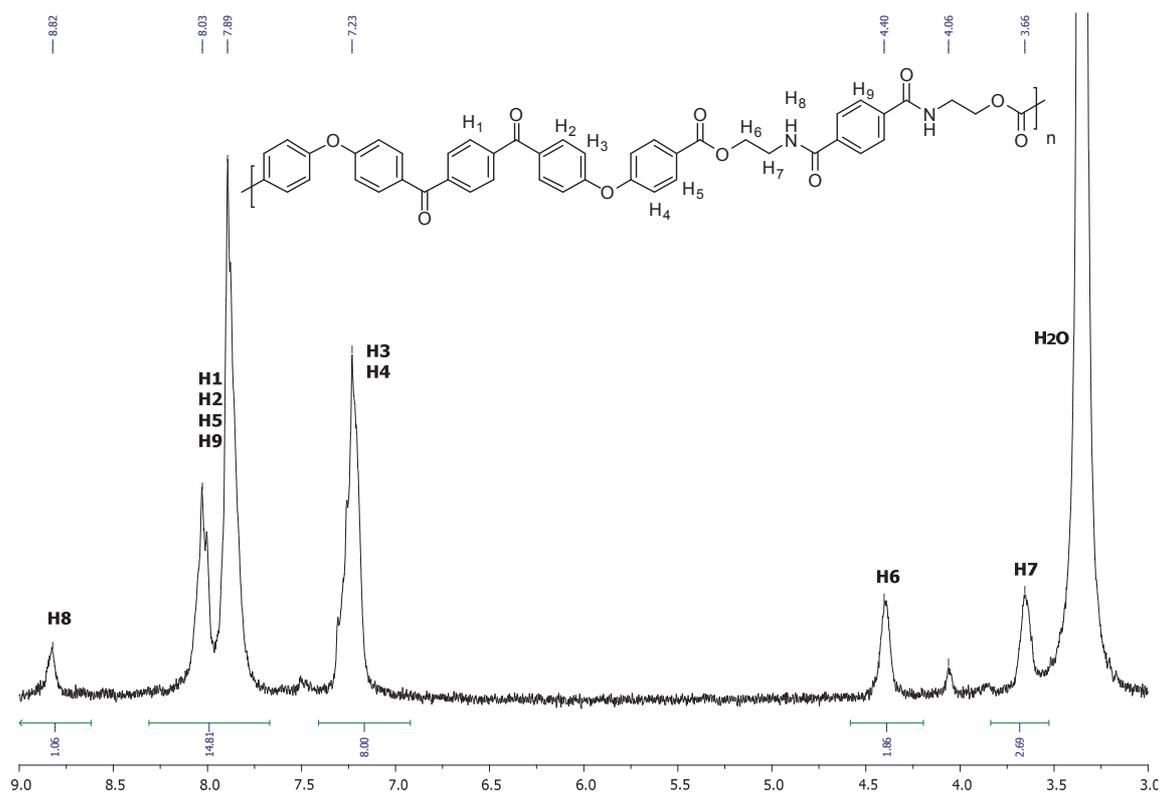


Figure IV. 31 : Spectre RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO- d_6 du couplage
p-COOH/1,4-PBOX (essais P20)

Les analyses RMN ^{13}C et HSQC n'ont pas été réalisées à cause d'une mauvaise solubilité dans le DMSO- d_6 . Les analyses SEC n'ont également pas été réalisées car le produit obtenu est insoluble dans le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$.

IV.2.5.c. Caractérisation thermique

L'analyse ATG du produit de l'essai P20 montre une $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ à 303°C sous N_2 avec un taux résiduel de 26% à 680°C (courbe verte, Figure IV. 32). Cette $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ est inférieure à celle du monomère HOOC-EKKE-COOH *para* substitué (372°C).

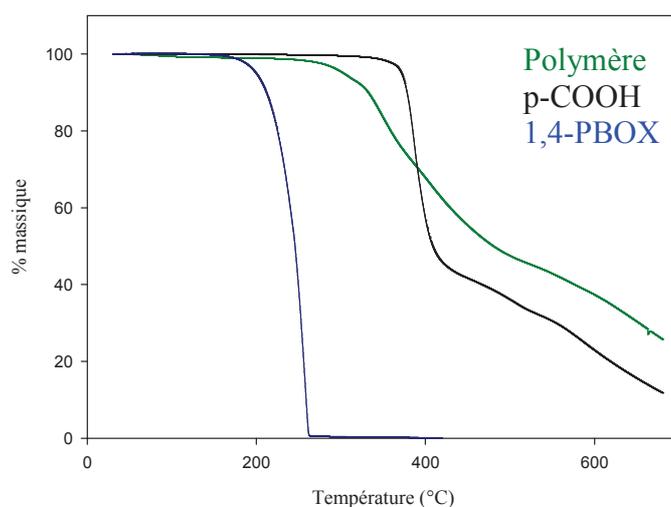


Figure IV. 32 : Superposition des thermogrammes ATG du couplage p-COOH/1,4-PBOx (essai P20) et des réactifs p-COOH et 1,4-PBOx

La Figure IV. 33 présente les thermogrammes DSC de l'essai P20 jusqu'à 305 et 330°C. Un endotherme (de fusion?) à 292°C ($\Delta H = 60,3$ J/g) et une T_g à 118°C (lors de la seconde montée) sont observés. A partir de 305°C, des phénomènes de dégradations sont observables sur le thermogramme.

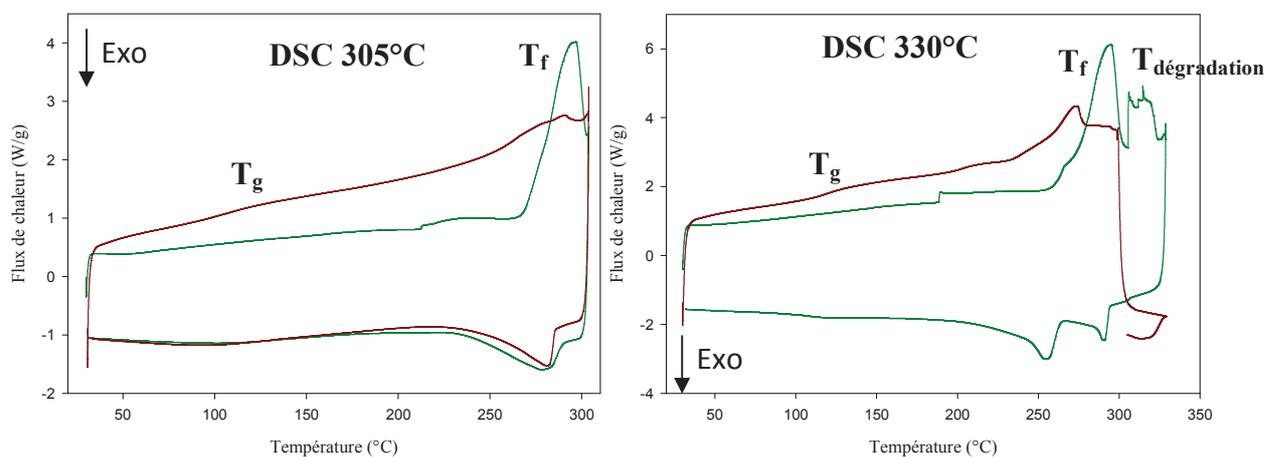


Figure IV. 33 : Thermogrammes DSC jusqu'à 305 et 330°C du produit issu du couplage p-COOH/1,4-PBOx (essai P20) (cycle 1 : vert ; cycle 2 : rouge)

L'ouverture des capsules DSC après ces deux analyses a montré des produits calcinés. L'analyse RMN ^1H dans le DMSO a confirmé cela en mettant en évidence une structure dégradée avec notamment l'absence des massifs des protons H_6 , H_7 et H_8 caractéristiques du ZAZ ester-amide aromatique en C_2 .

IV.2.6. Conclusions des couplages COOH/PBOX

Les différents essais de couplages réactifs entre les monomères HOOC-EKKE-COOH *para* ou *méta* substitués et les agents de couplages PBOX ont permis la synthèse de quatre polymères. Les couplages les plus efficaces ont lieu à l'état fondu du coupleur de chaîne avant la fusion du monomère EKKE.

Les couplages à partir du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué ont été effectués entre 190 et 250°C et ont conduit à la synthèse d'un polymère amorphe avec une T_g de 120°C (avec la 1,3-POX) et d'un polymère semi-cristallin avec une T_g de 148°C et une T_f vers 250°C à partir de 1,4-PBOX. Les analyses SEC de ces produits ont permis d'observer que ces polymères étaient composés au maximum d'une trentaine d'unité de répétition en accord avec la littérature^{3,4}.

Le comportement thermique de ces polymères met en évidence une perte de stabilité à partir de 250°C quelles que soient les conditions de synthèses. Cette fragilité a été localisée au niveau des ponts de jonctions ZAZ ester-amide aromatique en C₂ résultant de l'ouverture des hétérocycles oxazolines par les extrémités acide carboxylique.

Malgré une T_f très élevée (373°C), des essais de polymérisation par allongement de chaîne à partir du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué ont été réalisés. Seuls des couplages à 250°C ont été satisfaisants. Les polymères obtenus présentent des T_g à 118°C et des T_f à 272 et 292°C respectivement à partir de la 1,3- et 1,4-PBOX. Cependant, il est difficile de conclure sur les propriétés de ces polymères puisque les réactions de couplages ont lieu à 250°C, qui semble être la température de dégradation des ZAZ ester-amide. Les polymères pourraient ainsi se dégrader simultanément à l'allongement de chaîne.

Dans la littérature, des phénomènes de décomposition de structures issues de couplage COOH/PBOX sont décrits à des températures supérieures à 300°C³. Ces valeurs sont déterminées par ATG et de larges phénomènes endothermiques sont observés en DSC avec des maximums proches de 370°C. Cependant aucune étude approfondie n'a été effectuée. La localisation de cette faiblesse ainsi que les mécanismes de dégradations ne sont pas détaillés.

Afin d'étudier l'influence de ce ZAZ ester-amide sur le comportement de nos polymères, nous avons choisi de synthétiser et de caractériser une molécule modèle mimant cette structure ester-amide.

La stabilité thermique du poly(éthylène téréphtalate), qui comporte des fonctions ester, étant supérieure à 300°C, il se pourrait que cette fragilité soit plutôt due aux groupements amide du ZAZ. Dans le but de comprendre et de localiser ce phénomène de dégradation, deux autres molécules modèles avec des ponts amide de différentes natures ont également été étudiées.

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de ces molécules modèles.

IV.3. Synthèses et caractérisations de molécules modèles

Le Tableau IV. 10 présente les trois molécules modèles étudiées dans le but de comprendre le comportement thermique du ZAZ ester-amide obtenu lors des couplages réactifs HOOC-EKKE-COOH / PBOX.

Tableau IV. 10 : Structure des quatre molécules modèles étudiées

Nom	Structure	Pont ZAZ
<i>M-EA</i>		Ester-amide aromatique en C ₂
<i>M-A1</i>		Amide aromatique C ₂
^a <i>M-A2</i>		Amide aliphatique C ₆

^a Molécule présente dans la littérature (CAS n° : 103319-04-2)

La molécule M-EA mime parfaitement le ZAZ ester-amide aromatique en C₂ obtenu lors du couplage réactif entre un HOOC-EKKE-COOH et un coupleur de chaîne PBOX. Elle sera étudiée dans un premier temps.

La molécule M-A1, reproduit ce ZAZ avec uniquement des groupements amide afin d'étudier l'influence des groupements amide et ester séparément. Une molécule avec un pont amide aliphatique en C₆ (M-A2) a également été synthétisée afin d'évaluer l'influence de la longueur de la partie aliphatique sur les propriétés thermiques. Les principaux résultats de ces deux structures à pont amide seront discutés dans un second temps.

IV.3.1. Synthèses et caractérisations de la M-EA

IV.3.1.a. Synthèse de la M-EA

La synthèse de la M-EA a été réalisée en masse dans un autoclave (APx), sous atmosphère inerte (N_2), clos, à $200^\circ C$ pendant 30 minutes, à la stœchiométrie de l'acide 4-phénoxybenzoïque (DPE-COOH, $T_f = 164^\circ C$) et de la 1,4-PBOX ($T_f = 245^\circ C$) (Figure IV. 34). Ces conditions de synthèse ont été déterminées par analyses DSC du mélange physique comme précédemment (*c.f* partie expérimentale).

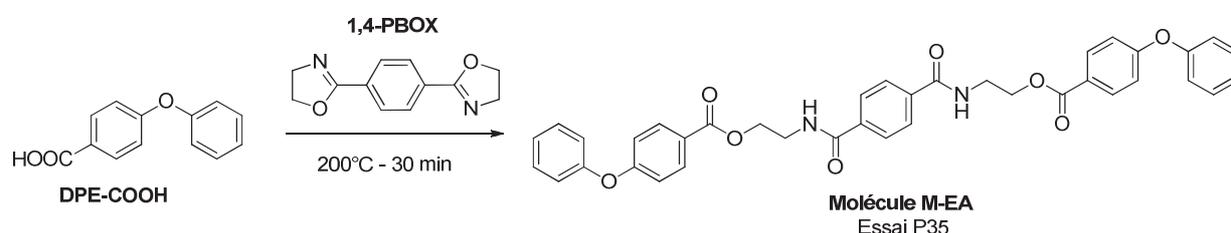


Figure IV. 34 : Synthèse de la molécule modèle M-EA

IV.3.1.b. Caractérisations structurales de la M-EA

Les analyses IRTF montrent la disparition des bandes caractéristiques $\nu(C=O)$ de l'acide carboxylique à 1678 cm^{-1} du DPE-COOH et $\nu(C=N)$ imine à 1640 cm^{-1} de la 1,4-PBOX au profit de l'apparition des bandes $\nu(C=O)$ de l'amide et de l'ester respectivement à 1629-1548 et 1714 cm^{-1} (Figure IV. 35).

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

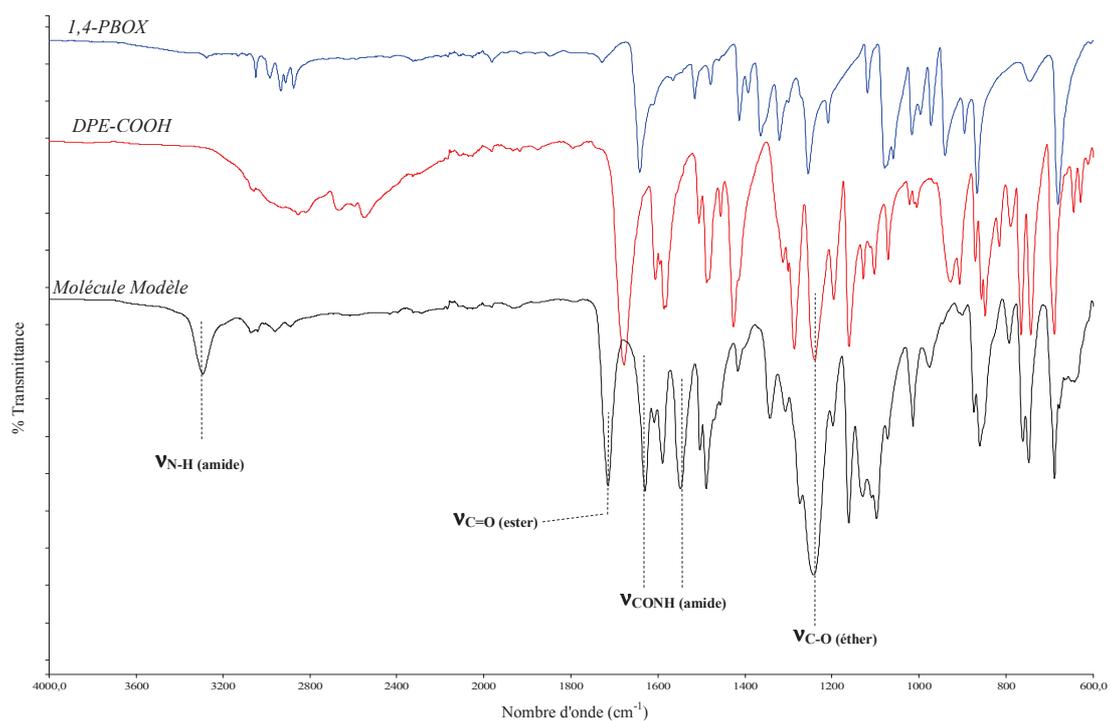


Figure IV. 35 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide de la M-EA et des réactifs DPE-COOH et 1,4-PBOX

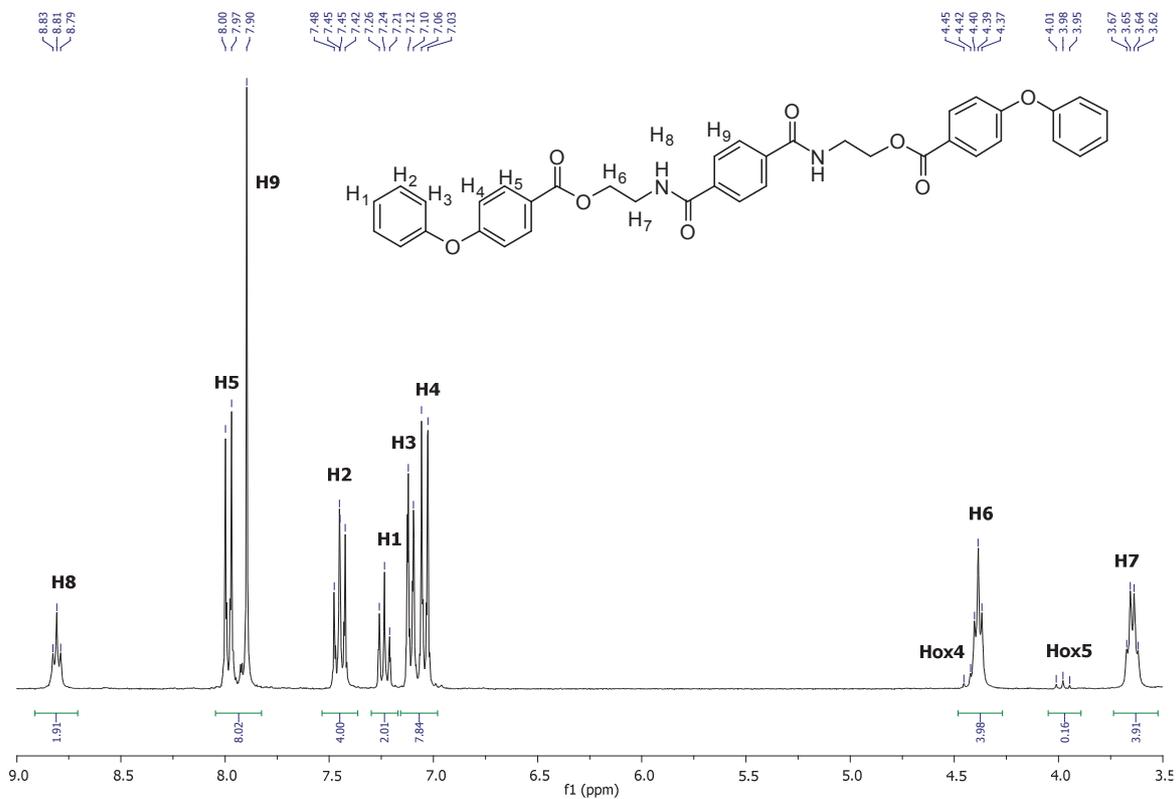


Figure IV. 36 : Spectre RMN ^1H (300MHz) de la molécule M-EA dans le DMSO- d_6

Le spectre RMN ^1H montre bien l'ouverture des oxazolines avec les protons H_6 ($\text{CH}_2\text{-O}$) et H_7 ($\text{CH}_2\text{-N}$) respectivement à 4,4 et 3,6 ppm (Figure IV. 36). La présence de 1,4-PBOX résiduelle à 4 et 4,5 ppm est également observée ce qui surestime l'intégration du proton H_6 ($\text{CH}_2\text{-O}$) qui peut-être recalculé à 3,82. Le déplacement du signal du proton H_5 (proton aromatique en α du groupement ester) de 8,0-7,97 ppm pour le DPE-COOH à 7,96-7,93 ppm pour la molécule M-EA confirme également la réaction de couplage. Les analyses par RMN ^{13}C et HSQC, conduites dans le DMSO-d_6 , confirment également la synthèse de la molécule M-EA (*c.f* partie expérimentale).

L'analyse en spectrométrie de masse ESI-TOF-HRMS a permis de confirmer la synthèse de la molécule M-EA avec un m/z de 667,2045 pour l'ion $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (pour la formule brute : $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}$ avec un m/z théorique de 667,2056).

IV.3.1.c. Caractérisations thermiques de la M-EA

L'analyse ATG confirme que le couplage a bien eu lieu puisque le profil de perte de masse de la M-EA est différent des profils de chacun des réactifs de départ (Figure IV. 37). La T_{perte} de masse 5% est observée à 260°C avec un taux résiduel de 1,3% à 500°C.

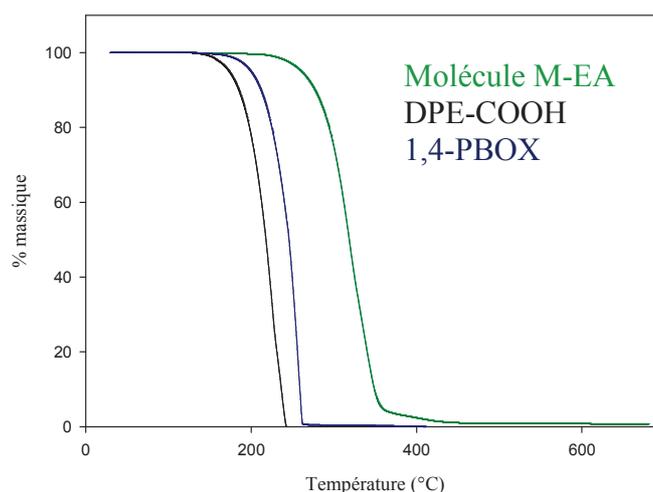


Figure IV. 37 : Superposition des thermogrammes ATG de la M-EA et des réactifs DPE-COOH et 1,4-PBOX

La molécule M-EA a été analysée par DSC jusqu'à 230, 250, 270 et 300°C (Figure IV. 38). Elle possède une T_f de 195°C et une T_c de 178°C. Aucune T_g n'est observée. (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu]).

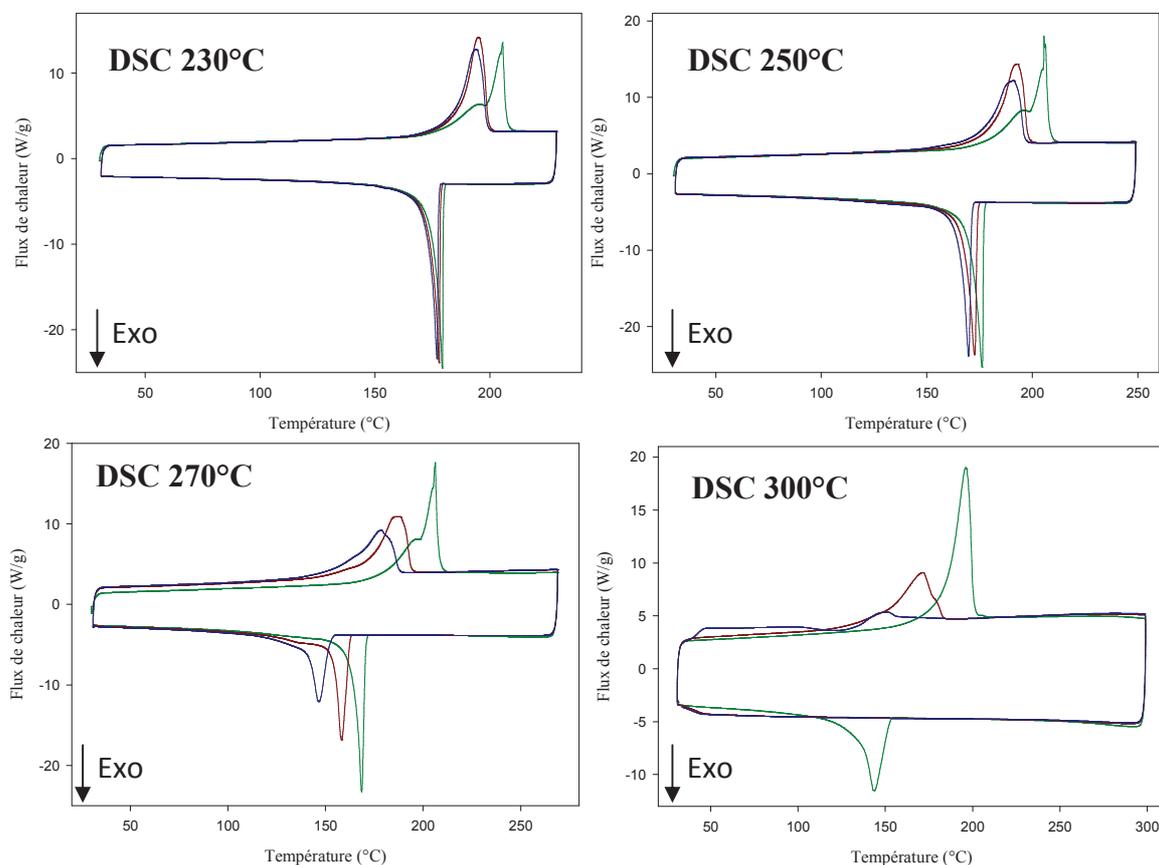


Figure IV. 38 : Thermogrammes DSC de la M-EA jusqu'à 230, 250, 270 et 300°C
(cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Comme attendu, un décalage des thermogrammes des différents cycles est observé lorsqu'on atteint des températures supérieures à 250°C, indiquant une possible dégradation de la M-EA (Les valeurs précises de ces analyses DSC sont présentées en partie expérimentale).

Les produits issus de ces quatre traitements DSC (jusqu'à 230, 250, 270 et 300°C) ont été analysés par RMN ^1H dans le DMSO- d_6 (Figure IV. 39).

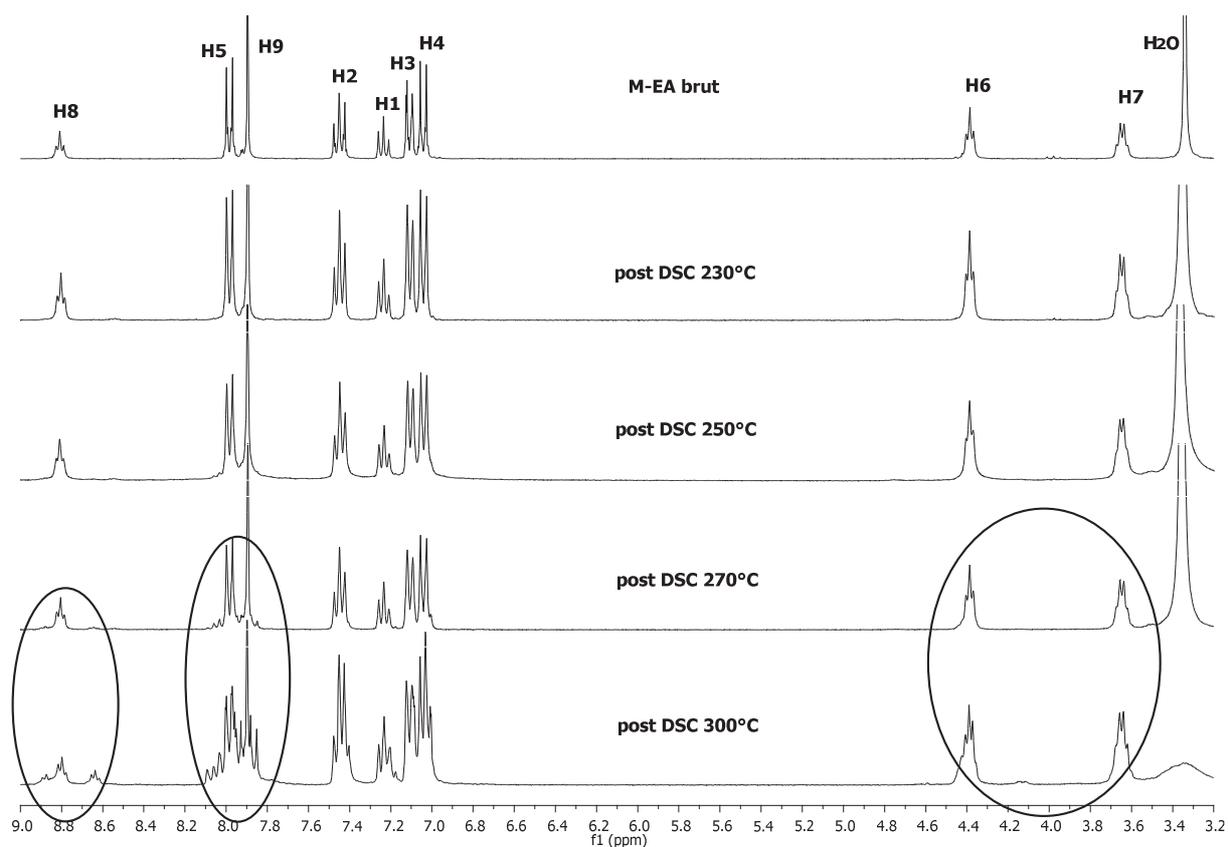


Figure IV. 39 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO- d_6 des analyses DSC de la molécule M-EA jusqu'à 230, 250, 270 et 300°C

Le spectre RMN ^1H après traitement DSC jusqu'à 230°C est identique au spectre de la M-EA brute ce qui confirme la stabilité de cette structure jusqu'à 230°C. La molécule M-EA est donc stable à l'état fondu ($T_f = 195^\circ\text{C}$).

A 250°C, l'allure du spectre est également identique au spectre du produit brut mais l'étude des intégrations montre une diminution du massif H_6 , ce qui peut-être synonyme d'un début de perte de stabilité. L'allure des spectres RMN ^1H après traitements DSC jusqu'à 270 et 300°C est différente du produit brut. Une diminution des intégrations des protons H_6 , H_7 et H_8 (caractéristiques du ZAZ ester-amide) ainsi que l'apparition de nouveaux pics sont observés (*c.f* cercle noir sur la Figure IV. 39). Ceci confirme une perte de stabilité de la structure M-EA à 270 et 300°C.

L'étude de cette molécule modèle a permis de confirmer la fragilité du ZAZ ester-amide aromatique en C₂ à partir de 250°C comme observé sur les polymères synthétisés par couplage réactif HOOC-EKKE-COOH / PBOX.

Nous présentons ci-dessous les synthèses et les propriétés thermiques des deux structures à pont amide.

IV.3.2. Synthèses et caractérisations des molécules à pont amide

IV.3.2.a. Synthèses

i. Synthèse en masse

La synthèse de la M-A1 a été réalisée en masse dans un autoclave (APx), sous atmosphère inerte (N₂), clos, à 170°C pendant 1 heure à la stœchiométrie de l'acide 4-phénoxybenzoïque (DPE-COOH, T_f = 164°C) et l'agent de couplage 1,4-phénylène bisimidazoline (1,4-PBIM, T_f = 311°C) (Figure IV. 40). Ces conditions de synthèse ont été déterminées par analyses DSC du mélange physique comme précédemment (*c.f* partie expérimentale).

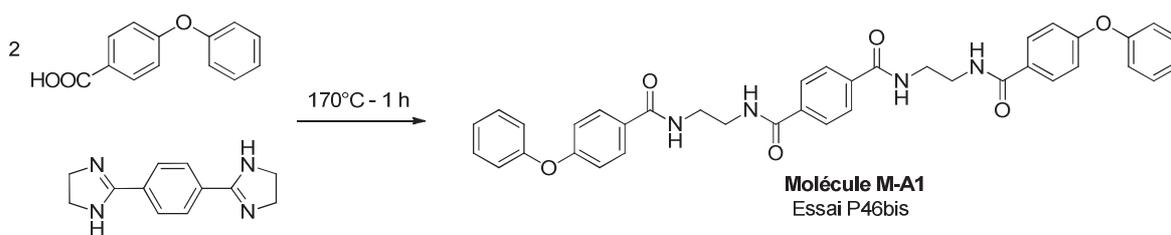


Figure IV. 40 : Synthèse de la molécule modèle M-A1

ii. Synthèses en solution

La molécule M-A2 a été synthétisée en solution par condensation du DPE-COOH avec l'hexaméthylènediamine (H₂N-(CH₂)₆-NH₂) dans le DMSO (Figure IV. 41).

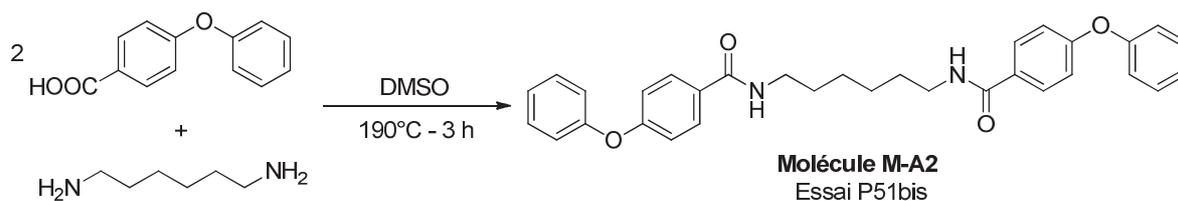


Figure IV. 41 : Synthèse de la molécule modèle M-A2

Après différents traitements (*c.f* partie expérimentale), la molécule M-A2 est obtenue avec un rendement de 5%. Le but de cette étude étant la compréhension des phénomènes thermiques, l'optimisation de ce rendement n'a pas été réalisée.

Les analyses par IRTF, RMN (^1H , ^{13}C et 2D HSQC) et par spectrométrie de masse ESI-TOF-MS de ces deux molécules sont présentées en partie expérimentale.

IV.3.2.b. Caractérisations thermiques

i. Analyses DSC

Ces deux molécules à pont amide ont été analysées par DSC puis RMN ^1H afin de déterminer leurs propriétés thermiques et leur limite de stabilité. Leur T_f , T_c et T_g sont présentées dans le Tableau IV. 11 (les thermogrammes sont présentés en partie expérimentale).

