



HAL
open science

Synthèse et caractérisations de résines thermostables pour matériaux composites carbonés

Nathanael Chaussoy

► **To cite this version:**

Nathanael Chaussoy. Synthèse et caractérisations de résines thermostables pour matériaux composites carbonés. Matériaux. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEI016 . tel-03405712

HAL Id: tel-03405712

<https://theses.hal.science/tel-03405712>

Submitted on 27 Oct 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.



N°d'ordre NNT : 2021LYSEI016

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'INSA Lyon

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux de Lyon

Spécialité/discipline de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 02/03/2021, par :

Nathanaël CHAUSSOY

Synthèse et Caractérisations de
Résines Thermostables pour Matériaux
Composites Carbonés

Devant le jury composé de :

Mme Jannick DUCHET, Professeur, INSA Lyon	Président du Jury
M. Xavier COLIN, Professeur, Arts et Métiers Science et Technologies Paris	Rapporteur
M. Stéphane PELLET-ROSTAING, Directeur de recherche, ISCM/CEA Marcoule	Rapporteur
M. Jean François GÉRARD, Professeur, INSA Lyon	Directeur de thèse
M. Damien BRANDT, Ingénieur de recherche, CEA le Ripault	Encadrant de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Je remercie tout d'abord le Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives de m'avoir permis de réaliser cette thèse ainsi que le chef de laboratoire de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de synthèse et transformation des polymères (LSTP). Je remercie également le chef du service et le chef du département de m'avoir accueilli au sein de leurs unités, ainsi que le directeur du centre pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur le site du Ripault.

Je tiens à remercier le Pr. Xavier Colin et le Dr. Stéphane Pellet-Rostaing d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Également j'adresse mes remerciements au Pr. Jannick Duchet d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Ma gratitude va à Jean-François Gérard qui a dirigé cette thèse. Je suis par ailleurs reconnaissant envers Damien Brandt qui durant ces trois années m'a encadré au quotidien, m'a formé, m'a écouté et avec qui j'ai pu développer des idées, des hypothèses et des analyses pertinentes.

Je tiens également à remercier les membres de mon équipe Jean-Félix, Axel, Mélanie, Amélie, François et Guillaume qui ont su me former sur les différentes machines et avec qui j'ai pu avoir des discussions toujours constructives.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans les nombreuses personnes qui y ont collaboré notamment dans le cadre des analyses. C'est pourquoi, je remercie : Pascal, Sylvie et Alexandre pour les RMN, Stéphane et Eric pour les DSC en capsules hautes pressions, Frédéric et Didier pour les analyses FTIR, Nathalie pour la GCMS, Catherine et Hugo pour les analyses DMA, Axel pour les temps de gel, Agnès pour le Karl Fisher, Laura pour les analyses FTIR en température ainsi que les ATG/IR et Guillaume pour la réalisation des plaques composites.

Je tiens par ailleurs à remercier tous mes collègues et anciens collègues du laboratoire, avec qui j'ai passé de très bons moments et qui ont contribué à l'ambiance conviviale du laboratoire.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible durant ces trois années. J'ai aussi une pensée pour mon père, que la science passionnait et qui ne peut malheureusement pas connaître le fruit des travaux de cette thèse.

☆☆☆☆☆

« *La chimie crée son objet* »
Marcelin Berthelot



Résumé

Dans l'industrie aéronautique, les matériaux composites à base d'un renfort apporté par des fibres (comme de carbone) et d'une matrice polymère sont des matériaux de choix. En effet, ils présentent des propriétés thermo-mécaniques très importantes tout en ayant un excellent rapport densité sur rigidité. Les systèmes de protections thermiques sont très couramment réalisés à partir d'un matériau composite contenant une matrice polymère précurseur d'un résidu carboné. Pour ces applications, les résines phénol-formaldéhyde sont très largement utilisées car elles présentent un rendement carbone proche de 60 %, une très bonne stabilité dimensionnelle et l'avantage d'être économiques. Cependant, la problématique de ces résines est qu'elles contiennent du formaldéhyde libre et du phénol libre. Or depuis 2004, le formaldéhyde est reconnu cancérigène et sera interdit d'ici 2026 par la réglementation REACh. Le phénol est quant à lui toxique et cancérigène suspecté. L'objectif de ces travaux a donc été de mettre au point des résines contenant moins de 0,1 % massique de formaldéhyde et de phénol. Pour cela trois approches ont été explorées. Des résines phénoliques conformes à la réglementation REACh (vis-à-vis du formaldéhyde) ont été synthétisées grâce à un ajout d'amines innovantes, tout en conservant les propriétés thermomécaniques. Par ailleurs, des résines avec une chimie « phénolique » mais n'utilisant ni formaldéhyde ni phénol ont été obtenues. Et finalement, pour augmenter les propriétés de dégradations des matériaux, des résines phénoliques avec des motifs phtalonitrile ont été développées.

Abstract

In aerospace industry, composite materials with a fiber reinforcement and polymer matrix are interesting materials. Indeed, they can display very important mechanical and thermal properties with a very good density/stiffness ratio. Usually, thermal protection systems are made from a composite material containing a char precursor polymer matrix. For these applications phenolic (phenol-formaldehyde) resins are widely used with a char yield close to 60 %, an excellent dimensional stability and low cost. However the key issue is the free formaldehyde and free phenol contents of resins. Since 2004, formaldehyde is recognized as a carcinogenic agent and could be banned in 2026 by the REACh regulation. Phenol is toxic and suspected as carcinogenic. Consequently, in the near future, phenolic will need to be substituted. The aim of these works was to develop resins containing less than 0.1 % of free formaldehyde and free phenol. For this purpose three approaches were investigated. REACh compliant phenolic resins (particularly toward formaldehyde) were synthesized thanks to the addition of innovative amines while preserving thermomechanical properties. Moreover resins with "phenolic" chemistry using neither formaldehyde nor phenol were also obtained. Finally, phenolic resins with phthalonitrile moieties were developed to increase degradation properties of materials

Table des matières

Remerciements.....	5
Résumé	9
Table des matières.....	10
Liste des abréviations.....	18
Liste des tableaux et figures	21
Introduction générale.....	33
Chapitre 1 - Matériaux composites et état de l'art sur les résines thermostables	35
1. Introduction	37
2. Matériaux polymères hautes températures	37
2.1. <i>Définition de la thermo-stabilité</i>	37
2.2. <i>Les composites à matrice polymère.....</i>	37
2.2.1. Fibres de renforcement.....	38
2.2.2. Matrices	41
3. Stabilité thermique des réseaux polymère et leur dégradation thermique et oxydante	42
3.1. <i>Dégradation thermique sous atmosphère inerte</i>	43
3.2. <i>Dégradation thermo-oxydante.....</i>	44
3.3. <i>Dégradation des polymères en lien avec la protection thermique.....</i>	45
3.3.1. Concept d'ablation.....	45
3.3.2. Ablateurs carbonisés.....	46
3.4. <i>Critères pour une résine thermostable à haut rendement carbone.....</i>	49
3.4.1. Critères de thermo-stabilité	49
3.4.2. Critères pour une résine ablative	50
4. Résines phénoliques	51
4.1. <i>Présentation.....</i>	51
4.2. <i>Pyrolyse des résines phénoliques</i>	53
4.2.1. 1^{ère} étape (250-550 °C)	53
4.2.2. 2^{ème} étape (400-800 °C)	55
4.2.3. 3^{ème} étape (> 560 °C)	56
4.2.4. Résidu carboné.....	57
4.3. <i>Bilan sur les résines phénoliques</i>	58

4.3.1.	Avantages.....	58
4.3.2.	Inconvénients.....	58
5.	Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)	59
5.1.	<i>Polymères issues d'une polycondensation</i>	59
5.1.1.	Polyfuraniques (PF)	59
5.1.2.	Polybenzimidazoles (PBI)	62
5.1.3.	Polybenzoxazoles (PBO)	63
5.1.4.	Polyazométhynes (PAM)	64
5.2.	<i>Polymères issues d'une polyaddition</i>	65
5.2.1.	Polyimides (PI)	65
5.2.2.	Polybenzoxazines (PBZ)	69
5.3.	<i>Polymères issues d'une réaction de polyaddition [2+2+2]</i>	71
5.3.1.	Polyarylacétylènes (PAA)	71
5.3.2.	Polycyanurates (PCN)	72
5.3.3.	Polyphthalonitriles (PPN)	75
5.4.	<i>Polymères avec ajout d'additifs</i>	80
5.4.1.	Introduction de silicium	80
5.4.2.	Introduction de bore	81
5.4.3.	Introduction de phosphore	82
6.	Conclusion du chapitre	82

Chapitre 2 - Matériel et méthodes85

1.	Introduction	87
2.	Synthèse des résines et polymérisation	87
2.1.	<i>Réactifs et solvants</i>	87
2.2.	<i>Synthèse « conventionnelle » d'une résine</i>	87
2.3.	<i>Réticulation</i>	87
3.	Caractérisations des résines à l'état liquide	88
3.1.	<i>Dosage des constituants</i>	88
3.1.1.	Formaldéhyde	88
3.1.2.	Phénol	89
3.1.3.	Eau	91
3.2.	<i>Résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	92
3.2.1.	Principe	92
3.2.2.	Applications à la caractérisation des résines	94
4.	Réticulation des résines	101
4.1.	<i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	101

4.1.1.	Principe	101
4.1.2.	Applications aux résines	103
4.2.	<i>Temps de gel/gélification</i>	103
4.2.1.	Principe	103
4.2.1.	Méthode de mesure	104
4.3.	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec module chauffant et ATG/IR</i>	105
4.3.1.	Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	105
4.3.2.	Applications aux résines	106
5.	Caractérisations des résines après réticulation	108
5.1.	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	108
5.1.1.	Principe	108
5.1.2.	Méthode	109
5.2.	<i>Taux d'insolubles</i>	109
5.2.1.	Principe	109
5.2.2.	Méthode	109
5.3.	<i>Analyse mécanique dynamique (DMA) à l'état solide</i>	110
5.3.1.	Principe	110
5.3.2.	Méthode	111

Chapitre 3 - Résines à partir de phénol et formaldéhyde : voies de modification..... 113

1.	Introduction	115
2.	Chimie des résines phénoliques	115
2.1.	<i>Choix de la catalyse</i>	115
2.1.1.	Catalyse acide vs basique	115
2.1.2.	Choix de la base.....	115
2.2.	<i>L'addition</i>	116
2.3.	<i>La condensation</i>	117
2.4.	<i>Mécanisme de la catalyse à l'ammoniaque</i>	118
3.	Influence des paramètres de synthèse	119
3.1.	<i>Description du plan d'expérience</i>	119
3.2.	<i>Protocoles</i>	120
3.2.1.	Synthèse	120
3.2.2.	Teneur en eau	120
3.2.3.	Teneur en phénol libre.....	120
3.2.4.	Teneur en formaldéhyde libre	120

3.2.5.	Taux de substitution des positions aromatiques	120
3.2.6.	Propriétés de thermo-stabilité	121
3.3.	<i>Méthodologie et résultats</i>	121
3.3.1.	Résultats et représentativité des résultats.....	121
3.3.1.	Comparabilité et fin de réaction	122
3.4.	<i>Effet des facteurs sur le taux de formaldéhyde libre</i>	124
3.4.1.	Linéarité du plan d'expérience et estimation erreur/effet	124
3.4.2.	Analyse des résultats.....	124
3.5.	<i>Effets des facteurs sur le taux de phénol libre</i>	124
3.6.	<i>Effets des facteurs sur le taux de substitution</i>	125
3.6.1.	Linéarité du plan d'expérience et estimation erreur/effet	125
3.6.2.	Analyse des résultats.....	125
3.6.3.	Conclusion	125
3.7.	<i>Effet des facteurs sur les propriétés de dégradation</i>	125
3.8.	<i>Conclusion sur le plan d'expérience</i>	126
3.9.	<i>Optimisation des conditions de synthèse</i>	126
3.9.1.	Prévisions sur le taux de formaldéhyde libre	126
3.9.2.	Synthèse et caractérisations des résines.....	127
3.9.3.	Conclusions sur les optimisations de synthèse.....	129
4.	Modification des résines phénoliques : Ajout de molécules azotées...	130
4.1.	<i>État de l'art et problématique</i>	130
4.2.	<i>Ajout d'aminophénols</i>	131
4.2.1.	Concept	131
4.2.2.	Étude des réactions entre le formaldéhyde et un aminophénol.....	133
4.2.3.	Ajout d'aminophénol aux résines phénoliques.....	138
4.3.	<i>Application des aminophénols à la réduction du taux de phénol libre</i>	145
4.3.1.	Hypothèse de travail et méthodologie	145
4.3.2.	Résultats.....	146
4.3.3.	Polymérisation et thermo-stabilité	146
4.3.4.	Bilan	147
4.4.	<i>Mise en forme de la résine sous forme de matériau composite</i>	148
4.4.1.	Protocole	148
4.4.2.	Propriétés du matériau composite.....	149
5.	Conclusion du chapitre	149

Chapitre 4 - Résines avec chimie de type phénolique sans phénol ni formaldéhyde151

1. Introduction 153

2. État de l'art sur la substitution du formaldéhyde et du phénol dans les résines phénoliques.....	153
3. Substitution du formaldéhyde.....	155
3.1. <i>Substitution du formaldéhyde par un aldéhyde aromatique</i>	<i>155</i>
3.2. <i>Variations des conditions de synthèse.....</i>	<i>156</i>
3.2.1. Synthèses et compositions des résines	156
3.2.2. Propriétés après polymérisation	158
3.3. <i>Conclusions sur la substitution du formaldéhyde par un aldéhyde aromatique.....</i>	<i>159</i>
4. Substitution du phénol.....	160
4.1. <i>Criblage des noyaux phénoliques.....</i>	<i>160</i>
4.2. <i>Synthèse des résines.....</i>	<i>161</i>
4.2.1. Méthode	161
4.2.2. Taux de conversion du téréphtalaldéhyde.....	161
4.3. <i>Analyses et mécanismes de polymérisation des résines</i>	<i>162</i>
4.3.1. Mécanisme général d'une résine noyau phénolique / téréphtalaldéhyde ..	162
4.3.2. Résines avec noyaux phénoliques sans fonctionnalité réactive.....	163
4.3.3. Résines avec noyaux phénoliques avec fonctionnalité réactive : hydroxyméthylphénols (HMP)	166
4.3.4. Résines avec noyaux phénoliques avec fonctionnalité réactive : aminophénols (AP).....	171
4.3.5. Bilan sur la composition des résines et leurs mécanismes de polymérisation	172
4.4. <i>Propriétés après cuisson</i>	<i>173</i>
4.4.1. Fractions d'insolubles.....	173
4.4.2. Propriétés de thermo-stabilité	174
4.5. <i>Bilan sur les résines avec noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / NaOH</i>	<i>175</i>
4.6. <i>Étude des conditions de synthèse</i>	<i>175</i>
4.6.1. Diminution de la quantité de téréphtalaldéhyde.....	175
4.6.2. Changement de base (DBU)	178
4.7. <i>Propriétés thermomécaniques</i>	<i>181</i>
5. Conclusion du chapitre.....	183

Chapitre 5 - Résols fonctionnalisés phtalonitriles, résines à hautes tenues à la dégradation thermique..... 185

1. Introduction	187
2. État de l'art et problématiques sur les résines phtalonitrile.....	187

2.1.	<i>État de l'art</i>	187
2.2.	<i>Mécanisme de polymérisation des résines phtalonitrile</i>	188
2.3.	<i>Étude de résines phtalonitrile de référence</i>	189
2.3.1.	Étude de la réticulation	189
2.3.2.	Propriétés de thermo-stabilité des résines de référence	191
2.3.3.	Bilan	191
3.	Les résols fonctionnalisés phtalonitriles : Présentation générale	192
3.1.	<i>Concept</i>	192
3.2.	<i>Voies de synthèse envisagées</i>	193
4.	Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde	194
4.1.	<i>Définition des conditions de synthèse</i>	194
4.2.	<i>Résines à partir de 2,3-DCNHQ et DBU</i>	196
4.2.1.	Protocoles et choix des aldéhydes	196
4.2.2.	Analyses des résines	197
4.2.3.	Conclusions sur les résines à base de DBU	201
4.3.1.	Résines à partir de 2,3-DCNHQ + Et₃N	202
4.4.	<i>Diminution de la quantité d'aldéhydes libres</i>	205
4.4.1.	Diminution de la quantité initiale de téréphtalaldéhyde	205
4.4.2.	Réaction des aldéhydes pendants avec un noyau phénolique réactif	206
4.4.3.	Conclusions sur la diminution de la quantité d'aldéhydes libres	207
4.5.	<i>Étude de la réaction téréphtalaldéhyde - base</i>	208
4.6.	<i>Conclusions sur la Voie 1</i>	209
5.	Voie 2 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile et aldéhyde ..	210
5.1.	<i>Synthèse du 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphtalonitrile (FPHP)</i>	210
5.2.	<i>Résines uniquement à base de FPHP</i>	210
5.2.1.	Synthèses des résines	210
5.2.2.	Suivi de la polymérisation des résines à base de FPHP	212
5.2.3.	Cuisson des résines	214
5.2.4.	Propriétés de thermo-stabilité	215
5.2.5.	Bilan sur les résines à base de FPHP seul	215
5.3.	<i>Résine à base de FPHP et d'un noyau phénolique</i>	216
5.3.1.	Synthèse et composition des résines	216
5.3.2.	Suivi de la polymérisation	218
5.3.3.	Bilan	221
6.	Conclusion du chapitre	222
	Conclusion générale et perspectives	225

Annexes	229
1. Protocoles expérimentaux du Chapitre 3.....	231
2. Documents annexes du Chapitre 3	232
3. Protocoles expérimentaux du Chapitre 4.....	235
3.1. Synthèse du 4,4'-oxydibenzaldéhyde (ODB)	235
3.2. Synthèse d'une résine phénol / aldéhyde / soude	235
3.3. Synthèse d'une résine phénol / téréphtalaldéhyde / base.....	236
3.3.1. Réaction à 80 °C	236
3.3.2. Réaction à 130 °C	236
3.4. Synthèse des résines noyau phénolique / téréphtalaldéhyde / 5 % NaOH..	236
3.4.1. Composé à un groupement activant.....	236
3.4.2. Composé à deux groupements activants	236
3.4.3. Composé à trois groupements activants	236
3.5. Synthèse des résines noyau phénolique / 0,3 eq téréphtalaldéhyde / 5 % soude.....	237
3.6. Synthèse des résines noyau phénolique / téréphtalaldéhyde / 5 % DBU	237
4. Documents annexes du Chapitre 4	237
5. Protocoles expérimentaux du Chapitre 5.....	248
5.1. Voie 1.....	248
5.1.1. Synthèse d'une formulation à base de 2,3-DCNHQ sans aldéhyde.....	248
5.1.2. Synthèse d'une formulation à partir de 2,3-DCNHQ avec aldéhyde.....	248
5.2.1. Synthèse du 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphtalonitrile (FPHP)	249
5.2.2. Synthèse d'une formulation à partir de FPHP et d'une base	249
5.2.3. Synthèse d'une formulation à partir de FPHP et d'un noyau phénolique	250
5.2.4. Synthèse d'une formulation à partir de FPHP et de 2-HMP	250
5.2.5. Synthèse d'une formulation à partir de FPHP et de 2-AP	250
6. Documents annexes du Chapitre 5	251
6.1. Voie 1.....	251
6.1.1. 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU	255
6.1.2. 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU	257
6.1.3. 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% DBU	259
6.1.4. HQ + 1 eq. T + 50 mol% DBU	261
6.1.5. 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et ₃ N	264
6.1.6. 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de T + 50 mol% Et ₃ N	266
6.1.7. 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% Et ₃ N	268
6.1.8. HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N	270
6.1.9. 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% DBU	272
6.1.10. 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 % Et ₃ N.....	273

6.1.11. Résines 2,3-DCNHQ + T + base + 2-HMP	275
6.2. Voie 2.....	276
6.2.1. FPHP	277
6.2.2. FPHP + 50 mol% DBU	279
6.2.3. FPHP + 50 mol% Et ₃ N	281
6.2.4. RMN ¹ H des résines des résines FPHP + noyaux phénoliques	283
6.2.5. RMN ¹ H de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU.....	284
6.2.6. RMN ¹ H des résines à base de 2-aminophénol et FPHP.....	285
6.2.7. Phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N	286
6.2.8. Résorcinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N.....	288
6.2.9. Phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N.....	290
6.2.10. 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU	292
6.2.11. 2-aminophénol + 1 eq. FPHP	294
6.2.12. 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N	296

Références bibliographiques.....299

Liste des abréviations

A	: Absorbance
AP	: Aminophénol
Ar	: Aryle
ATG	: Analyse thermogravimétrique
ATG/IR	: Analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre infrarouge
atm	: Atmosphère
BMI	: Bismaléimide
Bu	: Butyle
cm	: centimètre
CMR	: Cancérigène Mutagène Reprotoxique
COSY	: Spectroscopie de corrélation (« Correlation spectroscopy »)
DBU	: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène
DCNHQ	: Dicyanohydroquinone
DEPT	: Transfert de polarisation amélioré sans distorsion (« Distorsionless enhanced polarization transfer »)
DHMP	: Dihydroxyméthylphénol
DMA	: Analyse mécanique dynamique (« Dynamic Mechanical Analysis »)
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
DP _n	: Degré de polymérisation moyen en nombre
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage (« Differential Scanning Calorimetry »)
DTG	: Analyse thermogravimétrique différentielle (« Differential ThermoGravimetric analysis »)
E	: Module d'Young
Et	: Éthyle
eq.	: Équivalent
ex	: Exemple
exp	: Expérience
f	: Fonctionnalité
F	: Formaldéhyde
FPHP	: 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphtalonitrile
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (« Fourier Transform Infra Red »)
g	: Gramme
G	: Giga
GC/MS	: Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (« Gas Chromatography / Mass Spectroscopy »)

HMF	: Hydroxyméthylfurfural
HMP	: Hydroxyméthylphénol
HMTA	: Hexaméthylènetetramine
HQ	: Hydroquinone
HSQC	: Spectroscopie de cohérence quantique unique hétéronucléaire (« Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy »)
IARC	: Centre international de recherche sur le cancer (« International Agency for Research on Cancer »)
IR	: Infrarouge
IUPAC	: International Union for Pure and Applied Chemistry
J	: Joule
k	: Constante de vitesse
K	: Kelvin
kg	: Kilogramme
m	: Mètre
M	: Mega
Me	: Méthyle
mL	: Millilitre
mm	: Millimètre
mol	: Mole
NASA	: National Aeronautics and Space Administration
N.D.	: Non déterminé
NMP	: <i>N</i> -méthyl-2-pyrrolidone
ODB	: 4,4'-oxydibenzaldéhyde
P	: Phénol
Pa	: Pascal
PAA	: Polyarylacétylène
PAM	: Polyazométhyne
PAN	: Polyacrylonitrile
PBIZ	: Polybenzimidazole
PBO	: Polybenzoxazole
PBZ	: Polybenzoxazine
PCN	: Polycyanurate
PF	: Polyfuranique
pH	: Potentiel hydrogène
Ph	: Phényle
PI	: Polyimide

pKa	: Constante d'acidité
PMR	: Polymérisation de monomères réactifs
ppm	: Parties par million
PPN	: Polyphthalonitrile
Pyr	: Pyrolyse
Qt	: Quantitatif
REACH	: Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques (« Registration Evaluation Autorisation and restriction of CHemicals »)
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
RTM	: Moulage par injection de résine (« Resin Transfer Moulding »)
s	: Seconde
T	: Téréphtalaldéhyde
t.a.	: Température ambiante
Td _{5%}	: Température à 5 % de dégradation ou perte de masse
Tg	: Température de transition vitreuse
THMP	: Trihydroxyméthylphénol
W	: Watt
w%	: Pourcentage massique
%C	: Rendement carbone ou résidu après pyrolyse
°C	: Degré Celsius
δ	: Déplacement chimique
Δ	: Chauffage
ε _r	: Allongement à rupture
σ _r	: Contrainte à rupture

Liste des tableaux et figures

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés d'une résine phénolique standard.....	34
Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques des principales familles de fibres ⁷	39
Tableau 3 : Principaux précurseurs de fibres de carbone.....	39
Tableau 4 : Caractéristiques typiques d'une fibre ex-rayonne ^{21,22}	41
Tableau 5 : Énergies de liaisons (kJ.mol ⁻¹) ^{27,28}	43
Tableau 6 : Exemples de systèmes de protection thermique utilisés par la NASA	46
Tableau 7 : Propriétés physique du carbone vitreux	48
Tableau 8 : Températures de dégradation de différents polymères ⁵⁰	50
Tableau 9 : Noyaux importants en RMN et leurs propriétés.....	93
Tableau 10 : Principaux monomères et oligomères rencontrés pour les résines phénoliques considérées	95
Tableau 11 : Quantification des carbones aromatiques par RMN ¹³ C selon Rego <i>et al.</i> ¹³⁰ ...	100
Tableau 12 : Exemples de transformations observables par DSC	102
Tableau 13 : Matrice des expériences du plan d'expérience retenu.....	119
Tableau 14 : Résultats du plan d'expérience.....	123
Tableau 15 : Valeurs des effets en fonction de la réponse	123
Tableau 16 : Expériences réalisés hors du plan d'expérience pour optimiser les conditions de synthèse	128
Tableau 17 : Composition de résines phénolique modifiées avec des dérivés azotés.....	131
Tableau 18 : Propriétés des résines phénoliques avec l'ajout de différentes amines.....	139
Tableau 19 : Temps de gel de résines phénolique.....	140
Tableau 20 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des différentes résines phénoliques modifiées avec une amine mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	141
Tableau 21 : Extraction Soxhlet des différentes résines phénoliques avec une amine après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C)	142
Tableau 22 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1 et 2 (jusqu'à 175 °C) des résines modifiées avec 2-AP et 4-AP avec différents F/P déterminées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	147
Tableau 23 : Propriétés du matériau composite à base de fibres de carbone résine phénolique modifiée.....	149
Tableau 24 : Taux de conversion des aldéhydes en réaction avec le phénol mesurés par RMN ¹ H.....	155
Tableau 25 : Propriétés de dégradation des résines phénol + aldéhydes aromatiques déterminées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	156
Tableau 26 : Variation des conditions de synthèse d'une résine phénol / téréphtalaldéhyde	157
Tableau 27 : Propriétés après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines phénol / téréphtalaldéhyde	159
Tableau 28 : Noyaux phénoliques pouvant potentiellement remplacer le phénol	160

Tableau 29 : Taux de conversion du téréphtalaldéhyde avec différents noyaux phénoliques	161
Tableau 30 : Enthalpies et températures de polymérisation des résines noyau phénolique / téréphtalaldéhyde / NaOH mesurées par analyse DSC (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	165
Tableau 31 : Enthalpies et températures de polymérisation des résines HMP / téréphtalaldéhyde / NaOH mesurées par analyse DSC (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	170
Tableau 32 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / NaOH mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	175
Tableau 33 : Taux de conversion avec 0,3 eq. de téréphtalaldéhyde et différents noyaux phénoliques	176
Tableau 34 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / 0,3 eq. téréphtalaldéhyde / NaOH mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	177
Tableau 35 : Taux de conversion avec DBU et différents noyaux phénoliques	178
Tableau 36 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / DBU mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	181
Tableau 37 : Propriétés de thermo-stabilité des résines à partir de 2-HMP après cuisson mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	184
Tableau 38 : Synthèses réalisées entre le 2,3-DCNHQ et le téréphtalaldéhyde	195
Tableau 39 : Conditions de synthèse et conversion de l'aldéhyde pour les résines à base de DBU	196
Tableau 40 : Attribution des différents nombres d'ondes en spectroscopie FTIR des liaisons présentes dans les résines phénoliques et phtalonitriles ^{203,218-222}	199
Tableau 41 : Fractions insolubles en masse dans l'acétone des résines 2,3-DCNHQ et HQ avec aldéhyde et DBU après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)	201
Tableau 42 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec DBU mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	201
Tableau 43 : Conditions de synthèse et conversion de l'aldéhyde pour les résines à base de Et ₃ N (24 h à 90 °C dans l'acétonitrile)	202
Tableau 44 : Fractions d'insolubles en masse dans l'acétone des résines 2,3-DCNHQ et HQ avec aldéhyde et Et ₃ N après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)	204
Tableau 45 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec Et ₃ N mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	205
Tableau 46 : Taux de conversion du téréphtalaldéhyde avec 0,25 eq. de téréphtalaldéhyde mesurés par RMN ¹ H dans le DMSO-d ₆	205
Tableau 47 : Fractions d'insolubles en masse dans l'acétone des résines 2,3-DCNHQ et 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde et 2-HMP après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)	207

Tableau 48 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec 2-HMP pour piéger les aldéhydes pendants mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	207
Tableau 49 : Conditions de réactions avec le FPHP	211
Tableau 50 : Fractions d'insolubles en masse dans l'acétone des résines à partir de FPHP avec ou sans base après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)	215
Tableau 51 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines à base de FPHP mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	215
Tableau 52 : Conditions de synthèse entre un noyau phénolique et le FPHP	217
Tableau 53 : Fractions d'insolubles en masse dans l'acétone des résines à partir de FPHP, d'un noyau phénolique et d'Et ₃ N après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)	221
Tableau 54 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines à base de FPHP et d'un noyau phénolique mesurées par ATG (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	221
Tableau 55 : Propriétés cibles de résines commerciales et de résines obtenus lors des travaux de cette thèse	228

Liste des figures

Figure 1 : Synthèse de fibres ex-Rayonne ¹⁸	40
Figure 2 : Dégradation thermique par élimination d'un groupement latéral pour le PVC ²⁶	43
Figure 3 : Dégradation thermique par scission aléatoire avec déplacement 1,3-hydrogène ²⁶ .	44
Figure 4 : Dégradation thermique par dépolymérisation ²⁶	44
Figure 5 : Mécanisme d'oxydation d'un polymère	44
Figure 6 : Fonctionnement d'un ablateur carbonisé ³²	46
Figure 7 : Représentation structurale schématique ⁴⁴ et physique (source Wikipédia) du carbone vitreux.....	48
Figure 8 : Formation d'un phénoplaste à partir du phénol et du formaldéhyde.....	52
Figure 9 : Formation des liaisons éthers et liaisons C-C.....	54
Figure 10 : Formation des carbonyles et leurs possibles décompositions.....	55
Figure 11 : Exemple de rupture d'un pont méthylène.....	55
Figure 12 : Formation du CO par décomposition des cétones et des ponts éthers.....	56
Figure 13 : Ruptures des ponts méthylènes et formation de méthane.....	56
Figure 14 : Formation de H ₂ par fusion des cycles aromatiques	56
Figure 15 : Perte massique (□) et retrait linéaire (○) d'une résine phénolique en fonction de la température ⁶¹	57
Figure 16 : Variation du module en flexion avec la température ⁶²	58
Figure 17 : Synthèse d'une résine furanique	60
Figure 18 : Développement des insaturations conjuguées dans un polymère furfurylique	60
Figure 19 : Réactions suggérées de réticulation des résines furaniques	61
Figure 20 : Synthèse d'un polybenzimidazole	62
Figure 21 : Synthèse des polybenzoxazoles	63

Figure 22 : Synthèse des polyazométhynes.....	64
Figure 23 : Mécanisme proposé de décomposition d'un groupe diarylazométhyne.....	65
Figure 24 : Structure d'un groupement imide	65
Figure 25 Synthèse d'un polyimide par condensation	66
Figure 26 : Synthèse du PMR-15	67
Figure 27 : Synthèse d'un polymère BMI.....	68
Figure 28 : Synthèse d'un polyimide acétylène	69
Figure 29 : Synthèse des benzoxazines	69
Figure 30 : Polymérisation des benzoxazines	70
Figure 31 : Exemple d'une dibenzoxazine à base de bisphénol A.....	71
Figure 32 : Mécanisme d'une réaction [2+2+2].....	71
Figure 33 : Synthèse d'un polyarylacétylène	71
Figure 34 : Synthèse de des polycyanurates.....	73
Figure 35 : Synthèse d'un cyanate-ester à partir d'un dérivé soufré.....	73
Figure 36 : Réactions secondaires des cyanates esters.....	74
Figure 37 : Exemple de synthèse des monomères PN	76
Figure 38 : Mécanisme général de polymérisation des polyphthalonitriles proposé par Liu <i>et al.</i> ¹⁰⁵	77
Figure 39 : Durcisseurs diamine pour PN	79
Figure 40 : Synthèse d'un polymère auto-polymérisé	79
Figure 41 : Schéma de principe d'un appareillage GC/MS	90
Figure 42 : Réactions ayant lieu lors du dosage Karl Fisher.....	92
Figure 43 : Levée de dégénérescence des niveaux d'énergies en présence d'un champ magnétique ¹²⁶	93
Figure 44 : Réalisation d'une expérience RMN 1D (source cours ENS Lyon).....	93
Figure 45 : Spectre ¹³ C d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d ₆).....	96
Figure 46 : Spectre RMN ¹³ C (160-150 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d ₆).....	96
Figure 47 : Spectre RMN ¹³ C (135-115 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d ₆).....	97
Figure 48 : Équilibres du formaldéhyde en solution aqueuse	97
Figure 49 : Spectre RMN ¹³ C (70-60 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d ₆).....	98
Figure 50 : Spectre RMN ¹³ C (58-54 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d ₆).....	98
Figure 51 : Spectre RMN ¹³ C (40-30 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d ₆).....	99
Figure 52 : Spectre RMN ¹³ C de la zone des carbones aromatiques d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d ₆).....	100
Figure 53 : Réaction de Cannizzaro d'un aldéhyde aromatique	100
Figure 54 : RMN ¹ H d'une résine phénolique / téréphtalaldéhyde dans (400 MHz, DMSO-d ₆).....	101
Figure 55 : Principe de fonctionnement de la DSC (source https://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/uc_TechniquesThermiques.html)	102
Figure 56 : Diagramme schématique temps-température-transformation pour des polymérisations isothermes d'un système réactif thermodurcissable ¹³⁶	104
Figure 57 : Représentation 3D d'une ATG/IR	107
Figure 58 : Représentation 2D d'une ATG/IR	107
Figure 59 : Analyse ATG (en noire) et DTG (en rouge) d'une résine phénolique sous atmosphère inerte (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	108

Figure 60 : Montage d'extraction Soxhlet.....	110
Figure 61 : Réaction d'addition du formaldéhyde sur le phénol ¹⁵⁰	116
Figure 62 : Réactions de condensation.....	117
Figure 63 : Cycle catalytique d'une résine phénolique catalysée à l'ammoniaque (d'après ¹⁵⁷⁻¹⁶¹).....	118
Figure 64 : Représentation en 3D des prévisions selon le plan d'expérience avec un F/P = 1,3127	
Figure 65 : Réaction de Betti, condensation d'une amine sur le formaldéhyde et le phénol.	130
Figure 66 : Structures chimique des aminophénols	132
Figure 67 : Réactions possibles entre le formaldéhyde et un composé de type aminophénol	132
Figure 68 : Évolution de la conversion du formaldéhyde en présence d'aminophénol à 40 °C	133
Figure 69 : Spectre RMN ¹ H des réactions entre le formaldéhyde et le 2-AP (400 MHz, DMSO-d ₆)	134
Figure 70 : Spectre RMN ¹³ C des réactions entre le formaldéhyde et le 2-AP (100 MHz, DMSO-d ₆)	135
Figure 71 : Spectre RMN ¹ H des réactions entre le formaldéhyde et le 4-AP (400 MHz, DMSO-d ₆)	136
Figure 72 : Spectre RMN ¹³ C des réactions entre le formaldéhyde et le 4-AP (100 MHz, DMSO-d ₆)	136
Figure 73 : Thermogrammes après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines aminophénol-formaldéhyde (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	137
Figure 74 : Aspects des résines phénoliques modifiées après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C)	141
Figure 75 : Corrélation entre la fraction d'insoluble et les propriétés de dégradations des résines phénoliques modifiées.....	142
Figure 76 : Réaction de polymérisation entre le formaldéhyde et l'urée ^{175,188,189}	143
Figure 77 : Module de conservation E' pour les résines modifiées en fonction de la température à 1 Hz	144
Figure 78 : Amortissement tan δ pour les résines modifiées en fonction de la température à 1 Hz	144
Figure 79 : Compositions des résines avec différents rapports F/P et différents agents modifiants.....	146
Figure 80 : Aspect d'une résine avec F/P = 3 et modifiée avec du 2-AP.....	147
Figure 81 : Plaque composite 16 plis fibre de carbone / résine phénolique modifiée après cuisson.....	149
Figure 82 : Exemples de structures chimiques de la lignine et d'un tanin condensé.....	154
Figure 83 : Aldéhydes pouvant remplacer le formaldéhyde	155
Figure 84 : Réaction de Cannizzaro	155
Figure 85 : Produits de réaction types pour une résine phénol / téréphtalaldéhyde.....	157
Figure 86 : Chélation entre un phénolate et un aldéhyde en présence de cation chelatable ..	158
Figure 87 : Réactions possibles entre un noyau phénolique et le téréphtalaldéhyde	163
Figure 88 : Analyses DSC en capsule haute pression des résines noyaux phénolique / téréphtalaldéhyde / NaOH (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	165
Figure 89 : Réaction de formation de l'intermédiaire méthylène-quinone avec le résorcinol et le 3-méthoxyphénol.....	166

Figure 90 : Réactions entre deux noyaux HMP	166
Figure 91 : Spectres DEPT 135 des résines à base de 2-HMP (100 MHz, DMSO-d ₆).....	167
Figure 92: Spectres DEPT 135 des résines à base de 4-HMP (100 MHz, DMSO-d ₆).....	168
Figure 93 : Formation de l'intermédiaire de réaction entre deux molécules d'HMP	169
Figure 94 : Analyses DSC en capsule haute pression des résines HMP / téréphtalaldéhyde / NaOH (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	170
Figure 95 : Réaction entre un aminophénol et le téréphtalaldéhyde	171
Figure 96 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2-AP / T / NaOH.....	172
Figure 97 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 4-AP / T / NaOH.....	172
Figure 98 : Fraction insoluble dans l'acétone des résines noyaux phénolique / téréphtalaldéhyde / NaOH après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C).....	174
Figure 99 : Numérotation des positions sur un noyau phénolique.....	174
Figure 100 : Fraction insoluble dans l'acétone des résines noyaux phénolique / 0,3 eq. téréphtalaldéhyde / NaOH après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C).....	177
Figure 101 : Spectres DEPT 135 des résines HMP / téréphtalaldéhyde / DBU (100 MHz, DMSO-d ₆)	179
Figure 102 : Fraction insoluble dans l'acétone des résines noyaux phénolique / téréphtalaldéhyde / DBU après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C).....	180
Figure 103 : Module de conservation E' des résines à base de 2-HMP après cuisson selon le cycle 1,2 en fonction de la température à 1 Hz	182
Figure 104 : Amortissement tan δ des résines à base de 2-HMP après cuisson selon le cycle 1,2 en fonction de la température à 1 Hz.....	183
Figure 105 : Structure de la résine PEEK-like phtalonitrile ²⁰⁸	188
Figure 106 : Mécanisme général de polymérisation des polyphthalonitriles proposé par Liu <i>et al.</i> ¹⁰⁵	189
Figure 107 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) d'une résine phtalonitrile d'Azista (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère argon).....	190
Figure 108 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) d'une résine phtalonitrile d'Itecma (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère argon).....	190
Figure 109 : ATG des résines PPN commerciales après cuisson suivant un cycle jusqu'à 250 °C (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère argon).....	191
Figure 110 : Substitution des OH par des motifs phtalonitrile sur un squelette novolaque...	192
Figure 111 : Synthèse de phtalonitrile suivant la méthode développée par Keller ¹⁰³	193
Figure 112 : Structure de la 2,3-dicyanohydroquinone.....	193
Figure 113 : Voies de synthèse envisagées à partir de la 2,3-dicyanohydroquinone.....	194
Figure 114 : Acétal issu de la réaction entre le téréphtalaldéhyde et l'éthanol.....	195
Figure 115 : Aldéhydes choisis pour la Voie 1	196
Figure 116 : Superposition des spectres FTIR au-delà de 300 °C pour les résines avec DBU au maximum d'absorption	198
Figure 117 : Thermogrammes DSC après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec DBU (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère argon).....	200
Figure 118 : DSC après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	204

Figure 119 : RMN ¹ H du téréphtalaldéhyde avec une base (Et ₃ N ou DBU) (400 MHz, DMSO-d ₆)	208
Figure 120 : Mécanisme proposé pour la réaction du téréphtalaldéhyde en présence de DBU	209
Figure 121 : Réaction entre le 2,3-DCNHQ et un dérivé fluoré pour la synthèse du FPHP..	210
Figure 122 : Suivi RMN ¹ H de la résine FPHP + 50 % Et ₃ N (60 MHz, DMSO-d ₆)	211
Figure 123 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) du FPHP (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	212
Figure 124 : FPHP avant/après analyse thermique	212
Figure 125 : Suivi par spectroscopie FTIR en température du FPHP	213
Figure 126 : DSC après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines à partir de FPHP (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	214
Figure 127 : Réaction entre le FPHP et un noyau phénolique	216
Figure 128 : Réaction de formation de l'imine en présence de FPHP et de 2-aminophénol .	217
Figure 129 : Structure du phénol, du résorcinol, du phloroglucinol, du 2-hydroxyméthylphénol (2-HMP) et du 2-aminophénol (2-AP).....	217
Figure 130 : DSC après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines à partir de FPHP, d'un noyau phénolique (10 °C/ min sous atmosphère d'argon)	220
Figure 131 : Structure des différents hydroxyméthylphénols	226
Figure 132 : Nouvelle voie envisagée pour la synthèse de résines phtalonitrile autocatalysées à partir de 2,3-dicyanohydroquinone	227

Listes des figures annexes

Figure A1 : Spectres RMN ¹³ C des résines phénoliques modifiées avec des amines de la littérature (100 MHz, DMSO-d ₆)	232
Figure A2 : Spectres RMN ¹³ C des résines phénoliques modifiées avec un aminophénol (100 MHz, DMSO-d ₆)	233
Figure A3 : ATG des différentes résines phénoliques modifiées avec une amine (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	234
Figure A4 : ATG des résines modifiées avec 2-AP et 4-AP avec différents ratio F/P (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	234
Figure A5 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines phénol / aldéhyde aromatique / 5% NaOH (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	237
Figure A6 : Spectres RMN ¹ H des résines phénol / téréphtalaldéhyde en présence de différentes conditions catalytiques (400 MHz, DMSO-d ₆).....	238
Figure A7 : Spectres RMN ¹ H dans le DMSO-d ₆ des résines noyau phénolique/téréphtalaldéhyde/NaOH (400 MHz, DMSO-d ₆).....	240
Figure A8 : Spectres RMN ¹ H des résines à base de 2-HMP (400 MHz, DMSO-d ₆)	241
Figure A9 : Spectres RMN ¹³ C des résines à base de 2-HMP (100 MHz, DMSO-d ₆)	241
Figure A10 : Spectres RMN ¹ H des résines à base de 4-HMP (400 MHz, DMSO-d ₆)	242
Figure A11 : Spectres RMN ¹³ C des résines à base de 4-HMP (100 MHz, DMSO-d ₆)	242
Figure A12 : Spectres RMN ¹ H des résines à base d'aminophénol (400 MHz, DMSO-d ₆)..	243
Figure A13 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / NaOH (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	243

Figure A14 : Analyses DSC en capsule haute pression des résines aminophénol / téréphtalaldéhyde / NaOH (10 °C.min ⁻¹).....	244
Figure A15 : Spectres RMN ¹ H des résines noyaux phénoliques / 0,3 eq. téréphtalaldéhyde / NaOH (400 MHz, DMSO-d ₆)	245
Figure A16 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / 0,3 eq. téréphtalaldéhyde / NaOH (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	246
Figure A17 : Spectres RMN ¹ H des résines noyaux phénoliques non fonctionnalisés / téréphtalaldéhyde / DBU (400 MHz, DMSO-d ₆).....	246
Figure A18 : Spectres RMN ¹ H des résines HMP/téréphtalaldéhyde/DBU (400 MHz, DMSO-d ₆)	247
Figure A19 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	248
Figure A20 : Spectre RMN ¹ H de l'expérience 7 (EtOH) (400 MHz, DMSO-d ₆)	251
Figure A21 : Spectres ¹³ C et DEPT 135 de l'expérience 7 (EtOH) (400 MHz, DMSO-d ₆)..	252
Figure A22 : Spectres RMN ¹ H des expériences 3 et 4 (400 MHz, DMSO-d ₆)	252
Figure A23 : Spectres RMN ¹ H des résines 2,3-DNCHQ + aldéhyde + DBU (400 MHz, DMSO-d ₆)	253
Figure A24 : Détails de la zone 7,0-3,5 ppm des résines 2,3-DNCHQ + aldéhyde + DBU (400 MHz, DMSO-d ₆).....	254
Figure A25 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	255
Figure A26 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	255
Figure A27 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU.....	256
Figure A28 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	256
Figure A29 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	257
Figure A30 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂).....	257
Figure A31 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU	258
Figure A32 : ATG de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU après cuisson (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	258
Figure A33 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% DBU (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	259
Figure A34 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂).....	259
Figure A35 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% DBU	260
Figure A36 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	260

Figure A37 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine hydroquinone + 1 eq de téréphtalaldéhyde + 50 mol% DBU (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	261
Figure A38 : Analyse couplée ATG/IR de la résine hydroquinone + 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	261
Figure A39 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine hydroquinone + 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde + 50 mol% DBU	262
Figure A40 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) de la résine hydroquinone + 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	262
Figure A41 : RMN ¹ H des résines avec Et ₃ N (400 MHz, DMSO-d ₆)	263
Figure A42 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	264
Figure A43 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	264
Figure A44 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et ₃ N.....	265
Figure A45 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	265
Figure A46 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	266
Figure A47 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂).....	266
Figure A48 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N.....	267
Figure A49 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	267
Figure A50 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	268
Figure A51 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	268
Figure A52 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% Et ₃ N.....	269
Figure A53 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	269
Figure A54 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	270
Figure A55 : Analyse couplée ATG/IR de la résine HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂).....	270
Figure A56 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N.....	271
Figure A57 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) de la résine HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	271

Figure A58 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% DBU (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	272
Figure A59 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	272
Figure A60 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	273
Figure A61 : ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂).....	273
Figure A62 : ATG après cuisson suivant les cycles 1 et 2 jusqu'à 175 °C des résines 2,3-DCNHQ + T (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	274
Figure A63 : ATG après cuisson suivant le cycle 3 jusqu'à 350 °C des résines 2,3-DCNHQ + T (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	274
Figure A64 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec DBU et ajout de 2-HMP (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	275
Figure A65 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec Et ₃ N et ajout de 2-HMP (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	275
Figure A66 : RMN ¹ H des résines à base de FPHP (400 MHz, DMSO-d ₆)	276
Figure A67 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) du FPHP (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	277
Figure A68 : Analyse couplée ATG/IR du FPHP (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	277
Figure A69 : Suivi par spectroscopie FTIR du FPHP	278
Figure A70 : ATG après cuisson suivant le cycle 3 (jusqu'à 350 °C) de FPHP (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	278
Figure A71 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine FPHP + 50 mol% DBU (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	279
Figure A72 : Analyse couplée ATG/IR de la résine FPHP + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	279
Figure A73 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine FPHP + 50 mol% DBU	280
Figure A74 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine FPHP + 50 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	280
Figure A75 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine FPHP + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	281
Figure A76 : Analyse couplée ATG/IR de la résine FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	281
Figure A77 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine FPHP + 50 mol% Et ₃ N	282
Figure A78 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	282
Figure A79 : Spectres RMN ¹ H des résines FPHP + noyau phénolique (400 MHz, DMSO-d ₆)	283
Figure A80 : Spectre RMN ¹ H de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU (400 MHz, DMSO-d ₆)	284
Figure A81 : RMN ¹ H de la réaction entre le FPHP et le 2-aminophénol (400 MHz, DMSO-d ₆)	285

Figure A82 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	286
Figure A 83 : Analyse couplée ATG/IR de la résine phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂).....	286
Figure A84 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N	287
Figure A85 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	287
Figure A86 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine réSORCinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	288
Figure A87 : Analyse couplée ATG/IR de la résine réSORCinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	288
Figure A88 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine réSORCinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N.....	289
Figure A89 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine réSORCinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	289
Figure A90 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	290
Figure A91 : Analyse couplée ATG/IR de la résine phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	290
Figure A92 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N.....	291
Figure A93 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	291
Figure A94 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	292
Figure A95 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂).....	292
Figure A96 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU.....	293
Figure A97 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	293
Figure A98 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la poudre 2-aminophénol + 1 eq. FPHP (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	294
Figure A99 : Analyse couplée ATG/IR de la poudre 2-aminophénol + 1 eq. FPHP (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂).....	294
Figure A100 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la poudre 2-aminophénol + 1 eq. FPHP.....	295
Figure A101 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la poudre 2-aminophénol + 1 eq. FPHP (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	295
Figure A102 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (10 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon)	296

Figure A103 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère de N ₂)	296
Figure A104 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N	297
Figure A105 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et ₃ N (20 °C.min ⁻¹ sous atmosphère d'argon).....	297

Introduction générale

L'industrie spatiale nécessite, lors des rentrées atmosphériques, des **matériaux résistants à des conditions extrêmes de température et de frottement**. Ce qui implique que ces matériaux doivent assurer une fonction d'isolation thermique tout en ayant une excellente résistance mécanique.

Les métaux et les composés minéraux possèdent généralement des propriétés de stabilité thermique remarquables. Les céramiques telles que les carbures et les nitrures peuvent souvent avoir des températures de fusion supérieures à 3 000 °C. À titre indicatif le Ta₄HfC₅ fond à 3 990 °C, ce qui constitue l'une des températures de fusion les plus élevées pour un solide.¹ Toutefois, la masse volumique élevée et la fragilité mécanique de tels composés, associées à leur coût important et aux difficultés à les mettre en œuvre, limitent leurs utilisations pour des applications aérospatiales.

Afin de rechercher un meilleur compromis entre légèreté, résistance mécanique et résistance thermique, l'industrie aérospatiale s'est intéressée à partir des années 1950 aux **polymères**. Ceux-ci allient une relative stabilité thermique à une faible masse volumique mais présentent une certaine fragilité qui restreint leur emploi notamment pour les matériaux structuraux. Cette fragilité des polymères peut être contournée par l'utilisation de **matériaux composites** dans lesquels une fibre (généralement de verre ou de carbone) va servir de renfort mécanique. Ces matériaux composites possèdent une **résistance exceptionnelle, un très bon ratio rigidité-densité et des propriétés physiques très intéressantes**, ce qui en fait des matériaux de choix pour l'aérospatial.²

À titre d'exemple, en 2018, la NASA a lancé la sonde Parker Solar Probe qui vise à analyser l'environnement du soleil. Au vu des températures élevées à proximité de l'étoile, la NASA a développé un système de protection thermique en composite de carbone d'une épaisseur de 11,5 cm et capable de supporter des températures supérieures à 1 000 °C.^{3,4}

Aussi le CEA, dans le cadre de ses travaux, utilise des **matériaux composites carbone/résine précurseurs de matériaux composites carbone/carbone**. Les matrices utilisées couramment sont des **résines phénoliques issues de la réaction entre le phénol et le formaldéhyde**. Cependant, un problème persiste puisque **ces résines contiennent du formaldéhyde libre et du phénol libre** (Tableau 1). Le formaldéhyde est reconnu **cancérigène** depuis 2004 et est classé **CMR 1b**. Ainsi dans un horizon très proche, sa présence dans un produit final sera interdite (à des taux supérieurs à 0,1 % massique) par la réglementation **REACH**. Le phénol est lui **CMR 2** et, bien que non concerné actuellement par la réglementation **REACH**, pourrait le devenir dans quelques années. En conséquence de quoi, la **pérennité** des résines phénoliques actuellement utilisées n'est pas garantie.

L'objectif de cette thèse est donc d'identifier une résine (formulation) alternative conduisant à des condensats contenant moins de 0,1 w% de formaldéhyde et une quantité de phénol réduite (objectif < 0,1 w%). Tout en conservant les propriétés actuelles des réseaux, à savoir en premier lieu un rendement en carbone élevé (résidu après pyrolyse à 1 000 °C sous atmosphère inerte) supérieur à 50 % et une température de dégradation à 5 % de perte de masse la plus élevée possible.

Cette thèse s'est donc articulée autour de plusieurs axes. Tout d'abord une première partie permettra de présenter de nombreux concepts comme la composition des matériaux composites fibres / polymères, la thermo-stabilité, les différents mécanismes de dégradation rencontrés dans les polymères et enfin de définir un cahier des charges pour obtenir une résine satisfaisante pour une résine thermostable. Ensuite après une présentation des résines phénoliques ainsi que leurs mécanismes de dégradation, un état de l'art le plus exhaustif possible sera réalisé sur les **résines thermostables** retrouvées dans la littérature.

Une seconde partie définira les différents matériels et méthodes utilisés lors de cette thèse, allant de la synthèse de la résine à l'analyse de sa composition en passant par l'étude de la réticulation jusqu'à ses caractérisations après cuisson.

Une troisième partie s'attardera plus en détails sur les résines phénoliques notamment sur l'optimisation des conditions de synthèse et leurs influences sur la composition de la résine. Puis, afin de diminuer durablement le taux de formaldéhyde libre, il a été étudié **l'ajout d'un dérivé azoté « original » dans la résine** permettant de piéger le formaldéhyde résiduel sans diminuer les propriétés mécaniques ou de tenue thermique.

La quatrième partie traitera de la substitution du phénol et du formaldéhyde. En premier lieu, la substitution du formaldéhyde par des **aldéhydes aromatiques** et en particulier le **téréphtalaldéhyde** a été considérée. Puis, dans un second temps, la substitution du phénol par des **analogues phénoliques moins toxiques** a été discutée et en particulier les propriétés du polymère obtenu.

Enfin, dans une dernière partie, afin d'augmenter toujours plus la tenue à la dégradation, il sera question d'un nouveau concept, à notre connaissance jamais traité dans la littérature, à savoir les **résines phénoliques fonctionnalisées phtalonitrile**. Deux voies seront étudiées, la première se basant sur la **2,3-dicyanohydroquinone** mis en réactions avec des **aldéhydes aromatiques** en présence de base et la seconde qui se base sur le **3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphtalonitrile (FPHP)**. Les phénomènes se produisant lors de la montée en température de ces résines ont été étudiés en détail.

Etat résine	w% formaldéhyde (%)	0,2-0.3
	w% _{phénol} (%)	18-20
	Temps de gel à 110 °C (min)	51,6 ± 6,1
Résine polymérisée jusqu'à 175 °C	Td _{5%} (°C)	420
	%C (%)	58
	T _α mesurée par DMA (°C)	208
	IF Soxhlet 24 h dans l'éthanol (%)	99,2

w%_{formaldéhyde} : teneur massique en formaldéhyde libre, w%_{phénol} : teneur massique en phénol libre, , Td_{5%} : température de dégradation à 5 % de perte de masse, %C : rendement carbone, propriétés de dégradation mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon), T_α : température de transition à l'état α assimilée à la transition vitreuse, IF : fraction d'insolubles mesurées par extraction Soxhlet dans l'éthanol

Tableau 1 : Propriétés d'une résine phénolique standard

Finalement, il sera fait un bilan sur les meilleurs résultats obtenus au cours de ces travaux, à la fois pour la réduction des taux de phénol et de formaldéhyde libres dans les résine et pour l'optimisation des propriétés thermomécaniques. Les perspectives envisageables à la suite de ces travaux seront aussi présentées.

Chapitre 1 - Matériaux composites et état de l'art sur les résines thermostables

1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter un aperçu de l'état de l'art dans le domaine des résines pour les matériaux ablatifs utilisables dans le cadre de la rentrée atmosphérique.

Dans un premier temps, la thermo-stabilité ainsi que la notion de composite ablatif seront définis. Le point sera ensuite fait sur les éléments constituant les composites ablatifs, avec notamment un intérêt pour les polymères thermostables et présentant une faculté à générer un résidu carboné après pyrolyse. Les polymères les plus répandus avec de telles propriétés, et donc les plus largement utilisés dans le domaine de la rentrée atmosphérique, étant les résines phénoliques, une large partie leur sera consacrée afin de présenter leurs avantages et leurs inconvénients. Une dernière partie sera consacrée à une étude la plus exhaustive possible sur les polymères à hauts rendements après pyrolyse.

2. Matériaux polymères hautes températures

2.1. Définition de la thermo-stabilité

La thermo-stabilité représente la capacité d'un matériau à conserver ses propriétés physiques et chimiques lors d'une élévation de température. Les contraintes imposées par l'industrie aérospatiale ont généré un fort intérêt pour ces matériaux capables de résister à de très hautes températures en particulier les matériaux composites.

2.2. Les composites à matrice polymère

Un matériau composite se définit comme un matériau constitué d'une ou plus phases discontinues distribuées dans une phase continue.⁵ Les composites utilisés comme matériaux structuraux sont des matériaux hétérogènes composés généralement d'au moins deux éléments : un renfort fibreux et une matrice. Ils comprennent aussi parfois des additifs ou des charges. Ces matériaux fonctionnent en synergie, la fibre fournit au composite la résistance et la rigidité pour supporter la charge structurale tandis que la matrice aide à maintenir la position et l'orientation des fibres, répartir les contraintes entre les différentes fibres et protéger ces dernières de l'environnement et/ou de l'abrasion.^{6,7} L'assemblage de ces deux matériaux offre une complémentarité permettant un accroissement des propriétés par rapport aux matériaux pris indépendamment.⁸

L'avantage des composites est qu'ils présentent d'excellentes propriétés de rigidité, de faible densité ou encore de résistance à la fatigue. Même si les composites sont des matériaux considérés comme « modernes », ils existent depuis la nuit des temps et sont présents dans la nature (le bois et l'os sont des composites naturels : le bois contient des fibres de cellulose dans une matrice de lignine tandis que l'os est constitué de particules d'hydroxyapatite dans une matrice collagène).² Les composites sont aujourd'hui largement utilisés dans les

2. Matériaux polymères hautes températures

domaines de l'aérospatial, du sport, ou encore de la médecine. Deux principaux types de composites fibreux peuvent être distingués :⁹

- les composites à fibres courtes : les fibres sont dispersées de manière aléatoire dans une matrice, la nature du composite est alors isotrope.
- les composites à fibres longues : les fibres sont introduites de manière ordonnée dans une matrice, la nature du composite est alors anisotrope

2.2.1. Fibres de renforcement

Les fibres constituent les renforts du matériau composite. Elles introduisent un caractère unique au matériau avec leurs excellentes propriétés mécaniques. De plus les fibres présentent une anisotropie, en général, dans l'axe de la fibre, la résistance à rupture et le module sont élevés, tandis que perpendiculairement la fibre est plus flexible. Cette anisotropie se retrouve dans les propriétés thermiques ou électriques qui seront différentes en fonction de la direction choisie. Ces propriétés anisotropes géométriques se retrouvent aussi dans le composite final. Ainsi lors de la conception d'un composite la compréhension et la connaissance des propriétés de la fibre notamment son anisotropie, sont déterminantes.

Une autre propriété unique de la fibre est la grande surface déployée des fibres en contact avec la matrice du fait de leur petit diamètre par rapport à leur longueur. Or c'est la surface de la fibre qui sera la base de l'interface avec la matrice. Ainsi la surface, le traitement de surface (induisant des changements chimiques et structuraux de la surface) ou bien l'ensimage (protégeant la fibre lors de la formation du tissu et aidant à l'adhésion de la matrice) de la fibre déterminent la mouillabilité et la résistance de l'interface avec la matrice. De plus l'interface fibre-matrice est responsable du transfert de la charge à la fibre. Ce qui signifie que l'interaction fibre-matrice influera grandement sur les propriétés du composite final.¹⁰

2.2.1.1. Propriétés des fibres

Afin de caractériser les fibres en vue de faire du composite, il est nécessaire de connaître leurs structures, leurs propriétés mécaniques ou encore leurs propriétés de surface. Généralement la structure des fibres est caractérisée par diffraction des rayons X, microscopie électronique (TEM, SEM) ou encore spectroscopie IR, Raman, RMN... Les propriétés mécaniques des fibres sont définies par les propriétés de traction, le rapport longueur sur diamètre ainsi que les propriétés de flexion. Idéalement pour optimiser les propriétés mécaniques du composite, la fibre doit posséder une haute contrainte à la rupture (σ_R), un fort module d'Young (E) et une faible elongation à rupture (ϵ_R). Les caractéristiques mécaniques de quelques fibres courantes sont rassemblées dans le Tableau 2.

Fibre	Type	E (GPa)	σ_R (GPa)	ϵ_R (%)	ρ (mg.m ⁻³)	Prix (€/kg)
E-glass	Verre	72,4	2,4	2,6	2,54	0,77
S-glass	Verre	85,5	4,5	2,0	2,49	16
Aramide	Aramide	124	3,6	2,3	1,45	16
Bore	Bore	400	3,5	1,0	2,45	232-310
HS Graphite	Carbone	253	4,5	1,1	1,80	46-77
HM Graphite	Carbone	520	2,4	0,6	1,85	155-465

E-glass : Electrical glass, S-glass : Strength glass, HS Graphite : High Strength Graphite, HM Graphite : High Modulus Graphite

Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques des principales familles de fibres⁷

Dans l'industrie du composite le renfort le plus utilisé est la fibre de verre. La seule exception est l'industrie aérospatiale où le besoin de hautes performances nécessite l'utilisation de fibres de carbone.

Par soucis de concision, cette thèse s'intéresse uniquement aux composites à base de fibres de carbone et seule cette famille de fibre sera présentée.

2.2.1.2. Fibres de carbone

2.2.1.2.1. Définitions et familles de fibres

Une fibre de carbone est définie comme contenant au moins 92 w% de carbone, une fibre contenant au moins 99 w% de carbone étant appelé fibre graphite.¹¹ Les fibres de carbone ont en général d'excellentes propriétés de traction, une faible densité et une très bonne stabilité thermique.¹¹ La production des fibres de carbone se fait généralement à partir de précurseurs organiques, les plus courants à l'échelle industrielle étant donnés Tableau 3.¹¹

Fibre de carbone	Précurseur	Part du marché en 2016
Ex-PAN	Polyacrylonitrile (PAN)	90-95 %
Ex-brai	Résidus de houille de pétrole	5-10 %
Ex-rayonne	Cellulose	< 1%

Tableau 3 : Principaux précurseurs de fibres de carbone

Un bon précurseur de fibre de carbone se définit comme facilement filable et convertissable en carbone, donc ayant un bon rendement de carbonisation avec un procédé économique. De plus le précurseur doit posséder une architecture moléculaire favorable à la formation d'une fibre et permettre d'obtenir une fibre avec un haut niveau de pureté de façon répétable. Plusieurs précurseurs existent tel : le PAN, le brai, la rayonne, la lignine, la polyéthylène...¹²⁻¹⁵

Bien que le PAN soit le précurseur le plus utilisée pour l'aérospatial (~90 % de la production mondiale de fibre de carbone est de la fibre ex-PAN), pour les applications de

2. Matériaux polymères hautes températures

protections thermique, c'est plus souvent la fibre ex-rayonne qui est privilégiée en raison de sa plus faible conductivité thermique.

2.2.1.2.2. Fibre ex-Rayonne

Historiquement, la cellulose fut le premier précurseur de fibre de carbone pour Thomas Edison dans les années 1880 pour réaliser le filament de la lampe électrique.¹⁶ La cellulose est le polymère naturel le plus abondant, cependant il ne peut être utilisé directement pour réaliser de la fibre de carbone. Il convient de lui faire subir un traitement chimique comme illustré Figure 1 (xanthation et filage suivi d'une hydrolyse acide) afin de générer un polymère : la rayonne. Cette dernière a la même structure chimique que la cellulose mais ses macromolécules sont orientées dans l'axe le long de la fibre.¹⁷

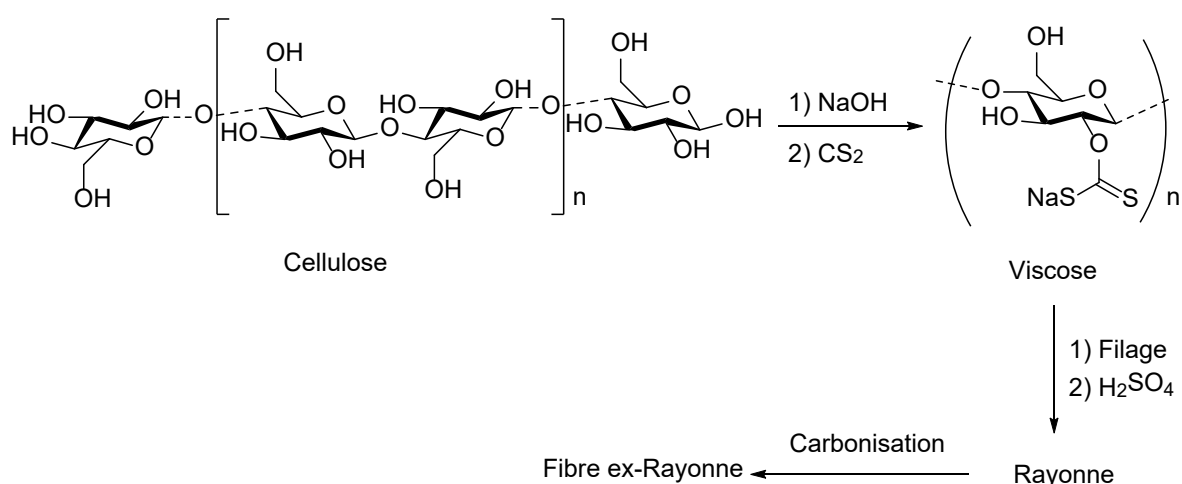


Figure 1 : Synthèse de fibres ex-Rayonne¹⁸

Ce précurseur présente certaines limitations, en particulier son rendement de carbonisation n'est que de 25-30 % alors que le précurseur cellulosique présente un taux de carbone de 44 %. En effet, la réaction de carbonisation ne consiste pas qu'en une simple déshydratation. Lors de la dépolymérisation de la cellulose et de la carbonisation de la rayonne des espèces carbonées sont éliminées (CO₂, CO, aldéhydes...). De plus, les coûts élevés de procédés des fibres ex-rayonne limitent leur production. Cependant en raison de la nature désordonnée des cristallites de carbone cette fibre présente une faible conductivité thermique ($< 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) par rapport à la fibre ex-PAN (10 à 150 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)¹⁹ ou la fibre ex-brai (20 à 900 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).²⁰ De plus, elle a la particularité de conduire à des fibres de section crénelée, ce qui augmente la surface de l'interface fibre/matrice. Les propriétés mécaniques générales d'une fibre ex rayonne sont données Tableau 4.

Densité	1,45-1,50
Résistance en traction E (MPa)	700
Module d'Young σ (GPa)	42
Taux de carbone (w%)	96-99,9
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	3-6
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	3,7-4

Tableau 4 : Caractéristiques typiques d'une fibre ex-rayonne^{21,22}

Ainsi même si la fibre ex-rayonne reste un marché de niche et son domaine d'applications limité, sa faible conductivité thermique en fait une fibre intéressante pour l'aérospatiale et en particulier la protection thermique.¹⁷

2.2.2. Matrices

Dans les composites la matrice peut être polymère, métallique, céramique ou de carbone. Cependant dans la plupart des composites, et en particulier dans les applications aérospatiales hautes performances, les matrices polymères sont les plus courantes.

Les polymères sont des macromolécules dont le comportement est étroitement lié à leur structure, leur masse molaire, leur caractère réticulé, amorphe ou semi-cristallin... Usuellement il est distingué 3 catégories de polymères : les élastomères, les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les élastomères sont, selon l'IUPAC, des polymères présentant une élasticité à l'état caoutchoutique. Les thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées liées entre elles par des liaisons faibles (Van der Waals ou hydrogène). Ainsi, lors d'une montée en température, le polymère ramollira mais retrouvera son état initial en refroidissant. Les thermodurcissables quant à eux sont constitués d'un réseau tridimensionnel de chaînes liées entre elles par des liaisons covalentes. De fait, le polymère est infusible et insoluble. À l'évidence, cette stabilité dimensionnelle leur permet, lors d'une montée en température, de conserver leurs propriétés mécaniques c'est ce qui est défini comme la thermo-stabilité.

La thermo-stabilité d'un polymère se mesure en considérant le temps et la température d'exposition. Conventionnellement il est admis qu'un polymère est thermostable s'il conserve ses propriétés mécaniques :²³

soit 30 000 h à 200°C

soit 1000 h à 300°C

soit 10 h à 400°C

soit quelques minutes à 500°C

De plus, la résistance thermique des polymères est intrinsèquement liée à leur environnement. Sous atmosphère inerte, la décomposition du polymère s'accompagne principalement de rupture des liaisons covalentes (C-C) (dégradation thermique), tandis que sous air les réactions d'oxydations sont majoritaires (dégradation oxydante).²⁴ Cependant, les considérations précédentes sont uniquement descriptives et la conservation des propriétés

mécaniques est dépendante du temps d'exposition, de la température d'exposition, ou de la contrainte limite à laquelle le polymère perd ses propriétés mécaniques.²⁵

En conclusion, la compréhension des mécanismes à l'origine de la dégradation des polymères est essentielle à la conception des matériaux thermorésistants notamment de matériaux composites à base de tels matrices.