Tableau IV. 11 : Propriétés thermiques par DSC des molécules M-A1 et M-A2

Molécule	Nature du ZAZ	T_{DSC} (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	T_g (°C)
M-A1	Amide aromatique C_2	200	^b 155	^c 114	^a 70
M-A2	Amide aliphatique C_6	300	^a 179	^a 160	/

^a Deuxième cycle ; ^b Premier cycle; ^c Recristallisation lors de la première chauffe

- La molécule M-A1

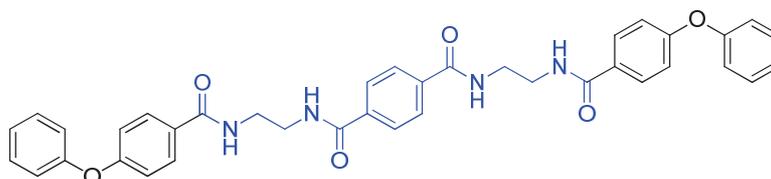


Figure IV. 42 : Structure de la M-A1

La molécule M-A1 présente une recristallisation suivie d'une fusion lors de la première montée en température. Hormis une T_g répétable sur les trois cycles d'analyse, aucun autre phénomène n'est observé pour les cycles 2 et 3. Cette molécule a été étudiée par RMN 1H après différentes DSC. Il a été observé qu'après une DSC jusqu'à 200°C, le spectre RMN 1H présentait l'apparition de nouveaux massifs au dessus de 8 ppm et entre 3,5 et 4 ppm (*c.f* partie expérimentale). Ceci est synonyme d'une perte de stabilité à partir de 200°C de cette structure.

Si l'on compare ce résultat à la perte de stabilité de la molécule M-EA, observée à 250°C, on remarque que la présence uniquement de groupements amide amène une diminution de 50°C du seuil de stabilité. Il semblerait donc que la présence de groupement ester améliore la stabilité thermique. Cette observation confirme que la fragilité des ZAZ ester-amide est bien localisée au niveau des groupements amide et non ester.

- La molécule M-A2

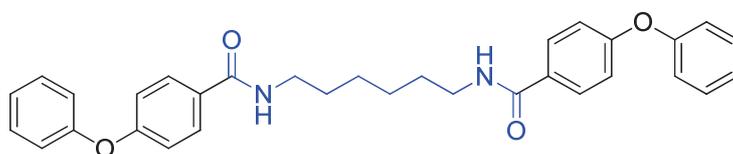


Figure IV. 43 : Structure de la M-A2

Inversement, la molécule M-A2, composé d'un ZAZ amide avec une chaîne aliphatique en C_6 apparaît comme stable jusqu'à 300°C au vue des analyses DSC. Jusqu'à 300°C, les thermogrammes sont répétables en ce qui concerne la T_f et la T_c ainsi que leur énergie associée. A partir de 350°C, un décalage des thermogrammes est observé synonyme d'une perte de stabilité (Figure IV. 44, les valeurs précises de ces deux analyses DSC sont présentées en partie expérimentale, (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu]).

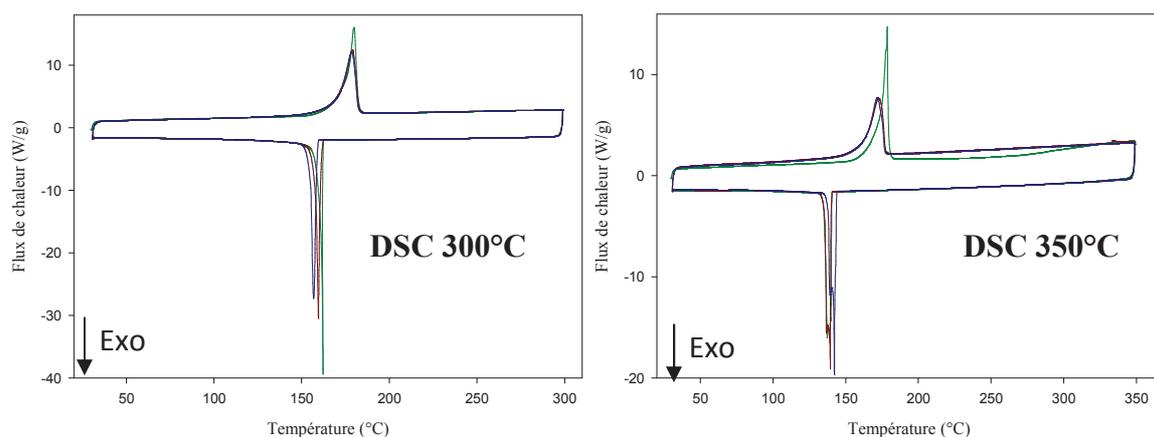


Figure IV. 44 : Thermogrammes DSC jusqu'à 300 et 350°C sous N₂ de la molécule M-A2 (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

ii. Analyses ATG

La Figure IV. 45 présente la superposition des thermogrammes ATG des trois molécules modèles et du DPE-COOH ($T_{\text{perte de masse 5\%}} = 173^\circ\text{C}$).

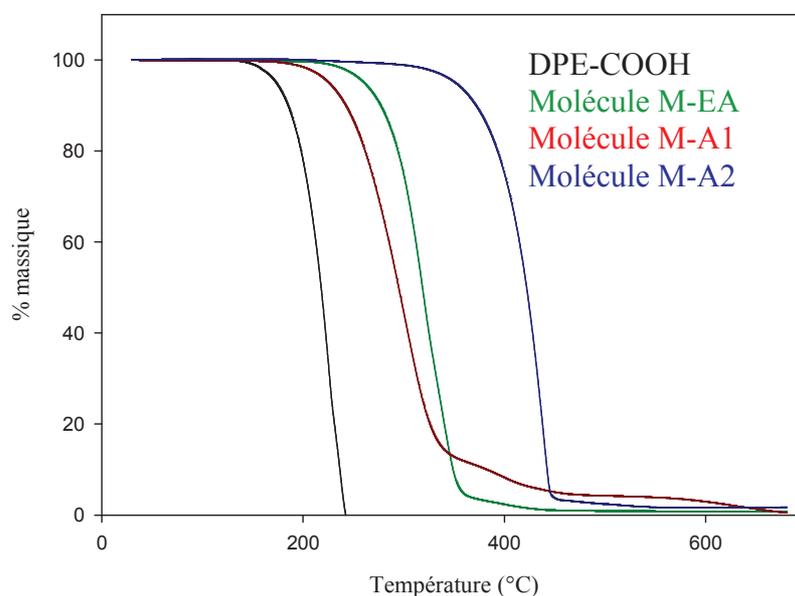


Figure IV. 45 : Thermogrammes ATG (sous N₂) des molécules M-EA, M-A1, M-A2 et du DPE-COOH

Les résultats corroborent les études DSC. Ainsi la tenue thermique des molécules suit l'ordre suivant ($T_{\text{perte de masse 5\%}}$) : M-A2 (351°C) > M-EA (260°C) > M-A1 (233°C).

Les molécules issues d'un couplage réactif avec un imino-éthers (1,4-PBOX et 1,4-PBIM respectivement M-EA et M-A1) présentent des comportements de perte de masse intermédiaires. Un ZAZ ester-amide aromatique en C₂ (M-EA, T_{perte de masse 5%} = 260°C) semble légèrement plus stable qu'un ZAZ amide de même nature (M-A1, T_{perte de masse 5%} = 233°C). Cette observation est en accord avec les conclusions de l'étude par DSC qui a montré une meilleure stabilité thermique pour la structure comportant un groupement ester au niveau du ZAZ. La fragilité des ZAZ ester-amide aromatique en C₂ semble donc être due à la présence des fonctions amide.

La molécule M-A2 permet d'observer que la longueur de la chaîne aliphatique influe sur le comportement thermique du ZAZ puisque qu'avec une longueur en C₆, la T_{perte de masse 5%} est de 351°C.

Plusieurs études confirment l'existence d'une relation entre la longueur de la chaîne aliphatique des polyamides (PA) et leurs propriétés thermiques^{5,6}. Il apparaît que plus la longueur de la chaîne aliphatique entre deux fonctions amide est courte plus la dégradation thermique des PA aliphatiques est importante⁵. Le mécanisme de cette dégradation (sous atmosphère inerte) est décrit par une rupture de la liaison NH-CH₂ de l'amide (liaison en position β du carbonyle). Ceci aboutit à la formation d'extrémités alcène et amide (déshydraté en nitrile).

Transposé à la molécule M-EA, cette réaction de dégradation par β-élimination pourrait conduire à des extrémités acide et alcène (Figure IV. 46). Cependant, ces dernières ne sont pas clairement mises en évidence sur les spectres RMN ce qui ne permet pas de valider définitivement cette hypothèse, les hautes températures (250-300°C) peuvent entraîner des réactions secondaires au niveau de ces nouvelles extrémités. Des analyses plus approfondies doivent encore être menées comme par chromatographie en phase gazeuse (head space) couplée à de la spectrométrie de masse (GS/MS) ou TGA-MS pour valider cette hypothèse.

IV.3.3. Conclusions des molécules modèles

L'étude de ces quatre molécules modèles a permis de localiser le phénomène de dégradation de différents ZAZ. Le Tableau IV. 12 présente les T_f et les $T_{\text{seuil de stabilité}}$ de ces quatre structures. Hormis la M-A3, les trois autres structures sont stables à l'état fondu.

Tableau IV. 12 : Structures et propriétés thermiques des molécules modèles

Molécule	ZAZ	$T_{\text{seuil de stabilité}} (^\circ\text{C})$
M-EA		< 250
M-A1		< 200
M-A2		< 350

La molécule M-EA, mimant le ZAZ ester-amide obtenu pour les couplages réactifs HOOC-EKKE-COOH / PBOX, présente une fragilité à partir de 250°C.

La molécule M-A1 présente une stabilité thermique moindre laissant entrevoir des propriétés inférieures pour des polymères obtenus par un couplage HOOC-EKKE-COOH / 1,4-phénylène bisimidazoline.

Par contre, la molécule M-A2 montre que des ZAZ stables au delà de 300°C peuvent être obtenus à partir d'une longueur suffisante de la chaîne aliphatique.

IV.4. Conclusions

La synthèse en masse de polymères PEKK par allongement de chaîne à partir de monomères EKKE à extrémités acide carboxylique et d'agents de couplage PBOX a été étudiée.

Les couplages conduits à partir du HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué se sont montrés efficaces et ont permis la synthèse de polymère de faibles masses molaires dont l'unité de répétition est présentée Figure IV. 47.

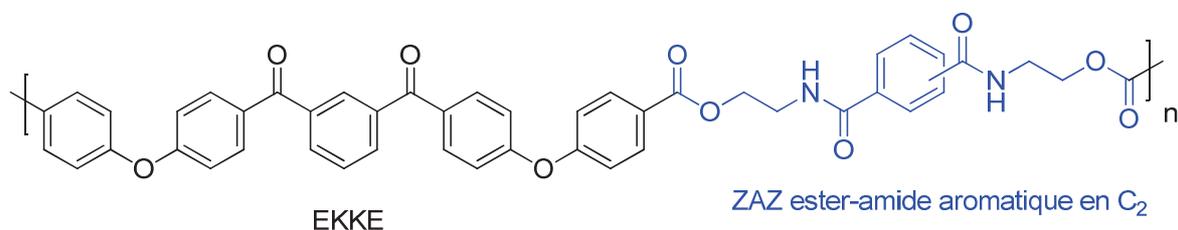


Figure IV. 47 : Structure de l'unité de répétition suite au couplage m-COOH / PBOX

Les couplages avec le HOOC-EKKE-COOH *para* substitué se sont montrés plus délicats et leur structure n'a pas pu être caractérisée avec précision à cause d'une moins bonne solubilité dans les solvants d'analyse (DMSO et CH₂Cl₂).

Les propriétés des polymères obtenus sont réunies Tableau IV. 13.

Tableau IV. 13 : Propriétés thermiques des polymères obtenus par couplages COOH/PBOX

Couplage	T _{perte de masse 5%} (°C)	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{seuil de stabilité} (°C)	Morphologie
m-COOH/1,3-PBOX	326	122	/	250	Amorphe
m-COOH/1,4-PBOX	336	148	250	< 270	Semi-cristallin
p-COOH/1,3-PBOX	321	118	272	≤ 250	Semi-cristallin
p-COOH/1,4-PBOX	303	118	292	≤ 250	Semi-cristallin

L'étude de la stabilité thermique a mis en évidence une dégradation de l'ensemble des structures à partir de 250°C. Ceci pourrait expliquer les difficultés rencontrées lors des essais

de synthèse avec le HOOC-EKKE-COOH *para* substitué, à 250°C, avec une dégradation des structures concomitantes à l'allongement de chaîne.

L'étude de trois molécules modèles a permis de confirmer la perte de stabilité du ZAZ ester-amide à partir de 250°C et d'attribuer cette fragilité à la présence des groupements amide avec un enchainement aliphatique en C₂. Le mécanisme de dégradation n'a cependant pas été étudié.

L'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique ou la suppression des groupements amide sont apparues comme des solutions possibles afin d'améliorer la tenue thermique des jonctions ZAZ.

IV.5. Partie expérimentale

IV.5.1 Le couplage HOOC-EKKE-COOH + PBOX

IV.5.1.a. Protocole générale

Le mélange du HOOC-EKKE-COOH et de la PBOX est réalisé manuellement à la stœchiométrie des extrémités réactives sur environ 500 mg de matière. Ce mélange est ensuite introduit dans un autoclave (APx) de 150 mL. Une fois le réacteur fermé, un léger flux d' N_2 est réalisé pendant 5 minutes. Une fois l'arrêt de ce flux, le réacteur est alors scellé et chauffé à la température désirée par un four piloté par ordinateur. La réaction est ensuite arrêtée par le retrait manuel du four. Une fois le réacteur refroidi, le produit est récupéré.

IV.5.1.b. Le couplage m-COOH/1,3-PBOX

Essai P1 : (155°C - 30 min en masse)

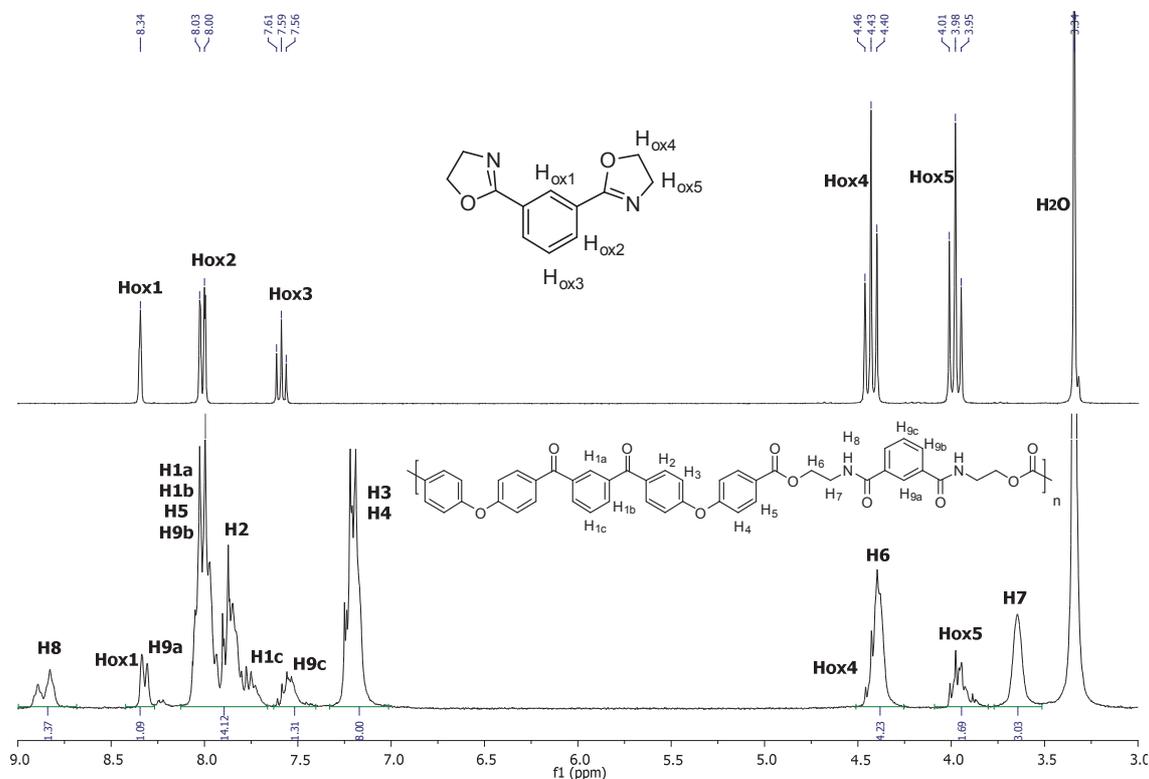


Figure IV. 48 : Superposition des spectres RMN 1H (300MHz) de la 1,3-PBOX et du couplage m-COOH/1,3-PBOX (essai P1) dans le DMSO- d_6
~ 229 ~

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODÈLES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

Essai P3 : (190°C - 60 min en masse)

RMN ¹H (DMSO-d₆), δ, ppm) : 3,64 (4H, s, H₇); 4,38 (4H, s, H₆); 7,25-7,16 (8H, m, H₃ et H₄); 7,53 (1H, m, H_{9c}); 8,02-7,72 (14H, m, H_{1a}, H_{1b}, H_{1c}, H₂, H₅, H_{9b}); 8,31 (1H, m, H_{9a}); 8,83 (2H, s, H₈).

RMN ¹³C (DMSO-d₆), δ, ppm) : 38,5 (C₁₄); 63,4 (C₁₃); 118,6 (C₆); 119 (C₉); 125,5 (C₁₁); 126,4 (C_{17a}); 128,4 (C_{17c}); 129,1 (C_{1c}); 129,8 (C_{17b}); 130,3 (C_{1a}); 131,9 (C₁₀); 132,1 (C₄); 132,6 (C₅); 133,2 (C_{1b}); 134,6 (C₁₆); 137,3 (C₂); 159,5 (C₈); 159,7 (C₇); 165,1 (C₁₂); 166,2 (C₁₅); 193,7 (C₃).

IRTF (cm⁻¹) : 3364 (NH amide), 1714 (C=O ester), 1651-1528 (CONH amide), 1651 (C=O cétone), 1589-1497 (C=C aromatique), 1234 (C-O éther).

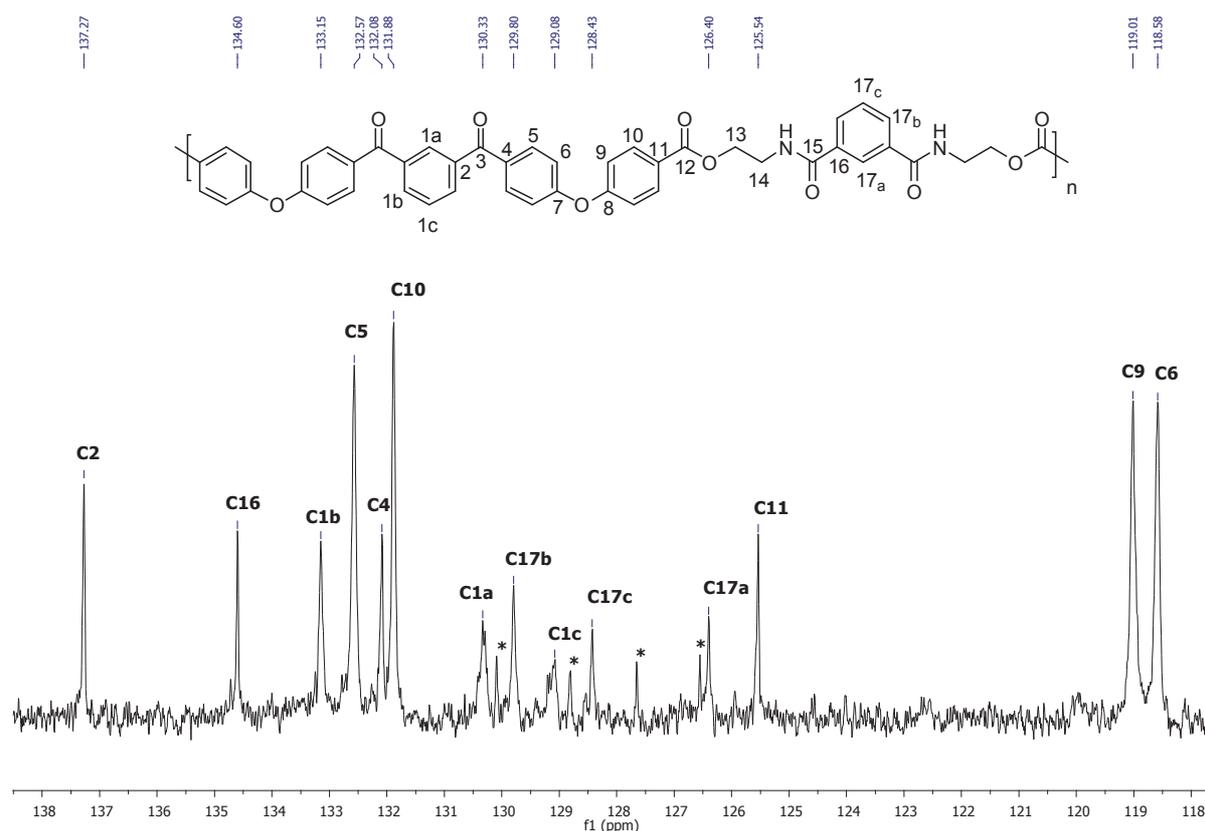


Figure IV. 49 : Spectre RMN ¹³C (75MHz) dans le DMSO-d₆ du couplage
m-COOH/1,3-PBOX (essai P3) (* = 1,3-PBOX)

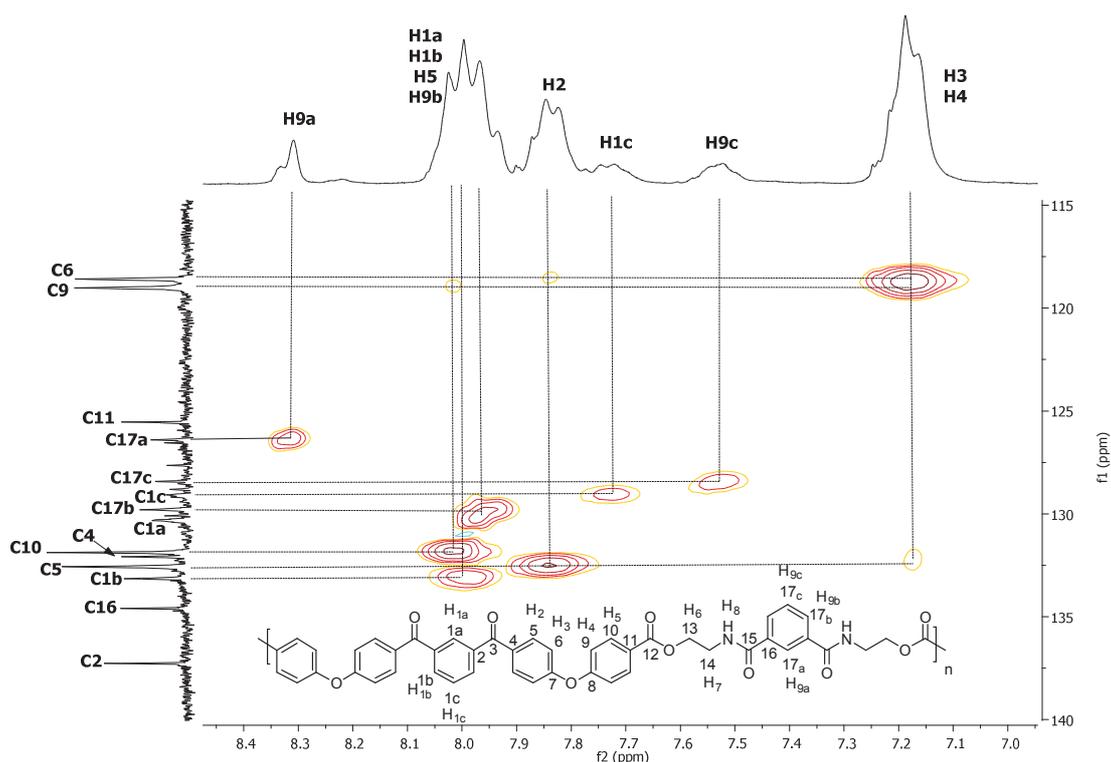


Figure IV. 50 : Spectre 2D RMN HSQC (75MHz) dans le DMSO-d₆ du couplage m-COOH/1,3-PBOX (essai P3)

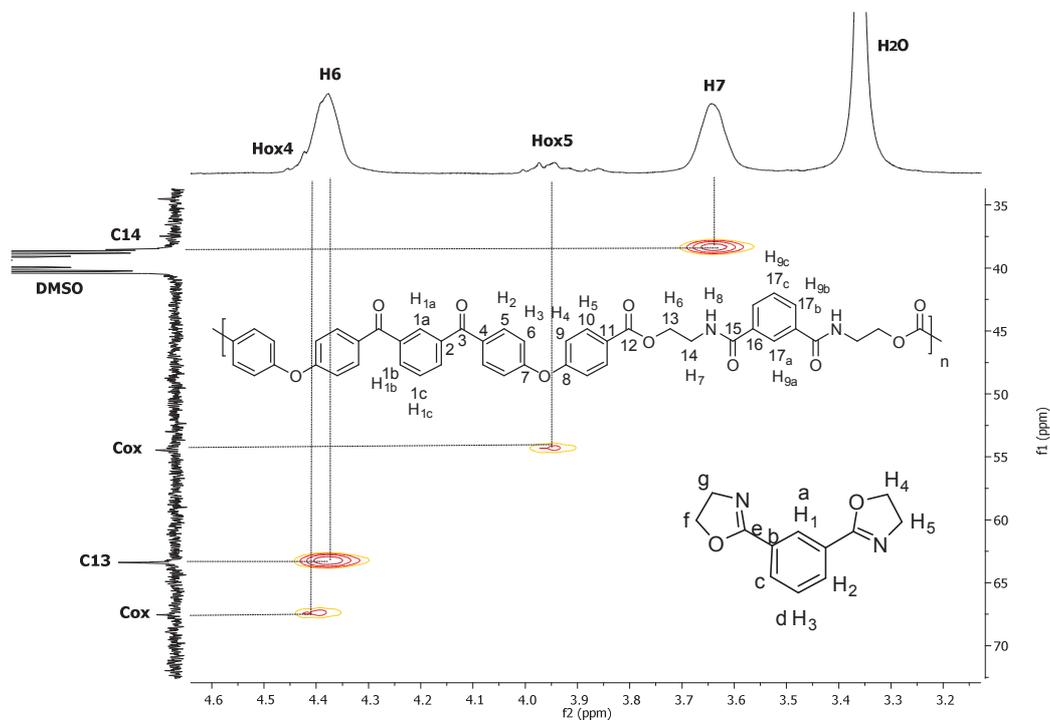


Figure IV. 51 : Spectre 2D RMN HSQC (75MHz) dans le DMSO-d₆ du couplage m-COOH/1,3-PBOX (essai P3)

IV.5.1.c. Le couplage m-COOH/1,4-PBOX

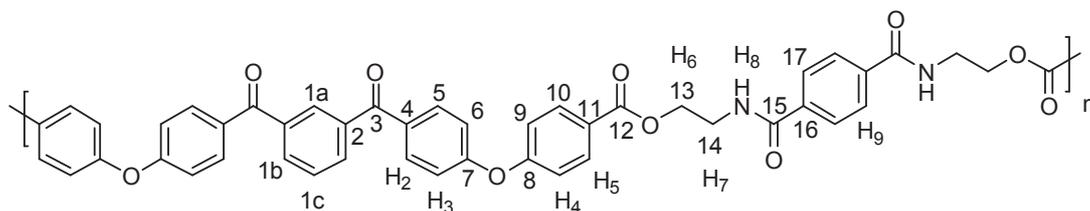


Figure IV. 52 : Unité de répétition du couplage m-COOH/1,4-PBOX

RMN ^1H (DMSO- d_6), δ , ppm) : 3,63 (4H, s, H₇); 4,38 (4H, s, H₆); 7,19-7,17 (8H, m, H₃ et H₄); 8,0-7,75 (16H, m, H_{1a}, H_{1b}, H_{1c}, H₂, H₅, H₉); 8,82 (4H, s, H₈).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6), δ , ppm) : 38,5 (C₁₄); 63,4 (C₁₃); 118,6 (C₆); 119 (C₉); 125,6 (C₁₁); 127,3 (C₁₇); 129,1 (C_{1c}); 130,3 (C_{1a}); 131,9 (C₁₀); 132,1 (C₄); 132,6 (C₅); 133,2 (C_{1b}); 136,6 (C₁₆); 137,3 (C₂); 159,5 (C₈); 159,7 (C₇); 165,1 (C₁₂); 166,0 (C₁₅); 193,7 (C₃).

IRTF (cm^{-1}) : 3330 (NH amide), 1714 (C=O ester), 1648-1536 (CONH amide), 1648 (C=O cétone), 1590-1497 (C=C aromatique), 1234 (C-O éther).

Essai P34 en masse :

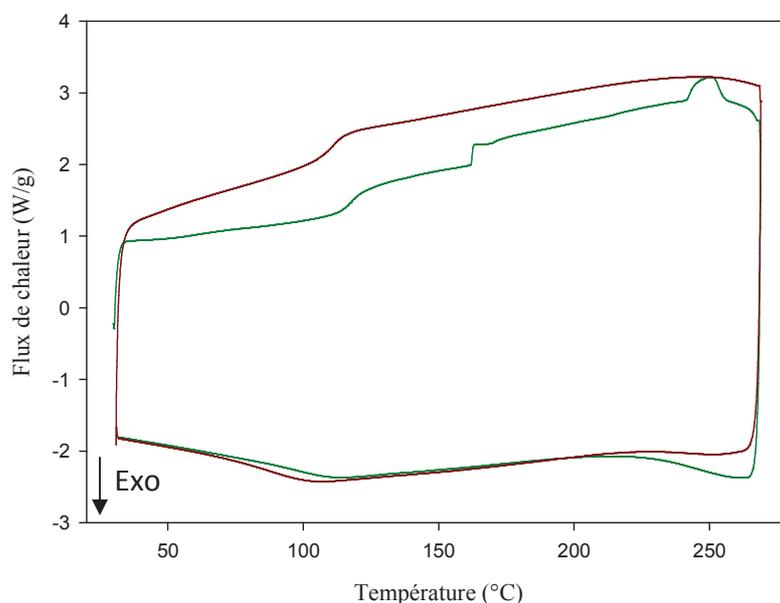


Figure IV. 53 : Thermogramme DSC du couplage m-COOH/1,4-PBOX (essai P34) jusqu'à 270°C (cycle 1 : vert ; cycle 2 : rouge)

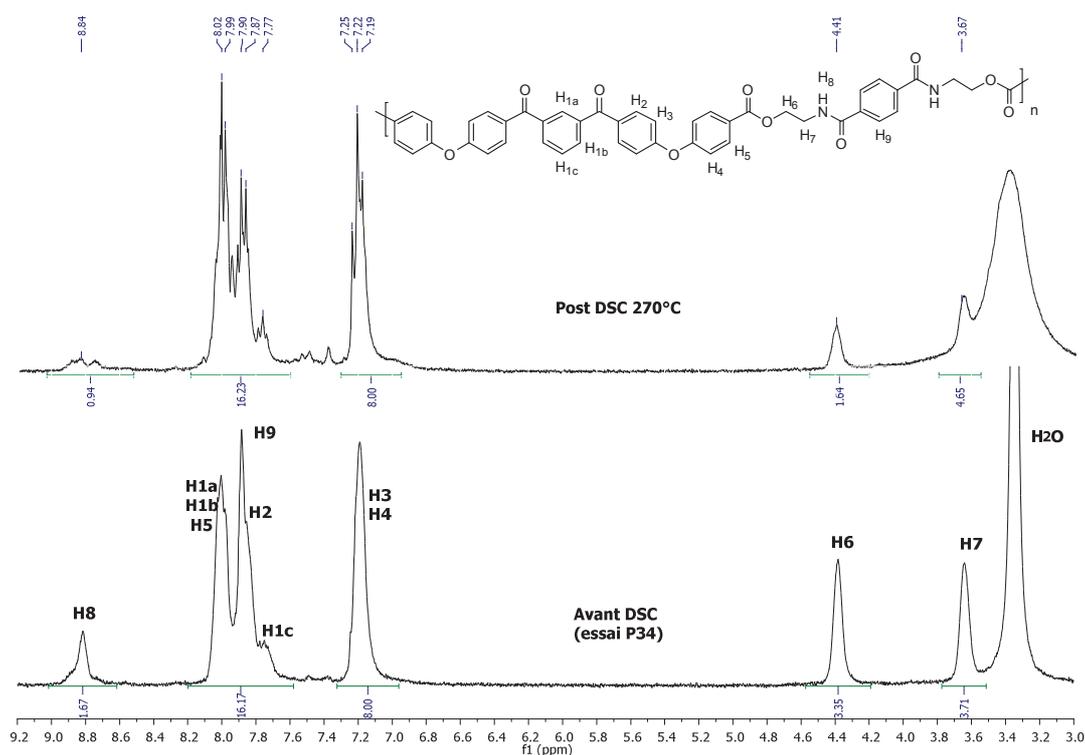


Figure IV. 54 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO- d_6 du couplage m-COOH/1,4-PBOX (essai P34) avant et après DSC jusqu'à 270°C

Essai P41 en solution :

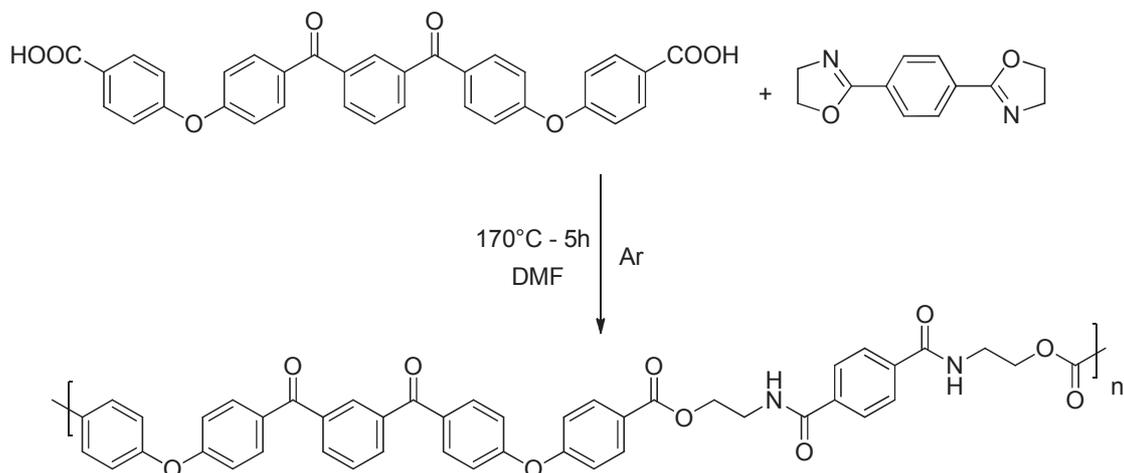


Figure IV. 55 : Couplage en solution m-COOH/1,4-PBOX

Dans un ballon de 10 mL, équipé d'une agitation magnétique, sont ajoutés le HOOC-EKKE-COOH *mé*ta substitué (0,068 g, 0,122 mmol), la 1,4-PBOX (0,0264 g, 0,122 mmol) et 1 mL de DMF. Le milieu réactionnel est balayé sous flux d'argon pendant 5 minutes

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES ET DE POLYMERES POUR LE RTM

puis scellé. Le mélange est alors chauffé à 170°C pendant 5 heures. Le milieu réactionnel encore chaud est ensuite précipité dans de l'eau. Après filtration et séchage sous vide à 100°C pendant 18 heures, une poudre blanche est récupérée.

RMN ^1H (DMSO- d_6), δ , ppm) : 3,64 (4H, s, H₇); 4,38 (4H, s, H₆); 7,20 (8H, m, H₃ et H₄); 8,02-7,73 (16H, m, H_{1a}, H_{1b}, H_{1c}, H₂, H₅, H₉); 8,82 (4H, s, H₈).

IRTF (cm^{-1}) : 3289 (N-H amide), 1716 (C=O ester), 1649 (C=O cétone), 1631-1546 (CONH amide), 1591-1497 (C=C aromatique), 1236 (C-O éther).

T_f (DSC) : 249°C (Pas de littérature) - **T_g** = 110°C

T_{seuil de stabilité} (DSC et RMN) : < 270°C - **T_{perte de masse 5%} (ATG)** : 288°C (sous azote)

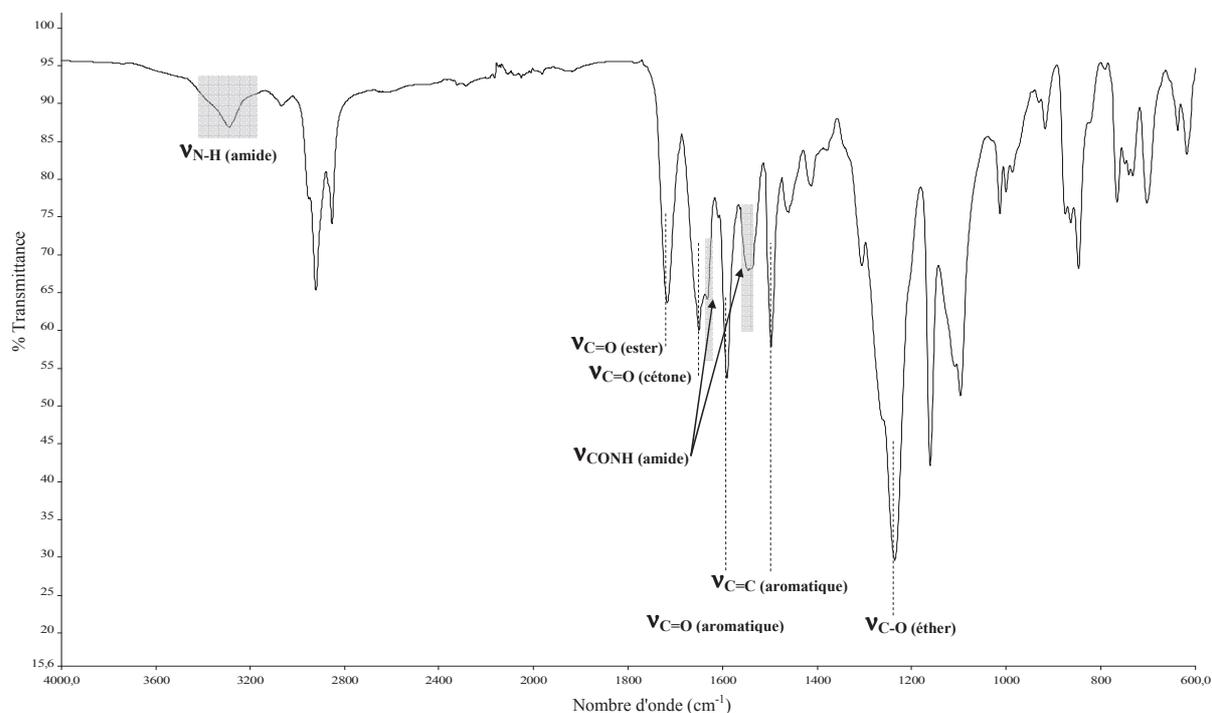


Figure IV. 56 : Spectre IRTF à l'état solide de l'essai P41

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

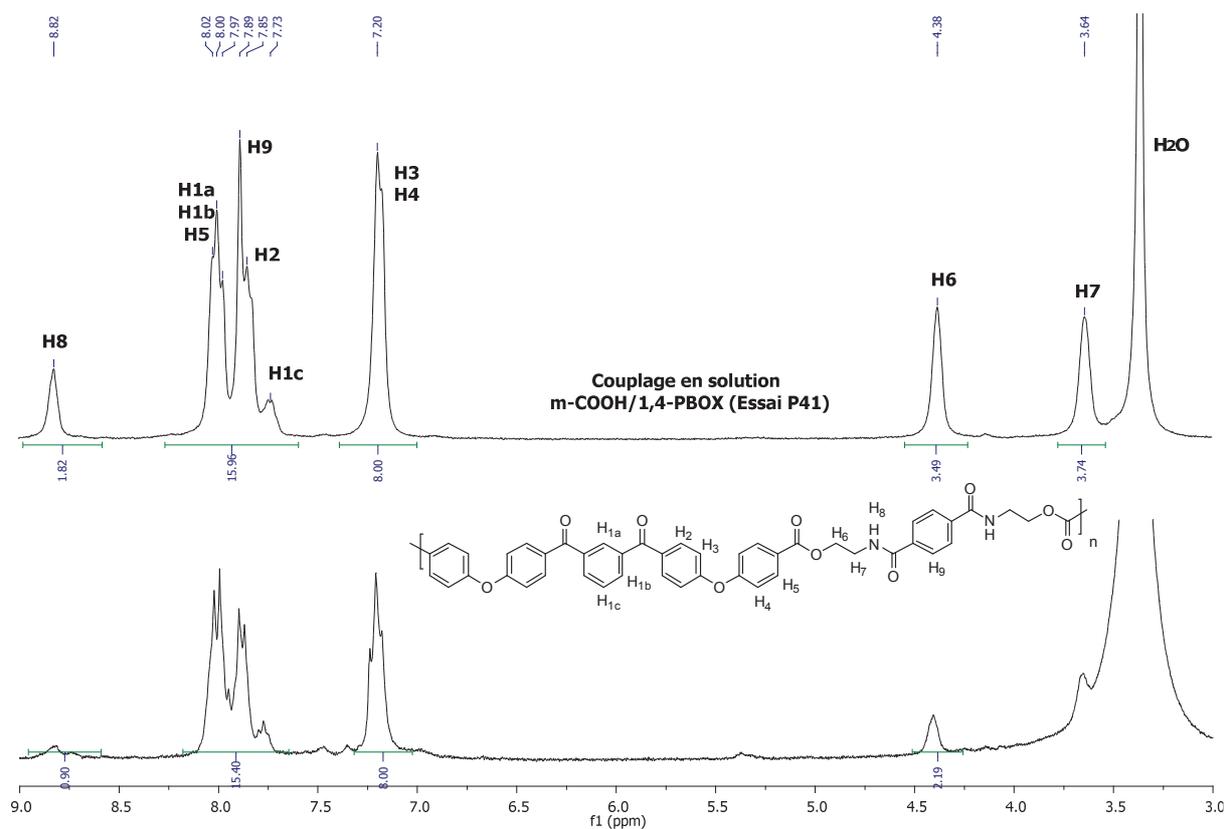


Figure IV. 57 : Superposition des spectres RMN 1H (300MHz) dans le DMSO-d₆ de l'essai P41 brut et après DSC jusqu'à 270°C

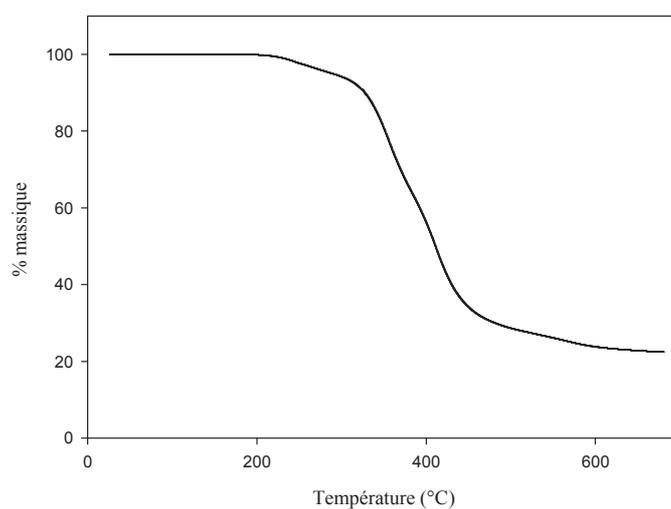


Figure IV. 58 : Thermogramme ATG de l'essai P41 sous N₂

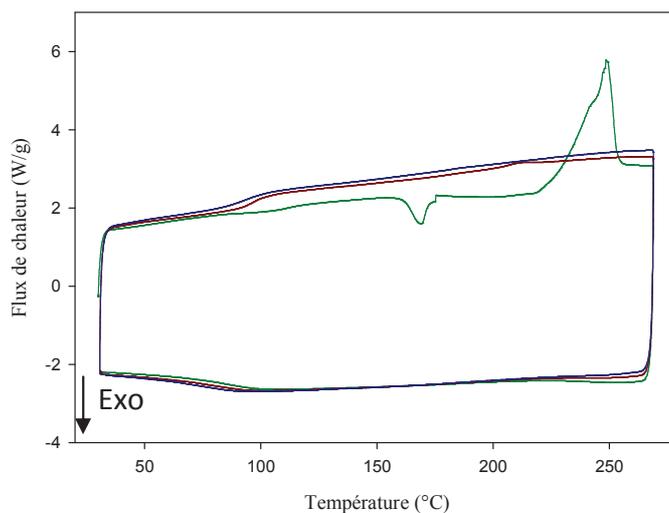


Figure IV. 59 : Thermogramme DSC jusqu'à 270°C de l'essai P41
(cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau IV. 14 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 270°C de l'essai P41

Cycle	T_f (°C)	ΔH (J/g)	T_c (°C)	ΔH (J/g)	T_g (°C)
1 (vert)	249	37,5	162	4,4	112
2 (rouge)	/	/	/	/	96,8
3 (bleu)	/	/	/	/	92

IV.5.1.d. Le couplage p-COOH/1,3-PBOX

Essai P21

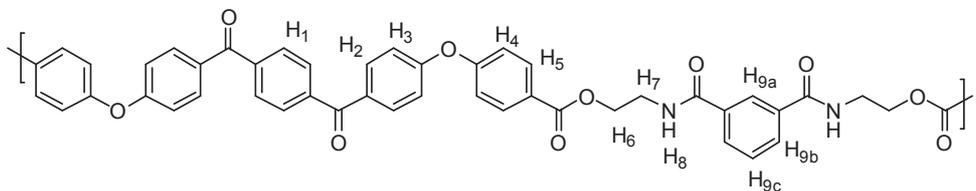


Figure IV. 60 : Unité de répétition théorique du couplage p-COOH/1,3-PBOX

RMN ¹H (DMSO-d₆), δ, ppm) : 3,66 (4H*, s, H₇); 4,41 (2,5H*, s, H₆); 7,26-7,16 (8H, m, H₃ et H₄); 7,57 (2H*, m, H_{9c}); 8,08-7,88 (14H, m, H₁, H₂, H₅, H_{9b}); 8,31 (0,5H*, s, H_{9a}); 8,83 (1H*, s, H₈). (* = intégration différente de la théorie)

IRTF (cm⁻¹) : 2996 (NH amide), 1717 (C=O ester), 1644 (CONH amide et C=O cétone), 1591-1496 (C=C aromatique), 1236 (C-O éther).

IV.5.1.e. Le couplage p-COOH/1,4-PBOX

Essai P20

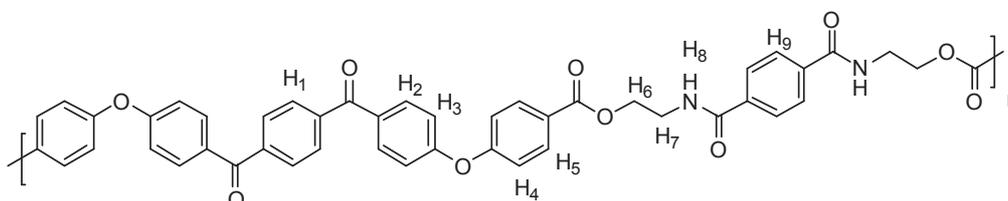


Figure IV. 61 : Unité de répétition théorique du couplage p-COOH/1,4-PBOX

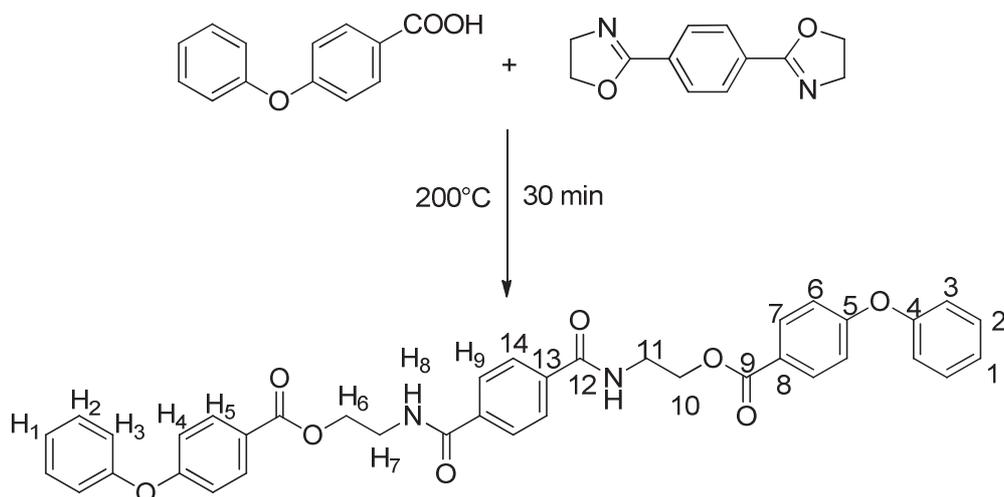
RMN ¹H (DMSO-d₆), δ, ppm) : 3,66 (2,7H*, s, H₇); 4,40 (1,9H*, s, H₆); 7,23 (8H, m, H₃ et H₄); 8,03-7,89 (15H*, m, H₁, H₂, H₅, H₉); 8,82 (1H*, s, H₈). (* = intégration différente de la théorie)

IRTF (cm⁻¹) : 3287 (NH amide), 1717 (C=O ester), 1643-1547 (CONH amide), 1643 (C=O cétone), 1590-1495 (C=C aromatique), 1239 (C-O éther).

IV.5.2 Les molécules modèles

IV.5.2.a. La molécule modèle ester-amide M-EA

Essai P35



Dans un autoclave de 150 mL (APx), l'acide 4-phénoxybenzoïque (1,5 g, 0,007 mol) et la 1,4-phénylène bisoxazoline (1,4-PBOX, 0,757 g, 0,0035 mol) sont placés pendant 30 minutes à 200°C sans agitation dans un milieu clos, préalablement mis sous atmosphère inerte (azote). Après refroidissement, une poudre beige est récupérée.

RMN ¹H (DMSO-d₆), δ, ppm) : 3,67-3,62 (4H, m, H₇); 4,40-4,37 (4H, t, H₆); 7,12-7,03 (8H, m, H₃ et H₄); 7,26-7,21 (2H, t, H₁); 7,48-7,42 (4H, m, H₂); 8,0-7,90 (8H, m, H₅ et H₉); 8,83-8,79 (2H, t, H₈).

RMN ¹³C (DMSO-d₆), δ, ppm) : 38,56 (C₁₁); 63,23 (C₁₀); 117,29 (C₆); 119,97 (C₃); 124,16 (C₈); 124,77 (C₁); 127,25 (C₁₄); 130,37 (C₂); 131,75 (C₇); 136,65 (C₁₃); 155,02 (C₄); 161,34 (C₅); 165,23 (C₉); 166,01 (C₁₂).

IRTF (cm⁻¹) : 3293 (N-H amide), 1714 (C=O ester), 1629-1548 (CONH amide), 1589-1489 (C=C aromatique), 1241 (C-O éther).

T_f (DSC) : 195°C (Pas de littérature) - **T_c (DSC)** : 178°C

T_{seuil de stabilité (DSC et RMN)} : < 250°C - **T_{perte de masse 5% (ATG)}** : 260,6°C (sous azote)

Masse exacte (ESI-TOF-HRMS) : 667,2045 (m/z mesuré de l'ion [M+Na]⁺ / Théorie : 667,2056)

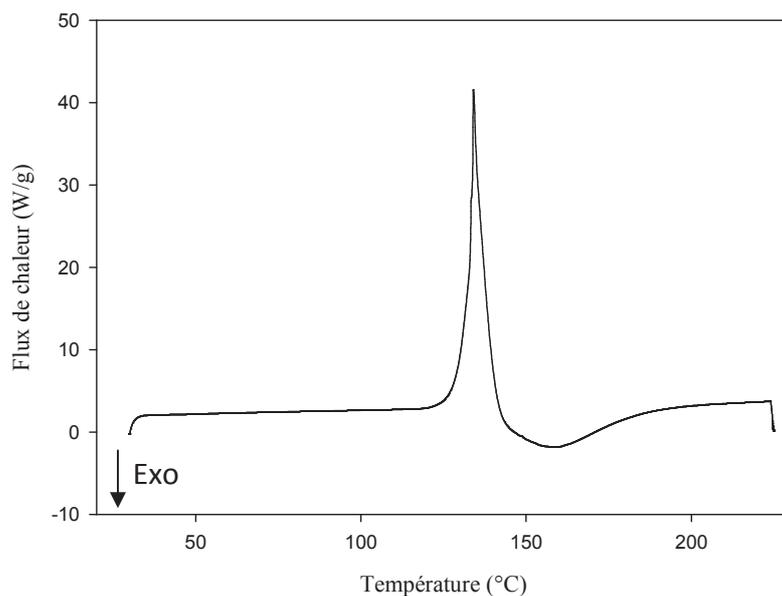


Figure IV. 62 : Thermogramme DSC du mélange physique DPE-COOH/1,4-PBOx jusqu'à 225°C

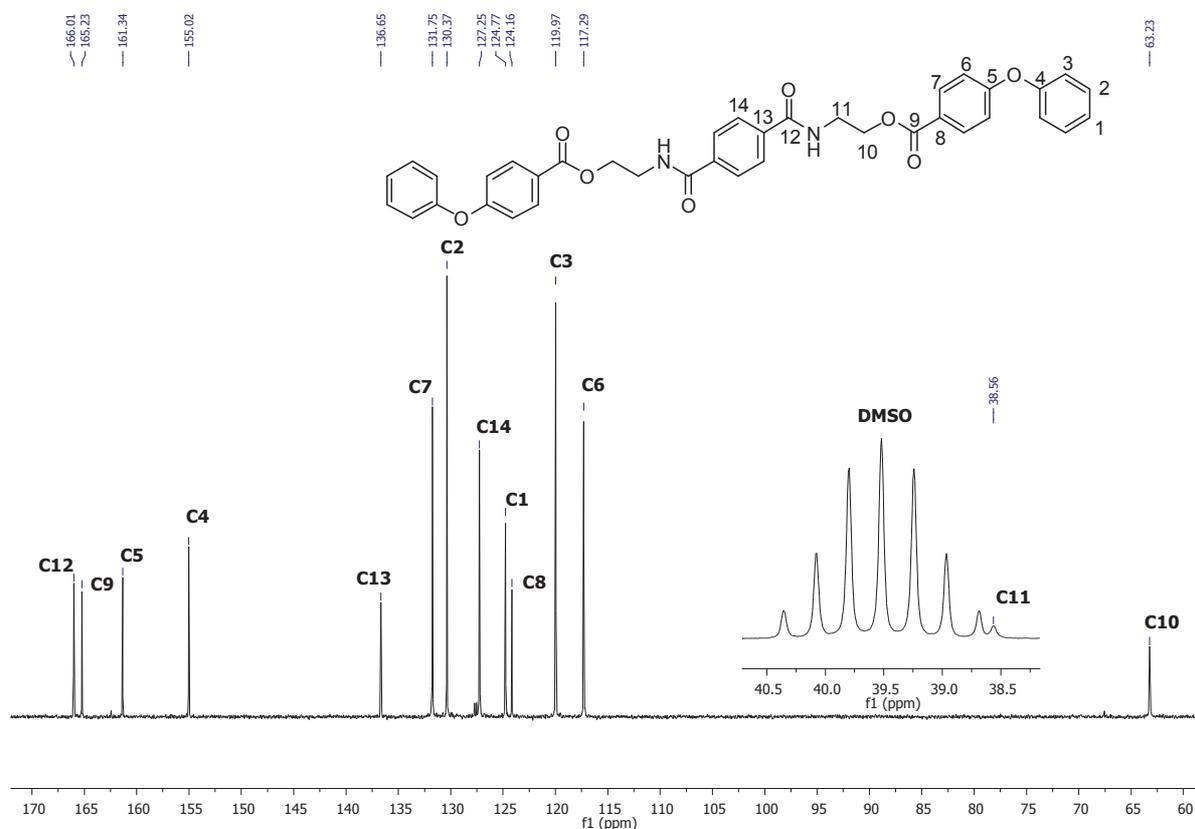


Figure IV. 63 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) de la molécule M-EA dans le DMSO- d_6

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

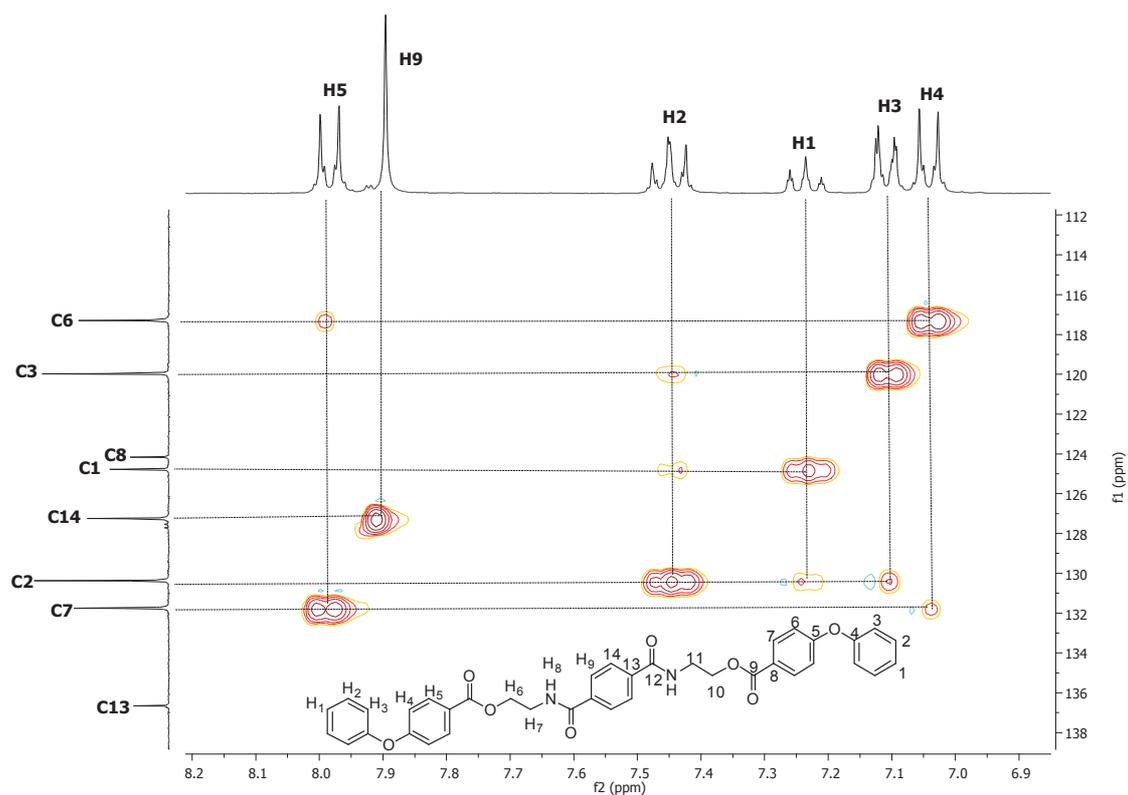


Figure IV. 64 : Spectre 2D RMN HSQC de la molécule M-EA dans le DMSO-d₆

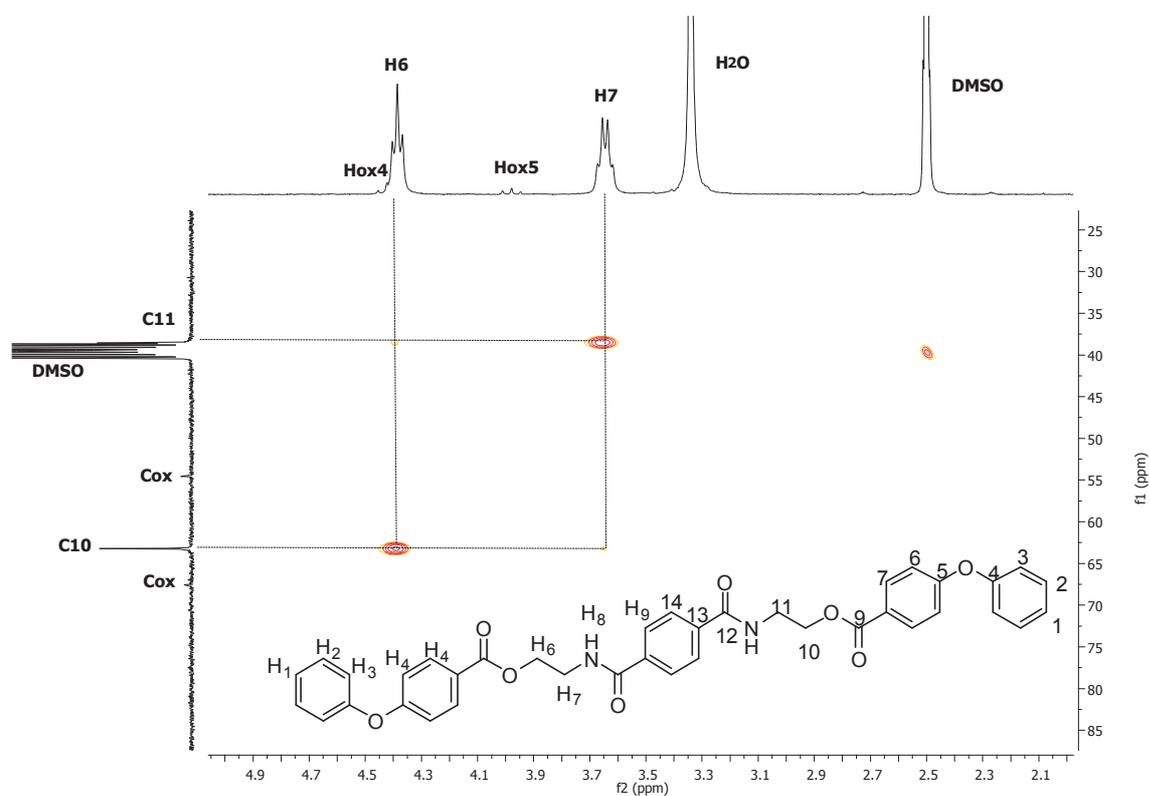


Figure IV. 65 : Spectre 2D RMN HSQC de la molécule M-EA dans le DMSO-d₆

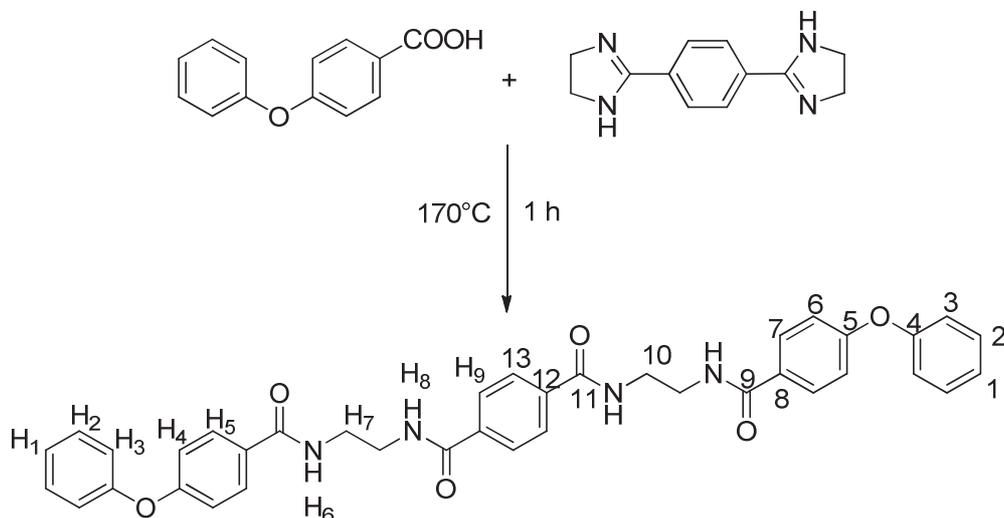
CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

Tableau IV. 15 : Propriétés thermiques des analyses DSC de la M-EA
jusqu'à 230, 250, 270 et 300°C

DSC	Cycle	T _f (°C)	ΔH(J/g)	T _c (°C)	ΔH(J/g)
230°C	1	205	80	179	86
	2	195	88	178	83
	3	194	86	177	81
250°C	1	205,5	83,2	176,2	76
	2	192,3	78,4	172,6	69,3
	3	190,6	75,2	169,8	66,8
270°C	1	206	82,5	169	60,1
	2	185,4	72,4	158	55,5
	3	178	60,1	146,5	46,8
300°C	1	196	81,6	151,6	43,8
	2	170,8	48,6	/	/
	3	/	/	/	/

IV.5.2.b. La molécule modèle amide aromatique M-A1

Essai P46bis



Dans un autoclave de 150 mL (APx), l'acide 4-phénoxybenzoïque (1,23 g, 0,0057 mol) et la 1,4-phénylène bisimidazoline (1,4-PBIM, 0,614 g, 0,0029 mol) sont placés pendant 1 heure à 170°C sans agitation dans un milieu clos, préalablement mis sous atmosphère inerte (azote). Après refroidissement, un solide est récupéré puis broyé afin d'obtenir une poudre beige.

RMN ¹H (DMSO-d₆), δ, ppm) : 3,76 (7H, s, H₇); 6,99-6,96 (4H, d, H₄); 7,10-7,07 (4H, d, H₃); 7,22-7,17 (2H, t, H₁); 7,46-7,40 (4H, t, H₂); 8,03-7,92 (8H, m, H₅ et H₉).

RMN ¹³C (DMSO-d₆), δ, ppm) : 47,90 (C₁₀); 117,14 (C₆); 119,66 (C₃); 124,34 (C₁); 127,84 (C₁₃); 130,29 (C₂); 130,42 (C₈); 131,46 (C₇); 155,63 (C₄); 159,87 (C₁₂); 163,44 (C₅); 167,81 (C₉ et C₁₁).

IRTF (cm⁻¹) : 1624-1535 (CONH amide), 1586-1487 (C=C aromatique), 1228 (C-O éther).