3. Stabilité thermique des réseaux polymère et leur dégradation thermique et oxydante

Le comportement thermique d'un polymère est gouverné par la force des liaisons non seulement dans la chaîne mais aussi sur les groupements pendants. En effet, il suffit qu'une seule liaison rompe pour que les mécanismes de dégradation débutent. Or, les premières liaisons qui se rompent sont celles qui ont les énergies de liaisons les plus faibles. Par conséquent, la stabilité, en particulier thermique, d'un polymère est directement corrélée aux liaisons de plus faible énergie de la chaîne.²⁶

Les énergies des liaisons qui existent généralement dans les polymères sont présentées Tableau 5. Les liaisons les plus robustes sont les doubles ou triples liaisons ainsi que les liaisons aromatiques, et notamment la liaison C-C aromatique qui est l'une des liaisons chimiques les plus fortes qui existent.

La dégradation d'un polymère se définit comme tout changement de ses propriétés physiques ou chimiques dû à un stress physique ou chimique (température, humidité, rayonnement UV, contrainte mécanique...). Des phénomènes comme la biodégradation, l'oxydation ou la photo dégradation peuvent aussi être cités. Dans le cas des thermostables la compréhension des mécanismes de dégradation thermique est d'une importance considérable car elle permet de rationaliser l'architecture macromoléculaire. Cependant la stabilité thermique des polymères dépend surtout de l'atmosphère et les principales dégradations étudiées seront de nature thermique sous atmosphère inerte ou oxydante.

	H	C	O	N	F	Cl	Si	B	P
H	432								
C	412 469 (Ar)	346 (1) 602 (2) 835 (3) 912 (Ar)							
O	459	358 (1) 799 (2)	142 (1) 494 (2)						
N	386	305 (1) 615 (2) 887 (3)	201 (1) 607 (2)	167 (1) 418 (2) 942 (3)					
F	565	485	190	283	155				
Cl	458	327	272	389	250	240			
Si	318	318	452	439	540	456	233		
B	389	356	536	389	613	456	289	293	
P	322	272 (1) 578 (2)	335 (1) 544 (2)	230 (1) 687 (2)	527	331		347	209 (1) 352 (2) 490 (3)

(1) Liaison simple, (2) liaison double, (3) liaison triple, (Ar) Aromatique

Tableau 5 : Énergies de liaisons (kJ.mol⁻¹)^{27,28}

3.1. Dégradation thermique sous atmosphère inerte

La dégradation thermique sous atmosphère inerte suit trois grandes voies : l'élimination d'un groupement latéral, la scission aléatoire et la dépolymérisation.²⁶

Lors de l'élimination d'un groupement latéral, deux étapes ont lieu : tout d'abord le groupement se détache du squelette polymère, la macromolécule formée instable va subir alors des réarrangements. Par exemple, dans le cas du PVC, le chlore lié à la chaîne se détache pour former du HCl. La chaîne carbonée subit alors des réactions pour donner des molécules aromatiques de type benzène, toluène, etc. comme illustré Figure 2.

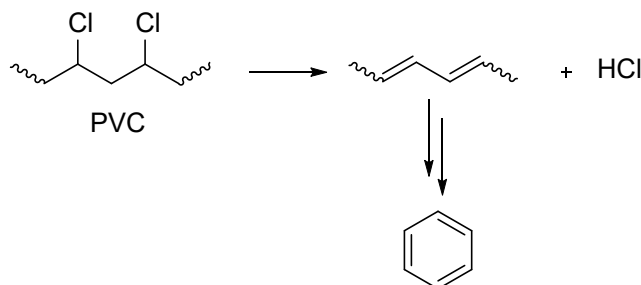
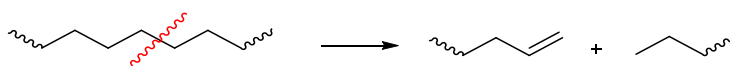
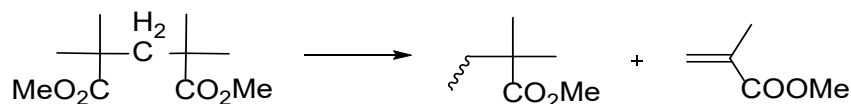


Figure 2 : Dégradation thermique par élimination d'un groupement latéral pour le PVC²⁶

La scission aléatoire suppose la formation d'un radical libre en un certain point de la chaîne mais sans la formation de monomères libres comme présenté Figure 3. Trois types de coupures de liaisons peuvent être impliqués : la rupture du squelette, la rupture d'une liaison C-C latérale ou un déplacement 1,3-hydrogène.

Figure 3 : Dégradation thermique par scission aléatoire avec déplacement 1,3-hydrogène²⁶

La dépolymérisation conduit à la formation d'unités monomère constitutives du polymère par un mécanisme radicalaire comme montré Figure 4 (cas du PMMA).

Figure 4 : Dégradation thermique par dépolymérisation²⁶

3.2. Dégradation thermo-oxydante

La dégradation oxydante est importante car elle fournit des informations essentielles sur le comportement d'un polymère dans l'atmosphère. Elle suit le mécanisme général décrit Figure 5.

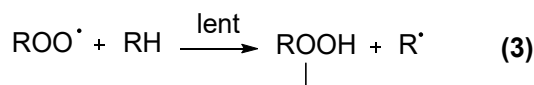
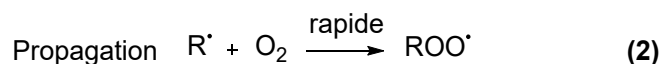
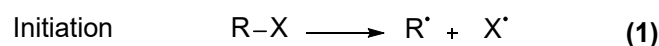


Figure 5 : Mécanisme d'oxydation d'un polymère

L'initiation (1) est induite par la température, le rayonnement UV, un traitement mécanique ou une attaque par des initiateurs chimiques tels que des peroxydes. Le radical formé réagit alors durant l'étape de propagation avec le dioxygène de l'air (2) conduisant à la formation d'un radical peroxyde. La haute réactivité de ce radical va lui permettre de réagir avec un hydrogène labile du polymère (3) entraînant la formation d'un hydroperoxyde et la reformation d'un radical polymère qui pourra permettre une nouvelle réaction avec le dioxygène. Il a été montré que la réaction (2) a une plus faible énergie par rapport à la réaction (3). La réaction (3) est donc l'étape cinétiquement déterminante de la thermo-oxydation.²⁹

La dégradation oxydante est donc gouvernée par l'énergie de dissociation des liaisons sur le squelette polymère. Par exemple, un polymère contenant principalement des hydrogènes allyliques (356-368 kJ.mol⁻¹) est plus facilement dégradé qu'un polymère contenant principalement des hydrogènes tertiaires (396-400 kJ.mol⁻¹), qui est plus facilement dégradé qu'un polymère contenant principalement des hydrogènes secondaires (413-416 kJ.mol⁻¹) et la thermo-oxydation des composés aromatiques n'a donc lieu que dans des conditions sévères. Il faut aussi noter que l'introduction d'hétéroatomes dans la chaîne provoque généralement une diminution de l'énergie de dissociation de la liaison C-H voisine et facilite donc sa dégradation oxydante.^{30,31}

3.3. Dégradation des polymères en lien avec la protection thermique

3.3.1. Concept d'ablation

L'utilisation des polymères thermostables est une nécessité pour les appareils spatiaux qui subissent une montée en température brutale et un stress mécanique important lors de la rentrée dans l'atmosphère. Afin de les protéger de telles conditions, des matériaux de protection thermique sont employés, des exemples de protections thermiques utilisées par la NASA sont fournis Tableau 6.

Les matériaux utilisés pour ces applications présentent une propriété particulière : la tenue à l'ablation. Ce terme emprunté à la géologie vient du latin *aufferre* qui signifie « retirer » ou « enlever ». ³² Le matériau ablatif, va donc absorber l'énergie de rentrée dans l'atmosphère (un flux gazeux très chaud et une érosion mécanique) par des processus endothermiques comme la décomposition ou les changements de phase. ³³ Il est aisément compréhensible que la performance ablative d'un matériau dépendra de sa capacité à perdre un minimum de matière tout en absorbant un maximum de d'énergie. ³⁴ La sélection d'un matériau offrant un bon équilibre entre l'isolation et l'ablation est donc nécessaire à l'obtention d'un bouclier thermique aux performances optimales. Néanmoins cette sélection s'avère complexe car ce sont les matériaux à hautes densités qui ont les meilleures performances d'ablation mais présentent aussi de très bonnes conductivités thermiques et par conséquent, de faibles propriétés isolantes. ³⁵

Il existe trois principaux groupes de matériaux ablatifs suivant leur mécanisme d'ablation : ³⁵

- Les ablateurs à fusion (cuivre, béryllium, tungstène...) ou décomposition et sublimation (Téflon®...)
- Les ablateurs carbonisés : composites à base de résine (phénoliques, époxy, polyimides, silicone...) et d'un renfort fibreux (carbone ou silice)
- Les ablateurs intumescents (matériaux époxy tels que le CHARTEK 59...)

Le travail de cette thèse ayant porté sur des ablateurs carbonisés, il a été choisi, par souci de concision, de se limiter dans cette partie à cette famille de matériaux.

3. Stabilité thermique des réseaux polymère et leur dégradation thermique et oxydante

Référence	Type	Exemples d'utilisation
DC-325	Fibre de verre et matrice élastomère silicone	Capsules Gemini
AVOCAT 5026	Fibre de verre et matrice époxy-novolaque	Missions Apollo et TPS pour les fusées Orion
SLA-561V (Super Lightweight Ablator)	Fibre de verre et matrice phénolique	Entrée atmosphérique sur Mars
FM 5055	Fibre de carbone et matrice phénolique	Pioneer Venus et Galiléo (Jupiter)
PICA (Phenolic Impregnated Carbon Ablator)	Fibre de carbone et matrice phénolique	Capsule Stardust
SIRCA (Silicone Impregnated Reusable Ceramic Ablator)	Ablateur réutilisable de céramique imprégné de silicone	Mars Pathfinder

Tableau 6 : Exemples de systèmes de protection thermique utilisés par la NASA

3.3.2. Ablateurs carbonisés

3.3.2.1. Fonctionnement

Les principaux avantages de ces ablateurs sont : une haute capacité de protection thermique couplée à une faible conductivité thermique.³⁶ Le fonctionnement schématique de cet ablateur est illustré Figure 6.

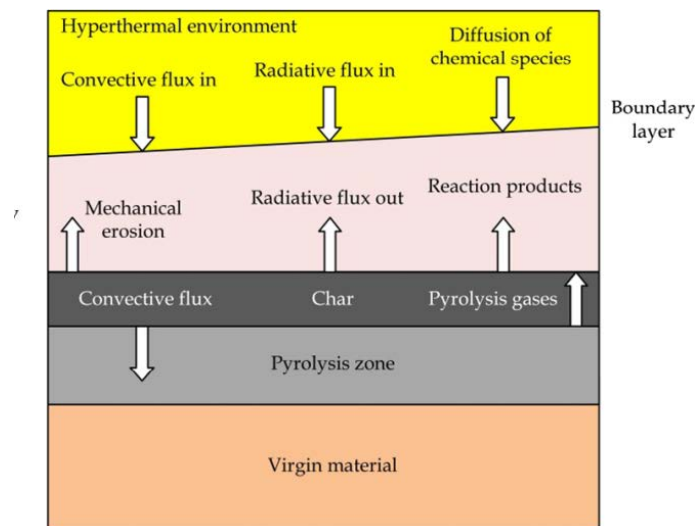


Figure 6 : Fonctionnement d'un ablateur carbonisé³²

Les deux principaux flux rencontrés lors d'une rentrée atmosphérique sont convectifs et radiatifs.

À la température de réaction, une décomposition endothermique a lieu : le matériau pyrolyse en un résidu carboné (« char » en anglais) avec formation de gaz. Le matériau obtenu

après pyrolyse est un composite carbone/carbone (C/C) entre le résidu carboné de la résine et la fibre de carbone (non affectée par la pyrolyse).

La couche externe de résidu carboné permet de limiter la diffusion de l'oxygène gazeux vers le matériau sain évitant la dégradation exothermique du polymère. Les gaz formés quant à eux percolent à travers le résidu carboné et absorbent la chaleur permettant un refroidissement tout en augmentant les propriétés isolantes du résidu carboné. Une fois atteinte la couche limite les gaz forment un film qui agit comme une barrière de réaction et réduit le transfert de chaleur convectif. Cependant, si la couche de gaz s'élimine en raison de son interaction avec l'environnement hyperthermique, l'érosion mécanique tend à s'accroître.^{32,37}

La carbonisation est un processus continu : à la surface la couche de carbone s'érode sous l'effet d'un environnement drastique tandis qu'en dessous une couche de carbone se forme.³⁸ En fonction de l'atmosphère et des conditions de rentrée, l'ablation du résidu carboné peut être due : à des réactions chimiques hétérogènes (oxydation, nitruration), un changement de phase (sublimation) ou une érosion mécanique (spallation).³⁹ Dans un ablateur carboné, un grand nombre de processus chimiques et physiques ont lieu et sont étroitement liés à la structure et la composition de la matrice polymère.

3.3.2.2. *Nature du résidu carboné*

3.3.2.2.1. **Formes du carbone**

Le carbone existe sous plusieurs allotropes à l'état naturel : le carbone amorphe et les formes cristallines à savoir le graphite, le diamant et la lonsdaléite.

Le graphite consiste en un empilement de plans hexagonaux de carbones liés entre eux par des liaisons faibles. Dans le plan les carbones sont liés à 3 autres carbones par des orbitales trigonales hybridées sp^2 . Chaque hexagone est formé de 6 liaisons σ . Les orbitales p ne participants pas à la liaison entre 2 carbones voisins se recouvrent pour former une orbitale π . Le recouvrement des orbitales π de chaque cycle forme un nuage électronique. La délocalisation des électrons π explique la bonne conductivité du graphite le long des plans.

Dans les carbones amorphes, on distingue les carbones « doux » (graphitisables) et « durs » (non graphitisables). Les carbones graphitisables peuvent être transformés en graphite par un traitement thermique. Lors de la montée en température, ce type de carbone passe par une phase mésophase (ou cristal liquide) conférant à la structure de la mobilité et permettant la formation des plans de graphite.⁴⁰ À l'opposé, le carbone non-graphitisable ou « dur » ne peut se réarranger lors d'un traitement thermique.

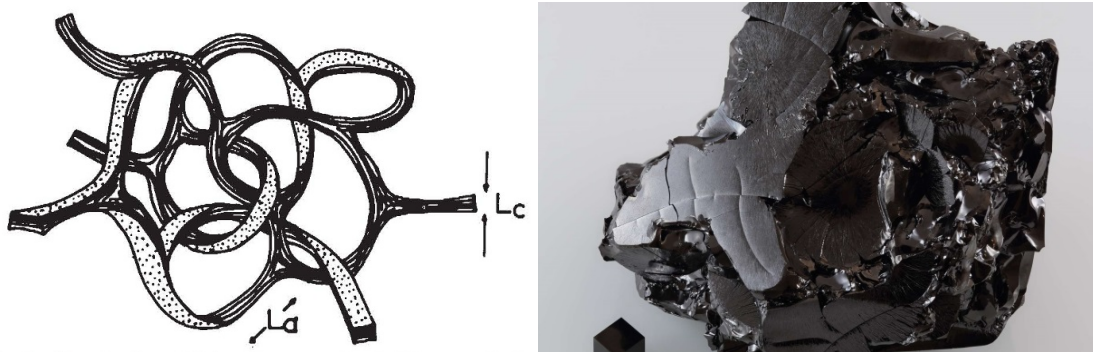
Lors de la carbonisation de polymères thermodurcissables, le carbone obtenu est généralement un carbone amorphe non-graphitisable appelé « carbone vitreux ». C'est un carbone avec une structure hautement désordonnée, donc non cristalline, et composé majoritairement de carbones hybridés sp^2 .⁴¹ Durant la pyrolyse, les chaînes polymère demeurent intactes et sans coke, et ne passent pas par une étape de type mésophase. La structure du carbone vitreux ressemble à la structure du polymère initial, expliquant sa faible densité et impliquant une très forte porosité d'environ un tiers du volume total.⁴² Le carbone vitreux a une très faible perméabilité et ne peut pas former de composés d'intercalation et est seulement attaqué par l'oxygène au-delà de 550 °C. Il est par ailleurs thermorésistant sous

3. Stabilité thermique des réseaux polymère et leur dégradation thermique et oxydante

atmosphère inerte, mécaniquement dur et fragile (comme une céramique), présente une faible conductivité thermique et a une haute résistance aux chocs thermiques.^{40,43} Les propriétés du carbone vitreux sont présentées Tableau 7 et sa structure est donnée Figure 7.

Propriétés	Produit à 1000 °C	Produit à 2000°C
Densité (g.cm ⁻³)	1,54	1,42
Température max. de service (°C)	1100	3000
Porosité ouverte (%)	0	0
Coefficient de perméabilité (c ² .s ⁻¹)	10 ⁻¹¹	10 ⁻⁹
Résistance en traction (MPa)	580	480
Module d'Young (GPa)	35	35
Conductivité thermique (W.K ⁻¹ .m ⁻¹)	4,6	6,3

Tableau 7 : Propriétés physique du carbone vitreux

Figure 7 : Représentation structurale schématique⁴⁴ et physique (source Wikipédia) du carbone vitreux

3.3.2.2.2. Résidu carboné après pyrolyse

Le résidu carboné formé lors de la pyrolyse est très riche en carbone, mais il est très rarement pur (~85-98 %). Ce résidu très poreux est constitué de régions amorphes et cristallines dont la quantité relative est déterminée par la composition chimique du polymère, la température et l'atmosphère.⁴⁵ Kobayashi montre par exemple l'influence de la structure chimique du polymère sur le résidu carboné. Une résine phénol-formaldéhyde conduira à un résidu carboné dit « dur » et non graphitisable de type carbone vitreux tandis qu'une résine 3,5-diméthylphénol-formaldéhyde donne un résidu carboné dit « doux » et graphitisable.⁴⁶

Par ailleurs, la zone d'ablation étant un gradient de température, la composition du résidu carboné n'est pas la même suivant la profondeur dans le matériau et donc la température subie. À titre d'exemple des scientifiques de chez Boeing⁴⁷ ont défini les différentes zones de résidus carbonés pour un composite carbone / résine phénolique :

- Zone 1 : surface du résidu carboné (1 600-2 500 °C), graphitisation élevée, porosité importante, absence de résidu polymère
- Zone 2 : résidu carboné stable (1 600-1 000 °C) matériau entièrement carboné, non graphitisé.

- Zone 3 : résidu carboné instable (650-1 000 °C), qui inclut la zone de pyrolyse, carbone résiduel et polymère non pyrolysé
- Zone 4 : matériau vierge (< 650 °C)

Bien que le carbone vitreux soit par définition non-graphitisable, une grande concentration de contraintes à l'interface fibre-matrice peut être responsable de la graphitisation à haute température du carbone vitreux.⁴⁸ De plus, il a été rapporté que l'ajout d'une petite quantité de poudre de graphite favorise la graphitisation du carbone vitreux.⁴⁹

Enfin, le carbone possède une haute capacité calorifique et une haute énergie de sublimation (à 1 atm, le graphite n'a pas de point de fusion et se sublime à 3 620 °C) ainsi le résidu carboné agit comme un deuxième bouclier thermique. Une importante partie de la chaleur à laquelle il est exposé est dissipée par re-radiation.

3.3.2.3. *Rôle et intérêt de la fibre pour le résidu carboné*

Le résidu carboné peut mécaniquement s'éroder par la friction exercée par la haute pression, la température ou encore par l'interaction avec l'atmosphère de rentrée. Aussi, la fibre permet de retenir le résidu carboné et de poursuivre les processus endothermique d'absorption de la chaleur. Ainsi, le taux de fibre dans le composite doit être suffisant (60-75 w%) sinon les gaz de pyrolyse piégés dans la matrice de carbonisation peuvent provoquer une augmentation de la pression interstitielle, produisant des phénomènes de délaminage dans la partie carbonisée ou un décrochement à l'interface entre les matériaux carbonisés et vierges. La fibre permet de minimiser ces phénomènes qui endommageraient gravement le bouclier thermique. La fibre peut subir aussi des processus endothermiques tels la fusion ou la sublimation, permettant d'agir comme un dissipateur supplémentaire de chaleur. Cependant si la fibre a une haute conductivité thermique celle-ci tend à augmenter en profondeur le phénomène de carbonisation. Par conséquent, les gaz de pyrolyse se formant en profondeur ne peuvent s'échapper, pouvant provoquer des phénomènes de délaminages entre la fibre et la matrice. Ce qui explique la nécessité d'une fibre à faible conductivité thermique.³²

3.4. *Critères pour une résine thermostable à haut rendement carbone*

Les mécanismes de dégradation décrits ci-dessus permettent donc d'établir des critères définissant un polymère thermostable et ablatif comme matrice de composite pour une protection thermique.

3.4.1. **Critères de thermo-stabilité**

Sans aucun doute la thermo-stabilité d'un polymère est intrinsèquement liée à son architecture et sa microstructure. À titre indicatif, la température de dégradation de différents polymères est donnée dans le Tableau 8.

3. Stabilité thermique des réseaux polymère et leur dégradation thermique et oxydante

Polymère	Température de dégradation (°C)
Cellulose	220
Poly(vinylalcool)	220
Polyamide 6	350
Poly(2,6-diméthyl- <i>p</i> -phénylèneoxyde)	445
Poly(<i>p</i> -phénylène)	> 600

Tableau 8 : Températures de dégradation de différents polymères⁵⁰

On peut remarquer que les polymères ayant les températures de dégradation les plus hautes sont ceux qui présentent des structures aromatiques. Ces cycles confèrent au système une grande rigidité et des forces intermoléculaires élevées. En comparaison avec des polymères présentant des chaînes aliphatiques qui présentent une grande flexibilité, des forces intermoléculaires plus faibles et par conséquent une faible tenue thermique. De plus, la structure de la macromolécule a une importance considérable sur sa tenue thermique. On peut citer la stéréorégularité de la chaîne (isotacticité), la cristallinité, la réticulation entre chaînes, la force des interactions inter-moléculaires ou la flexibilité (motilité moléculaire). En particulier, il est important de citer la réticulation, qui permet d'augmenter spectaculairement les propriétés thermiques, mais aussi le module d'Young et la dureté en contrepartie d'une diminution de la contrainte à la rupture (aptitude à la déformation réduite).

Par ailleurs, la thermo-stabilité se caractérise également par la résistance du polymère vis-à-vis de l'oxydation ou l'hydrolyse. Les polymères aromatiques présentent une grande résistance au regard de ces phénomènes. En effet, la liaison C-H_{aromatique} est très difficilement rompue (cf. Tableau 5). Concernant le mécanisme de l'hydrolyse ce sont les polymères à base d'hétéro-éléments qui sont les plus sensibles et en particulier les chaînes construites à partir de silicium, d'oxygène, d'aluminium, de titane, de bore... et présentant une liaison à caractère ionique.

Une conclusion évidente apparaît : pour réaliser des polymères thermostables, il est nécessaire de faire appel à des structures aromatiques et à une réticulation des chaînes.

3.4.2. Critères pour une résine ablative

La pyrolyse d'un polymère implique toujours une compétition entre les réactions d'éliminations de chaînes et les réactions de coupure de chaînes. Or, la formation d'un résidu carboné requiert que la vitesse des réactions d'élimination de chaînes soit plus élevée que celle de clivage de chaînes. Cette condition est satisfaite dans le cas des polymères thermodurcissables à haut taux de réticulation.³⁴ De plus, un polymère permettant d'obtenir le meilleur matériau ablatif est défini comme possédant :^{32,51,52}

- Une faible conductivité thermique
- Une bonne résistance à l'érosion
- Une capacité à générer des espèces gazeuses de faible masse molaire
- Une bonne stabilité dimensionnelle du résidu carboné
- Une haute température de déformation

- Une absence de groupement pendent
- Une haute masse molaire
- Un haut de taux de réticulation
- Une capacité à créer des points de réticulation lors de la pyrolyse

Certains auteurs ont proposé des lois empiriques pour prédire le rendement carbone (%C), citons :

Atabaki :⁵³

$$\%C = 9,40 + 2,584n_C - 2,457n_H + 7,800n_N - 3,239n_F + 6,241n_{Cl} + 48,42n_{Si} + 35,93\mu_+ - 33,21\mu_-$$

avec μ_+ et μ_- des facteurs correctifs en fonction de la structure du polymère et n_i les fractions molaires de l'atome i .

Lyon :⁵⁴

$$\%C = \frac{\sum N_i X_i}{\sum N_i M_i}$$

avec X_i des contributions molaires en fonction des groupements portés par le polymère, N_i fractions molaires du groupement i et M_i leurs masses molaires.

Même si ces lois restent purement prédictives et ne sont pas toujours cohérentes avec l'expérience, une tendance générale se dégage. Moins il y a d'hydrogènes et plus il y a d'insaturations ou d'aromaticité et de rigidité et plus le rendement carbone sera élevé.

De plus la présence de substituants hétéroatomiques à forte teneur en azote peut augmenter le rendement carbone.⁵³

Il convient de tenir compte des propriétés ablatives du composite C/C formé. Les propriétés de ce dernier dépendent significativement de la densité du composite initial. En général ce sont les composites à hautes densités et faibles porosités qui donnent les meilleures performances ablatives.⁵⁵

Finalement un dernier requis doit être pris en compte : l'aptitude du polymère à être mis en œuvre sous forme de composite (viscosité en fondu du système réactif et mouillage des fibres). En effet, les polymères satisfaisants aux critères mentionnés ci-avant sont en général très complexes à mettre en œuvre. Aussi, en vue de la réalisation de composite, il est requis l'utilisation d'une résine à faible viscosité, un faible rejet de produits secondaires lors de la réticulation, et une durée de vie en pot suffisante à la température d'injection. Au regard de ces critères, la matrice sans nul doute la plus largement utilisée pour ce type d'application demeure la famille des résines phénoliques.

4. Résines phénoliques

4.1. Présentation

Les résines phénoliques ou phénoplastes sont des polymères thermodurcissables issus de la polycondensation d'un dérivé phénolique et d'un aldéhyde comme illustré Figure 8. Il

4. Résines phénoliques

en résulte un réseau tridimensionnel où les cycles aromatiques sont liés entre eux par des ponts méthylène.

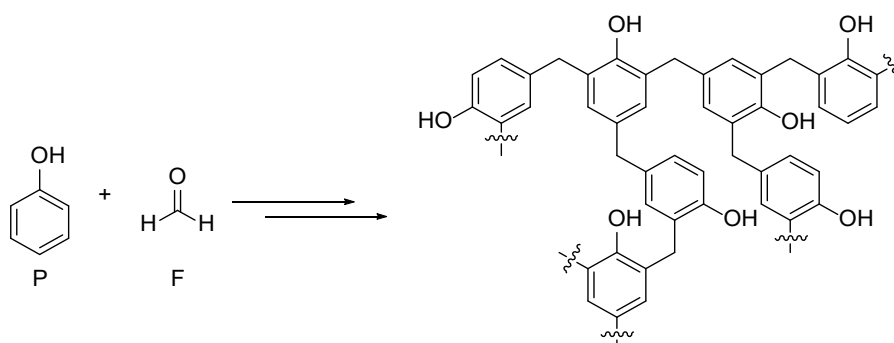


Figure 8 : Formation d'un phénoplaste à partir du phénol et du formaldéhyde

Historiquement Von Bayer est le premier à rapporter en 1872 la formation d'une résine par la réaction du phénol avec le formaldéhyde. Cependant, la résine formée n'avait aucun intérêt commercial ni même scientifique. En 1902, la première résine industrielle est utilisée comme substitut de la laque par Blumer. Finalement en 1909, Leo Baekeland est le premier à découvrir une voie pour produire des polymères à partir de résines phénol-formaldéhyde. Ce concept est nommé « principe de Baekeland ». Les monomères sont utilisés pour synthétiser différents oligomères (résine) qui sont ensuite transformés par polycondensation thermique avec ou sans catalyseur pour conduire à un réseau tridimensionnel.⁵⁶

Baekeland observe que cette réaction exothermique dépend du pH et du rapport molaire entre les réactifs.⁵⁷ Il montre qu'en milieu acide il est obtenu une novolaque et en milieu basique un résol. Par ailleurs, suivant le degré de polycondensation, différents types de résines sont formées :

- résines liquides (résines aqueuses) de faibles masses molaires ($125-150 \text{ g.mol}^{-1}$) et hautement réactives
- résines en solution (résines solvantées) de masses molaires moyennes ($150-1000 \text{ g.mol}^{-1}$)
- résines solides broyables ($> 1000 \text{ g.mol}^{-1}$)

Pour mettre en forme un composite seul les résines les plus réactives, c'est à dire aqueuses et solvantées sont utilisées. En outre, Baekeland montre que ces résines passent par trois états suivant la température :

- résol : résine liquide ou solide fusible et soluble
- résitol : résine sensible aux solvants, fusible ou pouvant se ramollir
- résite : résine insoluble et infusible

Ces résines vont ensuite être très largement utilisées dans de nombreux domaines tel l'isolation, la fonderie, les adhésifs, les stratifiés, le moulage, les peintures... Dans le monde elles revêtent une importance non négligeable. En 2018, selon un rapport de Grand View

Research,⁵⁸ le marché mondial des résines phénoliques s'élevait à 11,17 milliards de dollars, et devrait atteindre 16,05 milliards de dollars d'ici 2025. Ces résines trouvent une application dans l'aérospatial, depuis 1970, en vue de réaliser des protections thermiques. Par exemple, le bouclier thermique de la navette Space X est réalisé à partir de ce type de matrice.

4.2. Pyrolyse des résines phénoliques

Il est admis que la décomposition des résines phénoliques passe par trois principaux stades se chevauchant :^{21,59,60}

- entre 200 et 550 °C, la résine dépolymérise, les hydroxyles aromatiques réticulent entre eux pour donner des ponts éther et de l'eau et les ponts méthylène se rompent
- entre 400 et 800 °C, les fonctions éther se rompent, avec principalement la formation de CO, CO₂ et CH₄
- au-dessus de 560 °C, du dihydrogène est principalement formé avec carbonisation de la résine et formation du résidu carboné de type carbone vitreux

De très nombreuses études ont été réalisées par ATG, DSC, RMN ¹³C, IR, FTIR, GC, Pyr-GC-MS ou DTG afin de comprendre le mécanisme de décomposition thermique des résines phénoliques. Les travaux les plus récents et complets sont ceux de Bessire *et al.*,^{37,60} que nous allons présenter ici.

Au préalable il convient de noter que le mécanisme dépend du gaz inerte utilisé. En effet la vitesse de décomposition est plus rapide sous hélium que sous azote ou argon. De plus la vitesse de chauffe doit être suffisamment proches des conditions réelles d'utilisation. Beaucoup d'études utilisent en effet des vitesses bien inférieures aux conditions de service (< 0,3 °C.s⁻¹), ce qui résulte que les réactions de décomposition sont décalées vers des températures supérieures aux conditions réelles. Aussi, dans ces travaux, il a été choisi une vitesse de chauffe plus proche de la réalité à savoir environ 20 K.s⁻¹.

4.2.1. 1^{ère} étape (250-550 °C)

L'étape initiale de dégradation des résines phénoliques débute entre 250 et 550 °C avec la formation de liaisons éther (C–O–C) et carbone-carbone (C–C) et la libération d'eau comme illustré Figure 9. Les liaisons éther peuvent être formées par déshydratation intermoléculaire et donner un motif diphenyl éther qui par élévation de la température conduit à un dibenzofurane et libération de dihydrogène **(1)**. Une liaison éther peut aussi se former par déshydratation intramoléculaire pour donner un groupement xanthène **(2)**. La réaction d'un hydroxyle porté par le phénol avec un carbone aromatique conduit à une liaison aryle-aryle tandis qu'avec le pont méthylène, elle conduit à une liaison alkyle-aryle **(3)**.

4. Résines phénoliques

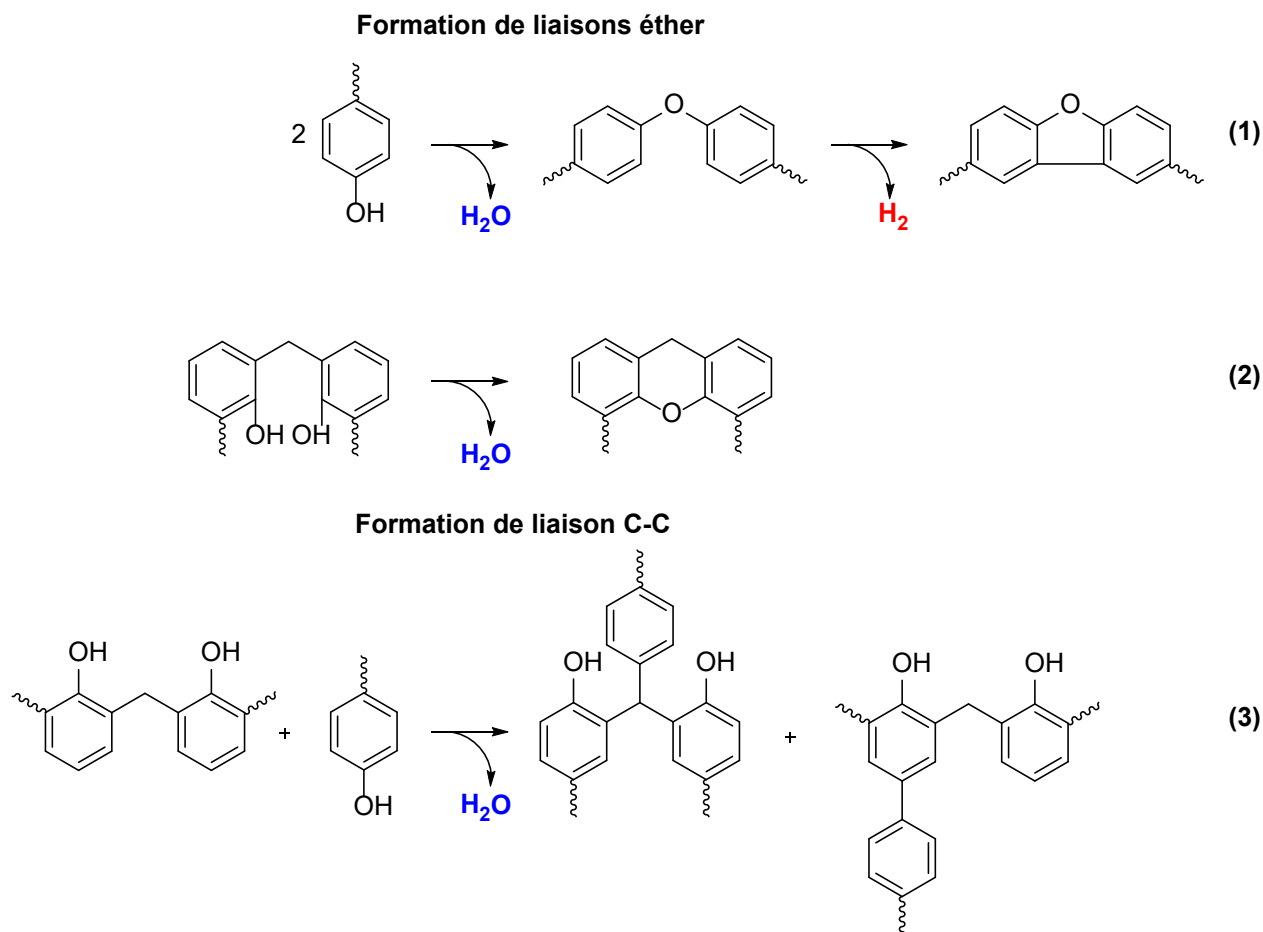


Figure 9 : Formation des liaisons éthers et liaisons C-C

Il convient de noter que dans les étapes initiales de décomposition de la résine, la réticulation augmente avec majoritairement la libération d'eau. L'eau agit comme un oxydant sur les hydroxyméthyles persistants après réticulation pour former des composés carbonylés comme décrit Figure 10. Ces derniers vont se décomposer pour donner du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Bien que les mécanismes de l'action de l'eau sur les méthylols ainsi que la dégradation des carbonyles ne soient pas encore élucidés, l'augmentation de la formation de ces gaz dans cette plage de températures tend à confirmer ces conjectures.

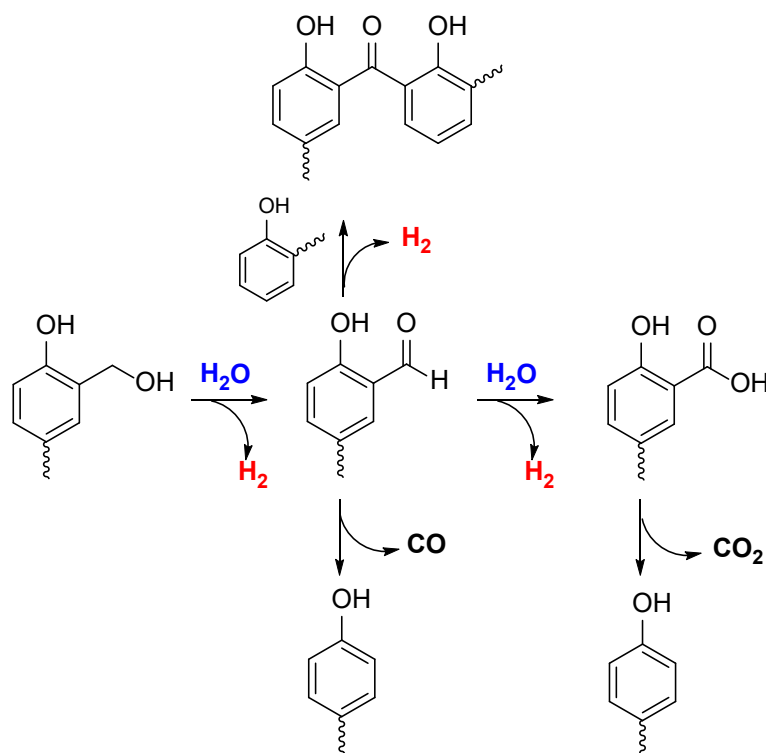


Figure 10 : Formation des carbonyles et leurs possibles décompositions

Dans cette même gamme de température, une autre réaction a lieu : la rupture des ponts méthylène illustrée Figure 11. Cette réaction conduit à la formation de petites espèces aromatiques telles le phénol, le benzène, le toluène, le xylène... par rupture préférentielle des groupements pendants du squelette polymère.

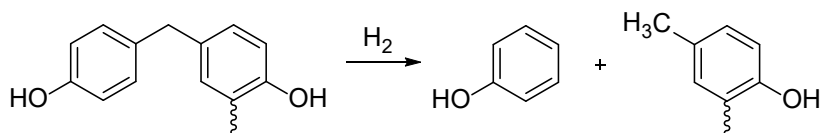


Figure 11 : Exemple de rupture d'un pont méthylène

Une compétition existe entre cette réaction de rupture et la condensation mentionnée ci-avant. Aussi, plus la vitesse de chauffe augmente, plus la réaction de rupture devient dominante.

4.2.2. 2^{ème} étape (400-800 °C)

Au-dessus de 400 °C il est observé une augmentation de la concentration en CO et CH₄. Il a été montré que plus la vitesse de chauffe augmente et plus il y a de méthane formé par rapport au monoxyde de carbone. L'évolution du CO entre 400-800 °C s'explique par la décomposition des composés précédemment formés lors de la 1^{ère} étape à savoir les dibenzophénones et les ponts éther comme illustré Figure 12. Les molécules avec motifs éther de type dibenzofurane et xanthène ne se dégradent pas et sont stables jusqu'à 800 °C. Ainsi, la formation du monoxyde de carbone est dépendante des précurseurs produits précédemment.

4. Résines phénoliques

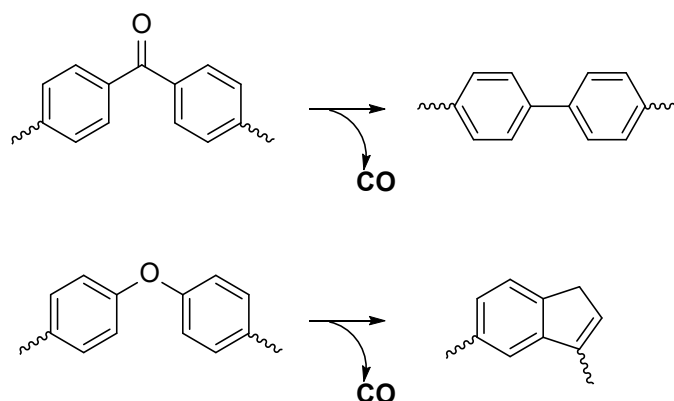


Figure 12 : Formation du CO par décomposition des cétones et des ponts éthers

Le méthane quant à lui provient de la rupture des ponts méthylène due à l'attaque du dihydrogène comme montré Figure 13.

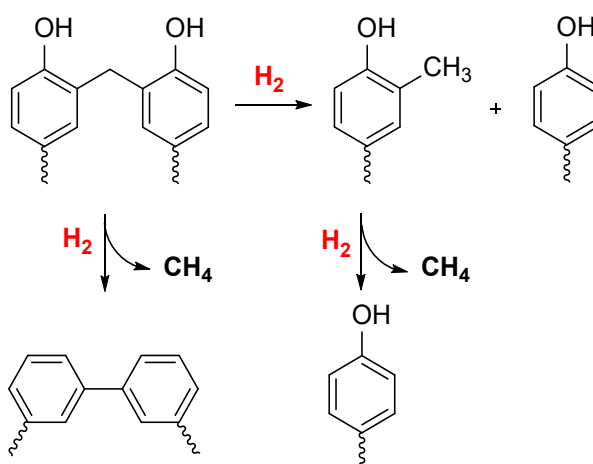
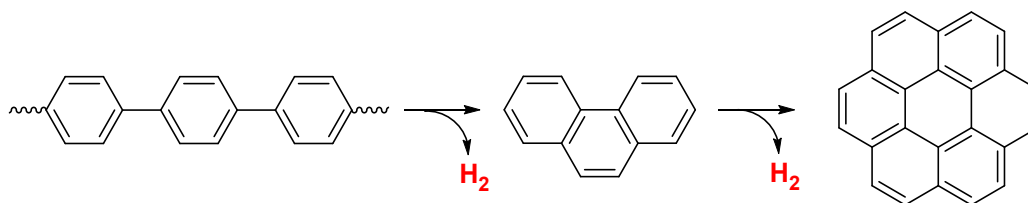


Figure 13 : Ruptures des ponts méthylènes et formation de méthane

4.2.3. 3^{ème} étape (> 560 °C)

Au-dessus de 560 °C, le dihydrogène devient le produit majoritaire comme décrit Figure 14. La fusion des cycles de polymère polyphényles amène à la libération d'H₂ et la formation d'un polymère hydrocarboné. Finalement par fusion des cycles il y a création de domaines graphitiques. En outre, les composés xanthène et dibenzofurane se dégradent au-dessus de 800 °C.

Figure 14 : Formation de H₂ par fusion des cycles aromatiques

4.2.4. Résidu carboné

Lors de la pyrolyse des phénomènes de contraction volumique ont lieu ainsi que des pertes de masse, comme montré Figure 15, accompagnées par la formation de porosités.

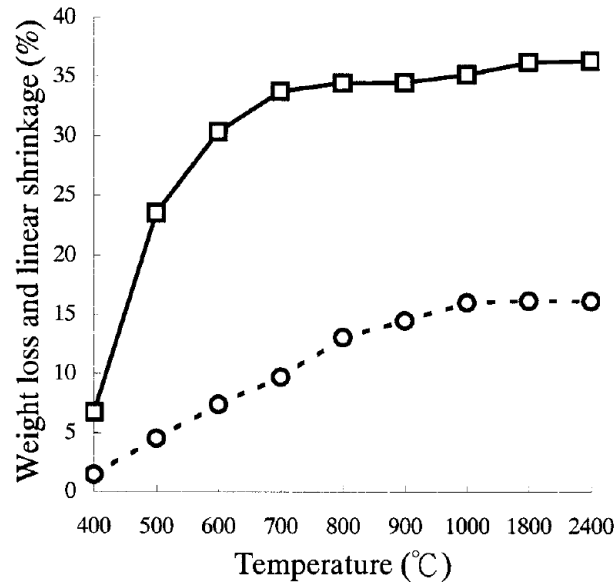
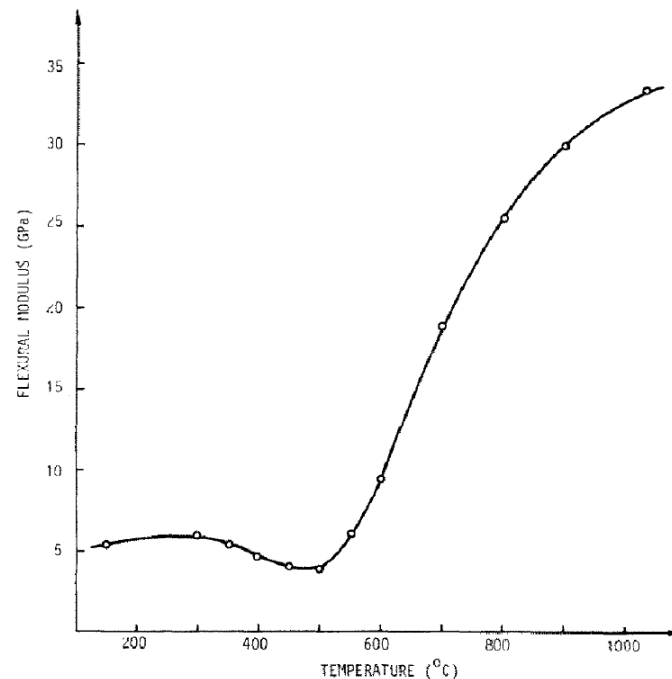


Figure 15 : Perte massique (□) et retrait linéaire (○) d'une résine phénolique en fonction de la température⁶¹

En dessous de 700 °C, le retrait est dû à la condensation, conduisant à une réticulation du polymère pour conduire à la formation du carbone vitreux. Au-dessus de 700 °C, le retrait est attribué au réarrangement de la structure carbonée. Au-delà de 1 000 °C, le retrait est très faible.

De plus les propriétés mécaniques de la résine varient avec la température comme montré Figure 16. Le module de flexion passe par un minimum en raison de la fissuration et de la porosité créée, puis augmente lors du réarrangement du carbone résiduel.

Enfin, il a été montré que le résidu carboné avait une plus forte teneur en oxygène et hydrogène lorsque la vitesse de chauffage augmentait. La présence de cet oxygène diminuerait la conductivité thermique du résidu carboné.

Figure 16 : Variation du module en flexion avec la température⁶²

4.3. Bilan sur les résines phénoliques

4.3.1. Avantages

Les résines phénoliques présentent de bon rendement carbone autour de 60 %. De plus, elles possèdent une très bonne résistance à la chaleur, une très bonne stabilité dimensionnelle, une faible conductivité thermique et une haute résistance mécanique. Les résines phénoliques ont une faible teneur en oxygène ce qui limite la formation d'espèces volatiles carbonées tel le CO ou le CO₂. Elles présentent aussi une quantité non-négligeable de liaison C-H permettant, entre autres, la formation de H₂ et CH₄, espèces gazeuses indispensables au phénomène de refroidissement par transpiration.^{32,63,64}

4.3.2. Inconvénients

Dans les résines phénoliques, il reste cependant des résidus de formaldéhyde et de phénol. La plupart des résols possèdent des taux de formaldéhyde libre assez faibles mais des quantités de phénol non négligeables (10 à 20 %). Or le formaldéhyde est reconnu cancérigène de catégorie 1 pour l'homme par l'IARC depuis 2004⁶⁵ et est classé CMR 1b. En conséquence, à l'horizon 2022 la réglementation européenne REACH va faire entrer ce composé dans l'annexe XIV ce qui signifie une interdiction de commercialisation si présent dans la résine finale au-delà de 0,1 % (seuil sous lequel il n'est plus nécessaire de le mentionner sur la FDS). Le phénol quant à lui est toxique et CMR 2 et, s'il n'est pour le

moment pas visé par une procédure d'interdiction REACH, il existe un risque non-négligeable que cela arrive et sa pérennité ne peut donc pas être garantie au-delà de 2030.

Par ailleurs la résine pose des problèmes de stockage. En effet la résine « mûrit » à température ambiante et peut donc potentiellement régénérer du formaldéhyde. De plus, la résine est sensible à la thermo-oxydation durant les temps de conservation à température ambiante.⁶⁶ Ce qui implique pour limiter ces phénomènes un stockage des résines à une température maximum de 4 °C.

En conclusion, et en particulier pour les problèmes de toxicité des résines phénoliques, la recherche de voies de modification ou de substitution est cruciale.

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

Bien que les résines phénoliques soient les plus utilisées actuellement, d'autres résines peuvent être envisagées pour la fabrication de composites ablatifs, ce paragraphe présentera une liste la plus exhaustive possible de polymères décrits dans la littérature et possédants des rendements carbone après pyrolyse supérieurs à 50 %.

5.1. Polymères issues d'une polycondensation

Une réaction de polycondensation est un type de polymérisation lors de laquelle les monomères réagissent entre eux en libérant des sous-produits comme par exemple H₂O, NH₃, CH₃OH, etc.

5.1.1. Polyfuraniques (PF)

Par souci d'éco-responsabilité, le domaine des polymères basés sur des ressources renouvelables a gagné en intérêt ces dernières années. Parmi ces matériaux, il faut notamment mentionner les PF qui sont des polymères constitués d'enchaînements de motifs furaniques.

5.1.1.1. Synthèse

Le furfural est un sous-produit de l'industrie du sucre disponible en très larges quantités. Industriellement, le furfural est réduit en alcool furfurylique comme illustré Figure 17, par hydrogénation catalytique en présence de Ni et Cu/CrO.⁶⁷ S'en suit la synthèse de la résine en conditions acide (pH 3-5) à une température entre 80 et 100 °C. La condensation donne des oligomères linéaires avec des motifs furaniques liés entre eux par des ponts méthylène ou éther. Toutefois, le pont éther peut se dégrader par perte de formaldéhyde et conduire à un pont méthylène.⁶⁸

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

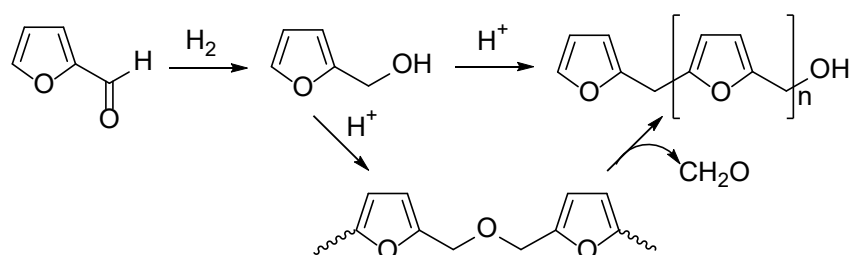


Figure 17 : Synthèse d'une résine furanique

La réticulation se déroule en milieu acide avec un catalyseur organique ou inorganique tel : l'acide chlorhydrique, l'acide *para*-toluènesulfonique, l'acide maléique, le sulfate d'ammonium... Cette réaction peut aussi être catalysée par des acides de Lewis comme par exemple le chlorure de zinc. La température de réticulation et la durée de la réticulation sont intimement liées à la force de l'acide. Par exemple, avec l'acide sulfurique la réticulation aura lieu à température ambiante.⁶⁹

In fine, un polymère noir et très réticulé est obtenu, qui ne peut résulter de la formation d'une structure linéaire. La couleur noire s'expliquerait par un développement de la conjugaison avec départ d'un hydrure et d'un proton dont le mécanisme simplifié est donné Figure 18.⁶⁸

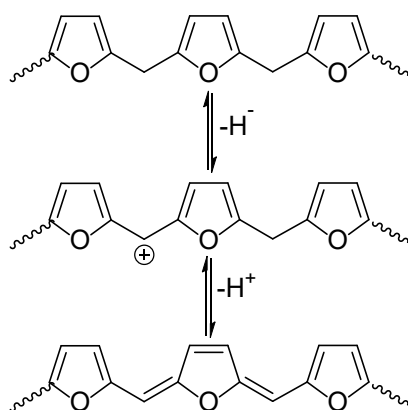


Figure 18 : Développement des insaturations conjuguées dans un polymère furfurylique

Les mécanismes de réticulation présents dans la littérature sont donnés Figure 19.⁷⁰ Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la réticulation des résines PF. Un premier mécanisme fait l'hypothèse de la formation d'un carbocation primaire au niveau d'un motif hydroxyméthyle. Ce carbocation pourrait alors réagir directement avec un pont méthylène selon un mécanisme qui reste à élucider (1) ou pourrait être attaqué par l'une des doubles liaisons du système (2). Cependant, la formation d'un carbocation primaire est difficile et l'attaque par une double liaison selon le mécanisme (2) implique la rupture de la conjugaison du système et la perte d'aromaticité, ce qui n'est généralement pas favorisé.

Un troisième mécanisme, mettant en jeu une réaction de Diels-Alder a été proposé (3), cependant ces réactions sont des équilibres chimiques et donc réversibles mais aucune preuve de la thermoréversibilité des résines furaniques n'a été apportée.

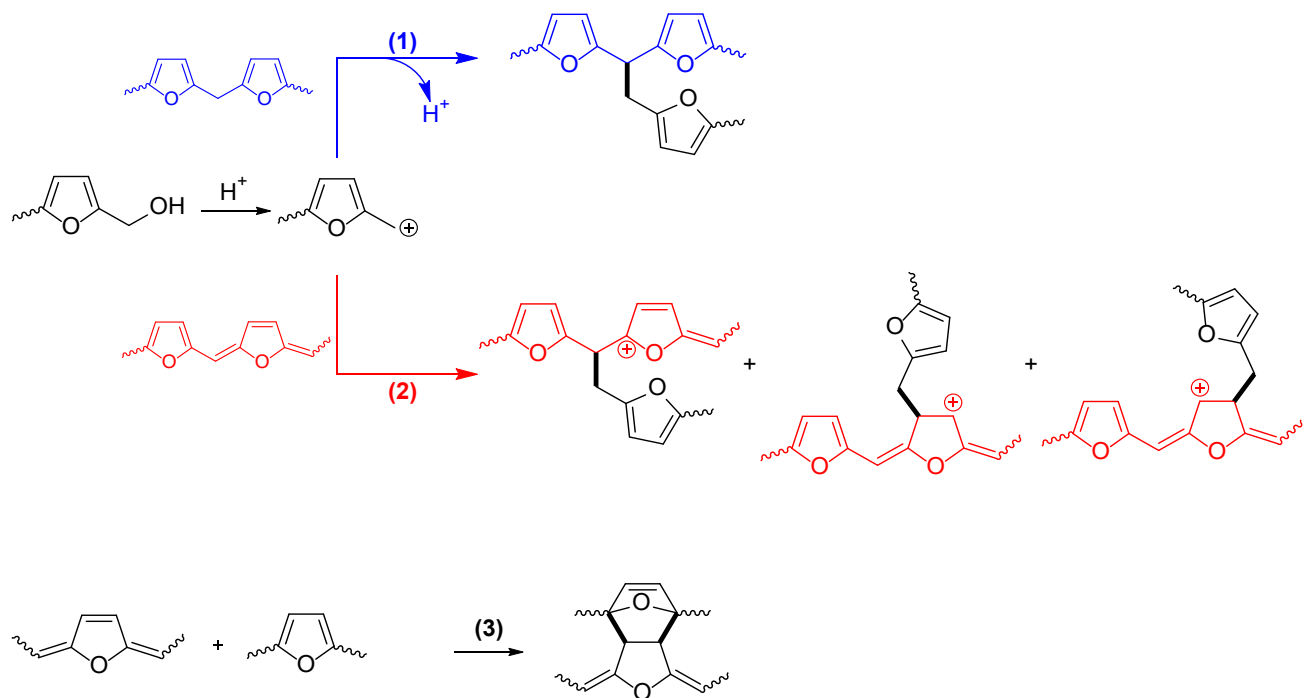


Figure 19 : Réactions suggérées de réticulation des résines furaniques

5.1.1.2. Propriétés

Ces résines présentent une excellente résistance à la traction et une très bonne stabilité dimensionnelle, mais aussi de très bonnes propriétés mécaniques à température élevée. Cela est couplé avec un rendement carbone après pyrolyse similaire aux résines phénoliques entre 55 et 65 %. De plus, leur structure qui ne présente pas de groupements fonctionnels leur confère une résistance exceptionnelle aux agents chimiques tels les acides, les bases ou les solvants. Ces polymères sont aussi résistants à la chaleur avec des températures d'utilisation longues autour de 150 °C. Toutefois, lors de la réticulation, la résine libère des composés de faible masse molaire entraînant un retrait de volume important et une fragilité de la résine durcie. De plus, au regard de sa structure hétérocyclique, la résine est très sensible à l'oxydation.^{71,72} Il convient aussi de garder à l'esprit que la génération de formaldéhyde pourrait être un point critique ainsi que la toxicité de l'alcool furfurylique. En effet, les résines contiennent en général entre 45 et 95 % de ce monomère et l'Union Européenne recommande de diminuer le taux à 30 % en raison de son caractère cancérigène supposé.

Récemment TransFurans Chemicals (TFC) a développé la Furolite™, une résine furanique haute performance non toxique à deux composants. La résine et le catalyseur sont mélangés avant une réticulation à une température proche de 100 °C.⁷³ Ce type de résine est donc intéressant pour réaliser des composites pour l'aérospatial.

5.1.2. Polybenzimidazoles (PBI)

Un intérêt considérable a été porté aux polymères hétéroaromatiques en raison de leurs bons rendements après pyrolyse. Ces polymères sont composés d'un système aromatique contenant un hétérocycle. Les PBI appartiennent à cette classe de polymère.

5.1.2.1. Synthèse

La synthèse classique d'un polybenzimidazole est donnée Figure 20.⁷⁴

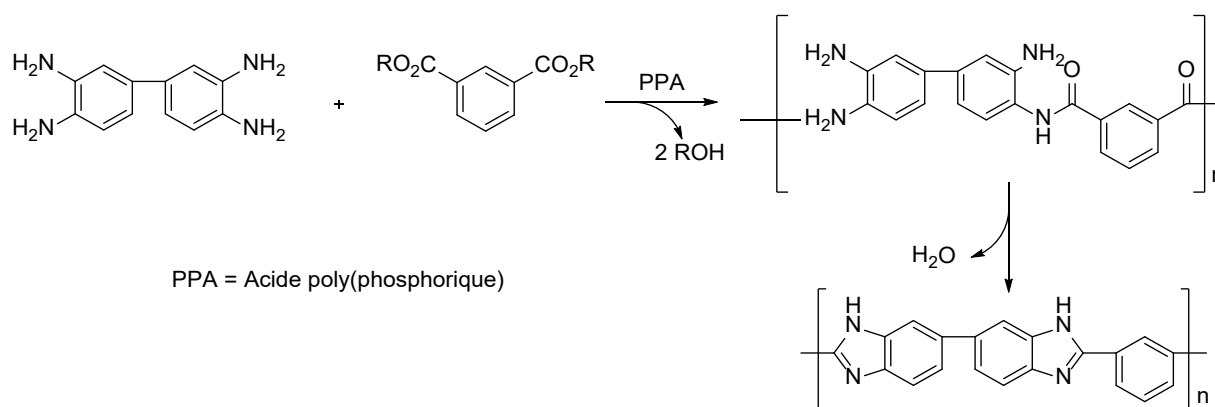


Figure 20 : Synthèse d'un polybenzimidazole

En milieu acide, une tétramine réagit avec un ester pour conduire à la formation d'un prépolymère polyamide qui va ensuite se cycliser pour donner un imidazole. Cependant, la tétramine est sensible à l'oxydation ce qui impose une extrême pureté des monomères, une autre limitation de cette amine est sa toxicité. De plus, le PPA est trop visqueux pour être utilisé dans la production de masse de polybenzimidazoles. Enfin, les PBI existent sous forme de sel de phosphates, imposant des procédés contraignants de neutralisation par traitement basique. Des voies d'amélioration ont été proposées comme l'utilisation de l'isophtalaldéhyde disulfite qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'acide avec des polymères aux performances égales.⁷⁵

5.1.2.2. Propriétés

Les polybenzimidazoles offrent une combinaison très intéressante entre propriétés mécaniques et thermo-stabilité. Ils possèdent une température de transition vitreuse très élevée (425 °C), de hautes températures de décomposition (500-600 °C), une bonne résistance à l'oxydation et un très bon rendement carbone après pyrolyse autour de 80 %.⁷⁶ Le prépolymère est introduit dans le renfort par des techniques en voie fondue puis le matériau pré-imprégné est durci.⁵² La NASA a étudié l'utilisation de tels polymères pour la protection thermique car ils permettent entre autre d'obtenir un résidu carboné très organisé avec un minimum de contraction et des bonnes propriétés mécaniques. De plus, comme le résidu après pyrolyse contient de l'azote interstitiel, cela diminue sa conductivité thermique par rapport au

graphite. Enfin, l'absence d'oxygène dans la structure du polymère limite l'oxydation interne du résidu carboné.⁷⁷ Néanmoins, si les PBI présentent des performances ablatives intéressantes, l'inconvénient majeur est sans doute leur fabrication qui nécessite des pressions et des températures élevées (1,4 MPa, 300-350 °C).⁵²

5.1.3. Polybenzoxazoles (PBO)

Les PBO sont des polymères aromatiques hétérocycliques auxquels les motifs benzoxazole confèrent de remarquables performances.

5.1.3.1. Synthèse

Il existe deux méthodes classiques de synthèse des polybenzoxazoles comme illustré Figure 21.⁷⁸ La voie A a lieu en une seule étape, par réaction entre un bis(*o*-aminophénol) et un diacide aromatique en utilisant un catalyseur acide comme l'acide polyphosphorique (PPA). Cette voie est très peu utilisée mais permet la production de fibres de très hautes performances supérieures par exemple aux polyaramides. Le désavantage majeur de cette voie est la présence résiduelle d'acide qui entrave gravement la qualité des fibres en raison d'une hydrolyse à haute température du cycle oxazole.

La voie B se déroule en deux étapes à température ambiante par la formation en solution d'un poly(*o*-hydroxyamide) par réaction entre un bis(*o*-aminophénol) et un diacide aromatique. S'en suit une cyclodéshydratation thermique soit directe soit en solution.

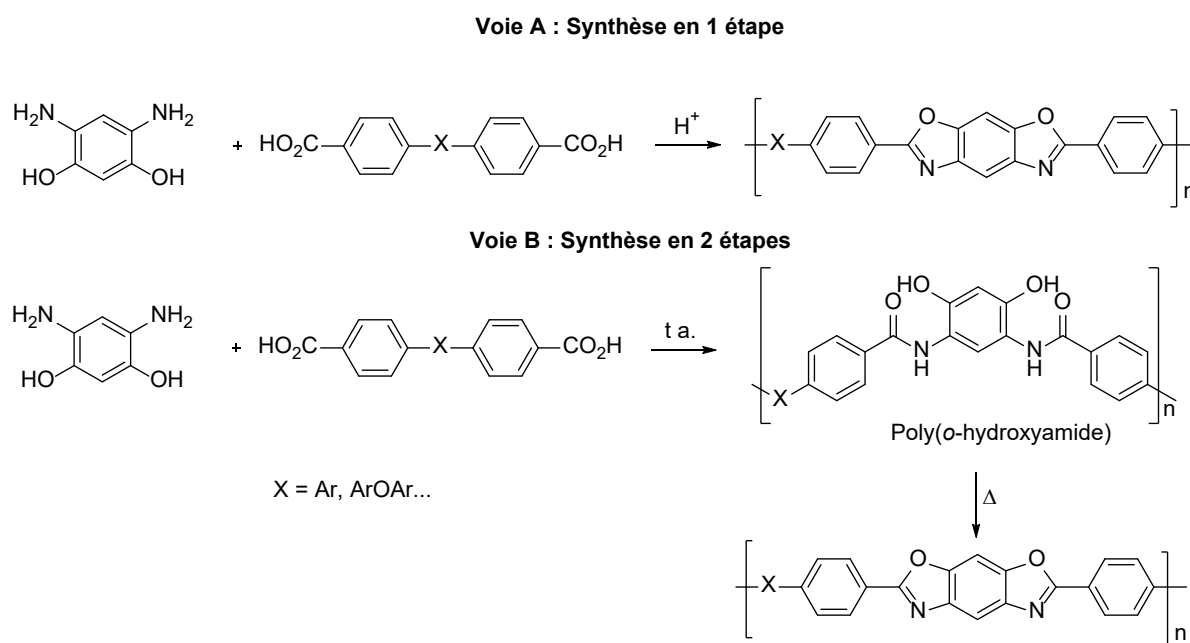


Figure 21 : Synthèse des polybenzoxazoles

5.1.3.2. Propriétés

La structure hautement aromatique de ces polymères leur confère des performances exceptionnelles comme une remarquable stabilité thermique (température de dégradation

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

~ 600 °C), une extrêmement haute résistance à la traction, une bonne résistance aux agents chimiques ou un excellent rendement carbone autour de 70 %. Toutefois, cette haute aromaticité limite considérablement leur utilisation et présente des inconvénients majeurs de synthèse et de fabrication. En effet les polybenzoxazoles :

- ne sont solubles que dans des acides forts
- leur température de décomposition est inférieure à leur point de fusion
- le bis(*o*-aminophénol) est extrêmement cher et sensible à l'air

Aussi, pour surmonter ces problèmes, en particulier de solubilité du précurseur poly(*o*-hydroxylamine) et d'obtenir une résine, différentes approches ont été testées. On peut citer l'introduction d'un précurseur soluble par utilisation d'un aminophénol différent.⁷⁹ Cependant, dans ce cas la solubilité n'est que très peu améliorée. Il a aussi été envisagé la silylation des fonctions amine et hydroxyle du bis(*o*-aminophénol), ce qui permet un accroissement de la solubilité dans la NMP ou le DMSO tout en conservant les propriétés thermiques et mécaniques.^{80,81}

Une autre approche a été le recours à un précurseur benzoxazine qui permet d'éviter le passage par l'intermédiaire poly(*o*-hydroxylamine), tout en obtenant des polybenzoxazoles avec des très hauts modules et une haute thermo-stabilité.⁷⁸

Aussi, malgré toutes ces études, l'utilisation des polybenzoxazoles en tant que matrice dans le domaine des composites demeurent très faibles et ils sont principalement utilisés dans le domaine des fibres de hauts modules.

5.1.4. Polyazométhyne (PAM)

Un polymère à base de Schiff ou polyazométhyne est défini comme contenant le groupe fonctionnel —CH=N— dans sa chaîne principale.⁸² La NASA s'est récemment intéressée aux bases de Schiff comme résine à haut rendement carbone pour la protection thermique.⁵¹

5.1.4.1. Synthèse

La synthèse d'un polymère azométhyne est donnée Figure 22.

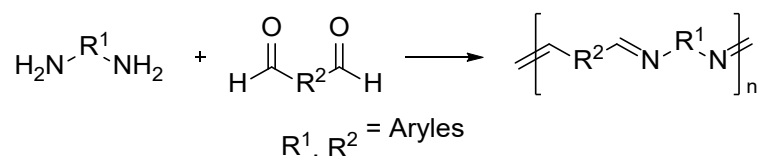


Figure 22 : Synthèse des polyazométhyne

Le problème rencontré avec les polyazométhyne est qu'ils ont tendance à précipiter même avec un DP_n faible (d'environ 3 ou 4). Des stratégies consistant à insérer des groupements pendants et solubilisants ont été étudiées mais qui s'accompagnent d'une diminution du rendement carbone après pyrolyse. Aussi, la NASA a développé une méthode

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

- polyimides à terminaison acétylène (Thermid[®])

5.2.1.1. Polyimides de condensation

Les polyimides de condensation sont synthétisés suivant la réaction montrée Figure 25.⁸⁴

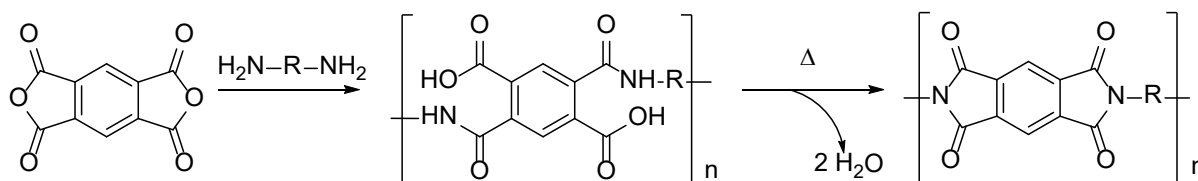


Figure 25 Synthèse d'un polyimide par condensation

Cependant, les polyimides de condensation posent de nombreux problèmes. En particulier, pour la mise en œuvre de composites, l'utilisation de solvant d'imprégnation est nécessaire. La thermo-cyclisation génère des espèces volatiles et donc de la porosité. De plus, le prépolymère acide-amine est instable et la cyclisation totale a lieu à haute température (300-350 °C). Aussi, ces résines ne sont pas utilisées pour réaliser de la protection thermique, et elles ne seront donc pas détaillées. L'attention sera portée uniquement sur les polyimides par addition.

5.2.1.2. Polyimides à terminaison nadique

5.2.1.2.1. Synthèse

La NASA sous l'impulsion de l'US Air Force initie un travail dans les années 60 sur la synthèse de résines à terminaisons réactives pouvant polymériser par polyaddition durant la mise en œuvre. Lors de leur première approche ils obtiennent des systèmes en solution dans le DMF avec des masses molaires d'environ 1 300 g.mol⁻¹. En poursuivant ses investigations, la NASA initie le projet « norbornene » dont le point culminant est le concept nommé PMR (Polymerization of Monomeric Reactants). Cette méthode consiste en une polymérisation *in-situ* pour former le polyimide. Ce procédé repose sur l'utilisation de 3 monomères en solution alcoolique :⁸³

- Une diamine
- Un dianhydride ou un acide-ester
- Un agent réticulant

Les réactifs sont en ratio molaire respectivement (n+1) / n / 2. L'apogée des PMR est sans nul doute le PMR-15 avec n = 2,087 et une masse molaire voisine de 1 500 g.mol⁻¹. La synthèse simplifiée du PMR-15 est donnée Figure 26.