T_f (DSC) : 154°C (Pas de littérature) - **T_c (DSC)** : 114°C

T_{seuil de stabilité} (DSC et RMN) : < 170°C - **T_{perte de masse 5%} (ATG)** : 232,5°C (sous azote)

Masse exacte (ESI-TOF-HRMS) : 665,2393 (m/z mesuré de l'ion [M+Na]⁺ / Théorie : 665,2376)

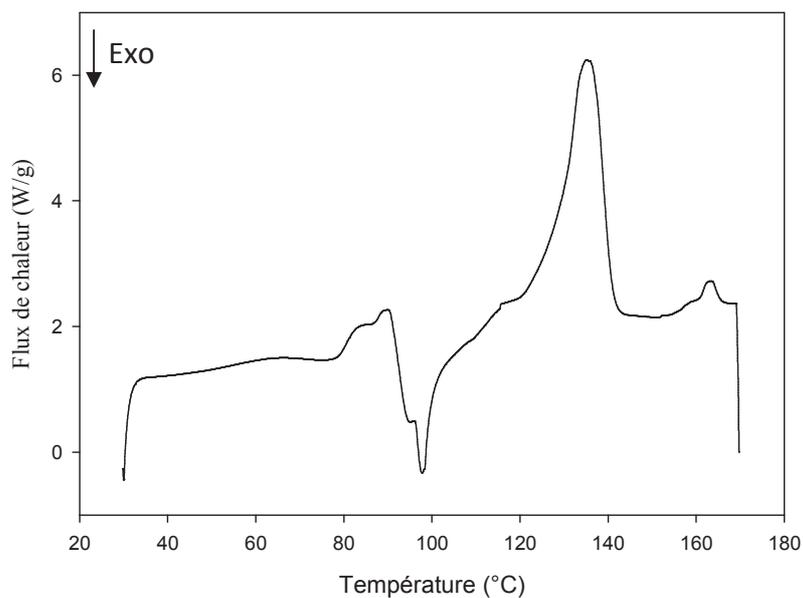


Figure IV. 66 : Thermogramme DSC du mélange physique DPE-COOH/1,4-PBIM jusqu'à 170°C

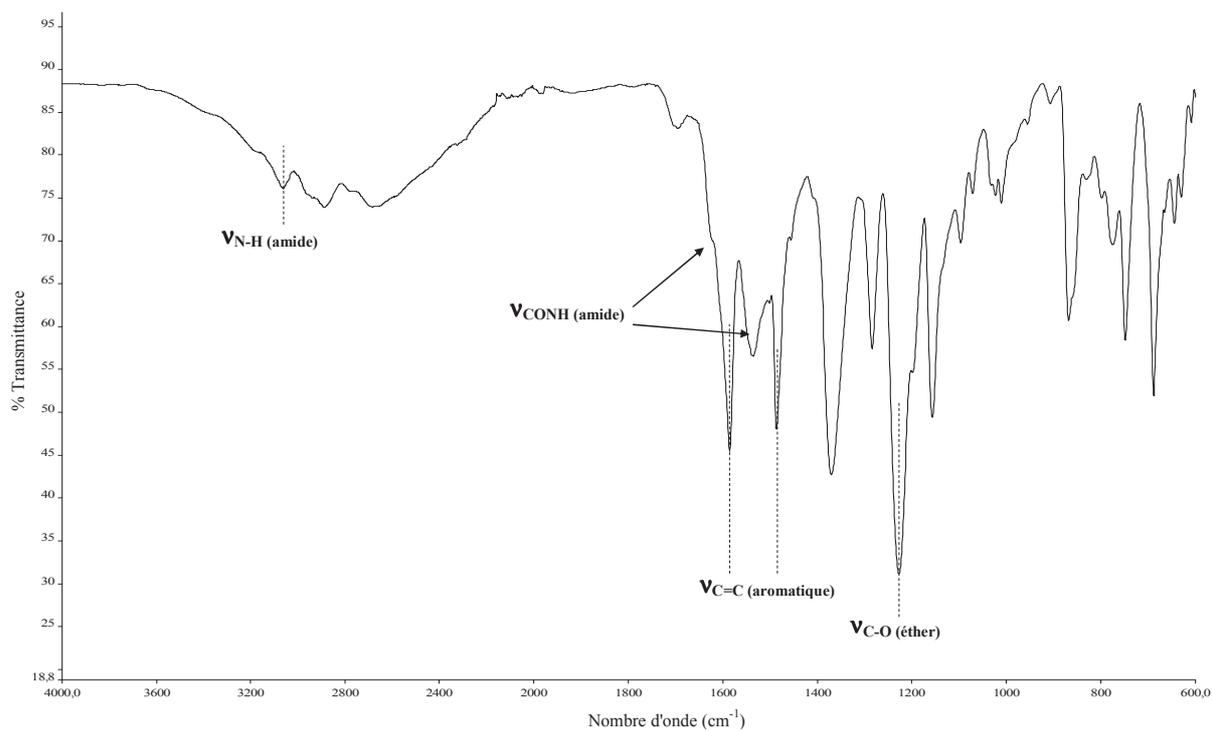


Figure IV. 67 : Spectre IRTF à l'état solide de la M-A1

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

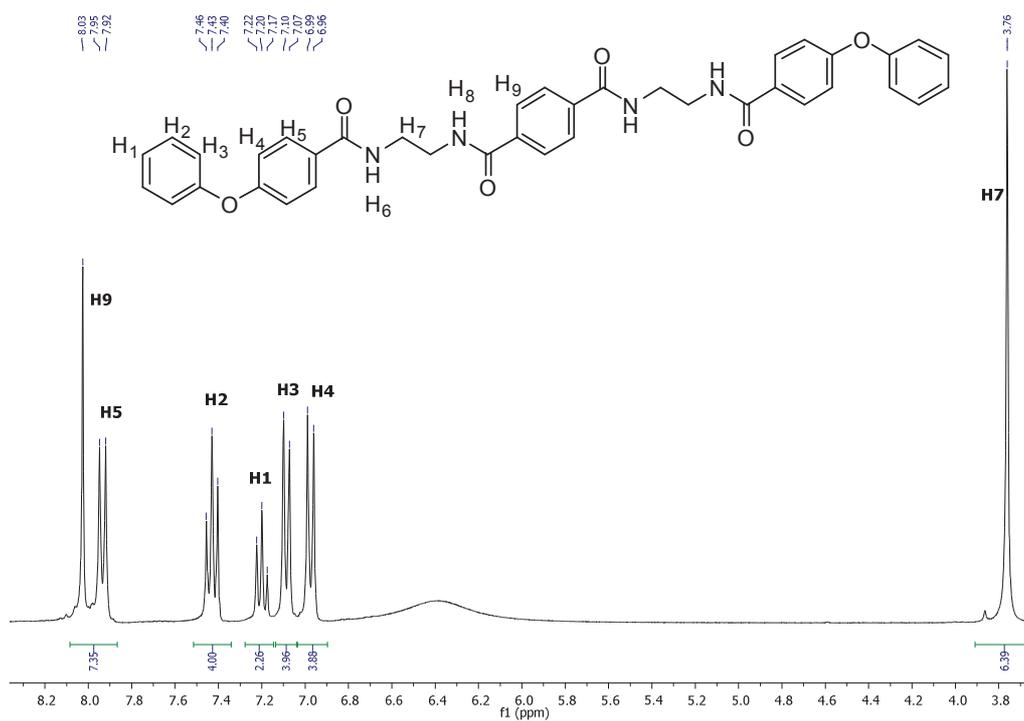


Figure IV. 68 : Spectre RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO-d_6 de la molécule M-A1
(essai P46bis)

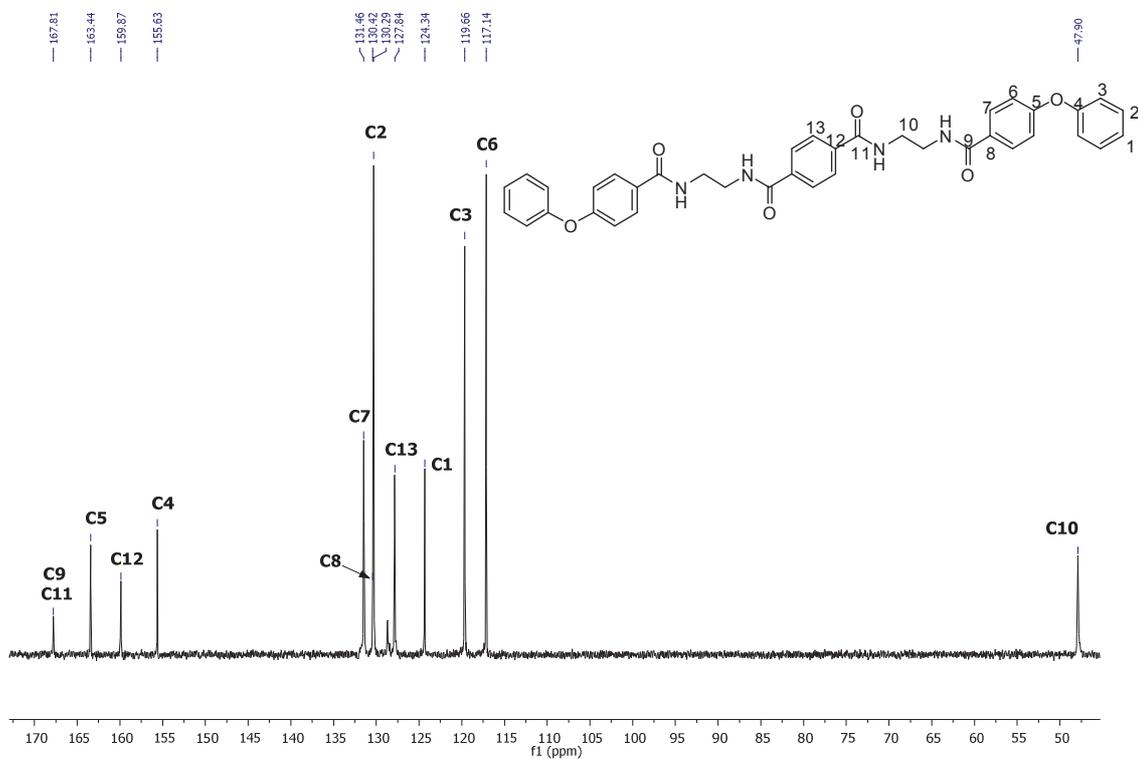
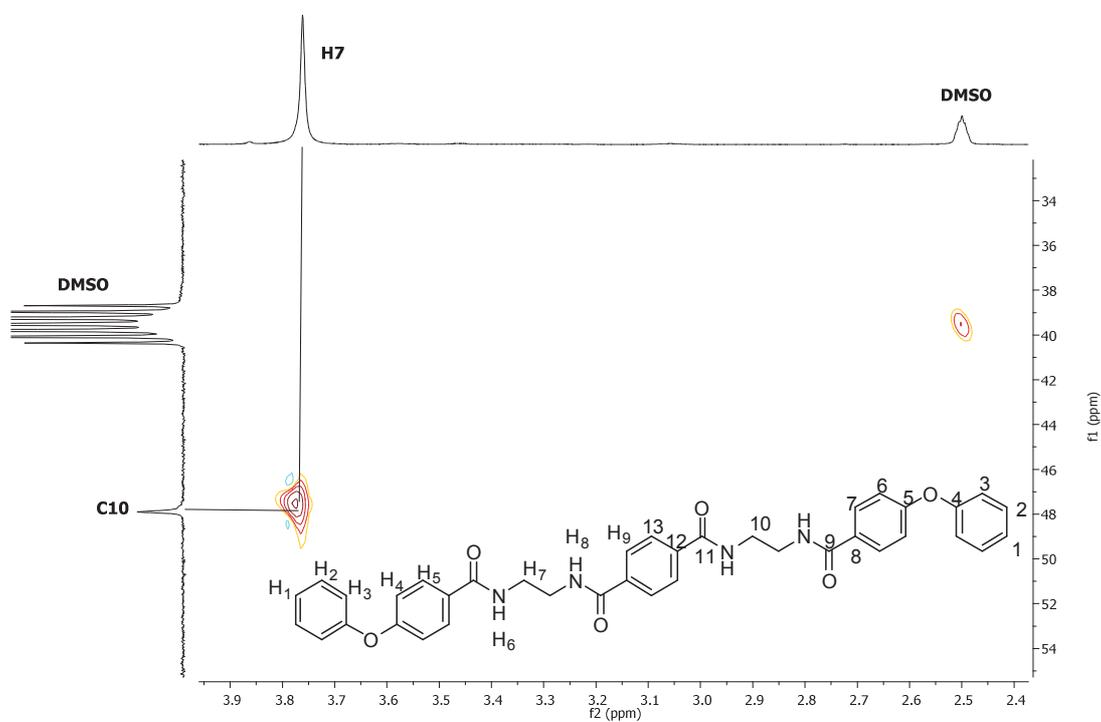
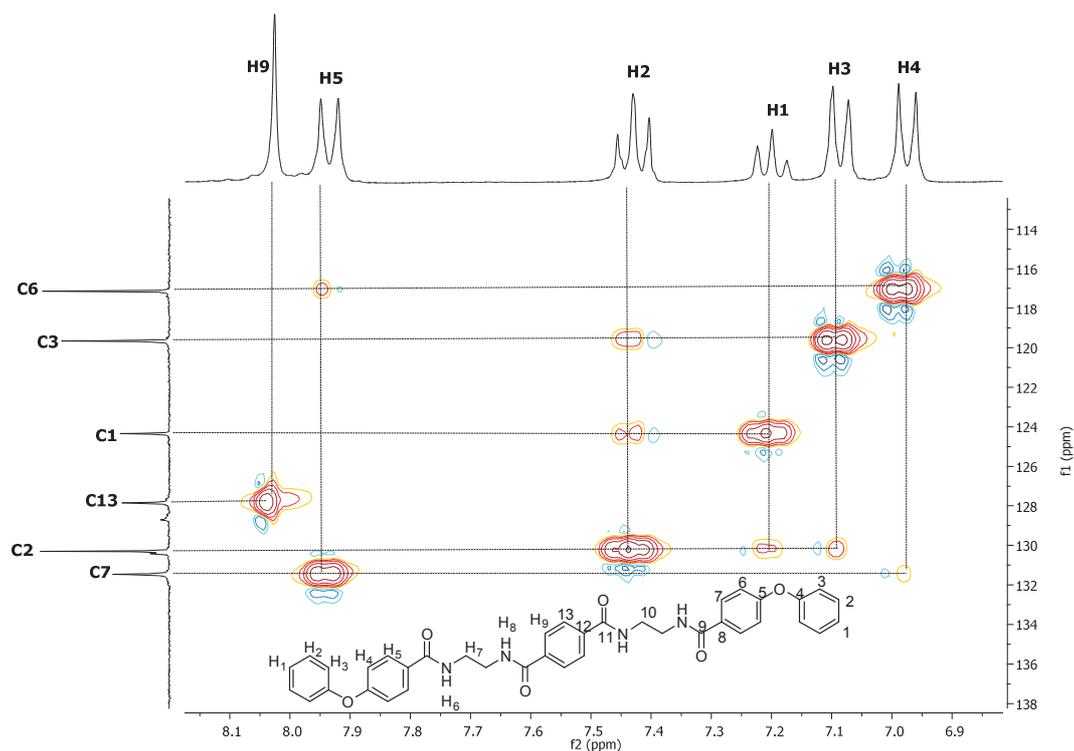


Figure IV. 69 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) dans le DMSO-d_6 de la molécule M-A1
(essai P46bis)

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM



CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

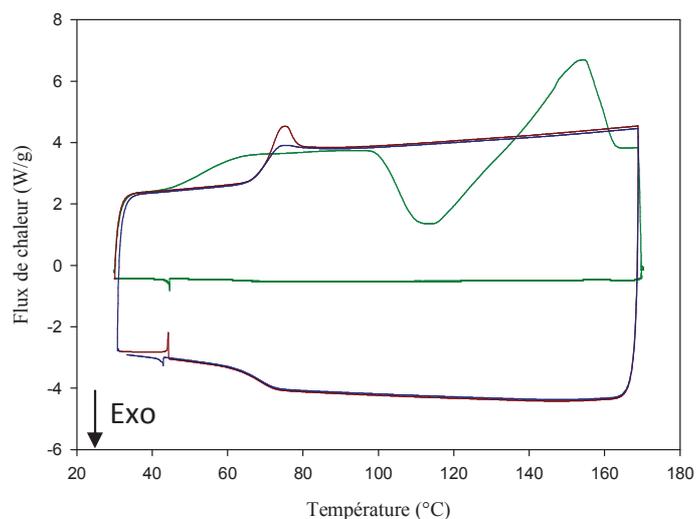


Figure IV. 72 : Thermogramme DSC jusqu'à 170°C sous azote de la molécule M-A1
(cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])

Tableau IV. 16 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 170°C de la molécule M-A1

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _g (°C)
1 (vert)	155	^a	^b 114	^a	55
2 (rouge)	/	/	/	/	70
3 (bleu)	/	/	/	/	70

^a Incalculable ; ^b Recristallisation lors de la première chauffe

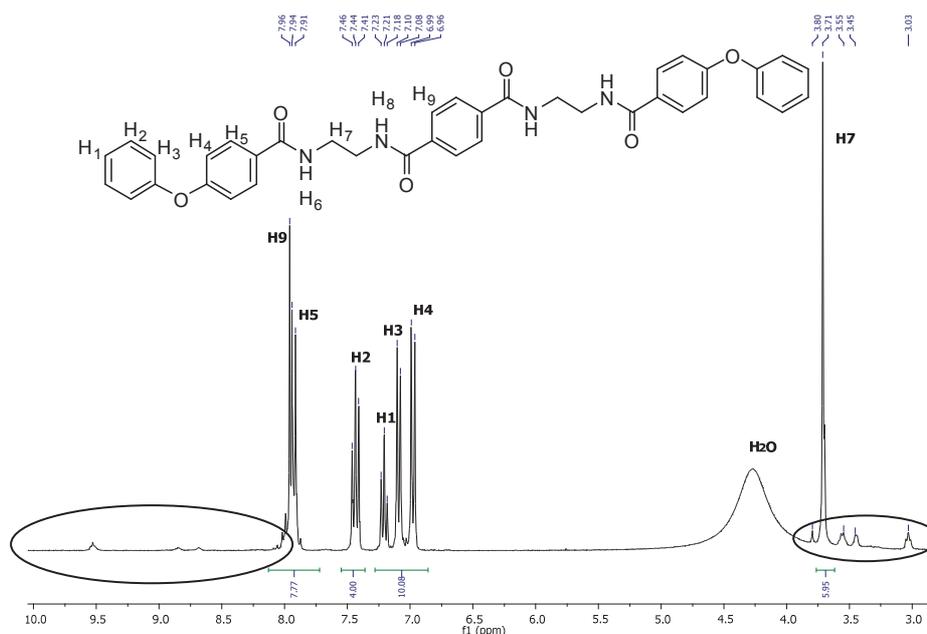
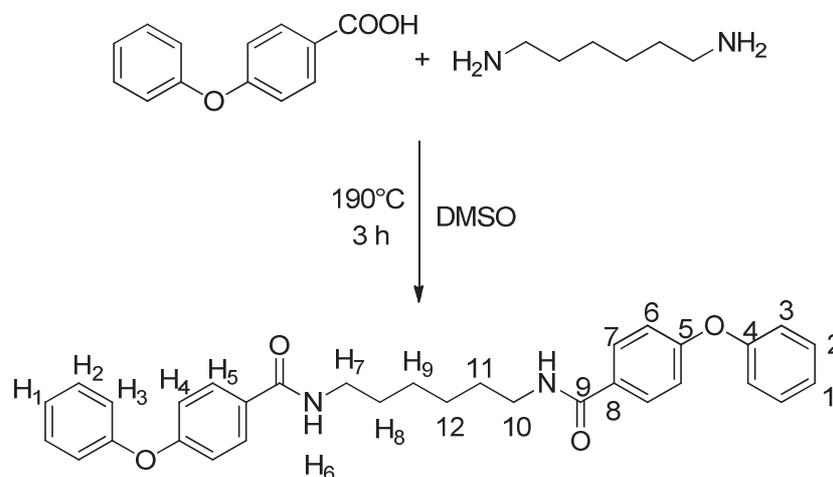


Figure IV. 73 : Spectre RMN 1H (300MHz) dans le DMSO-d₆ de la M-A1 après DSC jusqu'à
200°C
~ 246 ~

IV.5.2.c. La molécule modèle amide aliphatique C₆ M-A2

Essai P51bis



Dans un tricol de 100 mL, équipé d'un réfrigérant, d'un Dean Stark, d'un thermomètre, d'un flux d'azote et d'une agitation mécanique, sont ajoutés l'acide 4-phénoxybenzoïque (6,61 g, 0,0309 mol), l'héxaméthylènediamine (1,79 g, 0,0154 mol) et 10 mL de DMSO. Le mélange est chauffé à 190°C pendant 3 heures. Après refroidissement, 20 mL de DMSO sont ajoutés et le milieu réactionnel est filtré. Après séchage à 170°C sous vide pendant 18 heures, 0,426 g d'une poudre blanche sont récupérés (rendement : 5,4%).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm) : 1,53-1,33 (8H, m, H₈ et H₉); 3,27-3,20 (4H, m, H₇); 7,08-7,0 (8H, m, H₃ et H₄); 7,22-7,18 (2H, t, H₁); 7,46-7,40 (4H, t, H₂); 7,85-7,84 (4H, d, H₅); 8,42-8,36 (2H, t, H₆).

RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-d₆), δ, ppm) : 26,39 (C₁₂); 28,38 (C₁₁); 48,56 (C₁₀); 118,02 (C₆); 121,06 (C₃); 125,74 (C₈); 125,79 (C₁); 130,75 (C₂); 132,90 (C₇); 155,26 (C₄); 164,18 (C₅); 172,52 (C₉).

IRTF (cm⁻¹) : 3312 (N-H amide), 1630-1534 (CONH amide), 1589-1487 (C=C aromatique), 1246 (C-O éther).

T_f (DSC) : 177°C (Littérature : 183,0-184,3°C)⁷ - **T_c (DSC)** : 100°C

T_{seuil de stabilité} (DSC et RMN) : 350°C - **T_{perte de masse 5%} (ATG)** : 350,7°C (sous azote)

Masse exacte (ESI-TOF-HRMS) : 531,2278 (m/z mesuré de l'ion [M+Na]⁺ / Théorie : 531,226)

CAS n° : 103319-04-2

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

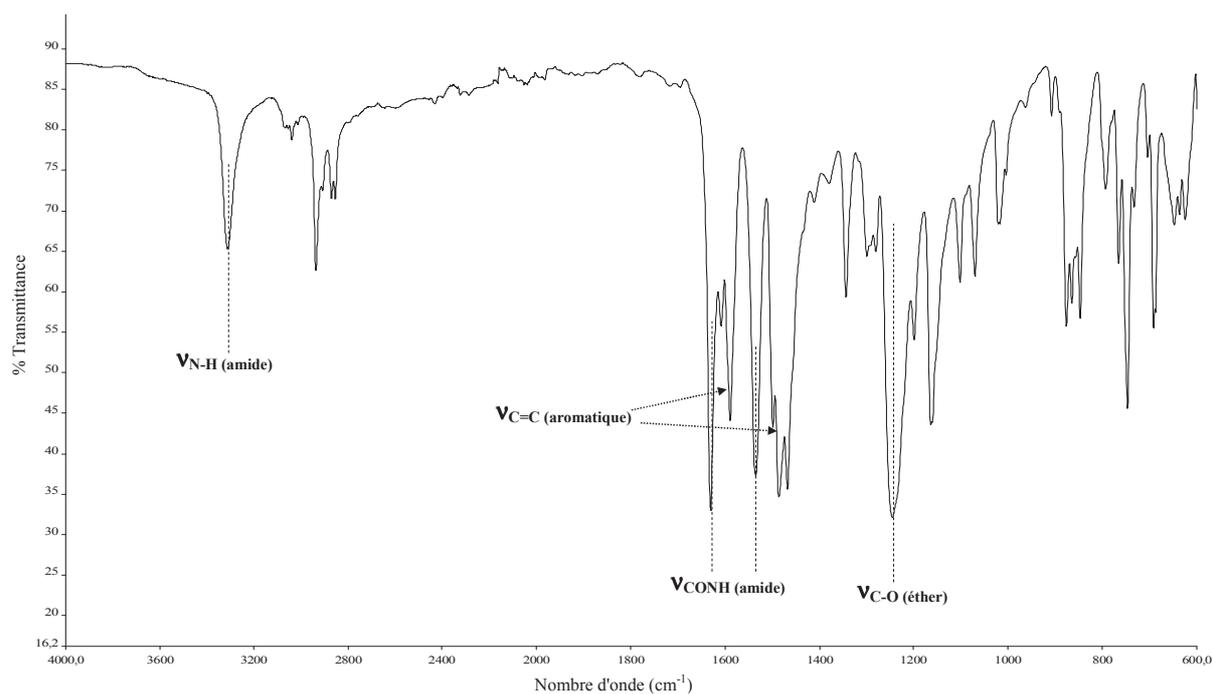


Figure IV. 74 : Spectre IRTF à l'état solide de M-A2

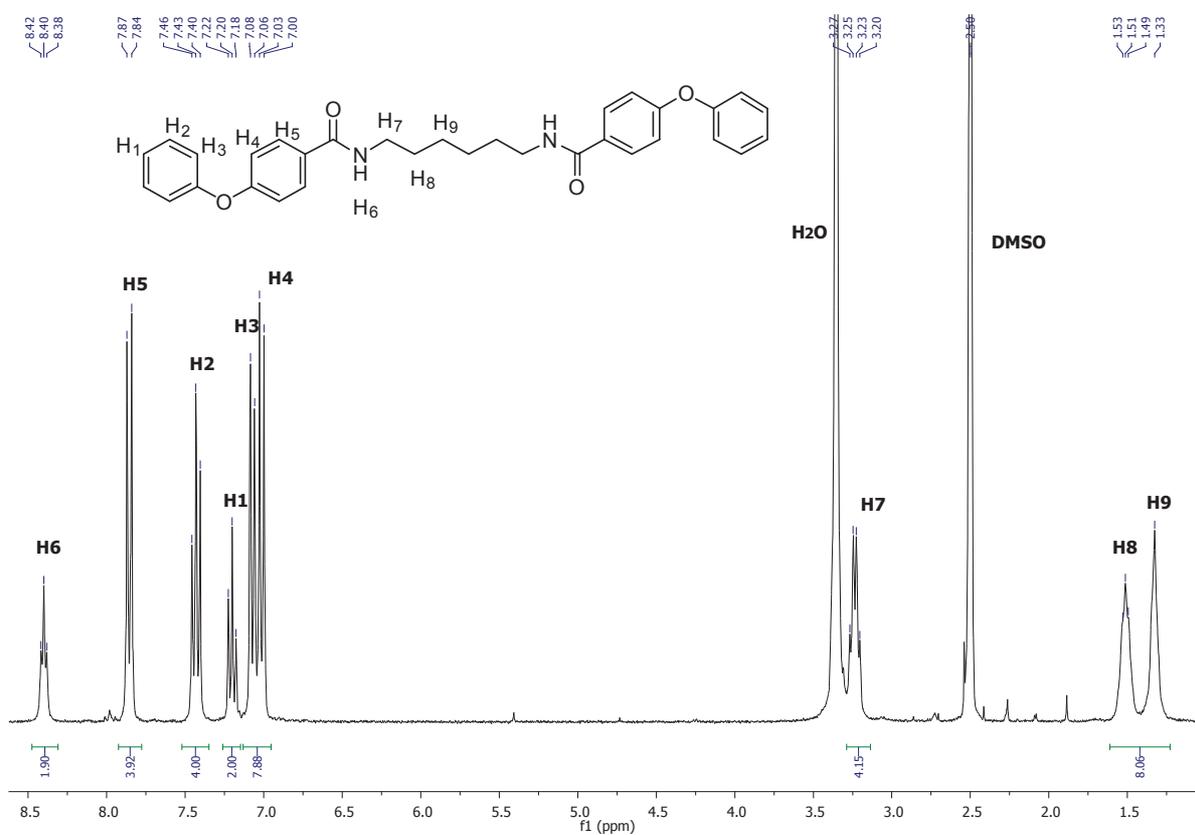


Figure IV. 75 : Spectre RMN ^1H (300MHz) dans le DMSO- d_6 de la molécule M-A2

(essai P51bis)

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

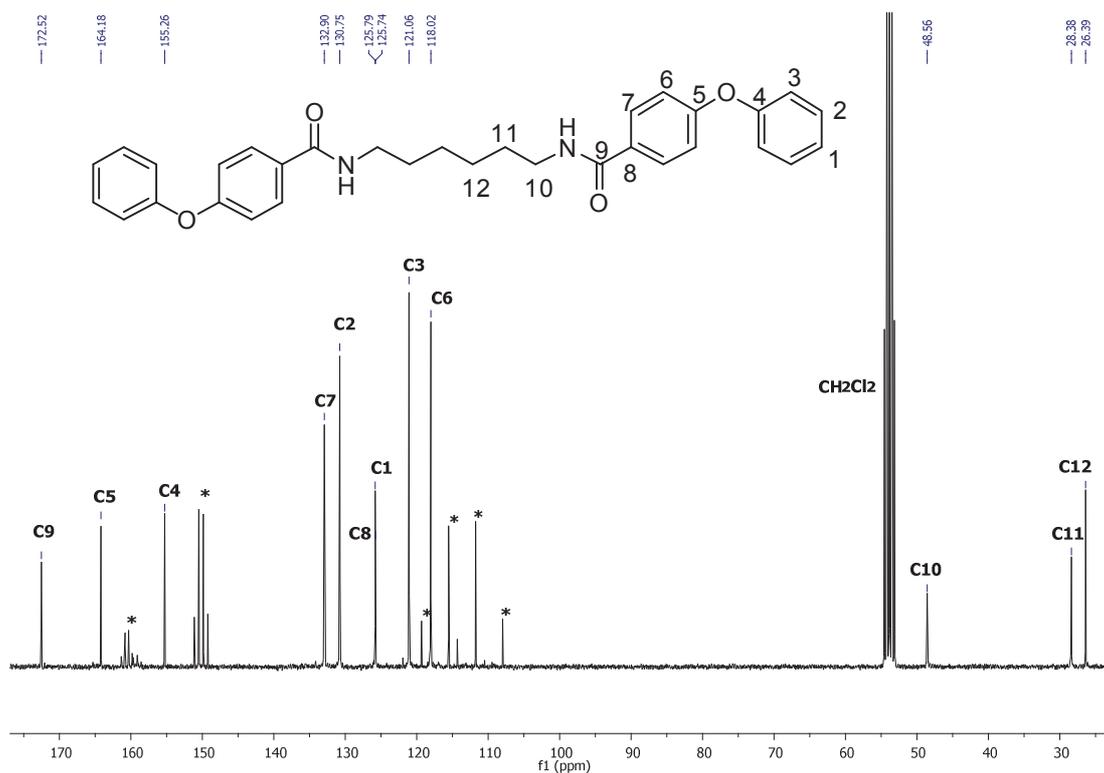


Figure IV. 76 : Spectre RMN ^{13}C (75MHz) de la molécule M-A2 (essai P51bis) dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

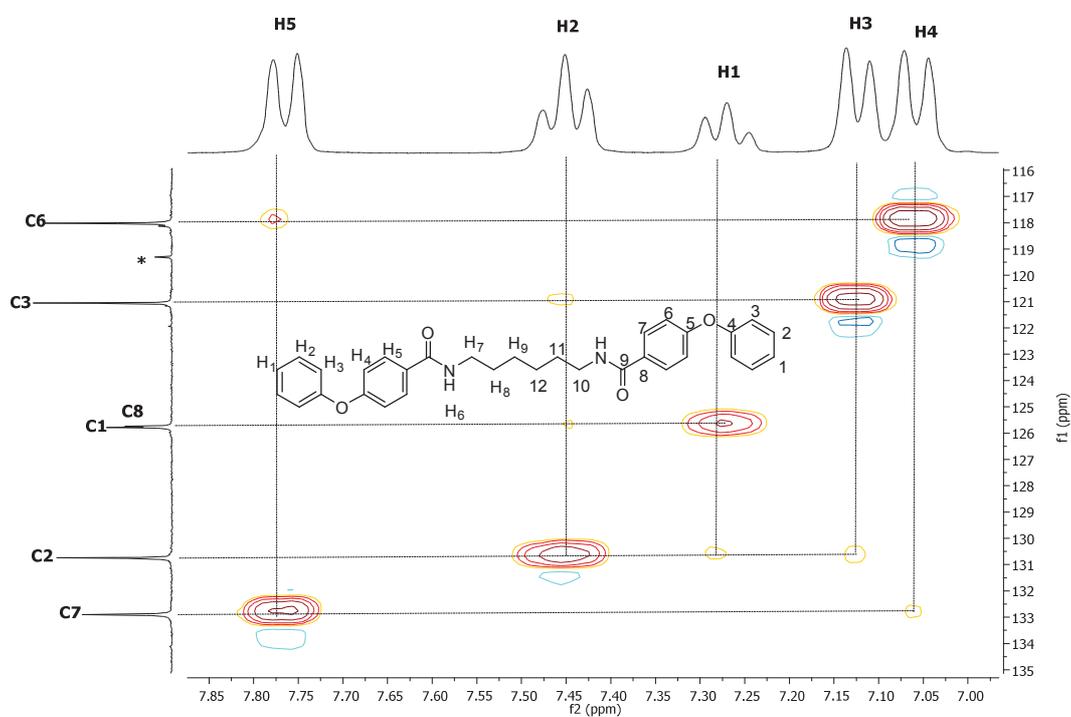


Figure IV. 77 : Spectre 2D RMN HSQC de la molécule M-A2 (essai P51bis) dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$ (* = ATFA)

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MOLECULES MODELES
ET DE POLYMERES POUR LE RTM

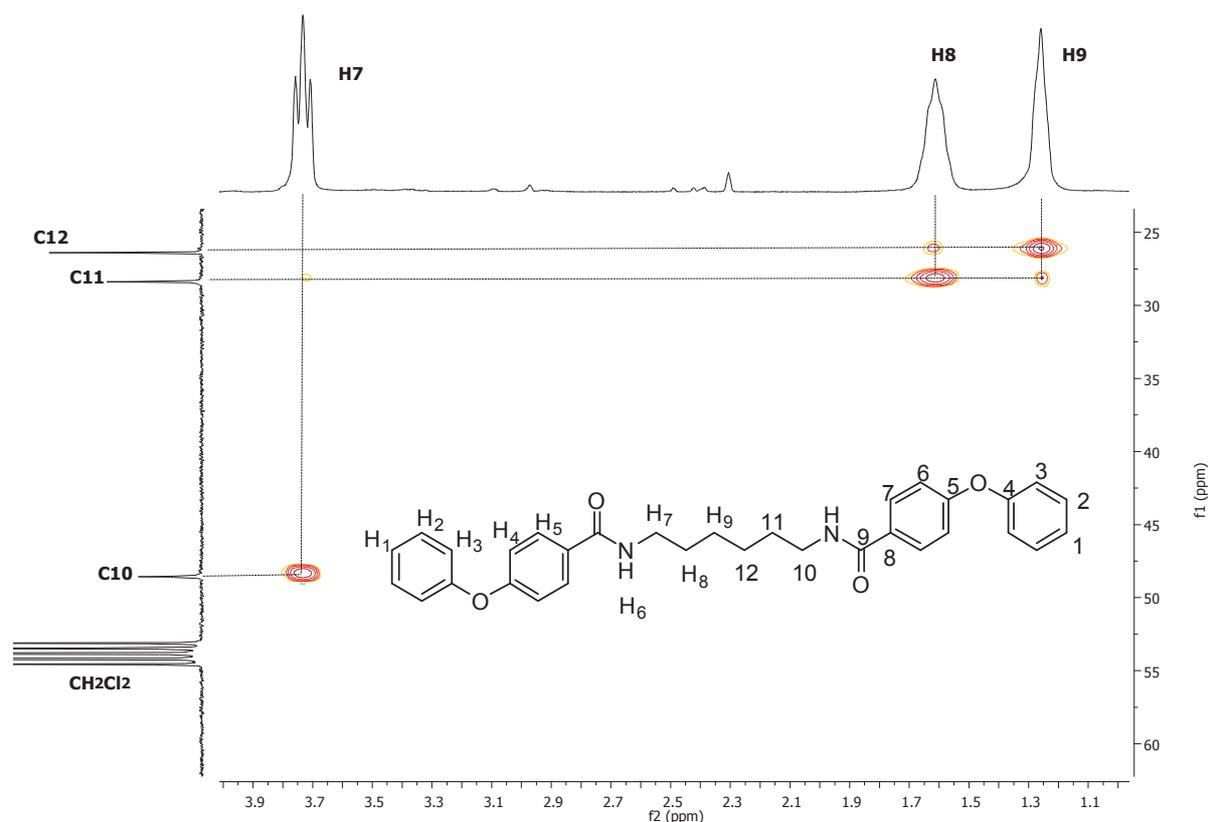


Figure IV. 78 : Spectre 2D RMN HSQC de la molécule M-A2 (essai P51bis) dans un mélange $CD_2Cl_2/ATFA$

Tableau IV. 17 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 300°C de la molécule M-A2

Cycle	T_f (°C)	ΔH (J/g)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	180	116	162	104
2 (rouge)	178	116	160	110
3 (bleu)	178	115	157	110

Tableau IV. 18 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 350°C de la molécule M-A2

Cycle	T_f (°C)	ΔH (J/g)	T_c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	179	112	137	10
2 (rouge)	172,5	65	140	96
3 (bleu)	172	86	140	108

IV.5. Références bibliographiques

1. Douhi, A., Fradet, A. & Judas, D. Polymères et copolymères issus de l'addition d'oligomères à terminaisons di-carboxy et de bisoxazines ou de bisoxazolines - EP 0581642 A1. (1993).
2. Mehl, J. T., Murgasova, R., Dong, X. & Hercules, D. M. Characterization of Polyether and Polyester Polyurethane Soft Blocks Using MALDI Mass Spectrometry analysis have been applied for molecular weight (MW) is not used for polyester PUR ' s degradation because the precise calibration of the SEC chromatogram. *Anal. Chem.* **72**, 2490–2498 (2000).
3. Luston, J., Kronek, J. & Janigova, I. Synthesis and Polymerization Reactions of Cyclic Imino Ethers. 4. Aromatic Poly(ester amide)s of the AA+BB Type on the Basis of 2-Oxazolines. *J. Macromol. Sci. Part A* **47**, 716–724 (2010).
4. Luston, J., Kronek, J., Markus, O., Janigova, I. & Bohme, F. Synthesis and polymerization reactions of cyclic imino ethers . 3. Poly (ester amide) s of the AA +BB type on the basis of 2-oxazolines. *Polym. Adv. Technol.* **18**, 165–172 (2007).
5. Svoboda, M., Schneider, B. & Stokr, J. Infrared spectroscopic study of the products of the thermal-degradation of polyamides in inert atmosphere. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **56**, 1461–1476 (1991).
6. Bennett, C. & Mathias, L. J. Synthesis and characterization of polyamides containing octadecanedioic acid: Nylon-2,18, nylon-3,18, nylon-4,18, nylon-6,18, nylon-8,18, nylon-9,18, and nylon-12,18. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **43**, 936–945 (2005).
7. Horner, P. J. & Whiteley, R. H. Aromatic Ether-Ketone-'X' Part 1 : Synthesis and properties. *J. Mater. Chem.* **1**, 271–280 (1991).

Chapitre V

Synthèse de nouveaux polymères à
squelette EKKE

V.1. Introduction	256
V.2. Synthèse de polymère à partir du NC-EKKE-CN	257
V.2.1. La trimérisation	257
V.2.1.a. Introduction	257
V.2.1.b. Synthèse.....	258
V.2.1.c Caractérisations thermiques.....	259
V.3. Synthèse de polymère à partir du H ₂ N-EKKE-NH ₂	262
V.3.1. Le couplage NH ₂ / PBOX.....	262
V.3.1.a. Introduction	262
V.3.1.b. Synthèses	263
V.3.1.c. Caractérisations thermiques.....	266
V.3.2. Le couplage NH ₂ / DGEBA.....	268
V.3.2.a. Introduction	268
V.3.2.b. Synthèses	268
V.3.2.c. Caractérisations thermiques.....	271
V.4. Conclusions	273
V.5. Partie expérimentale	274
V.5.1. Trimérisation	274
V.5.2. Le couplage NH ₂ / PBOX.....	274
V.5.3. Le couplage NH ₂ / DGEBA.....	275
V.5. Références bibliographiques	276

V.1. Introduction

Les extrémités réactives, des monomères X-EKKE-X synthétisés au cours de cette thèse, permettent d'envisager d'autres réactions chimiques que le couplage réactif présenté dans le chapitre précédent afin de mener des polymérisations.

Différents essais ont donc été réalisés à partir des monomères NC-EKKE-CN et H₂N-EKKE-NH₂ *para* substitués afin de synthétiser des polymères thermodurcissables composés d'un squelette EKKE.

Ce chapitre résume les voies explorées au cours de différents stages conduits au laboratoire sous mon encadrement. Ainsi la trimérisation des nitriles, les réactions entre le H₂N-EKKE-NH₂ et la 1,3-PBOX ou la DGEBA seront présentées.

V.2. Synthèse de polymère à partir du NC-EKKE-CN

V.2.1. La trimérisation

V.2.1.a. Introduction

La réaction de trimérisation est une cyloaddition mettant en jeu trois groupements nitrile qui en se combinant forment un cycle triazine sans condensation. Une triazine est un hétérocycle aromatique à 6 atomes contenant trois atomes d'azote très stables thermiquement. Des études récentes portant sur la trimérisation de biphényles¹ et d'éther-biphényles² à extrémités nitrile conduisent à des thermodurcissables thermostables. La synthèse peut être conduite en présence d'un super acide, comme l'acide trifluorométhanesulfonique (l'acide triflique, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)¹ ou bien catalysée par un acide de Lewis, comme le chlorure de zinc (ZnCl_2)².

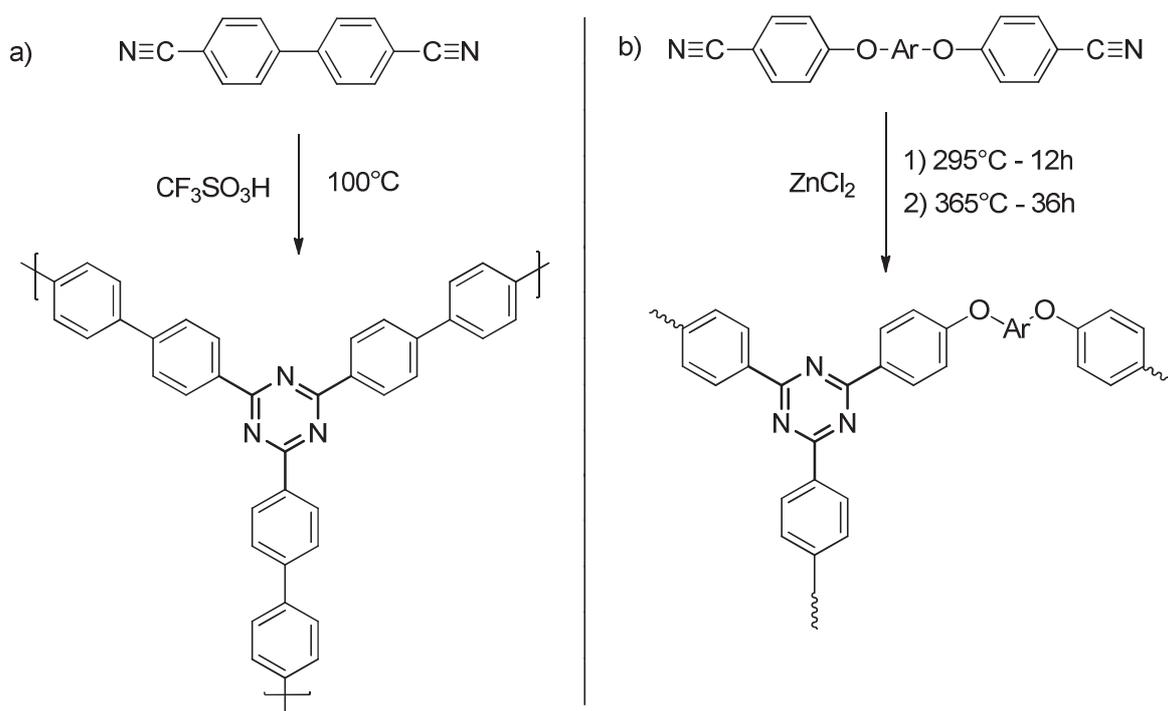


Figure V. 1 : Réticulation par trimérisation^{1,2}

Les polymères synthétisés sont amorphes avec des T_g élevées ($> 200^\circ\text{C}$)³ et possèdent de bonnes propriétés de résistances chimiques et thermiques ($T_{d5\%} > 480^\circ\text{C}$ sous air)². Des propriétés barrières aux gaz ou de photoluminescence sont également rapportées¹.

V.2.1.b. Synthèse

La réaction de trimérisation du NC-EKKE-CN *para* substitué, a été réalisée dans l'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) et a conduit à la formation d'un thermodurcissable de couleur kaki (Figure V. 2 et Figure V. 3).

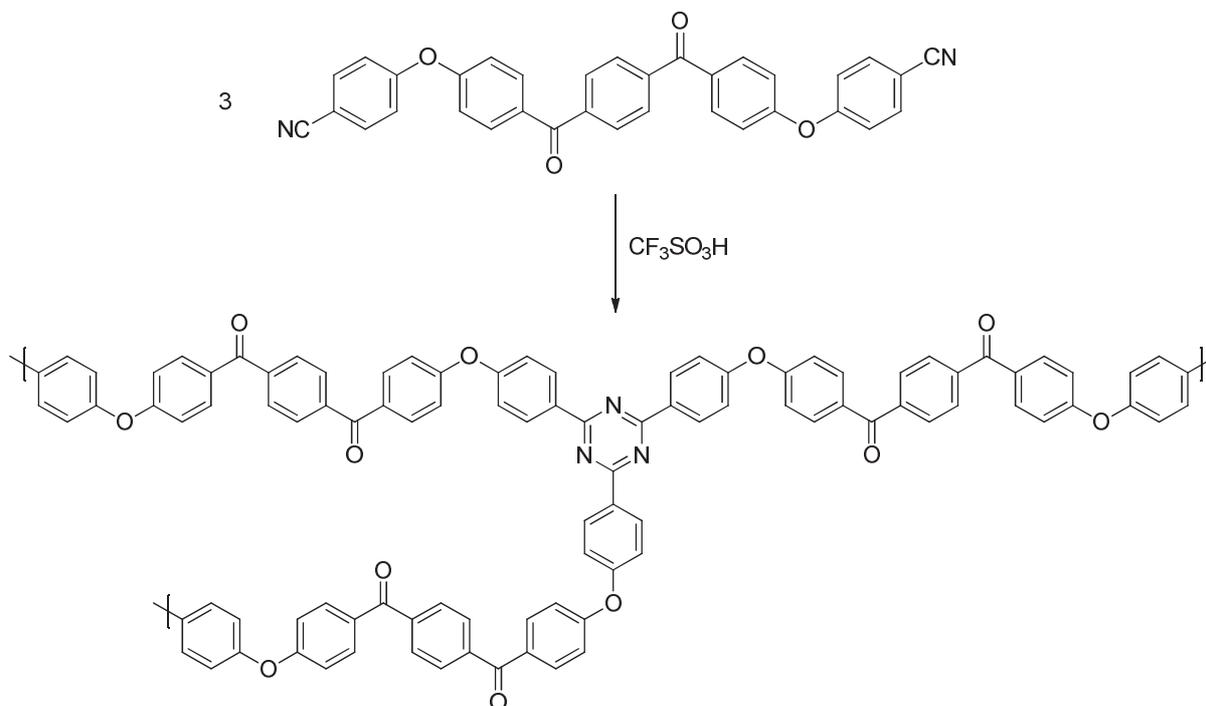


Figure V. 2 : Trimérisation à partir du NC-EKKE-CN *para* substitué



Figure V. 3 : Thermodurcissable obtenu par trimérisation du NC-EKKE-CN *para* substitué

L'analyse IRTF du matériau obtenu montre la disparition de la bande $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ caractéristique des fonctions nitrile à 2223 cm^{-1} et l'apparition de deux bandes à 1363 et 1518 cm^{-1} caractéristiques des cycles triazines aromatiques. Les signaux caractéristiques d'un squelette EKKE sont également présents (Tableau V. 1 et Figure V. 4).

Tableau V. 1 : Principales caractéristiques des bandes IRTF du thermodurcissable obtenu par trimérisation

Vibrations caractéristiques ν (cm^{-1})	Polymère
C-O (éther)	1227
C=O (cétone)	1655
C=C (aromatique)	1588-1493
C=N (triazine)	1518
C-N (triazine)	1363

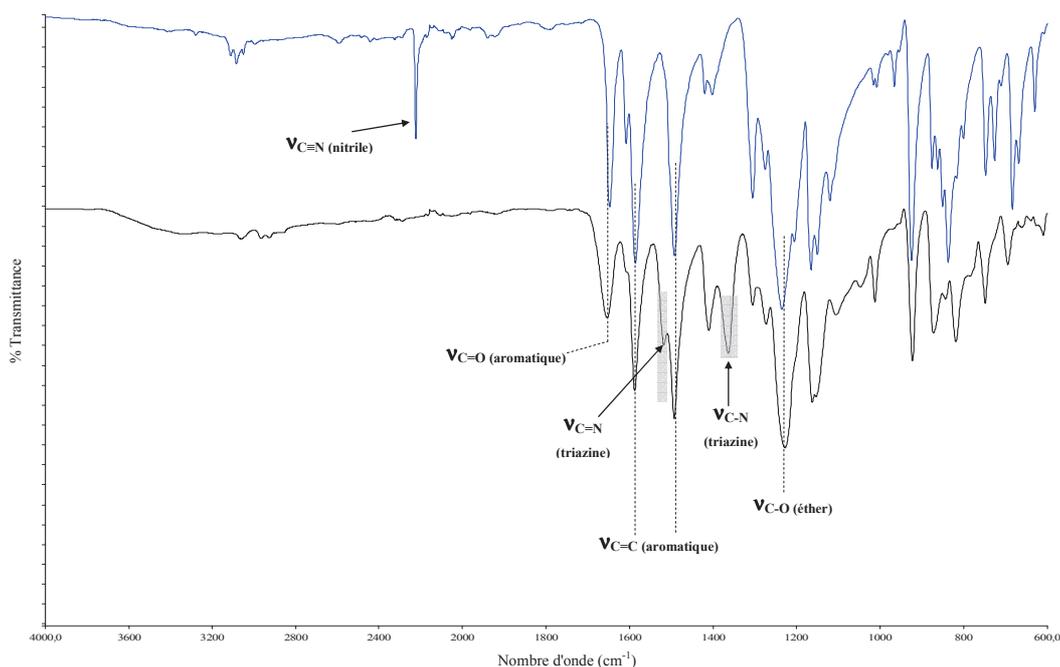


Figure V. 4 : Spectre IRTF à l'état solide du thermodurcissable

Le produit s'est logiquement révélé insoluble dans la totalité des solvants organiques testés ce qui empêche toutes analyses en solution par RMN ou SEC.

V.2.1.c Caractérisations thermiques

L'analyse ATG montre un profil de perte de masse différent du NC-EKKE-CN *para* substitué avec une $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ de 452°C (contre 409°C pour le NC-EKKE-CN) et un taux résiduel de 67% à 680°C (Figure V. 5). Une T_g à 223°C est observée en DSC lors de la seconde montée, en rouge, en revanche aucun autre signal n'apparaît jusqu'à 350°C (Figure V. 6). Ceci permet de définir ce polymère comme amorphe et thermiquement stable jusqu'à 350°C puisqu'il n'a pas changé d'aspect.

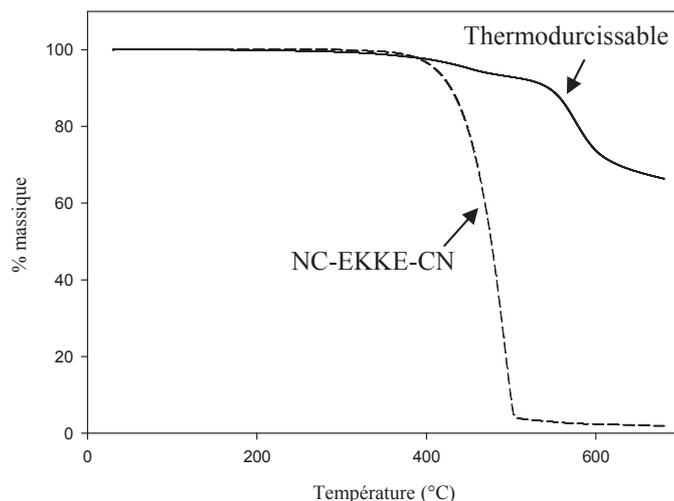


Figure V. 5 : Superposition des thermogrammes ATG du monomère NC-EKKE-CN (trait pointillé) et du thermodurcissable obtenu par trimérisation (trait plein)

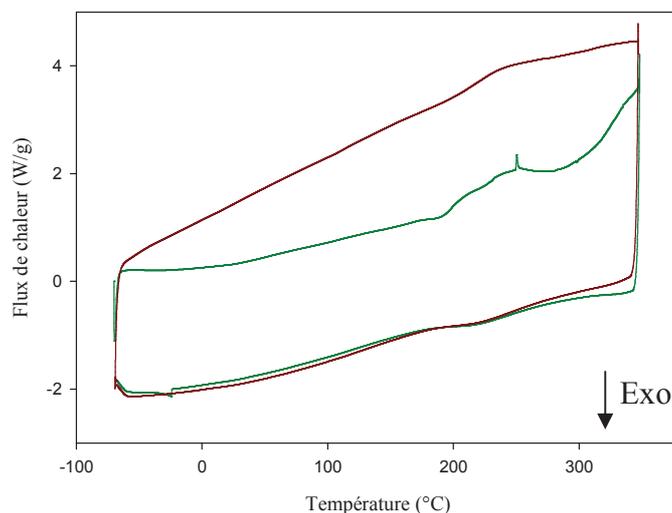


Figure V. 6 : Thermogramme DSC de -70 jusqu'à 350°C du thermodurcissable obtenu par trimérisation du NC-EKKE-CN (cycle 1 en vert et cycle 2 en rouge)

Une perspective intéressante serait de transposer la réaction à un mélange NC-EKKE-CN + benzonitrile (et dérivés) afin d'obtenir des thermoplastiques (Figure V. 7). Différentes applications sont envisageables comme par exemple dans le domaine des membranes⁴ ou en tant qu'absorbeur UV en créant des groupements *o*-hydroxyphenyltriazine⁵.

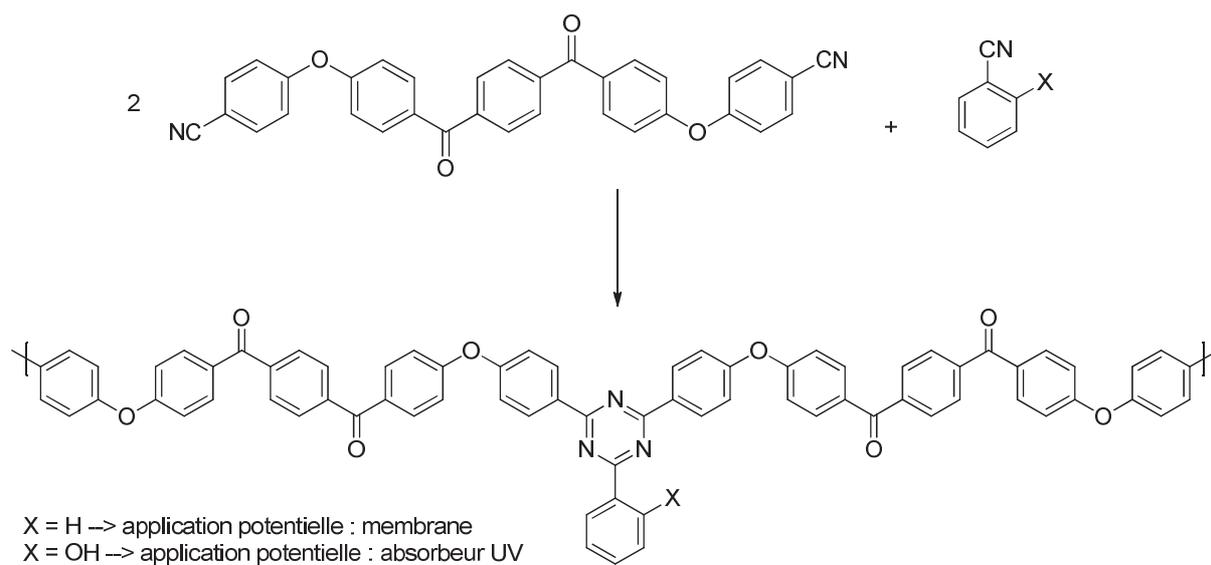


Figure V. 7 : Synthèse et applications potentielles de polymères TP par trimérisation

V.3. Synthèse de polymère à partir du H₂N-EKKE-NH₂

V.3.1. Le couplage NH₂/ PBOX

V.3.1.a. Introduction

La plupart des articles ou brevets traitant du couplage entre amine et oxazoline sont des sources inaccessibles ou japonaises non traduites.

Ce couplage nécessite l'ajout d'un catalyseur comme le H₂SO₄, des halogénures d'hydrogènes, l'acide paratoluènesulfonique (APTS) ou encore l'acétate de zinc (Zn(OAc)₂)^{6,7}. En l'absence de catalyseur, les réactions n'ont pas lieu⁸ ou dans de très faibles proportions (rendement < 8%)⁷. La réaction d'ouverture des oxazolines par des amines présente une compétition entre les positions 2 et 5. Cependant, l'encombrement stérique du groupement Ph-R₁ favorise l'ouverture des cycles entre les positions 4 et 5⁹. Ce couplage conduit alors à la synthèse de structures avec des points de jonctions amino-amides (Figure V. 8).

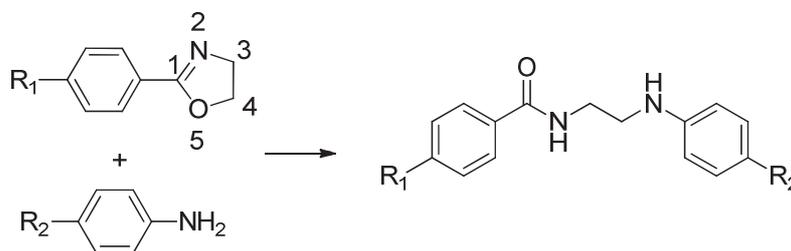


Figure V. 8 : Couplage entre des extrémités amine et oxazoline formant un pont amino-amide

La formation de branchements et/ou d'un réseau tridimensionnel est décrit ce qui conduit à la synthèse de résines et/ou de polymères thermodurcissables⁶⁻⁸. Aucune structure ni mécanisme n'ont toutefois été identifiés dans la littérature permettant d'expliquer clairement ce phénomène. Cependant, les amines primaires sont décrites dans ce cas comme des réactifs bi-fonctionnel ce qui laisse penser qu'une seconde réaction a lieu entre les amines secondaires formées et des oxazolines n'ayant pas encore réagi⁶. La Figure V. 9 propose une structure possible après cette seconde réaction à partir d'une étude menée en solution entre la 2-ethyl-2-oxazoline et l'aniline⁹.

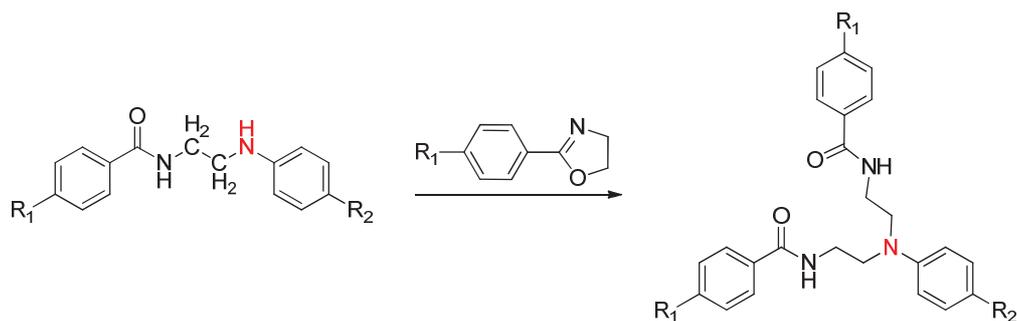


Figure V. 9 : Phénomène de ramification par réaction entre le NH de l'amine secondaire et un second cycle oxazoline

Nous avons choisi d'étudier cette réaction entre le H₂N-EKKE-NH₂ et la 1,3-PBOX d'après les travaux de Culbertson portant sur l'homo-polymérisation en masse du 2-(4-aminophenyl)oxazoline en présence de tosylate de méthyle (TsOCH₃)⁸.

V.3.1.b. Synthèses

La Figure V. 10 présente la réaction de couplage en masse entre le H₂N-EKKE-NH₂ et la 1,3-PBOX en présence de TsOCH₃ avec une structure possible de l'unité de répétition suite à la seconde réaction des amines secondaires intermédiairement formées.

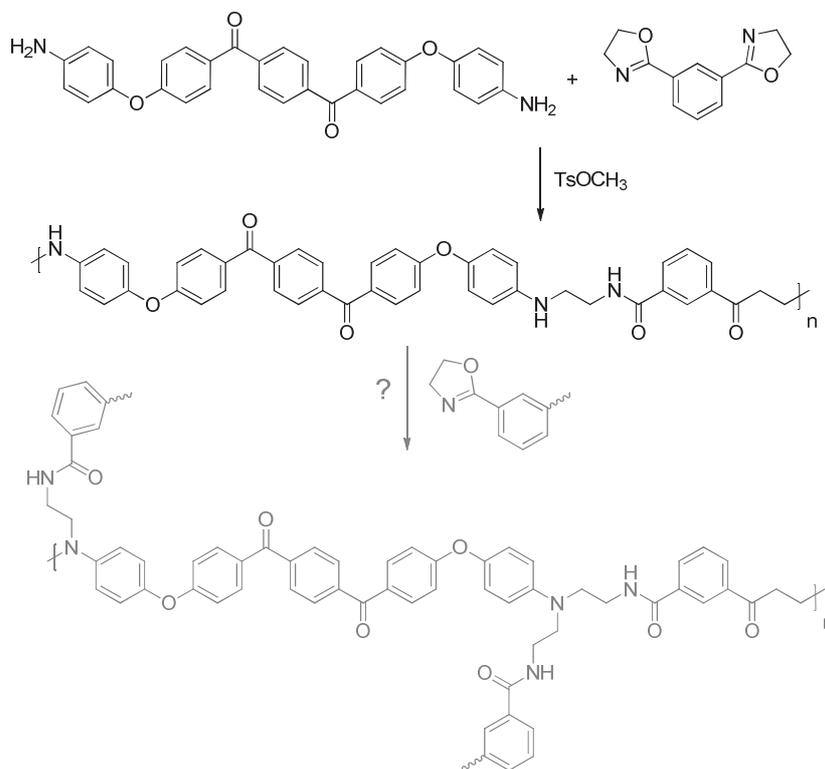


Figure V. 10 : Couplage réactif entre le H₂N-EKKE-NH₂ et la 1,3-PBOX

Une étude préliminaire a été menée en capsule DSC jusqu'à 250°C avec et sans TsOCH₃ afin de vérifier l'importance de la présence de ce catalyseur et de déterminer les conditions de réaction (Figure V. 11).

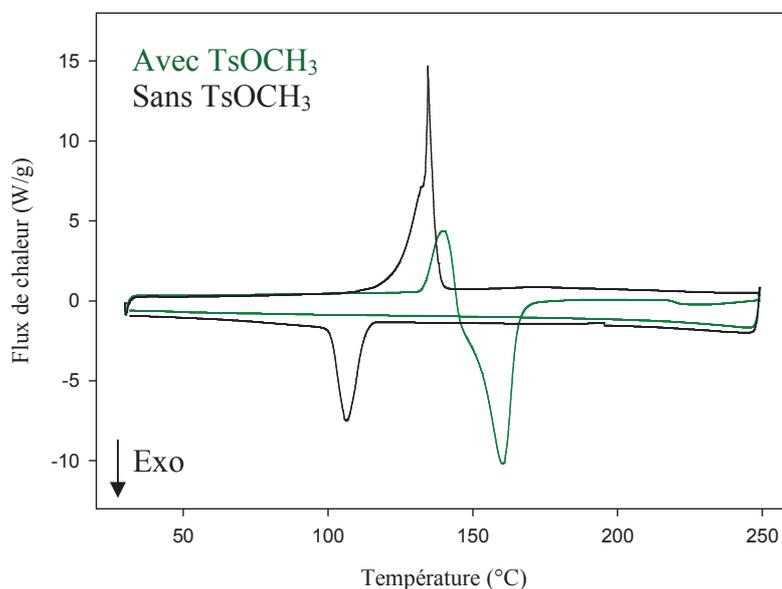


Figure V. 11: Thermogrammes DSC du couplage H₂N-EKKE-NH₂ / 1,3-PBOX avec et sans TsOCH₃

Le thermogramme vert représente un mélange physique H₂N-EKKE-NH₂ / 1,3-PBOX sans TsOCH₃. Seule la réponse de la 1,3-PBOX est observée. Une analyse RMN ¹H a permis de confirmer que le couplage n'avait pas eu lieu. En présence de TsOCH₃ (thermogramme noir, Figure V. 11), la réaction a lieu et semble être amorcée par le passage à l'état fondu de la 1,3-PBOX avec un endotherme observé à 130-140°C (T_f (1,3-PBOX) = 146°C) suivi d'un exotherme vers 160°C ($\Delta H = 152$ J/g). L'utilisation d'un catalyseur est donc essentiel à l'amorçage de cette réaction.

Des essais de couplage ont été réalisés en masse dans les APx et à la stœchiométrie des extrémités réactives pour des quantités de 250 mg en présence de 8% massique de TsOCH₃ (Tableau V. 2). Afin de garantir une bonne homogénéité du milieu réactionnel, les réactifs sont mélangés en solution dans le THF, puis le solvant est évaporé avant de déclencher le couplage. Ces essais ont été menés sous atmosphère inerte (N₂) et sans agitation.

Tableau V. 2 : Essais de couplage H₂N-EKKE-NH₂ / 1,3-PBOX

^a Essai	Température (°C)	Temps (min)	Aspect produit
P31.2	170	30	Poudre jaune foncé
P26	200	30	Poudre orange
P29	240	30	Poudre orange foncé

^a H₂N-EKKE-NH₂ issus de l'essai 69 (Chapitre III)

Les produits obtenus lors de ces trois essais sont des poudres plus ou moins dures (plus la température de réaction est élevée plus la poudre synthétisée est dure et foncée). L'ensemble des produits est insoluble dans le DMSO contrairement au H₂N-EKKE-NH₂.

L'analyse IRTF du produit de l'essai P26 montre le même spectre IRTF que le H₂N-EKKE-NH₂ de départ avec notamment les bandes à 3462 et 3370 cm⁻¹ caractéristiques des extrémités amine. Cet essai n'a donc pas été efficace (en bleu, Figure V. 12).

Concernant les essais P29 et P31.2, la disparition de ces signaux accompagnée de l'élargissement de la bande à 1641 cm⁻¹ caractéristique de groupements amide, permettent d'avancer que le couplage a bien eu lieu pour ces deux essais (Figure V. 12 et Tableau V. 3).

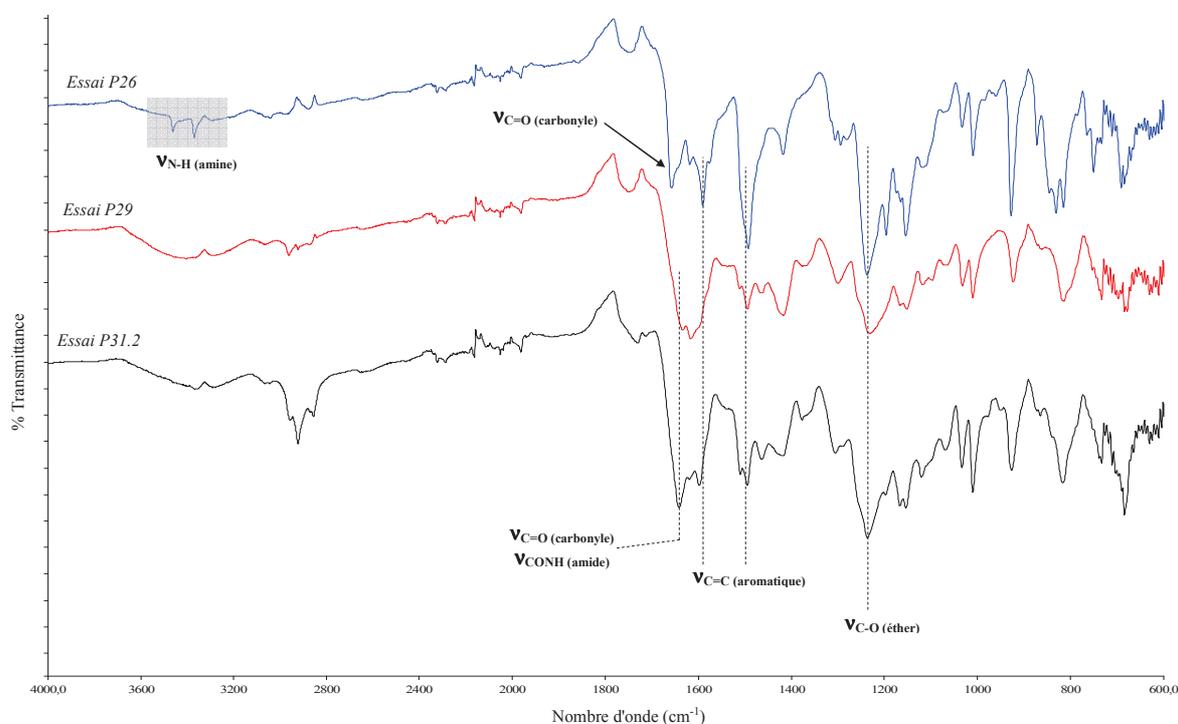


Figure V. 12 : Superposition des spectres IRTF à l'état solide des produits du couplage H₂N-EKKE-NH₂ / 1,3-PBOX (essai P26, P29 et P31.2)

Tableau V. 3 : Principales caractéristiques des bandes IRTF des produits du couplage H₂N-EKKE-NH₂ / 1,3-PBOX (essai P29 et P31.2)

Vibrations caractéristiques ν (cm ⁻¹)	Produit
C-O (éther)	1237
C=O (carbonyle)	1641
C=C (aromatique)	1598-1495
CONH (amide)	1641

Des analyses en solution telles que RMN ou SEC n'ont pas pu être menées du fait de l'insolubilité des poudres synthétisées dans la plupart des solvants organiques testés (DMSO, dichlorométhane et THF). Cette insolubilité tend à appuyer l'hypothèse de la seconde réaction des fonctions amine et la synthèse d'un polymère réticulé.