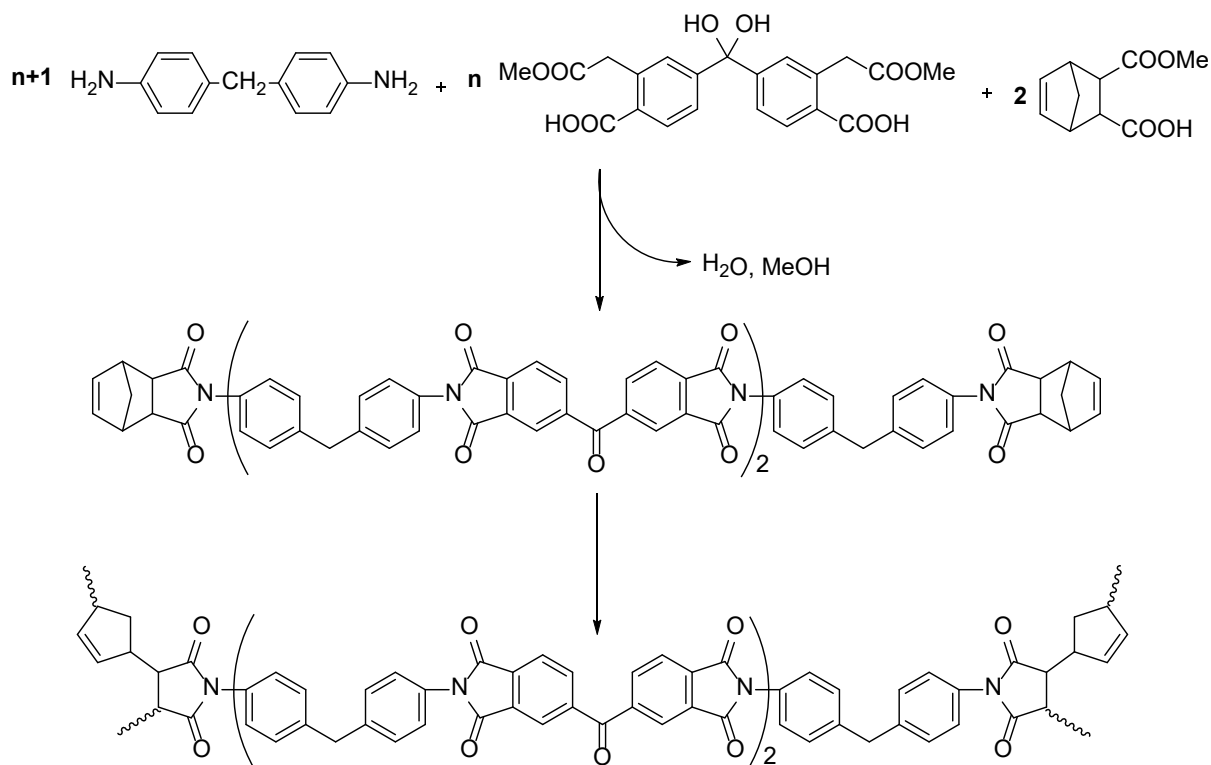


Figure 26 : Synthèse du PMR-15

Les réactions ont lieu en continu, une première étape de condensation (amidation puis imidation) conduisant à la formation d'un polymère linéaire et la réticulation par polyaddition donnant lieu à la formation d'un réseau tridimensionnel. En pratique, la solution de monomère imprègne la fibre à une température entre 120 et 230 °C et les monomères subissent une polymérisation *in-situ*.⁸⁵ La polymérisation a lieu en autoclave afin d'éviter la libération de pentadiène issue d'une réaction de rétro Diels-Alder du motif norbornène et qui pourrait réagir avec le groupement maléimide.

5.2.1.2.2. Propriétés

Ce type de résine, et en particulier la PMR-15, est relativement aisée à mettre en œuvre et donne des composites de haute qualité. La PMR-15 possède un bon rendement carbone après pyrolyse (voisin de 66 %). Cependant, des limites persistent, en particulier des préoccupations sur la toxicité des diamines aromatiques et une sensibilité à l'environnement qui les rends difficiles à stocker (à titre indicatif la PMR-15 a une durée de conservation de 3 semaines à température ambiante).⁸⁶ De plus, pour atteindre des performances thermomécaniques souhaitables, il est nécessaire d'utiliser des températures de post-durcissement élevées (ex : 371 °C durant 24 h). Cependant, malgré une utilisation encore aujourd'hui limitée, elle demeure une résine de référence car elle offre un bon équilibre entre faisabilité et propriétés.⁸⁷ Des améliorations ont été proposées pour les PMR de 2^{èmes} générations avec l'insertion des groupements CF_3 afin d'améliorer leur stabilité thermique et leur stabilité vis-à-vis de la thermo-oxydation. Cependant leurs coûts prohibitifs rend ces résines peu utilisées.⁸⁵

5.2.1.3. Bismaléimides (BMI)

5.2.1.3.1. Synthèse

La synthèse des bismaléimides est détaillée Figure 27.⁸⁸

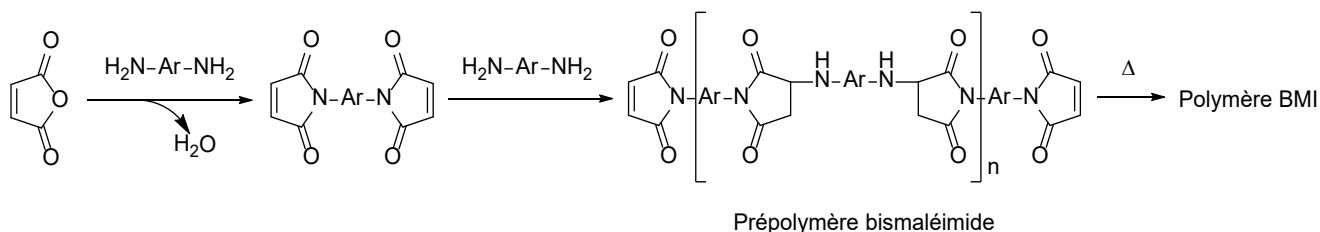


Figure 27 : Synthèse d'un polymère BMI

Lors de la réaction entre l'anhydride maléique et une diamine aromatique, il y a formation du bismaléimide. La réaction entre la diamine aromatique et le BMI permet d'accéder à une résine dont le degré de conversion est contrôlé. La résine est ensuite réticulée sous conditions thermiques donnant lieu à un réseau réticulé compact.

5.2.1.3.2. Propriétés

Bien que les BMI aient des propriétés thermiques et mécaniques remarquables à hautes températures, ces dernières souffrent de nombreuses contraintes. Le polymère réticulé est très fragile et le pré-polymère a un haut point de fusion et est peu soluble dans les solvants organiques et enfin le rendement carbone après pyrolyse est modeste (voisin de 50 %). De plus, les matériaux à base de BMI sont très chers, très sensibles aux impacts et ont une fragilité beaucoup trop importante pour être utilisés comme matériaux structuraux.⁸⁹

5.2.1.4. Polyimides à terminaison acétylène

5.2.1.4.1. Synthèse

Dans les années 70, l'US Air Force lance un programme sur les polyimides à terminaison acétylène. La réaction, détaillée Figure 28, consiste en la réaction d'une diamine aromatique avec un anhydride en présence de 3-éthynylaniline pour conduire soit à un acide amide soluble dans l'acétone ou une structure imide soluble dans la NMP.⁸³

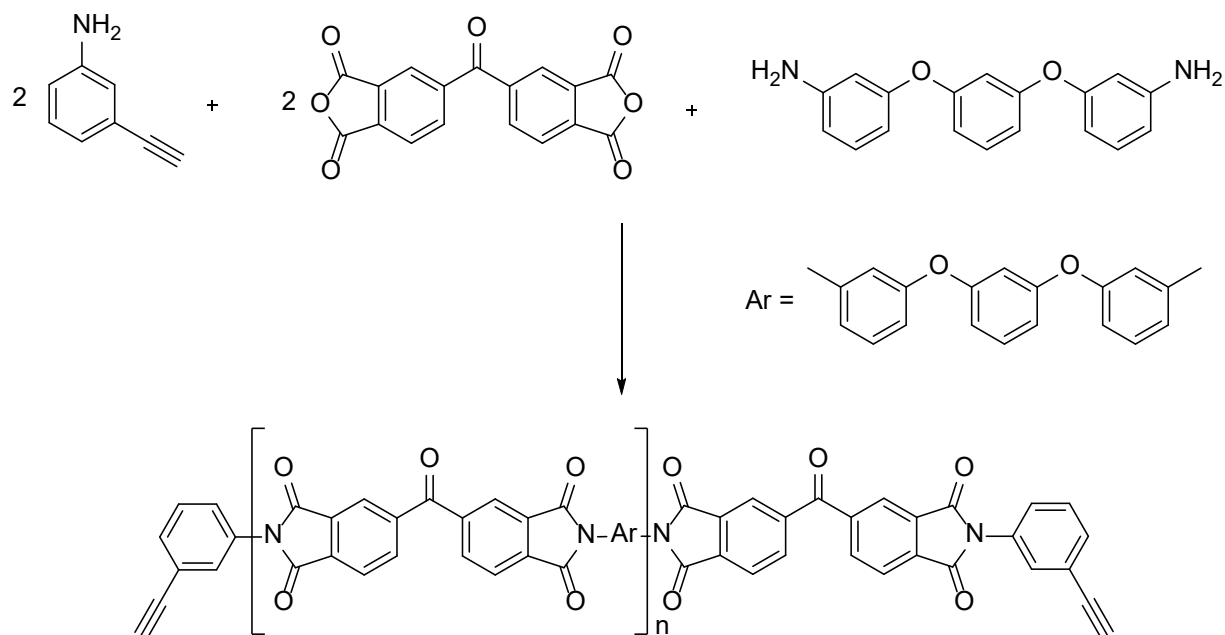


Figure 28 : Synthèse d'un polyimide acétylène

5.2.1.4.2. Propriétés

Le premier produit commercial de cette famille de polyimides est lancé en 1975 sous l'appellation Thermid 600[®]. Ces matériaux ont une faible viscosité à l'état fondu et des Tg élevées (~ 330 °C).⁸⁷ Toutefois la résine présente une faible fenêtre de processabilité. En effet, la résine fond à une température proche de 200 °C et commence immédiatement à polymériser. Aussi, son utilisation par rapport aux PMR ou aux bismaléimides reste marginale.

5.2.2. Polybenzoxazines (PBZ)

Les PBZ sont des résines de polyaddition dérivées des systèmes phénoliques et construites autour d'un cycle de Mannich. Ces résines ont gagné en intérêt pour répondre aux problèmes inhérents aux phénoliques.

5.2.2.1. Synthèse

Les monomères benzoxazine sont obtenus par condensation de Mannich entre un aldéhyde, une amine et un dérivé phénolique comme illustré Figure 29.⁹⁰

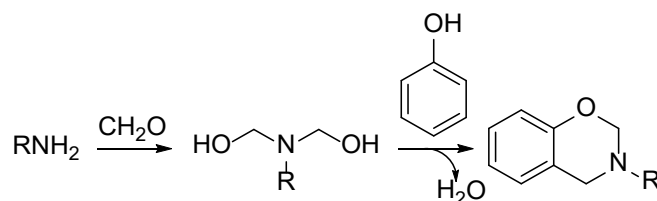


Figure 29 : Synthèse des benzoxazines

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

S'en suit la polymérisation suivant le mécanisme donné Figure 30. L'ouverture du cycle entraîne la formation d'une imine qui peut être attaquée par le carbone d'une autre benzoxazine.

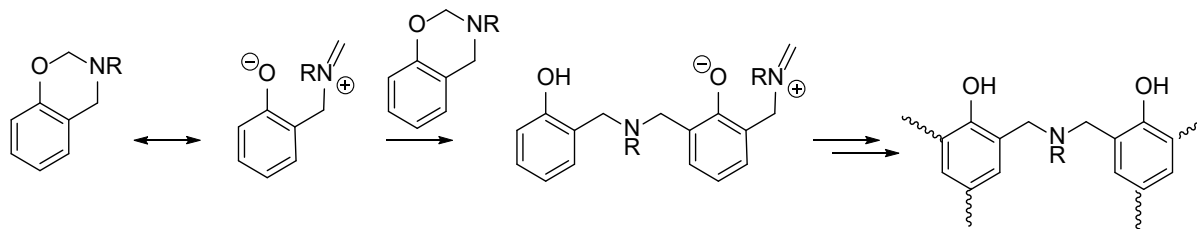


Figure 30 : Polymérisation des benzoxazines

La polymérisation a lieu à des températures voisines de 180 °C. Pour accélérer la polymérisation, il est courant d'ajouter un catalyseur qui peut être soit acide soit basique.

5.2.2.2. Propriétés

Les PBZ présentent de nombreuses similarités avec les résines phénoliques comme : une excellente résistance à la chaleur et aux agents chimiques, de bonnes propriétés mécaniques ou un rendement carbone après pyrolyse autour de 60 %. Ils sont ainsi fréquemment utilisés dans les composites pour l'aérospatial.

Par ailleurs cette résine ne conduit pas à la formation de produits secondaires lors de la réticulation. Ces résines possèdent des propriétés qui leurs sont propres tel qu'une absence de retrait lors de la réticulation, une faible absorption d'eau, une bonne stabilité dimensionnelle et surtout une très large variété d'architectures moléculaires possibles grâce au groupement R porté par l'amine.⁹¹ Cependant, cette large variété d'architecture n'est pas sans conséquence sur le polymère final. Par exemple, lorsque le groupement R est un acétylène ou un nitrile cela conduit à des monomères multi fonctionnalisés tout en accroissant les propriétés thermiques du polymère et le rendement carbone à 70 %. En revanche, lorsque le groupement R est un allyle, il y a ajout de nœuds de réticulation qui s'accompagne d'une diminution du rendement carbone à environ 45 %.⁹⁰ En outre, les mono-benzoxazines conduisent à des polymères de faibles masses molaires voisines de 1 000 g.mol⁻¹ du fait de la compétition entre l'ouverture thermique du cycle et les réactions de propagation de chaîne. Aussi, les di- ou multi-benzoxazines sont préférentiellement utilisées.⁹⁰ Généralement, la synthèse de résines benzoxazine nécessite l'utilisation de phénol et formaldéhyde toutefois plusieurs équipes ont réussi à s'en affranchir en utilisant des benzylamines.^{92,93}

De nos jours, cinq monomères benzoxazine sont commercialisés dont la résine à base de bisphénol A (Figure 31) qui est la plus courante et qui offre les propriétés les plus intéressantes : des conditions douces de polymérisation, une viscosité basse à l'état fondu ou encore des propriétés thermiques intéressantes.⁹⁴

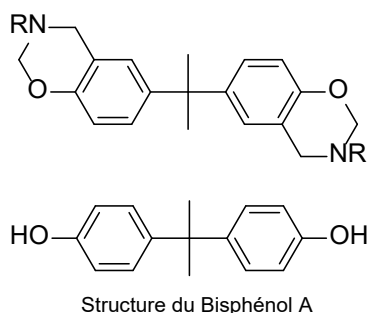


Figure 31 : Exemple d'une dibenzoxazine à base de bisphénol A

5.3. Polymères issues d'une réaction de polyaddition [2+2+2]

Un type bien connu de polyaddition est la cyclisation par réaction [2+2+2] dont le mécanisme est illustré Figure 32 qui sera le sujet de cette partie.

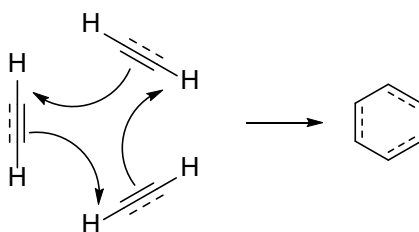


Figure 32 : Mécanisme d'une réaction [2+2+2]

5.3.1. Polyarylacétylènes (PAA)

Les PAA sont des polymères aromatiques hydrocarbonés. Ce type de polymère a commencé à être étudié dans les années 60 dans le but de développer des polymères thermostables nécessaires aux applications aérospatiales.

5.3.1.1. Synthèse

La synthèse d'un PAA est donnée Figure 33.⁹⁵

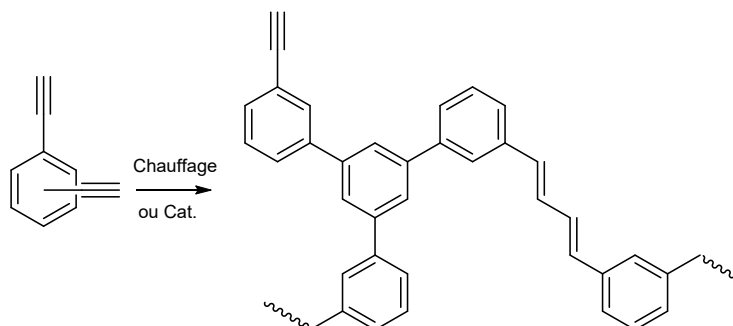


Figure 33 : Synthèse d'un polyarylacétylène

Les liaisons acétylène réagissent entre elles par voie thermique, photolytique ou encore catalytique. La voie de synthèse la plus utilisée est thermique et requiert l'utilisation

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

d'un catalyseur à base de nickel. Différentes réactions ont alors lieu : des couplages de Strauss, des réactions de Diels-Alder, des réactions [2+2+2] et des trimérisations et tétramérisations. En général, seul 30 % des liaisons acétylène subissent des réactions [2+2+2].⁹⁶

Par ailleurs, pour la mise en forme de résines à faible masse molaire la conversion des monomères est arrêtée entre 30 % et 90 %.

5.3.1.2. Propriétés

Ces polymères aromatiques hautement réticulés ont l'avantage de présenter une structure composée seulement de carbone et d'hydrogène. Cela leur confère un rendement carbone après pyrolyse très élevé, supérieur à 90 %. De plus, les polyarylacétylènes ont des propriétés thermiques exceptionnelles et une meilleure tenue à l'ablation que les résines phénoliques. En particulier lors de la pyrolyse où il y a un faible retrait et une faible reprise hydrique. Aussi, ce type de résine pourrait être utilisé pour les composites C/C. Cependant, les polyarylacétylènes sont fragiles et ont une faible tenue mécanique en raison de leur structure hautement réticulée. Par ailleurs pendant la polymérisation le large exotherme couplé à la vitesse de réaction particulièrement rapide peut causer une polymérisation flash voir des explosions. L'absence de groupement polaire dans la structure chimique peut en outre causer des problèmes d'adhésion interfaciale avec la fibre. Enfin, ce sont des polymères qui sont relativement onéreux comparés aux résines phénoliques.⁹⁵⁻⁹⁷

Pour l'ensemble de ces raisons, l'utilisation de tels polymères n'a pas dépassé l'échelle du laboratoire et préparer des composites sans défauts utilisant les propriétés de thermo résistance des polyarylacétylènes demeure un véritable défi.

5.3.2. Polycyanurates (PCN)

Une résine cyanate-ester se définit comme des monomères et/ou des oligomères contenant au moins deux terminaisons cyanate-ester ($-O-C\equiv N$) portés par un cycle aromatique. Après polymérisation de cette résine un PCN est obtenu.

5.3.2.1. Synthèse

La synthèse des polycyanurates est détaillée Figure 34.⁹⁸ Le monomère cyanate-ester est synthétisé en présence d'un dérivé bisphénolique, d'une base (typiquement une amine) et d'un donneur de cyanogène comme le bromure de cyanogène ou le chlorure de cyanogène. Cependant, les dérivés cyanogènes sont extrêmement toxiques.

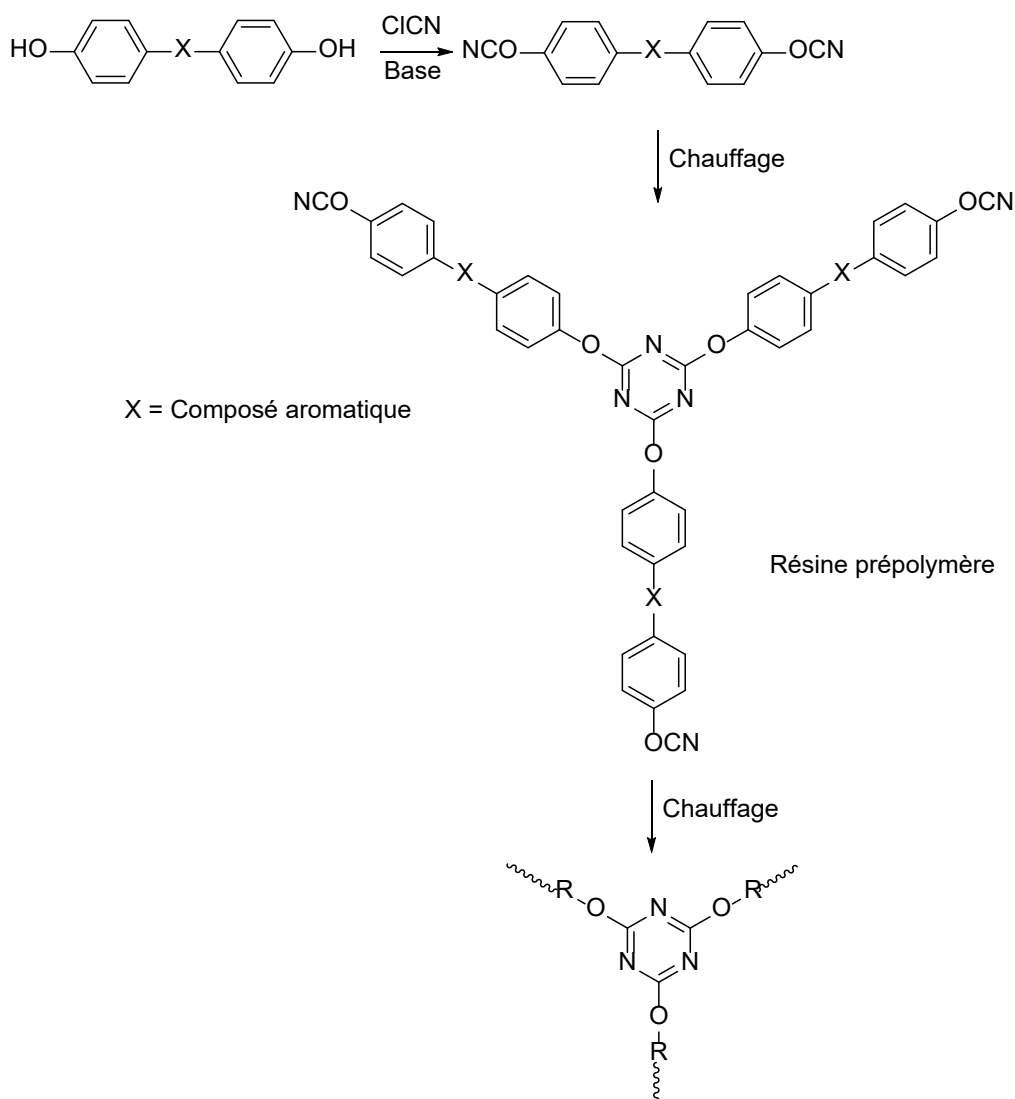


Figure 34 : Synthèse de des polycyanurates

Une autre voie de synthèse à partir d'un dérivé soufré et passant par un dérivé thiazotriazole a aussi été rapportée Figure 35. Cependant, dans cette synthèse les thiazotriazoles sont instables et peuvent même engendrer une explosion lorsqu'ils sont chauffés purs. De plus en raison des multiples étapes de synthèses et du faible rendement en cyanate-ester, cette voie n'est pas viable pour une montée en échelle.⁹⁹

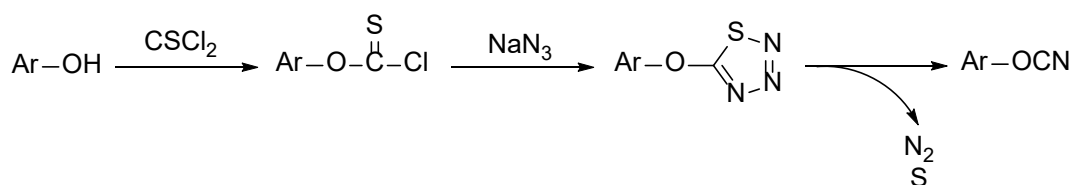


Figure 35 : Synthèse d'un cyanate-ester à partir d'un dérivé soufré

Avant d'aboutir à un réseau, un pré-polymère est synthétisé sous forme de résine. En général, la résine est arrêtée à un taux de conversion entre 25 et 40 % et des masses molaires comprises entre 1 000 et 2 000 g.mol⁻¹. Puis la résine est réticulée après mise en œuvre. La

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

purification de la résine est nécessaire puisque, comme illustré Figure 36, les motifs cyanate-ester peuvent réagir avec l'eau ou les alcools résiduels. Aussi, la synthèse de la résine doit être réalisée sous atmosphère inerte et sèche.

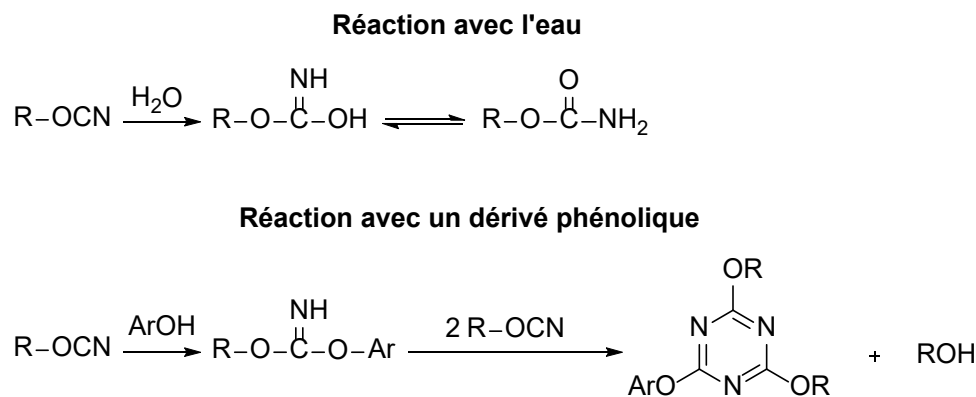


Figure 36 : Réactions secondaires des cyanates esters

Finalement, la réticulation permet la construction d'un réseau tridimensionnel. Sans catalyseur la réticulation est lente et réalisée en général entre 170 et 200 °C. L'ajout de catalyseur (sel de carboxylate, acide de Lewis ou amine) permet de diminuer la température de formation des polycyanurates et favorise la réaction de trimérisation dont le mécanisme est dépendant de la nature du catalyseur. En général pour augmenter la conversion des motifs cyanate-ester il est aussi ajouté un catalyseur hydroxylé (cf. Figure 36). En effet, il est très difficile de faire réagir 100 % des motifs cyanate-ester. La gélification a lieu lorsqu'environ 60 % des groupements réactifs sont convertit en triazines ce qui affecte la mobilité des molécules. Les groupements non réagis peuvent alors se dégrader comme vu précédemment, ce qui peut être un inconvénient majeur. Les propriétés mécaniques optimales sont en effet obtenues à plus de 85 % de conversion des groupements cyanate-ester et les propriétés de résistance chimique et de résistance à l'humidité sont obtenues à plus de 95 % de conversion. Même si la réaction de trimérisation est la plus importante (> 80 %), des réactions secondaires en faible proportion ont lieu comme la dimérisation ou la formation d'oligomères.

5.3.2.2. Propriétés

Les PCN possèdent des propriétés remarquables de stabilité thermique avec des températures de décomposition supérieures à 400 °C et des températures de transition vitreuse situées à 400 °C. Ils possèdent aussi par rapport aux résines phénoliques une plus haute énergie d'ablation, un bon rendement carbone après pyrolyse autour de 50-60 % et une meilleure stabilité du résidu carboné.

Cependant, les dérivés cyanogènes nécessaires à la synthèse des monomères sont extrêmement toxiques. Par ailleurs, les propriétés physiques du polymère sont intrinsèquement liées à son architecture moléculaire. Aussi, trois principales approches sont discernées dans l'optimisation de ces polymères :¹⁰⁰

- Varier les groupements pontants X (cf. Figure 34) sur le dérivé phénolique par exemple avec des phénylphosphines
- Utiliser des groupements cyanate-ester téléchéliques, ce qui permet d'accroître les propriétés mécaniques du matériau par l'ajout de nœuds de réticulation supplémentaires
- Réaliser de la copolymérisation par exemple des cyanates novolaque, cyanate époxy...

L'absence de départ de volatils est un réel avantage pour la mise en œuvre de composite à faible porosité. Toutefois, la haute enthalpie de la réaction (105 kJ.mol^{-1}) rend la polymérisation très exothermique et peut entraîner des défauts sur le composite final ainsi que limiter la taille des pièces réalisées. Par ailleurs la présence d'eau absorbée par la fibre peut nuire à la résine ou l'interface fibre-matrice et générer la formation de cloques ou de délaminage. L'inconvénient majeur de ces résines est la haute réticulation des structures qui amène à une augmentation notable de la densité laissant des groupements cyanate-ester non réagis or ces groupements sont très sensibles à l'hydrolyse. Une méthode étudiée pour parvenir à la conversion totale des cyanates ester est l'ajout de petite quantité d'un mono cyanate-ester durant la réticulation.¹⁰¹ Afin de diminuer l'absorption d'eau par la résine, il a aussi été envisagé d'introduire des groupements apolaires de type méthyle sur la structure, mais qui affectent la thermo-stabilité du polymère.¹⁰¹

Les résines cyanate-ester sont actuellement utilisées dans l'aérospatial en remplacement des phénoliques. À titre d'exemple, la résine PT-15 est une résine commercialisée par Lonza utilisée pour des applications aérospatiales ou la réalisation de composites. Toutefois synthétiser des monomères sans procédé dangereux tout en ayant une conversion totale de la résine lors de la polymérisation demeure un domaine à étudier.

5.3.3. Polyphthalonitriles (PPN)

Les matériaux à base de PPN ont atteint un haut niveau de maturité et sont utilisés actuellement dans certaines applications (matrice de composites pour les sous-marins américains). Par ailleurs, la NASA a publié en 2016 que les phtalonitriles seraient une très bonne alternative aux résines phénoliques pour les systèmes de protection thermique.¹⁰²

5.3.3.1. Synthèse

5.3.3.1.1. Monomère

Le premier polymère PN est découvert en 1934. Toutefois un très grand travail sur les PN initié par Keller commence dans les années 80. Il introduit une méthode de synthèse des monomères par un déplacement nucléophile d'un groupement nitro activé par les groupements nitrile comme illustré Figure 37. Cette méthode rentable permet d'accéder à une très large variété de monomères.¹⁰³

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

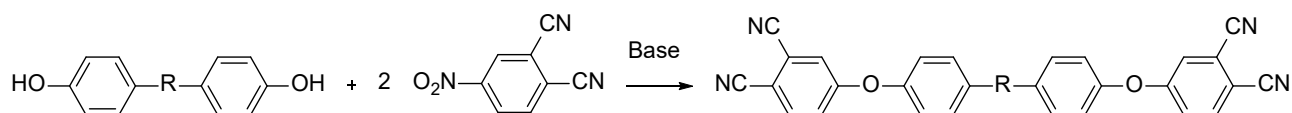


Figure 37 : Exemple de synthèse des monomères PN

5.3.3.1.2. La polymérisation

- *Principe et mécanisme*

Une fois « durcis » les polymères présentent une très bonne stabilité thermique au-delà de 250 °C et ce, pendant des temps prolongés avec une absorption d'eau inférieure à 1,5 %. Toutefois le durcissement est difficile à réaliser seulement thermiquement, imposant l'ajout d'un catalyseur. Typiquement, la conversion des monomères en polymères est réalisée en 2 étapes :

- tout d'abord le durcisseur est ajouté en voie fondu à température ambiante. À ce stade, une résine (ou prépolymère) est obtenue sous forme d'un solide amorphe soluble dans la plupart des solvants organiques et stockable indéfiniment à température ambiante.
- S'en suit une 2^{ème} étape où la résine est chauffée entre 250 et 350 °C pour la réticuler.

La concentration de catalyseur et la température déterminent le temps de réaction.¹⁰⁴ Le mécanisme général proposé par Liu *et al.* est donné Figure 38.¹⁰⁵ Un catalyseur nucléophile active le carbone du nitrile tandis qu'un catalyseur électrophile active l'azote. Le mécanisme implique soit une cyclisation intra- soit intermoléculaire. La réaction intramoléculaire conduit à la formation d'isoindolines puis à des cycles phtalocyanine tandis que la réaction intermoléculaire conduit à des triazines.

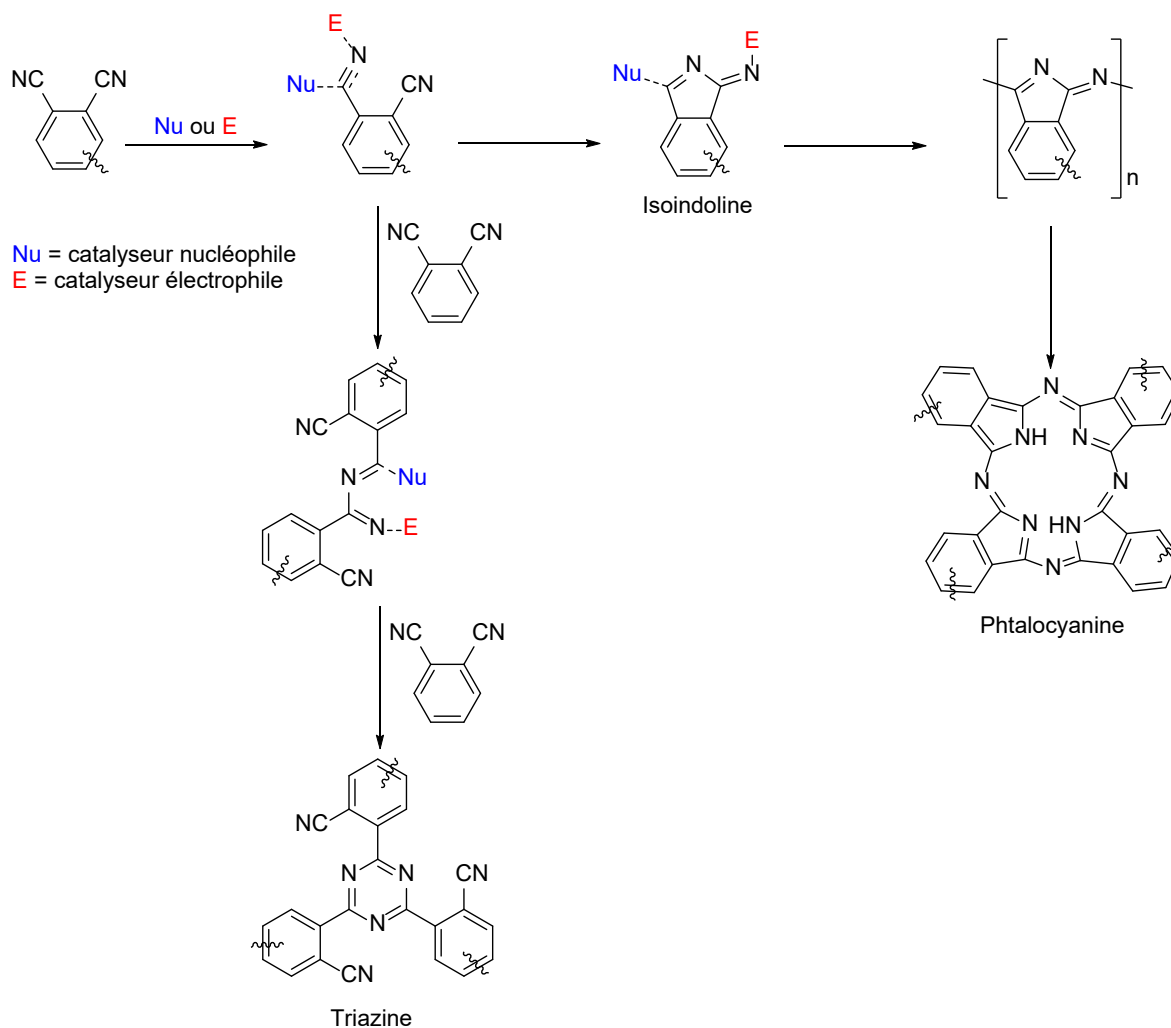


Figure 38 : Mécanisme général de polymérisation des polyphthalonitriles proposé par Liu *et al.*¹⁰⁵

- *Catalyse électrophile*

Polymérisation avec des métaux ou des sels de métaux

Lors du durcissement avec un métal (Mg, Ba, V, Mo...) ou un sel de métal (ZnBr, ZnCl, PtCL...), celui-ci est généralement ajouté en quantité stœchiométrique. Or, même si un très léger excès est ajouté, le métal peut attaquer le cycle aromatique à des températures supérieures à 280 °C et la température de durcissement n'est que très légèrement diminuée (~20 °C).¹⁰⁶ Cette voie de durcissement n'est donc pas utilisée industriellement.

Polymérisation avec des acides

Historiquement, les acides ont été introduits pour surmonter la formation des porosités en présence d'un catalyseur de type amine, le meilleur compromis étant un acide proton-donneur (H₂SO₄, APTS...) ou électro-accepteur (ZnBr₃...). En fonction de l'acide, le catalyseur peut être de l'état de traces et jusqu'à 40 % en masse. Cette polymérisation n'est que très peu utilisée.

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

- *Catalyse nucléophile*

Polymérisation avec des hydroxyles

Les groupements hydroxyle des phénols peuvent réagir avec les groupements nitrile pour former des isoindolines. Les hydroxyles aliphatiques étant moins réactifs que les hydroxyles aromatiques, les dérivés phénoliques sont donc privilégiés. Le durcissement avec ajout d'un dérivé phénolique est réalisé soit par polymérisation en solvant soit par polymérisation thermique. En voie solvant, le monomère phtalonitrile est dissout dans un solvant et l'agent durcissant est ajouté en suspension puis chauffé jusqu'au stade résine. Le solvant est alors éliminé avant la polymérisation. Cette méthode implique la formation d'une porosité non négligeable. La méthode thermique consiste à ajouter le dérivé phénolique entre la température de fusion des monomères et la température de décomposition du polymère. Le réseau final est composé de phtalocyanine, de cycles triazines et d'isoindolines en proportions variables.¹⁰⁷

Polymérisation avec des amines

Les monomères à forte aromaticité peuvent être difficiles à polymériser. Cela a pu être surmonté grâce à l'utilisation d'amines qui vont activer les groupements nitrile. Les amines primaires sont préférables pour augmenter la réaction de polymérisation par rapport aux amines secondaires et tertiaires qui en raison de leur encombrement stérique ont une activité catalytique plus faible. Le choix de l'amine n'est limité que par son point d'ébullition et sa température de décomposition. Comme avec les dérivés phénoliques, la polymérisation a lieu en voie solvant ou thermique.¹⁰⁶ Cependant, même après une post-cuisson à 375 °C, un tiers des groupements nitrile demeurent non réagis.¹⁰⁸

Assez généralement une diamine est utilisée, en particulier la 1,3-bis(3-aminophénoxy)benzène (***m*-APB**) en petite quantité (1-2 w%). Cependant, cette amine peut se volatiliser durant la polymérisation ($T^{\circ}_{\text{ébullition}} = 107 \text{ °C}$) ainsi il s'est avéré nécessaire de développer des amines avec de plus hauts points d'ébullition et points de décomposition. Dans cette optique, des amines avec des groupements électroattracteurs ont été considérées : la ***p*-BAPS** et la ***m*-BAPS**. Ces amines présentent deux avantages : elles sont moins volatiles à la température de durcissement et sont moins réactives que la ***m*-ABP**. Elles sont donc plus adéquates pour réaliser des composites par RTM ou infusion.¹⁰⁹

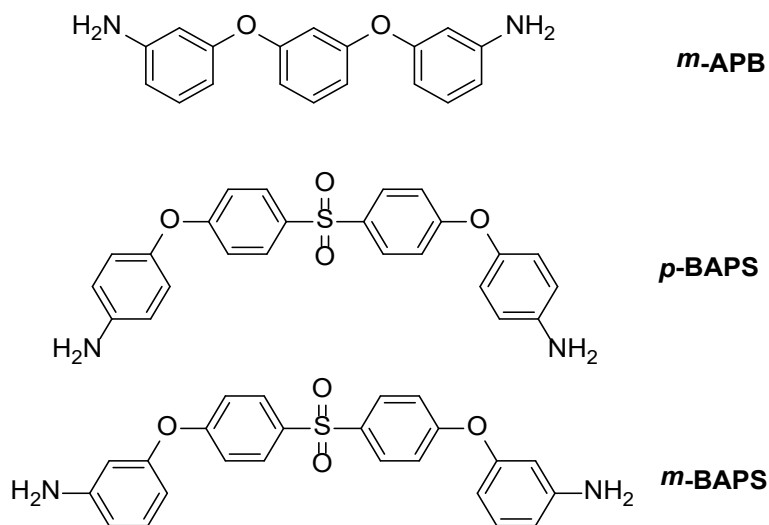


Figure 39 : Durcisseurs diamine pour PN

- *Auto-polymérisation*

Le problème des polymérisations catalysées est que le comportement de durcissement est dépendant de la dispersion du catalyseur. De plus, en raison des faibles quantités ajoutées, des conditions souvent extrêmes sont nécessaires pour assurer une distribution uniforme. Enfin, la décomposition du catalyseur lors de la montée en température peut être un réel problème. Récemment, un intérêt a été porté à la synthèse de monomères qui s'auto-polymérisent. L'idée a été d'ajouter un groupement hydroxyle ou une amine directement sur la structure du monomère.¹⁰⁶ Un exemple est donné Figure 40.¹¹⁰ Le polymère obtenu présente une excellente stabilité thermique et un rendement carbone après pyrolyse de 70 %.

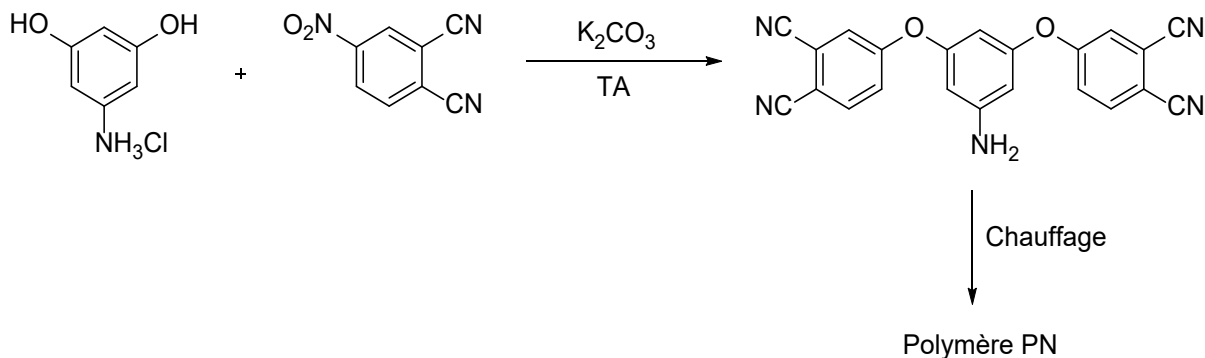


Figure 40 : Synthèse d'un polymère auto-polymérisé

Cependant, les systèmes auto-catalytiques ont des enthalpies de polymérisation plus hautes que les systèmes avec catalyseur. En effet, le catalyseur est en général ajouté en petite quantité (10 % en masse) or les monomères auto-catalysés portent chacun un groupement amine ou hydroxyle ce qui explique cette haute enthalpie. Aussi, une autre approche est de mélanger un monomère PN avec une faible quantité d'un monomère auto-catalysé.

5. Polymères à hauts rendements carbone (> 50 %)

5.3.3.2. *Propriétés*

Les résines couramment utilisées dans les matrices de composites présentent toutes des limitations. Les époxyds qui sont très largement utilisés ont une faible résistance thermique, une faible ténacité et absorbent de l'eau. Les cyanate-esters, comme il a été vu, sont sensibles à l'hydrolyse. Les polyimides sont thermo résistants mais présentent des problèmes importants de procédés. Aussi les résines phtalonitriles seraient de parfaits compromis à toutes ces limitations et les rendent très attractives pour de la protection thermique. Par exemple, leur thermo-résistance exceptionnelle avec une température de décomposition voisine de 450 °C et une absence de Tg sous la température de décomposition. Les résines phtalonitriles ont, par ailleurs, de très bonnes propriétés de stabilité à la thermo-oxydation, d'excellentes propriétés thermo-mécaniques, une faible absorption d'eau et un bon rendement carbone après pyrolyse (voisine de 70 %). Cependant, la haute température de fusion des monomères (> 200 °C) est un inconvénient. Aussi, la recherche de monomères à faible point de fusion serait particulièrement intéressante pour des approches industrielles.¹⁰⁶

Trois voies principales ont été étudiées dans la littérature sur ces types de résines :¹¹¹

- le développement de nouveaux monomères par variation du groupement pontant (éther, thioether, sulfone ou imide)
- l'étude des conditions de polymérisation, en utilisant différents agents durcissants (amine, acide organique, sels métalliques...) ou des monomères qui peuvent s'auto-catalyser
- l'étude des résines PN comme matrice pour composites

Ce type de polymère apparaît est un candidat intéressant pour remplacer les résines phénoliques. Il a été montré notamment que les composites carbone/phtalonitrile ont des propriétés mécaniques égales ou supérieures aux composites à base de PMR15.¹⁰⁴

5.4. *Polymères avec ajout d'additifs*

Afin d'augmenter le rendement de pyrolyse et la température de décomposition mais aussi réduire l'oxydation des polymères, des modifications ont été étudiées comme l'introduction de bore, de silicium ou de phosphore dans la structure du polymère ou sous forme de charges. Il sera abordé dans la suite uniquement l'incorporation dans la structure du polymère.

5.4.1. Introduction de silicium

Bien que les composites C/C soient très attractifs pour les systèmes de protection thermique, ils s'oxydent facilement à l'air à partir de 500 °C. Aussi, pour s'affranchir de cette contrainte, l'utilisation de polymère précurseur céramique tel que le carbure de silicium (SiC) permet d'augmenter la résistance à la thermo-oxydation tout en maintenant d'excellentes propriétés thermomécaniques.¹¹²

Les polymères basés sur les arylènes, les acétylènes et le silicium ont fait l'objet d'intenses recherches. Ce qui a conduit aux développements de polymères silylène-phénylène-acétylène (MSP) qui sont des résines thermodurcissables très résistantes à la température et de polymères silarylène-siloxane-acétylène (SSA), des résines thermodurcissables ou des élastomères très robustes thermiquement.¹¹³

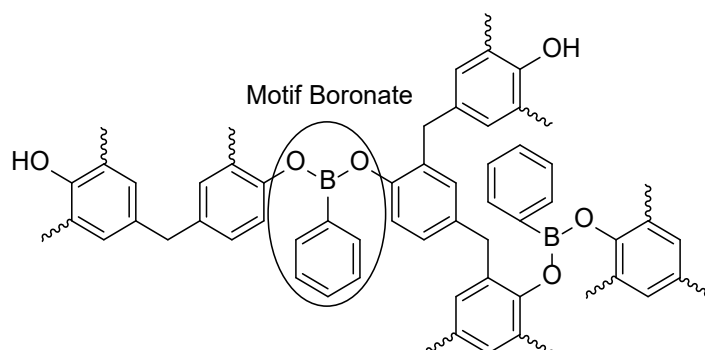
Ces résines présentent notamment d'excellents rendements après pyrolyse autour de 90-95 %. Les systèmes MSP en particulier sont solubles dans de nombreux solvants, moulables entre 100 et 150 °C et réticulent au-dessus de 150 °C. Deux principaux mécanismes de réticulation ont lieu : l'hydrosilylation entre les liaisons Si-H et C≡C et des réactions de Diels-Alder.¹¹⁴ Concernant les polysiloxanes, elles présentent des propriétés de tenue thermique, de rendement après pyrolyse et de tenue à la flamme supérieures aux cyanate-esters ou aux phénoliques. Notamment la résine DT-1116 est une résine à haut potentiel pour les systèmes de protection thermique.¹¹⁵

Des études récentes ont été réalisées afin d'introduire des atomes d'azote dans de tels polymères : les polysilazanes. Cela permet d'augmenter les propriétés du polymère tel sa flexibilité, sa solubilité ou sa processabilité tout en conservant des propriétés thermiques exceptionnelles (Température de dégradation > 400 °C, rendement après pyrolyse > 90 %).¹¹⁶ Ce type de polymère conduit à la formation après pyrolyse de SiC et de Si₃N₄. Le nitrure de silicium étant connu comme un matériau réfractaire.¹¹⁷

Ainsi les polymères à base de silicium présentent des résidus massiques après pyrolyse très élevés et seraient de très bons candidats pour remplacer les phénoliques. Néanmoins, leurs propriétés mécaniques assez faibles limitent encore leur utilisation.

5.4.2. Introduction de bore

Il apparaît que l'introduction d'un motif boronate dans un polymère permet d'accroître le rendement après pyrolyse et la température de décomposition de ce dernier. Par exemple, la réaction d'une résine phénolique avec l'acide phénylboronique conduit à la structure suivante :



La structure modifiée a un rendement après pyrolyse de 76 % tandis que la structure originale a un rendement après pyrolyse de 63 %. De plus, la température de décomposition est déplacée vers les valeurs plus élevées. Une remarquable tenue à la thermo-oxydation est

6. Conclusion du chapitre

observée. En effet, sous air la résine de base présente à 800 °C un résidu quasi nul tandis qu'une résine boronate a un résidu compris entre 30 et 65 %.¹¹⁸

L'accroissement remarquable de la thermo-stabilité s'explique par plusieurs facteurs. Tout d'abord, l'énergie de liaison B-O (561 kJ.mol⁻¹) est supérieure à la liaison C-O (358 kJ.mol⁻¹) et demande donc une plus grande d'énergie de rupture. Ensuite, lors de la pyrolyse, le carbone et l'oxygène sont convertis respectivement en carbone amorphe et en B₂O₃. La formation de B₂O₃ est un atout majeur car elle évite la perte de carbone sous forme d'oxydes de carbone. La réduction carbothermale du B₂O₃ par le carbone amorphe conduit ensuite à du B₄C, qui présente un intérêt non négligeable en raison de sa grande résistance (29 GPa), sa relative faible densité (2,52 g.cm⁻³) et son haut point de fusion (2 450 °C). Enfin, l'introduction du bore permet d'avoir une structure plus ordonnée à haute température et augmente le degré de graphitisation et la taille des cristaux de graphite.^{119,120}

Finalement l'introduction de bore en vue de réaliser des polymères thermostables à très haut rendement carbone semble une voie pertinente.

5.4.3. Introduction de phosphore

Le phosphore présente un certain intérêt à être inséré dans la structure du polymère. La liaison P-C est très résistante à l'oxydation et à l'hydrolyse et à cet égard plus stable qu'une liaison C-C. De plus, les ponts P-O-C sont plus stables que les ponts P-O-P qui sont eux sensibles à l'hydrolyse. Aussi, une revue de *Maiti et al.*¹²¹ montre que l'introduction de phosphore dans un polymère améliore le rendement carbone après pyrolyse ainsi que la thermo stabilité. De plus, l'introduction de phosphore dans une résine phénolique permet de promouvoir la formation de graphite au-dessus de 3 000 °C.¹²²

6. Conclusion du chapitre

Cette étude bibliographique, a permis de mettre en évidence les critères adéquats à l'élaboration d'une résine thermostable et qui soit capable de donner un résidu carboné crucial dans les applications de protection thermique.

Pour cela les résines phénoliques sont actuellement et historiquement les plus pertinentes en raison de leur coût et de leur facilité de mise en œuvre. En plus de leur rendement carbone après pyrolyse voisin de 60 %, elles présentent aussi une très bonne résistance à la chaleur, une très bonne stabilité dimensionnelle, une faible conductivité thermique et une haute résistance qui les rendent très attractives. Malgré cela leur utilisation s'avère compromise voir obsolète par la réglementation REACH en raison de leur teneur en phénol et formaldéhyde résiduels. Toutefois trouver un substituant n'est pas aisé. Aussi, au travers de la littérature, deux voies pertinentes semblent se dégager :

Voie 1 : Optimiser les résines phénoliques *via* une chimie similaire

Voie 2 : Identifier et évaluer une nouvelle famille de résine (très bonne aptitude à former un résidu carboné, haute stabilité thermique, bonnes propriétés mécaniques)

La voie 1 permettrait de substituer soit le formaldéhyde, soit le phénol soit les deux par d'autres composés de chimie similaire. Citons le benzaldéhyde et l'hydroxyméthylfurfural en remplacement du formaldéhyde et la lignine ou des dérivés phénoliques en remplacement du phénol. Un autre moyen de limiter la toxicité des résines phénoliques serait le piégeage du formaldéhyde par des agents chimiques adéquats.

La seconde approche nous permettrait de travailler sur d'autres familles de résines. Cependant, il a été remarqué que le rendement carbone après pyrolyse est corrélé avec l'augmentation de l'aromaticité du polymère et donc sa rigidité. Or cela constitue un frein à la mise en œuvre de la résine sous forme de composite. De plus, certains groupements fonctionnels ont tendance à être sensibles à l'hydrolyse comme les cyanate-ester. Toutefois les composés qui s'avèrent les plus prometteurs sont sans doute les polyphthalonitriles en raison de leur thermo-stabilité, leur résistance à la thermo-oxydation et leur très bon rendement carbone après pyrolyse voisin de 70 %.

Chapitre 2 - Matériel et méthodes

1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les outils expérimentaux et méthodes utilisés dans ce travail de thèse. Dans un premier temps, le protocole général de synthèse des résines sera exposé ainsi que les protocoles de polymérisation. Dans une deuxième partie, seront développées les techniques mises en jeu afin de caractériser la composition des résines à l'état liquide. Ensuite, dans la troisième partie, les différentes techniques permettant de suivre la réticulation des résines seront décrites. Enfin, dans une dernière partie, seront décrites les méthodes mises en œuvre pour caractériser les résines après cuisson.

2. Synthèse des résines et polymérisation

2.1. Réactifs et solvants

Tous les réactifs et solvants utilisés lors de cette thèse (sauf indication contraire) sont commerciaux et proviennent de la société Sigma Aldrich, de la société Fisher ou de VWR & Co. Ils ont été utilisés sans purification supplémentaire.

2.2. Synthèse « conventionnelle » d'une résine

La procédure décrite ci-après est un protocole dit « conventionnel » de synthèse de résine qui a été utilisé durant cette thèse. Au préalable, dans ce manuscrit, nous entendons par résine, un liquide visqueux homogène à température ambiante et pouvant réticuler en température. Les protocoles détaillés sont donnés dans les annexes.

Dans un ballon monocol de taille adaptée, surmonté d'un réfrigérant alimenté par un cryostat (5 °C), le composé phénolique et le réactif aldéhydique sont introduits avec le solvant si celui-ci est nécessaire et le catalyseur en général basique est ajouté en dernier lieu au mélange. Le milieu est porté à la température de réaction. Une fois la réaction terminée, le chauffage est arrêté, le milieu est ramené à température ambiante et concentré sous pression réduite pour éliminer les solvants si nécessaire. Enfin la résine obtenue est pesée et transférée dans un pilulier. Toutes les résines sont ensuite conservées à une température de -18 °C pour minimiser leur avancement.

2.3. Réticulation

La réticulation des résines est réalisée dans une étuve Memmert VO200 équipée d'un module de mise sous vide. Pour cela les résines sont coulées dans des creusets en aluminium et réticulées selon un cycle en trois étapes :

3. Caractérisations des résines à l'état liquide

- Dégazage : 1-2 h à 50-60 °C jusqu'à 20 mbar (pour les résines avec de basses températures de polymérisation, le dégazage est effectué à une température de 40 °C maximum)
- Premier cycle sous atmosphère de N₂ (gélification) : 40 h à 65 °C ; 40 h à 80 °C ; 15 h à 95 °C (**cycle 1**)
- Deuxième cycle sous atmosphère de N₂ (réticulation) : 6 h à 95 °C ; 8 h à 120 °C ; 5 h à 150 °C ; 36 h à 175 °C (**cycle 2**)

Pour certaines résines, notamment les résines contenant des motifs phtalonitrile, une post-cuisson jusqu'à 350 °C est nécessaire.¹²³ Ainsi, ces résines sont cuites dans un four Thermolyne 30400 selon le cycle suivant :

- Troisième cycle sous atmosphère de N₂ : 1 h à 200 °C ; 1h à 250 °C ; 1 h à 300 °C ; 1 h à 350 °C (**cycle 3**)

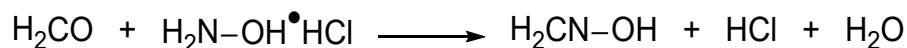
3. Caractérisations des résines à l'état liquide

Afin de caractériser les résines synthétisées lors de cette thèse, diverses techniques ont été utilisées. En premier lieu il est déterminant de pouvoir identifier la composition des résines à l'état liquide.

3.1. Dosage des constituants

3.1.1. Formaldéhyde

L'un des points cruciaux relatifs aux résines phénoliques actuelles est la présence de formaldéhyde résiduel à l'état final. Aussi, quantifier cette teneur est primordial. Pour cela, la norme « ISO 11402-Méthode à l'hydroxylamine » a été utilisée par titrage en retour par potentiométrie de l'acide chlorhydrique formé suivant la réaction ci-dessous :



3.1.1.1. Essai

Dans un bécher de 250 mL une masse *m* (d'environ 5 g) de résine est solubilisée dans 50 mL de méthanol sous agitation magnétique et à température ambiante (23 ± 1 °C). Les électrodes du pH-mètre sont introduites dans la solution et le pH est ajusté à 3,5 à l'aide d'une solution de HCl 1 M. Ensuite, à l'aide d'une pipette, environ 25 mL, d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (10 % en masse dans l'eau dont le pH a été ajusté à 3,5 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 M) est ajoutée à la solution. Le mélange est agité pendant 10 min. Enfin à l'aide d'une burette, une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M

(dont la concentration aura été titrée au préalable) est ajoutée jusqu'à ce que le pH revienne à une valeur de 3,5.

La même analyse que précédemment est ensuite effectuée mais en omettant l'ajout de la résine (essai à blanc).

3.1.1.2. Détermination de la concentration massique en formaldéhyde

La teneur massique en formaldéhyde libre $w(\text{CH}_2\text{O})$ en % est alors obtenue à partir de la formule (1) :

$$w_{\text{CH}_2\text{O libre}} = \frac{3c(V_1 - V_0)}{m} \quad (1)$$

Avec :

- c : la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour le titrage, exprimée en mol.L^{-1}
- V_0 : le volume de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour l'essai à blanc, exprimé en mL
- V_1 : le volume de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée pour l'essai avec la résine, exprimée en mL
- m : la masse de résine utilisée, exprimée en g

3.1.2. Phénol

Les taux de phénol en cours de réaction et dans les résines liquides ont été déterminés par chromatographie gazeuse couplée spectrométrie de masse. La méthode utilisée s'inspire de la norme ISO 8974 mais sans l'usage d'un étalon interne.

3.1.2.1. Principe de la chromatographie gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GCMS)

La GCMS, est composée d'une part d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) qui permet de séparer les constituants d'un mélange et d'autre part d'un système de détection de masse (MS) comme illustré Figure 41.

3. Caractérisations des résines à l'état liquide

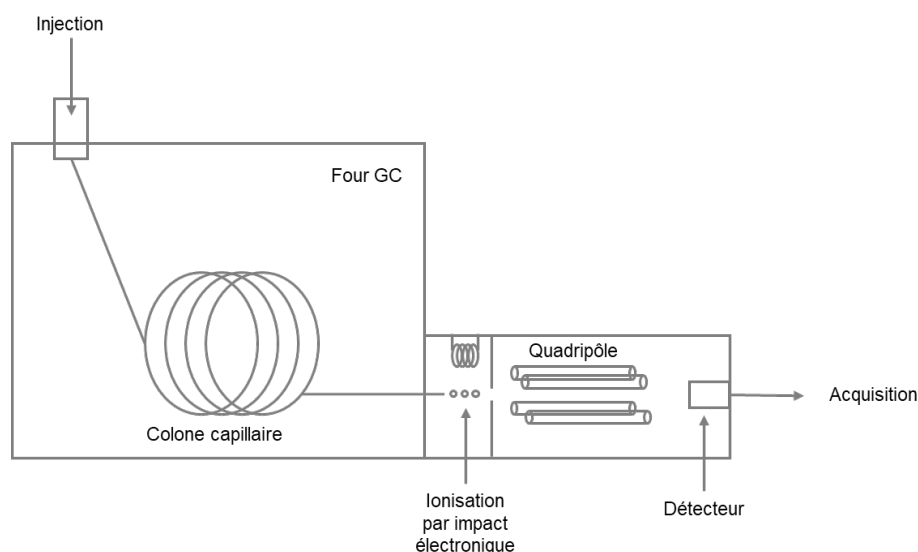


Figure 41 : Schéma de principe d'un appareillage GC/MS

Le système chimique à analyser est placé en solution dans un solvant adapté (acétone, acétate d'éthyle, acétonitrile,...) et injecté sur une colonne capillaire de chromatographie. Comme tout système de chromatographie, la GC comprend une phase stationnaire très souvent faite de silice pyrogénée dans une colonne capillaire (30-60 m) et une phase mobile composée d'un gaz porteur, généralement l'hélium. Le principe de la GC pour séparer les constituants d'un mélange repose ensuite sur la différence d'affinité des molécules pour la phase stationnaire et la phase mobile.

Comme dans tout équilibre, il est possible d'y associer une constante K ou coefficient de partage et d'en déduire que plus l'analyte a d'affinités avec la colonne (plus il est retenu sur la phase stationnaire) et moins il est entraîné par la phase mobile. De plus, plus la température est élevée et plus l'équilibre est déplacé vers la phase mobile.

Ainsi, en sortie de colonne, chaque composé peut être détecté individuellement par spectrométrie de masse.

Les molécules vont être ionisées par passage dans un faisceau d'électrons (ionisation par impact électronique). Les ions moléculaires formés et leurs fragments vont ensuite être séparés par un détecteur de masse quadripolaire suivant leur rapport masse sur charge (m/z). Chaque molécule ayant un spectre de masse unique il est alors possible de comparer les spectres de masse avec des bases de données préexistantes.

3.1.2.2. Méthodologie du dosage

Dans les résines phénoliques la même méthode a été considérée à la fois pour doser le phénol libre mais aussi pour suivre le taux de conversion du phénol en cours de réaction.

Les mesures ont été réalisées sur une GCMS de la marque Agilent (système GC modèle 7890 et analyseur masse modèle 5975C) équipée d'un détecteur masse à pompe turbo standard et à ionisation par impact électronique.

Une droite d'étalonnage est réalisée par analyse GCMS de six échantillons à différentes concentrations de phénol dans de l'acétone (0,5 w% à 12 w% de phénol dans la

solution). La mesure d'aire du pic du phénol est réalisée et une droite d'étalonnage $c = f(A)$ est obtenu, avec :

- c : la concentration du phénol dans l'échantillon
- A : l'aire du pic du phénol sur le chromatogramme GCMS

En cours de réaction, une quantité connue ($m_{\text{prél}} \approx 200$ mg) du milieu réactionnel est prélevée et dissoute dans l'acétone ($m_{\text{ac}} \approx 700$ mg). Après analyse par GCMS, l'aire du pic du phénol est mesurée et la concentration dans l'échantillon est calculée à partir de la droite $c = f(A)$.

La quantité de phénol résiduelle dans le milieu réactionnel est alors calculée selon l'équation (2) :

$$m_p = c \times \frac{(m_{\text{prél}} + m_{\text{ac}})}{m_{\text{prél}}} \times m_{\text{tot}} \quad (2)$$

Le taux de conversion peut s'exprimer sous la forme :

$$\tau = 1 - \frac{m_p}{m_p^i} \quad (3)$$

Et le taux de phénol libre résiduel est calculé à partir de la formule (4) :

$$w_{\text{phénol}} = c \times \frac{(m_{\text{prél}} + m_{\text{ac}})}{m_{\text{prél}}} \quad (4)$$

Avec :

- m_p : la masse de phénol résiduelle dans le milieu réactionnel, exprimée en g
- c : la concentration massique calculée par analyse GCMS, exprimée en %
- $m_{\text{prél}}$: la masse du prélèvement réalisé dans le milieu réactionnel (ou la résine), exprimée en g
- m_{ac} : la masse d'acétone ajoutée avant analyse GCMS, exprimée en g
- m_{tot} : la masse totale du milieu réactionnel (somme des masses des réactifs et du solvant), exprimée en g
- τ : le taux de conversion dans le milieu réactionnel, exprimé en %
- m_p^i : la masse initiale de phénol dans le milieu réactionnel, exprimée en g
- $w_{\text{phénol}}$: le taux massique de phénol résiduel, exprimé en %

3.1.3. Eau

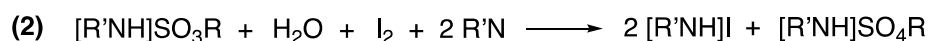
3.1.3.1. Mesure par dosage Karl Fisher

La méthode Karl Fisher a été découverte par le chercheur du même nom et permet de mesurer la quantité d'eau dans un échantillon.

Elle se base sur la réaction de Bunsen entre l'eau, le dioxyde de soufre et le diiode. Les réactions ayant lieu sont données Figure 42. Dans un premier temps (1), l'alcool,

3. Caractérisations des résines à l'état liquide

généralement le méthanol, réagit avec le dioxyde de soufre et la base aminée pour former un alkylsulfite. Dans une seconde réaction (2), l'alkylsulfite est oxydé en alkylsulfate en présence de diiode, de la base et de l'eau provenant uniquement de l'échantillon. Ainsi, en dosant le diiode réagit par dosage volumétrique ou coulométrique, il est possible de déterminer la quantité d'eau consommée.¹²⁴



ROH : alcool typiquement le méthanol

R'N : base pyrridine ou imidazole ou 2-méthylimidazole

Figure 42 : Réactions ayant lieu lors du dosage Karl Fisher

3.1.3.2. Méthode

La teneur en eau des résines a été mesurée sur un appareillage « C20 Coulometric KF » de Mettler Toledo avec l'Hydranal®-Coulomat E comme solution réactive. Les dosages ont été réalisés sur environ 50 à 100 mg de résine. La méthode automatisée interne proposée par cet appareillage a été utilisée pour toutes les mesures présentées dans cette thèse.

3.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

3.2.1. Principe

Chaque noyau possède un nombre quantique du spin nucléaire I qui par abus de langage est appelé spin nucléaire.¹²⁵ Ce nombre I dépend du nombre de protons et neutrons présents dans le noyau, quelques exemples de valeurs de I sont données Tableau 9.