V.3.1.c. Caractérisations thermiques

L'essai P29, conduit à 240°C pendant 30 minutes a été caractérisé thermiquement par ATG et DSC. Il présente une T_{perte de masse 5%} de 365°C avec un taux résiduel de 40% à 680°C (Figure V. 13). La différence de profil de perte de masse permet de confirmer le couplage. La légère perte de masse caractéristique du H₂N-EKKE-NH₂ à 240°C n'est pas observée.

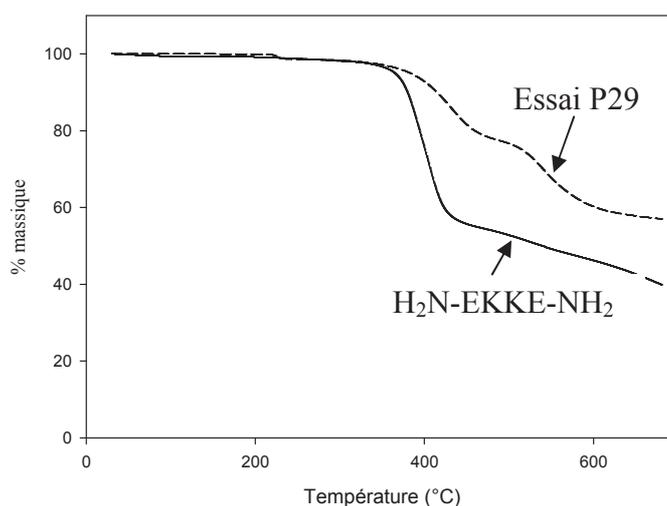


Figure V. 13 : Superposition des thermogrammes ATG du couplage H₂N-EKKE-NH₂ / 1,3-PBOX (essai P29, trait plein) et du H₂N-EKKE-NH₂ (trait pointillé)

La Figure V. 14 présente l'analyse DSC jusqu'à 250°C de ce produit (essai P29). A partir de 150°C, différents phénomènes endothermiques sont observés avec un maximum à 188°C

($\Delta H = 40 \text{ J/g}$). Au second balayage, aucun phénomène thermique n'est observé. A l'ouverture de la capsule le produit n'a pas changé d'aspect ce qui laisse penser que ces phénomènes endothermiques ne correspondent pas à la fusion du matériau mais à d'autres phénomènes incompris à ce jour.

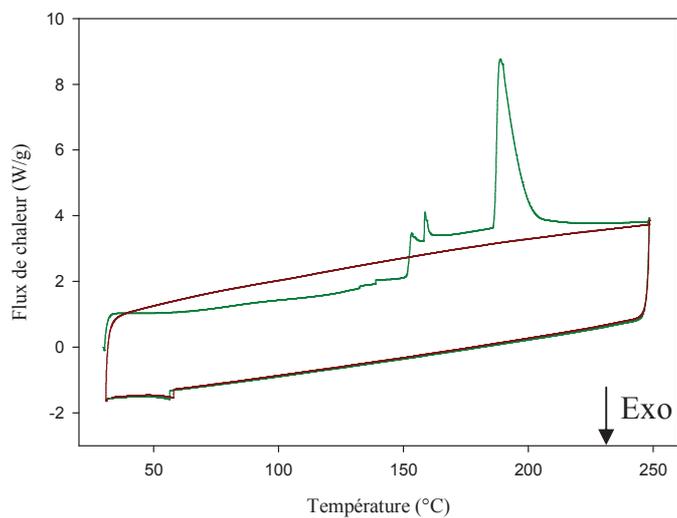


Figure V. 14 : Thermogramme DSC du produit du couplage $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2 / 1,3\text{-PBOX}$ (essai P29) (cycle 1 : vert ; cycle 2 : rouge)

V.3.2. Le couplage NH₂/ DGEBA

V.3.2.a. Introduction

La réaction entre une amine et un cycle époxyde est largement utilisée dans l'industrie pour la synthèse de résines thermodurcissables ou encore de colles (Araldite). La réaction est très rapide et ne nécessite ni catalyseur ni solvant.

Nous avons choisi de tester le couplage entre le H₂N-EKKE-NH₂ et la DGEBA zéro.

V.3.2.b. Synthèses

Une étude préliminaire a été menée en capsule DSC jusqu'à 300°C afin de déterminer les conditions de réactions (Figure V. 15). La réaction est apparue comme exothermique et rapide à partir de 180°C avec un maximum à 206°C ($\Delta H = 141$ J/g).

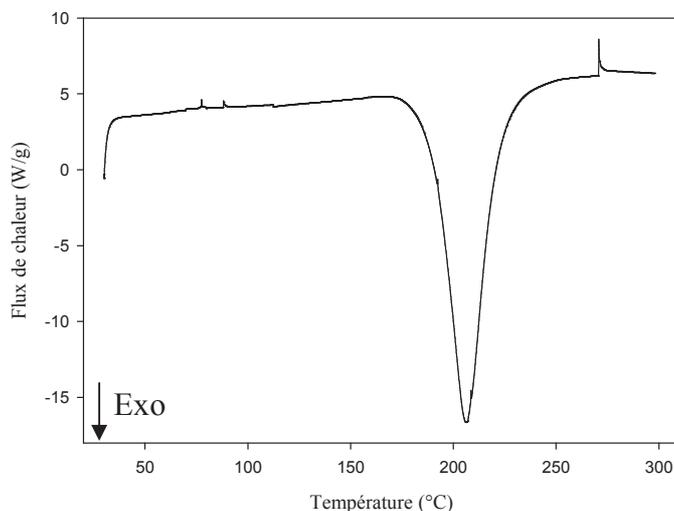
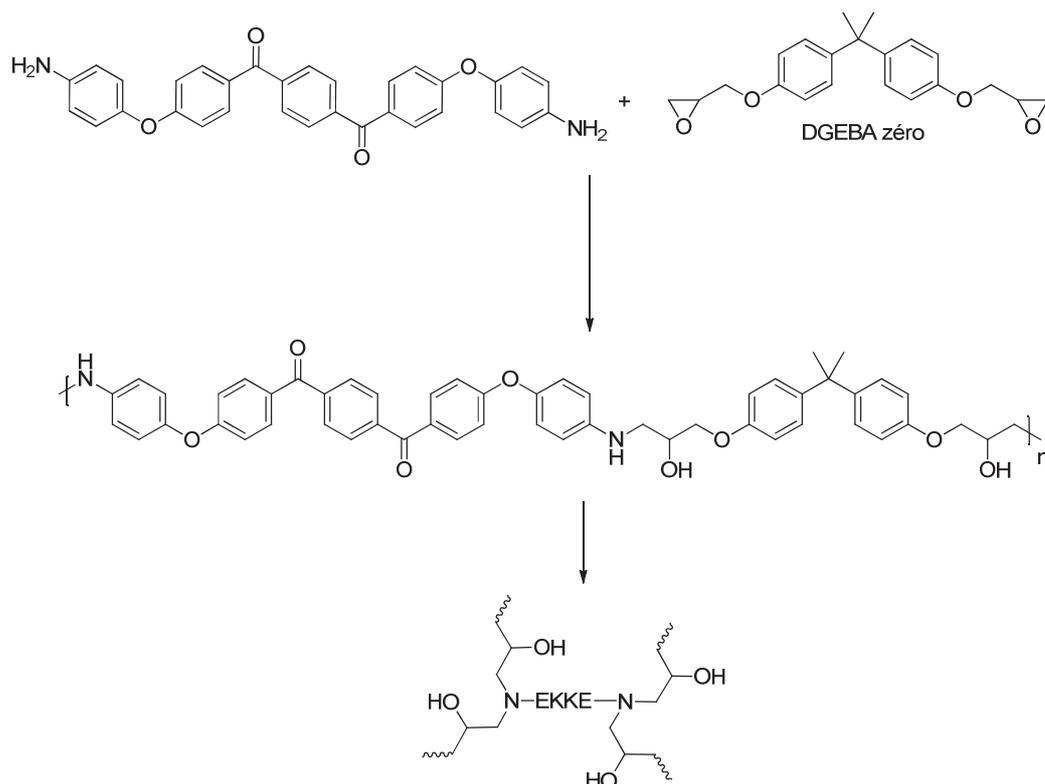


Figure V. 15 : Thermogramme DSC du couplage H₂N-EKKE-NH₂ (essai 61) / DGEBA jusqu'à 300°C

La Figure V. 16 présente ce couplage conduit dans un APx, sous atmosphère inerte d'N₂, en masse et à la stœchiométrie des extrémités réactives à des températures et des temps variables pour des quantités de 300 mg.


 Figure V. 16 : Couplage réactif entre le H₂N-EKKE-NH₂ et la DGEBA zéro

La DGEBA étant une résine visqueuse, il est difficile de réaliser un mélange homogène des réactifs. La solubilisation de ces derniers dans une solution de THF a permis de résoudre ce problème. Après évaporation du solvant, un mélange intime et homogène a été obtenu. Le Tableau V. 4 présente deux essais, l'un conduit au maximum de l'exotherme (à 200°C) et l'autre juste après cet exotherme (à 230°C) pendant 10 minutes.

 Tableau V. 4 : Essais de couplage H₂N-EKKE-NH₂ (essai 69) / DGEBA zéro

^a Essai	Température (°C)	Temps (min)	Aspect produit
P28	200	10	Hétérogène
P25	230	10	Homogène

^a H₂N-EKKE-NH₂ issus de l'essai 69 (Chapitre III)

Les produits obtenus sont des matériaux très durs, de couleur marron qui collent aux parois du réacteur. Seul l'essai P25, conduit à 230°C pendant 10 minutes, a permis la synthèse d'un matériaux homogène marron (Figure V. 17).



Figure V. 17 : Matériaux obtenu par le couplage H₂N-EKKE-NH₂/ DGEBA (essai P25)

L'analyse IRTF du matériau obtenu (essai P25) montre la disparition des signaux caractéristiques des amines à 3370 et 3462 cm⁻¹ (Tableau V. 5 et Figure V. 18). Les signaux caractéristiques d'un squelette EKKE sont présents.

Tableau V. 5 : Principales caractéristiques des bandes IRTF du couplage H₂N-EKKE-NH₂ / DGEBA

Vibrations caractéristiques ν (cm ⁻¹)	Polymère
C-O (éther)	1226
C=O (carbonyle)	1651
C=C (aromatique)	1591-1492
C-H (aliphatique)	2965
C-H (aromatique)	3051
O-H (alcool)	3347

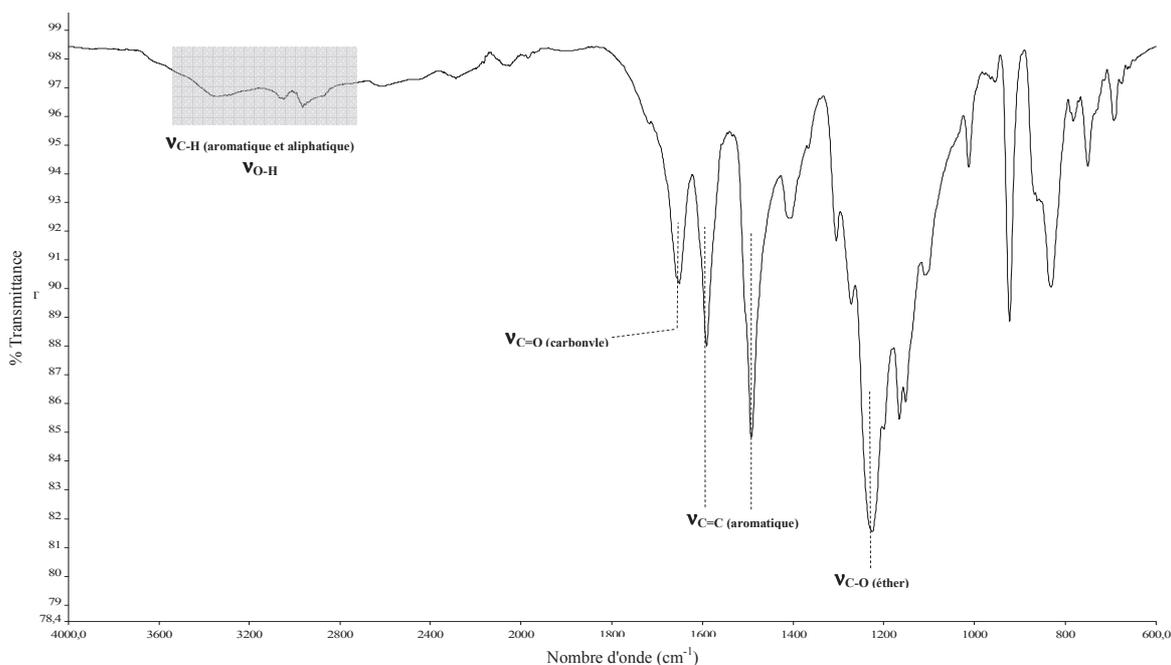


Figure V. 18 : Spectre IRTF à l'état solide du couplage H₂N-EKKE-NH₂ / DGEBA

V.3.2.c. Caractérisations thermiques

Les polymères synthétisés présentent des $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ de l'ordre de 360°C avec environ 50% de taux résiduel à 680°C. Les analyses DSC montrent une T_g proche de 150°C, reproductible sur plusieurs cycles allant jusqu'à 300°C (Tableau V. 6, Figure V. 19 et Figure V. 20).

Tableau V. 6 : Propriétés thermiques des polymères obtenus par le couplage $H_2N-EKKE-NH_2 / DGEBA$

Essai	T_g (°C)	$T_{\text{perte de masse 5\%}}$ (°C)	Taux résiduel à 680°C (%)
P28	122,5	358	51
P25	155	364	48

L'essai P25, réalisé avec un couplage à 230°C de 10 minutes qui a conduit à un matériau homogène, présente la T_g la plus élevée à 155°C avec une $T_{\text{perte de masse 5\%}}$ de 365°C.

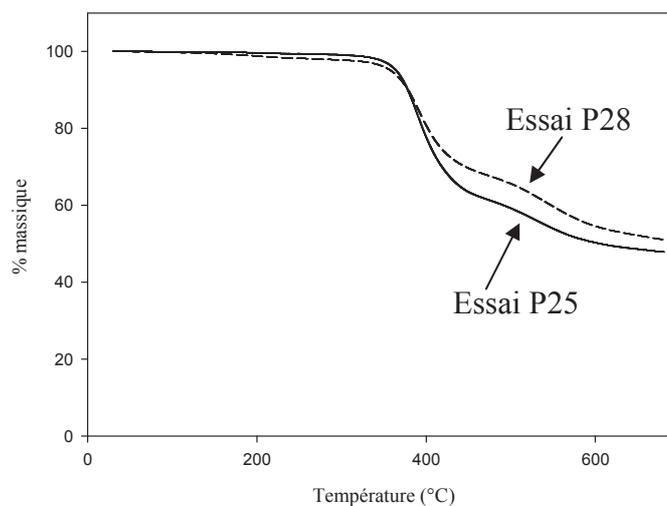


Figure V. 19 : Superposition des thermogrammes ATG des polymères obtenus par le couplage $H_2N-EKKE-NH_2 / DGEBA$ (essais P25, trait plein et P28, trait pointillé)

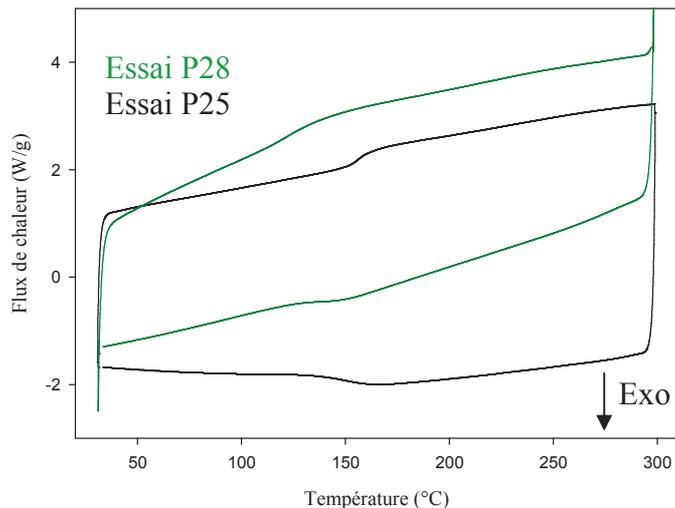


Figure V. 20 : Superposition des thermogrammes DSC (cycle 2) jusqu'à 300°C des polymères obtenus par le couplage H₂N-EKKE-NH₂ / DGEBA (essais P25, en noir et P28, en vert)

Ces résultats confirment la synthèse d'un polymère thermodurcissable, amorphe et thermostable jusqu'à T ≥ 300°C.

Une perspective intéressante afin d'obtenir une structure thermoplastique serait de coupler la DGEBA avec un monomère EKKE avec des extrémités amine secondaire qui ne pourraient réagir qu'une seule fois et ainsi éviter la synthèse d'un matériau thermodurcissable (Figure V. 21).

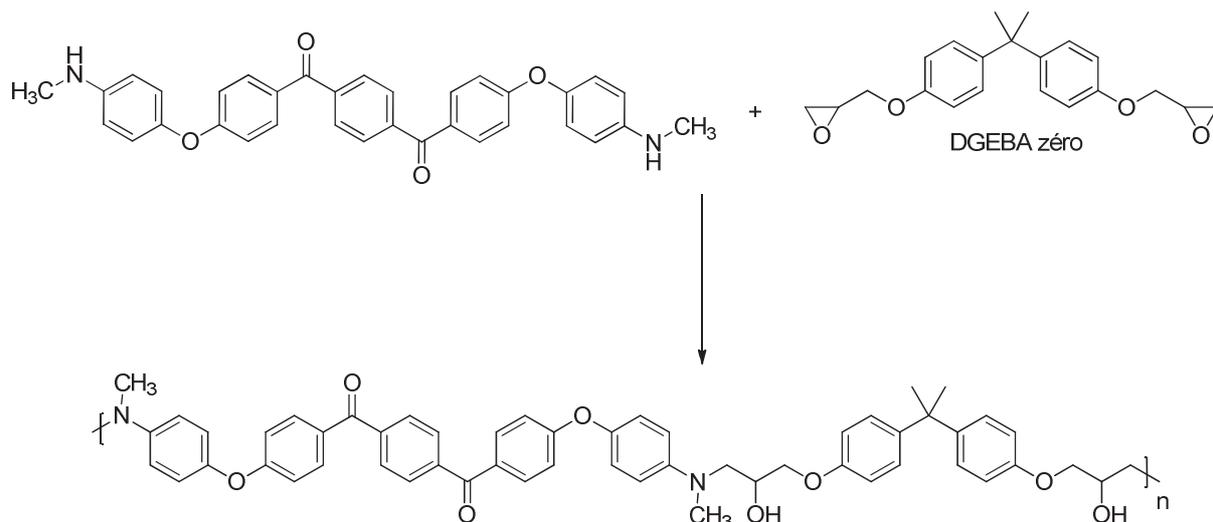


Figure V. 21 : Exemple d'une réaction entre la DGEBA et un monomère EKKE à extrémités amine secondaire

V.4. Conclusions

La réaction de trimérisation à partir du NC-EKKE-CN a permis la synthèse d'un nouveau thermodurcissable amorphe à squelette EKKE avec d'excellentes propriétés thermiques : $T_g > 200^\circ\text{C}$ et une stabilité thermique $> 350^\circ\text{C}$.

Le couplage entre le $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ *para* substitué synthétisé au laboratoire et la DGEBA a également conduit à la synthèse d'un nouveau polymère thermodurcissable à squelette EKKE avec une $T_g > 150^\circ\text{C}$ et une stabilité thermique $> 300^\circ\text{C}$.

En revanche, les essais de couplage entre le $\text{H}_2\text{N-EKKE-NH}_2$ et la 1,3-PBOX, catalysés par du TsOCH_3 , ont conduit à la synthèse de matériaux difficilement caractérisables. L'aspect et l'insolubilité laissent envisager la synthèse d'un matériau thermodurcissable. Des essais complémentaires et des analyses supplémentaires doivent encore être réalisés afin d'étudier les structures synthétisées et la présence et l'influence des ramifications décrites dans la littérature.

Ces différents essais mettent en avant le potentiel des monomères EKKE téléchéliques synthétisés au cours de ces travaux de recherche afin de synthétiser différents polymères à squelette EKKE.

V.5. Partie expérimentale

V.5.1. Trimérisation

Le procédé de synthèse est adapté de la littérature¹ et consiste en l'ajout progressif du NC-EKKE-CN *para* substitué (0,5 g) sur 2,5 mL d'acide triflique à -7°C sous agitation pendant 20 min. Le milieu est ensuite transvasé dans un moule à température ambiante (25°C) pendant 12 heures. Après un séchage à 60°C pendant 20 minutes, une membrane kaki est obtenue par trempe dans de l'eau avec un rendement de 99%. Un deuxième séchage à 140°C sous vide pendant 24 heures, permet d'éliminer les traces d'eau.

Il est impératif de réaliser l'ajout du monomère sur l'acide triflique et non l'inverse et cela à -7°C afin d'empêcher la réticulation du produit avant l'ajout complet du monomère. L'utilisation d'un superacide comme l'acide triflique permet la réticulation. L'utilisation d'un acide fort, comme l'H₂SO₄, semble provoquer une réaction des nitriles (disparition observée par IRTF de la bande caractéristique des $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ à 2223 cm⁻¹) sans toutefois conduire à une réticulation.

V.5.2. Le couplage NH₂ / PBOX

Dans un ballon de 25 mL sont ajoutés le H₂N-EKKE-NH₂ (73,6 mg, 0,34 mmol), la 1,3-PBOX (0,170 g, 0,34 mmol), le tosylate de méthyle (19,5 mg, 8% massique) et 10 mL de THF. Une fois le milieu homogène, le THF est évaporé. La poudre est ensuite transvasée dans un autoclave (APx) de 150 mL qui est scellé puis mis sous un léger flux d'N₂ pendant 5 minutes. Une fois l'arrêt de ce flux, le réacteur est chauffé à la température désirée par un four piloté par ordinateur. La réaction est ensuite arrêtée par le retrait manuel du four. Une fois le réacteur refroidit, le produit est récupéré.

V.5.3. Le couplage NH₂ / DGEBA

Dans un ballon de 25 mL sont ajoutés le H₂N-EKKE-NH₂ (0,173 g, 0,34 mmol), la DGEBA zéro (0,117 g, 0,34 mmol) et 10 mL de THF. Une fois le milieu homogène, le THF est évaporé. La poudre est ensuite transvasée dans un autoclave (APx) de 150 mL qui est scellé puis mis sous un léger flux d'N₂ pendant 5 minutes. Une fois l'arrêt de ce flux, le réacteur est chauffé à la température désirée par un four piloté par ordinateur. La réaction est ensuite arrêtée par le retrait manuel du four. Une fois le réacteur refroidit, le produit est récupéré.

V.5. Références bibliographiques

1. Zhu, X. *et al.* A superacid-catalyzed synthesis of porous membranes based on triazine frameworks for CO₂ separation. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10478–84 (2012).
2. Yu, G., Liu, C., Wang, J., Li, X. & Jian, X. Heat-resistant aromatic S-triazine-containing ring-chain polymers based on bis(ether nitrile)s: Synthesis and properties. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 2445–2452 (2010).
3. Matsuo, S. Synthesis and Properties of Poly(Arylene Ether Phenyl-s-triazine)s. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **32**, 2093–2098 (1994).
4. Fedurco, M. Monomère triazine soufré utilisable pour la synthèse d'une membrane polymère pour pile à combustible - WO 2012016778 A1. (2012).
5. Baboo, G. R., Hargurpreet, S. & Russell, C. Phenyl ether-substituted hydroxyphenyl triazine ultraviolet light absorbers - EP 1310492. (2003).
6. Culbertson, B. M. Cyclic imino ethers in step-growth polymerizations. *Prog. Polym. Sci.* **27**, 579–626 (2002).
7. Fazio, M. J. Process for making N-(2-aminoethyl)amides - US PAT 4,326,067. (1982).
8. Culbertson, B. M. & Xue, Y. Synthesis of 2-(p-aminophenyl)oxazoline and its cationic polymerization studies by differential scanning calorimetry. *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **34**, 1739–1746 (1997).
9. Fazio, M. J. Nucleophilic Ring Opening of 2-Oxazolines with Amines: A Convenient Synthesis for Unsymmetrically Substituted Ethylenediamines. *J. Org. Chem.* **49**, 4889–4893 (1984).

Chapitre VI

Conclusion générale et perspectives

VI.1. Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était de proposer une nouvelle voie de synthèse de polymères thermostables semi-cristallins de type PEKK afin d'obtenir des matériaux composites à matrice thermoplastique par le procédé de mise en œuvre RTM. Cet outil impose, entre autre, une polymérisation sans condensation, sans solvant à des températures inférieures à 400°C.

Afin de mener à bien ce projet et de répondre au cahier des charges défini par l'ANR RTMPLast, nous avons choisi d'étudier l'allongement de chaîne par couplages réactifs entre des monomères téléchéliques et des agents de couplages de nature imino-éther.

Dans un premier temps, la synthèse de plusieurs monomères X-EKKE-X difonctionnels a été réalisée. Neuf monomères, dont sept nouvelles structures, avec des extrémités nitro, amine, nitrile ou acide carboxylique, ont ainsi été synthétisés selon différentes voies :

- l'acylation de Friedel-Crafts (extrémités nitro, nitrile et acide carboxylique)
- la substitution aromatique nucléophile (extrémités amine)
- la modification des extrémités nitrile ou nitro.

Une fois optimisées, les synthèses menées par réaction de Friedel-Crafts ont permis la préparation de 15 à 30 g de matière avec des rendements de l'ordre de 90%. La synthèse des monomères à extrémités acide carboxylique conduisant à la formation d'un gel au cours de l'acylation de Friedel-Crafts, l'étude de leur synthèse par hydrolyse du NC-EKKE-CN en milieu acide a également été effectuée et est apparue comme une voie prometteuse. Le H₂N-EKKE-NH₂ a été synthétisé par hydrogénation catalytique du O₂N-EKKE-NO₂ ou bien directement par SnAr. La montée en échelle des essais d'hydrogénation reste encore à optimiser.

Les propriétés thermiques de ces structures ont été étudiées afin de déterminer leur comportement à l'état fondu et leur fenêtre de processabilité. Les monomères à extrémités amine ont montré une instabilité à l'état fondu ce qui limite leur utilisation pour des applications RTM à ce jour. Le NC-EKKE-CN *para* substitué affiche la fenêtre de

processabilité la plus large avec une T_f de 300°C et une stabilité thermique jusqu'à 460°C. Le monomère HOOC-EKKE-COOH *para* substitué possède une T_f (372°C) très proche de sa limite de stabilité (380°C). En revanche, le monomère HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué est apparu comme le candidat idéal pour la suite des essais de polymérisation par couplage réactif avec une T_f de 299°C et une stabilité thermique jusqu'à 375°C.

Dans un deuxième temps, le couplage réactif entre les monomères EKKE *para* et *méta* substitués à extrémités acide carboxylique et des agents de couplage bisoxazoline (1,3- et 1,4-PBOX) a permis la synthèse en masse par allongement de chaîne de quatre polymères de type PEKK de faible masse molaire ($\overline{M}_n < 20000$ g/mol). L'unité de répétition ainsi formée est un EKKE avec un ZAZ ester-amide aromatique en C_2 résultant de l'ouverture des oxazolines par les extrémités acide carboxylique.

Les couplages à partir du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué ont été les plus efficaces. Ils ont eu lieu à l'état fondu des coupleurs de chaîne PBOX et ont permis la synthèse d'un polymère amorphe avec une T_g de 122°C et d'un polymère semi-cristallin avec une T_g de 148°C et une T_f proche de 250°C. Cependant, l'étude des propriétés et de la stabilité thermique a mis en évidence une dégradation de l'ensemble de ces structures à partir de 250°C. La synthèse et l'étude d'une molécule modèle, mimant la jonction ester-amide, a permis de confirmer cette perte de stabilité à partir de 250°C. La présence de groupement amide avec un enchainement aliphatique en C_2 semble être le point faible du ZAZ au vue de l'étude de deux autres molécules modèles à pont amide.

Le dernier chapitre, présentant différents essais réalisés dans le cadre de stages académiques, permet de souligner le potentiel de ces monomères EKKE téléchéliques pour diverses applications éloignées du RTM-TP. Les synthèses par trimérisation du NC-EKKE-CN ou bien par couplage entre la DGEBA et le H_2N -EKKE- NH_2 ont permis l'obtention de matériaux thermodurcissables avec des T_g supérieures à 150°C et une stabilité thermique supérieure à 300°C.

VI.2. Perspectives

Ces travaux de thèse s'inscrivant en amont de la R&D concernant les monomères téléchéliques EKKE et leurs couplages réactifs, les perspectives qui en découlent sont multiples. Nous les évoquerons en utilisant un zoom dégressif : dans un premier temps, directement en rapport avec ce manuscrit puis dans le but de répondre au projet RTMPlast d'autres voies seront proposées. Enfin, des perspectives plus globales seront discutées.

i. Les perspectives directes

Lors de la synthèse des monomères à extrémités acide carboxylique par acylation de Friedel-Crafts, la formation d'un gel a été observée. Ce gel n'empêche pas d'atteindre des rendements élevés (de l'ordre de 90%), en revanche, il pourrait être un verrou pour une industrialisation future. Dans l'éventualité où la formation de ce gel serait due à des interactions entre l' AlCl_3 et les groupements acide carboxylique terminaux, l'ajout d'une base de Lewis (comme par exemple la NMP) pourrait être envisagé par analogie à la voie de synthèse par SeAr des PAEKs (*c.f* chapitre I). L'ajout de cet agent pourrait diminuer ces interactions (par la formation de complexe acide / base de Lewis) ce qui pourrait diminuer voir supprimer la formation de ce gel.

Ensuite, certaines synthèses de monomères n'ont pas pu être optimisées faute de temps, il faudrait donc terminer ces études.

Concernant les couplages COOH/PBOX, il serait intéressant de tester les couplages à partir du HOOC-EKKE-COOH *para* substitué à 240°C pour se placer en dessous de la limite de stabilité du ZAZ ester-amide afin de permettre l'allongement des chaînes sans favoriser leur dégradation simultanée. De plus, malgré le fait que les propriétés thermiques des produits résultants de ces couplages ne soient pas en accord avec les spécifications du projet RTMPlast, il serait intéressant de réaliser des études complémentaires de montée en échelle (par exemple avec des lots de 20 g environ) ainsi que sous agitation mécanique afin de garantir une meilleure homogénéité.

ii. *Les perspectives RTMPlast*

A l'analyse des résultats obtenus au cours de ces travaux de thèses, il est apparu que le monomère HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué est un bon candidat pour un procédé de type RTM. Afin de proposer un couplage réactif permettant la synthèse d'un polymère répondant au projet RMTPlast, nous pensons qu'il serait judicieux de poursuivre ces travaux de recherches dans l'optique de répondre aux problématiques suivantes :

- La tenue thermique trop faible du ZAZ (limitée à 250°C).
- Les faibles masses molaires dues à un nombre de couplage trop faible ($\overline{M_n} < 20000$ g/mol).
- La grande réactivité des coupleurs de chaîne qui pourrait être un verrou lors de l'injection du milieu réactif.

Premièrement, une étude approfondie de nouveaux agents de couplages permettant la synthèse de polymère avec un ZAZ plus stable devrait être réalisée. L'étude des molécules modèles, réalisée dans le chapitre IV, tend à mettre en évidence une dépendance de la tenue thermique par rapport à la nature du ZAZ et notamment l'environnement des groupements amide. Nous avons d'ores et déjà identifié plusieurs coupleurs de chaîne potentiels.

Afin de vérifier l'hypothèse que la dégradation du ZAZ est liée à un phénomène de β -élimination comme cela a été évoqué dans le chapitre IV, le recours à des bisoxazolines "substituées" au niveau des CH₂ pourrait permettre de limiter l'influence de l'enchaînement aliphatique sur la tenue thermique des ZAZ (Figure VI. 1).

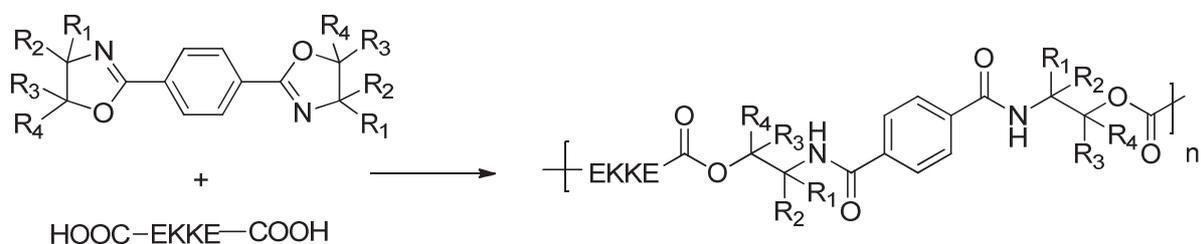


Figure VI. 1 : Structure de l'unité de répétition suite au couplage HOOC-EKKE-HOOC et d'une 1,4-bisoxazoline substitués (R_1, R_2 et/ou $R_3, R_4 \neq H$)

Des homologues de longueurs supérieures (contenant jusqu'à six CH₂) seraient également à explorer. De cette manière, le ZAZ résultant serait plus stable au vu de l'étude des molécules modèles (chapitre IV). De plus, nous pouvons faire l'hypothèse que l'ouverture de ces cycles serait probablement plus lente. Ces coupleurs de chaînes sont décrits dans la littérature mais impliquent un travail de synthèse en amont des essais de couplages puisqu'ils n'ont pas été identifiés comme commerciaux.

Par exemple, les oxazines permettraient d'avoir un ZAZ ester-amide en C₃ par réaction avec des extrémités acide carboxylique (Figure VI. 2). Un brevet décrit la synthèse de polymères avec des T_{d5%} > 346°C à partir d'oligomères amide ou ester à des températures de couplage comprises entre 180 et 200°C en masse pendant 20 minutes¹.

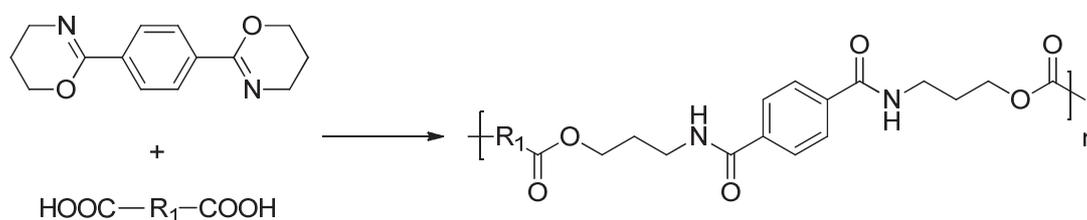


Figure VI. 2 : Structure de l'unité de répétition résultant du couplage COOH / 1,4-bisoxazine

Des coupleurs en C₆ étant probablement idéal, d'après l'étude des molécules modèles.

Le deuxième aspect consisterait à la synthèse d'oligomères téléchéliques. Comme nous l'avons vu, la chimie par couplage conduit à un nombre d'enchaînement limité (inférieure à 30 unités de répétitions). Le couplage à partir d'oligomères permettrait d'augmenter la masse molaire des unités de répétitions obtenues ce qui augmenterait la masse molaire du polymère synthétisé pour un même nombre de couplage.

Pour cela, il serait intéressant de réaliser une nouvelle chimie à partir de l'EKKE. Cette voie a été évoquée lors de l'étude bibliographique comme la voie indirecte. Cependant, la faible solubilité de l'EKKE dans la plupart des solvants classiques sera un nouveau défi à relever.

Par exemple, une synthèse par Friedel-Crafts d'un monomère X-K-EKKE-K-X entre un EKKE et un composé mono chlorure d'acide fonctionnalisé est envisageable. La Figure VI. 3 présente un exemple à partir de l'acide 4-(chlorocarbonyl)-benzoïque.

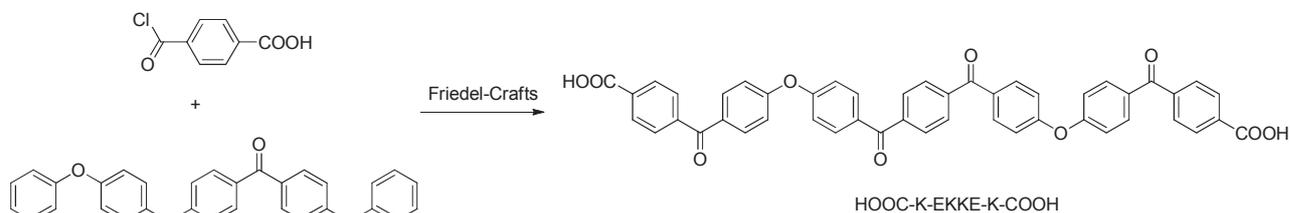


Figure VI. 3 : Synthèse par Friedel-Crafts du HOOC-K-EKKE-K-COOH

Une structure de type X-EKKE-KK-EKKE-X pourrait également être obtenue par réaction entre un monomère EKKE, le TPC et un DPE-X (Figure VI. 4).

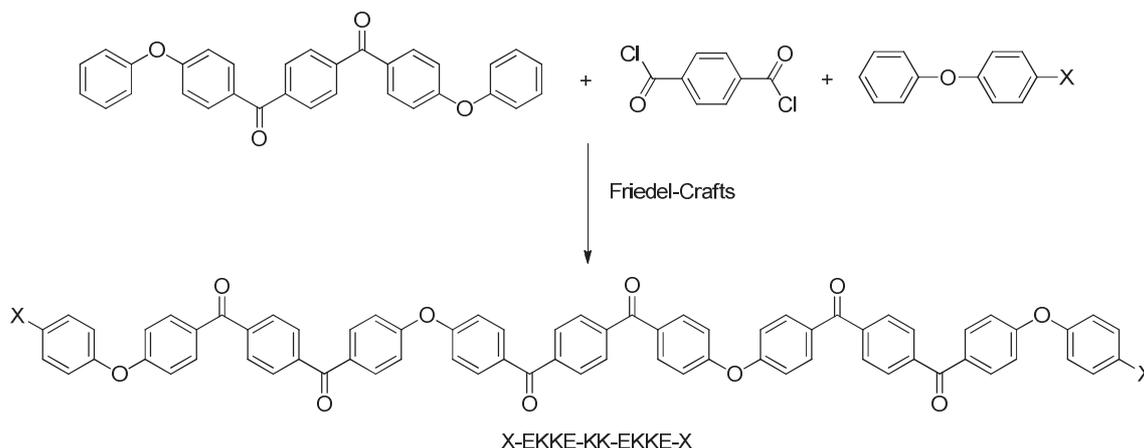


Figure VI. 4 : Synthèse par Friedel-Crafts du X-EKKE-KK-EKKE-X

Une autre voie possible pour la synthèse d'oligomères à extrémités acide carboxylique HOOC-K-EKKE-K-COOH serait une réaction de Friedel-Crafts entre un EKKE et un anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride phtalique en présence d'un acide de Lewis (Figure VI. 5). Un article décrit la synthèse de PAEK par cette voie avec des groupements acide carboxylique en *ortho* de la chaîne principale à partir de EKE².

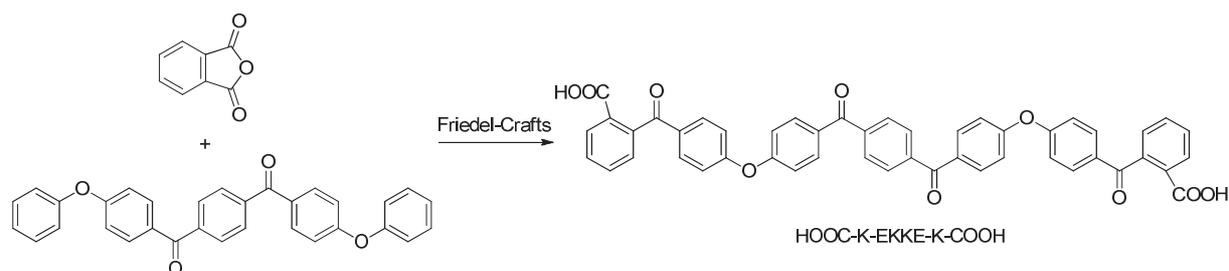


Figure VI. 5 : Synthèse par Friedel-Crafts d'un HOOC-K-EKKE-K-COOH à partir d'anhydride phtalique

Le greffage d'un des réactifs à la surface du renfort du composite est également une voie à prendre en compte dans les recherches à venir liées au RTM-TP afin de favoriser les propriétés interfaciales matrice/renfort.

Enfin, l'étude de la viscosité à l'état fondu des monomères synthétisés devrait être faite afin de pouvoir envisager une injection par un outillage de type RTM.

iii. Les perspectives globales

Le projet RTMPLast nous a imposé un certain nombre de contraintes afin de permettre une polymérisation dans un moule fermé.

En revanche, si ces contraintes sont mises de côté, les monomères EKKE téléchéliques, synthétisés au cours de cette thèse, offrent de nouvelles perspectives dans le domaine des polymères TP et TD hautes performances comme cela a été évoqué dans le chapitre V.

Par exemple, les structures EKKE di-acides ont un potentiel dans le domaine des PA haute T_f en tant que co-monomères. Des essais préliminaires de condensation en masse du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué avec une diamine en C_{12} ramifiée et biosourcée ont permis la synthèse d'un PA avec une T_f supérieure à 250°C et une T_g vers 80°C. Par comparaison, la même réaction de polycondensation entre cette diamine et l'acide adipique a conduit à un PA possédant une T_f de 84°C et une T_g de -5°C.

VI.3. Références bibliographique

1. Douhi, A., Fradet, A. & Judas, D. Polymères et copolymères issus de l'addition d'oligomères à terminaisons di-carboxy et de bisoxazines ou de bisoxazolines - EP 0581642 A1. (1993).
2. Zolotukhin, M. G., Colquhoun, H. M., Sestiaa, L. G., Rueda, D. R. & Flot, D. One-Pot Synthesis and Characterization of Soluble Poly(aryl ether–ketone)s Having Pendant Carboxyl Groups. *Macromolecules* **36**, 4766–4771 (2003).

ANNEXES

Annexe 1 : Descriptions des méthodes d'analyses et appareils.....	290
a. Spectroscopie infrarouge	290
b. Résonance magnétique nucléaire	290
c. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	291
d. Analyse thermogravimétrique (ATG)	292
e. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	293
f. Spectrométrie de masse.....	293
g. Dosages des éléments aluminium, fer, chlore et platine	296
e. Réacteur haute pression et haute température (APx)	297
f. Viscosité à l'état fondu	297
Annexe 2 : Produits utilisés.....	298
Annexe 3 : Le projet RTMPlast	299
Annexe 4 : Chapitre II	300
Annexe 5 : Chapitre III.....	302
Annexe 6 : Chapitre IV	306
Annexe 7 : Masses exactes par HRMS	309
Annexe 8 : Viscosité à l'état fondu.....	310

Annexe 1 : Descriptions des méthodes d'analyses et appareils

a. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la région 4000-600 cm^{-1} avec un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 2000 FTIR équipé d'un diamant ATR (Attenuated Total Reflection) monoréflexion (type MKII, Specac). Les absorptions reportées sont exprimées en nombre d'ondes (cm^{-1}) et présentées en mode transmittance.

Les produits sont placés sur une platine comportant une cellule carrée en diamant de 2 mm de côté. Une vis réglable en hauteur permet de les maintenir contre la cellule de mesure. Une mesure à blanc de l'air est effectuée avant chaque analyse. Une dizaine de scans sont cumulés pour chaque spectre IRTF.

b. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ^1H (300 MHz), du carbone ^{13}C (75 MHz) et des couplages HSQC (H-C) (2D) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker 300 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en partie par million (ppm) par rapport aux solvants deutérés et au singulet du TMS utilisé comme référence interne ($\delta = 0$) dans les échantillons. Les multiplicités sont désignées par singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q) et multiplet (m). Plusieurs solvants deutérés (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , DMSO- d_6 , Nitrobenzène- d_5), ont été utilisés selon la solubilité des produits. L'anhydride trifluoroacétique, ATFA, a également été utilisé afin d'accentuer la solubilité de certain produit. Dans certains cas, les échantillons ont été chauffés préalablement afin d'améliorer leur solubilité.

Les RMN ^{13}C ont été conduites pendant 6 heures avec 3000 scans et des temps de relaxation de 5 secondes. Les RMN 2D HSQC ont également été réalisées pendant 6 heures.

c. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'appareil utilisé est un appareil TA Instruments DSC Q2000 (Figure 1). Le schéma du système est donné Figure 2. Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure de différence des flux de chaleur échangés entre l'échantillon et la référence.



Figure 1 : Appareil DSC Q2000

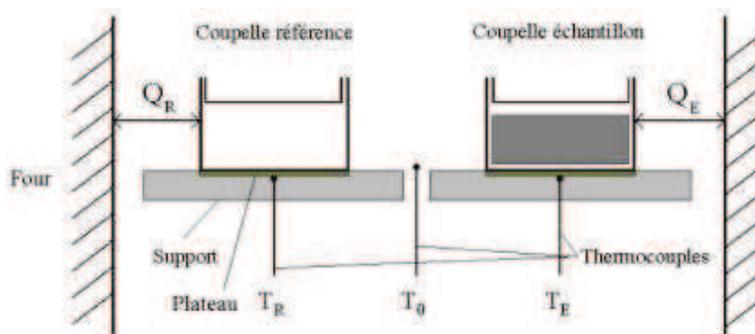


Figure 2 : Principe de l'appareil DSC utilisé

Lorsque le four subit une rampe linéaire ascendante ou descendante en température, les températures T_E de l'échantillon et T_R de la référence sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en dessous des plateaux supportant les coupelles. La température T_0 du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre les deux coupelles. Les flux de chaleur Q_R et Q_E échangés entre le four et respectivement la référence et l'échantillon sont ainsi calculés. Le signal tracé en sortie est obtenu par la différence des flux de chaleur Q_R et Q_E entre l'échantillon et la référence. Le refroidissement du bloc est assuré par un système permettant d'atteindre -90°C . L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec pour standard l'indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 28,45 \text{ J/g}$).

Sauf précisions, toutes les analyses ont été réalisées sous azote ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) avec des prises d'essai variant de 4 à 15 mg avec une rampe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

d. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Un appareil TA Instrument Q500 a été utilisé (Figure 3). Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température.



Figure 3 : Appareil ATG Q500

La microbalance est capable de détecter une variation de $0,1 \mu\text{g}$ pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans une coupelle en platine et le fléau maintient le plateau en équilibre via un courant proportionnel à la masse supportée. La température est régulée entre 30°C et 1000°C avec des montées en température jusqu'à $200^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Un thermocouple à proximité de l'échantillon assure un suivi de la température et régule la puissance de chauffage. L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel et du Nickel dont les points de Curie sont respectivement de 163°C et 358°C .

Toutes les analyses ont été réalisées entre 30 et 700°C avec une vitesse de montée en température fixée à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous azote ou sous air ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), avec des prises d'essai variant de 5 à 15 mg.

e. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses par chromatographie à exclusion stérique (SEC) ont été réalisées au laboratoire et chez ARKEMA :

✓ *Laboratoire*

SEC Varian PL-GPC50 équipé d'une colonne PLgel 5 μm MIXED-C (60 \times 1,1 cm), d'une pré-colonne PLgel 5 μm (5 \times 2,5 cm), d'une pompe SpectraSeries P100, d'un réfractomètre Shimadzu RID-10A et d'un dégazeur DEGAZIS DG 1310. La phase mobile utilisée est le dichlorométhane (99,8%, Acros) préalablement filtré. L'étalonnage a été établi à partir de standards poly(styrène) (PS). Les échantillons sont préparés 24 heures à l'avance dans un mélange dichlorométhane / anhydride trifluoroacétique (0,1 mL) (CH_2Cl_2 /ATFA) puis évaporés, séchés et remis dans une solution de CH_2Cl_2 purifiée. Avant d'être injecté, les échantillons sont filtrés sur des pré-filtres de 450 nm. Le débit du solvant est de 1mL/min.

✓ *ARKEMA*

SEC Chaîne 1 Waters Alliance 2695 équipé de deux colonnes (PSS PFG 1000 A et PSS PFG 100 A) maintenues à 40°C et d'un détecteur Waters 2414 RID. La phase mobile utilisée est un mélange hexafluoroisopropanol / trifluoroacetate de potassium 0,05M (HFIP / KTFA). Ce sel est utilisé comme additif dans le solvant pour des raisons chromatographiques (écranage d'interactions chimiques). L'étalonnage a été établi à partir de standards poly méthacrylate de méthyle (PMMA de 1900000 à 402 g/mol) avec une méthode Conventional Polynomial 5. Le débit du solvant est de 1.00 ml/min. Le volume d'injection est de 100 μL . Les échantillons sont préparés 24 heures à l'avance à température ambiante avec une concentration de 1g/L. Avant d'être injecté, les échantillons sont filtrés sur un filtre ACRODISC PTFE diamètre 25mm porosité 0,2 μm rose.

f. Spectrométrie de masse

Les analyses par spectrométrie de masses ont été réalisées par le Dr. Corinne Loutelier à l'IRCOF, Université de Rouen.

✓ *Analyses LDI-TOF-(HR)MS*

Les analyses LDI-TOF-(HR)MS (Laser Desorption/Ionization - Time of flight - High resolution mass spectrometry) ont été réalisées au moyen d'un spectromètre à temps de vol (TOF) Autoflex III équipé des logiciels d'acquisition et de traitement des données FlexControl 3.3 and FlexAnalysis 3.3 (Bruker, Wissembourg, France). Les spectres de masse ont été enregistrés en ions positifs ou ions négatifs (selon la basicité /acidité en phase gazeuse des analytes). La tension d'accélération était de 19kV, la fréquence du laser de 100Hz. 0.5 μL de solution (1mg mL^{-1} environ dans CH_2Cl_2 ou dans $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ selon le composé) a été déposé sur la plaque « MTP 384 target plate polished steel » (plusieurs dépôts successifs ont parfois été réalisés pour améliorer la qualité spectrale. Par ailleurs, les molécules étudiées présentant un nombre important de cycles aromatiques absorbant à la longueur d'onde du laser, il n'a pas été nécessaire d'ajouter de matrice). Pour certains composés (de basicité en phase gazeuse faible), l'ajout de 0.5 μL d'une solution de LiI (0.01 à 0.1 mol L^{-1} dans l'acétonitrile) a été nécessaire afin de former des ions ; les ions détectés sont alors des adduits lithiés $[\text{M}+\text{Li}]^+$. Dans le cas des mesures de masses précises en HRMS, consécutivement au dépôt d'analyte, 0.5 μL d'une solution 10^{-3}molL^{-1} de solution de PEG 200 et/ou 400 (selon la masse précise à déterminer) a été déposé. Les ions du PEG ($[\text{M}+\text{Li}]^+$ si LiI ajouté ou $[\text{M}+\text{Na}]^+$ sans ajout de LiI) sont utilisés en tant que références pour l'étalonnage interne afin de déterminer les masses précises des ions analytes.

✓ *Analyses ESI-MS*

Les analyses ESI-MS ont été enregistrées au moyen d'un piège ionique (QIT, quadrupole ion trap) HCT Ultra ETD II équipé d'une source Electrospray (ESI) ainsi que des logiciels d'acquisition et de traitement des données Esquire control 6.16 data system, respectivement (Bruker Daltonics, Wissembourg, France).

Paramètres ESI utilisés:

- Tensions du capillaire de transfert ("capillary") et de contre électrode ("end plate") respectivement à -3.5 kV and -3.0 kV , en ions positifs
- Pression de gaz de nébulisation (N_2) de 10psi. Débit du gaz de séchage (N_2) de 6.0 L min^{-1}
- Température de la source : 300°C

- Tensions « cap exit » : 120V, tension « skimmer » : 40V
- Gamme de masse : m/z 50–1000 ou 100-2000 et « trap drive » : 50 à 60 (selon les analytes).
- vitesse de balayage 8000 m/z s⁻¹

Les solutions d'échantillon (contenant du LiI à 1mmol L⁻¹) ont été infusées dans la source à un débit de 3µL min⁻¹ au moyen d'un pousse-seringue électrique (Cole-Palmer, Vernon Hills, Illinois, USA).

✓ *Analyses ESI-TOF-(HR)MS*

Les mesures de masses précises par ESI-HRMS ont été réalisées au moyen d'un spectromètre de masse à temps de vol LCT Premier XE couplé à une source d'ionisation Lockspray ESI (Waters, Milford MA, USA) et du logiciel MassLynx V4.1.

Paramètres ESI utilisés:

- Tensions: "capillary voltage" : 3.0 kV , cone voltage : 31.0 V , "ion guide" 23.0 V et "aperture" : 18.0 V .
- Température de désolvatation et temperature de source respectivement de 300°C et 120°C.
- Gaz de nébullisation et désolvatation (N2) :400 L/hr . Cône gaz :20 L/hr
- Temps "Scan time" : 0.15s et " interscan delay": 0.01 s
- Résolution de 11000 (FWHM)
- Gamme de masse : m/z 100-1000 en mode-W et DRE (Dynamic Range Enhancement)
- Les mesures de masses précises déterminées avec une précision<5ppm ont été obtenues en utilisant l'ion $[M+H]^+$ (¹³C) (m/z 557.2805) de la leucine-enképhaline (0.2 ng/µL dans un mélange CH₃CN/0.1% HCO₂H aqueux (1:1, v/v)) en tant que référence « Lock Mass », l'ion $[M+H]^+$ (¹²C) ion étant détecté à m/z 556.2771. La solution de leucine-enképhaline a été infusée dans la source à un débit de 2 µL/min *via* l'aiguille « Lock Spray ». Les tensions "cone voltage" et "aperture" pour la « Lock Mass » étaient de 50 V et 25 V, respectivement.

g. Dosages des éléments aluminium, fer, chlore et platine

Les analyses ont été réalisées par Christine Devouge-Boyer et Stéphane Marcotte du COBRA (UMR 6014).

Les échantillons sont préparés par minéralisation sous micro-onde. La minéralisation est réalisée dans un micro-onde ETHOS 1 sur 200 mg d'échantillon dans un réacteur en Téflon de 100 mL. On ajoute 4 ml d'acide sulfurique ultra pur (98%) puis doucement 6 mL d'acide nitrique ultra pur (68%vol). Le réacteur est fermé ($P_{max} = 100$ bar). Un programme de température est appliqué : montée à 180°C en 10 min puis la température est maintenue pendant 3h. L' extrait est versé dans un tube 50 ml contenant de l'eau . L'échantillon n'est pas filtré mais centrifugé pour les analyses. L'échantillon est minéralisé 2 fois.

✓ *Dosage par ICP-AES pour l'analyse de fer, de l'aluminium et du platine*

L'ICP (plasma couplé par induction) est un ICP-AES ICAP 6300 (ThermoFisher Scientific). Les longueurs d'onde utilisées pour le dosage sont de 259,9 nm pour le fer et le platine et de 361,1 nm pour l'aluminium. Les méthodes d'étalonnage externe sont utilisées sur une gamme de 0,01 à 1 mg/L pour quantifier le fer et l'aluminium et de 0,1 à 5 mg/L pour quantifier le platine. La gamme étalonnage est préparée en milieu 6% HNO₃ et 4% H₂SO₄ pour le fer et l'aluminium et en milieu 10% HNO₃ pour le platine. Les limites de détection sont respectivement de 2 µg/g d'échantillon pour l'aluminium et le fer et de 6 µg/g d'échantillon pour le platine.

✓ *Dosage du chlore par Chromatographie ionique*

La détermination de la teneur en chlorure dans les échantillons est réalisée par chromatographie ionique sur un système DIONEX DX100 avec le logiciel AZUR (pour l'acquisition des données). La séparation est faite sur une colonne AS23 équipée d'une pré-colonne AG23 avec un mélange de Na₂CO₃ 4,5 mM et NaHCO₃ 0,8 mM à un débit de 1 mL/min. La boucle d'injection a un volume de 25 µL, le temps d'acquisition est 30 minutes. L'étalonnage externe de 0,05 à 5 mg/L de chlorure est préparé avec du NaCl en milieu aqueux. Le temps de rétention des chlorure est 7,25 minutes. La limite de détection est de 15 µg/g d'échantillon. La limite de quantification est de 50µg/g d'échantillon.

e. Réacteur haute pression et haute température (APx)

L'autoclave utilisé pour les essais de couplage est un réacteur haute température et haute pression (350 °C et 200 bars), modèle 4560 Mini Bench, de la société Parr acquis dans le cadre du projet RTMPlast (vendu par la société Equilabo). Le réacteur, d'un volume de 150 mL, est en Hastelloy. Le système peut être agité mécaniquement mais pour des raisons de quantité, nous ne l'avons pas utilisé. Le chauffage de l'ensemble est effectué en appliquant une régulation PID par rapport à la température du four mesurée par une sonde fixée à la paroi externe du réacteur. Une cuve en verre à usage unique est disposée dans le réacteur et permet de récupérer facilement la matière.

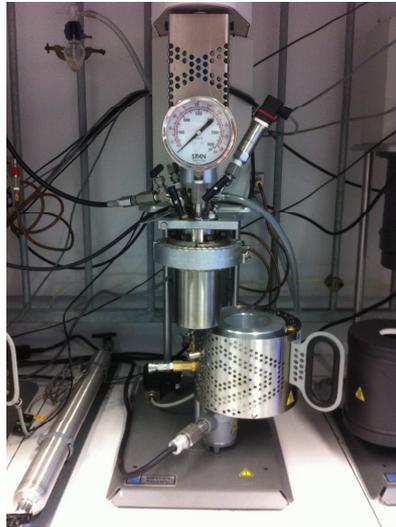


Figure 4 : Réacteur APx

f. Viscosité à l'état fondu

Les mesures ont été réalisées par le Docteur Benoît Duchemin travaillant au LOMC (UMR 6294, partenaire du projet RTMPlast) sur un rhéomètre TA AR-2000 plan-plan à $T_f + 15^\circ\text{C}$ et $T_f + 30^\circ\text{C}$ pour différentes "montées" et des "descentes" sur une gamme de taux de cisaillement allant de $0,01 \text{ s}^{-1}$ à 100 s^{-1} , sous balayage d'azote. La force normale était réglée à 0N, le gap à $250 \mu\text{m}$ entre les deux plateaux en Al de diamètre 25 mm.

Annexe 2 : Produits utilisés

1,3-PBOX : 1,3-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene, >98%, TCI
1,4-PBOX : 1,4-bis(4,5-dihydro-2-oxazolyl)benzene, >98%, TCI
1,4-PBIM : 1H-Imidazole,2,2'(1,4-phenylene)bis(4,5-dihydro), 97%, Interchim
1,4-bis-fluorobenzylbenzene, 99,96%, Atomole
4-aminophénol, 98%, Alfa Aesar
4-(aminométhyl)phénol : 4-hydroxybenzylamine hydrate, 97%, Acros Organic
Acide Trifluoromethanesulfonique, 99%, Acros Organic
AlCl₃ : chlorure d'aluminium, pureté : synthèse, Merck
DGEBA : Bisphenol A diglycidyl ether, Akzo Nobel
DPE-CH₂-COOH : acide 4-phenoxyphenylacétique, 97%, Alfa Aesar
DPE-CH₂-CN : 4-phenoxyphenylacetonitrile, 98%, Alfa Aesar
DPE-COOH : acide 4-phenoxybenzoïque, 99%, Alfa Aesar
DPE-CN : 4-phenoxybenzonnitrile, Eurolabs Limited
DPE-NO₂ : 4-nitrophenyl phenyl ether, 99% Alfa Aesar
DMAc : N,N-Diméthylacétamide, Merck
DMF : N,N-Diméthylformamide, Merck
DMSO : Diméthylsulfoxyde, Merck
EKKE : ARKEMA, Lot Pi07
Ethanamine, Merck
H₂N-EKKE-NH₂, 97%, Sigma Aldrich
Hexaméthylènediamine, 98%, Aldrich
Hydrazine monohydrate, 99+%, Alfa Aesar
IPC : chlorure d'acide isophtalique, 98%, Alfa Aesar
K₂CO₃ : Carbonate de potassium, 99%, Prolabo
Na₂S₂O₄ : Dithionite de sodium, Merck
Nitrobenzène, Merck
o-DCB : 1,2-dichlorobenzène, Merck
Pd/C : Palladium 5% on activated carbon powder, 50% water wet, Alfa Aesar
Pt/C : Platiniun, 5% on carbon, dry, Alfa Aesar
THF : Tetrahydrofurane, VWR
Toluène, VWR

TPC : chlorure d'acide téréphtalique, 98%, Alfa Aesar

TsOCH₃ : Methyl para toluenesulfonate

Zn(OAc)₂ : Acetate de zinc, anhydre, 99,9+, Alfa Aesar

Xylène, 99%, Sigma Aldrich

Annexe 3 : Le projet RTMPlast

- *Résumé (non confidentiel) :*

Le projet provient de l'intérêt grandissant pour les matériaux composites thermoplastiques et notamment à hautes performances dans le domaine aéronautique. Il constitue une anticipation des besoins industriels de ce type de composite dans les années à venir par rapport aux composites à matrice thermodurcissable. Il a également un potentiel économique fort dans les secteurs produisant des pièces de grande diffusion pour peu que le coût de fabrication soit raisonnable et que la cadence soit élevée. Ce projet vise à réaliser une pièce composite thermoplastique à fibres continues en une seule étape de fabrication (procédé de type RTM) où matrice polymère et pièce composite sont conçues dans le même moule autonome. Il s'agit d'une alternative aux composites à matrice TD avec un intérêt écologique indéniable et important en terme d'assemblage (soudage) et de recyclage. On vise ainsi au développement d'un nouveau procédé contrôlé par la thermo-mécanique afin de maîtriser les temps de cycles (variables d'une application à une autre : de quelques minutes à une heure). Plusieurs travaux amont originaux sont à mener. L'optimisation du cycle de mise en forme demande en effet une connaissance fine des phénomènes physiques et chimiques aussi bien dans la phase de remplissage du moule que dans la phase de consolidation afin de les modéliser correctement. Elle suppose également le développement de méthodes et moyens de caractérisation physiques et chimiques des résines, renforts, à tous les stades du développement de la polymérisation in situ. La phase de remplissage est particulièrement délicate. Numériquement, nous proposons de décrire localement et avec un schéma numérique adapté, la rhéologie de la matière couplée aux transferts de chaleur et de masse ainsi que de sa transformation. Les temps de calcul doivent rester raisonnables et le code développé doit finalement décrire le comportement macroscopique de la matrice. Il devra également inclure le contrôle thermique de la phase de consolidation durant laquelle se produit la cristallisation de la matrice, le retrait dimensionnel qu'elle engendre et donc les propriétés de la pièce. D'un

point de vue thermique, le challenge est de pouvoir caractériser les transferts de chaleur expérimentalement pour les utiliser comme outil de suivi de la saturation du renfort pendant l'écoulement, avec la prise en compte des phénomènes de dispersion thermique. Cette caractérisation passe par la détermination du tenseur de conductivité thermique. Le suivi de la saturation via le tenseur de conductivité thermique est original et pourrait déboucher sur des avancées importantes dans le domaine de la modélisation de la perméabilité des renforts. Sur le plan des matériaux, nous avons l'ambition de développer un nouvel oligomère dont la polymérisation in situ aboutira à la synthèse de macromolécules de polymère thermostable de type PEKK. Ceci représente un défi sur le plan de la chimie compte tenu de la complexité des conditions de synthèse habituelles pour ces polymères très haute performance (dans le cas du PEKK, chimie de type Friedel-Crafts, clairement non envisageable pour le procédé RTM).