Comme illustré Figure 43, sans influence extérieure, les états magnétiques sont dits dégénérés ou de même énergie. Mais en présence d'un champ magnétique extérieur (B_0), les spins vont précesser autour de B_0 et il y a alors levée de dégénérescence par effet Zeeman et création de $2I+1$ états d'énergie compris entre $-I$ et $+I$. La différence d'énergie $\Delta E = h\nu$ est ainsi une fonction linéaire de la force du champ magnétique B_0 , avec ν la fréquence de Larmor définie par :

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (5)$$

Avec :

B_0 : la force du champ magnétique en T

γ : le rapport gyromagnétique du noyau considéré en $\text{rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Ainsi, par simplification les spectromètres RMN sont généralement caractérisés en considérant la fréquence de résonance du proton ^1H .¹²⁶

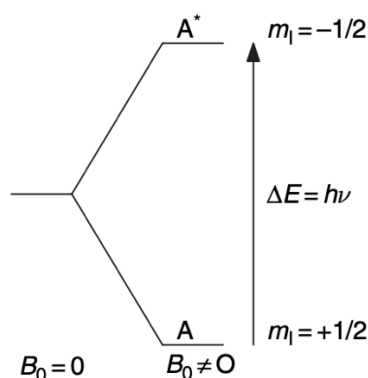


Figure 43 : Levée de dégénérescence des niveaux d'énergies en présence d'un champ magnétique¹²⁶

Isotope	Spin I	Abondance naturelle (%)	Fréquence RMN à 7,05 T (MHz)	Rapport gyromagnétique (rad.T ⁻¹ .s ⁻¹)
¹ H	1/2	99,98	300	26,75
¹³ C	1/2	1,11	75,43	6,73
¹⁴ N	1	99,63	21,67	1,93
¹⁵ N	1/2	0,37	30,40	-2,71
¹⁷ O	5/2	0,037	40,67	-3,63

Tableau 9 : Noyaux importants en RMN et leurs propriétés

La RMN permet donc de mesurer les transitions entre niveaux d'énergies. Chaque spin nucléaire pouvant être considéré comme un aimant. Sans champ magnétique extérieur, la distribution des spins est isotrope et le moment magnétique est nul. Toutefois, en présence d'un champ B_0 , il y a création d'un moment magnétique dans la direction de B_0 . Par la suite, pour créer des transitions entre niveau d'énergies, une impulsion radiofréquence (champ B_1 , perpendiculaire à B_0 , fréquence ν) est appliquée tout en veillant à ce que ν soit à la fréquence de Larmor pour qu'il y ait résonance. S'en suit alors la relaxation et le retour à l'équilibre durant lesquels le signal est enregistré. La Figure 44 résume l'ensemble de ces étapes.^{126,127}

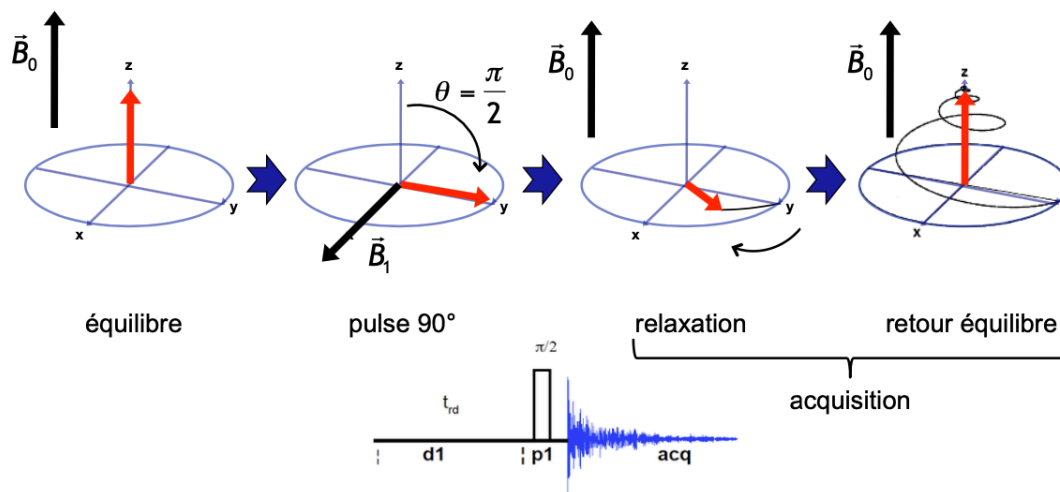


Figure 44 : Réalisation d'une expérience RMN 1D (source cours ENS Lyon)

3. Caractérisations des résines à l'état liquide

Finalement un FID (Free Induction Decay) est obtenu, correspondant à un signal en fonction du temps, et sa transformation de Fourier permet d'obtenir un spectre en fréquence. En pratique le spectre RMN est tracé en fonction du déplacement chimique, δ , exprimé en ppm et défini par la formule :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (6)$$

Avec :

- ν_i : la fréquence mesurée, exprimée en Hz
- ν_{ref} : la fréquence d'une référence (généralement le tetraméthylsilane ou TMS), exprimée en Hz

Ainsi, le déplacement chimique est indépendant de la valeur du champ magnétique B_0 . Ce déplacement chimique est hautement influencé par l'environnement chimique de chaque noyau analysé. De plus, en RMN, il existe des couplages scalaires ou interactions entre noyaux, qui sont dus aux interactions dipole-dipole indirects. Ces couplages peuvent être homonucléaires (ex : H-H) ou hétéronucléaires (ex : C-H, C-F, Si-H...) et la multiplicité de ces signaux dépend du nombre de voisins participant au couplage et de leur spin. Au vu de l'abondance naturelle du ^1H , la RMN ^1H est très utilisée. Toutefois il est aussi commun de pratiquer de la RMN ^{13}C . Dans le cas de la RMN ^{13}C , le spectre est enregistré avec le découplage des protons (pour éviter le couplage C-H). Il en résulte un spectre composé seulement de singulets, en effet la faible abondance du ^{13}C rend le couplage ^{13}C - ^{13}C trop rare pour être observé. De plus un transfert de polarisation des protons vers les carbones est réalisé pour accroître leur sensibilité. En complément la séquence DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) peut être utilisée pour différencier si le carbone est primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire. Dans cette séquence, le spectre des ^{13}C est acquis, alors que l'aimantation des ^1H est basculée suivant un angle de 45° , 90° ou 135° . Dans le cas par exemple de la DEPT 135 les CH, CH₂ et CH₃ seront observés mais les CH₂ apparaîtront avec un déphasage de 180° , les carbones quaternaires n'étant jamais observés lors d'une séquence DEPT.

Des expériences en deux dimensions permettent de déterminer les couplages homo- et hétéronucléaires. Pour cela, un transfert d'aimantation doit avoir lieu soit par voie scalaire (liaison chimique), voie polaire (proximité dans l'espace) ou par échange chimique. La séquence COSY (COrrrelation SpectroscopY) permet par exemple d'apprécier les couplages scalaires ^2J et ^3J entre protons. Afin de mettre en évidence les couplages $^1\text{J}_{\text{CH}}$, la séquence HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) utilise un transfert d'aimantation du proton vers l'hétéronoyau puis une rétroaimantation de l'hétéronoyau vers le proton. Ces expériences conduisent à des cartes en deux dimensions avec des taches de corrélation permettant de remonter à l'environnement immédiat des noyaux.

3.2.2. Applications à la caractérisation des résines

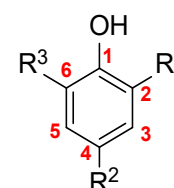
Durant cette thèse, les spectres RMN ont été enregistrés soit pour des solutions avec le DMSO-d₆ ou l'acétone-d₆ sur un spectromètre Bruker Advance 400 MHz ou, dans le cas de

suivi de réaction, sur un spectromètre Magritek Spinsolve60 60 MHz. L'ensemble des spectres RMN enregistrés sont traités grâce au logiciel Topspin de chez Bruker et les axes calibrés selon les déplacements chimiques donnés par Gottlieb *et al.*¹²⁸

3.2.2.1. Ensemble de molécules

Tableau 10 sont définies l'ensemble des molécules qui sont considérées dans la composition des résines phénoliques.

Molécule	R ¹	R ²	R ³
Phénol	H	H	H
2-HMP	CH ₂ -OH	H	H
4-HMP	H	CH ₂ -OH	H
2,4-DHMP	CH ₂ -OH	CH ₂ -OH	H
2,6-DHMP	CH ₂ -OH	H	CH ₂ -OH
2,4,6-THMP	CH ₂ -OH	CH ₂ -OH	CH ₂ -OH
2,4'-DHPM	CH ₂ -ArOH	H	H
4,4'-DHPM	H	CH ₂ -ArOH	H
(2,2',6,6'-THM)-4,4'-DHPM	CH ₂ -OH	CH ₂ -Ar(CH ₂ OH) ₂	CH ₂ -OH



HMP : HydroxyMéthylPhénol THMP : TriHydroxyMéthylPhénol
DHMP : DiHydroxyMéthylPhénol DHPM : DiHydroxyPhénylMéthane
THM-DHPM : TetraHydroxyMéthyl-DiHydroxyPhénylMéthane

Tableau 10 : Principaux monomères et oligomères rencontrés pour les résines phénoliques considérées

3.2.2.2. RMN ¹H

Les résines phénoliques à l'état liquide étant constituées d'un mélange complexe des molécules présentes, leurs spectres RMN ¹H sont assez difficiles à exploiter en raison du très grand nombre de signaux présents et qui se chevauchent. Néanmoins on retrouvera les déplacements chimiques suivants :¹²⁹

- 7,20-6,80 ppm : les protons aromatiques
- 4,80-4,50 ppm : les protons des CH₂ des hydroxyméthyles
- 3,90-3,75 ppm : les protons des CH₂ des ponts méthylène

3.2.2.3. RMN ¹³C

La méthode RMN la plus couramment utilisée pour analyser les résines phénoliques est la RMN ¹³C. En effet, la large gamme des déplacements chimiques, permet aisément l'identification des différentes molécules composant la résine. Le spectre peut se découper en plusieurs zones tel qu'illustré Figure 45 que nous allons détailler en s'appuyant sur les travaux de Fisher.¹²⁹

3. Caractérisations des résines à l'état liquide

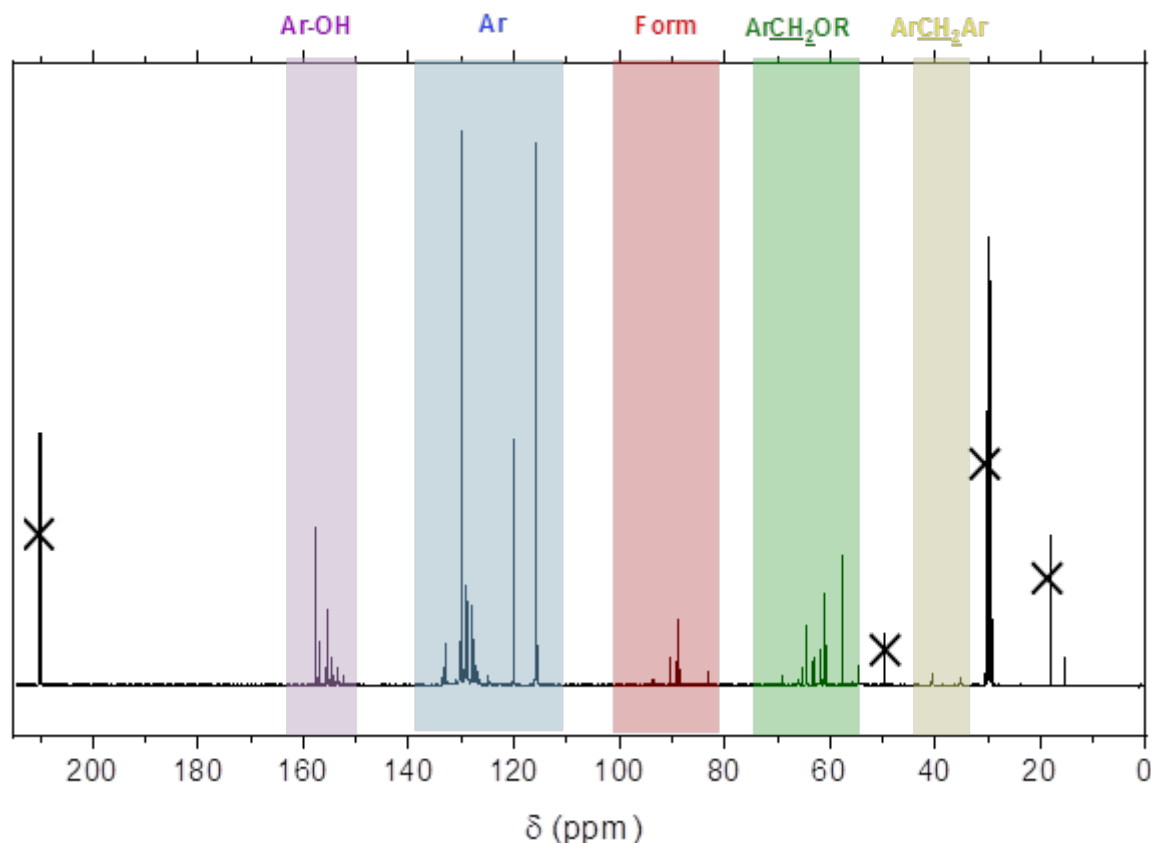
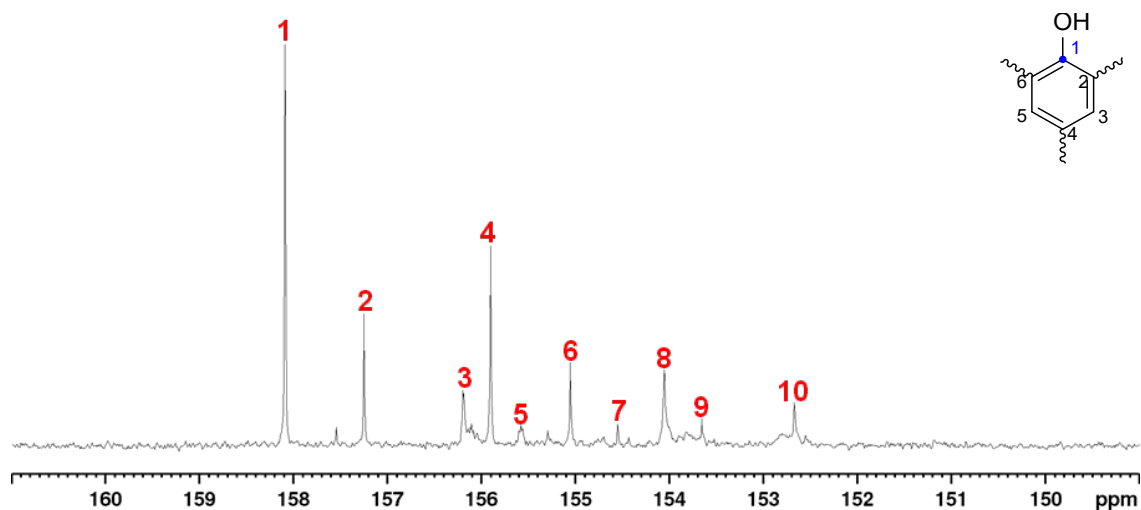


Figure 45 : Spectre ^{13}C d'une résine phénolique (100 MHz, acétone- d_6)

3.2.2.3.1. Carbones phénoliques (160-150 ppm)

Cette zone correspond aux $\text{C}_{\text{Ar-OH}}$ et est représentée Figure 46.



1 : Phénol (158,1 ppm), 2 : 4-HMP (157,3 ppm), 3 : 4,4'-DHMP (156,2-156,1 ppm), 4 : 2-HMP (155,9 ppm), 5 : 2,4'-DHMP (155,6 ppm), 6 : 2,4-DHMP (155,1 ppm), 7 : 2,6-DHMP (154,6 ppm), 8 : Dimères substitué(s) (154,1 ppm), 9 : 2,4,6-THMP (153,7 ppm), 10 : (2,2',6,6'-THM)-4,4'-DHMP (152,7 ppm)

Figure 46 : Spectre RMN ^{13}C (160-150 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone- d_6)

3.2.2.3.2. Autres carbones aromatiques (135-115 ppm)

Cette zone correspond aux autres carbones aromatiques et est représentée Figure 47.

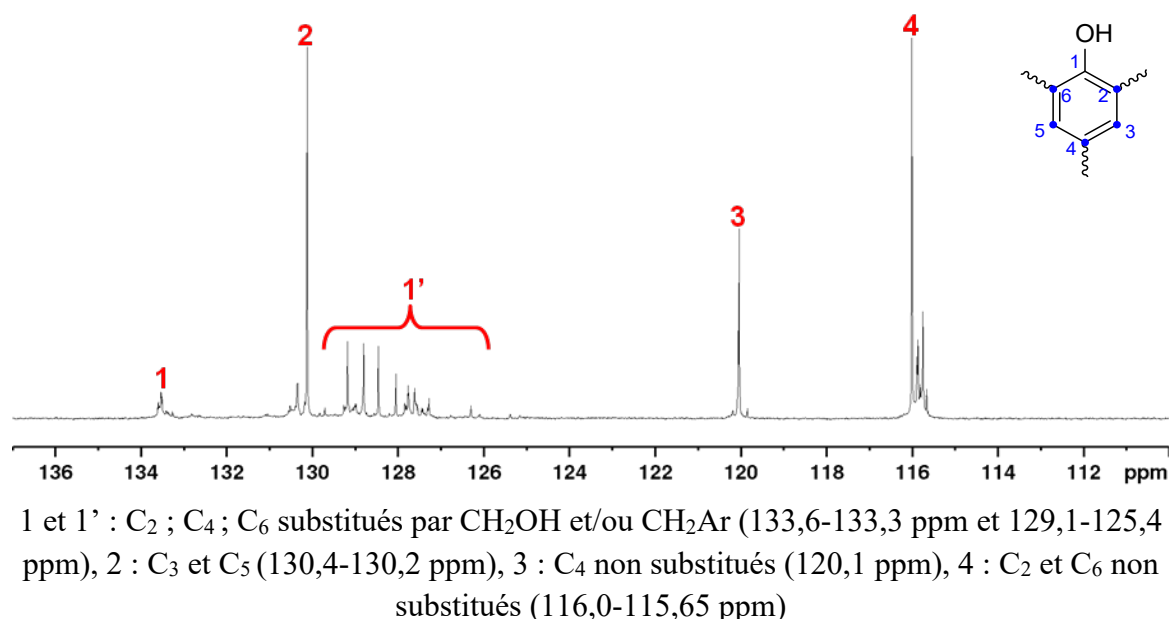


Figure 47 : Spectre RMN ¹³C (135-115 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d₆)

3.2.2.3.3. Carbones du formaldéhyde (95-80 ppm)

Bien qu'idéalement il soit souhaitable de ne plus y avoir de formaldéhyde dans la résine, il est possible de le rencontrer et de le caractériser par RMN dans les résines. En effet, le formaldéhyde en présence d'eau n'est pas sous sa forme carbonyle mais tend à polymériser sous la forme de polyoxyméthylène-glycols comme illustré Figure 48. Pour limiter cette polymérisation il est ajouté du méthanol dans la solution aqueuse de formaldéhyde.

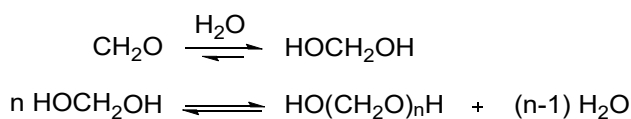


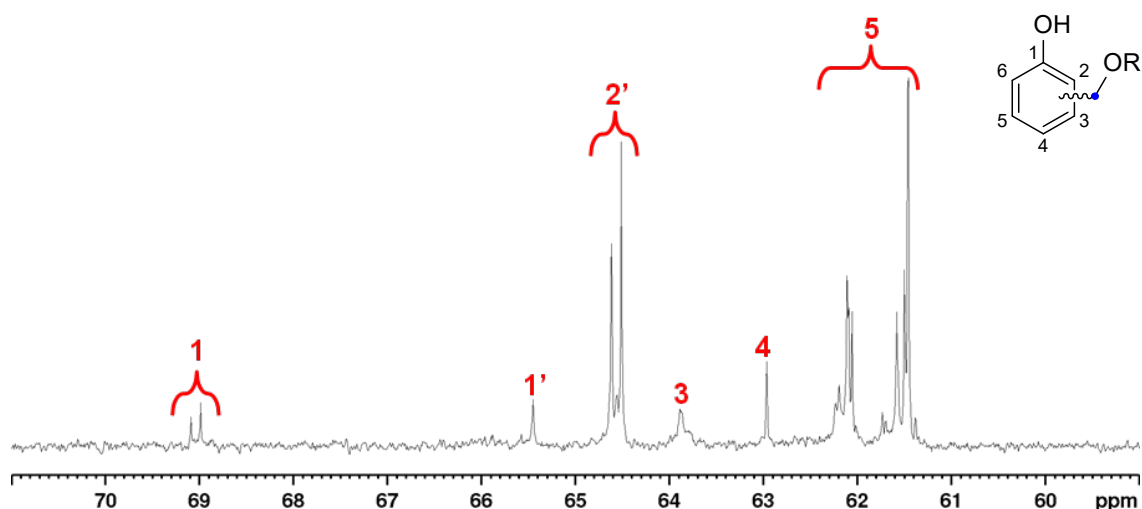
Figure 48 : Équilibres du formaldéhyde en solution aqueuse

Ainsi les carbones des polyoxyméthylène-glycols sont retrouvés dans la zone 95-80 ppm. Il faut noter que les CH₂ résultants de la réaction du formaldéhyde avec le 2-HMP et le 4-HMP (ArCH₂-O-CH₂OH) résonnent respectivement à 89,10 et 88,75 ppm.

3.2.2.3.4. Carbones des hydroxyméthyles ou ponts éthers (70-60 ppm)

Dans cette zone illustrée Figure 49, on retrouve les carbones aliphatiques liés à des groupements hydroxyle ou éther.

3. Caractérisations des résines à l'état liquide



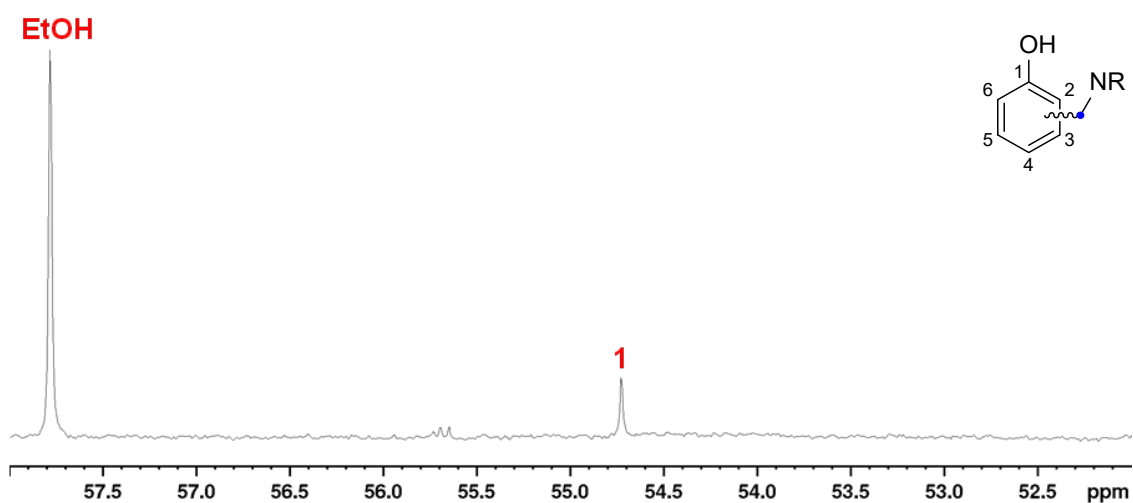
1 et 1' : les CH₂ des ArCH₂-O-CH₂OH (69,1 ppm ; 69,0 ppm ; 65,5 ppm), 2 : les CH₂ des méthylols en position 4 (65,0-64,2 ppm), 3 : CH₃ du méthanol ayant réagi avec les méthylols (ArCH₂-O-CH₃) (63,9 ppm), 4 : les CH₂ de l'éthanol ayant réagi avec les méthylols ArCH₂-O-CH₂-CH₃ (63,0 ppm et le CH₃ a un déplacement chimique de 15,5 ppm), 5 : les CH₂ des méthylols en position 2 et 6 (62,5-61,0 ppm)

Figure 49 : Spectre RMN ¹³C (70-60 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d₆)

S'ils n'apparaissent pas sur le spectre présenté, il est courant de retrouver les CH₂ des motifs éther à 69,7 ppm pour 2,2'-dihydroxydibenzyléther et 72,5 ppm pour le 4,4'-dihydroxydibenzyléther.

3.2.2.3.5. Carbones des hydroxybenzylamines (58-54 ppm)

Dans le cas d'une catalyse à l'ammoniaque, il est connu qu'il peut y avoir formation de dihydroxybenzylamines.¹³¹ La zone du carbone benzylique de ces composés est représentée Figure 50.



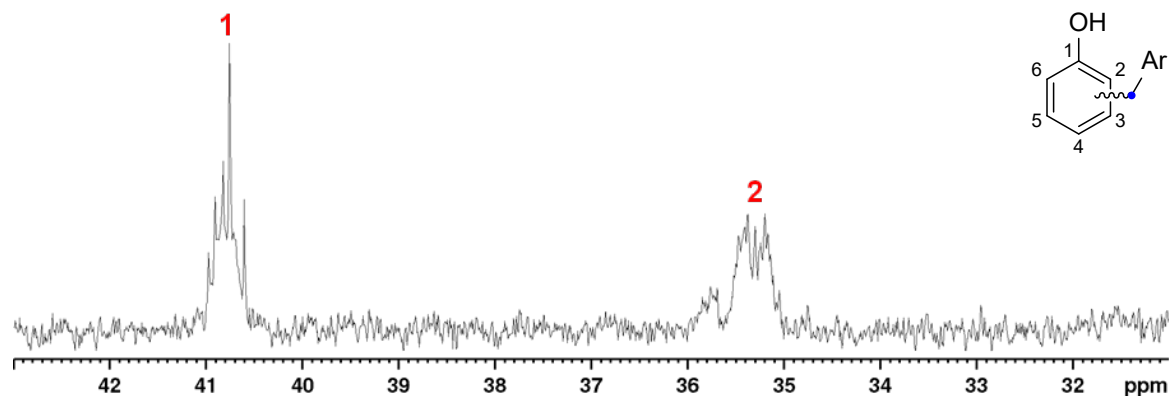
1 : CH₂ des 2,2'-dihydroxydibenzylamines (54,6 ppm)

Figure 50 : Spectre RMN ¹³C (58-54 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d₆)

On peut aussi mettre en évidence à 57,8 ppm les CH₂ de la 4,4'-dihydroxydibenzylamine, et à 54,3 les CH₂ de la 2,4'-dihydroxydibenzylamine (qui ne sont pas observés sur le spectre présenté).

3.2.2.3.6. Carbones des ponts méthylène (40-30 ppm)

Dans cette zone représentée Figure 51, on observe les ponts méthylène résultants des réactions de condensation.



1 : CH₂ du 4,4'-DHPM (~40,8 ppm), 2 : CH₂ du 2,4'-DHPM (~35,4 ppm)

Figure 51 : Spectre RMN ¹³C (40-30 ppm) d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d₆)

De plus, dans la littérature, il est mentionné que les ponts CH₂ du 2,2'-DHPM résonnent autour 30 ppm mais sont très rarement observés.

3.2.2.4. Taux de substitution

En raison de la large variété de composés présents dans les résines phénoliques, un dosage par GCMS serait laborieux. Aussi, une méthode de quantification par RMN ¹³C décrite par Rego *et al.* a été considérée.¹³⁰ En effet, à l'aide des intégrales de la zone des aromatiques entre 136 et 110 ppm il est possible d'accéder au taux de substitution aromatique et d'apprécier le nombre de carbones aromatiques substitués et non substitués. Un exemple est donné Figure 52 et Tableau 11 pour une résine phénolique. Les intégrales sont mesurées par rapport à la zone des carbones phénoliques C_{Ar}-OH (150-160 ppm). Puis, la totalité de la zone des carbones aromatiques (136-110 ppm) est intégrée et divisée par 5 pour obtenir le T_{Ar}/5. Afin de normaliser, chaque valeur d'intégrale de cette zone sera divisée par cette valeur de T_{Ar}/5. Il est ensuite mesuré l'intégrale des carbones *ortho* et *para* non substitués (U) dans la zone 124-110 ppm. Puis, les signaux issus des carbones *ortho* substitués (O_s) étant confondus avec les carbones *meta*, la zone 132-124 ppm est intégrée à laquelle il est retranché 2 (correspondant aux carbone *meta*) afin d'obtenir l'intégrale des O_s. Puis, pour obtenir tous les carbones substitués (S), il est additionné la valeur obtenue O_s ainsi que l'intégrale entre 136-132 ppm correspondant aux carbones *para* substitués (P_s). Finalement le taux de substitution S est obtenu par le rapport S/(U+S).

3. Caractérisations des résines à l'état liquide

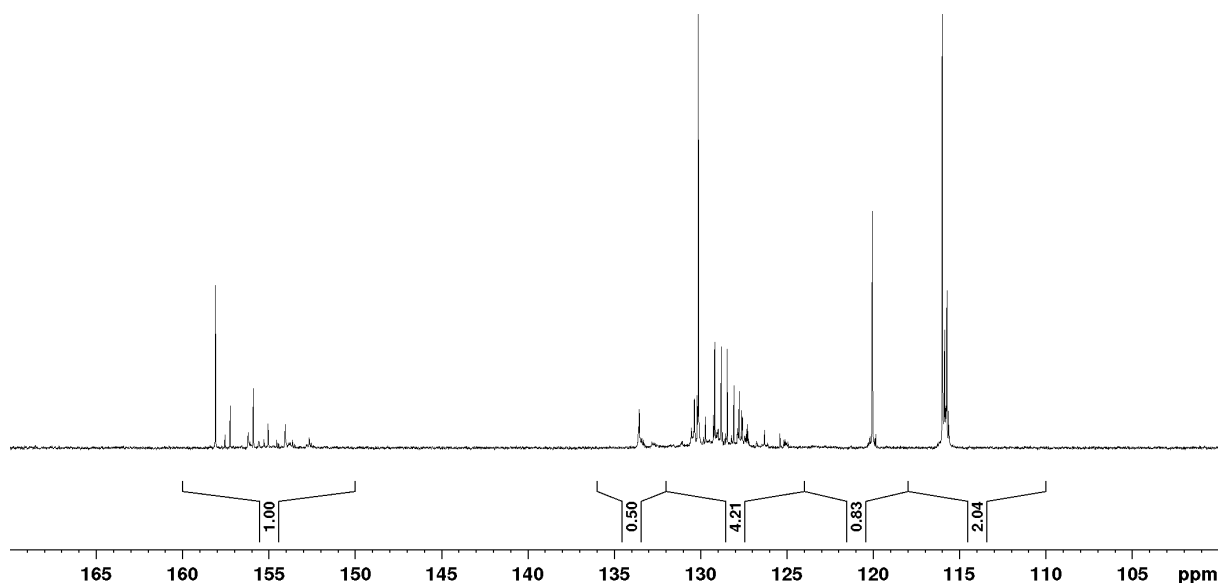


Figure 52 : Spectre RMN ¹³C de la zone des carbones aromatiques d'une résine phénolique (100 MHz, acétone-d₆)

Total Aromatiques T _{Ar} 136-110 ppm	T _{Ar} / 5	U (O _u + P _u) 124-110 ppm	O _s (M+O _s -2) 132-124 ppm	S = (P _s + O _s) 136-132 ppm	% S S/(U + S)
7,58	1,52	1,90	0,77	1,10	36,7 %

U = carbones non substitués ; S = carbones substitués ; O = carbones ortho ; M = carbones méta ; P = carbones para ; %S taux de substitution

Tableau 11 : Quantification des carbones aromatiques par RMN ¹³C selon Rego *et al.*¹³⁰

3.2.2.5. Taux de conversion

Lors de l'utilisation d'un aldéhyde autre que le formaldéhyde, il est possible de quantifier simplement la conversion de l'aldéhyde par RMN ¹H. Pour l'illustrer, un spectre RMN ¹H d'une résine phénolique/téréphtalaldéhyde dans le DMSO d₆ est donné Figure 54.

Le singulet à 10,10 ppm, correspondant aux fonctions aldéhydes du téréphtalaldéhyde n'ayant pas réagi (∫T) est normalisé à 2 puis les zones 9,80-10,02 correspondant au téréphtalaldéhyde ayant réagi (∫T réagi) et le pic à 4,62 ppm provenant de l'alcool benzylique issue de la réaction de Cannizzaro sont intégrés (Figure 53).



Figure 53 : Réaction de Cannizzaro d'un aldéhyde aromatique

Les pourcentages de conversion pour chaque réaction peuvent ainsi être calculés suivant les formules (7) et (8) :

$$\% \text{ Cannizzaro} = \left(1 - \frac{\int \text{Canni}/2}{\int \text{T réagis} + \int \text{T}/2 + \int \text{Canni}/2} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$\% \text{T réagis} = \left(1 - \frac{\int \text{T réagis}/2}{\int \text{T réagis} + \int \text{T}/2 + \int \text{Canni}/2} \right) \times 100 \quad (8)$$

Et le taux de conversion total, τ_{total} , du téréphtalaldéhyde, en pourcent, s'exprime sous la forme (9) :

$$\tau_{\text{total}} = \% \text{T réagis} + \% \text{Cannizzaro} \quad (9)$$

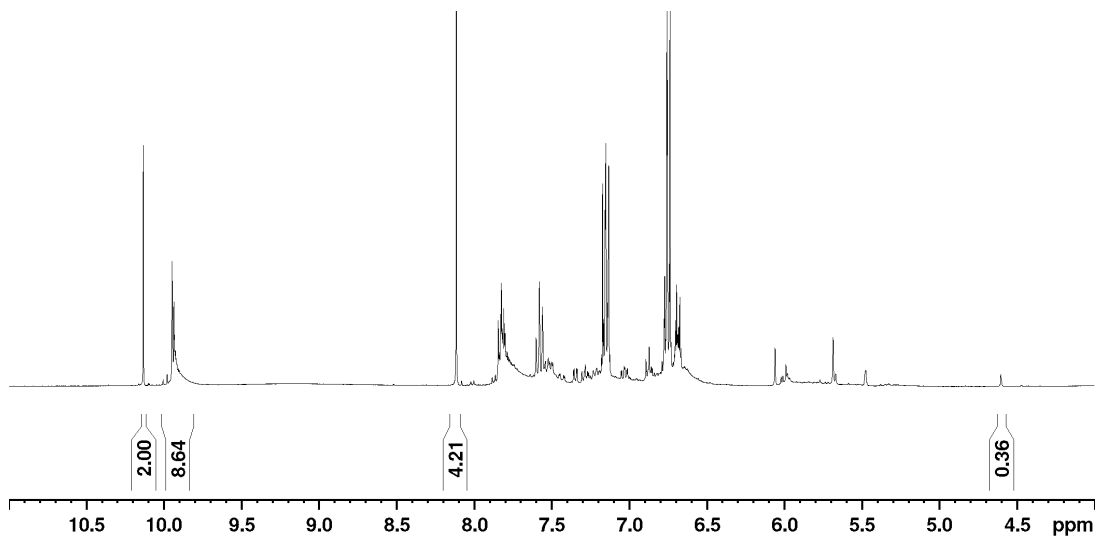


Figure 54 : RMN ^1H d'une résine phénolique / téréphtalaldéhyde dans (400 MHz, DMSO- d_6)

4. Réticulation des résines

4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

4.1.1. Principe

La calorimétrie différentielle à balayage est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les matériaux polymères. Cette analyse consiste à comparer la mesure du flux de chaleur ou puissance nécessaire pour maintenir l'échantillon à la même température qu'une référence (en général une capsule vide).¹³¹ Le principe de fonctionnement de la DSC est illustré Figure 55.

4. Réticulation des résines

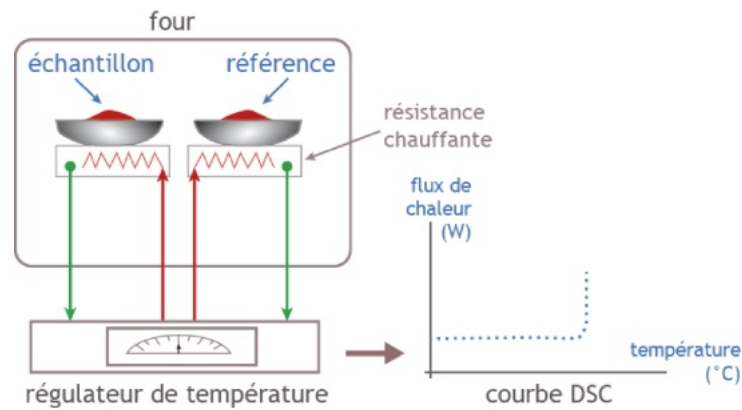


Figure 55 : Principe de fonctionnement de la DSC (source https://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/uc_TechniquesThermiques.html)

Dans la pratique, le flux thermique est mesuré en W et correspond à dQ/dt soit la quantité de chaleur transmise par unité de temps. Ainsi, il est possible d'accéder à la capacité spécifique C_p (exprimée en $J.kg^{-1}.K^{-1}$) suivant la formule (10) :

$$C_p = \frac{1}{m} \times \left(\frac{dQ}{dT} \right) \quad (10)$$

Avec :

- m : la masse d'échantillon, exprimée en kg
- dQ : la variation de la quantité de chaleur, exprimée en J
- dT : la variation de température, exprimée en K

La variation d'enthalpie ΔH (exprimée en $J.kg^{-1}$) entre deux températures T_1 et T_2 peut être mesurée suivant la formule (11) :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (11)$$

La DSC permet donc d'analyser les phénomènes endothermiques ou exothermiques intervenant au sein du matériau en fonction de la température. Des exemples de phénomènes observables sont donnés Tableau 12.

Transformations endothermiques	Transformations exothermiques
Évaporation	Cristallisation
Fusion	Réactions chimique
Transition vitreuse	

Tableau 12 : Exemples de transformations observables par DSC

4.1.2. Applications aux résines

4.1.2.1. Types de capsules de mesure DSC

Dans le cas des résines phénoliques, il est recommandé dans la littérature¹³²⁻¹³⁴ d'utiliser des capsules haute pression. En effet, lors de la polymérisation (réaction exothermique), la formation d'eau sous forme de vapeur (réaction endothermique) peut se superposer avec le pic exothermique de polymérisation. Aussi, avec l'utilisation de capsules haute pression, la pression reste contrôlée et il est ainsi possible de supprimer l'endotherme provenant de la formation d'eau. En raison du coût des capsules haute pression et de la nécessité de faire les expériences dans un autre laboratoire, seul un nombre restreint de DSC ont été effectuées en capsules hautes pressions, les autres analyses ont été réalisées avec des capsules percées en aluminium (trou de 75 μm) permettant le départ des produits de condensation.

4.1.2.2. Protocoles

4.1.2.2.1. Avec capsules haute pression

En capsule haute pression, les DSC ont été enregistrées sur un appareil Q2000 de TA Instruments avec ~10 mg de résine préalablement dégazée. La vitesse de chauffe choisie est de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 0 $^{\circ}\text{C}$ à 400 $^{\circ}\text{C}$.

4.1.2.2.2. Avec capsules en aluminium perforées

En capsules perforées, les DSC ont été enregistrées sur un appareil Q700 de TA Instruments avec ~5 mg de résine préalablement dégazée. La vitesse de chauffe choisie est de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 0 $^{\circ}\text{C}$ à 400 $^{\circ}\text{C}$.

4.2. Temps de gel/gélification

4.2.1. Principe

Comme illustré Figure 56, un polymère thermodurcissable (polymérisation tridimensionnelle) passe par différents états de l'état liquide à solide. A un certain de degré de conversion le système présente un comportement de gel caractérisé par un point (ou temps) de gel, qui est le point pour laquelle gélification et vitrification interviennent simultanément. La vitrification est une autre transformation qui voit passer le système réactif de l'état de gel ou liquide à l'état solide (la T_g est alors égale à la température à laquelle on se place pour la polymérisation). Le système réactif peut ainsi être caractérisé par :

- Une phase « sol » composée de monomères, dimères, trimères, petits oligomères
- Une phase « gel » composée d'une très grande macromolécule

4. Réticulation des résines

Ainsi, à mesure que la réaction avance la phase « gel » croît tandis que la phase « sol » disparaît.¹³⁵

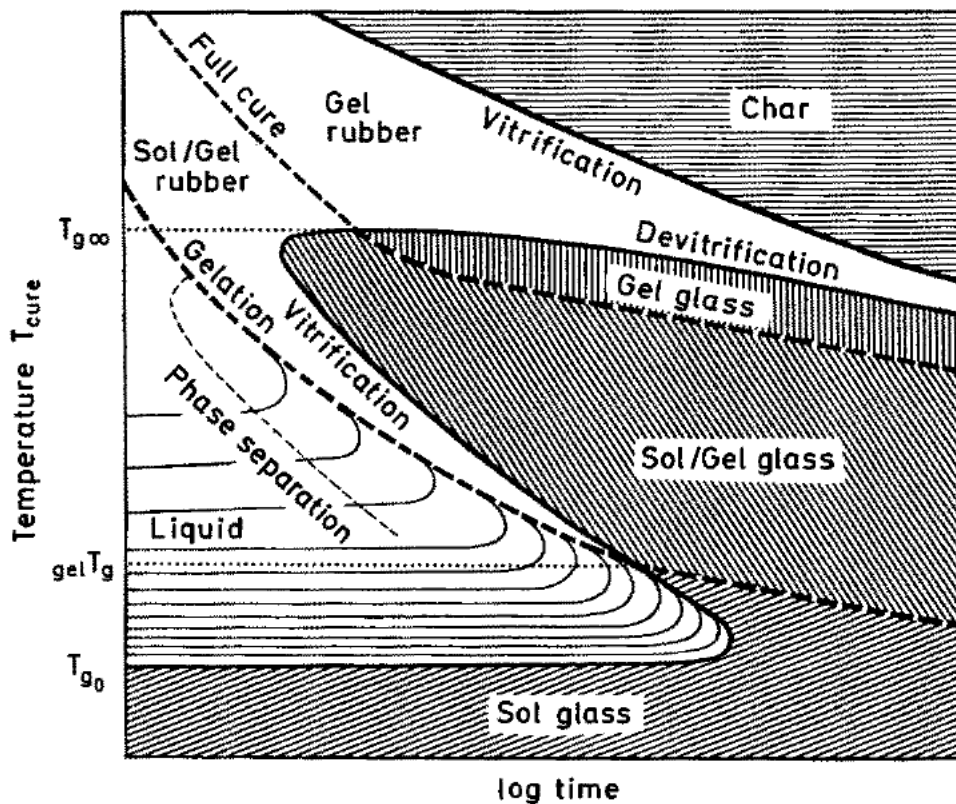


Figure 56 : Diagramme schématisé temps-température-transformation pour des polymérisations isothermes d'un système réactif thermodurcissable¹³⁶

4.2.1. Méthode de mesure

Pour analyser le comportement viscoélastique caractéristique au passage d'un comportement de liquide viscoélastique à un solide viscoélastique (gélification) pour une résine thermodurcissable, la rhéométrie est utilisée. Pour la mesure du temps de gel, on s'intéresse en particulier à l'évolution, à une température donnée, des modules de conservation (G') et de perte (G'') en fonction du temps. Au début de la réaction le module de perte G'' sera grand alors que le module de conservation G' sera faible. Mais avec l'évolution de la résine et l'augmentation de la masse molaire le module de perte va augmenter brusquement et le module de conservation augmentera jusqu'à devenir supérieur à G'' .

Pour déterminer des temps de gel, il a été utilisé un rhéomètre ARES-G2 de chez TA-Instruments. Il a été utilisé une méthode dite « Dynamic Time Sweep », c'est-à-dire un suivi dans le temps à température constante.

Afin de s'assurer que le croisement entre G' et G'' soit indépendant de la fréquence, une gamme de fréquence doit être balayée. Pour cela la méthode « Oscillation MultiWave Ramp » est requise. Elle balaye différentes fréquences en adaptant la déformation pour chaque fréquence utilisée. La méthode utilisée est multifréquence à 1 ; 3 et 5 Hz avec des déformations respectives de 10 % ; 5 % et 5 %.

La résine dégazée (60 °C, 20 mbar, 3 h) est introduite entre deux géométrie planes de diamètre 40 mm séparés de 1 mm. L'analyse a lieu à 110 °C, avec au préalable un temps d'équilibre de 2 min puis la mesure de G' et G'' est réalisée durant 2 h.

4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec module chauffant et ATG/IR

4.3.1. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Dans une molécule, les liaisons entre atomes vibrent à une fréquence déterminée et qui dépend à la fois de la nature des atomes constituant la liaison, de la force de la liaison mais aussi de l'environnement chimique de cette liaison. Ainsi, lorsqu'une fréquence incidente correspond à la fréquence de vibration de la liaison, celles-ci se situant généralement dans le domaine de l'infrarouge, l'énergie incidente peut être absorbée par la liaison. Il faut noter que l'absorption ne peut avoir lieu que si la vibration produit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule. Par spectroscopie infrarouge deux types de vibrations moléculaires sont distinguées :

- Les mouvements d'élongation ν , correspondants à des variations des longueurs de liaison avec des angles de liaison restant identiques
- Les mouvements de déformation δ , correspondants à des variations des angles de liaison avec des longueurs de liaison restant identiques

Par convention, les spectres sont tracés en abscisse en nombre d'ondes et en ordonnée soit l'absorbance soit la transmittance.

Le nombre d'onde W est définit par :

$$W = 1/\lambda \quad (12)$$

L'absorbance A peut être définie de deux manières : soit par comparaison à une intensité de référence soit par la loi de Beer Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (13)$$

Ou suivant la formule :

$$A = \epsilon l C \quad (14)$$

La transmittance T en % s'exprime sous la forme :

$$T = (10^{-A}) \times 100 \quad (15)$$

Avec :

- W : le nombre d'ondes, exprimée en cm^{-1}
- λ : la longueur d'onde, exprimée en cm
- I : l'intensité à travers l'échantillon
- I_0 : l'intensité dans le bruit de fond
- ε : le coefficient d'absorptivité, exprimée $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- l : la longueur du trajet du rayon dans l'échantillon, exprimée en cm
- C : la concentration de l'entité chimique, exprimée en mol.L^{-1}

En résumé, la spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons et la structure des molécules.¹³⁷⁻¹³⁹

4.3.2. Applications aux résines

4.3.2.1. Spectroscopie FTIR couplée à un module chauffant

Afin de réaliser des suivis de polymérisation, des expériences de FTIR ont été faites avec un spectromètre IR Nicolet iS10 de chez Thermo Scientific avec un module chauffant TM-J4 (les rampes de température sont ajustées manuellement sur le module). Pour réaliser l'analyse deux pastilles de KBr sont mises en forme, entre lesquelles une goutte de résine, préalablement dégazée, a été déposée. Les pastilles piégeant la résine sont alors introduites dans le module chauffant. Le protocole comprend un spectre du bruit du fond (qui sera retranché) puis un spectre en transmittance à température ambiante de la résine entre les deux pastilles de KBr. Ensuite, la résine est chauffée à 100 °C avec un isotherme de 10 min avant d'enregistrer un spectre puis la même procédure est effectuée tous les 50 °C jusqu'à 400 °C. À la fin de l'acquisition, tous les spectres sont superposés et normalisés, à l'aide du logiciel PerkinElmer Spectrum, selon la bande de vibration d'élongation aromatique C=C ($\sim 1495 \text{ cm}^{-1}$) qui ne doit pas évoluer au cours de la polymérisation.

4.3.2.2. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie FTIR (ATG/IR)

Le principe de l'analyse thermogravimétrique est explicité en détail en 5.1.1. Toutefois l'ATG couplée à l'IR permet de chauffer un échantillon de résine avec une vitesse de chauffe bien définie et de pouvoir collecter les gaz formés et de les analyser par spectroscopie FTIR. Un appareil Perkin Elmer TGA 8000 couplé à un spectromètre Spectrum Two de chez Perkin Elmer a été utilisé avec une vitesse de chauffe de 20 °C.min^{-1} de 35 °C à 400 °C et une collecte de spectre tous les 20 s. Les spectres ont ensuite été compilés sur le logiciel PerkinElmer TimeBase afin d'analyser les gaz dégagés par la résine. Les spectres peuvent être tracés en 3D (Figure 57) ou en 2D (Figure 58). Par question de clarté et de lisibilité nous avons choisi de ne montrer par la suite que les représentations 2D.

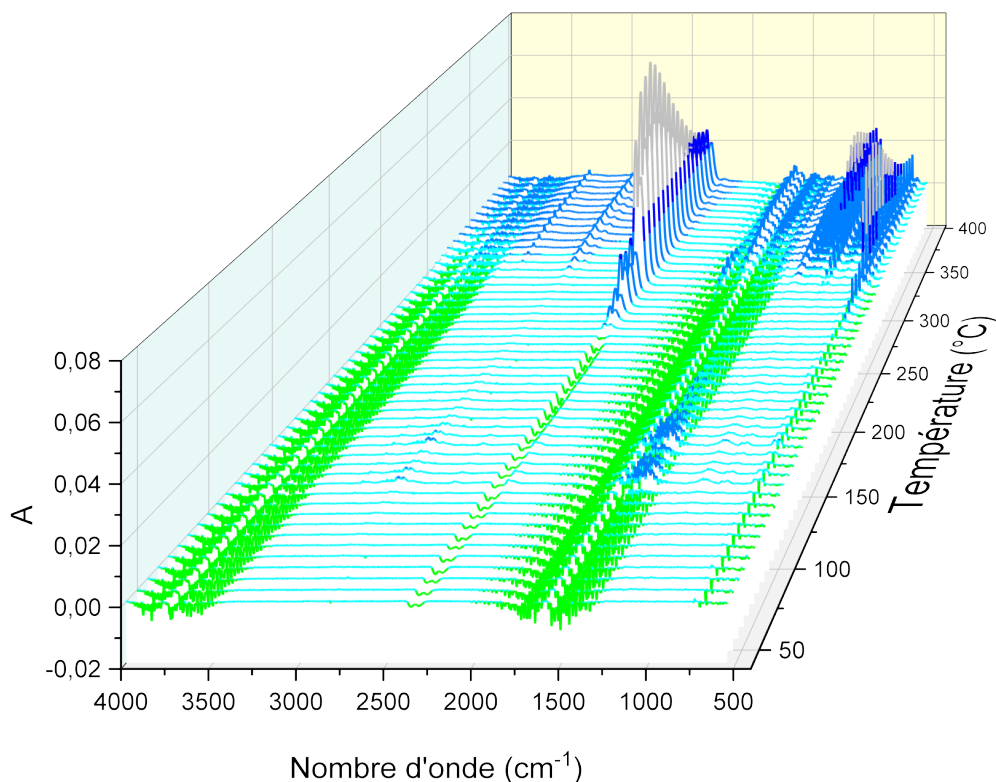


Figure 57 : Représentation 3D d'une ATG/IR

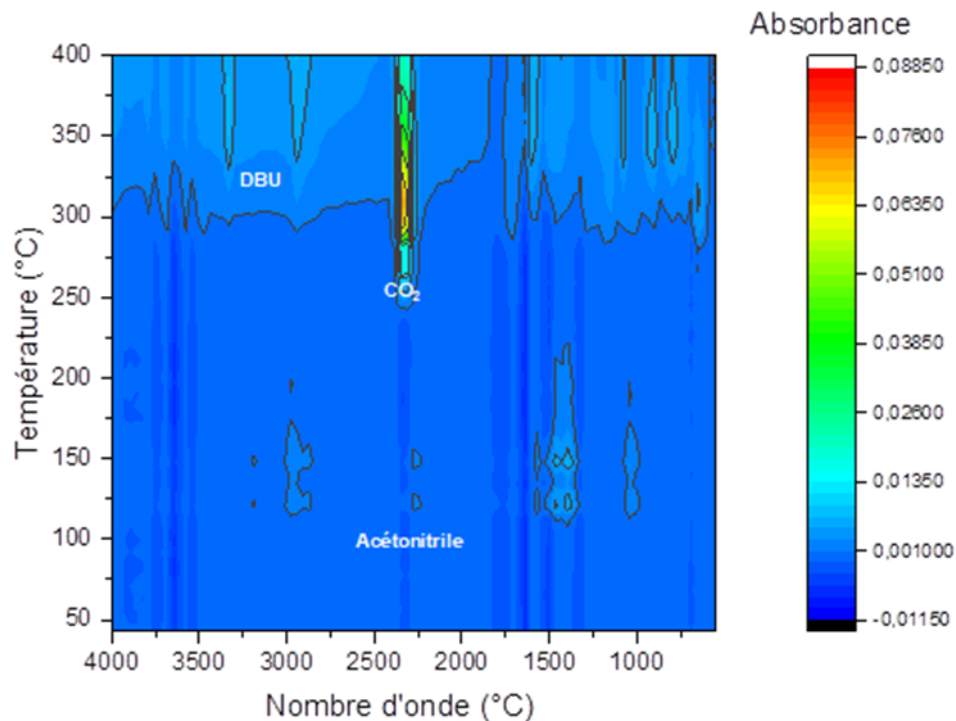


Figure 58 : Représentation 2D d'une ATG/IR

5. Caractérisations des résines après réticulation

5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

5.1.1. Principe

L'ATG est une technique qui permet d'observer la dégradation thermique d'un matériau. En effet, des phénomènes tels que la décomposition, la combustion, la dégradation oxydante ou certaines réactions chimiques (ex : polycondensation) entraînent des variations de masse, à contrario de la fusion par exemple, qui n'en fait pas intervenir.

Le principe de l'ATG consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon au cours d'un cycle thermique sous atmosphère contrôlée.

En pratique, l'échantillon (5-30 mg) est introduit sur une nacelle en platine préalablement tarée et, lors de l'évolution de la température, la masse est mesurée à intervalle régulier par une balance analytique. Ainsi il est possible d'obtenir un thermogramme donnant la variation de masse en fonction de la température. Généralement, la dérivée est aussi tracée permettant de mieux apprécier les températures de dégradation comme illustré Figure 59.

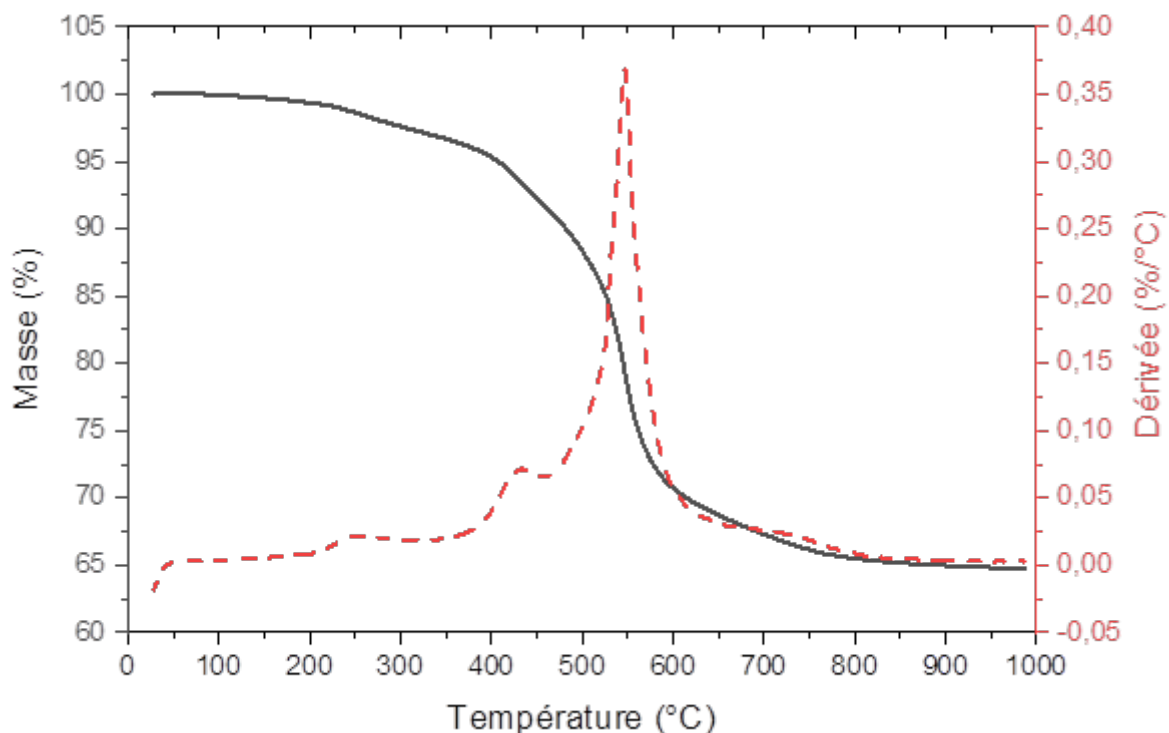


Figure 59 : Analyse ATG (en noire) et DTG (en rouge) d'une résine phénolique sous atmosphère inerte (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

Plusieurs paramètres peuvent intervenir sur l'analyse :¹⁴⁰

- La pureté de l'échantillon, ses prétraitements, la taille de la poudre ou des fragments de l'échantillon

- L'atmosphère peut être soit oxydante soit inerte
- La vitesse de chauffe agit sur la température de décomposition. En effet, plus la vitesse de chauffe est élevée et plus les différents phénomènes seront décalés vers les hautes températures et moins bonne est la résolution. Généralement les vitesses de chauffe utilisées pour les polymères sont comprises entre 1 et 20 °C.min⁻¹.
- La température finale de chauffe permet d'apprécier si la décomposition atteint un plateau et est par conséquent complète.

5.1.2. Méthode

Toutes les ATG ont été réalisées sous atmosphère d'argon pour éviter la décomposition oxydante. L'ensemble des ATG a été conduit sur un appareillage TGA-Q500 de TA Instruments avec des nacelles en platine. Les analyses ATG des résines après cuisson ont été réalisées sur des échantillons bruts à une vitesse de chauffe de 20 °C.min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 1 000 °C. Les paramètres auxquels nous nous sommes intéressés sont le rendement carbone (%C) qui est le résidu massique à 1 000 °C et la température de dégradation à 5 % de perte de masse (Td_{5%}). Pour les résines non polymérisées les analyses ATG ont été faites de la température ambiante jusqu'à 400 °C, à une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

5.2. Taux d'insolubles

5.2.1. Principe

La polymérisation d'un matériau thermodurcissable réticulé est irréversible et le rend par définition insoluble et infusible.¹⁴¹ Ainsi, lorsque la résine cuite est plongée dans un solvant dans lequel la résine initiale est soluble, cela permet d'apprécier la réticulation.

5.2.2. Méthode

Au préalable il convient d'introduire le terme de fraction d'insolubles la formule est :

$$IF = \frac{m_i}{m_f} \times 100 \quad (16)$$

Avec :

- IF : la fraction d'insolubles, exprimée en %
- m_i : la masse initiale, exprimée en g
- m_f : la masse finale, exprimée en g

5. Caractérisations des résines après réticulation

5.2.2.1. *Mesure de la fraction d'insolubles par extraction Soxhlet*

Une masse m_i (1-2 g) de résine réticulée est réduite en poudre à l'aide d'un broyeur mécanique et introduite dans une cartouche Soxhlet en cellulose. Dans un ballon monocol surmonté d'un montage Soxhlet, de l'éthanol (~80 mL) est introduit et le milieu est chauffé au reflux comme illustré Figure 60. Après 24 h de chauffage la cartouche est retirée et séchée à 90 °C dans une étuve sous air durant 3 h pour obtenir la masse m_f de résine. Cette méthode a été utilisée dans le chapitre 3 de cette thèse.

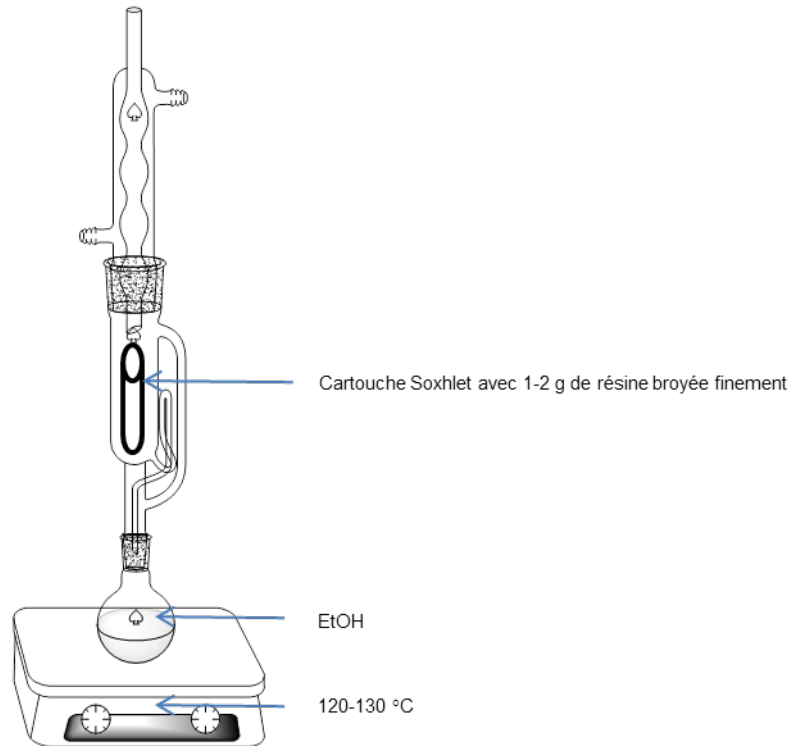


Figure 60 : Montage d'extraction Soxhlet

5.2.2.2. *Mesure de la fraction d'insolubles par immersion dans l'acétone*

Une masse m_i (~0,5 g) de résine cuite est introduite en bloc (morceaux bruts) dans un pilulier de 50 mL. Il est alors complété jusqu'à la moitié d'acétone. Les piluliers sont alors refermés durant 24 h. Après 24 h, la résine est récupérée et séchée à l'étuve 3 h à 80 °C sous air pour obtenir une masse m_f de résine. Cette méthode a été utilisée dans les chapitres 4 et 5 de cette thèse.

5.3. *Analyse mécanique dynamique (DMA) à l'état solide*

5.3.1. **Principe**

L'analyse mécanique dynamique est une méthode qui vise à étudier les propriétés viscoélastiques d'un polymère à l'état solide qui sont dépendantes du temps et de la

température (ou de la fréquence). Il est alors appliqué sur le polymère une contrainte dynamique (sinusoïdale) qui va permettre de caractériser les phénomènes de relaxation telle la transition vitreuse (relaxation mécanique principale) ou des mécanismes de relaxation intervenant dans l'état vitreux (relaxations secondaires). Différents modes de sollicitation peuvent être mis en œuvre : flexion trois points, traction-compression, torsion (ou cisaillement). L'enregistrement des composantes élastique et de perte en fonction de la température (à une fréquence donnée) ou en fonction de la fréquence (à température constante) permet d'accéder soit aux modules de conservation G' ou E' ainsi que les modules de perte correspondants G'' ou E'' . Il est alors possible de remonter au facteur de perte ou d'amortissement $\tan \delta = G''/G'$ ou E''/E' . Généralement les fréquences de sollicitation accessibles avec les appareillages commerciaux se situent entre 10^{-2} et 10^2 Hz.¹⁴²

5.3.2. Méthode

Les analyses DMA ont été réalisées sur une DMA+450 de Metravib avec des échantillons rectangulaires cuits selon les cycles 1 et 2 mentionnés au §2.3 avec des dimensions approximatives de 20 x 2,0 x 6,0 mm³. La méthode utilisée est la traction-compression (contrainte longitudinale). Un premier balayage en fréquence (de 1 à 200 Hz) est fait à température ambiante avec un déplacement dynamique de ± 1 μm sous air pour s'assurer de la linéarité de la réponse en fréquence du matériau. Puis un balayage en température est effectué sous air de la température ambiante (23 °C) jusqu'à une température maximale de 330 °C, à une fréquence de 1 Hz. Le balayage en température permet d'évaluer le module de conservation E' et le facteur de perte $\tan \delta$. De plus au maximum de la valeur de $\tan \delta$ la température T_α est assimilée à la température de transition vitreuse dans le cas de nos polymères.¹⁴³

Chapitre 3 - Résines à partir de phénol et formaldéhyde : voies de modification

1. Introduction

Dans ce chapitre, l'intérêt sera porté principalement sur les résines phénoliques synthétisées à partir de phénol et formaldéhyde. Les principaux objectifs sont d'obtenir des résines avec des quantités de formaldéhyde libre inférieures à 0,1 % et une très bonne thermo-stabilité, c'est-à-dire un rendement carbone au-dessus de 60 % et une température de dégradation la plus élevée possible (> 300 °C). D'autres paramètres doivent aussi être considérés comme : le taux de phénol qui, si possible, doit être inférieur à 0,1 % et une capacité de mise en œuvre facile de la résine (temps de gel compatible avec le procédé de mise en œuvre composite, obtention d'un matériau non poreux). Afin d'étudier comment obtenir de tels matériaux, nous débuterons par une introduction à la chimie des résines phénoliques. Puis l'influence des conditions de synthèse sur la composition de la résine finale ainsi que ses propriétés de thermo-stabilité seront développées. Enfin, des modifications apportées aux résines phénoliques pour satisfaire les objectifs mentionnés ci-dessus seront présentées.

2. Chimie des résines phénoliques

La synthèse des résines phénoliques peut se faire par catalyse acide (novolaques) ou basique (résols). Quelle que soit le type de catalyse, la réaction a lieu en deux étapes : l'addition du formaldéhyde sur un noyau phénol puis la condensation des monomères formés.

2.1. *Choix de la catalyse*

2.1.1. **Catalyse acide vs basique**

Par comparaison des deux systèmes de catalyse, il apparaît que les structures macromoléculaires des résols sont plus branchées que celles des novolaques et donc une densité de réticulation plus grande des réseaux finaux. En effet, pour les novolaques, l'addition sera immédiatement suivie de la condensation et conduira à des polymères plus linéaires.¹⁴⁴ Les résols sont donc plus adaptés à la fabrication de matériaux ablatifs et nous nous concentrerons spécifiquement sur cette famille de résine dans la suite de ce paragraphe.

2.1.2. **Choix de la base**

Le catalyseur basique le plus couramment utilisé pour la formation de résols est la soude.¹⁴⁵ La littérature mentionne par ailleurs la possibilité d'utiliser d'autres bases minérales de la famille des hydroxydes (KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2, \dots$)¹⁴⁶ ou des bases organiques comme la triéthylamine.¹⁴⁷

Il est par ailleurs possible de catalyser la réaction de formation des résols avec l'ammoniaque et c'est ce dernier type de catalyse que nous allons plus largement présenter.

2. Chimie des résines phénoliques

En effet, il est montré que les résines phénoliques catalysées à l'ammoniaque s'avèrent être performantes pour réaliser des composites résistants aux températures élevées puisqu'elles ont la capacité à former efficacement un résidu carboné avec des rendements carbone compris entre 50 et 70 %.⁶⁶ De plus, comparées aux résines avec catalyse à la soude, les résines avec l'ammoniaque auront des plus hautes masses molaires et en conséquence une plus faible solubilité à l'eau et une plus haute température de transition vitreuse.¹⁴⁸ Celles-ci auront aussi une densité de réticulation légèrement plus faible et les réseaux finaux auront de meilleures propriétés mécaniques.¹⁴⁹

2.2. L'addition

La première étape dans la formation des résols est l'addition du formaldéhyde sur les noyaux phénoliques pour former des (poly)hydroxyméthylphénols (HMP). Cette réaction a lieu pour un pH compris entre 8 et 10, un rapport molaire formaldéhyde sur phénol (F/P) compris entre 1,1 et 3,0 et des températures d'au moins 60 °C.⁵⁶ Les différents produits d'addition ont été identifiés et sont donnés Figure 61.¹⁵⁰

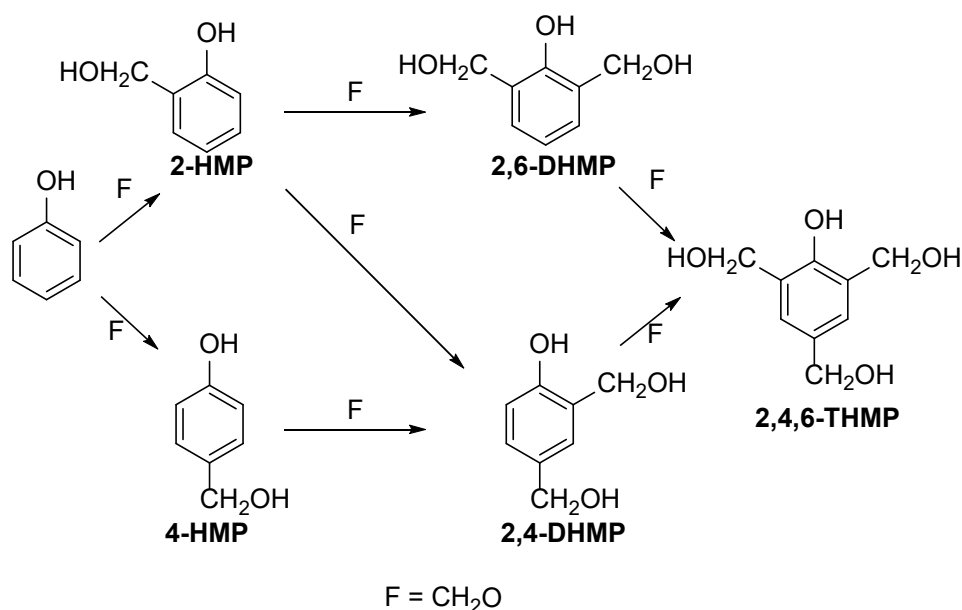


Figure 61 : Réaction d'addition du formaldéhyde sur le phénol¹⁵⁰

Sur le plan mécanistique, la base va déprotonner le phénol et le phénolate ainsi obtenu va réaliser une attaque nucléophile sur le formaldéhyde. Le phénolate possédant trois sites réactifs : 2 en *ortho* et 1 en *para*, une variété d'additions peut avoir lieu. Néanmoins, il est couramment admis l'ordre de réactivité suivant vis-à-vis du formaldéhyde :¹⁵¹

$$k_{\text{phénol}} < k_{2,4\text{-DHMP}} < k_{2\text{-HMP}} < k_{4\text{-HMP}} < k_{2,6\text{-DHMP}}$$

Par ailleurs plus le phénol est substitué par des motifs hydroxyméthyle et plus son pKa diminue. Ce qui amène à la conclusion que, les monomères substitués étant plus réactifs, le phénol aura tendance à s'accumuler dans le milieu sans être consommé.

2.3. La condensation

La condensation permet la formation du réseau tridimensionnel. Dans le cas des résols, la réticulation a lieu uniquement thermiquement tandis que pour les novolacs, l'ajout d'un agent de réticulation comme l'hexaméthylènetétramine (HMTA) est nécessaire. Les réactions de condensation ont été étudiées^{150,152,153} et sont représentées Figure 62.

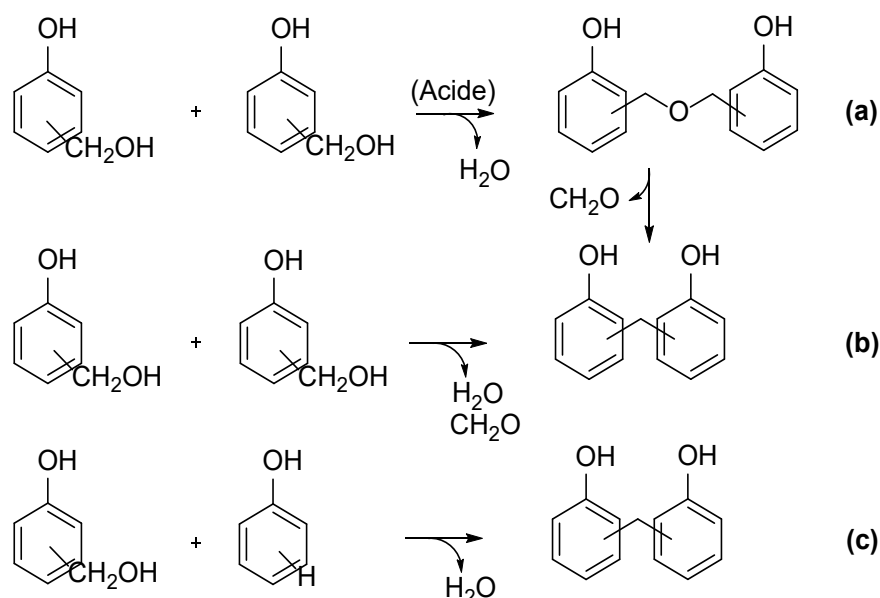


Figure 62 : Réactions de condensation

Lors d'un mécanisme de déshydratation **(a)**, deux fonctions hydroxyle portées par les motifs hydroxyméthyle réagissent entre elles pour conduire à la formation d'un pont éther. Au-delà de 130 °C, cet éther se décompose pour former un pont méthylène avec perte d'une molécule de formaldéhyde. En outre, le pont méthylène peut aussi être obtenu en une seule étape par condensation de deux hydroxyles portés par des motifs hydroxyméthyle avec départ de formaldéhyde et d'eau, via la formation d'une méthylène quinone suivie d'une réaction de Michael **(b)**. Enfin, un autre mécanisme conduisant à un pont méthylène est une substitution électrophile aromatique du phénol sur le méthylène d'une fonction hydroxyméthyle avec la perte d'une molécule d'eau **(c)**. Bien que ces mécanismes aient principalement lieu lors de la réticulation, des produits de condensation peuvent être observés lors de la synthèse du prépolymère. Le mécanisme **(a)** ne peut être envisagé qu'en conditions acide ou neutre tandis que les mécanismes **(b)** et **(c)** ne dépendent pas du pH.