Annexe 4 : Chapitre II

- Analyses du EKKE non fonctionnalisé (fournit par ARKEMA) :

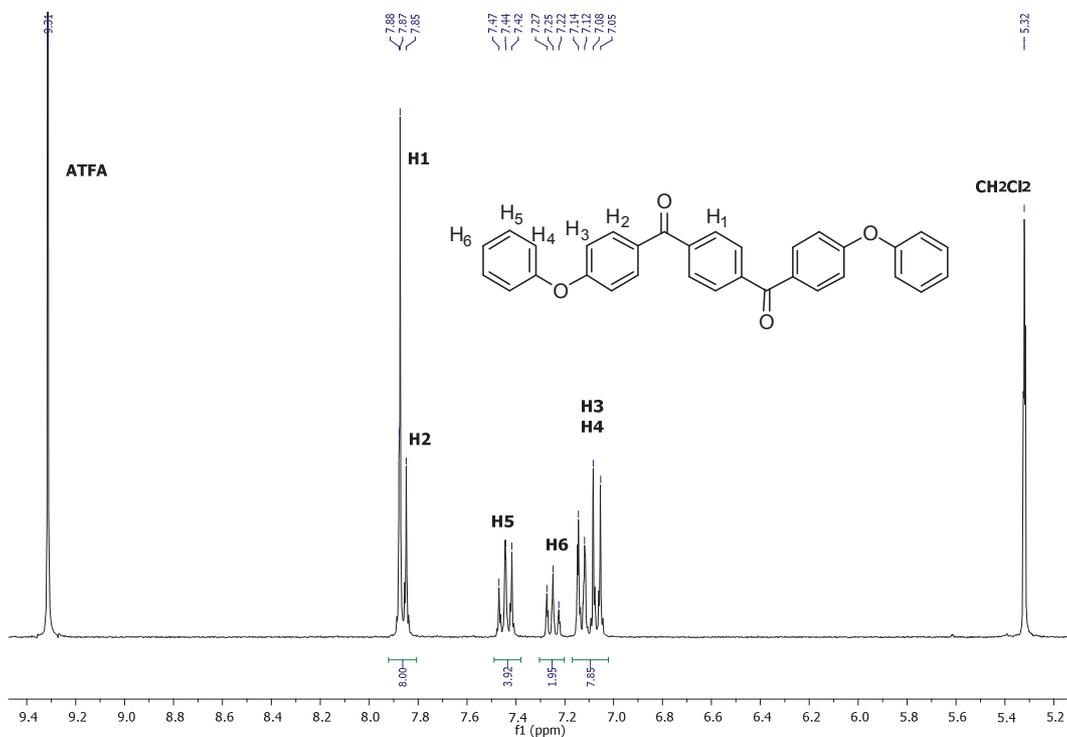


Figure 5 : Spectre RMN ^1H (300MHz) du EKKE non fonctionnalisé (ARKEMA) dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{ATFA}$

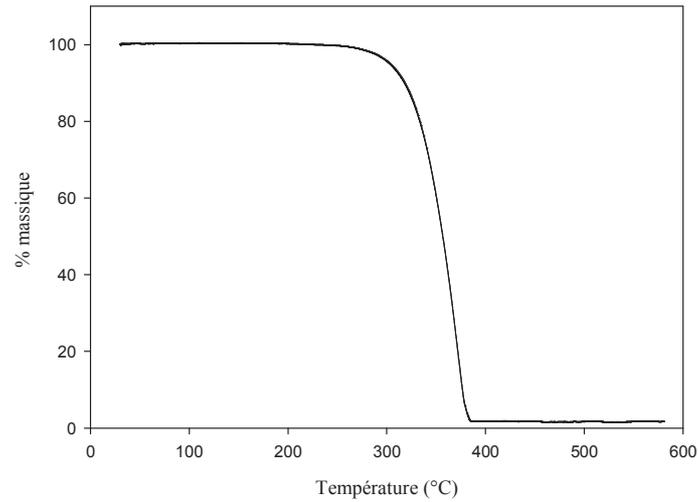


Figure 6 : Thermogramme ATG jusqu'à 600°C du EKKE non fonctionnalisé (ARKEMA) sous N₂

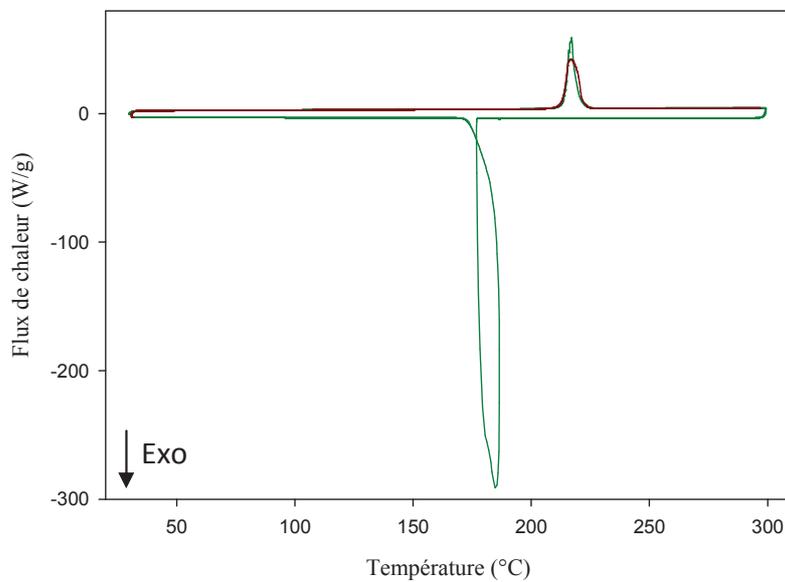


Figure 7 : Thermogramme DSC jusqu'à 300°C du EKKE non fonctionnalisé (ARKEMA) sous N₂ (cycle [1, 2] : [vert, rouge])

Tableau 1 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 300°C du EKKE non fonctionnalisé (ARKEMA)

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	217,1	135,2	184,8	131,9
2 (rouge)	216,7	135,7	/	/

Annexe 5 : Chapitre III

- Analyses du $H_2N-EKKE-NH_2$ commercial (Sigma-Aldrich)

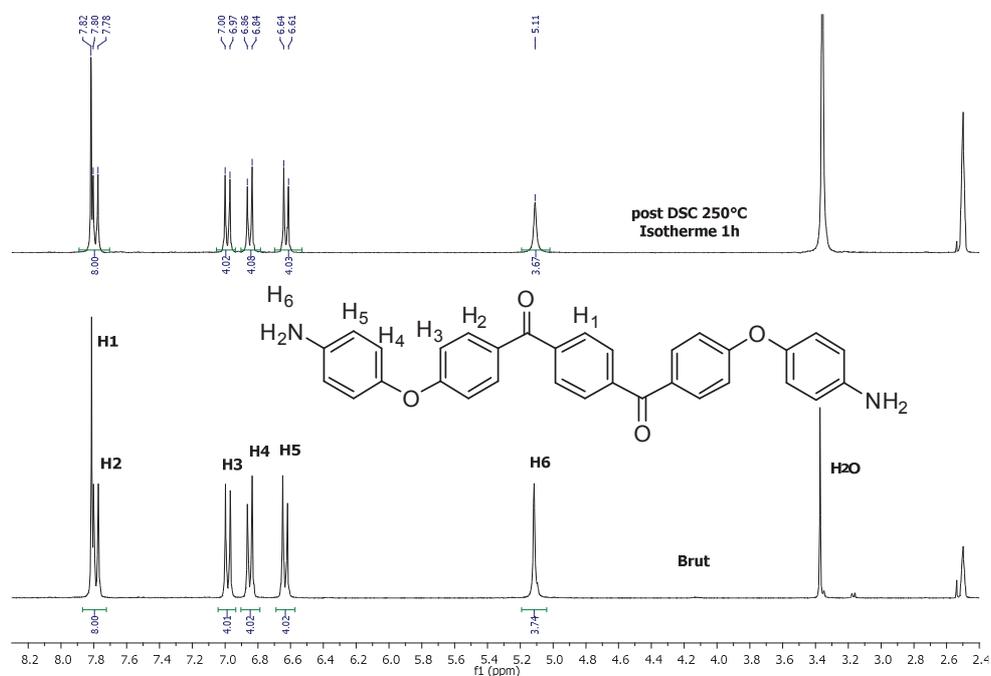


Figure 8 : Superposition des spectres RMN 1H (300Mhz) dans le $DMSO-d_6$ du $H_2N-EKKE-NH_2$ commercial brut et post DSC à 250°C avec un isotherme de 1h

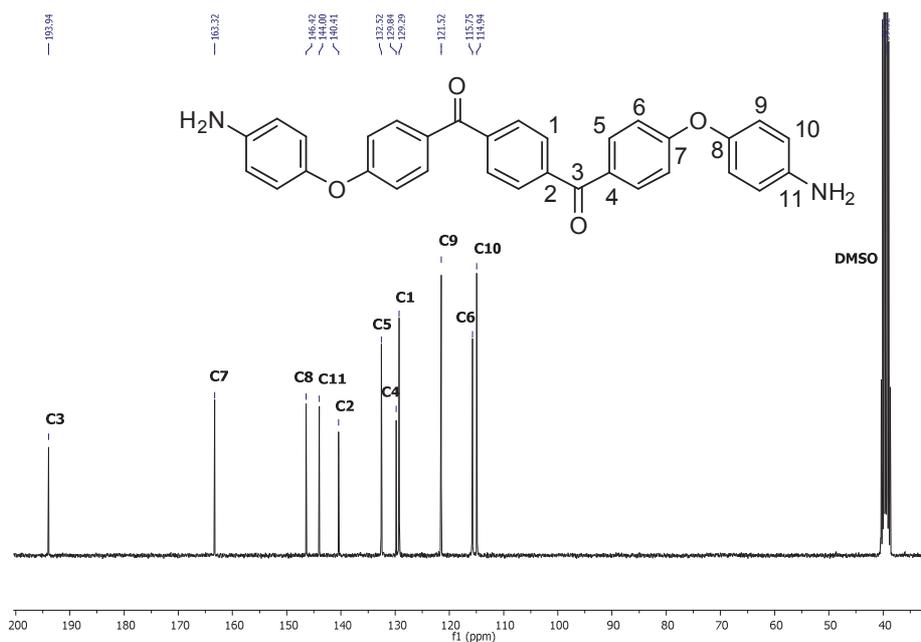
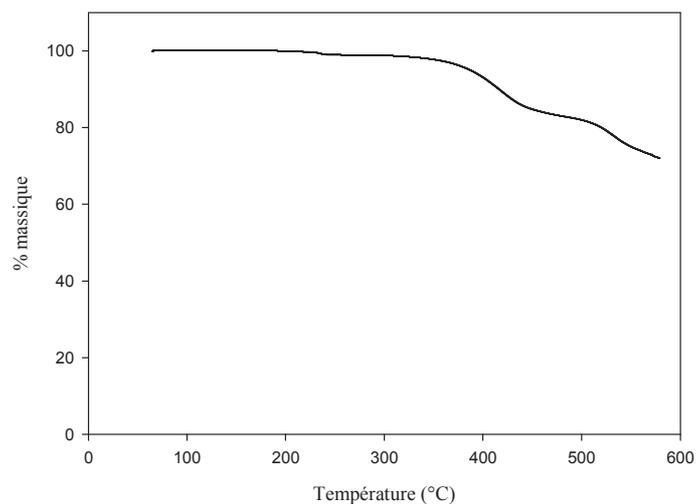
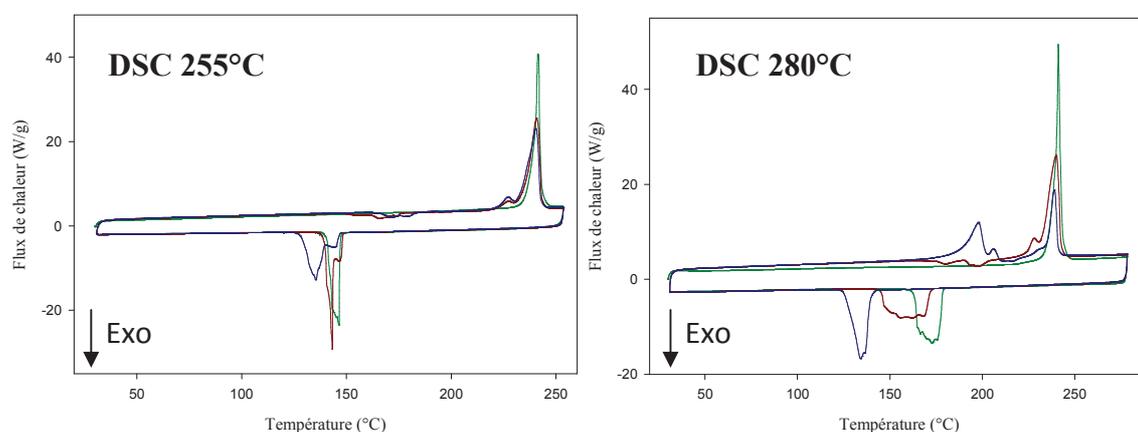


Figure 9 : Spectre RMN ^{13}C (75Mhz) du $H_2N-EKKE-NH_2$ commercial brut dans le $DMSO-d_6$

Figure 10 : Thermogramme ATG du H₂N-EKKE-NH₂ commercial sous N₂Figure 11 : Thermogrammes DSC jusqu'à 255 et 280 °C du H₂N-EKKE-NH₂ commercial sous N₂ (cycle [1, 2, 3] : [vert, rouge, bleu])Tableau 2 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 255 °C du H₂N-EKKE-NH₂ commercial sous N₂

DSC	Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
255 °C	1	241,3	126	146,4	88,7
	2	240,7	121,8	143,3	86,3
	3	240,3	116,6	135,4	80,4

- Essais de réduction chimique

Essai	[<i>para</i> -NO ₂] (mol/L)	Solvant	Réducteur	Catalyseur	Δ (°C)	Temps (h)	^b Efficacité (%)
MH26	0,04	o-DCB	Hydrazine ^a (97)	Pt/c 5%	120°C	16	?
MH30	0,7	EtOH	Hydrazine ^a (2)	Pd/c 5%	90°C	3,5	0
MH27	0,02	DMSO	SnCl ₂ /H ₂ O ^a (25)	NaI (1,8eq)	120°C	3	?
MH25	0,36	DMF	MeOH/HNO ₃	Na ₂ S ₂ SO ₄ (7,5eq)	145°C	5	?

^a Equivalent molaire par rapport au O₂N-EKKE-NO₂ ; ^b Déterminée par RMN en comparant les intégrations des protons H₅ aromatiques en α des extrémités NO₂ ou NH₂

- Essais d'hydrolyse du NC-EKKE-CN *para* substitué

En milieux acide :

Essai	m _{p-CN} (g)	Solvant	Température	Temps	Étape précipitation	Extrémités structure brute	rdt brut
MH32	0,96	/	80°C	60h	HCl 0,5N	CN	/
MH34	0,50	H ₂ SO ₄ cc	100°C	14h	HClcc	COOH + CN (ou intermédiaire)	73%
MH37	0,51	H ₂ SO ₄ cc	100°C	17h	H ₂ O	?	14,5%
MH39	0,96	H ₂ SO ₄ cc	100°C	22h	H ₂ O	COOH + CN (ou intermédiaire)	72%
MH42	0,96	H ₂ SO ₄ cc	TA	0h	HClcc	COOH + CN (ou intermédiaire)	93%
MH87	0,50	H ₂ SO ₄ cc	125°C	63h	HClcc	COOH + intermédiaire	/
MH90	0,25	H ₂ SO ₄ cc	125°C	41h	HCl 1N	COOH + intermédiaire	/
MH93	0,25	H ₂ SO ₄ cc	125°C	29h	HCl 0,1N	COOH / intermédiaire (88/12)	83%
MH94	0,25	H ₂ SO ₄ cc	125°C	67h	HCl 0,1N	COOH / intermédiaire (88/12)	95%
MH93 2.0	0,178 (MH 93)	H ₂ SO ₄ cc	125°C	24h	HCl 0,1N	COOH / intermédiaire (94/06)	38%

En milieux basique :

Essai	m _{p-CN} (g)	Réactif	Eq molaire	Solvant	Température	Temps	Étape précipitation	Extrémités structure brute
MH12	0,20	KOH	50	H ₂ O	100°C	5h		CN
MH21	0,21	NaOH 42%	26	H ₂ O	reflux	3h	H ₂ SO ₄ cc	CN + ?
MH31	0,57	KOH/H ₂ O	12,8	o-DCB	reflux	72h	HClcc	CN
MH41	0,49	KOH/H ₂ O	6	2-Methoxyethanol	reflux	16h	HCl 0,1N	CN
MH45	1,05	KOH	77	Ethylene glycol	180°C	24h	H ₂ O + HClcc	?
MH46	0,56	KOH	5,5	Ethylene glycol	180°C	24h	H ₂ O + HClcc	?

- *Essais de réduction des nitriles en oxazolines*

A partir du NC-EKKE-CN (avec 1 équivalent molaire d'éthanolamine) :

Essai	M _{p-CN} (g)	Eq molaire	Solvant	Volume (mL)	Cata	Eq molaire	Δ	Temps	Structure	Rdt brut
MH14	0,26	3	Chlorobenzène	20	ZnCl ₂	0,05	130°C	25h	CN	/
MH23	0,26	3	Chlorobenzène	20	ZnCl ₂	2,2	150°C	25h	CN	/
MH24	0,248	3,13	o-DCB	20	ZnCl ₂	2,38	150°C	25h	?	27,50%
MH52	0,87	2	Xylène	38	Zn(Oac) ₂	0,036	reflux	48h	CN	/
MH55	0,507	20	Xylène	185	Zn(Oac) ₂	0,091	reflux	70h	???	/
MH77	3,275	9,3	Xylène	34,7	Zn(Oac) ₂	0,1	reflux	87h	Ox + non cyclique	/
MH78	0,5	10	DMAc	5	Zn(Oac) ₂	0,1	reflux	24h	???	/
MH81	1	18,6	Xylène	22,5	Zn(Oac) ₂	0,1	reflux	72h	Ox + non cyclique	74%
MH83	1	10	Xylène	25	Zn(Oac) ₂	0,3	reflux	91h	Ox + non cyclique	30%

A partir du DPE-CN (avec 1 équivalent molaire d'éthanolamine) :

Essai	m _{DPE-CN} (g)	Eq molaire	Solvant	Volume (mL)	Cata	Eq molaire	Δ	Temps	Structure brut	Rdt (%)
MH29	0,256	12,6	o-DCB	20	ZnCl ₂	0,05	160°C	25h	calciné	/
MH35	0,25	3,11	Chlorobenzène	10	ZnCl ₂	0,77	130°C	25h	CN +(Ox minoritaire)	67
MH49	0,653	2	Xylène	2	Zn(Oac) ₂	0,046	reflux	17h	CN + Ox	82
BA01	0,6539	2	Xylène	2	Zn(Oac) ₂	0,052	reflux	48h	Ox + non cyclique	49 ^a (27)
BA01bis	0,6559	2	Xylène	2	Zn(Oac) ₂	0,055	reflux	87h	Ox + non cyclique	/
B02	3,2754	2	Xylène	10	Zn(Oac) ₂	0,052	reflux	87h	Ox + non cyclique	91 ^a (64)
BA03ter	0,5298	60	/	/	Zn(Oac) ₂	0,065	reflux	28h	Ox non cyclique	100
MH76	0,653	18,5	/	/	P ₂ S ₅	0,025	reflux	4h	Ox + non cyclique	100

^a Rendement purifié par colonne chromatographie sur Silice

Annexe 6 : Chapitre IV

- Analyses des coupleurs de chaîne PBOX

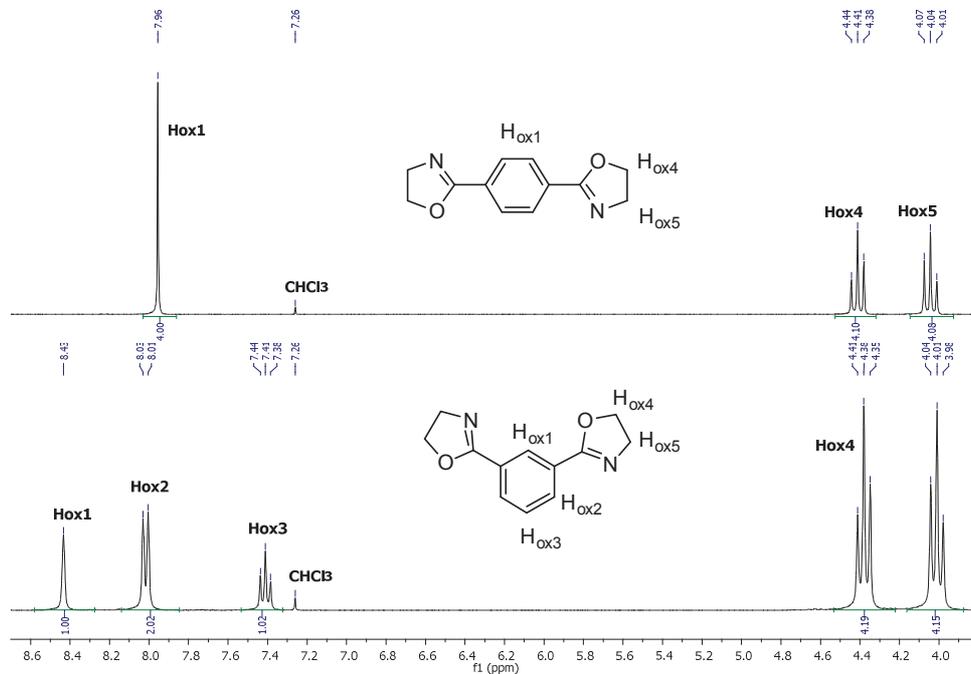


Figure 12 : Superposition des spectres RMN ^1H (300MHz) de la 1,3- et 1,4-PBOX dans le CDCl_3

- Analyses de l'acide 4-phénoxybenzoïque (DPE-COOH)

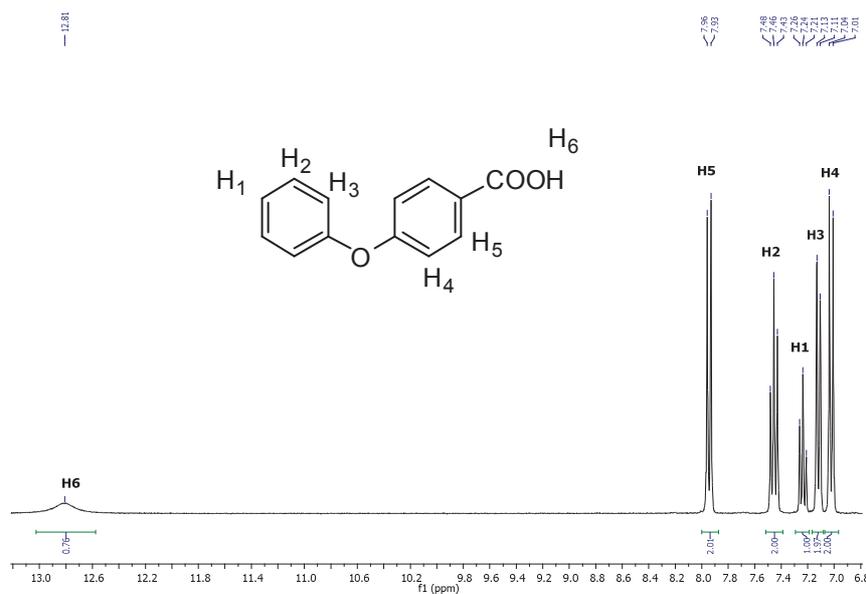


Figure 13 : Spectre RMN ^1H (300MHz) de l'acide 4-phénoxybenzoïque (DPE-COOH) dans le DMSO-d_6
~ 306 ~

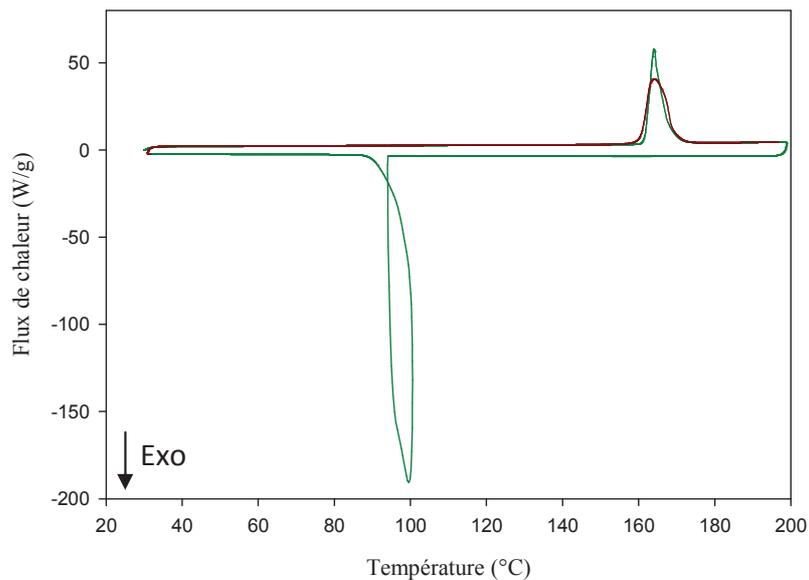


Figure 14 : Thermogramme DSC jusqu'à 200°C du DPE-COOH sous N₂
(cycle [1, 2] : [vert, rouge])

Tableau 3 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 200°C du DPE-COOH

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	164	129	99	124
2 (rouge)	164	127	/	/

- *Analyses du coupleur de chaîne 1,4-phénylène bisimidazoline (1,4-PBIM)*

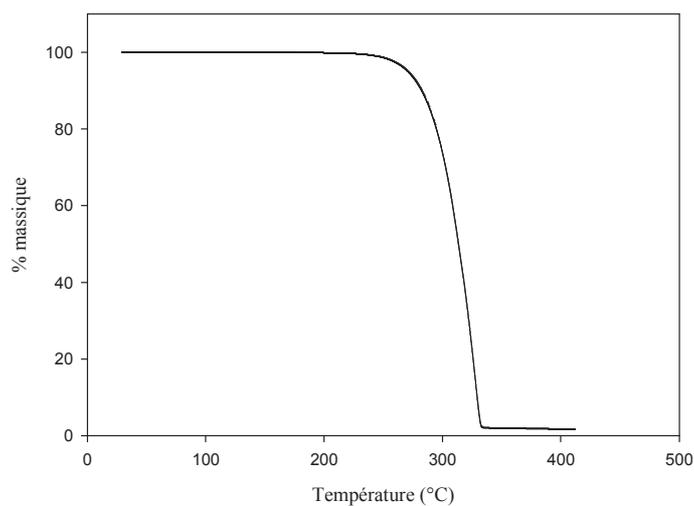


Figure 15 : Thermogramme ATG de la 1,4-PBIM sous N₂ jusqu'à 400°C

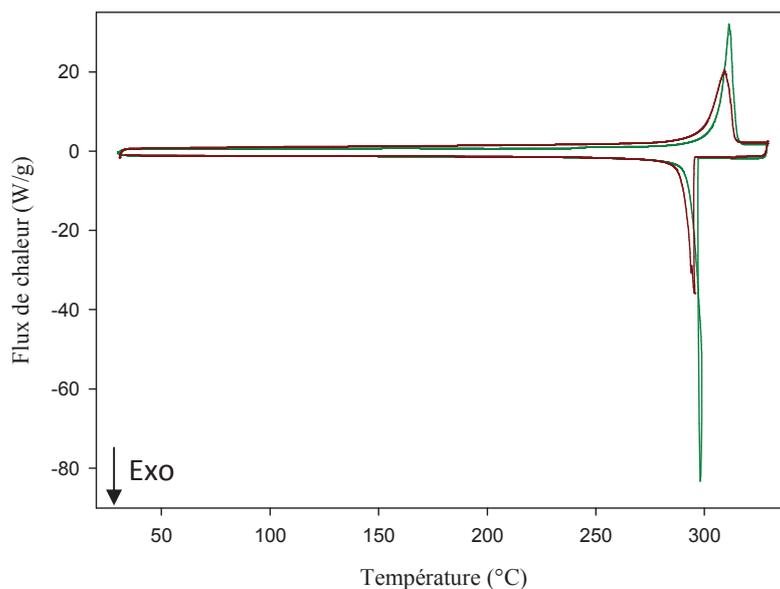


Figure 16 : Thermogramme DSC jusqu'à 330°C de la 1,4-PBIM sous N₂
(cycle [1, 2] : [vert, rouge])

Tableau 4 : Analyses thermiques par DSC jusqu'à 330°C de la 1,4-PBIM

Cycle	T _f (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
1 (vert)	311	226,9	297,9	203,5
2 (rouge)	309	193,6	295,5	168

- Analyses SEC réalisées chez ARKEMA (éluant HFIP/KTFA)

Tableau 5 : Valeurs des masses déterminées par SEC en équivalent PMMA

Essai	Mp _{max}	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Observations
P4	22500	3400	60300	601200	17,7	Insolubles gonflés jaunes
P34	9000	2000	36200	383100	17,8	Insolubles gonflés marron
P37	21500	1000	43500	408100	43,1	Insolubles gonflés jaunes

Annexe 7 : Masses exactes par HRMS

Composé	Essai	Formule brute	Ion détecté	<i>m/z</i> mesuré	<i>m/z</i> théorique	^a delta ppm	delta mDa	^b DBE	Technique
<i>p</i> -COOH	VP07	C ₃₄ H ₂₁ O ₈	[M-H] ⁻	557.1221	557.1236	2.8	1.543	24.5	LDI-TOF-MS
<i>m</i> -COOH	MH59	C ₃₄ H ₂₁ O ₈	[M-H] ⁻	557.1247	557.1236	1.9	-1.057	24.5	LDI-TOF-MS
<i>p</i> -NH ₂	MH63	C ₃₂ H ₂₉ O ₄ N ₂	[M+H] ⁺	505.2131	505.2127	0.8	0.4	19.5	ESI-TOF-MS
	MH63	C ₃₂ H ₂₇ O ₄ N ₂	[M+H] ⁺	503.1971	503.1982	2.221	1.118	20.5	
DPE-Ox	BA1	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ N	[M+H] ⁺	^{240.1026}	240.1025	0.4	0.1	9.5	LDI-TOF-MS
<i>p</i> -CH ₂ -CN	MH 92	C ₃₆ H ₂₅ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	549.1788	549.1809	3.8220		25.50	LDI-TOF-MS
<i>m</i> -CN	Cath 20	C ₃₄ H ₂₁ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	521.1485	521.1496	1.9862		25.50	ESI-TOF-MS
<i>p</i> -CN	/	C ₃₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ Li	[M+Li] ⁺	527,1604	527,1583	-4	-2,1	25,5	LDI-TOF-MS
<i>p</i> -NO ₂	/	C ₃₂ H ₂₀ N ₂ O ₈ Li	[M+Li] ⁺	567,1377	567,138	-0,3	-0,5	23,5	LDI-TOF-MS
<i>p</i> -NH ₂	/	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ Li	[M+Li] ⁺	507,1901	507,1896	-0,3	-0,5	21,5	LDI-TOF-MS
<i>p</i> -CH ₂ -NH ₂	MH 95	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	529,2111	529,2127	-3	-1,6	21,1	ESI-TOF-MS
<i>M</i> -EA	MH P35	C ₃₈ H ₃₂ N ₂ O ₈ Na	[M+Na] ⁺	667,2045	667,2056	-1,6	-1,1	23,5	ESI-TOF-MS
<i>M</i> -A1	MH P46bis	C ₃₈ H ₃₄ N ₄ O ₆ Na	[M+Na] ⁺	665,2393	665,2376	2,6	1,7	23,5	ESI-TOF-MS
<i>M</i> -A2	MH P51bis	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₄ Na	[M+Na] ⁺	531,2278	531,226	3,4	1,8	17,5	ESI-TOF-MS
<i>p</i> -CH ₂ -COOH	MH Cath 23	C ₃₆ H ₂₅ O ₈	[M-H] ⁻	585,1541	585,1549	-1,4	-0,8	24,5	ESI-TOF-MS

^a Mesure acceptée sur < 5 ppm ; ^b DBE = nombre d'insaturation (H = 0,5)

Annexe 8 : Viscosité à l'état fondu

Le Tableau 6 et les Figure 17 et Figure 18 présentent les résultats de viscosité à l'état fondu des monomères HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué et NC-EKKE-CN *para* substitué à 315°C ($T_f + 15^\circ\text{C}$) et 330°C ($T_f + 30^\circ\text{C}$) pris lors des descentes en taux de cisaillement de 100 à 0,01 s^{-1}

Tableau 6 : Viscosité à l'état fondu des monomères

Taux de cisaillement (s^{-1})	Viscosité ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$)			
	HOOC-EKKE-COOH (<i>méta</i>)		NC-EKKE-CN (<i>para</i>)	
	315°C	330°C	315°C	330°C
0,1	0,64	0,04	32	35
1	0,09	0,09	1	3,6

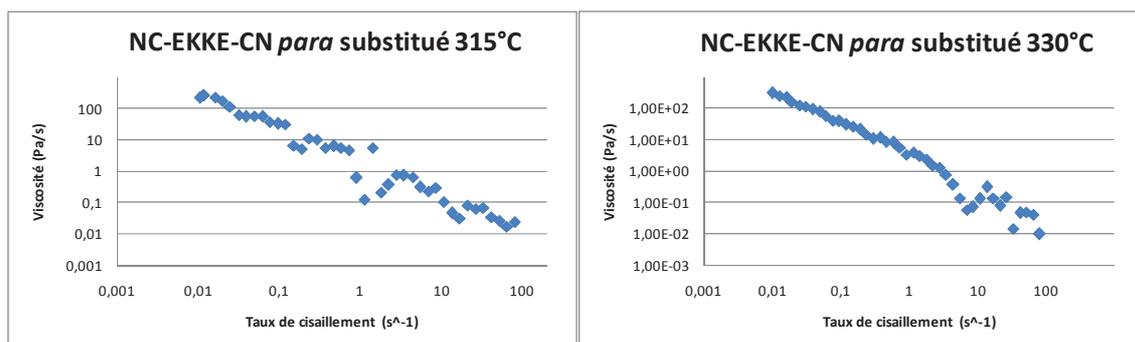


Figure 17 : Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 315 et 330°C du NC-EKKE-CN *para* substitué

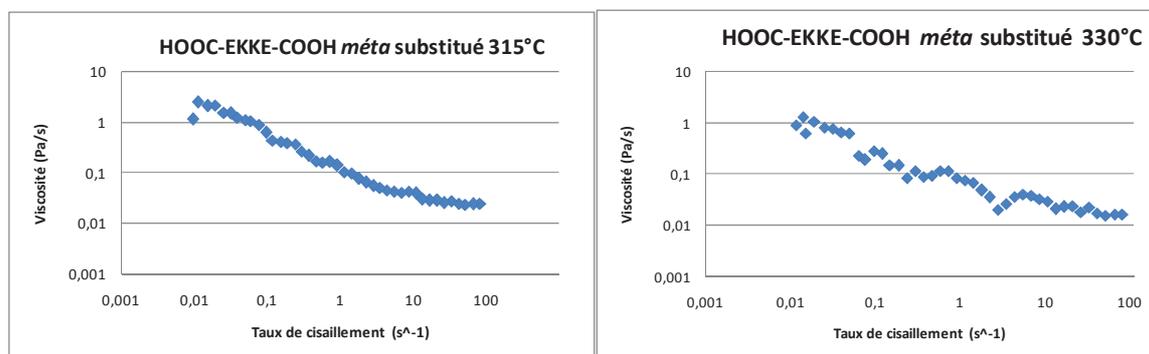


Figure 18 : Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à 315 et 330°C du HOOC-EKKE-COOH *méta* substitué

Le développement d'une nouvelle voie de synthèse de poly(éther cétone cétone), polymères thermostables, a été étudiée pour des matériaux composites à matrice thermoplastique obtenus par le procédé de moulage par injection de résine RTM. Pour cela, nous nous sommes orientés vers une polymérisation par couplage réactif entre des monomères difonctionnels et des agents de couplage.

Neuf monomères X-EKKE-X avec différentes extrémités réactives ont été synthétisés par acylation de Friedel-Crafts ou substitution nucléophile aromatique puis caractérisés structurellement et thermiquement.

Des essais de couplage à partir de monomères à extrémités COOH sur des bisoxazolines ont permis la synthèse en masse de quatre polymères, semi-cristallins ou amorphes, de faibles masses molaires. A travers l'étude du comportement thermique de molécules modèles, une fragilité thermique à partir de 250°C a été mise en évidence pour ces polymères et attribuée au pont ester-amide entre deux unités EKKE.

Mots Clés : PAEK, PEKK, RTM, EKKE, thermostable, thermoplastique, couplage réactif, bisoxazoline, Friedel-Crafts, substitution aromatique

A new synthetic route to poly(ether ketone ketone), thermostable and semi-crystalline polymers, has been studied towards composite materials with a thermoplastic matrix obtained by a resin transfer molding process (RTM). This original synthesis was conducted by coupling reactions between difunctional monomers and coupling agents.

Nine X-EKKE-X monomers with different reactive extremities have been synthesized by Friedel-Crafts acylation or nucleophilic aromatic substitution. Thermal and structural properties were thoroughly investigated.

Four polymers with semi-crystalline or amorphous morphologies and low molecular weights were obtained by coupling reactions between monomers with COOH functional extremities and bisoxazolines. Through the study of the thermal behavior of model molecules, a thermal fragility was highlighted for these polymers from 250°C and assigned to the amide-ester bridge between two EKKE units.

Keywords : PAEK, PEKK, RTM, EKKE, thermostable, thermoplastic, coupling reaction, bisoxazoline, Friedel-Crafts, aromatic substitution aromatic