Il est rapporté dans la littérature¹⁵¹ que le carbone en position *para* est plus réactif vis-à-vis du formaldéhyde et des méthylols que le carbone en position *ortho*. D'autre part, les méthylols en position *ortho* sont moins réactifs que ceux en position *para* en raison de leur stabilisation par liaison hydrogène avec l'hydroxyle du phénol. Ainsi, les réactions de condensation conduisent à des composés pontés majoritairement *para-para* et *ortho-para* mais très rarement à des ponts *ortho-ortho*. Par ailleurs, plus le composé est fonctionnalisé lors de l'addition, plus il sera réactif envers la condensation.^{154,155} Enfin, la plage de température de réticulation requise pour les résines phénoliques est située aux alentours de

2. Chimie des résines phénoliques

150-180 °C. Cependant, cette température est décalée vers de plus hautes valeurs lorsque la vitesse de chauffe augmente.¹⁵⁶

2.4. Mécanisme de la catalyse à l'ammoniaque

Le cas particulier de la catalyse à l'ammoniaque a été étudié dans la littérature.¹⁵⁷⁻¹⁶¹ Ce cycle catalytique spécifique à la formation d'une résine phénolique catalysée à l'ammoniaque est illustré Figure 63.

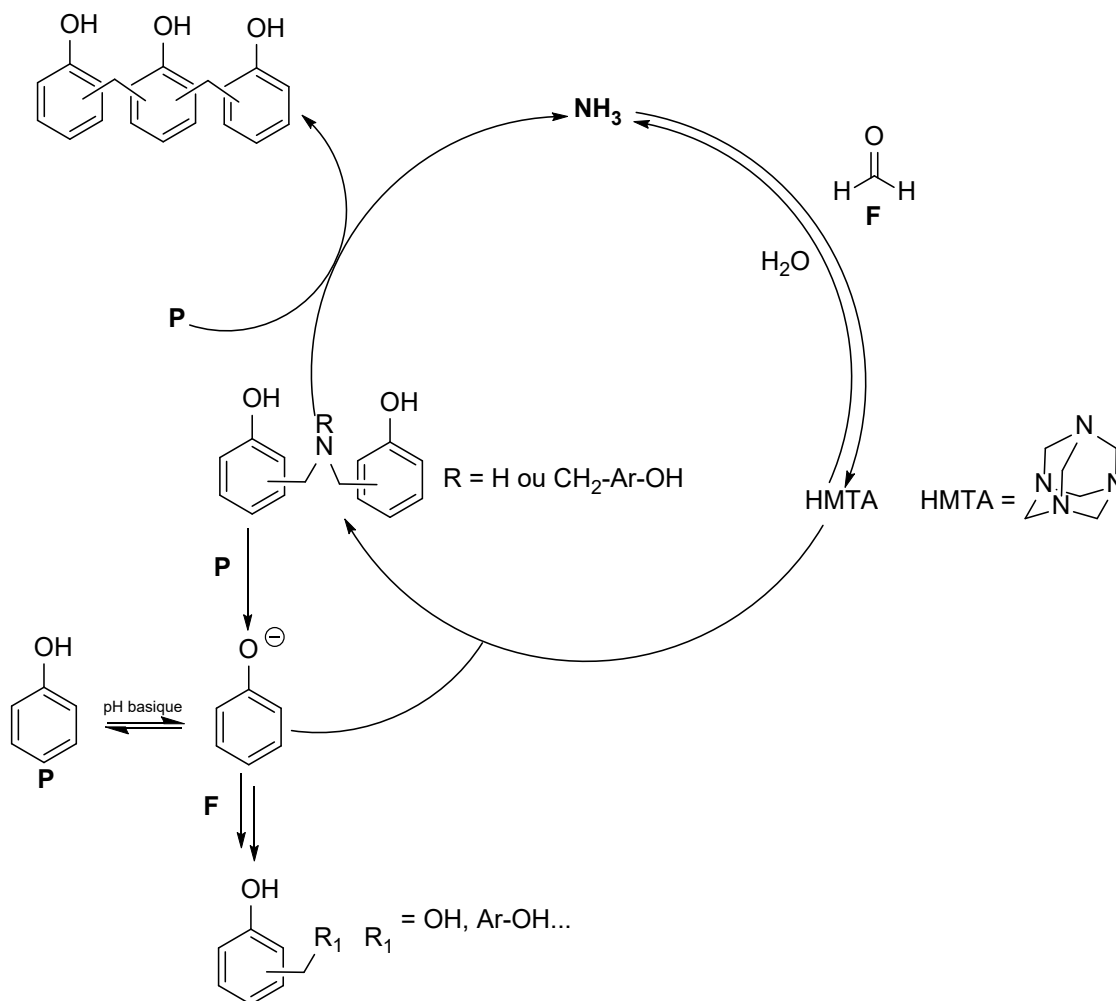


Figure 63 : Cycle catalytique d'une résine phénolique catalysée à l'ammoniaque (d'après ¹⁵⁷⁻¹⁶¹)

L'ammoniaque va ainsi réagir avec le formaldéhyde pour former du HMTA. Le phénol réagit ensuite avec ce dernier pour conduire à la formation majoritairement de la dihydroxybenzylamine et minoritairement à de la tri-hydroxybenzylamine. Ces amines qui sont très majoritairement de type *ortho*, vont déprotonner le phénol et le phénolate ainsi formé réagira avec le formaldéhyde générant les espèces d'addition hydroxyméthylées et de condensation. Mais, comme le décrit Sojka,¹⁶⁰ les benzylamines peuvent aussi réagir avec le phénol pour conduire à un trimère phénolique. Lors de la réaction de réticulation, les benzylamines pourront réagir avec l'espèce trimère pour donner des ponts méthylène. De

plus, contrairement à la majorité des résols dont les réactions de formation sont d'ordre 2 (ordre 1 par rapport au phénol et ordre 1 par rapport formaldéhyde), la catalyse des résols à l'ammoniaque est une réaction d'ordre 1 uniquement par rapport au formaldéhyde.¹⁶² Ainsi, la vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration en phénol.

3. Influence des paramètres de synthèse

Afin de mieux comprendre l'influence des paramètres de synthèse sur la composition finale de la résine et ses propriétés après polymérisation, un plan d'expérience a été réalisé en prenant en compte trois paramètres : le rapport formaldéhyde/phénol (F/P), la quantité de catalyseur et la température. L'objectif est de diminuer les taux de formaldéhyde et de phénol libre tout en ayant les propriétés de dégradation les plus élevées possibles.

3.1. Description du plan d'expérience

Au vu des conditions de réaction rapportées généralement dans la littérature et mentionnées précédemment, la matrice d'expérience et les facteurs choisis ainsi que les valeurs des niveaux sont données dans le Tableau 13. Huit expériences sont réalisées pour le plan complet (exp 1-8) ainsi que 4 expériences au centre du domaine (exp 9 à 12).

	Facteurs	-1	1	0
A	F/P	1,5	2,2	1,85
B	mol% _{NH3}	5	20	12,5
C	T°C	60	100	80

Exp	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	-1	-1	1	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	-1	1	1	-1	-1	1	-1
5	1	-1	-1	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	1	1	-1	1	-1	-1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1
9	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 13 : Matrice des expériences du plan d'expérience retenu

3.2. Protocoles

3.2.1. Synthèse

Le protocole suivi pour ce plan d'expérience est le suivant : dans un ballon monocol équipé d'un réfrigérant, sont introduits la solution de formaldéhyde commerciale (solution à 37 % dans l'eau stabilisée avec 5 % de méthanol), le phénol et l'ammoniaque (solution à 28 % dans l'eau). Le milieu est chauffé à la température choisie jusqu'à environ 62 % de conversion du phénol (suivi par GC/MS). Après retour à température ambiante et rinçage à l'éthanol, le milieu est concentré suivant ce protocole :

- 30 min à 80 mbar, bain à 40 °C
- 30 min à 40 mbar, bain à 40 °C.

3.2.2. Teneur en eau

Pour comparer les différentes résines, la teneur en eau des résines a été mesurée par la méthode Karl Fisher. Des résultats dispersés (entre 14 et 30 %) ont été obtenus. Pour les autres données (teneurs en formaldéhyde et en phénol), la quantité d'eau sera soustraite afin de s'affranchir des phénomènes de dilution liés à la quantité d'eau résiduelle.

3.2.3. Teneur en phénol libre

La teneur en phénol libre a été mesurée par GC/MS puis la teneur en eau est retranchée au résultat obtenu. Les résultats se situent entre 24 et 33 %.

3.2.4. Teneur en formaldéhyde libre

La teneur en formaldéhyde libre a été mesurée par dosage potentiométrique en solution organique (méthode ISO 11402 au chlorhydrate d'hydroxylamine). Après quoi la teneur en eau est retranchée au résultat obtenu afin de normaliser et comparer la teneur en formaldéhyde dans les résines. Les résultats des teneurs en formaldéhyde libre se situent entre 6,1 et 21,4 %.

3.2.5. Taux de substitution des positions aromatiques

Les taux de substitutions sur les positions aromatiques (%S) pour les résines sont obtenus suivant la méthode préalablement décrite Chapitre 2 -2.3 (page 87) en utilisant la spectroscopie RMN ¹³C.

3.2.6. Propriétés de thermo-stabilité

Les résines ont été cuites suivant les cycles 1 et 2 (cf. Chapitre 2 -2.3, page 87) jusqu'à 175 °C puis leurs propriétés de dégradation ont été mesurées par ATG à 20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon jusqu'à 1 000 °C afin d'estimer la température de perte à masse à 5 % (Td_{5%}) ainsi que le rendement carbone (%C).

3.3. Méthodologie et résultats

3.3.1. Résultats et représentativité des résultats

L'ensemble des résultats du plan d'expérience est donné dans le Tableau 14. À partir de ces résultats, les valeurs des effets ont été calculées et sont données Tableau 15.

Afin d'estimer l'erreur sur les effets, la valeur de l'erreur expérimentale doit être déterminée. Pour calculer cette dernière, plusieurs expériences en un même point ont été réalisées, en l'occurrence le centre du domaine (exp : 9 ; 10 ; 11 ; 12). L'écart-type de la réponse (ou erreur expérimentale) est alors donné par la formule (17) :¹⁶³

$$\sigma(\text{réponse}) = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad (17)$$

avec :

- $\sigma(\text{réponse})$: l'écart-type de la réponse ou erreur expérimentale
- p : le nombre d'expériences au centre
- y_i : la réponse pour l'expérience i au centre du domaine
- \bar{y} : la réponse moyenne des expériences au centre du domaine

Ce qui permet de remonter à la valeur de l'écart-type de l'effet défini par la formule (18) :

$$\sigma(\text{effet}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sigma(\text{réponse}) \quad (18)$$

avec :

- $\sigma(\text{effet})$: l'écart-type de l'effet
- n : le nombre d'expérience du plan d'expérience

Enfin, pour déterminer si l'effet est significatif, un test de STUDENT est effectué en calculant le rapport z :

3. Influence des paramètres de synthèse

$$z = \frac{|E|}{\sigma(\text{effet})} \quad (19)$$

avec :

E : la valeur de l'effet

La valeur obtenue de z pour chaque effet est comparée à une valeur seuil de la table de Student relative à un test bilatéral à 3 degrés de liberté ($p-1$ degrés de liberté) et une probabilité de 5 % soit $z_{\text{seuil } 5\%} = 2,35$ ou une probabilité de 10 % soit $z_{\text{seuil } 10\%} = 1,64$.

Aussi si :

$z > z_{\text{seuil}}$: l'effet est significatif

$z < z_{\text{seuil}}$: l'effet n'est pas significatif

Ainsi, en fonction de la probabilité choisie, l'effet est dit significatif avec un risque de 5 ou 10 %.

Enfin, le plan d'expérience repose sur l'hypothèse que la réponse choisie est linéaire sur le domaine étudié. Pour vérifier cette condition, la moyenne des expériences est comparée à la moyenne des expériences au centre.

3.3.2. Comparabilité et fin de réaction

Afin de pouvoir comparer les différentes expériences, il a été choisi comme critère de fin de réaction, un taux de conversion du phénol fixé voisin de 62 %. Ce critère de conversion du phénol pour déterminer la fin de réaction a été choisi afin de comparer des résines ayant des avancements comparables indépendamment de leur cinétique de réaction. Ce taux de 62 % s'avère la limite car, notamment dans les expériences 4 et 8, au-delà de ce taux, il est observé une gélification du milieu rendant inexploitable la résine. En effet, comme déjà décrit, plus il y a d'ammoniaque et plus la masse molaire moyenne (M_w) est élevée¹⁶⁴ et à plus hautes températures la réaction de condensation devient dominante expliquant cette gélification rapide dans les conditions des expériences 4 et 8.¹⁶⁵

Exp	%conversion phénol GC/MS	Temps de réaction	w% _{H2O} Karl-Fisher	w% _{form} sans H ₂ O	w% _{phénol} sans H ₂ O	%S	Td _{5%} (°C)	%C
1	62	40 h	25,8	5,7	27,1	36,7	428	65
2	64	6 h	15,2	6,1	26,4	38,0	403	63
3	64	5 h 30	14,0	7,0	24,2	21,7	320	59
4	60	1 h	18,5	11,3	32,4	21,6	328	61
5	61	40 h	34,8	22,4	32,8	36,0	342	57
6	63	7 h	25,4	19,3	29,0	36,8	312	56
7	62	7 h	30,6	22,2	28,2	23,6	287	56
8	61	1 h 15	18,9	21,9	31,3	17,2	324	57
9	64	5 h 20	31,1	15,5	29,2	30,3	386	59
10	61	5 h 50	33,4	15,2	31,5	31,1	390	63
11	62	5 h 30	30,4	12,8	27,9	35,7	425	63
12	66	5 h 40	30,9	12,4	26,5	37,0	409	61

w%_{H2O} : teneur massique en eau, w%_{form} : teneur massique en formaldéhyde, w%_{phénol} : teneur massique en phénol, %S : taux de substitution des positions aromatiques, Td_{5%} : température de dégradation à 5 % de perte de masse, %C : rendement carbone,

Tableau 14 : Résultats du plan d'expérience

Réponse	E _A	E _B	E _C	E _{AB}	E _{AC}	E _{BC}	E _{ABC}	Moyenne	Moyenne exp centre	σ _{réponse}	σ _{effet}
w%F	7,0	1,1	0,2	-0,5	-1,0	0,9	-0,1	14,5	14,0	1,6	0,6
w%P	1,4	0,1	0,9	-0,7	-1,0	2,0	-0,3	28,9	28,8	2,1	0,8
%S	-0,6	-7,9	-0,6	-0,1	-0,9	-1,1	-0,9	29,0	33,5	3,3	1,2
Td _{5%}	-27	-28	-1	18	3	13	4	343	403	18	6,3
%C	-3	-1	0	1	0	1	0	59	61	1,9	0,7

En bleu effet significatif avec une erreur de 5 % ; en rouge effet significatif avec une erreur de 10 %

Tableau 15 : Valeurs des effets en fonction de la réponse

3.4. Effet des facteurs sur le taux de formaldéhyde libre

3.4.1. Linéarité du plan d'expérience et estimation erreur/effet

La réponse moyenne « théorique » attendue selon les expériences 1 à 8 est de 14,5 % or une réponse moyenne au centre de 14,0 % est obtenue. Ainsi, l'écart étant inférieur à $\sigma_{\text{réponse}}$, nous pouvons conclure que la réponse est linéaire sur le domaine étudié.

Une valeur de 0,6 % est obtenue pour l'écart-type de l'effet sur le taux de formaldéhyde libre. Grace au test de Student, les effets significatifs ont alors été déterminés. Le rapport F/P (facteur A) a donc une forte influence avec un risque d'erreur de 5 %. Le taux de catalyseur et les interactions AC et BC ont des influences plus faibles avec un risque d'erreur de 10 %. Les autres effets ne sont pas significatifs.

3.4.2. Analyse des résultats

Quatre facteurs ont donc un effet significatif sur le taux de formaldéhyde résiduel : le rapport F/P (majoritaire) et le taux de catalyseur ainsi que les interactions AC et BC (minoritaires). Parmi ces facteurs, seule l'interaction AC a un effet négatif (le taux de formaldéhyde résiduel augmente lorsque AC diminue).

L'influence majeure du rapport F/P est en accord avec les résultats publiés par Gabilondo *et al.*¹⁴⁷ ainsi que Wu *et al.*¹⁶⁶ qui ont montré que la consommation du phénol ne varie pas en fonction de la concentration de formaldéhyde.

Au contraire, il est surprenant de constater une influence positive de la quantité de catalyseur sur le taux de formaldéhyde. En effet, les travaux de Debing¹⁶⁷ (catalyse à l'ammoniaque) ainsi que de Nam *et al.*¹⁶⁸ (catalyse avec $\text{Ba}(\text{OH})_2$) arrivaient à la conclusion contraire. Cette divergence peut s'expliquer par la différence de critère de fin de réaction puisque les résultats déjà publiés dans la littérature considéraient un temps de réaction fixe, alors que nous avons choisi d'utiliser un taux de conversion du phénol fixe pour nous affranchir des effets cinétiques. À noter également, que dans les travaux de Nam *et al.*, l'effet du taux de catalyseur calculé dans leur plan d'expériences est bien positif mais est interprété par les auteurs comme influant de manière négative.

En conclusion, d'après nos résultats, pour diminuer le taux de formaldéhyde libre dans la résine, il faut absolument diminuer le rapport F/P et le taux de catalyseur.

3.5. Effets des facteurs sur le taux de phénol libre

La moyenne attendue pour le taux de phénol libre est de 28,9 % et la moyenne des expériences au centre de 28,8 %, la réponse semble donc linéaire. L'erreur expérimentale est de 2,1 % et l'erreur sur les effets est de 0,8 %. Ainsi, à l'aide du test de Student, il est noté que l'interaction BC a une influence faible mais significative avec un risque de 5 %. Le rapport F/P (Facteur A) a aussi une influence significative sur le taux de phénol libre avec un

risque d'erreur de 10 %. Les effets restent néanmoins assez faibles, en raison du critère de fin de réaction choisi, à savoir le taux de conversion du phénol.

3.6. Effets des facteurs sur le taux de substitution

3.6.1. Linéarité du plan d'expérience et estimation erreur/effet

Comme précédemment, les expériences aux centres nous permettent de vérifier si le plan d'expérience vis-à-vis de la réponse qui est le taux de substitution est linéaire. La moyenne des expériences du plan vaut 29,0 % tandis que la moyenne des expériences au centre vaut 33,5 %. L'écart entre ces valeurs étant supérieur à $\sigma_{\text{réponse}}$, la réponse ne semble donc pas linéaire sur le domaine étudié.

Comme précédemment, l'erreur expérimentale et l'écart-type de l'effet sont calculés préalablement. La valeur de l'erreur expérimentale vaut 3,2 et l'écart-type de l'effet vaut 1,2. L'erreur expérimentale est assez importante car l'intégration des signaux en spectroscopie RMN ^{13}C contient beaucoup de bruit de fond. Toutefois, cette méthode permet de dégager une tendance. Ainsi, avec le test de Student, le facteur B est le plus important et le seul facteur significatif (avec un risque de 5 %) sur le taux de substitution. Tous les autres facteurs ne sont pas significatifs

3.6.2. Analyse des résultats

Le seul facteur influençant le taux de substitution dans notre plan d'expérience est donc la quantité de catalyseur initial. En effet, expérimentalement, il a été observé une gélification rapide du milieu lorsque le facteur B est au niveau haut, indiquant une prépondérance de réactions d'addition et la formation de ponts méthylène au détriment de la formation des monomères.

3.6.3. Conclusion

Afin d'assurer une bonne tenue à la dégradation thermique, il est essentiel que la substitution des positions aromatiques soit optimale lors des réactions d'addition. Aussi, au travers de l'étude du taux de substitution à l'aide d'un plan d'expérience, il a été mis en évidence qu'il est nécessaire d'agir sur le taux de catalyseur et notamment de le minimiser afin que ce taux de substitution soit le plus élevé.

3.7. Effet des facteurs sur les propriétés de dégradation

L'ensemble des résines ont été cuites avec une perte de masse voisine de 20 % à l'issue du cycle de polymérisation. Les propriétés de dégradation ont été mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ jusqu'à 1 000 °C sous atmosphère d'argon).

3. Influence des paramètres de synthèse

Pour la température à 5 % de dégradation (perte de masse), la moyenne des expériences est de 343 °C tandis que la moyenne des expériences au centre est de 403 °C soit un écart de 60 °C. Cet écart est bien supérieur au $\sigma_{\text{réponse}}$, impliquant que cette réponse n'est pas linéaire sur le domaine. Les effets les plus importants et significatifs (risque d'erreur de 5%) sont le rapport F/P et le taux de catalyseur (facteurs A et B), la minimisation de ces paramètres étant déjà pertinente pour diminuer le taux de formaldéhyde. Dans une plus faible mesure, les interactions AB et BC ont des influences significatives avec des risques d'erreur respectifs de 5 et 10 %.

Concernant le rendement carbone, la moyenne de l'ensemble des expériences est de 59 % et celle des expériences au centre est de 61 % soit un écart de 2% correspondant au $\sigma_{\text{réponse}}$. Ainsi, la réponse du rendement carbone semble linéaire sur le domaine exploré. Pour le rendement carbone, seul le rapport F/P (facteur A) a une influence significative (risque d'erreur de 5%).

3.8. Conclusion sur le plan d'expérience

Au regard du plan d'expérience, plusieurs conclusions se dégagent. Tout d'abord, lorsque la réponse « taux de formaldéhyde libre » est analysée, il a été montré qu'il est nécessaire pour minimiser ce taux que les facteurs F/P et la quantité de catalyseur soient minimales. En outre, lorsque la réponse « taux de substitution » est analysée, il est nécessaire que la quantité de catalyseur soit minimale pour avoir le meilleur taux de substitution. Enfin, il est observé que quand tous les facteurs sont au niveau seuil bas, c'est alors que les propriétés de dégradation sont les meilleures. Aussi, nous observons une synergie entre nos conclusions et les résultats envisagés à savoir qu'agir sur ces facteurs permet de diminuer le taux de formaldéhyde libre, augmenter le taux de substitution et obtenir les meilleures propriétés de dégradation. Ainsi, pour poursuivre dans ce sens, il a été envisagé d'étendre le domaine d'étude pour que le taux de formaldéhyde libre soit idéalement inférieur à 0,1 %.

3.9. Optimisation des conditions de synthèse

3.9.1. Prévisions sur le taux de formaldéhyde libre

Compte tenu de la forte influence du rapport F/P, il a été envisagé de le réduire à 1,3 et de réaliser des prévisions qui sont illustrées dans l'histogramme Figure 64 avec des taux de catalyseur compris entre 1 et 26,25 % à une température variant de 60 à 100 °C. La réponse théorique est calculée en négligeant le facteur C (température) et les interactions AB et ABC.

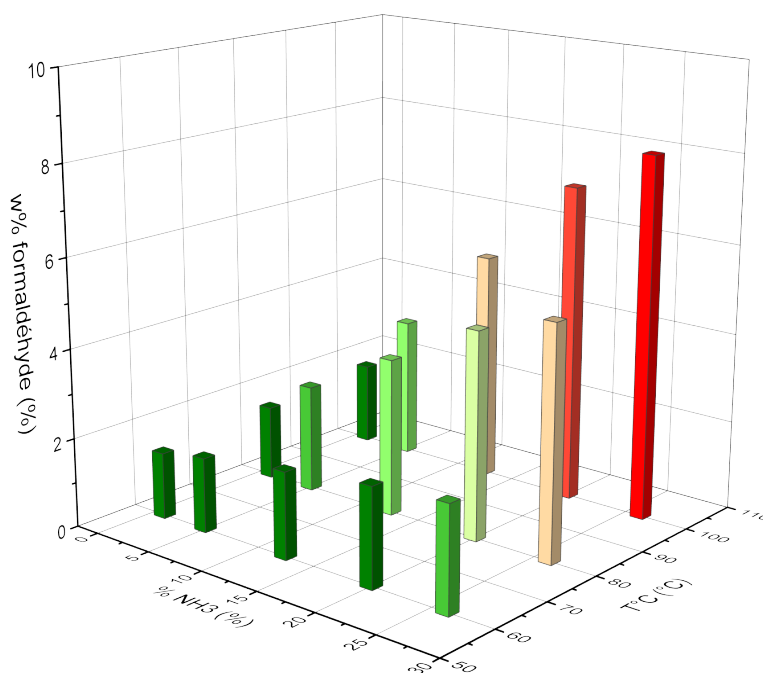


Figure 64 : Représentation en 3D des prévisions selon le plan d'expérience avec un F/P = 1,3

3.9.2. Synthèse et caractérisations des résines

Pour vérifier ces prévisions, un ensemble d'expériences présentées dans le Tableau 16 ont été réalisées.

Tout d'abord il a été envisagé de diminuer le rapport F/P. Les expériences 13 et 14, réalisées avec un rapport F/P = 1,3 à deux températures différentes, montrent ainsi l'écart de taux de formaldéhyde prévu entre ces deux expériences par le plan d'expériences est de 1,5 %. Cependant, un écart de seulement 0,2 % est obtenu expérimentalement. La température semble donc n'avoir qu'un effet négligeable sur le taux de formaldéhyde libre, ce qui est cohérent avec les résultats du plan d'expérience où la valeur de l'effet de la température est faible. Néanmoins, il existe deux différences notables entre ces deux expériences :

- l'augmentation de la température diminue notablement le temps de réaction. En effet, la température est un facteur qui influe en général fortement sur la cinétique de réaction
- en fin de réaction de l'expérience 13, le milieu est homogène contrairement à l'expérience 14 où l'on observe deux phases liquides. La résine obtenue n'est donc plus miscible avec l'eau. Cette observation témoigne qu'une augmentation de la température favorise les réactions de condensation générant des espèces de plus hautes masses molaires

Exp	F/P	%NH ₃	T°C	Temps de réaction (h)	% conversion du phénol	w% F théorique	w% F obtenu	w% P sans H ₂ O	%S	Td _{5%} (°C)	%C
13	1,3	5	60	50	63	1,7	2,4	27,6	37,6	408	64
14	1,3	5	100	8	64	3,2	2,6	28,5	40,2	374	60
15	1,1	5	60	36	64	/	2,6	26,9	26,6	424	64
16	1,1	5	100	3	67	/	1,9	26,9	32,3	321	59
17	1,3	1	60	114	51	1,5	7,3	36,4	30,5	385	61
18	1,3	1	80	64	54	1,7	6,0	33,3	31,2	403	64
19	1,3	1	100	27,5	42	1,9	8,4	43,6	30,9	427	64
20	1,3	26,25	60	4,5	59	2,4	5,1	30,2	21,4	385	58

Tableau 16 : Expériences réalisés hors du plan d'expérience pour optimiser les conditions de synthèse

Suite à ces premiers résultats encourageants, le rapport F/P a encore été diminué à 1,1 dans les expériences 15 et 16. Par comparaison avec l'expérience 14, le taux de formaldéhyde libre diminue légèrement, mais les teneurs en phénol restent similaires. Par ailleurs, cette diminution de taux entraîne une diminution du taux de substitution.

D'après le plan d'expérience, diminuer le taux de catalyseur serait intéressant. Des essais ont donc été réalisés avec 1 % de catalyseur. Cependant, d'après les expériences 17 à 19, il s'avère que lorsque le taux de catalyseur est trop bas, il y a une stagnation de la réaction et ce, même après des temps longs (exp 17) ou en augmentant la température (exp 18-19). Ainsi réduire le taux de catalyseur à 1 % n'est pas envisageable, ce qui n'est pas étonnant car il est montré que dans les milieux dilués la réaction entre l'ammoniaque et le formaldéhyde s'arrête au stade de bis-hydroxyméthylamine.¹⁶⁵

Une augmentation du taux de catalyseur dans l'expérience 20 montre, en cohérence avec le plan d'expérience et contrairement à ce que prévoirait la littérature, que le taux de formaldéhyde résiduel augmente.

Finalement, d'après ces résultats, les conditions de l'expérience 16 paraissent les plus adéquates pour diminuer le taux de formaldéhyde.

Les résines précédentes ont ensuite subi une polymérisation complète et leurs propriétés de dégradation ont été mesurées par ATG. Avec 5 % de catalyseur, une tendance se dégage avec une perte des propriétés de dégradation lorsque la résine est synthétisée à 100 °C et ce avec F/P = 1,1 ou 1,3. Cependant, cette tendance n'apparaît qu'avec 1 % de catalyseur. De plus, il semble que la quantité de catalyseur ainsi qu'une diminution supplémentaire du rapport F/P n'affectent pas significativement les propriétés de dégradation. En conclusion, d'après ces résultats toutes les résines présentent des propriétés de thermo-stabilité pertinentes à l'exception des expériences 14, 16, 17 et 20.

3.9.3. Conclusions sur les optimisations de synthèse

Le plan d'expérience réalisé avait déjà mis en évidence l'influence forte du rapport F/P sur la quantité de formaldéhyde libre dans la résine. Cela se confirme au travers des expériences réalisées en abaissant le rapport F/P à 1,3. De plus les expériences confirment le fait qu'une diminution du taux de catalyseur a un effet permettant de diminuer la teneur massique en formaldéhyde libre, alors que l'effet de la température est moindre. En abaissant encore le rapport F/P à 1,1, un effet seuil apparaît avec des propriétés très similaires à un rapport F/P à 1,3, mais toutefois avec un taux de substitution plus faible et des propriétés de dégradation légèrement diminuées.

Aussi, les conditions les plus adéquates permettant d'obtenir une résine avec le plus faible taux de formaldéhyde libre tout en ayant des propriétés de dégradation intéressantes s'est avérée être :

- Un rapport F/P = 1,3
- 5 mol% d'ammoniaque
- une température de réaction de 60 °C

4. Modification des résines phénoliques : Ajout de molécules azotées

Pour interpréter ces résultats, on peut considérer que la fonctionnalité théorique (substitution des trois sites réactifs du phénol) conduirait à un rapport F/P de 1,5 toutefois il semble que la fonctionnalité réelle soit inférieure et ce qui explique pourquoi un rapport F/P à 1,3 est préférable. De plus, il a été montré qu'une quantité trop faible (1 mol %) de catalyseur tendait à une stagnation de la réaction tandis qu'une quantité trop importante (≥ 20 %) tendait à gélifier le milieu. En effet, plus la quantité d'ammoniaque est importante et plus il y aura formation d'HMTA et donc de ponts méthylènes, ce qui amène à la formation d'un réseau tridimensionnel et donc d'un gel. Enfin, une diminution de la température favorise préférentiellement les réactions d'addition et donc la consommation du formaldéhyde. Ce qui explique pourquoi les conditions de réaction mentionnées précédemment sont les plus pertinentes.

Néanmoins les taux de formaldéhyde libre étant encore trop élevées pour l'objectif visé (inférieur à 0,1 %), des optimisations supplémentaires doivent être menées. Nous avons donc envisagé l'ajout de composés pouvant piéger le formaldéhyde.

4. Modification des résines phénoliques : Ajout de molécules azotées

4.1. État de l'art et problématique

Parmi les méthodes proposées par la littérature pour modifier les résines phénoliques, une approche décrite est l'ajout d'un dérivé azoté dans une résine phénol-formaldéhyde. En effet, les composés chimiques comportant une amine primaire peuvent réagir avec le formaldéhyde pour former une imine qui peut ensuite réagir avec le phénol selon la réaction de Betti (Figure 65).¹⁶⁹ Cette réaction permet de piéger le formaldéhyde libre présent dans la résine mais aussi une partie du phénol libre bien que les noyaux aromatiques substitués soient plus réactifs que le phénol.

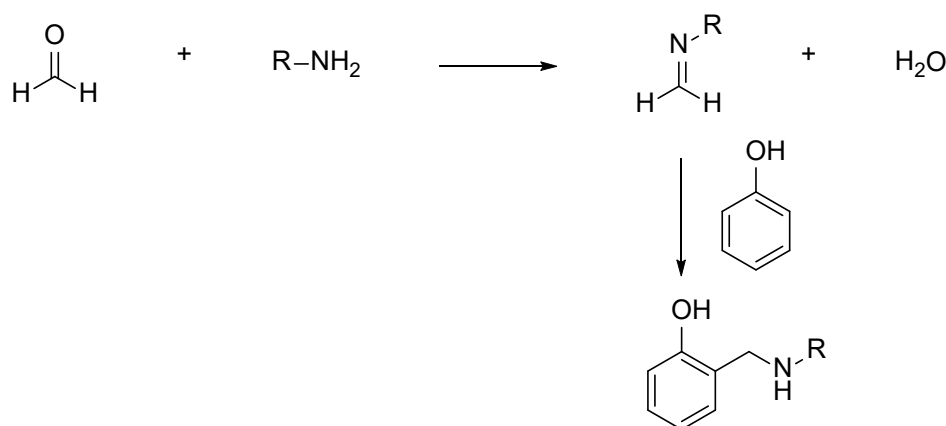


Figure 65 : Réaction de Betti, condensation d'une amine sur le formaldéhyde et le phénol

Plusieurs dérivés azotés sont cités dans la littérature et les propriétés des résines obtenues sont résumées dans le Tableau 17.

Modifiant azoté	Phénol résiduel (w%)	Formaldéhyde Résiduel (w%)	Remarques	Réf.
Urée	3	0,5	Les condensats urée-formaldéhyde se dégradent avec la température	170
Éthanolamine + Urée	0,8	< 0,5	Nécessite l'ajout d'acide sulfamique nécessaire (onéreux)	171
Éthanolamine	0,2	0,05	Nécessite l'ajout d'acide sulfamique nécessaire (onéreux)	172
Glycine	0,1-0,5	0,1-0,5	Pas besoin d'ajouter de l'acide sulfamique	173
Glycine + Hydroxylamine	1.5-3,1	< 0,1	Agents modifiants ajoutés en quantités stœchiométriques par rapport au formaldéhyde libre	174

Tableau 17 : Composition de résines phénolique modifiées avec des dérivés azotés

L'ajout d'un agent azoté semble conduire à des taux qui seraient dans les normes réglementaires concernant le formaldéhyde libre et permettent de réduire la teneur résiduelle en phénol libre. Toutefois, aucune information n'est donnée à propos des propriétés de dégradation de la résine et de leur densité après durcissement. Nous avons observé que l'addition d'amines telle que décrit dans la littérature conduit à la formation de matériaux poreux et/ou à une diminution des propriétés de dégradation. De plus, avec l'urée comme agent piégeant, la résine doit être utilisée rapidement avant précipitation du tétradimère¹⁴⁵ et les condensats urée/formaldéhyde sont peu thermostables.¹⁷⁵

Dans cette partie nous avons donc choisi d'étudier comment il était possible d'obtenir une résine avec moins de 0,1 % de formaldéhyde libre mais sans perdre les propriétés thermomécaniques finales.

4.2. Ajout d'aminophénols

4.2.1. Concept

L'hypothèse que nous avons formulé est que les amines précédemment décrites pour piéger le formaldéhyde ne s'insèrent que peu ou pas dans le réseau final du polymère. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser des amines pouvant piéger le formaldéhyde et s'insérer dans le réseau. A cette fin, les aminophénols sont de bons candidats pour remplir ces deux fonctions et sont relativement peu toxiques. Pour ces molécules, la fonction amine peut être présente suivant trois positions : *ortho* (position 2), *meta* (position 3) ou *para* (position 4) comme illustré Figure 66.

4. Modification des résines phénoliques : Ajout de molécules azotées

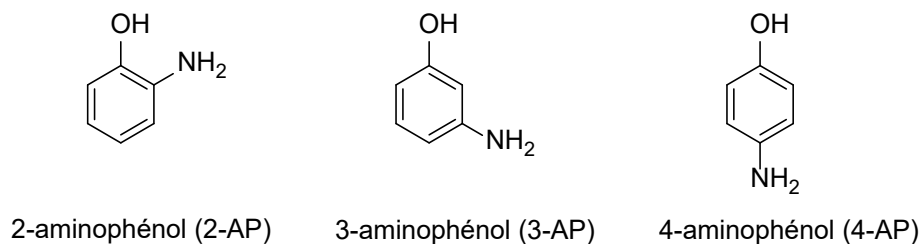


Figure 66 : Structures chimique des aminophénols

A notre connaissance, les aminophénols n'ont jamais été décrit comme agent piégeant le formaldéhyde. Cependant, dans un brevet, il est rapporté la formation de résines issue de la réaction entre des aminophénols et le formaldéhyde.¹⁷⁶

De nombreuses réactions peuvent avoir lieu entre ces composés (Figure 67)

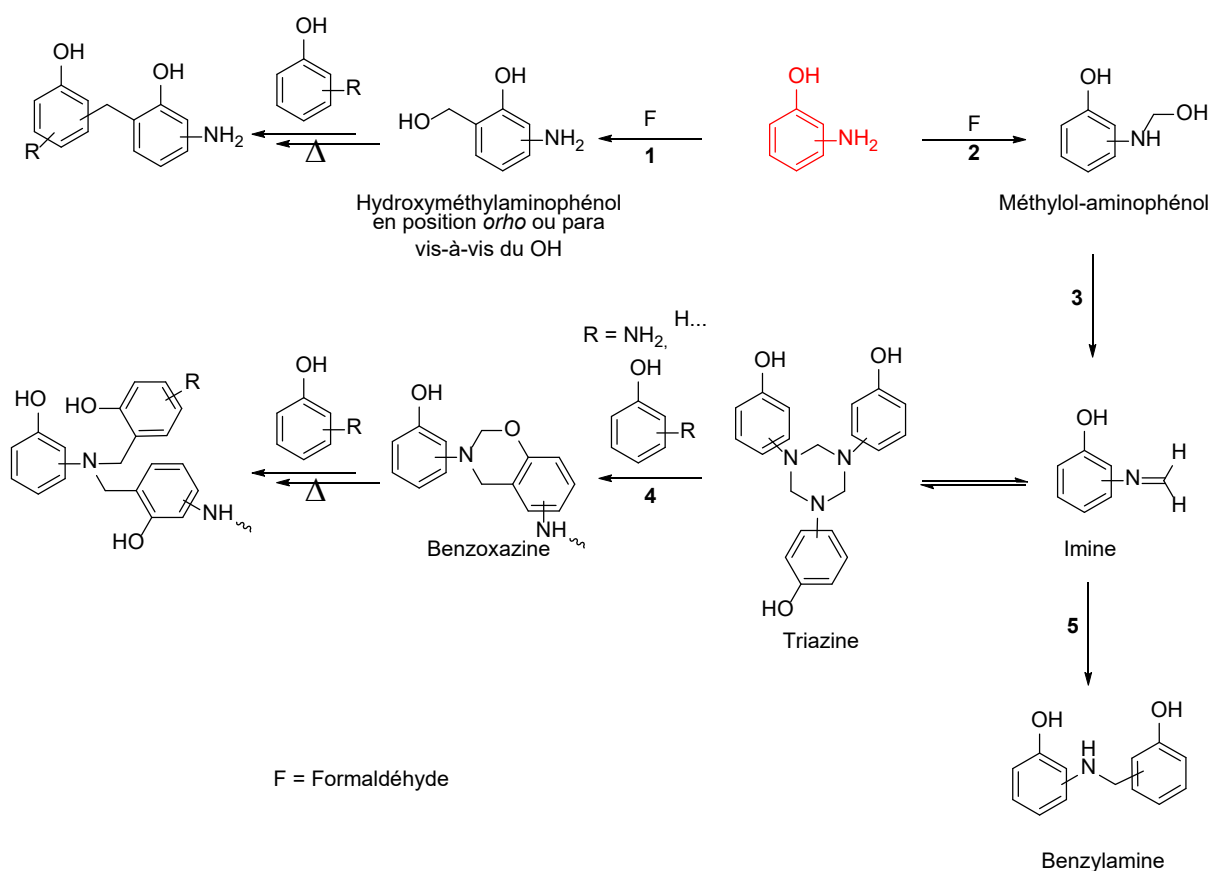


Figure 67 : Réactions possibles entre le formaldéhyde et un composé de type aminophénol

- Additions et condensations comme pour les résines phénoliques (Réaction 1) ;
- Formation d'hémiaminals (*N*-methylolaminophenols) (Réaction 2) qui peuvent ensuite réagir pour former des imines en équilibre avec des triazines (Réaction 3) ;
- Réaction de l'imine avec des positions libres du phénol pour conduire à une benzylamine (Réaction 5)
- Réaction de l'imine avec une position *ortho* libre d'une autre molécule d'aminophénol conduisant à la formation de benzoxazines (Réaction 4). Le

pont de Mannich peut alors être ouvert durant la réticulation par les positions aromatiques libres comme rapporté dans la littérature.¹⁷⁷

De plus, les aminophénols, et particulièrement le 3-AP, sont beaucoup plus réactifs que le phénol vis-à-vis du formaldéhyde, et l'aminophénol peut réagir aisément avec les groupements méthylol pour former des ponts méthylène qui assurent l'insertion dans le réseau du polymère.¹⁷⁸⁻¹⁸⁰

4.2.2. Étude des réactions entre le formaldéhyde et un aminophénol

4.2.2.1. Conversion du formaldéhyde

Pour étudier le mécanisme de réaction entre l'aminophénol et le formaldéhyde, 1,2 équivalent d'aminophénol est dispersé dans l'éthanol puis 1 équivalent de formaldéhyde (37 %) est ajouté au mélange. Le milieu est chauffé à 40 °C et plusieurs prélèvements sont réalisés dans le milieu pour mesurer la quantité de formaldéhyde résiduel et ainsi accéder aux taux de conversion du formaldéhyde comme donné Figure 68. Le 3-AP semble être le plus réactif puisqu'après 1 h de chauffage le milieu est trouble et hétérogène avec formation d'un solide jaune sans présence de formaldéhyde résiduel. Ce qui signifiera, toutefois, que l'introduction de 3-AP dans une résine phénolique pourra induire une précipitation de l'adduit aminophénol-formaldéhyde ce qui n'est pas souhaitable. Le 2-AP et le 4-AP quant à eux évoluent jusqu'à atteindre des taux de conversions voisins de 80 %. Notons que les réactions du formaldéhyde avec 2-AP et 4-AP conduisent à des résines faites d'un mélange homogène de monomères et d'oligomères qui polymérisent en température.

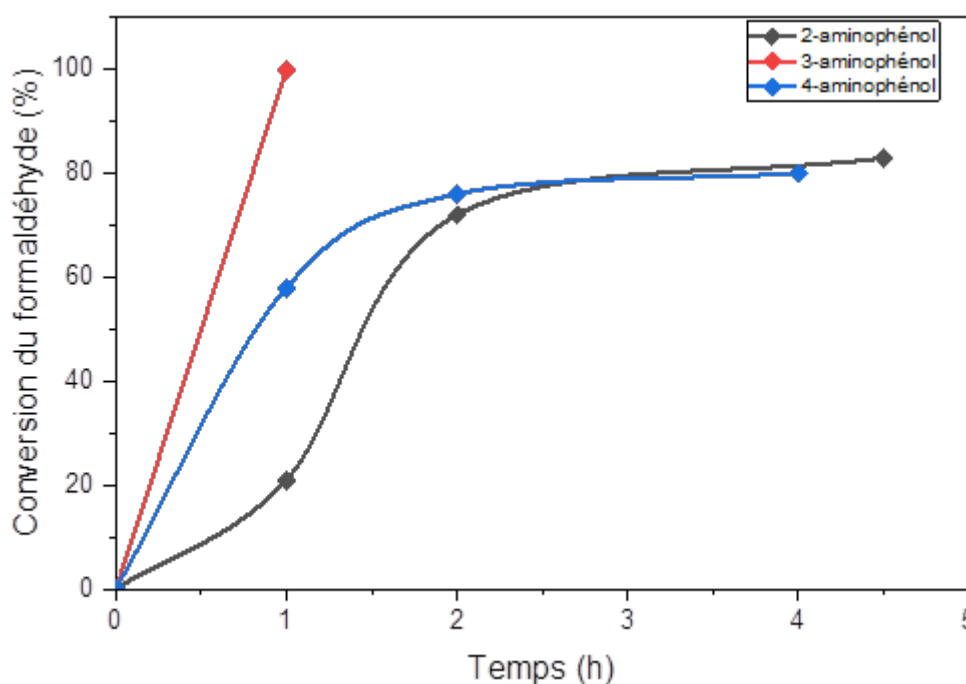


Figure 68 : Évolution de la conversion du formaldéhyde en présence d'aminophénol à 40 °C

4.2.2.2. Analyses RMN des composés formés

Après avoir mesuré les taux de conversion, les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés dans le DMSO- d_6 . Les couplages entre protons ont été déterminés par COSY, les couplages proton-carbone par HSCQ et la multiplicité des carbones par expérience DEPT.

4.2.2.2.1. Réaction avec le 2-aminophénol

Sur le spectre RMN ^1H avec le 2-AP (Figure 69), nous observons par COSY le signal des amines secondaires couplant avec des groupements CH_2 (4,64 et 4,61 ppm par RMN ^1H), ce qui traduit une réaction avec le formaldéhyde et la formation de méthylolaminophénol et de benzylamine. De plus les signaux à 4,64 et 4,65 ppm par RMN ^1H correspondent à deux carbones différents en HSQC qui sont tous les deux des CH_2 par DEPT. La résonance à 4,65 ppm ne semblant pas avoir de couplage en proton, a, en conséquence, été attribuée aux protons des triazines.

Des réactions supplémentaires conduisent à la formation de composés comme des benzoxazines, avec des signaux entre 5,34 et 5,28 ppm et 4,47 et 4,25 ppm, respectivement à 80,6 ppm, 49,6 ppm et 44,3 ppm par RMN ^{13}C (Figure 70), comprenant les CH_2 du pont de Mannich. En outre, nous avons noté l'absence du 2-aminophénol (bien que celui-ci soit initialement présent en excès). La résonance à 61,2 ppm par RMN ^{13}C est liée au carbone du groupement CH_2 provenant d'une réaction de l'éthanol, ce qui est confirmé par la présence d'un signal de même intensité du groupement CH_3 à 15,3 ppm.

Enfin, la complexité des zones aromatiques (par RMN ^1H et ^{13}C) laisse penser que le mélange est complexe et contient également des oligomères issues d'un début de polymérisation.

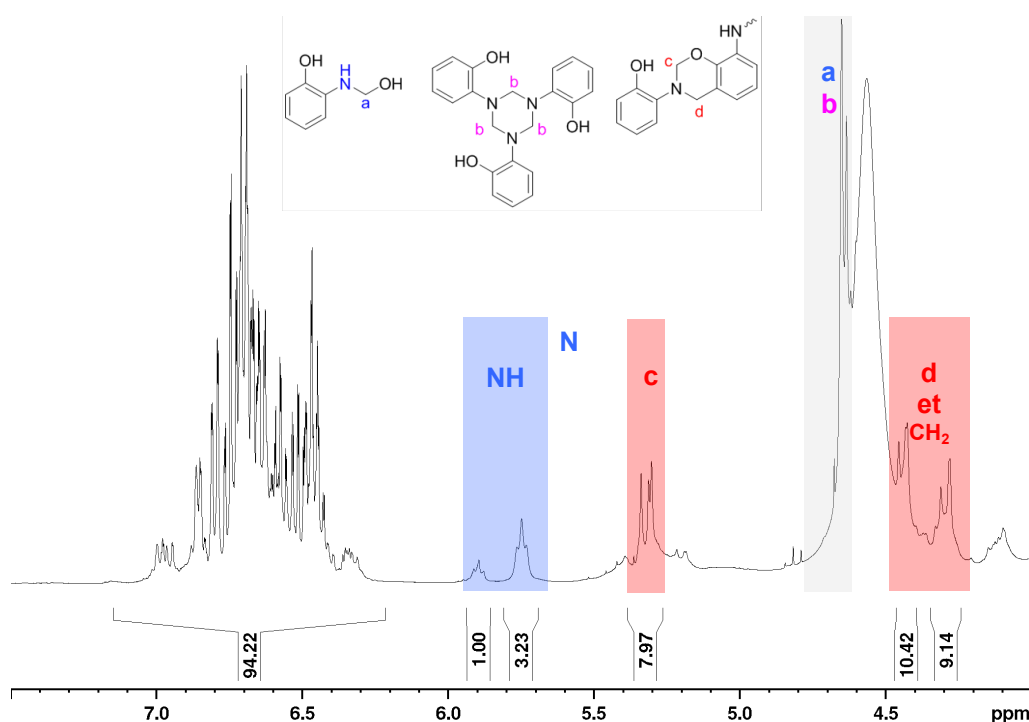


Figure 69 : Spectre RMN ^1H des réactions entre le formaldéhyde et le 2-AP (400 MHz, DMSO- d_6)

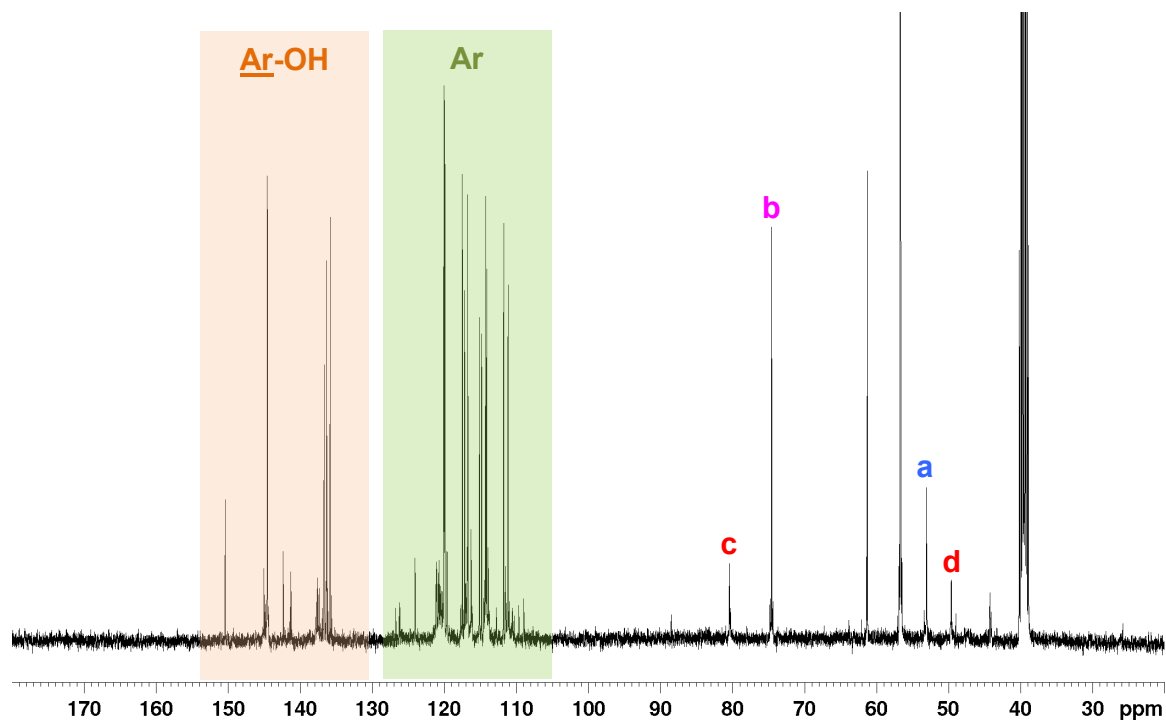


Figure 70 : Spectre RMN ^{13}C des réactions entre le formaldéhyde et le 2-AP (100 MHz, DMSO- d_6)

4.2.2.2.2. Réaction avec le 3-aminophénol

L'insolubilité dans le DMSO- d_6 du milieu réactionnel provenant du 3-AP, comme déjà décrit par Kolanadiyil *et al.*,¹⁸¹ a empêché de réaliser l'analyse RMN. Cette insolubilité peut être associée à une polymérisation excessive des positions aromatiques qui participent à l'ouverture de cycle de l'oxazine.

4.2.2.2.3. Réaction avec le 4-aminophénol

Avec le 4-AP, le produit principal de réaction est la trizaine (Figure 67 réaction 3). Comme illustré Figure 72, la formation de ce produit semble être confirmée : par l'intégration similaire des résonances des protons aromatiques à 6,60 et 6,88 ppm, par l'expérience DEPT montrant un signal de CH_2 à 70,6 ppm et par l'absence de couplage de ce CH_2 avec les autres protons en COSY. Des signaux de plus faibles intensités associés aux méthylolaminophénols et benzoxazines sont observés par ailleurs. De fait, le 4-AP est moins réactif que le 2-AP vis-à-vis de la formation de benzoxazine. Enfin, aucun pic de formaldéhyde ou de 4-aminophénol résiduels n'ont été détectés.

On peut noter que la plage des résonances des espèces aromatiques par RMN ^{13}C , reste relativement simple, indiquant que peu d'oligomérisations ont lieu.

Nous avons aussi noté que sur les spectres RMN ^{13}C , dans la plage 160-170 ppm, aucun signal associé aux imines n'est observé (Figure 67 réaction 3).^{182,183} En outre, aucune réaction d'addition pour former des hydroxyméthyl-aminophénols (Figure 67 réaction 1) n'a été observée. Probablement en raison de la température trop basse pour générer de tels composés.

4. Modification des résines phénoliques : Ajout de molécules azotées

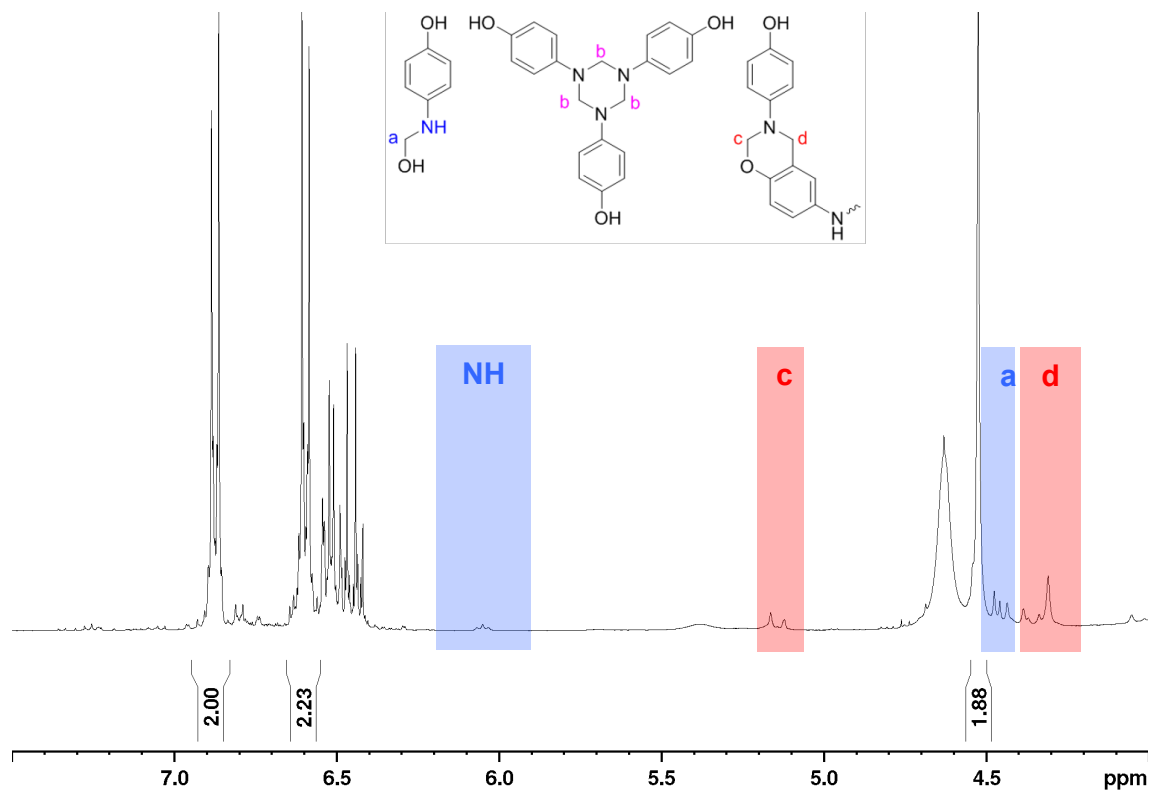


Figure 71 : Spectre RMN ^1H des réactions entre le formaldéhyde et le 4-AP (400 MHz, DMSO- d_6)

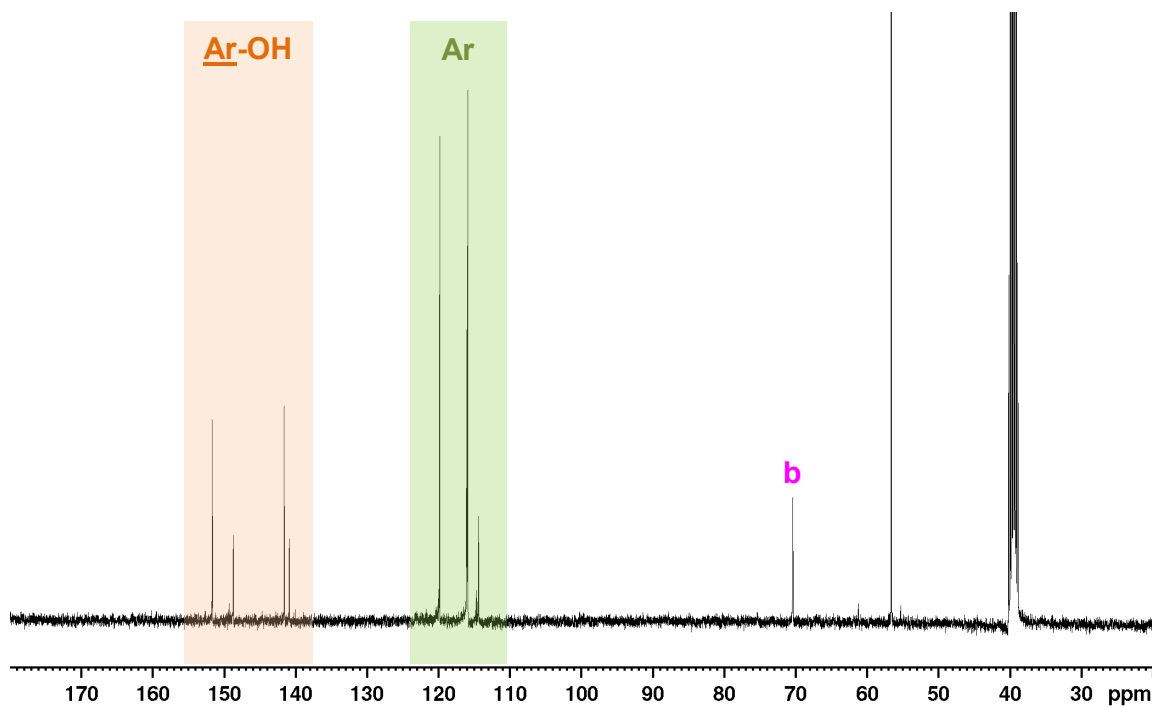


Figure 72 : Spectre RMN ^{13}C des réactions entre le formaldéhyde et le 4-AP (100 MHz, DMSO- d_6)

4.2.2.3. *Thermo-stabilité des adduits aminophénol-formaldéhyde*

Les différents systèmes réactifs ont ensuite été polymérisés thermiquement. Tous les réseaux obtenus s'avèrent être poreux et très fragiles. La thermo-stabilité de chaque matériau a été mesurée par ATG et est illustrée Figure 73.

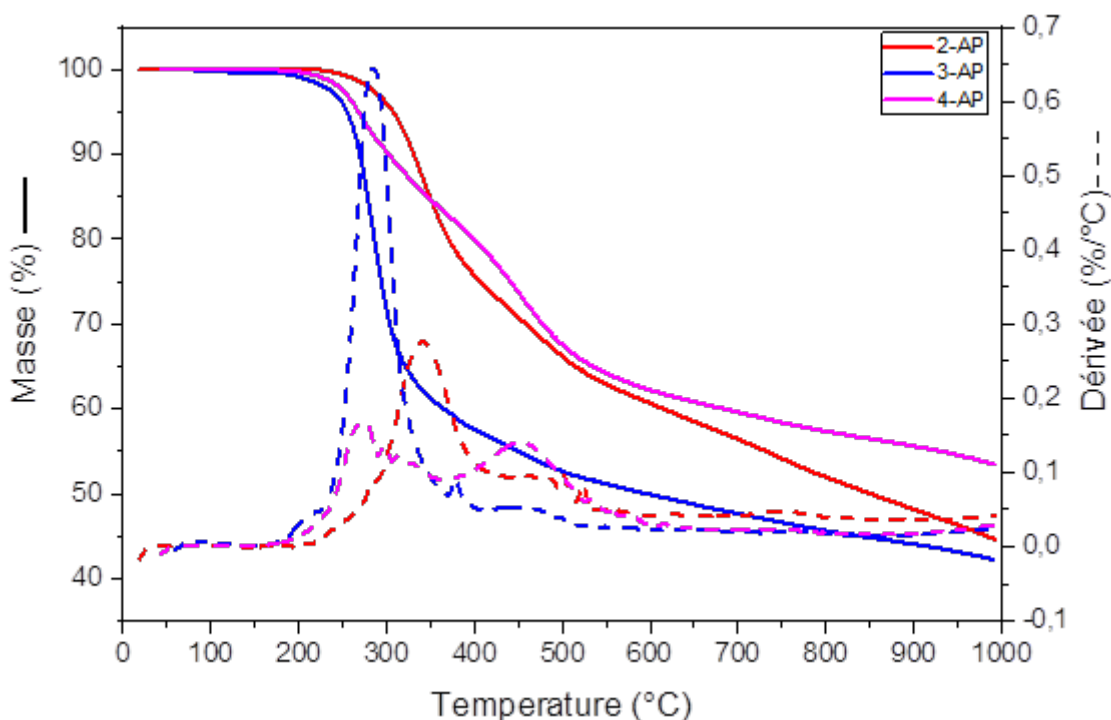


Figure 73 : Thermogrammes après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines aminophénol-formaldéhyde (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

Le matériau obtenu à partir de 3-AP et de formaldéhyde présente les plus faibles propriétés de dégradation avec une Td_{5%} à 255 °C. Le 4-AP quant à lui, présente une Td_{5%} de 268 °C et enfin le 2-AP a la meilleure thermo-stabilité avec une Td_{5%} à 307 °C.

4.2.2.4. *Conclusion sur la réaction aminophénol-formaldéhyde*

Dans cette partie, il a été montré que le 3-aminophénol est trop réactif vis-à-vis du formaldéhyde et qu'il conduit rapidement à un milieu hétérogène peu exploitable et qui après durcissement ne présente pas de bonnes propriétés de thermo-stabilité. En revanche, le 2-aminophénol et le 4-aminophénol amènent à la formation de résines contenant des triazines, des benzoxazines et des petits oligomères en quantités variables. Ces résines après polymérisation présentent des propriétés de thermo-stabilité intéressantes notamment celle à base de 2-AP. Aussi les 2-AP et 4-AP semblent être les composés aminophénols les plus pertinents pour modifier les résines phénoliques.

4.2.3. Ajout d'aminophénol aux résines phénoliques

4.2.3.1. Protocole de synthèse et modification

Une résine a été synthétisée avec un rapport F/P = 1,3 et 5 mol% d'ammoniaque (solution à 28 % dans H₂O) à une température de 60 °C durant 48 h. En fin de réaction, le taux de formaldéhyde libre est mesuré selon la méthode faisant appel à l'hydroxylamine. 1,2 équivalent par rapport au formaldéhyde des différents aminophénols sont alors ajoutés à la résine, mélangés 15 min à 40 °C puis le milieu est concentré sous vide.

En parallèle d'autres amines (1,2 eq. par rapport au formaldéhyde libre) ont été considérées selon les protocoles de Tumler.¹⁷⁴ Les taux de formaldéhyde et phénol résiduels ont alors été déterminés.

4.2.3.2. Composition des résines modifiées

Les résines ont été caractérisées après traitement et les résultats sont présentés dans le Tableau 18. La résine non modifiée possède un taux de formaldéhyde résiduel compris entre 2,4 et 3,0 % et un taux de phénol libre compris entre 17 et 20 %.

L'addition de 3-AP conduit très rapidement à la formation d'un mélange hétérogène avec une partie solide. La résine ne se dissout ni dans l'acétone ni dans le méthanol conduisant à ne pas pouvoir mesurer les taux de formaldéhyde et phénol résiduels. Toutefois l'addition de 2-AP ou de 4-AP permet d'obtenir des résines avec moins de 0,1 % de formaldéhyde résiduel (non détectable par la méthode de dosage). Ainsi ces résines seraient conformes à la réglementation REACh. De plus, le 4-AP permet de diminuer légèrement le taux de phénol libre que le composé 2-AP.

L'urée, la glycine et l'éthanolamine n'ont pas permis de conduire à des taux inférieurs à 0,1 % pour le formaldéhyde (0,3 %, 0,3 % et 0,7 % respectivement). L'urée et l'éthanolamine n'ont, par ailleurs, pas conduit à modifier significativement le taux de phénol résiduel. Dans le cas de la glycine, ce taux n'a pas pu être mesuré car la résine n'est pas soluble dans l'acétone.

Pour le chlorhydrate d'hydroxylamine, après son addition à la résine, il conduit très rapidement à un produit d'aspect caoutchoutique difficilement soluble dans l'éthanol. En effet, la résine présente un pH acide dû à la formation d'acide chlorhydrique durant la réaction, ce qui peut accélérer la polymérisation de la résine phénolique à basse température (≥ 40 °C).¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ Cette polymérisation consommant le phénol, expliquerait la plus faible en teneur en phénol libre observée. La teneur en formaldéhyde n'a pas pu être déterminée car la méthode de dosage utilise le chlorhydrate d'hydroxylamine et son ajout préalable perturbe la mesure.

Ainsi, aucun des agents modifiants mentionnés dans la littérature ne permet dans notre cas d'obtenir une résine conforme à la réglementation REACh vis-à-vis du taux de formaldéhyde résiduel.

Agent modifiant	w% F ^(a) (%)	Diminution de la quantité de formaldéhyde libre (%)	w% P ^(b) (%)
/	2,4-3,0	-	17-20
2-aminophénol	< 0,1	> 99	12,5
3-aminophénol	/	/	/
4-aminophénol	< 0,1	> 99	9,7
Urée	0,3	91	23,1
Glycine	0,3	90	/
Éthanolamine	0,7	79	19,7
Chlorydrate d'hydroxylamine	-	-	3,5

(a) w% F = pourcentage massique de formaldéhyde ; (b) w% P = pourcentage massique de phénol

Tableau 18 : Propriétés des résines phénoliques avec l'ajout de différentes amines

4.2.3.3. Analyses RMN des résines modifiées

L'utilisation de l'acétone-d₆ pour effectuer les analyses RMN étant proscrite en raison de la nucléophilie des amines, les RMN ont été effectuées dans le DMSO-d₆ en s'intéressant à la plage 10-100 ppm. En effet, la plage 80-100 ppm permet d'observer les oligomères du formaldéhyde résiduel tandis que la plage 40-80 ppm permet d'observer les différents carbones des CH₂ liés à des hydroxyles ou des amines.

Les spectres ¹³C des résines avec des amines décrites dans la littérature sont donnés en annexe Figure A1. Quel que soit l'agent modifiant, il n'est pas observé de résonance liée à des oligomères du formaldéhyde (zone 80-100 ppm).

Les spectres RMN ¹³C des résines modifiées avec l'urée, la glycine et l'éthanolamine voient l'apparition d'un signal vers 60-61 ppm. D'après la littérature, ce signal peut être attribué aux carbones des hémiaminals R-NH-CH₂OH.¹⁸⁷ Avec l'éthanolamine, on observe un nouveau massif entre 52 et 54 ppm pouvant être identifié comme provenant des carbones des CH₂ de l'éthanolamine ayant réagi. De la même manière, avec la glycine, un nouveau massif apparaît entre 45 et 49 ppm pouvant être attribué aux carbones de la glycine ayant réagi.

Enfin, avec l'hydroxylamine, l'acide présent catalyse la réaction des méthylols qui ont presque totalement disparu par spectroscopie RMN ¹³C. Par ailleurs, il est observé un nouveau signal à 62,5 ppm provenant de l'espèce HO-NH-CH₂OH.

Les spectres ¹³C des résines modifiées avec des aminophénols sont donnés Figure A2. Comme la quantité d'aminophénol est faible, les espèces issues de sa réaction avec le formaldéhyde sont assez peu visibles. Néanmoins, avec le 2-AP, des résonances à 53,0 ppm, 61,3 ppm, 74,4 ppm et 80,7 ppm issues de composés tels des benzoxazines, des triazines ou des méthylolaminophénols sont mises en évidence. Avec le 3-AP et le 4-AP aucun signal spécifique n'est observable. Toutefois, les signaux associés au formaldéhyde et ces oligomères n'apparaissent plus.

4. Modification des résines phénoliques : Ajout de molécules azotées

4.2.3.4. *Gélification : effet catalysant de l'aminophénol*

Comme cela a été montré précédemment les aminophénols se comportent comme des accélérateurs pour la polymérisation des résines phénoliques. La capacité de pouvoir mettre en œuvre de telles résines sous forme de composite étant un de nos objectifs, une résine ayant un temps de gel trop court sera difficile à mettre en œuvre. Afin de vérifier ce fait, les temps de gel ont été mesurés.

Les temps de gel ont été mesurés à 110 °C après un dégazage de 3 h à 60 °C sous une pression de 20 mbar. Les temps de gel obtenus sont donnés Tableau 19.

Résine	Temps de gel (min)
Résine commerciale de référence	50 ± 10 min
Résine optimisée*	44 ± 2 min
Résine optimisée* avec ajout de 2-AP	34

* F/P = 1,3, 5 mol% NH₃, 60 °C

Tableau 19 : Temps de gel de résines phénolique

Le temps de gel pour la résine commerciale présente une incertitude de ± 10 min. En effet, les courbes de tan δ en fonction du temps de réaction à différentes fréquences de sollicitation se resserrent mais ne se croisent pas en un même point. Ce même phénomène est observé pour la résine optimisée mais avec une incertitude de ± 2 min. Les résultats obtenus sont cohérents avec l'effet catalytique des aminophénols déjà décrit dans la littérature,^{180,181} et une accélération de la gélification de 23 ± 3 % est observée en présence d'aminophénol par rapport à la résine optimisée. Cette diminution peut néanmoins être un avantage pour réduire les temps de cycle et donc la consommation en énergie lors de l'élaboration de matériaux composites.

4.2.3.5. *Thermo-stabilité des résines obtenues*

Les résines ont ensuite été réticulées et leurs thermo-stabilités étudiées par ATG (Figure A3 et Tableau 20). Au préalable, il faut noter que, pour les résines modifiées avec l'éthanolamine et les aminophénols, les matériaux réticulés sont denses (c'est-à-dire sans porosité apparente). Au contraire, pour l'urée, la glycine et l'hydroxylamine, les résines modifiées sont très poreuses et fragiles (Figure 74). Cette forte porosité est problématique pour une mise en œuvre pour une matrice de composite, puisque celle-ci peut constituer des défauts (concentration de contrainte) et par conséquent entraîner des phénomènes de délaminage.

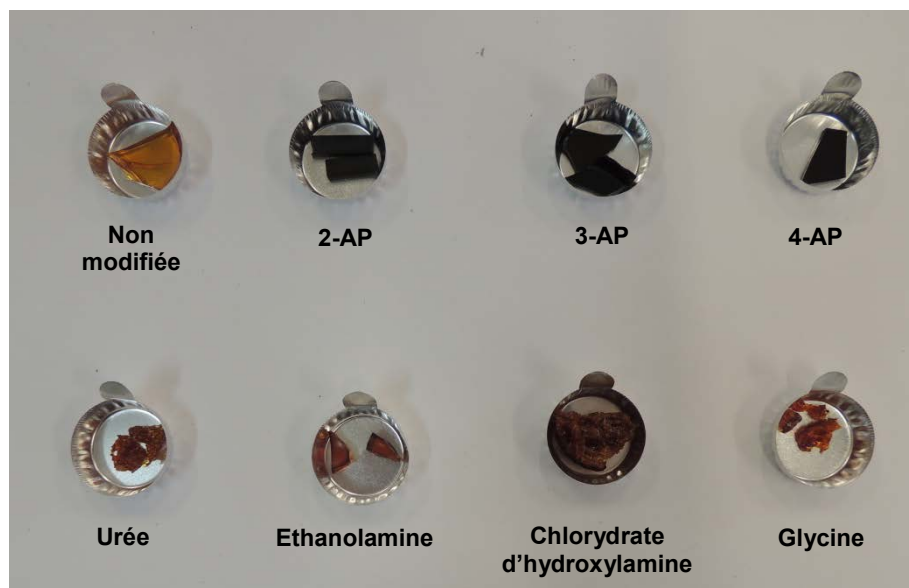


Figure 74 : Aspects des résines phénoliques modifiées après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C)

Concernant la thermo-stabilité, l'ajout de 3-AP, d'éthanolamine, de glycine ou de chlorhydrate d'hydroxylamine à la résine entraîne une très nette diminution des propriétés de dégradation, alors qu'avec le 2-AP ou le 4-AP ou l'urée ces propriétés ne varient que très peu par rapport à la résine non modifiée. En conséquence, les agents modifiants les plus adéquats qui permettront d'obtenir un matériau dense et thermostable sont le 2-aminophénol et le 4-aminophénol.

Agent modifiant	Td _{5%} (°C)	%C (%)
Non modifiée	420	65
2-aminophénol	391	63
3-aminophénol	334	58
4-aminophénol	361	61
Urée	355	63
Ethanolamine	341	52
Chlorhydrate d'hydroxylamine	285	40
Glycine	318	57

Td_{5%} = température à 5 % de perte de masse, %C = rendement carbone

Tableau 20 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des différentes résines phénoliques modifiées avec une amine mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.2.3.6. Insertion dans le réseau

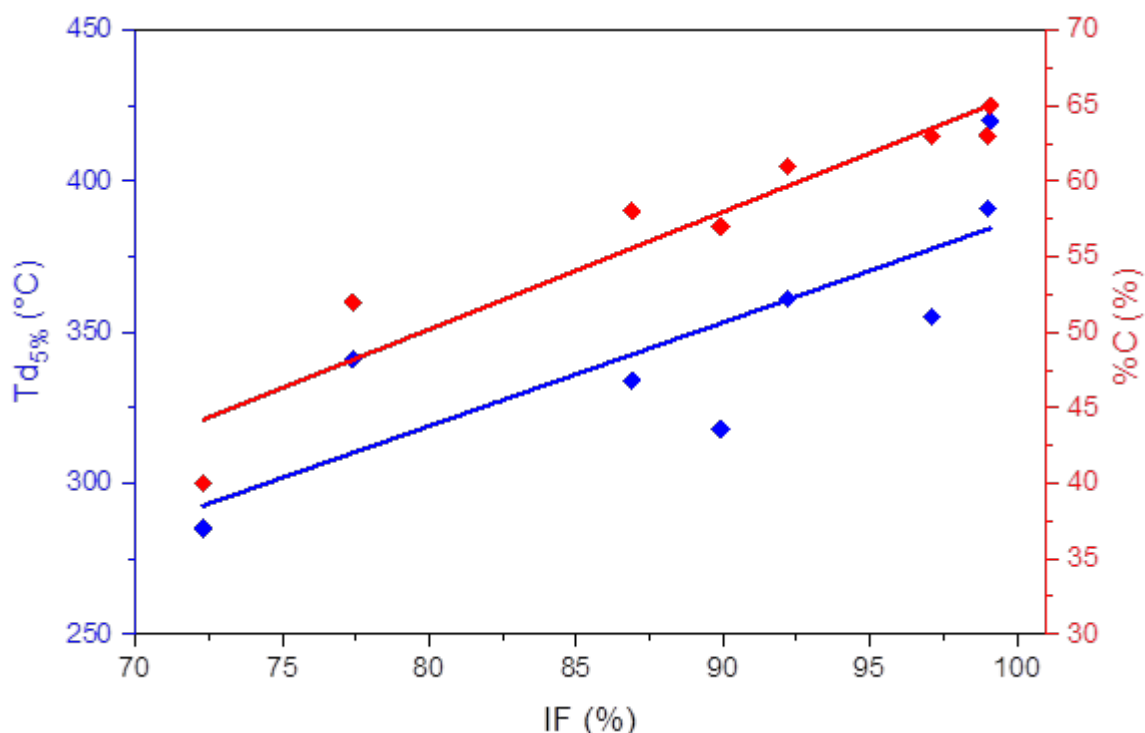
La motivation qui avait été avancée pour justifier l'utilisation des aminophénols étaient leur potentielle insertion dans le réseau polymère, alors que les autres agents modifiant (urée, éthanolamine,...) ne le peuvent a priori pas. Pour vérifier cette hypothèse, l'étape suivante a été d'analyser l'intégration dans le réseau des agents modifiants. Pour cela des extractions Soxhlet ont été menées et les fractions insolubles mesurées (Tableau 21).

4. Modification des résines phénoliques : Ajout de molécules azotées

Agent modifiant	Fraction insoluble IF (%)
Non modifiée	99,1
2-aminophénol	99,0
3-aminophénol	86,9
4-aminophénol	92,2
Urée	97,1
Ethanolamine	77,4
Chlorhydrate d'hydroxylamine	72,3
Glycine	89,9

Tableau 21 : Extraction Soxhlet des différentes résines phénoliques avec une amine après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C)

Tout d'abord, on peut noter une relative corrélation entre les propriétés de dégradation ($Td_{5\%}$ et %C) et la fraction d'insolubles (IF) comme illustré Figure 75, ce qui est cohérent puisque plus un polymère est réticulé, plus il sera stable en température (pour une même chimie).



IF : Fraction d'insolubles dans EtOH par extraction Soxhlet, $Td_{5\%}$: température à 5 % de perte de masse, %C : rendement carbone

Figure 75 : Corrélation entre la fraction d'insoluble et les propriétés de dégradations des résines phénoliques modifiées

D'après cette expérience la résine intégrant le 2-aminophénol a une perte de masse plus faible que pour les autres agents modifiants, avec une perte de masse similaire à la résine phénolique non modifiée (~ 1 %). Ce qui laisse à penser que le 2-aminophénol s'intègre effectivement très bien dans le réseau polymère, contrairement au 4-aminophénol qui s'intègre moins. Ceci peut s'expliquer par le fait que le 4-aminophénol ne possède que des

positions *ortho* qui sont moins réactives que la position *para* du 2-aminophénol. Le 3-aminophénol est l'aminophénol qui s'intègre le moins bien dans le réseau ce pourquoi nous ne pouvons pas avancer d'explication.

L'urée semble aussi s'être très bien intégrée dans le réseau avec un taux d'insoluble inférieur à 3 %. Ceci peut s'expliquer par le fait que, la réaction entre l'urée et le formaldéhyde conduit à des résines de polycondensation grâce aux deux fonctions réactives de l'urée, selon la réaction illustrée Figure 76.^{175,188,189} La formation de ce polymère au sein du réseau phénolique permet d'expliquer cette faible fraction d'insolubles. Ce résultat est aussi cohérent avec les bonnes propriétés de dégradation de la résine.

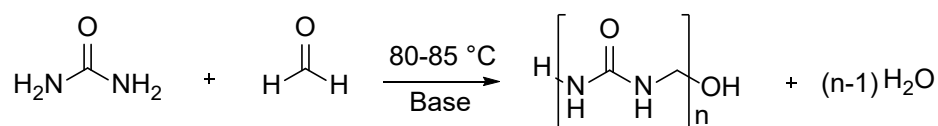


Figure 76 : Réaction de polymérisation entre le formaldéhyde et l'urée^{175,188,189}

Quant aux réseaux préparés en présence de la glycine, l'éthanolamine ou le chlorhydrate d'hydroxylamine, leurs pertes de masses élevées traduisent, comme attendu, une mauvaise intégration dans le réseau final.

4.2.3.7. Analyses DMA des résines phénoliques avec aminophénol

Des analyses par spectrométrie mécanique dynamique (DMA) ont été réalisées sur les résines avec un F/P = 1,3 modifiées avec les différents aminophénols après cuisson. Les analyses sont réalisées sous air avec un balayage en fréquence préalable pour vérifier que la fréquence et l'amplitude de déformation adoptées lors du balayage en température se situent bien dans le domaine linéaire de réponse. Le module de conservation E' ainsi que l'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température sont tracés Figure 77 et Figure 78. Ces courbes sont typiques d'un matériau thermodurcissable avec une chute de module lors de la montée en température. Par DSC, il est impossible de mesurer la température de transition vitreuse (T_g) de nos matériaux. Toutefois par DMA, on détermine la température de transition à l'état α ou T_α qui peut être assimilée à la T_g .

La résine non modifiée présente une très faible perte de module avec une relaxation mécanique principale (T_α) à 253 °C. Les résines modifiées présentent quant à elles une différence de module de conservation dans l'état caoutchoutique avec : 2-AP > 4-AP > 3-AP et des T_α autour de 210 °C pour les trois aminophénols. Cette gradation du module à l'état caoutchoutique indique que le réseau avec le 2-AP présente la plus grande densité de réticulation et celui avec le 3-AP la plus faible.

Cependant avec le 3-AP et le 4-AP de la dégradation est observée au-delà de 250 °C. Aussi d'après ces résultats le 2-AP est le plus intéressant des aminophénols testés.

4. Modification des résines phénoliques : Ajout de molécules azotées

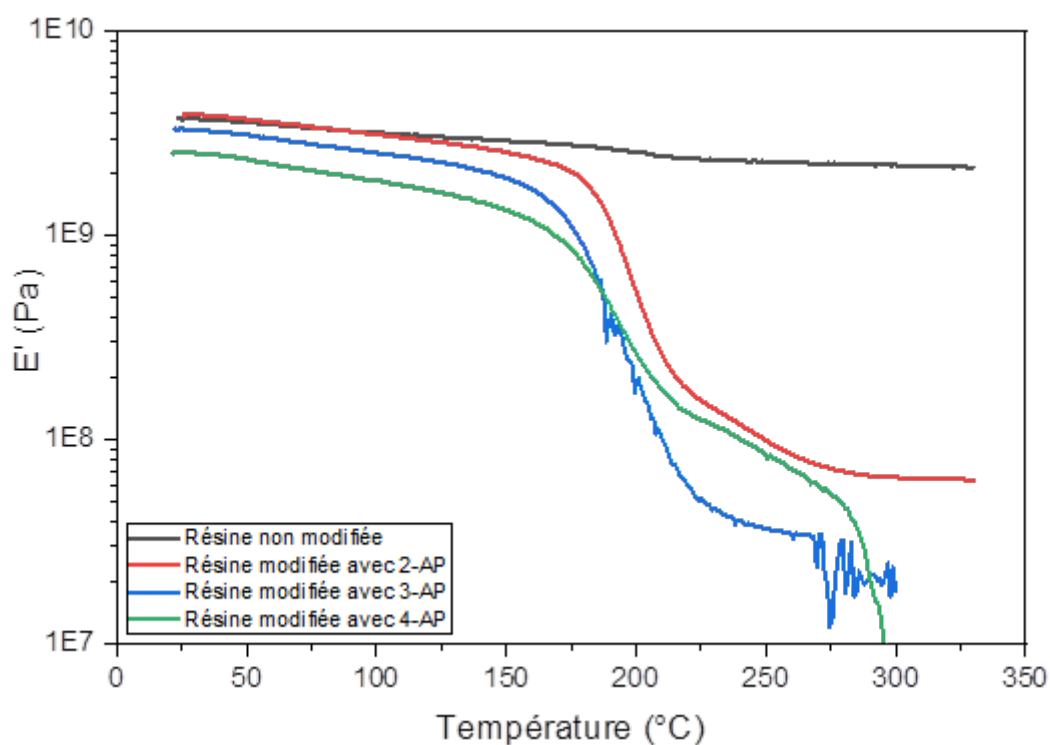


Figure 77 : Module de conservation E' pour les résines modifiées en fonction de la température à 1 Hz

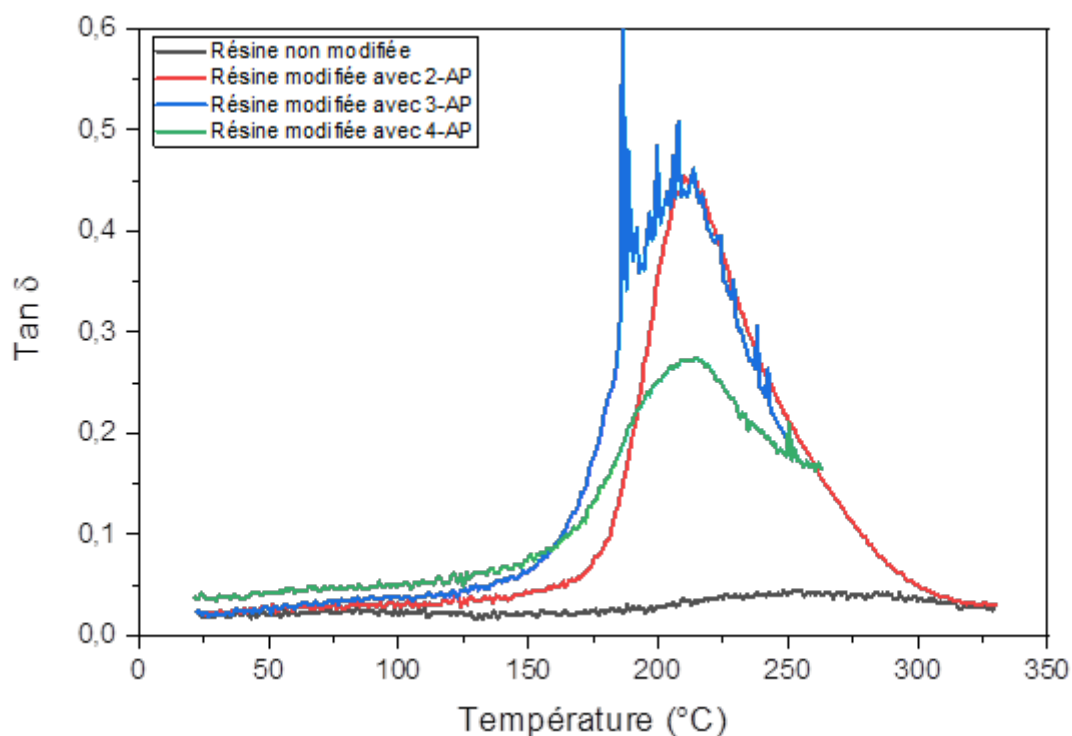


Figure 78 : Amortissement $\tan \delta$ pour les résines modifiées en fonction de la température à 1 Hz

4.2.3.8. *Choix de l'agent modifiant pour le piégeage du formaldéhyde*

Au vu des résultats obtenus précédemment, les agents aminés décrits dans la littérature présentent tous au moins un de ces défauts :

- Ne diminue pas le taux de formaldéhyde sous les 0,1 %
- Ne permet pas d'obtenir un matériau dense (sans porosité)
- Ne permet pas d'obtenir une résine homogène
- Ne s'insère pas suffisamment dans l'architecture du réseau
- Diminue fortement les propriétés de thermo-stabilité

A contrario, les nouveaux agents piégeant que nous proposons ne présentent aucun de ces défauts hormis le 3-AP qui reste trop réactif et conduit à la formation d'une résine hétérogène et dont les propriétés de thermo-stabilité sont inférieures à une résine phénolique non modifiée. Aussi, le 2-AP et le 4-AP semblent les meilleurs compromis pour éviter les problèmes mentionnés ci-avant et en particulier le 2-AP qui est l'aminophénol qui s'insère le mieux dans le réseau et qui présente les meilleures propriétés de thermo-stabilité. Ces aminophénols permettant de diminuer drastiquement les taux de formaldéhyde libre, la prochaine étape est donc d'essayer de diminuer les taux de phénol libre dans la résine.

4.3. *Application des aminophénols à la réduction du taux de phénol libre*

Les résines obtenues précédemment (§ 4.2) possèdent un taux résiduel de formaldéhyde libre compatible avec la réglementation REACh tout en conservant de bonnes propriétés thermomécaniques. Cependant, leur taux de phénol libre reste élevé (> 10%). Bien qu'il ne soit pas visé aujourd'hui par la réglementation REACh, le phénol est un composé toxique et CMR2 (cancérogène suspecté). La réduction de son taux dans les résines est donc souhaitable.

4.3.1. **Hypothèse de travail et méthodologie**

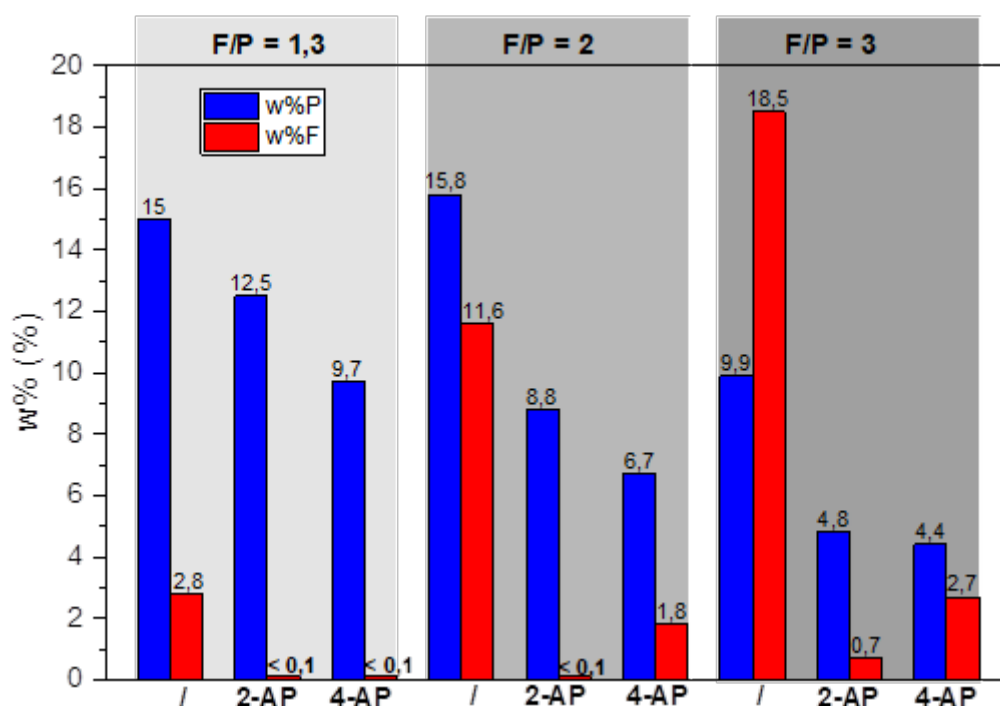
Une méthode efficace pour diminuer le phénol libre dans une résine phénol / formaldéhyde est d'augmenter le rapport F/P. La conséquence directe est une diminution notable du phénol résiduel. Cependant, une augmentation du rapport F/P s'accompagne nécessairement d'une augmentation plus ou moins élevée du taux de formaldéhyde libre.

Partant de ce constat, l'idée a été d'augmenter le rapport F/P dans notre résine de base afin de faire réagir le maximum de phénol et ensuite de piéger le formaldéhyde en excès avec un agent approprié. Pour cela deux résines ont été préparées avec différents rapports F/P de 2 et 3 et un taux de conversion du phénol voisin de 70 %. Les résines ainsi obtenues ont ensuite été traitées avec le 2-aminophénol ou le 4-aminophénol selon le protocole développé précédemment.

4.3.2. Résultats

Les compositions des résines sont données sous la forme d'histogrammes Figure 79. L'augmentation du rapport F/P semble diminuer le taux de phénol libre dans la résine. La différence de phénol libre de la résine non modifiée avec F/P = 1,3 et 2 s'explique par la distillation sous vide de la résine.

L'augmentation du rapport F/P s'accompagne nécessairement d'une augmentation du taux de formaldéhyde libre et malgré l'ajout d'aminophénol dans le cas de F/P = 3, cela n'a pas permis d'être en dessous du seuil de 0,1 %. Aussi, la résine la plus pertinente à ce stade semble celle préparée avec un rapport F/P = 2 et l'ajout de 2-aminophénol.



w% = pourcentage massique ; w%P pourcentage massique de phénol libre ; w%F pourcentage massique de formaldéhyde libre

Figure 79 : Compositions des résines avec différents rapports F/P et différents agents modifiants

4.3.3. Polymérisation et thermo-stabilité

Les différentes résines ont été réticulées selon les cycles 1 et 2 jusqu'à 175 °C (cf. Chapitre 2 -2.3 page 87). La résine avec un F/P = 3 contient une importante quantité d'aminophénol, or, comme nous l'avons montré précédemment, les aminophénols accélèrent la polymérisation. Cela a eu pour conséquence d'entraîner, dès le dégazage, un durcissement de la résine et une porosité excessive comme illustré Figure 80.



Figure 80 : Aspect d'une résine avec F/P = 3 et modifiée avec du 2-AP

Un cycle de cuisson différent a alors été testé pour les résines avec un rapport F/P = 3, comprenant une rampe de chauffe lente de 96 h, de 25 °C jusqu'à 150 °C et à pression réduite de 40 mbar. Toutefois, à 28 °C les résines commencent à gonfler et sont déjà durcies à 86 °C et après cette cuisson conduisent à un matériau excessivement poreux. Les résines avec F/P = 3 et aminophénols sont très difficiles à mettre en œuvre et n'ont donc pas été retenus comme une piste pertinente.

Les résines avec F/P = 2, ne présentent pas ces problèmes mais sont toutefois beaucoup plus poreuses que celles préparées avec un rapport F/P = 1,3.

Après cuisson les propriétés de thermo-stabilité ont été mesurées par ATG (Figure A4 et Tableau 22). L'augmentation du rapport F/P pour une résine non modifiée affecte grandement ses propriétés de thermo-stabilité. En revanche, l'ajout d'aminophénol semble diminuer légèrement ces propriétés de dégradation lorsque le rapport est de 1,3 ou 2. Néanmoins pour F/P = 3, il est remarqué une amélioration des propriétés de thermo-stabilité, peut être en raison de la grande quantité d'aminophénol ajoutée qui permet de créer, comme cela a été montré, des nœuds de réticulation supplémentaires (densité de réticulation plus grande).

F/P	Agent modifiant	Td _{5%} (°C)	%C (%)
1,3	/	420	65
	2-aminophenol	391	63
	4-aminophénol	361	61
2	/	338	58
	2-aminophenol	294	56
	4-aminophénol	313	55
3	/	242	51
	2-aminophenol	298	55
	4-aminophénol	273	56

Tableau 22 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1 et 2 (jusqu'à 175 °C) des résines modifiées avec 2-AP et 4-AP avec différents F/P déterminées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.3.4. Bilan

La stratégie consistant à augmenter le rapport F/P pour diminuer la quantité de phénol libre dans les résines et piéger l'excès de formaldéhyde résultant par un aminophénol, s'est

avérée intéressante à l'état résine. Toutefois, les aminophénols, catalysant la réaction de polymérisation, entraînent la formation de matériaux poreux et avec des propriétés de thermostabilité moins intéressantes qu'avec un rapport F/P = 1,3. Aussi cette stratégie n'est pas intéressante pour les applications visées et notamment pour la mise en forme de matériaux composites.

4.4. *Mise en forme de la résine sous forme de matériau composite*

4.4.1. **Protocole**

La résine optimisée avec un F/P = 1,3 et modifiée avec le 2-aminophénol, a été mise en œuvre sous forme de matériau composite à base de fibres de carbone par stratification manuelle avec 16 plis. La fibre de carbone utilisé est un tissu G0803 Hexcel, (satin de 5 à base de fibre T300 3k).

Les plis sont empilés avec une orientation de 0/90 ° et imprégnés de résine avec un pinceau et un ébulleur. Un compactage sous vide a été fait tous les 3 plis. Le matériau est ensuite placé en poche à vide sous une pression réduite de ~100 mbar et réticulé sous presse chauffante avec une pression de 5 bar. Le cycle thermique utilisé est le suivant :

- Rampe de la température ambiante jusqu'à 75 °C en 5 minutes
- Isotherme à 75 °C durant 2 h 00
- Rampe de 75 °C à 100 °C en 30 minutes
- Isotherme de 3 h 00 à 100 °C
- Rampe de 100 °C à 175 °C en 1 h 00
- Isotherme à 175 °C durant 17 h 30

La plaque obtenue après cuisson est montrée Figure 81.

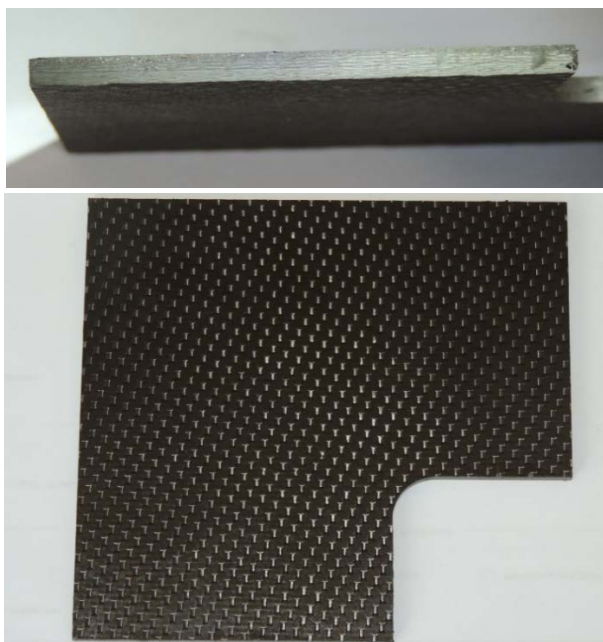


Figure 81 : Plaque composite 16 plis fibre de carbone / résine phénolique modifiée après cuisson

4.4.2. Propriétés du matériau composite

Le composite obtenu a ensuite été usiné avec une commande numérique Charlyrobot pour prélever à « cœur » un échantillon du matériau qui a été pyrolysé par ATG à 1000 °C sous atmosphère d'argon pour déterminer sa composition (Tableau 23). Le taux volumique de fibres est de 60 % et la porosité du matériau est inférieure à 5 %, ce qui est compatible avec une utilisation comme protection thermique.

Masse volumique du composite	1,53 g.cm ⁻³
Masse volumique fibres de carbone	1,79 g.cm ⁻³
Masse volumique matrice	1,27 g.cm ⁻³
Résidu à 1000 °C sous Ar	89,1 %
Taux massique de matrice	29,8 %
Taux volumique de matrice	35,9 %
Taux massique de fibre	70,2 %
Taux volumique de fibre	60,0 %
Porosité	4,1 %

Tableau 23 : Propriétés du matériau composite à base de fibres de carbone résine phénolique modifiée

5. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence, à l'aide d'un plan d'expérience, les paramètres de synthèse pouvant influencer la composition d'une résine phénol/formaldéhyde catalysée à l'ammoniaque avant réticulation. Le rapport formaldéhyde sur phénol s'avère être un facteur déterminant dans le taux résiduel de formaldéhyde dans la

5. Conclusion du chapitre

résine. Un second levier pour influencer sur ce taux est la quantité de catalyseur ne doit pas être trop importante. Cependant, trop diminuer ce taux ralenti fortement la cinétique de réaction et conduit à des réactions incomplètes. Le dernier paramètre étudié, la température, n'a que peu d'incidence sur le taux de formaldéhyde résiduel mais permet, bien entendu, d'agir sur la cinétique de la réaction.

Au vu de ces résultats, des optimisations ont été effectuées pour obtenir une résine avec le taux de formaldéhyde le plus bas possible tout en ayant les meilleures propriétés de thermo-stabilité. Ainsi, la résine satisfaisant à ces critères est celle préparée avec un rapport F/P de 1,3 en utilisant 5 mol% d'ammoniaque et une température de 60 °C, le taux de formaldéhyde libre étant alors compris entre 2 et 3 %. Après réticulation, la résine présente de très bonnes propriétés de dégradation ($T_{d5\%}$ de 428 °C et un rendement carbone de 65 %).

Cependant, ces résultats ne s'avèrent pas satisfaisants pour les normes de la réglementation REACh. Aussi, l'addition de composés aminés connus pour piéger le formaldéhyde, comme l'urée, l'éthanolamine, la glycine... ont été envisagés. Toutefois ces composés présentent tous des défauts comme un taux de formaldéhyde libre encore supérieur à 0,1 %, une forte porosité des matériaux finaux ou bien des propriétés de dégradation médiocres. C'est pourquoi une nouvelle approche utilisant des amines pouvant s'insérer dans l'architecture du réseau du polymère (aminophénols) a été développée et fait l'objet d'un brevet.

Des études RMN nous ont permis de montrer comment le formaldéhyde réagit avec ces composés. Lors de l'ajout d'aminophénols à la résine phénolique, il a pu être montré que d'excellents résultats pouvaient être obtenus concernant les taux de formaldéhyde libre notamment avec le 2-aminophénol et le 4-aminophénol. Après réticulation, la thermo stabilité et les propriétés thermomécaniques des matériaux étaient tout aussi intéressantes que sur la résine non modifiée. Le 2-aminophénol est apparu comme étant finalement le candidat le plus intéressant pour piéger le formaldéhyde et permettre d'obtenir un matériau composite avec des propriétés extrêmement satisfaisantes.

Une dernière approche a été envisagée afin de réduire les taux de phénol libre dans la résine. À cette fin, notre hypothèse a été d'augmenter le rapport F/P pour que le maximum de phénol réagisse et que l'excès de formaldéhyde résiduel soit piégé par le 2- ou 4-aminophénol. Cette hypothèse a été en effet vérifiée et cette approche permet de réduire les taux de phénol libre tout en maintenant des taux de formaldéhyde sous le seuil des 0,1 %. Malheureusement, après réticulation, ce gain en phénol résiduel s'accompagne d'une augmentation de la porosité et d'une diminution des propriétés de dégradation.

L'ajout de 2-aminophénol et 4-aminophénol sont donc des voies très intéressantes pour l'obtention de résines conformes à la réglementation REACh tout en ayant de bonnes propriétés de thermo-stabilité. Cependant, l'usage de formaldéhyde et de phénol durant la synthèse peut tout de même causer des problèmes de santé très graves pour les opérateurs, notamment dans le cas de synthèses industrielles à grande échelle. C'est pourquoi la possibilité d'obtenir des résines sans formaldéhyde ni phénol et avec des substituts non toxiques sera étudiée dans les chapitres suivants.

Chapitre 4 - Résines avec chimie de type phénolique sans phénol ni formaldéhyde

1. Introduction

Les études précédentes nous ont permis de développer des résines phénoliques intéressantes vis-à-vis de la réglementation REACH relativement au formaldéhyde avec des bonnes propriétés de dégradation. Toutefois, nous ne sommes pas parvenus à diminuer la quantité de phénol libre dans les résines sous la limite des 0,1 %. Par ailleurs, l'utilisation de formaldéhyde lors de la synthèse de la résine reste dangereuse pour un opérateur. Pour pallier ces problématiques, le remplacement du formaldéhyde et du phénol par des dérivés non toxiques tout en conservant une chimie dite « phénolique » (c'est-à-dire associant un noyau aromatique hydroxylé et un aldéhyde) et des bonnes propriétés finales de thermo-stabilité (%C > 50 % et haute Td_{5%}) des réseaux constitueront le cœur de ce chapitre.

2. État de l'art sur la substitution du formaldéhyde et du phénol dans les résines phénoliques

La littérature rapporte déjà des études réalisées afin d'obtenir des formulations s'affranchissant totalement du formaldéhyde et/ou du phénol.

Le formaldéhyde peut être substitué par un polyol portant au minimum 2 fonctions aldéhyde suivi de l'ajout d'une amine et d'urée afin d'éliminer les traces d'aldéhydes libres.¹⁹⁰ Dans ces résines, le taux de formaldéhyde final est nul et le taux de phénol libre est de 0,8 %.

D'autres auteurs proposent^{191,192} de substituer le formaldéhyde par des aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde, vanilline...) et de synthétiser en amont le 2-hydroxyméthylphénol (2-HMP) à partir du phénol mais sans formaldéhyde. Les résines obtenues ne contiennent ni formaldéhyde libre ni phénol libre. Leurs rendements carbone sont alors compris entre 50 et 70 %.

Une autre voie biosourcée propose une substitution du formaldéhyde par le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) synthétisé à partir du glucose.¹⁹³ Aucune information n'est donnée concernant le taux de phénol libre. Lors de la réticulation, ils utilisent en tant que durcisseur de la HMTA ou différents types de lignines. Ils obtiennent ainsi des taux de coke pour ces résines voisines de 60 %.

Le phénol peut aussi être substitué par de la lignine.¹⁹⁴⁻¹⁹⁷ La lignine est un polymère naturel (deuxième polymère naturel le plus abondant sur Terre après la cellulose) à motif phénolique (Figure 82) possédant une structure réticulée très complexe variant selon l'espèce végétale, l'âge du végétal, l'environnement, etc. Ainsi une résine dont une partie du phénol est substitué par des fragments de lignine pourra avoir propriétés thermiques aussi intéressantes qu'une résine phénolique mais avec une structure chimique plus complexe. Les meilleurs taux présentés pour le formaldéhyde et le phénol libres dans ces résines sont respectivement de 0,02 % et 0,2 %. En général, seule une substitution de 50 % maximum du phénol peut être réalisée sans dégrader les propriétés de la résine.¹⁹⁸ Toutefois une étude récente a montré qu'il était possible de remplacer 100 % du phénol par des composés de

2. État de l'art sur la substitution du formaldéhyde et du phénol dans les résines phénoliques

lignine dans une résine pour adhésif.¹⁹⁹ Néanmoins la résine « 100 % lignine » obtenue contient encore 7,1 % de formaldéhyde résiduel et un extrait sec de 24,7 % là où les résines phénoliques se situent autour de 60 %.

Une autre voie de remplacement du phénol propose de le substituer par des tannins, c'est-à-dire des molécules à motifs phénoliques présents naturellement dans l'écorce de nombreuses espèces. On distingue les tannins hydrolysables et les condensés, les tannins condensés (Figure 82) étant plus réactifs que le phénol vis-à-vis du formaldéhyde. En général seulement 30 % du phénol est substitué par des tannins. De telles résines présentent des rendements carbone similaires aux résines phénoliques.^{200,201}

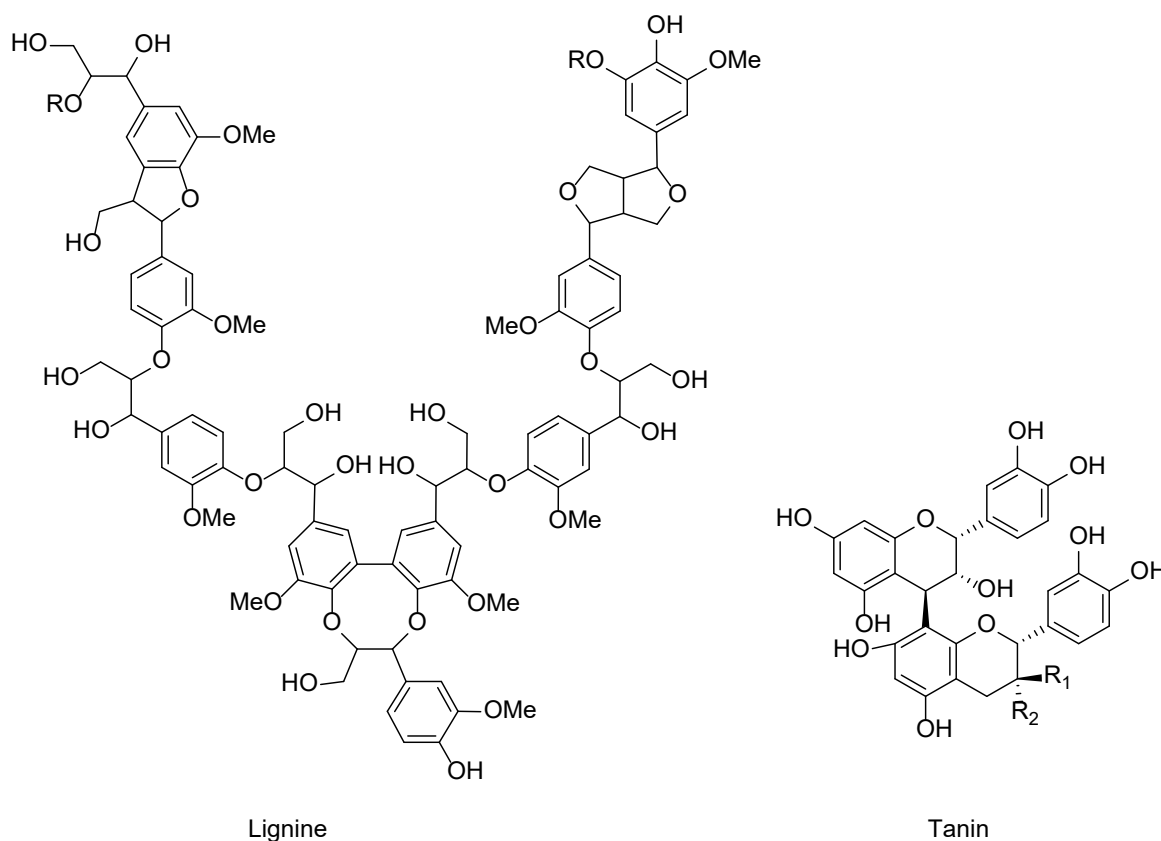


Figure 82 : Exemples de structures chimiques de la lignine et d'un tanin condensé

En conclusion, plusieurs stratégies ont été décrites dans la littérature pour obtenir des résines sans phénol ni formaldéhyde avec des propriétés thermiques intéressantes. Les voies avec des composés naturels pour remplacer le phénol sont des pistes intéressantes pour substituer le phénol mais ils sont moins réactifs que celui-ci et nécessitent donc toujours l'utilisation de formaldéhyde. Par ailleurs, l'utilisation de tels composés peut présenter un problème de répétabilité et de reproductibilité sur la composition de la résine. C'est pourquoi nous avons choisi de nous intéresser à la substitution du phénol et du formaldéhyde par des molécules simples.

3. Substitution du formaldéhyde

3.1. Substitution du formaldéhyde par un aldéhyde aromatique

Afin de substituer le formaldéhyde par un aldéhyde aromatique simple, différents aldéhydes ont été retenus (Figure 83).

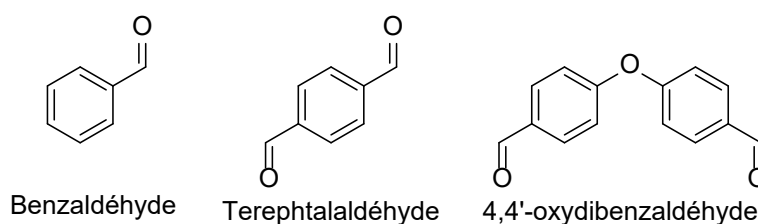


Figure 83 : Aldéhydes pouvant remplacer le formaldéhyde

La littérature²⁰² rapporte l'utilisation de 30 % de soude en présence de phénol et d'un aldéhyde aromatique à une température de réaction de 130 °C durant 30 min. Ainsi, pour nous comparer à la littérature nous avons décidé d'utiliser ces conditions de réaction avec la soude comme catalyseur. Cependant, pour limiter la réaction de Cannizzaro (Figure 84), et afin d'éviter d'introduire trop de catalyseur dans le réseau polymère, nous avons décidé de diminuer ce taux de catalyseur à 5 %.

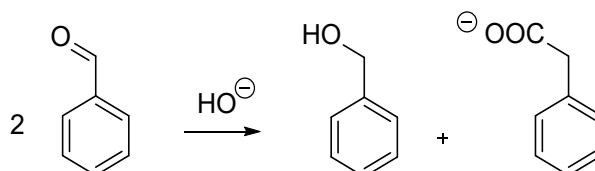


Figure 84 : Réaction de Cannizzaro

Les taux de conversion pour chaque noyau aldéhydique pour une réaction de 30 min à 130 °C ont été mesurés par RMN ¹H et sont donnés Tableau 24.

Aldéhyde	Taux de conversion mesurés par RMN ¹ H en % (dont réaction de Cannizzaro en %)
Benzaldéhyde	4 (0)
Téréphthalaldéhyde	84 (2)
4,4'-oxydibenzaldéhyde	20 (2)

Tableau 24 : Taux de conversion des aldéhydes en réaction avec le phénol mesurés par RMN ¹H

Le téréphthalaldéhyde est le noyau le plus réactif, d'après Foyer et al.²⁰² Cette réactivité supérieure est due à l'effet mésomère attracteur (-M) du second aldéhyde en position *para*. Le benzaldéhyde n'ayant aucun groupement activant, la réaction est très peu favorisée et après 30 min et arrêt du chauffage, le milieu est peu visqueux (faibles masses molaires formées). Le 4,4'-oxydibenzaldéhyde réagit bien avec le phénol et conduit à la formation d'une résine.

3. Substitution du formaldéhyde

Les résines ont ensuite été polymérisées selon les cycles 1 et 2 jusqu'à 175 °C (cf. Chapitre 2 -2.3 page 87). Une fois cuites, les résines sont très poreuses et très fragiles, particulièrement celle à base de benzaldéhyde.

Leurs propriétés de thermo-stabilité ont été mesurées par ATG et sont données Figure A5 et Tableau 25. La résine la plus thermostable est celle à base de téréphtalaldéhyde. La résine à base de benzaldéhyde présente en effet une température de dégradation similaire au 4,4'-oxydibenzaldéhyde mais un très faible rendement carbone avec notamment une dégradation supplémentaire après 900 °C. Des différences de résultats par rapport à ceux rapportés par Foyer et al. ont été notées.²⁰² En effet, d'après leurs résultats, la résine à base de 4,4'-oxydibenzaldéhyde a des propriétés de charbonement similaires voir supérieures à celle à base de téréphtalaldéhyde. Leur résine à partir de benzaldéhyde a, par ailleurs, un rendement carbone de 58 %. Ces différences pourraient s'expliquer par le fait que ces auteurs utilisent 30 % de NaOH alors que nos résines sont synthétisées avec seulement 5 % de NaOH.

Aldéhyde	Td _{5%} (°C)	%C (%)
Benzaldéhyde	283	30
Téréphtalaldéhyde	415	64
4,4'-Oxydibenzaldéhyde	272	56

Tableau 25 : Propriétés de dégradation des résines phénol + aldéhydes aromatiques déterminées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

En conclusion, d'après ces résultats préliminaires, le téréphtalaldéhyde semble le candidat le plus pertinent parmi ceux retenus pour remplacer le formaldéhyde.

3.2. Variations des conditions de synthèse

3.2.1. Synthèses et compositions des résines

Afin d'étudier, les voies d'amélioration des propriétés de la résine phénol/téréphtalaldéhyde, des variations des conditions de synthèse ont été testées comme mentionnées Tableau 25. Les effets de la température, du catalyseur et/ou de la quantité de catalyseur ont été analysés. Les taux de conversion du téréphtalaldéhyde ont été mesurés par spectroscopie RMN ¹H (Figure A6). La réaction entre le phénol et le téréphtalaldéhyde conduit à des composés pontés méthylénol et méthyne (Figure 85).

Exp	Base	Eq	T réaction (°C)	t (min)	% conversion T ^a
1	NaOH	5	80	60	60 (9)
2	NaOH	5	130	30	84 (2)
3	NaOH	15	130	30	98 (5)
4	NaOH	30	130	15	99 (7)
5	DBU	5	130	30	84 (0)
6	Et ₃ N	5	130	30	30 (0)
7	Bu ₄ NOH	5	130	30	44 (2)
8	NH ₃	5	130	30	13 (0)

^a entre parenthèses dont réaction de Cannizzarro

Tableau 26 : Variation des conditions de synthèse d'une résine phénol / téréphtalaldéhyde

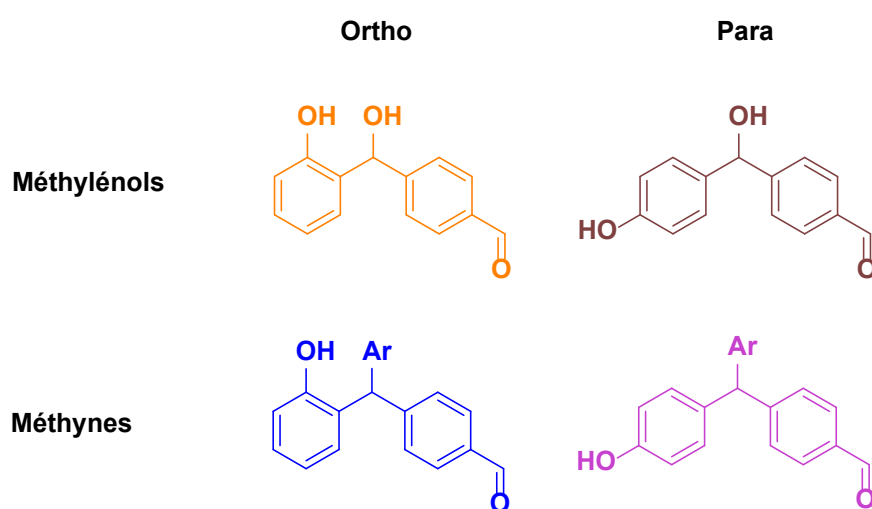


Figure 85 : Produits de réaction types pour une résine phénol / téréphtalaldéhyde

Lorsque la résine est catalysée à la soude à 80 °C, la conversion du téréphtalaldéhyde est modérée. Une proportion importante de réaction secondaire de type Cannizzarro est obtenue et seule la présence de ponts méthylénol est détectée.

L'augmentation de la température entre les expériences 1 et 2 permet de favoriser la réaction entre le phénol et le téréphtalaldéhyde par rapport à la réaction de Cannizzarro. Cette augmentation de la température permet, en plus des ponts méthylénol formés, de créer des ponts méthyne. De plus un accroissement de la quantité de soude (Exp 2, 3, 4), induit une plus forte conversion du téréphtalaldéhyde mais s'accompagne d'une augmentation de la réaction de Cannizzarro.

Au vu de ces résultats, nous avons étudié le remplacement de la soude par des bases ne contenant pas de cation alcalin ou alcalino terreux qui, pour des applications aérospatiales, doivent être évités.²⁰³ Le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène) est une base organique avec un pKa d'environ 13, équivalent à celui de NaOH. La conversion du téréphtalaldéhyde avec DBU est similaire à NaOH. Avec une base plus faible, comme la triéthylamine, le taux de conversion est plus faible (il n'est pas obtenu une résine mais un solide fusible), Pour conserver un système similaire à la soude, mais sans alcalin le Bu₄NOH (hydroxyde de

3. Substitution du formaldéhyde

tétrabutylammonium) a aussi été envisagé mais la conversion du téréphtalaldéhyde est alors plus faible qu'avec NaOH.

L'utilisation de ces bases non chélatantes, tel que déjà décrit,²⁰³ comme le DBU ou Et₃N (Exp 5 et 6), favorise la formation des ponts *para*. Ce même résultat est aussi observé avec le Bu₄NOH (Exp 7), alors que l'utilisation de NaOH conduit à plus grande proportion de ponts *ortho*. Ce phénomène peut s'expliquer par la chélation telle que montrée Figure 86, chélation qui est impossible avec DBU, Et₃N ou bien Bu₄NOH.

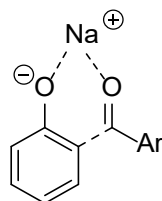


Figure 86 : Chélation entre un phénolate et un aldéhyde en présence de cation chélatable

Enfin, avec l'ammoniaque, la conversion du téréphtalaldéhyde est très faible et il n'est pas obtenu une résine mais un solide fusible. En présence de cette base, l'aldéhyde réagit avec l'ammoniaque pour former une imine ($-\text{CH}=\text{NH}$ à 8,68 ppm). Nous observons aussi par RMN ¹H la formation de méthylénols majoritairement *ortho*.

3.2.2. Propriétés après polymérisation

L'ensemble des résines précédentes ont été par la suite réticulées selon les cycles 1 et 2 (cf. Chapitre 2 -2.3 page 87) jusqu'à 175 °C. Leur propriétés ont ensuite été analysées et sont données Tableau 27.

Lorsque la résine est synthétisée à 80 °C (Exp 1) et après cuisson, le matériau est parfaitement soluble dans l'acétone, ce qui signifie qu'il n'est pas réticulé. Il présente alors des propriétés thermiques assez médiocres. L'augmentation de la température lors de la synthèse permet d'atteindre la réticulation ainsi que des propriétés de dégradation plus intéressantes. L'accroissement de la quantité de soude (Exp 2-4) augmente la réticulation du polymère sans que les propriétés de dégradation ne soient modifiées. La part plus importante de la réaction secondaire de Cannizzaro n'a donc pas de réelle influence sur les propriétés de thermo-stabilité du polymère. Le remplacement de la soude par une base non alcaline permet de maintenir les propriétés de dégradations à l'exception de l'ammoniaque qui entraîne une plus faible Td_{5%}. L'utilisation de base non alcaline permet d'obtenir des polymères mieux réticulés sauf dans le cas de DBU où le polymère est totalement soluble dans l'acétone. Ce résultat est différent de celui décrit dans la littérature où avec 10 % de DBU, la résine présente une fraction insoluble de 99 %.²⁰³

Exp	Base	Eq	T réaction (°C)	IF (%)	Td _{5%} (°C)	%C (%)
1	NaOH	5	80	0	200	39
2	NaOH	5	130	61	415	64
3	NaOH	15	130	89	390	65
4	NaOH	30	130	93	403	68
5	DBU	5	130	0	392	60
6	Et ₃ N	5	130	88	417	58
7	Bu ₄ NOH	5	130	86	408	62
8	NH ₃	5	130	94	273	59

Tableau 27 : Propriétés après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines phénol / téréphtalaldéhyde

3.3. Conclusions sur la substitution du formaldéhyde par un aldéhyde aromatique

En résumé, d'après les résultats obtenus, parmi les molécules simples que nous avons sélectionnées pour remplacer le formaldéhyde, le candidat permettant d'obtenir des propriétés de thermo-stabilité équivalentes à celle d'une résine phénolique est le téréphtalaldéhyde. Différentes conditions de synthèse ont été examinées afin d'évaluer les propriétés des matériaux obtenus. Une augmentation de la quantité de soude tend à accroître la réaction secondaire de Cannizzaro (sans que cela ne nuise pour autant aux propriétés de dégradation) et permet d'accroître la densité de réticulation du polymère. Différentes autres bases ont aussi été testées en remplacement de la soude. Toutes les autres bases, à l'exception de l'ammoniaque, présentent également des températures de dégradation à 5 % autour de 400 °C et des rendements carbone voisins de 60 %. Cependant, le DBU ne permet pas d'avoir un polymère suffisamment réticulé. Par ailleurs, aucune des résines ne présente des propriétés mécaniques permettant de pouvoir les analyser par spectroscopie mécanique dynamique (DMA). En effet, toutes les résines sont extrêmement fragiles et seraient dans tous les cas impossibles à mettre en œuvre sous forme de matériaux composites.

Même si nous souhaitons éviter la présence d'alcalins, dans la suite de l'étude, nous avons choisi de travailler avec la soude afin de rester proche de la littérature et d'établir un modèle. Nous avons donc choisi de retenir 5 % de soude pour éviter de piéger trop de catalyseur dans le réseau polymère. De plus, l'étude consistant à évaluer différents candidats afin de substituer le phénol, une quantité trop importante de soude pourrait entraîner une polymérisation trop rapide avec des noyaux phénoliques très réactifs.

4. Substitution du phénol

4.1. Criblage des noyaux phénoliques

Nous avons ciblé, en remplacement du phénol, des noyaux phénoliques « simples », peu toxiques et commerciaux. Nous avons choisi de classer (Tableau 28) les noyaux phénoliques par nombre de groupements activants à effet mésomère donneur (+M). Nous avons donné aussi la fonctionnalité de chaque noyau phénolique, qui correspond au nombre de sites réactifs, c'est-à-dire le nombre de carbones aromatiques non substitués en position *ortho* ou *para* d'un hydroxyle.

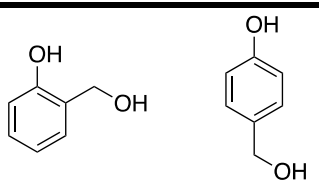
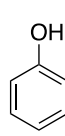
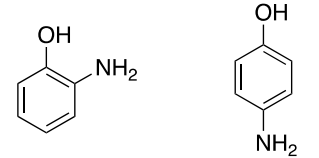
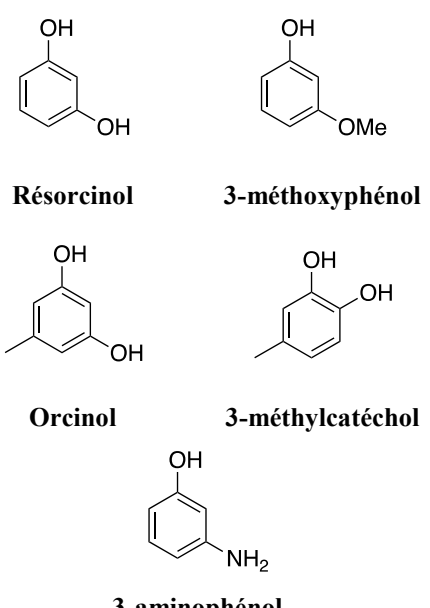
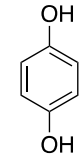
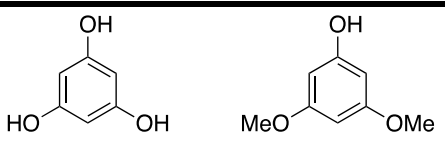
Fonctionnalité	2	3	4
1 groupe activant	 2-Hydroxy-méthylphénol 4-Hydroxy-méthylphénol	 Phénol	/
2 groupes activants	 2-aminophénol 4-aminophénol	 Résorcinol 3-méthoxyphénol Orcinol 3-méthylcatéchol 3-aminophénol	 Hydroquinone
3 groupes activants	/	 Phloroglucinol 3,5-diméthoxyphénol	/

Tableau 28 : Noyaux phénoliques pouvant potentiellement remplacer le phénol

4.2. Synthèse des résines

4.2.1. Méthode

Le temps de synthèse des résines a été fixé à 30 min, toutefois, les températures de réactions ont été choisies en fonction du nombre de groupements activants portés par le noyau phénolique.

Dans tous les cas, le noyau phénolique et le téréphtalaldéhyde sont mélangés dans un rapport f/4 où f est la fonctionnalité du noyau phénolique et 0,05 eq. de soude sont ensuite ajoutés dissous dans un minimum d'eau.

Pour les noyaux phénoliques n'ayant qu'un seul groupement activant, la synthèse est faite sans solvant à 130 °C. Pour les noyaux ayant deux ou trois groupements activants, la réaction est faite dans l'éthanol à 80 ou 40 °C respectivement, et le solvant est évaporé sous pression réduite en fin de réaction.

4.2.2. Taux de conversion du téréphtalaldéhyde

Les taux de conversion du téréphtalaldéhyde ont été mesurés par RMN ¹H et sont donnés Tableau 29. La réaction de Cannizzaro est très limitée et n'est observée qu'avec le phénol, le 4-HMP et l'hydroquinone toujours à moins de 3 %. Comme attendu, plus le noyau phénolique possède de groupements activants, plus il est réactif avec le téréphtalaldéhyde. La présence de groupes hydroxyle semble rendre le noyau plus réactif que la présence de groupements méthoxy. Cela pourrait être dû à l'encombrement stérique des méthyles. Parmi les noyaux testés, l'hydroquinone et le 3-méthylcatéchol possèdent les réactivités les plus faibles avec des taux de conversion inférieurs à 30 %.

Nombre de groupes activants	Noyau phénolique	Taux de conversion du T (%)
1	Phénol	84
	2-HMP	87
	4-HMP	76
2	Résorcinol	99
	3-méthoxyphénol	74
	Orcinol	93
	3-méthylcatéchol	29
	2-aminophénol	87
	3-aminophénol	Qt
	4-aminophénol	89
Hydroquinone	21	
3	Phloroglucinol	99
	3,5-diméthoxyphénol	96

1 groupe activant : 30 min à 130 °C, 2 groupes activants : 30 min à 80 °C, 3 groupes activants : 30 min à 40 °C

Tableau 29 : Taux de conversion du téréphtalaldéhyde avec différents noyaux phénoliques

4.3. *Analyses et mécanismes de polymérisation des résines*

En fonction du noyau phénolique choisi, les chemins réactionnels peuvent être différents, c'est pourquoi les mécanismes de formation des pré-polymères et des polymères seront différents et pourront avoir une incidence sur les propriétés après cuisson des résines. Le choix a été fait d'analyser les résines suivant trois catégories :

- Noyaux phénoliques sans autre fonctionnalité réactive (ex : phénol, résorcinol...)
- Noyaux phénoliques avec fonctionnalité réactive vis-à-vis des autres noyaux phénoliques : Hydroxyméthylphénols (2-HMP et 4-HMP)
- Noyaux phénoliques avec fonctionnalité réactive vis-à-vis des aldéhydes : Aminophénols (2-AP, 3-AP et 4-AP)

4.3.1. **Mécanisme général d'une résine noyau phénolique / téréphtalaldéhyde**

Comme montré Figure 87, plusieurs réactions ont lieu lors de la synthèse d'une résine noyau phénolique / téréphtalaldéhyde. Tout d'abord, le noyau phénolique, en présence d'une base, réagit sur une fonction aldéhyde et conduit à la formation d'un pont méthylénol (Réaction 1). Par la suite ce pont méthylénol réagit avec une position phénolique via un mécanisme de condensation avec perte d'eau (Réaction 2). Puis, à ce stade, les autres fonctions aldéhyde, réagissent selon un mécanisme identique à la Réaction 1 (Réaction 3). Bien qu'un aldéhyde pourrait sembler être plus réactif qu'un alcool secondaire, il a été montré que la Réaction 2 se déroule avant la Réaction 3 car l'intermédiaire méthylène quinone de la Réaction 2 est stabilisé par résonance.²⁰⁴ Enfin dans de très rares cas, les seconds ponts méthylénol peuvent se condenser avec des positions phénoliques aromatiques et perte d'eau (Réaction 4). Cette réaction est cependant est très souvent limitée voir absente du fait de la faible mobilité moléculaire et du peu de positions phénoliques demeurant réactives après la Réaction 3. Lors de la synthèse de la résine, très généralement, seules les Réaction 1 et 2 sont observées.

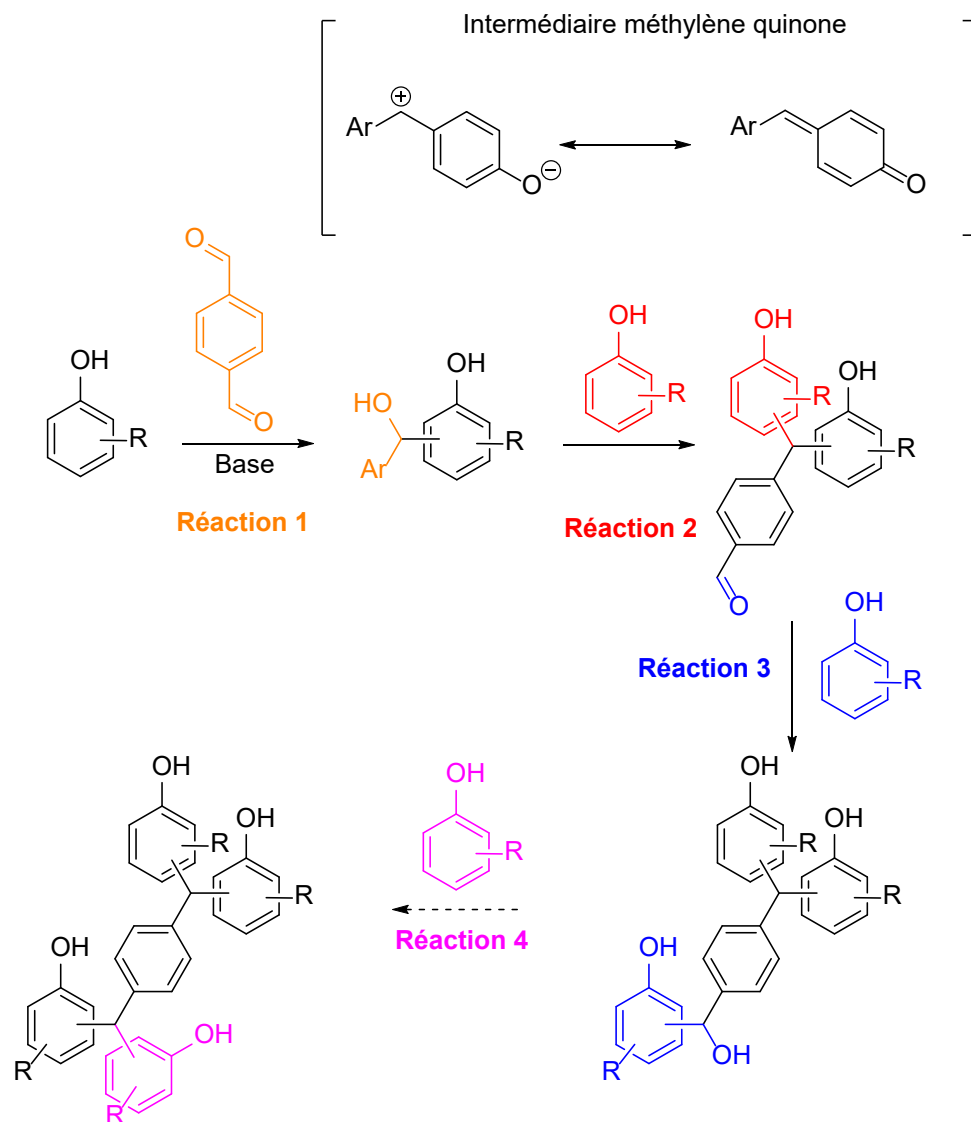


Figure 87 : Réactions possibles entre un noyau phénolique et le téréphthalaldéhyde

4.3.2. Résines avec noyaux phénoliques sans fonctionnalité réactive

4.3.2.1. Étude des produits formés par analyse RMN

Les spectres RMN ^1H ont été réalisés sur les résines et sont donnés Figure A7. Par analyse HSCQ, COSY, DEPT et à l'aide de la littérature,²⁰⁴ les signaux des composés formés ont pu être identifiés et notamment ceux de la zone d'intérêt 6,5-5,0 ppm dans laquelle sont retrouvés les ponts entre molécules.

En pratique, seule la formation de méthylénol (Réaction 1) est observée à l'exception de la réaction avec le phénol pour laquelle on observe des ponts méthyne (Réaction 2). Cela pourrait s'expliquer par le fait que la préparation de résine avec un seul groupement activant a lieu à plus haute température et permet donc de débiter les réactions de condensation.

4. Substitution du phénol

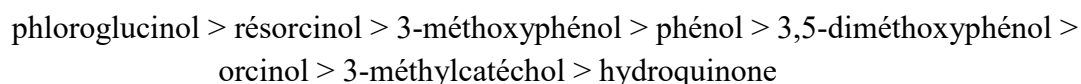
4.3.2.1. Mécanisme de polymérisation

Les analyses DSC des résines à base de noyaux phénoliques, de téréphtalaldéhyde et de soude, ont été réalisées en capsule haute pression afin d'éviter que les endothermes des produits de condensation n'apparaissent sur le thermogramme (Figure 88 et Tableau 30)

Pour la formulation à base de phénol, deux exothermes successifs, soit deux réactions, ont lieu. D'après la littérature, il s'agit des réactions 2 et 3.²⁰⁴ Ce double exotherme est observé également avec le résorcinol, le 3-méthoxyphénol, l'orcinol, le 3-méthylcatéchol et le 3,5-diméthoxyphénol, indiquant que les deux réactions sont successives. À l'inverse, dans le cas du phloroglucinol, ces réactions sont simultanées. Pour le méthylcatéchol, un exotherme débute à 68 °C qui correspond très certainement à la réaction de formation des méthylénols. En effet, lors de la synthèse de la résine, tout le téréphtalaldéhyde n'avait pas été consommé. De plus, un exotherme supplémentaire à plus haute température (> 250 °C) est observé avec le 3-méthylcatéchol et le 3,5-diméthoxyphénol pouvant provenir de la réaction 4 (réaction sur des méthylénols).

Avec l'hydroquinone, un seul exotherme est observé mais à plus haute température et il est très probable que seule la réaction de formation des méthylénols aient lieu. En effet, lors de la synthèse très peu de fonctions méthylénol étaient initialement formées.

Finalement, au regard de ces résultats, nous pouvons classer par ordre de réactivité les noyaux phénoliques à savoir :



Dans la littérature, le résorcinol et le phloroglucinol ont des vitesses relatives de réaction avec le formaldéhyde respectivement 1 233 et 62 118 fois plus rapide que le phénol.²⁰⁵ La même tendance est observée avec le téréphtalaldéhyde et s'explique par des positions aromatiques doublement ou triplement activés par effet +M des hydroxyles. Quand ces fonctions hydroxyle sont méthylées, la réaction d'addition sur le téréphtalaldéhyde est toujours favorisée puisque les groupements méthoxy sont activants +M. Toutefois, la réactivité des noyaux phénoliques est très fortement diminuée vis-à-vis des réactions 2 et 3. Cette diminution de réactivité pourrait s'expliquer par le fait que l'intermédiaire nécessite une plus grande énergie d'activation car le groupement méthyle n'est pas labile comme l'est un hydrogène (Figure 89). En revanche, plus le noyau porte de groupements hydroxyle aromatiques et plus la formation de l'intermédiaire méthylène quinone sera favorisée.

En outre, la présence du méthyl sur l'orcinol peut engendrer une légère gêne stérique qui diminue la réactivité de l'orcinol par rapport au résorcinol lors de la polymérisation.

La faible réactivité de l'hydroquinone pourrait s'expliquer quant à elle par l'absence de positions réactives en *para* et par le fait que les sites réactifs sont activés par l'hydroxyle en *ortho* mais désactivés par l'autre hydroxyle en *meta*.

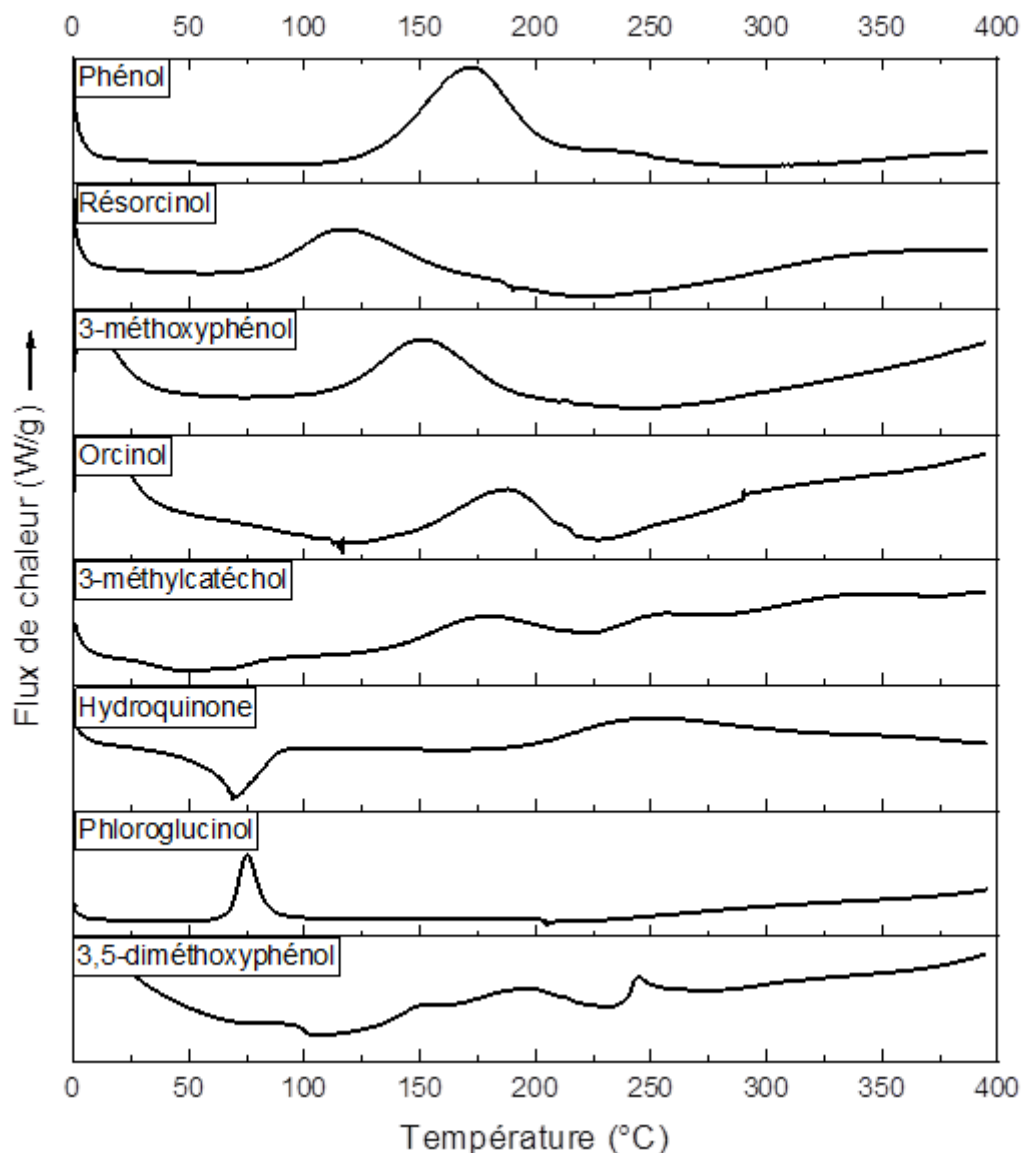


Figure 88 : Analyses DSC en capsule haute pression des résines noyaux phénolique / téréphtalaldéhyde / NaOH (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

Noyau phénolique	ΔH (J.g ⁻¹)	T _R onset (°C)	T _R max (°C)
Phénol	173	96	172
Résorcinol	120	59	120
3-Méthoxyphénol	180	78	153
Orcinol	77	117	188
3-Méthylcatéchol	221	121	173 et 257
Hydroquinone	238	168	248
Phloroglucinol	71	48	75
3,5-Diméthoxyphénol	91	102	196 et 244

T_R onset = température d'onset du pic d'exotherme de réaction ; T_R max = température du maximum du pic d'exotherme de réaction

Tableau 30 : Enthalpies et températures de polymérisation des résines noyau phénolique / téréphtalaldéhyde / NaOH mesurées par analyse DSC (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4. Substitution du phénol

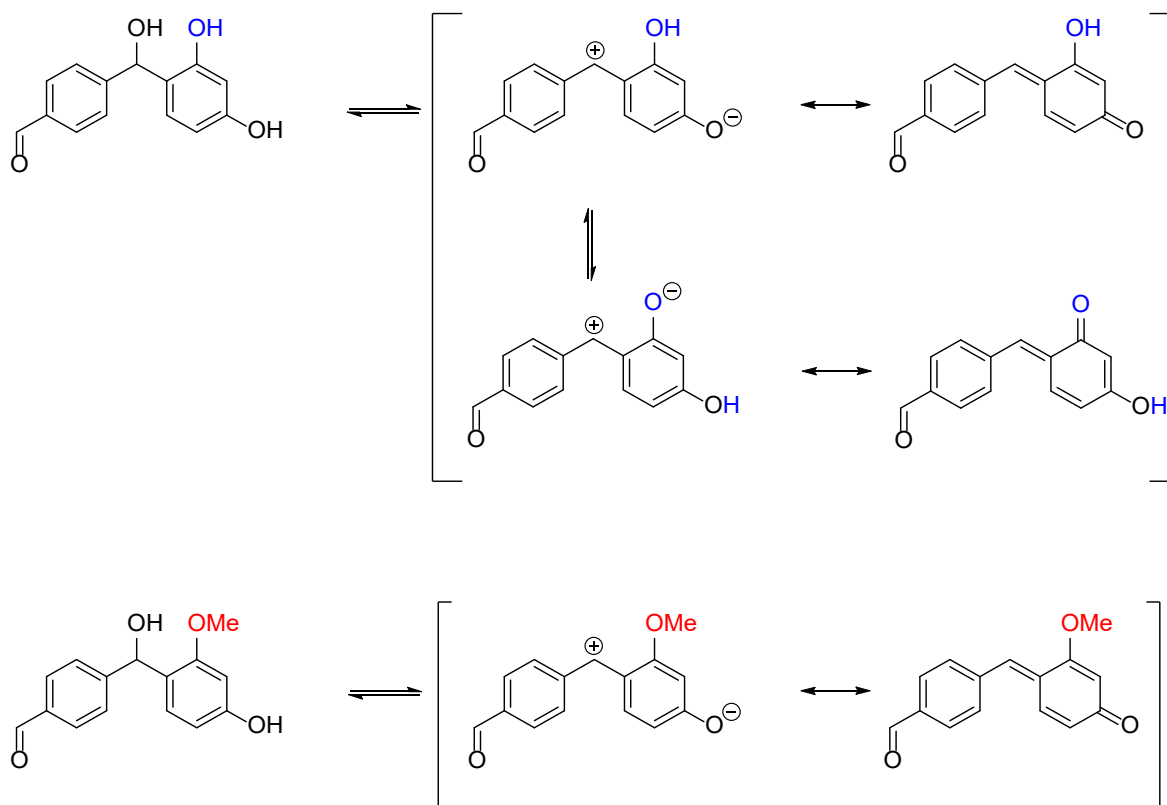


Figure 89 : Réaction de formation de l'intermédiaire méthylène-quinone avec le résorcinol et le 3-méthoxyphénol

4.3.3. Résines avec noyaux phénoliques avec fonctionnalité réactive : hydroxyméthylphénols (HMP)

4.3.3.1. Réactivité des noyaux HMP

Avec les noyaux phénoliques de type HMP, outre les réactions préalablement décrites avec le téréphtalaldéhyde (Figure 87 page 163), une cinquième réaction doit être considérée comme donné Figure 90. Cette réaction (Réaction 5) entre deux molécules de HMP conduit à la formation d'un pont méthylène. C'est pourquoi afin de pouvoir caractériser la Réaction 5, des résines à base de 2-HMP et 4-HMP sans téréphtalaldéhyde, ont été synthétisées.

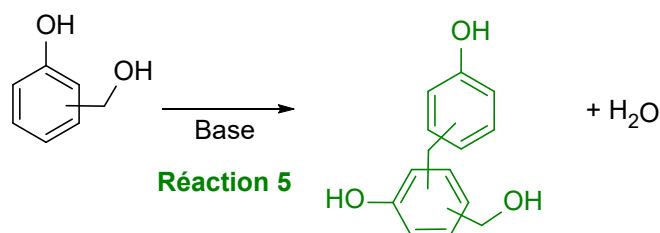


Figure 90 : Réactions entre deux noyaux HMP

4.3.3.1. Étude des produits formés par analyse RMN

Les analyses RMN ^1H des résines à partir de 2-HMP et 4-HMP ont été réalisées dans le DMSO- d_6 . Grâce aux expériences COSY, HSQC et DEPT, les espèces formées ont été identifiées.

4.3.3.1.1. 2-HMP

Tout d'abord, sans téréphtalaldéhyde, après 30 min de chauffage, une résine est obtenue contenant principalement des oligomères avec des ponts méthylène qui sont observables par RMN ^1H entre 3,77 ppm et 3,65 ppm, et entre 34,6 et 34,3 ppm en RMN ^{13}C (Figure A8, Figure A9 et Figure 91). Ce sont donc des ponts *ortho-para*. Or, d'après les réactions décrites Figure 62 (page 117), seule la réaction (c) a donc lieu, c'est-à-dire la réaction de substitution électrophile aromatique car aucun pont *ortho-ortho* n'est observé. En mesurant l'intégrale du 2-HMP réagi et l'intégrale des ponts méthylène, il est possible de calculer un taux de conversion de 23 %, ce qui signifie qu'une grande partie du 2-HMP reste non réagi.

Avec le téréphtalaldéhyde, les ponts méthylène apparaissent avec les mêmes déplacements chimiques. Mais le 2-HMP réagit aussi avec le téréphtalaldéhyde pour conduire à la formation de ponts méthylénol *ortho* et *para* et de ponts méthyne *ortho* et *para*. La part de chaque réaction est cependant difficile à quantifier en raison d'un chevauchement des signaux (et d'un mauvais retour à la ligne de base).

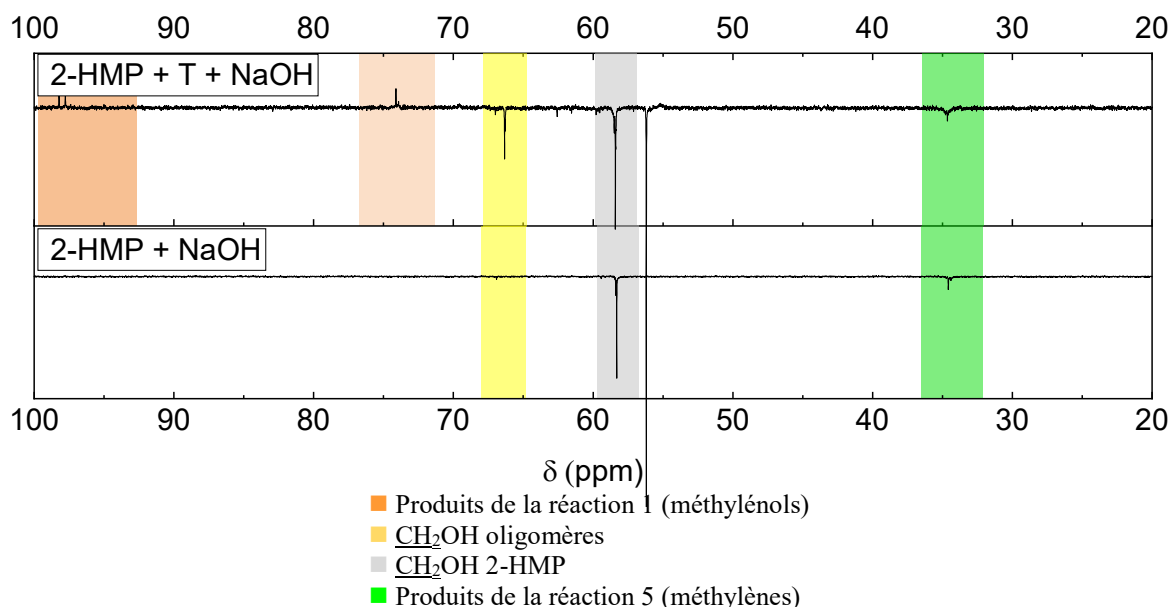


Figure 91 : Spectres DEPT 135 des résines à base de 2-HMP (100 MHz, DMSO- d_6)

4.3.3.1.2. 4-HMP

Les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C des résines synthétisées à partir de 4-HMP sont donnés Figure A10, Figure A11 et Figure 92. La résine avec uniquement 4-HMP et NaOH, après 30 min de réaction, conduit à un produit très visqueux. Par RMN ^1H , des ponts

4. Substitution du phénol

méthylène apparaissent dans un massif entre 3,83 et 3,53 ppm et qui par RMN ^{13}C résonnent entre 40,3 et 39,9 ppm et 35,5 et 34,7 ppm, ceci traduisant la formation à la fois de ponts *para-para* et *ortho-para*. D'après les réactions données Figure 62 (page 117), les réactions entre deux motifs méthylol ont lieu avec le 4-HMP. Par comparaison entre l'intégrale à 4,36 ppm (CH_2OH du 4-HMP) et le massif des méthylènes, il a été déterminé un taux de conversion de 96 % du 4-HMP.

En présence de téréphtalaldéhyde, la formation des ponts méthylène est toujours observée, mais il apparait aussi des motifs méthylénol *ortho* et il n'est pas observé de groupements méthyne. Par ailleurs, la réaction de Cannizzaro est aussi observée avec un pic d'alcool benzylique à 4,61 ppm. Toutefois, en raison des signaux qui se superposent, il est difficile d'estimer, la proportion de chaque réaction.

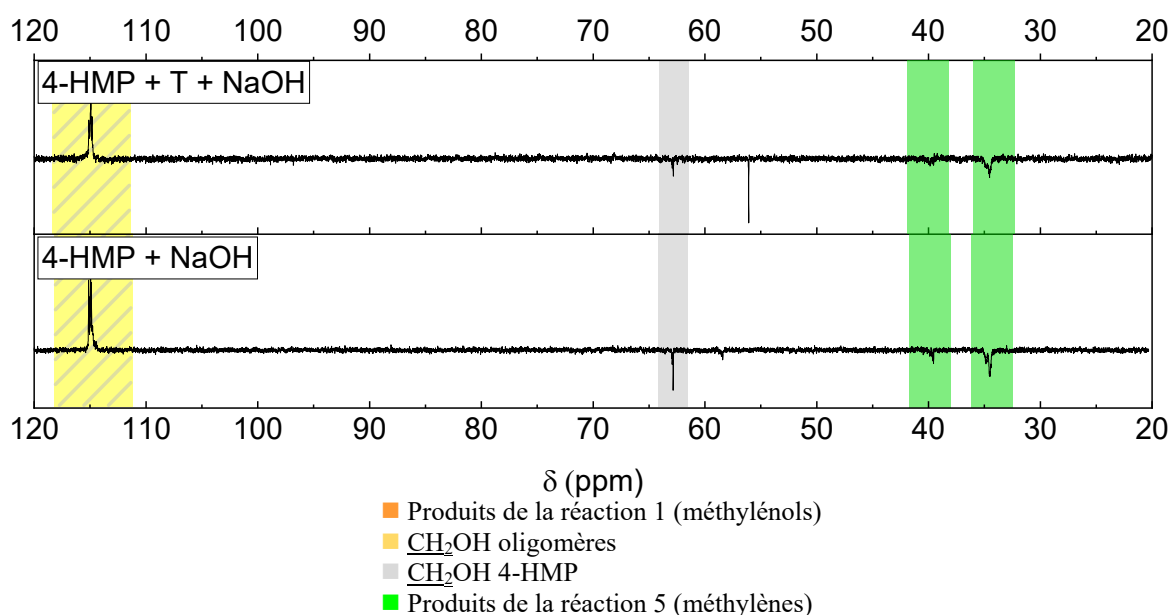


Figure 92: Spectres DEPT 135 des résines à base de 4-HMP (100 MHz, DMSO- d_6)

4.3.3.1.3. Différences de réactivité entre le 2-HMP et le 4-HMP

D'après ces analyses RMN, le 4-HMP réagit beaucoup mieux sur lui-même que le 2-HMP. En effet, la réaction 5 passe par un intermédiaire méthylène-quinone (Figure 93) qui est l'étape déterminante de cette réaction.^{206,207} Or, le 4-HMP forme cet intermédiaire avec une plus grande constante de vitesse que le 2-HMP en raison de la stabilisation par liaison hydrogène du phénolate de ce dernier.

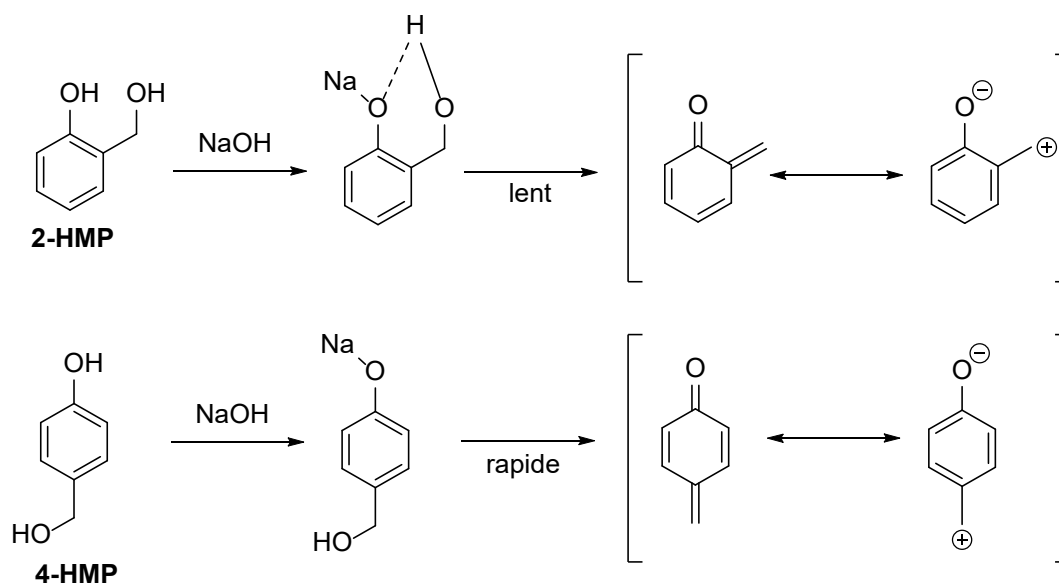


Figure 93 : Formation de l'intermédiaire de réaction entre deux molécules d'HMP

Par ailleurs, bien que la quantification des réactions (réaction avec le téréphtalaldéhyde vs réaction entre HMP) soit difficile, nos résultats semblent indiquer qu'avec le 4-HMP la réaction 5 est très largement favorisée. De plus, l'absence de groupements méthyne indique que la réaction avec le téréphtalaldéhyde a lieu mais très certainement dans des proportions moindres qu'avec le 2-HMP ou qu'elle s'arrête au stade méthylénol.

4.3.3.2. Mécanismes de polymérisation

Comme précédemment les analyses DSC des résines à base de HMP ont été réalisées en considérant des capsules haute pression et les thermogrammes sont donnés Figure 94 avec les données chiffrées Tableau 31.

En comparant les résines sans téréphtalaldéhyde, les thermogrammes ne présentent qu'un seul exotherme correspondant à la réaction de la formation des ponts méthylène. La résine à base de 4-HMP polymérise à plus basse température que celle avec du 2-HMP, ce qui est cohérent avec ce qui a déjà été décrit, à savoir que le 4-HMP est plus réactif sur lui-même que le 2-HMP. Par ailleurs, l'enthalpie est plus importante avec le 2-HMP car la réaction de polymérisation est beaucoup moins avancée lors de la synthèse de la résine.

En présence de téréphtalaldéhyde, avec le 2-HMP deux exothermes de réaction sont discernés. Le premier exotherme correspond très certainement aux réactions 2 et 5 (formation des ponts méthyne et méthylène), tandis que le deuxième exotherme serait associé à la réaction 3 (formation des ponts méthylénol sur les aldéhydes pendants). Alors qu'avec le 4-HMP, un seul exotherme est observé, toutes les réactions sont donc simultanées.

4. Substitution du phénol

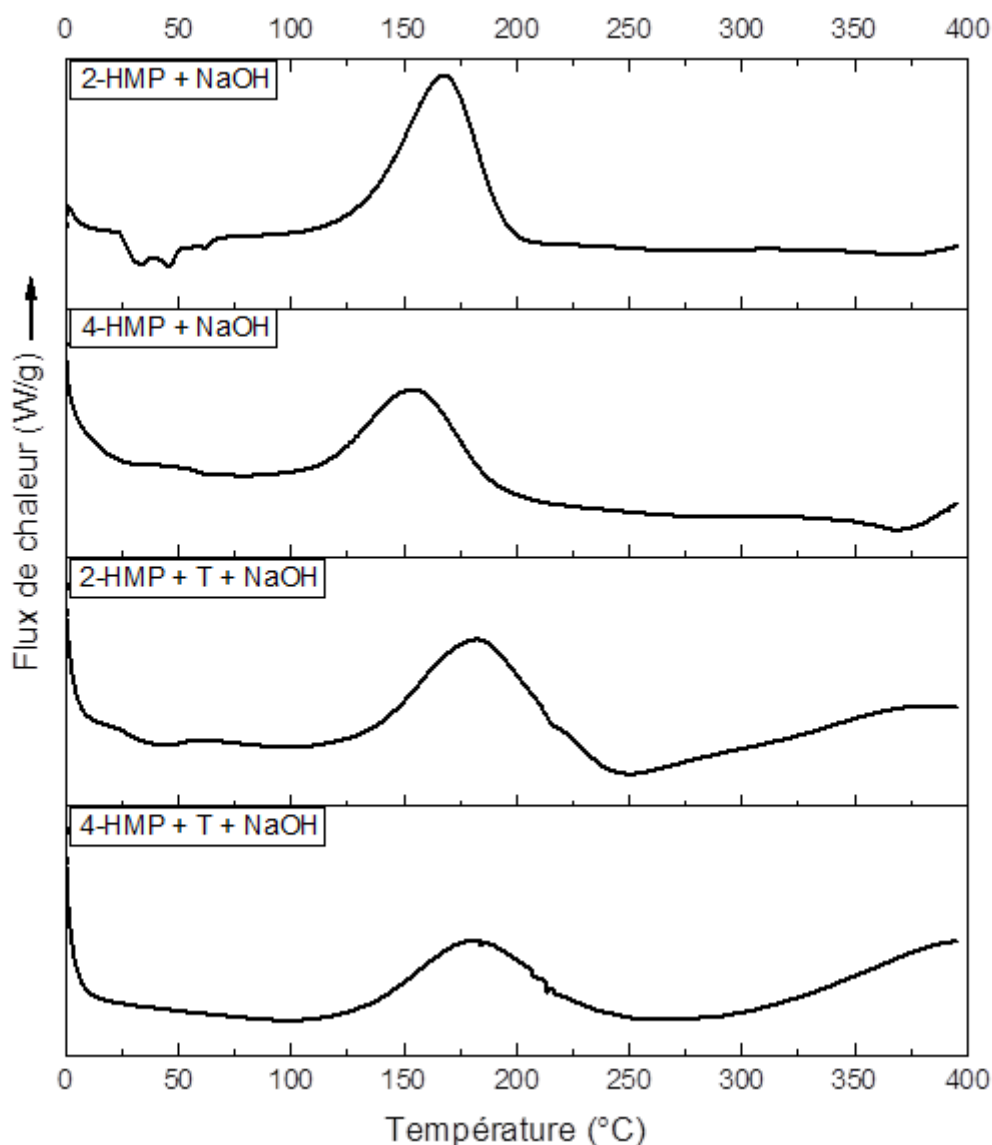


Figure 94 : Analyses DSC en capsule haute pression des résines HMP / téréphtalaldéhyde / NaOH (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

Noyau phénolique	Téréphtalaldéhyde	ΔH (J.g ⁻¹)	T _R onset (°C)	T _R max (°C)
2-HMP	Sans	327	95	168
4-HMP	Sans	114	80	155
2-HMP	Avec	152	97	183
4-HMP	Avec	76	98	181

T_R onset = température d'onset du pic d'exotherme de réaction ; T_R max = température du maximum du pic d'exotherme de réaction

Tableau 31 : Enthalpies et températures de polymérisation des résines HMP / téréphtalaldéhyde / NaOH mesurées par analyse DSC (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.3.4. Résines avec noyaux phénoliques avec fonctionnalité réactive : aminophénols (AP)

4.3.4.1. Réactivité des aminophénols

Les résines à base d'aminophénols ont une chimie différente. En effet, l'amine est plus réactive que les carbones aromatiques vis-à-vis de l'aldéhyde et conduit à une imine (Figure 95).

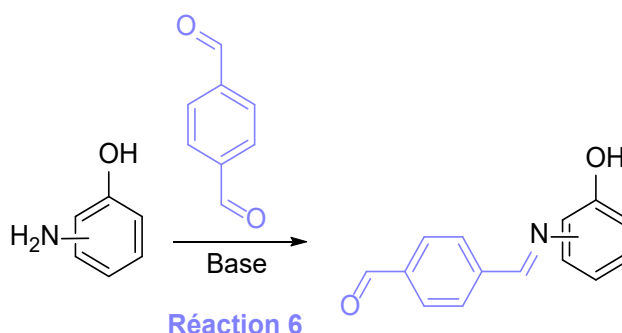


Figure 95 : Réaction entre un aminophénol et le téréphtalaldéhyde

4.3.4.1. Étude des produits formés par analyse RMN

Après 30 min de chauffage et évaporation, des solides sous forme de poudre sont obtenus. Par RMN ^1H , seuls les produits d'imination (réaction 6) sont observés pour le 2- et le 4-aminophénol (Figure A12). La réaction du téréphtalaldéhyde avec le 3-aminophénol n'a pas permis d'identifier d'autre composé que les produits de départ (Figure A12).

4.3.4.2. Mécanismes de polymérisation

Comme précédemment, les analyses DSC ont été réalisées en capsule haute pression et les thermogrammes sont donnés Figure A14. Plusieurs exothermes sont observés sans qu'il soit possible d'attribuer simplement à quelles réactions ils correspondent. Aussi, un suivi par spectroscopie FTIR avec module chauffant a été réalisé (Figure 96 et Figure 97). Une disparition du pic d'absorbance à $1\ 695\ \text{cm}^{-1}$ est constatée, montrant la réaction des fonctions imine. L'apparition des pics à $3\ 500$, $1\ 600$ et $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ qui peuvent être attribués à une amine secondaire, traduirait une réaction d'alkylation de l'imine. Ces résines nécessitent donc une post cuisson jusqu'à une température de $350\ ^\circ\text{C}$.

4. Substitution du phénol

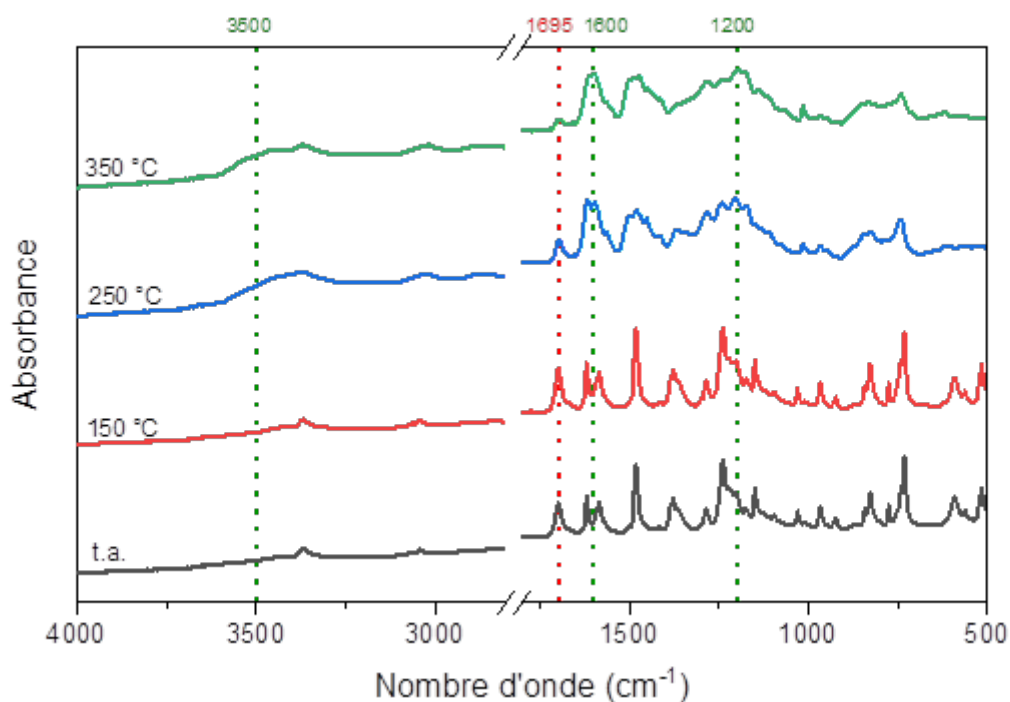


Figure 96 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2-AP / T / NaOH

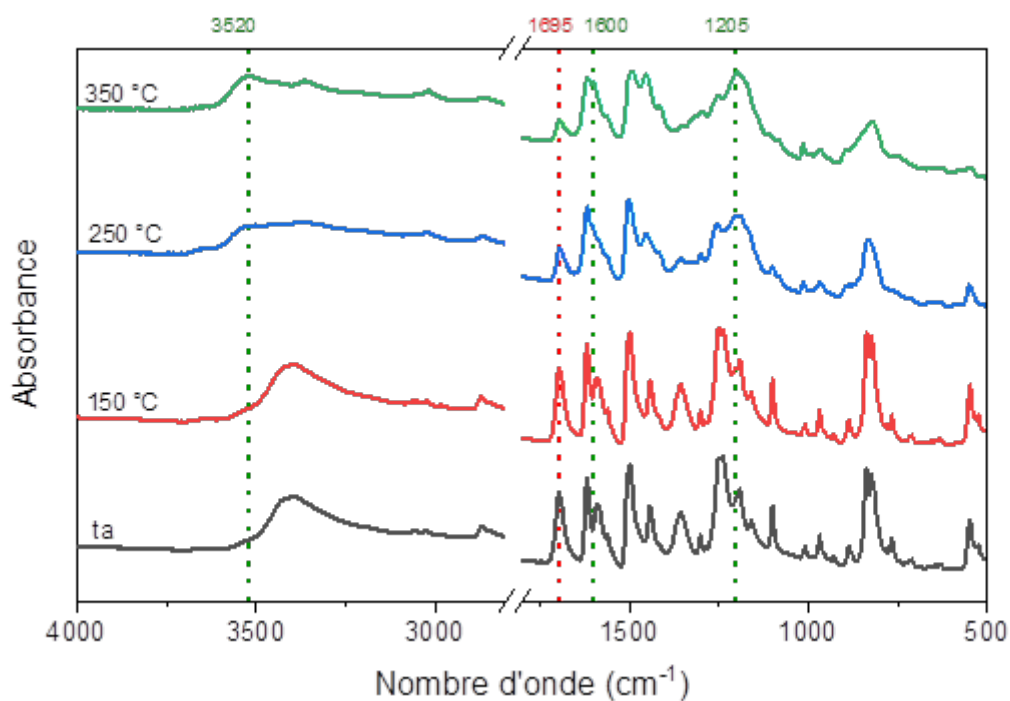


Figure 97 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 4-AP / T / NaOH

4.3.5. Bilan sur la composition des résines et leurs mécanismes de polymérisation

Les analyses RMN et DSC ont permis de montrer que les noyaux phénoliques sans fonctionnalité réactive supplémentaire et pouvant substituer le phénol avaient des mécanismes

de pré-polymérisation similaires au phénol à savoir la formation de ponts méthylénol. Toutefois, aucun des noyaux phénoliques sans fonctionnalité réactive (autre que le phénol) n'a permis d'observer des ponts méthyne à l'état de pré-polymère. Lors d'un traitement thermique, les réactions de polymérisation (réaction sur les méthylénols puis réaction sur les aldéhydes pendantes) sont généralement successives sauf dans le cas du phloroglucinol qui est extrêmement réactif.

Pour les noyaux HMP, une réaction supplémentaire a dû être considérée, où les méthylols réagissent entre eux pour former des ponts méthylène. Il a notamment été montré que le 4-HMP est beaucoup plus réactif sur lui-même que le 2-HMP. De plus, les analyses DSC semblent indiquer que cette réaction de condensation a lieu en même temps que les réactions de polymérisation de chimie phénol / téréphtalaldéhyde.

Enfin, les aminophénols conduisent lors de la pré-polymérisation à la formation d'une imine qui semble être alkylée lors de la montée en température.

4.4. Propriétés après cuisson

Les résines avec l'ensemble des noyaux phénoliques ont subi une cuisson suivant les cycles 1 et 2 (cf. Chapitre 2 -2.3 page 87) jusqu'à 175 °C sauf celles à base d'aminophénol qui ont subi en plus une post-cuisson suivant le cycle 3 jusqu'à 350 °C. Toutes les résines, à l'exception de celles à base de 2-HMP, de 2-AP et de 4-AP, sont très fragiles et/ou poreuses.

4.4.1. Fractions d'insolubles

Afin d'apprécier la réticulation des résines, leur fraction d'insolubles a été mesurée dans l'acétone et les résultats sont donnés Figure 98. La grande majorité des résines sont assez bien réticulées. Cependant, la présence de méthoxy nuit grandement à la réticulation. Par exemple la résine à base de phloroglucinol présente une fraction insoluble de 97,9 % tandis que celle à base de 3,5-diméthoxyphénol est totalement soluble dans l'acétone. Les noyaux avec des fonctionnalités réactives à savoir les HMP et les AP conduisent à des résines bien mieux réticulées qu'avec le phénol. De plus, l'introduction de téréphtalaldéhyde permet d'améliorer significativement la réticulation de ces résines par rapport aux résines HMP seules.

Par ailleurs, même si l'introduction d'un méthyle sur le résorcinol (orcinol) n'entraîne pas de grande modification sur la réticulation, la variation de position d'un OH de la position 3 (orcinol) à la position 2 (3-méthylcatéchol) empêche la réticulation et conduit à un polymère totalement soluble dans l'acétone. Enfin, l'introduction d'hydroxyles sur le phénol en position 3 et 5 (résorcinol et phloroglucinol) permet d'augmenter fortement la densité de réticulation, alors que la présence d'OH en position 4 la diminue (hydroquinone).

4. Substitution du phénol

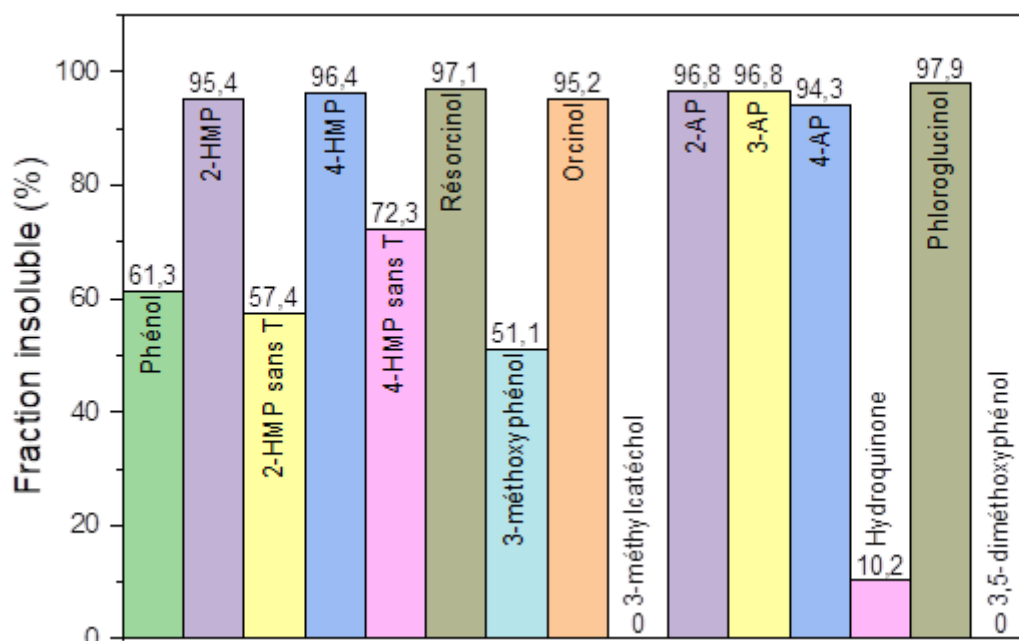


Figure 98 : Fraction insoluble dans l'acétone des résines noyaux phénolique / téréphtalaldéhyde / NaOH après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C)

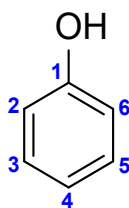


Figure 99 : Numérotation des positions sur un noyau phénolique

4.4.2. Propriétés de thermo-stabilité

Les propriétés de dégradation des résines ont été caractérisées par ATG et sont données Figure A13 et Tableau 32. En premier lieu, plus le noyau phénolique contient de fonctions OH et moins la résine est thermostable (phénol, résorcinol, hydroquinone, phloroglucinol). De plus, la méthylation des fonctions hydroxyle diminue la tenue à la dégradation par rapport à leurs équivalents avec un hydroxyle libre. En effet, comme il a déjà été décrit dans le Chapitre 1 l'ajout de groupements pendants diminue le rendement après pyrolyse. C'est ce qui explique aussi pourquoi, la résine à base d'orcinol est moins thermostable que la résine à base de résorcinol. De plus, le déplacement du groupement hydroxyle de la position 3 à la position 2 entraîne aussi une diminution des propriétés de dégradation (orcinol vs 3-méthylcatéchol).

Avec les résines à base d'HMP, l'introduction de téréphtalaldéhyde permet d'augmenter la tenue en température mais conduit à une diminution du rendement carbone.

Enfin, les résines avec les aminophénols présentent des rendements carbone similaires et voisins de 65 %. Toutefois, une plus faible température à 5 % de dégradation est constatée pour le 2-aminophénol.

Noyau phénolique	Td _{5%} (°C)	%C (%)
Phénol	415	64
2-HMP	412	58
2-HMP sans T	363	62
4-HMP	372	46
4-HMP sans T	339	61
Résorcinol	371	65
3-méthoxyphénol	347	58
Orcinol	294	61
3-méthylcatéchol	260	57
2-AP	377	63
3-AP	431	66
4-AP	442	64
Hydroquinone	335	59
Phloroglucinol	296	54
3,5-diméthoxyphénol	272	48

Tableau 32 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / NaOH mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.5. Bilan sur les résines avec noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / NaOH

L'ensemble des résultats obtenus montre que la réaction entre un noyau phénolique et le téréphtalaldéhyde conduit principalement à la formation de méthylénols. De plus, lors de la polymérisation de la résine, en fonction de la réactivité du noyau phénolique, le nombre de réaction varie et les réactions peuvent être soit successives soit simultanées. Les résines avec les noyaux phénoliques choisis sont par ailleurs bien mieux réticulées qu'avec le phénol, exception faites pour des noyaux présentant des méthoxy et de l'hydroquinone. En outre, plus le noyau phénolique porte de groupements hydroxyle ou méthoxy et moins le polymère est thermostable. Enfin, à l'exception des résines à base de 2-HMP qui sont des matériaux denses, tous les autres polymères ont des propriétés médiocres en termes de tenue mécanique. Des optimisations doivent donc être envisagées, notamment sur les conditions de synthèse pour obtenir des résines pertinentes en vue de réaliser des matériaux composites pour le domaine aérospatial.

4.6. Étude des conditions de synthèse

4.6.1. Diminution de la quantité de téréphtalaldéhyde

La majorité des résines décrites précédemment dans ce chapitre présentent des propriétés mécaniques trop faibles pour être utilisées en tant que matrice pour matériaux

4. Substitution du phénol

composites. Nos résultats pour les résines phénol / formaldéhyde montraient qu'une diminution de la quantité d'aldéhyde initiale permettait d'augmenter les propriétés de thermostabilité et rendre le matériau moins poreux et moins fragile. L'hypothèse a donc été de diminuer la quantité de téréphtalaldéhyde en utilisant systématiquement 0,3 équivalent par rapport au noyau phénolique.

4.6.1.1. Taux de conversion du téréphtalaldéhyde

Les taux de conversion du téréphtalaldéhyde mesurés par spectroscopie RMN ^1H sont donnés Tableau 33. La conversion du téréphtalaldéhyde dans ces conditions augmente mais l'ordre de réactivité reste le même que précédemment. Par ailleurs, la diminution de la quantité de téréphtalaldéhyde permet d'éviter la réaction de Cannizzaro. Enfin, par spectroscopie RMN ^1H , on observe la formation des mêmes produits que précédemment (Figure A15). Toutefois, avec 0,3 équivalent de téréphtalaldéhyde et le résorcinol, les ponts méthylénol semblent se former uniquement sur les positions 4 et 6 en *para* de chaque hydroxyle (pic à 4,83 ppm par RMN ^1H), tandis qu'avec 0,75 équivalent, la position 2, entre les deux hydroxyles était aussi réactive (pic supplémentaire à 6,00 ppm).

Nombre de groupes activants	Noyau phénolique	Taux de conversion total (%)
1	Phénol	Qt
	2-HMP	93
	4-HMP	79
2	Résorcinol	Qt
	Hydroquinone	30
3	Phloroglucinol	Qt

1 groupe activant : 30 min à 130 °C, 2 groupes activants : 30 min à 80 °C, 3 groupes activants : 30 min à 40 °C

Tableau 33 : Taux de conversion avec 0,3 eq. de téréphtalaldéhyde et différents noyaux phénoliques

4.6.1.2. Propriétés après cuisson

Le résines ont ensuite subi les cycles thermiques 1 et 2 (cf. Chapitre 2 -2.3 page 87) jusqu'à 175 °C. La résine à base de 2-HMP est vitreuse et non poreuse tandis que les autres résines sont très fragiles et ont des propriétés mécaniques médiocres.

4.6.1.2.1. Fractions d'insolubles

Afin d'apprécier la réticulation du polymère, les fractions d'insolubles dans l'acétone ont été mesurés et sont donnés Figure 100. Avec le phénol et l'hydroquinone, la diminution du taux de téréphtalaldéhyde permet d'accroître nettement la réticulation du polymère. Tandis que pour le 2-HMP et le 4-HMP, cette diminution n'a pas beaucoup d'influence et les polymères restent néanmoins bien réticulés. Étonnement, avec le résorcinol et le phloroglucinol, cette diminution de la quantité de téréphtalaldéhyde entraîne une diminution

de la densité de réticulation du polymère, ce pourquoi nous n'avons pas d'interprétation. Enfin avec l'hydroquinone, la réticulation est améliorée mais reste limitée.

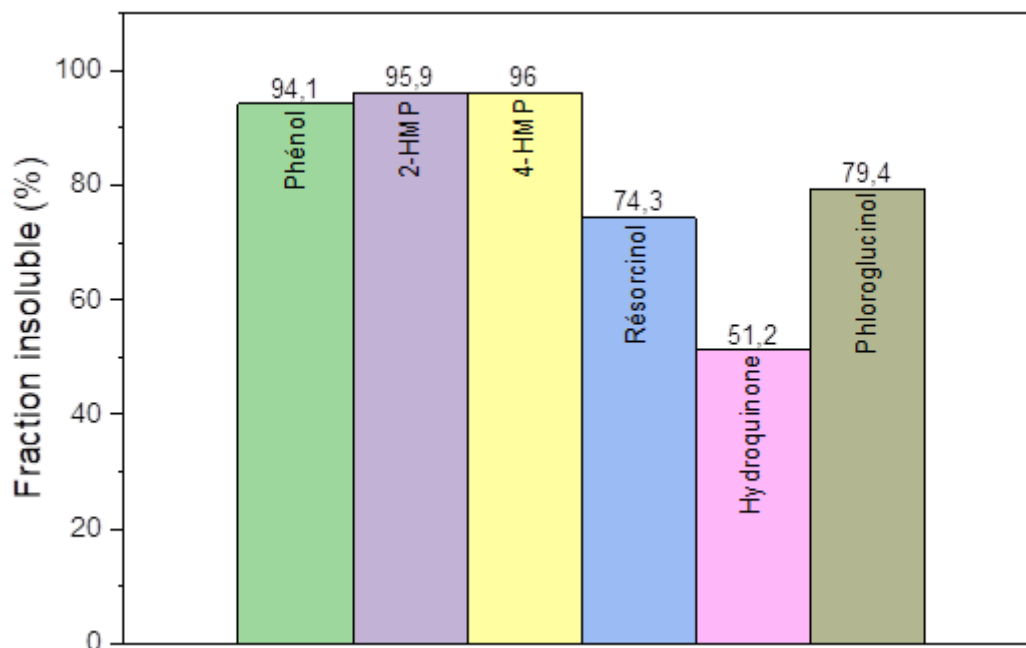


Figure 100 : Fraction insoluble dans l'acétone des résines noyaux phénolique / 0,3 eq. téréphtalaldéhyde / NaOH après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C)

4.6.1.2.2. Propriétés de thermo-stabilité

Les propriétés de dégradation de ces résines ont été mesurées par ATG et sont données Figure A16 et Tableau 34. De plus faibles concentrations de téréphtalaldéhyde contribuent à diminuer les températures de dégradation à 5 % mais les rendements carbone restent similaires. Une augmentation du rendement carbone est constatée avec le 4-HMP, contrairement à la résine avec l'hydroquinone où la baisse du taux de téréphtalaldéhyde rend les propriétés de thermo-stabilité médiocres.

Noyau phénolique	Td _{5%} (°C)	%C (%)
Phénol	390	65
2-HMP	337	58
4-HMP	322	58
Résorcinol	276	62
Hydroquinone	73	19
Phloroglucinol	270	54

Tableau 34 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / 0,3 eq. téréphtalaldéhyde / NaOH mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4. Substitution du phénol

4.6.1.3. *Conclusions sur la diminution de la quantité de téréphtalaldéhyde*

La diminution de la quantité de téréphtalaldéhyde permet d'augmenter sa conversion. La réticulation du matériau s'en trouve aussi améliorée avec le phénol mais diminuée dans le cas du résorcinol et du phloroglucinol. Par ailleurs, les rendements carbone après pyrolyse restent similaires malgré une diminution des températures de dégradation à 5 %.

Toutefois, la diminution de la quantité de téréphtalaldéhyde n'a pas permis d'obtenir des matériaux plus denses ni d'accroître leurs propriétés de dégradation.

4.6.2. **Changement de base (DBU)**

Afin de s'affranchir de la présence de cation métallique, le DBU a été considéré comme alternative à NaOH. Les résultats préliminaires avec le phénol avaient montré des propriétés de thermo-stabilité similaire à NaOH mais une réticulation très faible après le cycle de cuisson. D'autres noyaux phénoliques ont donc été considérés afin d'évaluer si les résultats étaient similaires au phénol.

4.6.2.1. *Taux de conversion du téréphtalaldéhyde*

Les taux de conversion mesurés par RMN ¹H (Tableau 35) restent comparables à ceux obtenus avec la soude. Toutefois, avec les noyaux HMP, ces taux de conversions sont légèrement plus faibles et des traces (~ 3 %) de réactions de Cannizzaro ont été constatées.

Nombre de groupes activants	Noyau phénolique	Taux de conversion total (%)
1	Phénol	84
	2-HMP	81
	4-HMP	67
2	Résorcinol	Qt
	Hydroquinone	28
3	Phloroglucinol	Qt

1 groupe activant : 30 min à 130 °C, 2 groupes activants : 30 min à 80 °C, 3 groupes activants : 30 min à 40 °C

Tableau 35 : Taux de conversion avec DBU et différents noyaux phénoliques

4.6.2.2. *Analyse RMN des composés formés dans la résine*4.6.2.2.1. **Résines avec noyaux phénoliques sans fonctionnalité**

Les spectres RMN ¹H des résines avec les noyaux phénoliques non fonctionnalisés ont été réalisés dans le DMSO-d₆ et sont donnés Figure A17.

Le phénol conduit comme avec la soude à la formation de méthylénols et de méthynes avec comme déjà décrit précédemment une part plus importante en position *para*. Le résorcinol amène également à la formation de méthylénols avec notamment un massif par RMN ¹H entre 5,87-5,75 ppm qui est assez intense avec le DBU mais qui était très peu

intense avec la soude. Ce massif a été attribué aux protons des positions 4 et 6. Ce qui indique, par analogie avec le phénol, que les positions *para* du OH serait favorisées en présence de DBU car aucune chélation n'est possible (cf. Figure 86 page 158). Pour l'hydroquinone, un seul signal est observé à 5,62 ppm provenant des méthylénols.

Enfin, le phloroglucinol conduit à la formation des mêmes produits qu'avec la soude à savoir des ponts méthylénol.

4.6.2.2.2. Résines avec HMP

Les spectres RMN des résines à partir de HMP avec ou sans téréphthalaldéhyde et avec DBU en tant que base ont été réalisés dans le DMSO-d₆ et donnés Figure A18 et

Figure 101. Les mêmes composés qu'avec NaOH sont formés avec des groupements méthylène, méthylénol et méthyne. La résine 2-HMP + DBU présente un taux de conversion du 2-HMP de 33 % tandis qu'avec le 4-HMP la conversion est de 99 %. Le DBU semble donc augmenter légèrement la réactivité des noyaux HMP sur eux-mêmes. Une potentielle explication serait que pour le 2-HMP, la chélation entre l'hydrogène du méthylol et l'oxygène du phénolate soit perturbée par la gêne stérique du cation DBU-H⁺ (cf. Figure 93 page 169).

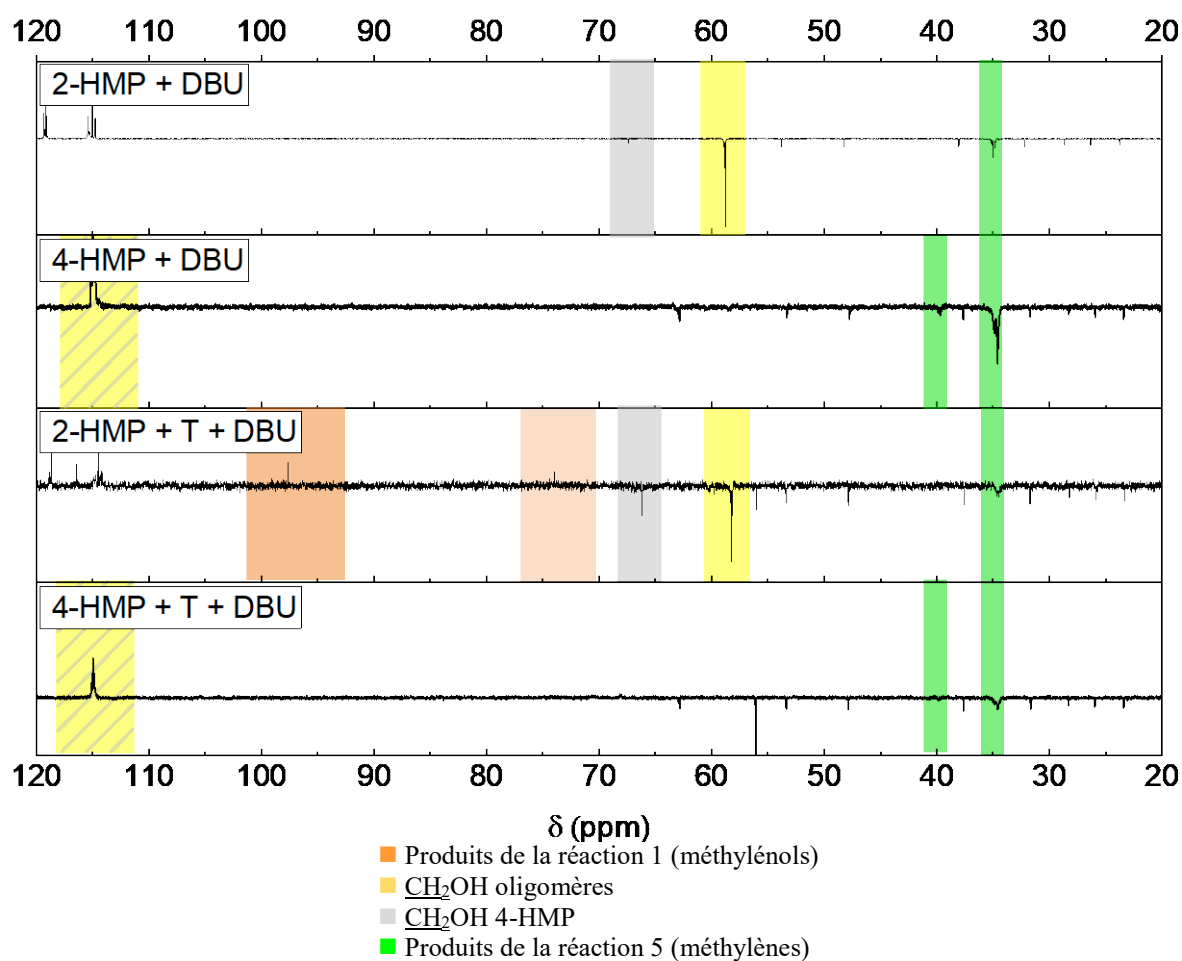


Figure 101 : Spectres DEPT 135 des résines HMP / téréphthalaldéhyde / DBU (100 MHz, DMSO-d₆)

4. Substitution du phénol

Les ponts méthylène sont totalement *ortho-para* avec le 2-HMP et très majoritaires selon cette même configuration pour le 4-HMP, ce qui indique que la réaction de substitution nucléophile aromatique est très largement favorisée en présence de DBU.

Précédemment, avec le phénol, il avait été constaté que les positions *ortho* en présence de DBU étaient moins réactives vis-à-vis du téréphtalaldéhyde. Ce phénomène ne semble pas être observé avec le 2-HMP

4.6.2.3. Propriétés après cuisson

Les résines ont été durcies selon les cycles de cuisson 1 et 2 allant jusqu'à 175 °C. Toutefois après cuisson seuls les polymères à base de 2-HMP sont denses et non poreux, les autres résines donnant des matériaux très fragiles et/ou poreux.

4.6.2.3.1. Fractions d'insolubles

Les fractions d'insolubles ont été mesurées dans l'acétone et sont données Figure 102. Le DBU permet par rapport à la soude d'obtenir des polymères mieux réticulés sauf dans le cas du phénol où le polymère est soluble dans l'acétone. De plus, avec les résines à base de HMP et sans téréphtalaldéhyde, il est observé une augmentation de la réticulation avec le DBU. L'ajout de téréphtalaldéhyde dans les résines avec les HMP permet, comme avec la soude, d'augmenter significativement la réticulation du polymère.

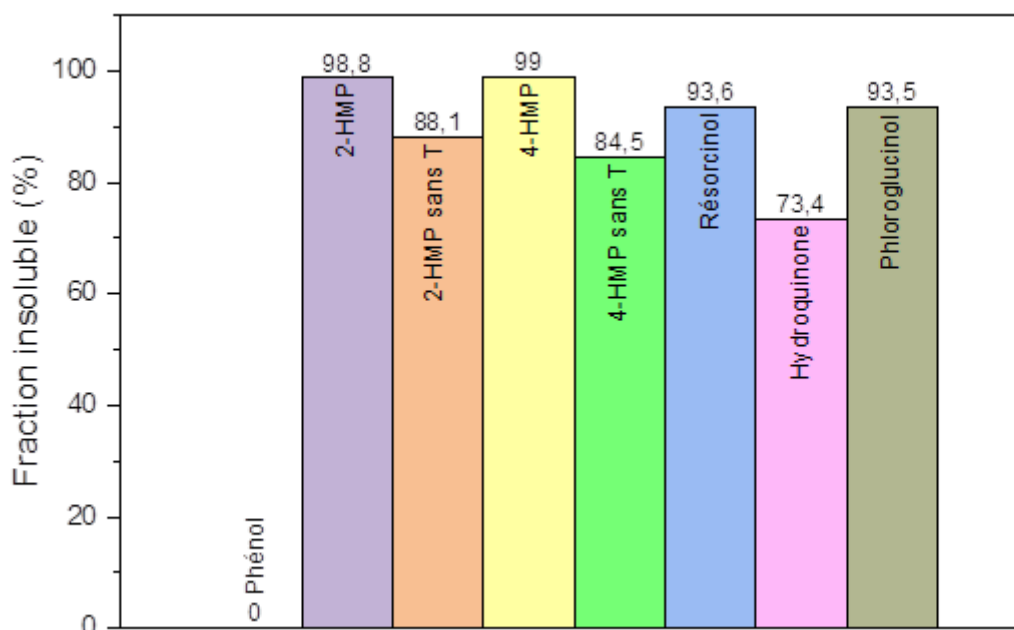


Figure 102 : Fraction insoluble dans l'acétone des résines noyaux phénolique / téréphtalaldéhyde / DBU après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C)

4.6.2.3.2. Propriétés de thermo-stabilité

Les résines à base de DBU ont été caractérisées par analyse ATG qui sont données Figure A19 avec les données chiffrées dans le Tableau 36. Le remplacement de la soude par DBU diminue très légèrement les températures de dégradation à 5 % de perte de masse. La

même tendance est observée qu'avec NaOH à savoir que l'introduction de groupements hydroxyle diminue les températures de dégradation et les rendements carbone.

L'hydroquinone conduit, quant à elle, à une tenue thermique médiocre avec une dégradation qui n'est pas terminée même après 1 000 °C.

Pour les résines à base de HMP, de téréphthalaldéhyde et de DBU, les températures de dégradation sont similaires que pour la soude mais les rendements carbone sont plus élevés. Néanmoins, avec DBU, les résines à base de HMP et sans téréphthalaldéhyde présentent des rendements carbone plus bas qu'avec NaOH.

Noyau phénolique	Td _{5%} (°C)	%C (%)
Phénol	392	61
2-HMP	390	62
2-HMP sans T	375	51
4-HMP	384	59
4-HMP sans T	350	51
Résorcinol	332	65
Hydroquinone	255	45
Phloroglucinol	322	55

Tableau 36 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / téréphthalaldéhyde / DBU mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.6.2.4. Conclusions sur l'effet de la nature de la base

Le remplacement de la soude par DBU permet d'obtenir des pré-polymères avec des taux de conversion du téréphthalaldéhyde similaires à ceux obtenus avec la soude. Des méthylénols sont formés mais préférentiellement sur les positions *para* des hydroxyles pour les noyaux phénoliques non fonctionnalisés. Le DBU semble augmenter les réactions entre noyaux HMP pour former des ponts méthylène.

Les résines avec DBU fournissent des résines qui sont mieux réticulées avec des propriétés de dégradation intéressantes bien que les températures de dégradation soient légèrement plus faibles qu'avec la soude, les rendements carbone après pyrolyse restent similaires voir supérieurs. Toutefois, à l'exception de la résine à base de 2-HMP, toutes les résines sont soit très poreuses soit très fragiles. Aussi, ce changement de base ne permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques des résines à base de téréphthalaldéhyde.

4.7. Propriétés thermomécaniques

En raison des trop faibles propriétés mécaniques de l'ensemble des résines et l'impossibilité de réaliser des analyses par spectroscopie mécanique dynamique (DMA) car trop fragiles, seules les résines à base de 2-HMP ont pu être analysées par DMA et les résultats obtenus sont présentés Figure 103 et Figure 104.

Tout d'abord la résine avec seulement 2-HMP et 5 % de NaOH, a une forte perte de module de conservation (E') vers 110 °C puis elle se dégrade. Après l'analyse l'échantillon

4. Substitution du phénol

était excessivement gonflé et totalement déformé. Aussi, cette résine n'est pas pertinente pour des applications de protection thermique. Il n'est toutefois pas possible de comparer cette résine avec son équivalent à partir de DBU (sans téréphtalaldéhyde) car malgré plusieurs tentatives, il n'a pas été possible d'obtenir un barreau sans porosité.

Cependant, l'ajout de téréphtalaldéhyde permet d'améliorer spectaculairement les propriétés thermomécaniques puisqu'avec NaOH, la résine présente une perte de module conservation à 208 °C puis une ré-augmentation du module dû à une reprise de la polymérisation. Ce même phénomène est observé avec DBU, mais à plus haute température avec une T_{α} à 240 °C.

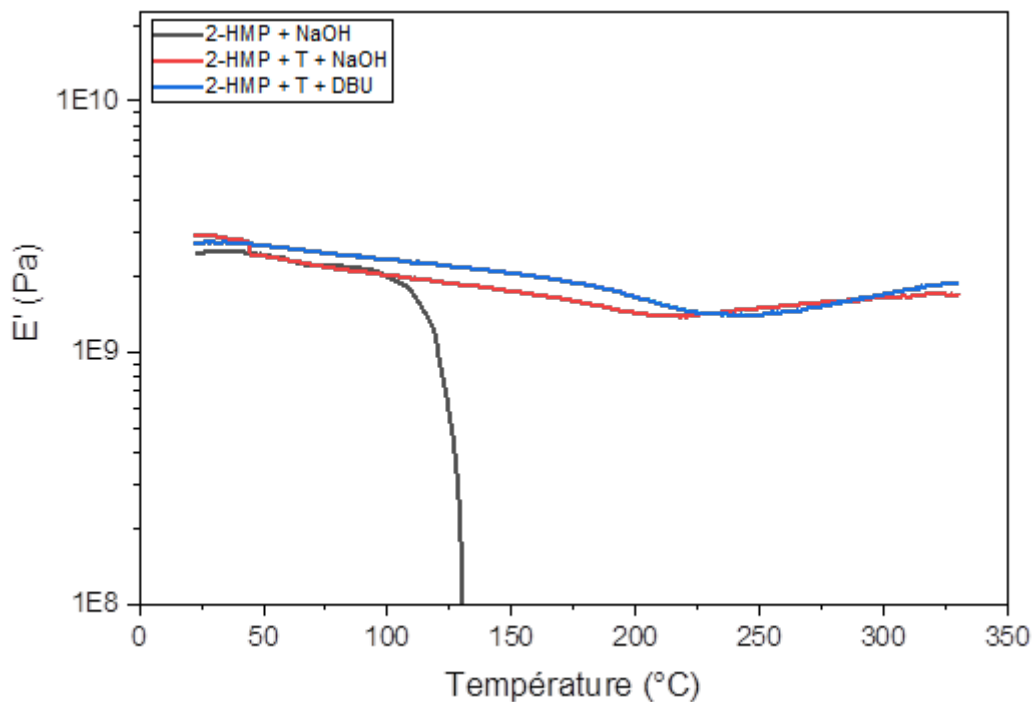


Figure 103 : Module de conservation E' des résines à base de 2-HMP après cuisson selon le cycle 1,2 en fonction de la température à 1 Hz

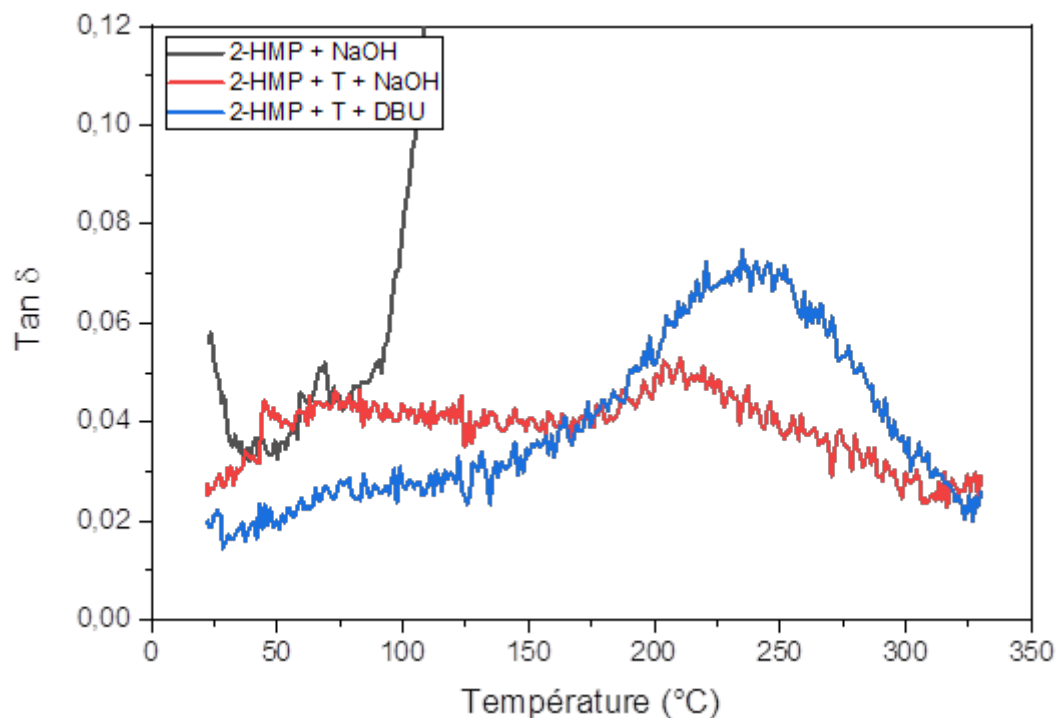


Figure 104 : Amortissement $\tan \delta$ des résines à base de 2-HMP après cuisson selon le cycle 1,2 en fonction de la température à 1 Hz

5. Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, afin d'obtenir des résines « phénoliques » sans phénol ni formaldéhyde, des voies de substitutions par des molécules « simples » ont été étudiées. Le remplacement du formaldéhyde par des aldéhydes aromatiques était une voie pertinente pour assurer à la résine des propriétés de dégradations similaires à une résine phénolique. Notamment, le téréphtalaldéhyde est apparu être le candidat le plus intéressant et présentant des propriétés de thermo-stabilité similaires à une résine phénolique ($T_{d5\%} = 415 \text{ °C}$; rendement carbone = 64 %). Différentes conditions de synthèse ont été considérées avec le phénol, le téréphtalaldéhyde et une base et il s'est avéré que la soude engendrait une réaction secondaire dite de Cannizzaro sans que cette dernière n'affecte la thermo-stabilité. Toutefois l'ensemble des résines présentent des propriétés mécaniques trop faibles pour être analysées par spectroscopie mécanique dynamique (DMA) et être mises en œuvre sous forme de matériaux composites. Le remplacement du phénol par un autre noyau phénolique a alors été considéré afin d'éventuellement augmenter les propriétés mécaniques mais aussi diminuer la toxicité de la résine.

Pour établir un modèle et comparer les différents noyaux phénoliques une quantité de 5 % de base a été retenue. L'ensemble des résultats a montré que le remplacement du phénol par un noyau non fonctionnalisé et quel que soit les conditions de synthèse initiales (diminution du taux de téréphtalaldéhyde ou changement de base) diminuait malheureusement les propriétés de dégradation, à l'exception du résorcinol, et ne permet pas d'obtenir des matériaux avec des propriétés mécaniques acceptables. Sur ces noyaux, il a été observé que

5. Conclusion du chapitre

plus il y avait de groupement activants de type mésomère donneur, en particulier hydroxyle, et plus la température de polymérisation était abaissée.

Les noyaux fonctionnalisés de type aminophénol conduisent à la formation d'une imine et nécessite une post-cuisson jusqu'à 350 °C. Le matériau obtenu bien que présentant des bonnes propriétés de dégradation ($T_{d5\%} \sim 400$ °C et rendement carbone > 60 %) reste assez fragile et n'est pas une résine au stade pré-polymère. Finalement, les hydroxyméthylphénols (2-HMP et 4-HMP) et surtout le 2-HMP permettent d'obtenir des matériaux denses avec des propriétés de thermo-stabilité et thermomécaniques très intéressantes (ex : $T_{d5\%} = 390$ °C et rendement carbone = 62 %) tout en s'affranchissant de la soude. Des résines de ce type avaient déjà été étudiées (WO201616116699A1) mais avec des quantités très importantes de soude (30 %), ce qui n'était pas compatible avec les applications de protection thermique visées. Les propriétés de thermo-stabilité par rapport à ceux décrits sont données Tableau 37. Nous avons donc montré qu'il était possible d'obtenir une résine avec des propriétés de dégradation très intéressantes avec moins de catalyseur et sans base alcaline.

Résine	Td _{10%} (°C)	%C
2-HMP + 0,25 eq T + 30 % NaOH (Résine brevet WO2016116699A1)	548 °C	70 %
2-HMP + 0,5 eq T + 5 % NaOH	469 °C	58 %
2-HMP + 0,3 eq T + 5 % NaOH	412 °C	58 %
2-HMP + 0,5 eq T + 5 % DBU	463 °C	62 %

Tableau 37 : Propriétés de thermo-stabilité des résines à partir de 2-HMP après cuisson mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

En conclusion il est donc possible de remplacer le phénol et le formaldéhyde tout en gardant une chimie dite « phénolique » et obtenir un polymère thermostable avec un rendement de carbonisation maximum de 65 %. Il serait toutefois intéressant, de savoir si par des modifications chimiques, le rendement carbone peut être augmenté.

Chapitre 5 - Résols fonctionnalisés phtalonitriles, résines à hautes tenues à la dégradation thermique

1. Introduction

Les études précédentes nous ont permis de développer des procédés permettant d'obtenir des résines relativement peu toxiques avec une chimie de type phénolique. Les matériaux obtenus présentent des rendements de carbonisation entre 60-65 %. Nous nous sommes donc intéressés à la possibilité éventuelle d'augmenter ce rendement. Dans la littérature, les résines avec des motifs phtalonitrile sont souvent présentées comme des résines très intéressantes en raison de leurs rendements de carbonisation égaux ou supérieurs à 70 %. Aussi, dans une première partie, nous ferons un court état de l'art sur les résines phtalonitrile ainsi qu'une étude sommaire sur des résines phtalonitrile commerciales. Puis, nous présenterons un concept que nous avons développé et qui à notre connaissance n'a jamais été étudié dans la littérature : les résols fonctionnalisés phtalonitriles (RFP).

2. État de l'art et problématiques sur les résines phtalonitrile

2.1. État de l'art

Les polyphthalonitriles (PPN) sont des polymères thermodurcissables aux performances exceptionnelles à hautes températures avec des rendements carbone entre 70 et 80 %.²⁰⁸ Deux générations de PPN ont déjà vu le jour. La première génération était synthétisée à partir de sels de bisphénol (A, F, S, A6F...) et de 4-nitrophtalonitrile. Le monomère était ensuite polymérisé à l'aide d'une diamine aromatique. Toutefois, ces monomères ont des hautes températures de fusion (185-230 °C) et une étroite fenêtre de mise œuvre. C'est pourquoi la deuxième génération a visé à développer des monomères à faible point de fusion avec une large fenêtre de mise en œuvre. Pour cela, différentes stratégies ont été adoptées par l'incorporation de liaison éther, l'introduction de rotules ou de « plus longs » monomères. Ces approches ont mené au développement d'une résine développée par l'US NAVY, la « PEEK-like » phtalonitrile (Figure 105). Cependant, le monomère utilisé pour la synthèse de la résine présente un point de fusion voisin de 200 °C et nécessite d'ajouter une diamine aromatique pour amorcer la polymérisation. Cette amine ne sera pas intégrée dans le réseau, ce qui provoquera inévitablement la formation de porosités dans le volume du polymère. Enfin cette résine nécessite des temps de cuissons longs à hautes températures (jusqu'à 400 °C).

2. État de l'art et problématiques sur les résines phtalonitrile

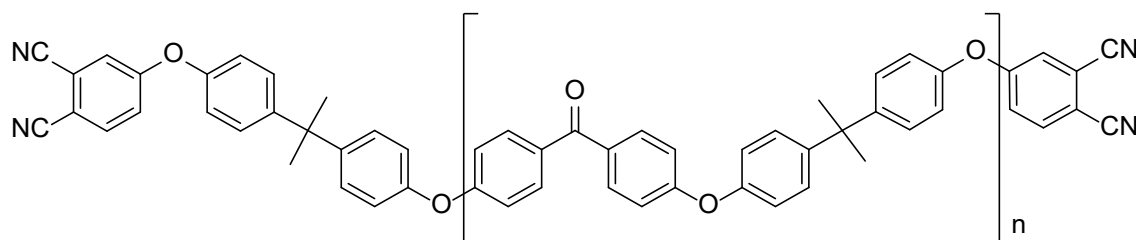


Figure 105 : Structure de la résine PEEK-like phtalonitrile²⁰⁸

Aussi, la clé du développement des résines phtalonitrile est sans doute la synthèse de monomères à faible point de fusion couplé à des systèmes auto-catalysés.²⁰⁹ Parmi ces systèmes auto-catalysés, on retrouve par exemple les polybenzoxazines dérivées des phtalonitriles. La polymérisation va se dérouler en 2 étapes : l'ouverture de l'oxazine donnant lieu à la formation d'un pont de Mannich (-CH₂-NR-CH₂-) et de groupements hydroxyle aromatiques, puis ces derniers vont catalyser la réaction des phtalonitriles. Les polymères obtenus ont des performances intéressantes avec des Td_{5%} > 450 °C et des rendements carbone voisins de 70 %.²¹⁰ D'autres systèmes auto-catalysés par des OH sont rapportés par Hu *et al.*²⁰⁹ à base de nouveau de bisphénol A. Les polymères présentent des rendements carbone à 800 °C compris entre 75 et 80 %.

2.2. Mécanisme de polymérisation des résines phtalonitrile

Le mécanisme de polymérisation des résines PPN est rappelé Figure 106. Les résines PPN nécessitent une activation par un catalyseur qui peut être nucléophile ou électrophile. La polymérisation peut avoir lieu suivant deux mécanismes :

- Intramoléculaires : formation d'une isoindoline qui conduit après à la formation de phtalocyanine
- Intermoléculaires : formation de triazine

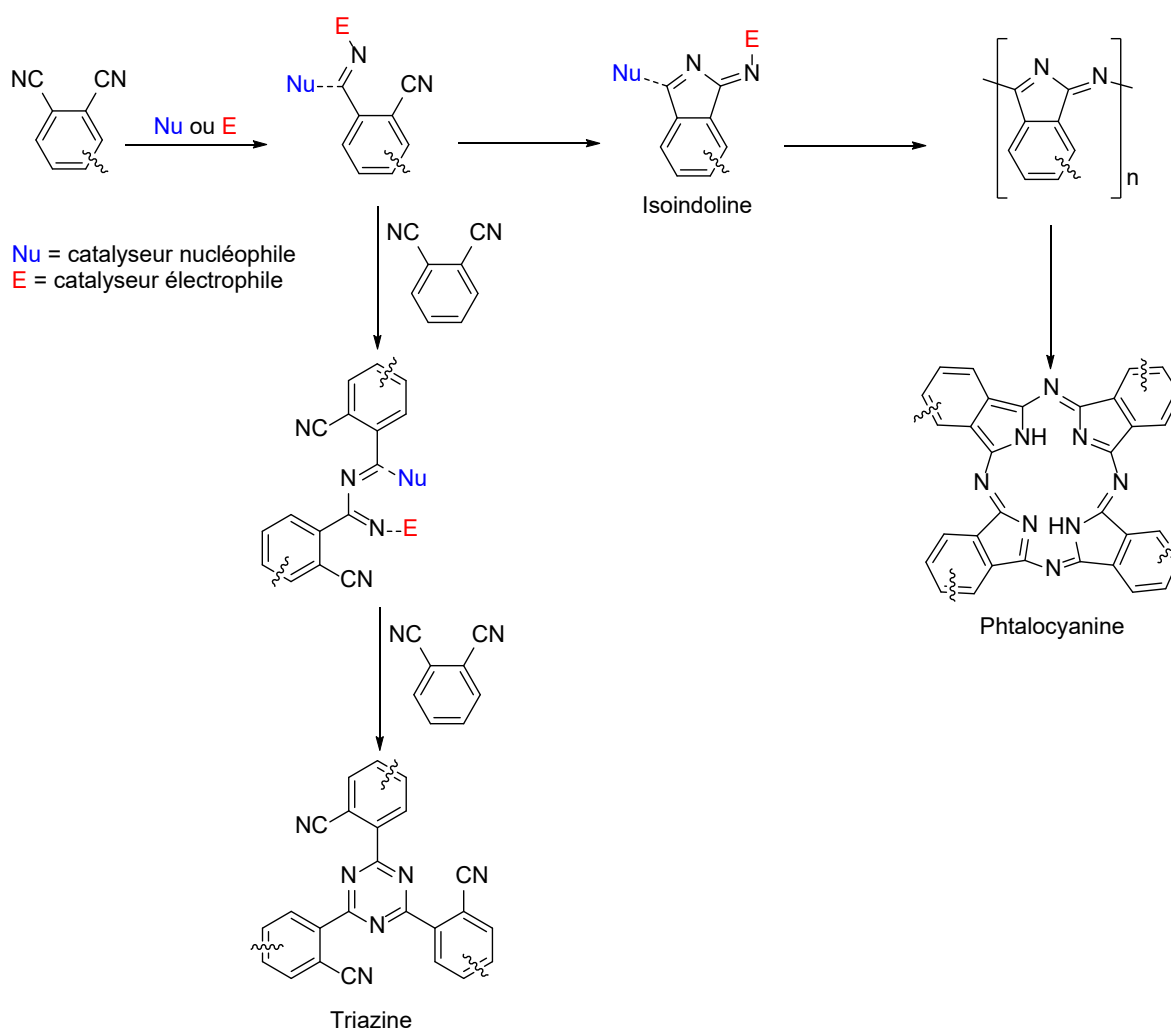


Figure 106 : Mécanisme général de polymérisation des polyphthalonitriles proposé par Liu *et al.*¹⁰⁵

2.3. Étude de résines phtalonitrile de référence

2.3.1. Étude de la réticulation

Deux résines commerciales d’Azista (Inde) et Itecma (Russie) ont été considérées comme références. Les analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) ont été réalisées (Figure 107 et Figure 108).

2. État de l'art et problématiques sur les résines phtalonitrile

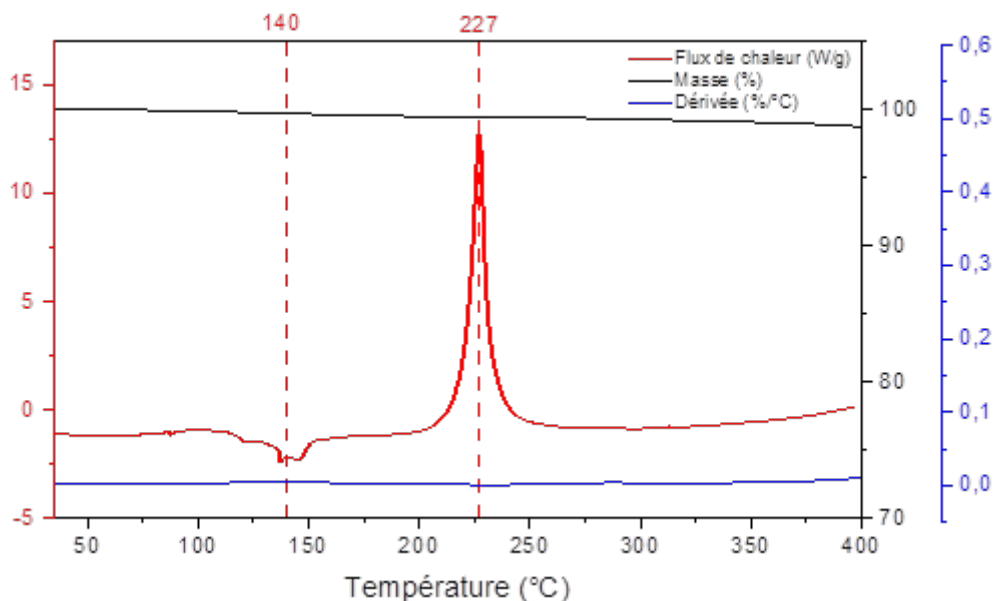


Figure 107 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) d'une résine phtalonitrile d'Azista (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère argon)

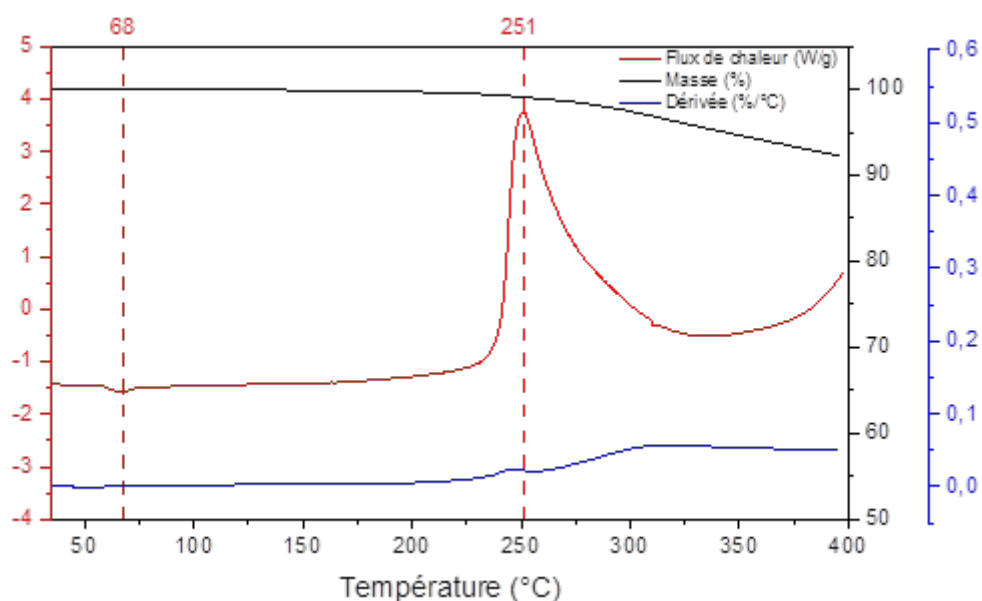


Figure 108 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) d'une résine phtalonitrile d'Itecma (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère argon)

La résine d'Azista fond à 140 °C et polymérise pour des températures d'environ 227 °C tandis que la résine d'Itecma fond à 68 °C et polymérise à 251 °C dans les conditions de chauffage retenues (10 °C.min⁻¹). Malgré son faible point de fusion, la résine Itecma commence néanmoins à se dégrader peu après sa fin de polymérisation au-delà de 300 °C.

2.3.2. Propriétés de thermo-stabilité des résines de référence

Les résines ont été cuites selon les protocoles recommandés par les fabricants (cycle jusqu'à 250 °C). Après cuisson les résines présentent des fractions d'insolubles dans l'acétone voisines de 99,5 %, signifiant une réticulation complète. Ensuite, leurs propriétés de dégradation ont été caractérisées par ATG (Figure 109). Ces résines présentent de très bonnes propriétés de dégradation avec notamment des températures à 5 % de dégradation de 433 et 472 °C et des rendements carbone à 66 et 70 % respectivement pour les systèmes 'Itecma et l'Azista respectivement. Toutefois, à 1 000 °C la dégradation ne semble pas complète, car un plateau de perte de masse n'est pas atteint.

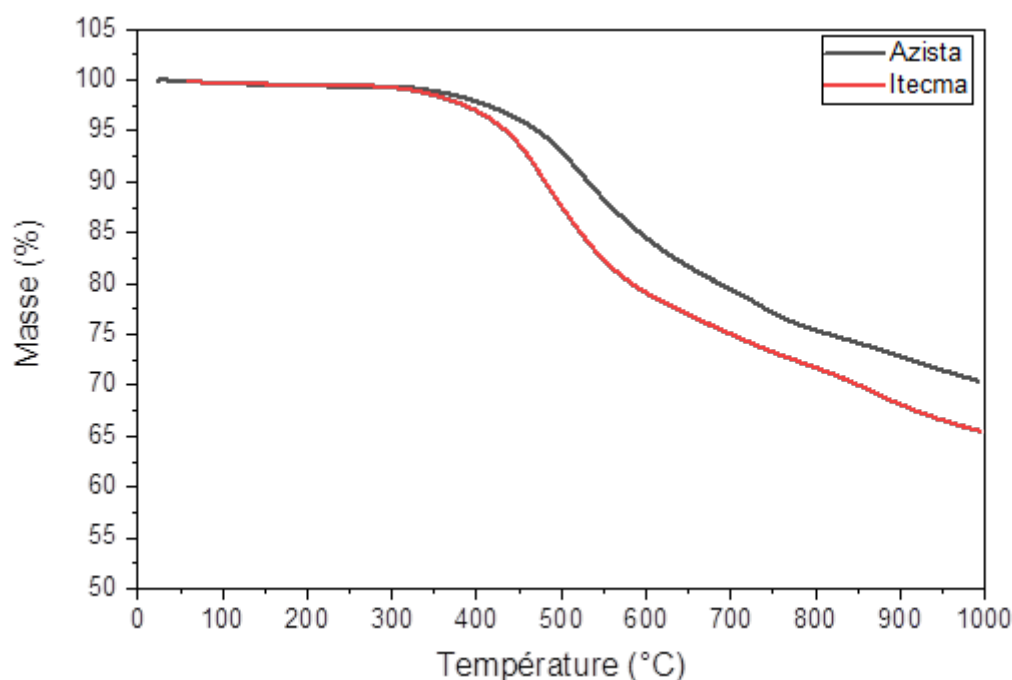


Figure 109 : ATG des résines PPN commerciales après cuisson suivant un cycle jusqu'à 250 °C (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère argon)

2.3.3. Bilan

Les résines PPN présentent des propriétés très intéressantes de dégradation notamment pour des applications aérospatiales ; elles ont par ailleurs l'avantage d'être peu toxiques. Toutefois, elles sont généralement solides à température ambiante, peuvent présenter des fenêtres de mise en œuvre limitées entre leur point de fusion et leur température de polymérisation et nécessitent souvent l'ajout d'un catalyseur. Aussi, pour pallier ces problèmes, le recours à des résines phtalonitrile liquides (à température ambiante) et auto-catalysées serait idéal pour permettre une mise en œuvre par imprégnation d'une structure de fibres à température ambiante.

3. Les résols fonctionnalisés phtalonitriles : Présentation générale

3.1. Concept

Le choix de la fonctionnalité est dicté par les propriétés ciblées dans ce travail. Des structures moléculaires rigides amélioreront la stabilité thermique alors que des groupements pendants réactifs favoriseront la polymérisation. De plus, l'ajustement de la longueur de chaîne entre les entités PN permet de réduire la température de fusion des monomères et donc améliorer la mise en œuvre par imprégnation.²¹¹ A cet effet, l'hypothèse a été avancée que les motifs phénoliques permettraient d'avoir des monomères à faible point de fusion et donc une résine mise en œuvre à température ambiante avec des températures de polymérisation bien inférieures aux PN « classiques » de type bisphénol A ou « PEEK like ». De plus, le système serait alors mono-composant avec l'apport des groupements OH présents qui serviraient à la catalyse de la réticulation des phtalonitriles.

À notre connaissance, l'utilisation des phtalonitriles basée sur la chimie des résines phénoliques n'a pas été rapportée dans la littérature. En général, les travaux mêlant phénoliques et phtalonitriles, consistent en un squelette novolaque sur lequel sont substitués des noyaux phtalonitrile sur tout ou partie des OH aromatiques (Figure 110).²¹²⁻²¹⁶ Ces résines requièrent donc l'utilisation de phénol et de formaldéhyde en tant que réactif de départ. Ces résines restent toutefois auto-catalysées par les hydroxyles aromatiques libres. Il a notamment été montré que plus il y a de fonction hydroxyle aromatiques, plus la température de polymérisation est abaissée alors qu'augmenter la part de phtalonitrile augmente la température de polymérisation.²¹⁷

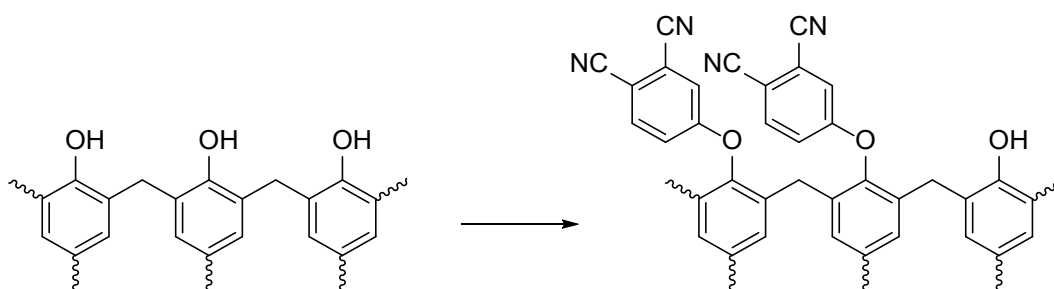


Figure 110 : Substitution des OH par des motifs phtalonitrile sur un squelette novolaque

De plus, la littérature propose presque exclusivement la synthèse de monomères (en vue de réaliser des PPN) suivant la méthode de Keller,¹⁰³ à partir de fonction OH aromatiques mises en réaction avec le 4-nitrophtalonitrile en présence de K₂CO₃ (Figure 111). Cependant le 4-nitrophtalonitrile est un composé très onéreux (400 € les 5 g chez Sigma Aldrich).

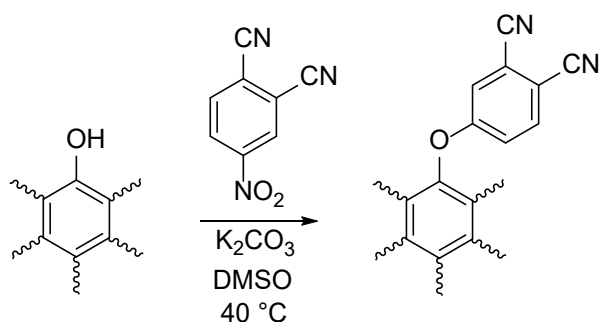
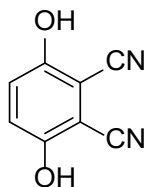


Figure 111 : Synthèse de phtalonitrile suivant la méthode développée par Keller¹⁰³

Notre stratégie a donc consisté en l'utilisation d'une nouvelle approche avec un noyau phénolique pré-fonctionnalisé avec des phtalonitriles, la 2,3-dicyanoquinone (2,3-DCNHQ), dont la structure est donnée Figure 112.



2,3-DCNHQ

Figure 112 : Structure de la 2,3-dicyanoquinone

3.2. Voies de synthèse envisagées

À partir du noyau 2,3-dicyanoquinone (2,3-DCNHQ), deux voies ont été envisagées et sont présentées Figure 113.

La Voie 1 implique que la 2,3-DCNHQ soit mise en réaction avec un aldéhyde aromatique en présence d'une base (chimie « phénolique »), puis les motifs phtalonitrile réagiraient par la suite thermiquement avec une catalyse par les hydroxyles aromatiques.

La Voie 2 implique la synthèse du 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphtalonitrile (FPHP) qui comprend à la fois la fonction aldéhyde et les groupements nitrile. Cette molécule pourrait être polymérisée directement ou bien être mise en réaction avec un second noyau phénolique puis une polymérisation thermique.

4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

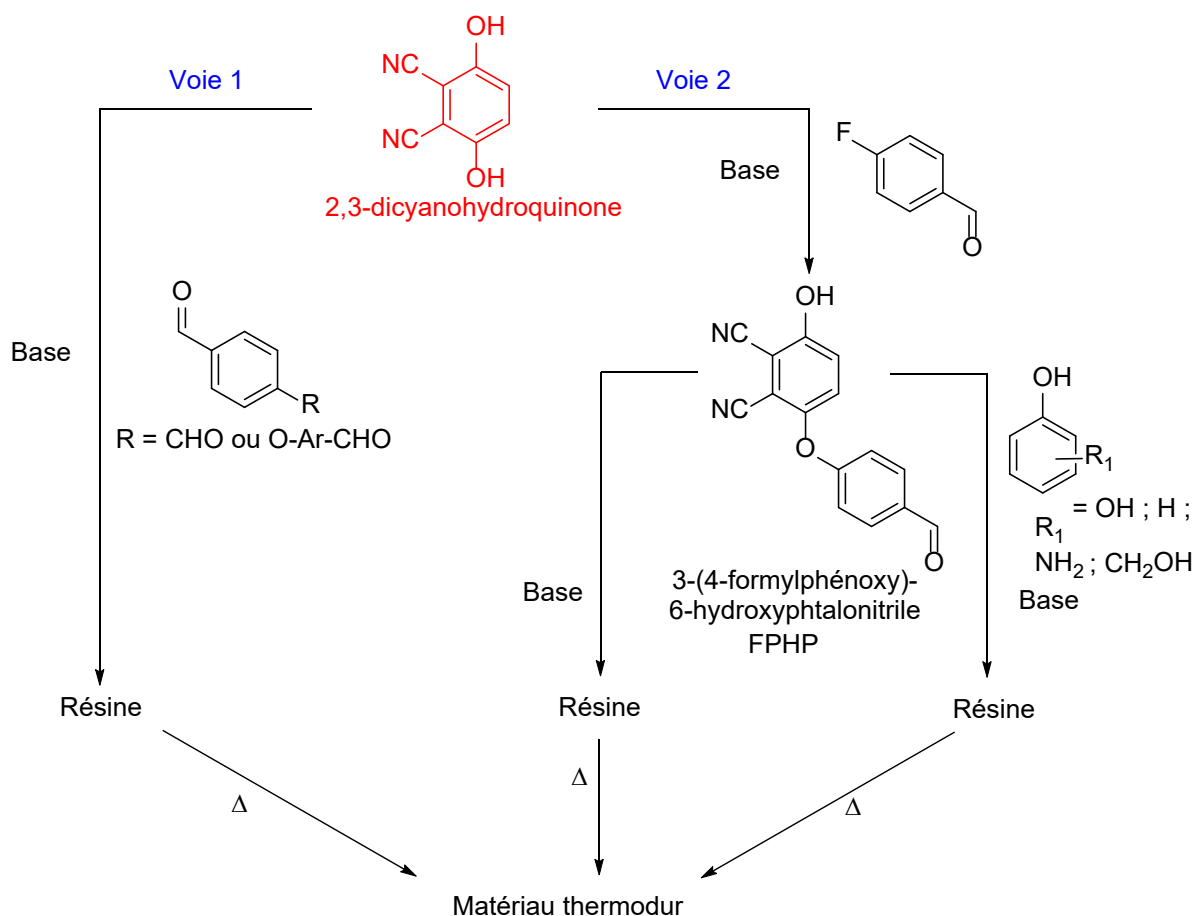


Figure 113 : Voies de synthèse envisagées à partir de la 2,3-dicyano-4,6-dihydroxyphénone

4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

4.1. Définition des conditions de synthèse

Au préalable, afin d'obtenir les conditions de synthèse, il a été réalisé une série d'expériences en faisant réagir le noyau 2,3-dicyano-4,6-dihydroxyphénone (2,3-DCNHQ) en présence de téréphtalaldéhyde avec différentes concentrations de catalyseur et solvants.

Expérience	Eq. T	Base	mol% base	Solvant (1 M)	Conversion T (%)	Aspect
1	0,5	DBU	5	MeCN	0	Poudre
2	0,5	DBU	5	EtOH	40	Poudre
3	0,5	DBU	50	MeCN	100	Résine
4 (Hydroquinone)	0,5	DBU	50	MeCN	95	Résine
5	0,5	NaOH	5	MeCN	0	Poudre
6	0,5	NaOH	5	EtOH	38	Poudre
7	0,5	NaOH	25	EtOH	71	Poudre
8	0,5	Et ₃ N	5	MeCN	0	Poudre
9	0,5	Et ₃ N	50	MeCN	88	Résine

Eq. T : équivalent en téréphtalaldéhyde, Conversion T : conversion du téréphtalaldéhyde mesurée par RMN ¹H, 1 M : correspond à la concentration en 2,3-DCNHQ

Tableau 38 : Synthèses réalisées entre le 2,3-DCNHQ et le téréphtalaldéhyde

5 mol% de base dans l'acétonitrile n'engendre aucune réaction et seuls les réactifs de départ sont observés en RMN, et ce quelle que soit la base (exp 1 ; 5 et 8). Cependant en remplaçant l'acétonitrile par l'éthanol, une conversion du téréphtalaldéhyde voisine de 40 % est mesurée après 1 h de réaction et qui n'évolue pas après 24 h (exp 2 et 6) et ce, quelle que soit la base utilisée. L'augmentation de la concentration de base (exp 7) a permis d'augmenter le taux de conversion de l'aldéhyde mais les spectres RMN du produit final (Figure A20 et Figure A21) sont identiques à ceux des expériences 2 et 6 et semblent indiquer que la seule réaction ayant lieu soit celle de l'éthanol sur le téréphtalaldéhyde pour former l'acétal (Figure 114). De plus, les expériences réalisées dans l'éthanol n'amènent pas à la formation d'une résine mais à une poudre qui devient une cendre après un cycle de cuisson jusqu'à 175 °C. L'éthanol n'a donc pas été retenu comme solvant pour la suite des essais.

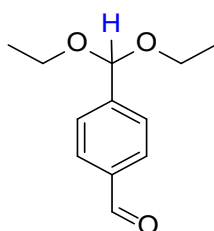


Figure 114 : Acétal issu de la réaction entre le téréphtalaldéhyde et l'éthanol

Seules les expériences avec 50 mol% de base dans l'acétonitrile permettent d'obtenir une résine. L'utilisation du même noyau phénolique sans fonctions nitrile (hydroquinone exp 4) a été considérée dans les mêmes conditions que l'expérience 3. Le taux de conversion du téréphtalaldéhyde reste élevé (95 %). Les spectres RMN ¹H de l'expérience 4 comparés avec ceux de la résine de l'expérience 3 montrent une modification des déplacements chimiques des protons aromatiques indiquant une substitution sur le noyau 2,3-DCNHQ lors de l'expérience 3 (Figure A22).

4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

Afin d'utiliser une base plus volatile que le DBU, la triéthylamine a été testée ($T_{eb} = 78\text{ °C}$). Cette base conduit à un taux de conversion du téréphtalaldéhyde plus faible qu'avec le DBU, expliqué par son pK_a plus faible.

En conclusion, les conditions les plus adéquates pour obtenir une résine correspondent à 50 mol% (par rapport au 2,3-DCNHQ) de DBU ou triéthylamine. La soude n'a été testée que comme base de référence et n'est pas considérée car, comme indiqué dans le chapitre précédent, la présence d'alcalins n'est pas souhaitable pour les applications aérospatiales visées.

4.2. Résines à partir de 2,3-DCNHQ et DBU

4.2.1. Protocoles et choix des aldéhydes

Différents aldéhydes ont été testés afin d'étudier leur réactivité avec le 2,3-DCNHQ et sont donnés Figure 115. La synthèse repose sur la mise en réaction du 2,3-DCNHQ avec un aldéhyde (1 eq. si une fonction aldéhyde et 0,5 eq. si deux fonctions aldéhyde) et 50 mol% de DBU dans l'acétonitrile. Le milieu est ensuite chauffé 24 h à 90 °C puis distillé sous vide afin de concentrer le mélange.

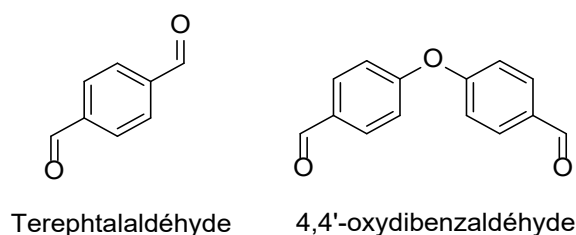


Figure 115 : Aldéhydes choisis pour la Voie 1

Les taux de conversion des aldéhydes ont été mesurés par RMN 1H et sont donnés Tableau 39. Seules les résines en présence de téréphtalaldéhyde amènent à une conversion importante les autres résines finales s'apparentent plus à des liquides visqueux réactifs.

Noyau phénolique	Aldéhyde	Conversion de l'aldéhyde par RMN 1H (%)	Aspect
2,3-DCNHQ	/	/	Résine
2,3-DCNHQ	Téréphtalaldéhyde	100	Résine
2,3-DCNHQ	4,4'-Oxydibenzaldéhyde	0	Résine
Hydroquinone	Téréphtalaldéhyde	95	Résine

Tableau 39 : Conditions de synthèse et conversion de l'aldéhyde pour les résines à base de DBU

4.2.2. Analyses des résines

4.2.2.1. Composition des résines par RMN 1H

Les spectres RMN 1H des différentes résines sont rapportés Figure A23 et Figure A24. La résine sans aldéhyde ne présente aucun signal supplémentaire mais seulement un blindage des protons dû au milieu basique qui génère un phénolate.

Un ensemble de résonnances avec une intensité très faible est observé sur l'ensemble des résines avec aldéhyde (sauf avec le 4,4'-oxydibenzaldéhyde) qui par analogie à ce qui a été montré dans le chapitre 4 pourraient provenir de méthylénols. Par ailleurs, avec le téréphtalaldéhyde, une résonnance à 4,59 ppm apparaît provenant de la réaction de Cannizzaro. Si nous nous intéressons à la résine à base de téréphtalaldéhyde, la réaction attendue, à savoir de type C-alkylation sur le 2,3-DCNHQ, ne semble pas avoir eu lieu ou en très faible proportion. Cependant, une réaction a eu lieu car tout le téréphtalaldéhyde a été consommé et une différenciation des protons aromatiques entre 8,10 et 7,91 ppm est constatée.

4.2.2.2. Étude de la réticulation des résines

4.2.2.2.1. Suivi par techniques d'analyses thermiques calorimétriques (DSC/ATG/DTG) et leurs couplages (ATG/IR)

Des analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) ont été réalisées sur les résines dégazées (cf. Annexes 6.1.1 à 6.1.5. pages 255 à 264). La résine sans aldéhyde présente un exotherme large qui initialement n'amène pas une perte de masse et peut être attribuée à la réaction des groupements nitriles entre eux. Toutefois, à 310 °C, la résine présente une perte de masse. Néanmoins, cette température coïncide avec la température d'évaporation du DBU (261 °C). Ce phénomène est confirmé par ATG/IR, puisque cette perte de masse correspond à l'évaporation de la base qui s'accompagne de la formation de CO₂ ainsi que d'un dérivé nitrile non identifié.

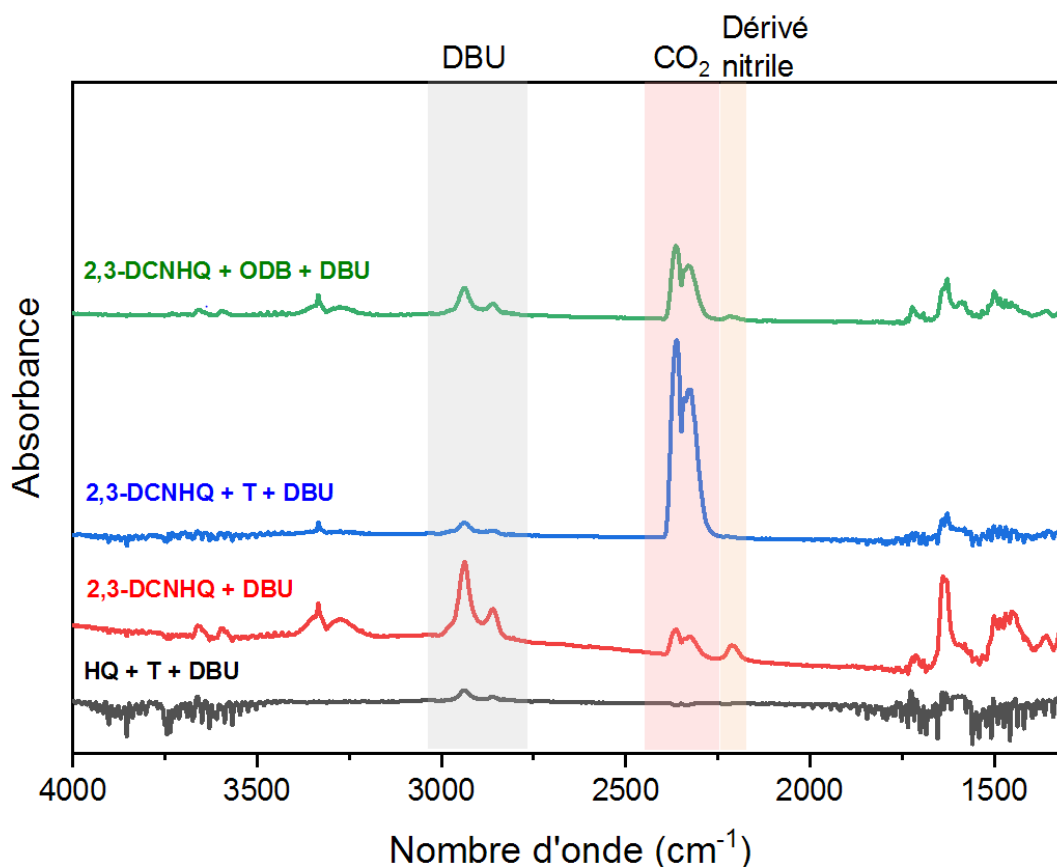
En présence de téréphtalaldéhyde, un comportement similaire est observé. Un premier exotherme a lieu à 260 °C, sans perte de masse, suivi par un deuxième exotherme comme mentionné précédemment qui s'accompagne d'une perte de masse à une température voisine de 300 °C. Les pertes de masse de la résine correspondent à l'évaporation de la base, avec une forte augmentation de dégagement de CO₂. Toutefois, il n'y a pas formation du dérivé nitrile non identifié observée avec le DBU comme lors de la réaction sans aldéhyde.

Avec le 4,4'-oxydibenzaldéhyde, deux exothermes apparaissent s'accompagnant systématiquement d'une perte de masse. La première perte de masse correspond au dégagement de 4,4'-oxydibenzaldéhyde ainsi que du CO₂. La deuxième perte de masse correspond à l'évaporation de la base accompagnée d'un dégagement de CO₂. Il est par ailleurs aussi observé le dégagement d'un dérivé nitrile.

4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

Enfin, avec le noyau hydroquinone (sans les groupements nitrile), la résine présente un exotherme à 195 °C accompagné d'une perte de masse provenant d'un départ d'hydroquinone.

Lorsqu'on superpose les spectres IR lors des pertes de masse autour de 310-330 °C des résines à base de DBU comme donnés en Figure 116. Il y a formation d'un dérivé nitrile dans tous les cas (sauf avec le téréphtalaldéhyde), mais en l'absence de ces groupements nitrile il y a uniquement formation de DBU. Ainsi, il semblerait que le DBU entraîne la dégradation à hautes températures soit du 2,3-DCNHQ soit des oligomères à base de nitriles qui ont été préalablement formés. Nous pouvons aussi supposer que le CO₂ formé pourrait provenir soit d'une dégradation des aldéhydes pendants soit d'une hydrolyse et dégradation d'une partie des nitriles.



HQ : hydroquinone, 2,3-DCNHQ : 2,3-dicyanohydroquinone, T : téréphtalaldéhyde, ODB : 4,4'-oxydibenzaldéhyde

Figure 116 : Superposition des spectres FTIR au-delà de 300 °C pour les résines avec DBU au maximum d'absorption

4.2.2.2.2. Suivi par spectroscopie FTIR en température

Les spectres donnés ont été chacun normalisés par rapport au pic d'absorbance voisin de 1495 cm⁻¹ correspondant à la vibration du cycle du noyau phénolique. Les vibrations potentiellement observables sont données Tableau 40.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution probable de vibration	Molécule correspondante
3 300-3 500	N-H élongation	Phtalocyanine
3 010	C-H aromatique élongation	Phénolique
2 930	N-H ⁺ élongation	DBU
2 225	C≡N élongation	Phtalonitrile
1 729	C=N vibration	Isoindoline
1 695	C=O aldéhyde élongation	Aldéhyde aromatique
1 645	C=N-H ⁺ élongation	DBU
1 590	Vibration de cycle C=C élongation	Phénolique
1 545	Vibration de cycle C=C élongation	Aldéhyde aromatique
1 520	Vibration de cycle	Triazine
1 495	Vibration de cycle C=C élongation	Phénolique
1 446	Vibration de cycle C=C élongation	Phénolique
1 360	Vibration de cycle	Triazine
1 324	O-H dans le plan (phénolique)	Phénolique
1 238	C-O élongation (phénolique)	Phénolique
1 133	C-C-O élongation	Méthylénol
1 100	Vibration de cycle	Isoindoline
1 013	Vibration de cycle	Phtalocyanine

Tableau 40 : Attribution des différents nombres d'ondes en spectroscopie FTIR des liaisons présentes dans les résines phénoliques et phtalonitriles^{203,218-222}

L'ensemble de spectres est donné en annexe de ce document (cf. Annexes 6.1.1 à 6.1.5. pages 255 à 264). Ceux-ci sont difficiles à interpréter en raison de la présence de très nombreux pics dans certaines zones (1 500-500 cm⁻¹ notamment). On peut cependant retenir certains points.

- Pour tous les essais en présence de 2,3-DCNHQ, le pic des motifs nitrile (2 225 cm⁻¹) diminue fortement avec l'élévation de la température pour disparaître presque totalement à 350 °C. Ceci indique que, comme souhaité, les motifs phtalonitrile réagissent en température.
- Un pic à 1 720 cm⁻¹ apparaît lors de la montée en température correspondant d'après la littérature aux isoindolines. La formation de phtalocyanines n'est pas clairement observée lors de la cuisson, en raison de la présence d'un pic à 1 010 cm⁻¹ apparaissant systématiquement dès 100 °C et pouvant se superposer aux pics des phtalocyanines. Dans la littérature, il est souvent mis en évidence ce pic de phtalocyanine à 1 010 cm⁻¹ lors de la montée en température (T > 200 °C), bien que la présence de ce pic dans la plupart des études ne soit pas très évidente. La formation de triazine n'est pas constatée. En effet, l'apparition de pics à 1 520 ou 1 360 cm⁻¹ avec la montée en température n'est pas observée.

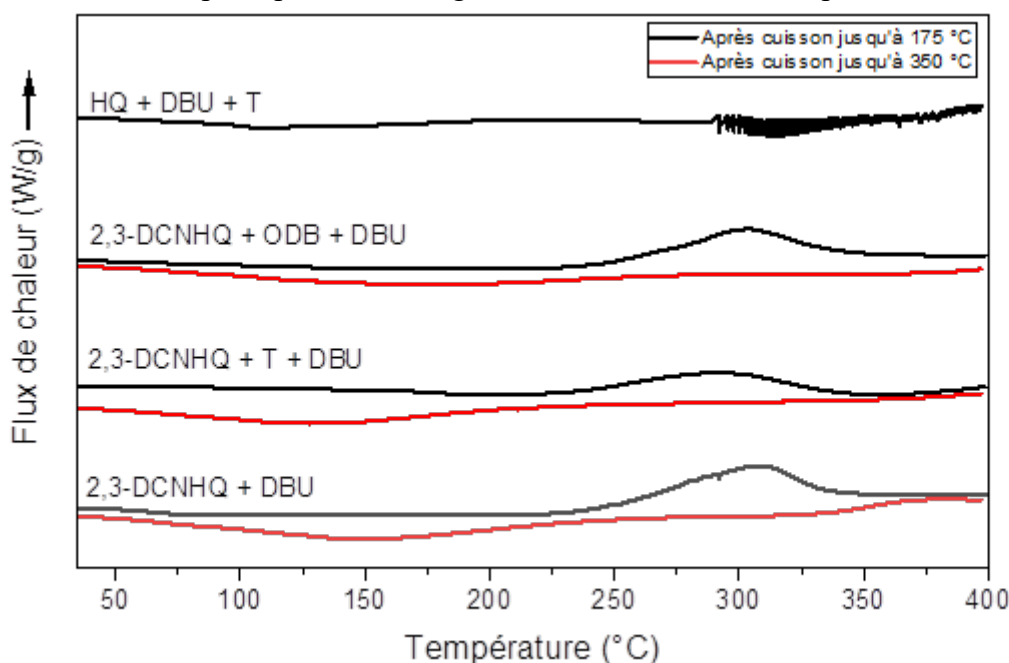
4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

- Le pic d'aldéhyde vers 1695 cm^{-1} disparaît en général progressivement vers 250 °C .
- En l'absence de groupements nitrile avec l'hydroquinone, il est aussi constaté la disparition du pic d'aldéhyde et l'apparition d'un pic à 1100 cm^{-1} provenant certainement des méthylénols, ainsi que l'apparition du pic à 1720 cm^{-1} .

4.2.2.3. Cuisson des résines

4.2.2.3.1. Procédé

Les résines ont tout d'abord été cuites selon les cycles 1 et 2 (Chapitre 2 -2.3 page 87) jusqu'à 175 °C . Comme illustré Figure 117, les résines portant des motifs nitrile présentent un exotherme supplémentaire au-delà de 250 °C . Tandis que la résine avec hydroquinone (ne contenant pas de groupements nitrile) ne conduit pas à un exotherme supplémentaire mais commence à se dégrader au-dessus de 300 °C . Le signal est brouillé puisque la résine traitée thermiquement à partir de 300 °C gonfle fortement. Les résines avec des groupements phtalonitrile ont donc été soumises à un cycle de cuisson supplémentaire jusqu'à 350 °C (cycle 3 Chapitre 2 -2.3 page 87). Après ce cycle, les thermogrammes DSC, montrent que les exothermes ont disparu, phénomène signifiant une réticulation complète.



HQ : hydroquinone, 2,3-DCNHQ : 2,3-dicyanohydroquinone, T : téréphtalaldéhyde, ODB : 4,4'-oxydibenzaldéhyde

Figure 117 : Thermogrammes DSC après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec DBU ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère argon)

4.2.2.3.2. Fractions insolubles

Afin de s'assurer de la réticulation des polymères, une mesure de la fraction insoluble dans l'acétone a été réalisée (Tableau 41). La cuisson jusqu'à 175 °C permet d'obtenir un

matériau très bien réticulé en présence d'aldéhyde alors que la post-cuisson conduit à un matériau totalement réticulé.

Noyau phénolique	Aldéhyde	IF après 175 °C (%)	IF après 350 °C (%)
	/	71,9	100
2,3-DCNHQ	Téréphtalaldéhyde	95,1	99,9
	4,4'-Oxydibenzaldéhyde	97,4	99,9
Hydroquinone	Téréphtalaldéhyde	96,2	/

Tableau 41 : Fractions insolubles en masse dans l'acétone des résines 2,3-DCNHQ et HQ avec aldéhyde et DBU après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)

4.2.2.4. Propriétés de thermo-stabilité

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur les résines après cuisson suivant les cycles 1 et 2 (175 °C) et après cuisson jusqu'au cycle 3 (350 °C) (à une vitesse de chauffe de 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 1 000 °C sous atmosphère d'argon) et les propriétés de dégradation sont données Tableau 42. Toutes les résines après cuisson à 175 °C présentent une perte de masse entre 300 et 320 °C (évaporation du DBU et dégradation). Les résines avec aldéhyde ont des températures de dégradation à 5 % et des rendements carbone élevés et plus importants que la résine sans aldéhyde ce qui implique un qu'il y a bien réticulation, ce qui assure à la résine une meilleure tenue à la dégradation.

Noyau phénolique	Aldéhyde	175 °C		350 °C	
		Td5% (°C)	%C	Td5% (°C)	%C
	/	286	58	401	71
2,3-DCNHQ	Téréphtalaldéhyde	255	52	425	72
	4,4'-Oxydibenzaldéhyde	295	58	456	72
HQ	Téréphtalaldéhyde	273	35	/	/

Tableau 42 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec DBU mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.2.3. Conclusions sur les résines à base de DBU

Les différentes formulations semblent entraîner une compétition entre polymérisation et dégradation lors de la réticulation de la résine à des températures élevées (300-400 °C). En particulier, la formation de CO₂ est constatée principalement avec les résines contenant des nitriles. A ce stade, ce CO₂ produit lors de la dégradation, pourrait provenir soit de l'hydrolyse de nitriles (via déprotonation de l'eau résiduelle par DBU) ou d'une dégradation des aldéhydes pendants. Pour vérifier ces hypothèses, il serait nécessaire de remplacer le DBU par une base moins forte ou de diminuer la quantité d'aldéhydes pendants dans la résine en diminuant le nombre d'équivalents initiaux ou en les faisant réagir avec un noyau phénolique plus réactif. Par ailleurs, lors de l'élévation en température, il est bien observé la disparition

4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

des nitriles ce qui confirmerait leur réaction. Il est en outre nécessaire de faire subir aux résines un cycle jusqu'à 350 °C afin qu'elles soient totalement réticulées. Un tel chauffage permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés de dégradation très intéressantes notamment des rendements carbone supérieurs à 70 % et des températures à 5 % de dégradation supérieures à 400 °C.

4.3. Étude de l'optimisation des résines

4.3.1. Résines à partir de 2,3-DCNHQ + Et₃N

4.3.1.1. Expérimentations effectuées

Une étude a été faite afin de remplacer le DBU par la triméthylamine. En effet, l'hypothèse serait que le DBU pourrait entraîner les dégradations à haute température d'une partie des nitriles. Ainsi, une base moins forte pourrait éviter de phénomène. Différentes conditions de réaction ont été testées et sont listées Tableau 43 avec une expérience utilisant l'hydroquinone à la place du 2,3-DCNHQ afin d'étudier l'influence des motifs phtalonitrile.

La triéthylamine ayant un pKa plus faible que le DBU, la conversion du téréphtalaldéhyde est plus faible. Néanmoins, aucun changement n'est constaté par RMN ¹H sur la nature des produits formés.

Noyau phénolique	Aldéhyde	Conversion de l'aldéhyde mesurée par RMN ¹ H (%)	Aspect
2,3-DCNHQ	/	/	Solide
2,3-DCNHQ	Téréphtalaldéhyde	87	Résine
2,3-DCNHQ	4,4'-Oxydibenzaldéhyde	0	Résine
Hydroquinone	Téréphtalaldéhyde	59	Résine

Tableau 43 : Conditions de synthèse et conversion de l'aldéhyde pour les résines à base de Et₃N (24 h à 90 °C dans l'acétonitrile)

4.3.1.2. Analyse des résines

4.3.1.2.1. Étude de la réticulation des résines

- *Suivi par techniques d'analyses thermiques calorimétriques (DSC/ATG/DTG) et leurs couplages (ATG/IR)*

Les analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) et leur couplage (ATG/IR) sont donnés en Annexes 6.1.6 à 6.1.9 (pages 266 à 272).

- Sans aldéhyde, le solide obtenu présente un endotherme à 170 °C (fusion) accompagné d'une perte de masse correspondant à de la triméthylamine qui s'évapore. Puis, un exotherme est observé avec une température maximum de 253 °C

qui s'accompagne à nouveau d'une perte de masse (évaporation de triéthylamine piégée). Après cet exotherme, la perte de masse est très faible et vers 400 °C une légère dégradation est observée avec la formation de CO₂.

- Avec le téréphtalaldéhyde, un large exotherme est observé comme avec le DBU, qui s'accompagne de deux pertes de masses successives provenant d'une évaporation de triéthylamine. À plus haute température, il est constaté, une légère perte de masse avec la formation de CO₂.
- Avec le 4,4'-oxydibenzaldéhyde, deux exothermes sont nettement observés. Ces phénomènes ont lieu à plus basse température qu'avec DBU. Avec Et₃N, l'unique perte de masse observée correspond au dégagement de la base, du 4,4'-oxydibenzaldéhyde, ainsi que du CO₂. Après les exothermes, la résine ne perd quasiment plus en masse.
- Enfin, avec l'hydroquinone (sans nitriles) à 195 °C un exotherme apparaît avec une perte de masse (évaporation d'Et₃N). Puis, un endotherme à 290 °C est constaté avec une très faible perte de masse (évaporation d'Et₃N).

La triéthylamine favorise donc peu la dégradation à hautes températures.

4.3.1.2.2. Suivi par spectroscopie FTIR en température

Lors du suivi FTIR en température des résines avec la triéthylamine (Annexes 6.1.6 à 6.1.9, pages 266 à 272), aucune différence notable n'est constatée par rapport à DBU. Le pic des motifs nitrile (2 225 cm⁻¹) disparaît bien lors de la montée en température, signifiant une réaction des phtalonitriles. Un pic à 1 720 cm⁻¹ est toujours constaté provenant très certainement des isoindolines et le pic d'absorbance des aldéhydes, à 1 695 cm⁻¹ disparaît progressivement vers 250 °C.

4.3.1.3. Cuisson des résines

4.3.1.3.1. Procédé

Comme avec DBU, les résines ont été cuites tout d'abord suivant les cycles 1 et 2 jusqu'à 175 °C. Les analyses DSC (Figure 118) montrent que la résine sans groupements phtalonitrile ne présente pas d'exotherme supplémentaire après le cycle jusqu'à 175 °C et commence déjà à se dégrader dès 250 °C. En revanche, après ce même cycle, les résines contenant des motifs phtalonitrile présentent toujours un exotherme qui disparaît après une post-cuisson suivant le cycle 3 jusqu'à 350 °C.

4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

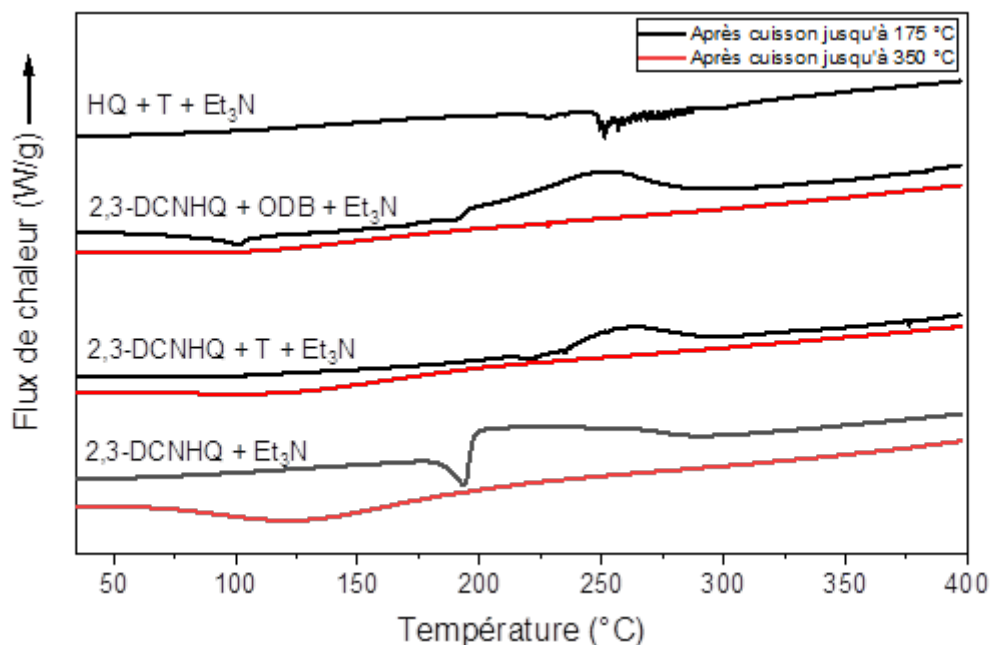


Figure 118 : DSC après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.3.1.4. Fractions d'insolubles

Afin d'évaluer la réticulation des polymères, les fractions d'insolubles ont été mesurées après les deux cycles de cuisson (Tableau 44). Les résines avec 2,3-DCNHQ et aldéhyde sont assez bien réticulées à 175 °C et très fortement réticulées après une post-cuisson à 350 °C. La résine à base d'hydroquinone est moins bien réticulée qu'avec le DBU. Par ailleurs, nous notons que sans aldéhyde, et après le cycle à 175 °C, le matériau n'est pas du tout réticulé, tandis qu'après ce cycle, il l'est presque complètement.

Noyau phénolique	Aldéhyde	IF après 175 °C (%)	IF après 350 °C (%)
	/	0	93,7
2,3-DCNHQ	Téréphtalaldéhyde	89,1	99,5
	4,4'-oxydibenzaldéhyde	90,5	96,7
Hydroquinone	Téréphtalaldéhyde	78,4	/

Tableau 44 : Fractions d'insolubles en masse dans l'acétone des résines 2,3-DCNHQ et HQ avec aldéhyde et Et₃N après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)

4.3.1.4.1. Propriétés de thermo-stabilité

Les propriétés de dégradation des résines ont été mesurées par ATG et sont données Tableau 45. La résine sans motifs phtalonitrile a une Td_{5%} similaire aux résines avec des phtalonitriles ; toutefois le rendement carbone est faible. Nous notons que comme avec le DBU, la post-cuisson permet d'accroître très significativement les propriétés de dégradation, ce qui justifie l'introduction des motifs phtalonitrile dans la résine.

Noyau phénolique	Aldéhyde	175 °C		350 °C	
		Td _{5%} (°C)	%C	Td _{5%} (°C)	%C
	/	237	59	425	62
2,3-DCNHQ	Téréphtalaldéhyde	241	46	440	71
	4,4'oxydibenzaldéhyde	288	64	433	70
HQ	Téréphtalaldéhyde	248	36	/	/

Tableau 45 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec Et₃N mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.3.1.5. Conclusions sur les résines à base de Et₃N

Le remplacement du DBU par la triéthylamine semble diminuer la dégradation de la résine lors de sa montée en température. Toutefois, cette base nécessite toujours une post-cuisson jusqu'à 350 °C afin s'assurer une réticulation complète des résines. Par ailleurs, les matériaux obtenus avec la triéthylamine ont des propriétés de dégradation toujours très intéressantes avec des rendements carbone voisins de 70 % et des températures de dégradation à 5 % supérieures à 400 °C.

4.4. Diminution de la quantité d'aldéhydes libres

Les études précédentes sur la voie 1 ont permis de montrer que l'utilisation de la DBU en tant que base favorisait beaucoup plus la dégradation que la triméthylamine (formation de CO₂). Nous avons voulu vérifier si ce CO₂ pourrait provenir des aldéhydes pendants aussi nous avons imaginé deux approches :

- Diminuer la quantité de téréphtalaldéhyde initiale
- Faire réagir les aldéhydes avec un noyau phénolique plus réactif

4.4.1. Diminution de la quantité initiale de téréphtalaldéhyde

4.4.1.1. Synthèse de la résine

Précédemment, il était ajouté 0,5 équivalent de téréphtalaldéhyde par rapport au dérivé phtalonitrile. Une nouvelle expérience a donc été réalisée dans les mêmes conditions avec 0,25 équivalent de téréphtalaldéhyde. Les taux de conversion mesurés alors restent similaires (Tableau 46).

Base	Eq terephtaladéhyde	Conversion du terephtaladéhyde par RMN ¹ H (%)
DBU	0,25	100
Et ₃ N	0,25	87

Tableau 46 : Taux de conversion du téréphtalaldéhyde avec 0,25 eq. de téréphtalaldéhyde mesurés par RMN ¹H dans le DMSO-d₆

4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

4.4.1.2. *Réticulation des résines*

Les analyses thermiques (cf. Annexes 6.1.10-6.1.11, page 273-275) présentent les mêmes exothermes que les résines avec 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde.

Avec DBU, la formation de CO₂ est toujours importante. Toutefois, avec la triéthylamine la formation de CO₂ reste faible et il n'est presque exclusivement observé qu'une évaporation de la base.

Cette stratégie ne permet donc pas de limiter la dégradation car les pertes de masse générant du CO₂ restent égales à 23 % en présence de DBU. Avec la triéthylamine, la dégradation après l'exotherme diminue de 8 à 5 %, ce qui semble manifestement indiquer que la base influe plus sur le comportement à la dégradation de la résine que la quantité d'aldéhyde initiale. Cette formation de CO₂ pourrait donc provenir d'une hydrolyse des nitriles.

4.4.1.3. *Cuisson et fractions d'insolubles*

Les résines ont ensuite été cuites d'abord selon les cycles 1 et 2 jusqu'à 175 °C puis exposées à une post-cuisson suivant le cycle 3 jusqu'à 350 °C. Les matériaux obtenus sont des solides noirs, poreux et fragiles. Les matériaux avec 0,25 équivalent de téréphtalaldéhyde présentent tous les deux un IF de 96 % après la post-cuisson à 350 %. Ils sont donc réticulés d'une manière proche de ceux avec 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde.

4.4.1.4. *Propriétés de thermo-stabilité*

Leurs propriétés de dégradation ont été caractérisées par ATG (Figure A62 et Figure A63). Les résines avec moins de téréphtalaldéhyde ont une meilleure tenue thermique après cuisson à 175 °C ; toutefois, après post cuisson à 350 °C, le taux de téréphtalaldéhyde semble avoir une influence assez négligeable sur les propriétés de dégradation thermique.

4.4.2. Réaction des aldéhydes pendants avec un noyau phénolique réactif

4.4.2.1. *Synthèse des résines*

D'après nos résultats antérieurs, le 2-HMP était apparu comme un candidat intéressant en remplacement du phénol. Aussi, celui-ci a été choisi comme noyau phénolique pour réagir sur les aldéhydes pendants dans les résines à base de 2,3-DCNHQ avec 0,5 équivalent de téréphtalaldéhyde et en présence de 0,5 équivalent de DBU ou Et₃N. La quantité d'aldéhyde présente dans les résines a été mesurée par RMN ¹H (étalon interne isopropanol). Puis, une quantité équimolaire de 2-HMP est ajoutée à la résine et mélangée à la spatule avant que la résine ne soit polymérisée.

4.4.2.2. Cuisson et fractions d'insolubles

La résine est cuite tout d'abord suivant les cycles 1 et 2 jusqu'à 175 °C puis s'en suit une post cuisson suivant le cycle 3 jusqu'à 350 °C. Les matériaux obtenus sont noirs, poreux et fragiles. Leurs IF ont été mesurés dans l'acétone et sont donnés Tableau 47. Après le premier cycle, les matériaux sont déjà fortement réticulés et après post-cuisson à 350 °C, ils le sont totalement.

Base	IF après 175 °C (%)	IF après 350 °C (%)
DBU	94,8	98,3
Et ₃ N	94,3	98,7

Tableau 47 : Fractions d'insolubles en masse dans l'acétone des résines 2,3-DCNHQ et 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde et 2-HMP après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)

4.4.2.3. Propriétés de thermo-stabilité

Leurs propriétés thermiques sont caractérisées par ATG (Figure A64 et Figure A65) et sont données Tableau 48. Avec DBU en tant que base l'ajout de 2-HMP ne semble pas modifier les propriétés de dégradation, tandis qu'avec Et₃N les propriétés thermiques sont diminuées.

Base	175 °C		350 °C	
	Td _{5%} (°C)	%C	Td _{5%} (°C)	%C
DBU	285	52	411	71
Et ₃ N	242	55	423	67

Tableau 48 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec 2-HMP pour piéger les aldéhydes pendants mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

4.4.3. Conclusions sur la diminution de la quantité d'aldéhydes libres

Diminuer la quantité initiale d'aldéhyde ou bien introduire un noyau phénolique supplémentaire afin de le faire réagir sur les aldéhydes pendants dans le but de minimiser les aldéhydes pendants dans la résine et éviter la formation de CO₂ (dégradation) lors de la montée en température des résines ne semblent pas être des stratégies efficaces. En effet, il s'avère dans tous les cas que les résines contenant du DBU induisent une dégradation quelle que soit la quantité d'aldéhyde initiale. Par ailleurs, l'ajout de 2-HMP ne semble pas accroître significativement les propriétés de dégradation. Aussi, il semble que ce soit plutôt les nitriles qui s'hydrolysent à haute température et en présence de DBU ce qui induit une formation de CO₂. La poursuite de l'étude sur la voie 1 a consisté à comprendre si le téréphtalaldéhyde réagissait ou non avec la base.

4. Voie 1 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile mis en réaction avec un aldéhyde

4.5. Étude de la réaction téréphtalaldéhyde - base

4.5.1.1. Analyse de la composition des résines

Afin d'étudier si le téréphtalaldéhyde ne réagit pas sur lui-même ou avec la base, les mêmes réactions ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment mais sans l'ajout du noyau phénolique. Après 24 h de chauffage et distillation sous vide, des résines noires sont obtenues. Les spectres RMN ^1H de ces résines sont donnés Figure 119. Avec la triéthylamine, la conversion du téréphtalaldéhyde est de 50 % tandis qu'avec DBU, elle est totale. Il ne semble pas que la réaction soit de type Cannizzaro puisqu'aucun signal à 4,5 ppm n'est détecté. Il est observé une non-équivalence des protons aromatiques qui se manifestent sous forme d'un doublet de doublets entre 8,01 et 7,81 ppm. Avec DBU, une résonance supplémentaire est observée à 7,74 ppm provenant d'un CH.

Au vu des résultats, nous pouvons proposer le mécanisme décrit Figure 120. La base va déprotonner l'eau résiduelle (du solvant ou dans l'atmosphère) pour former un ion hydroxyde. Ce dernier va alors attaquer l'un des deux aldéhydes pour conduire à un intermédiaire réactif qui va ensuite réagir sur un autre aldéhyde. La réaction va alors se propager pour générer une chaîne polymère. Ainsi, le CH observé à 7,74 ppm par RMN ^1H proviendrait du proton benzylique.

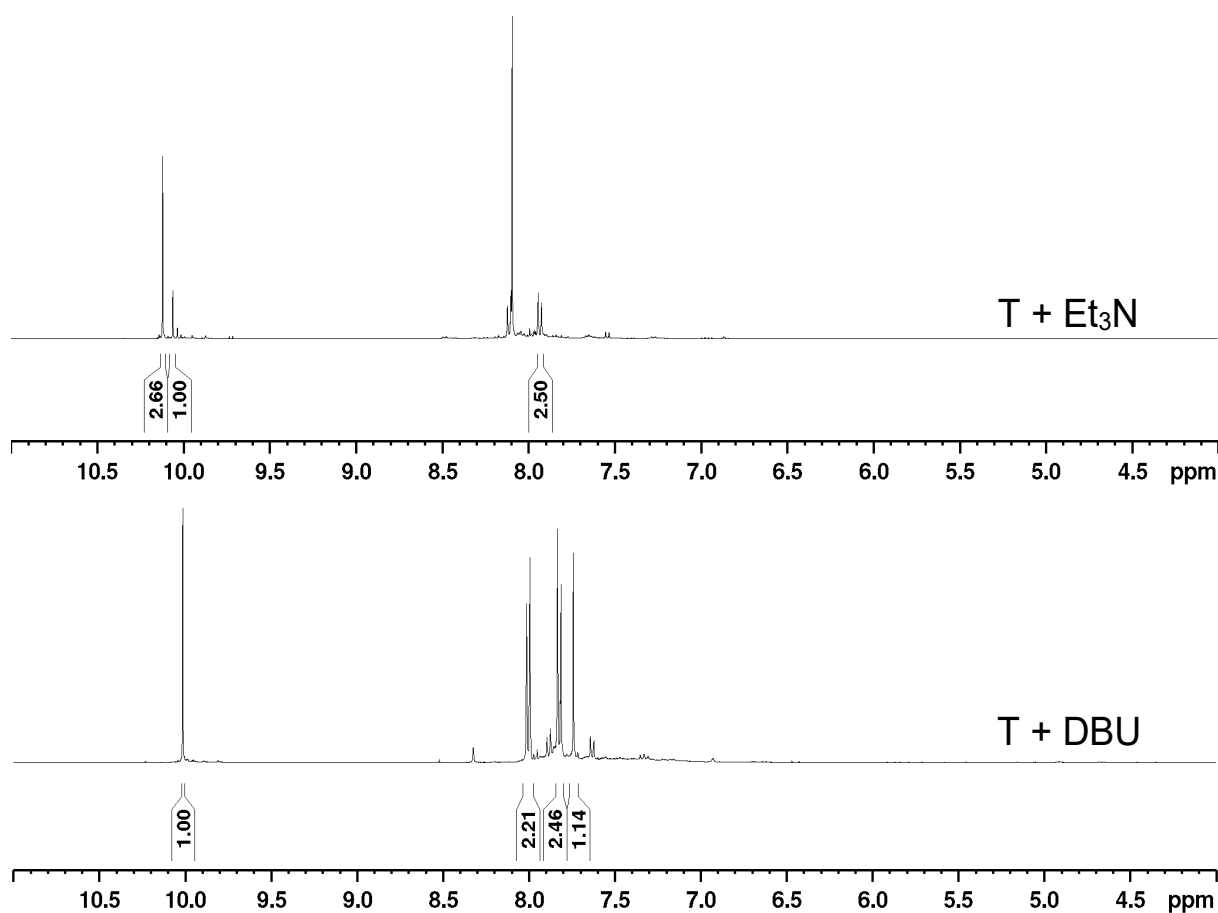


Figure 119 : RMN ^1H du téréphtalaldéhyde avec une base (Et₃N ou DBU) (400 MHz, DMSO-d₆)

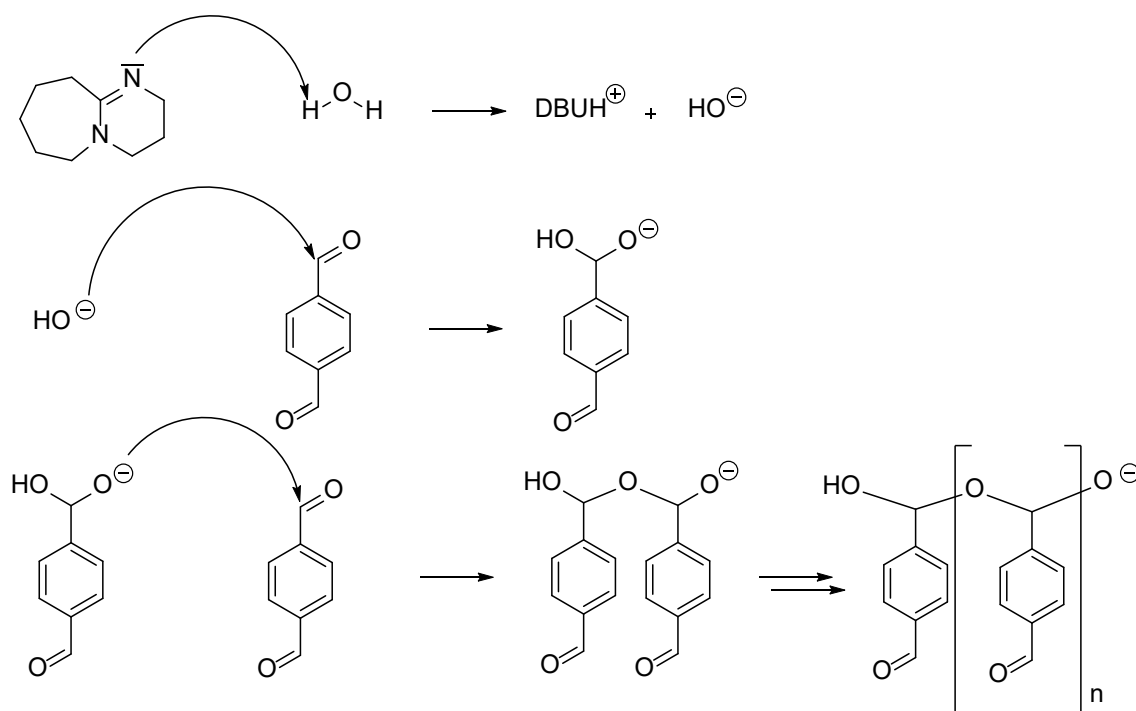


Figure 120 : Mécanisme proposé pour la réaction du téréphtalaldéhyde en présence de DBU

4.6. Conclusions sur la Voie 1

Au terme de cette étude sur la voie de synthèse 1, nous avons montré que pour obtenir une résine à partir de 2,3-DCNHQ et d'un aldéhyde aromatique, il est nécessaire d'utiliser 50 % de base. Lors du traitement thermique des résines, il a pu notamment être montré par spectroscopie FTIR une diminution du pic du nitrile et de l'aldéhyde conduisant à un matériau parfaitement réticulé ($IF \geq 97\%$). Toutefois, la présence de DBU a semblé conduire à une dégradation des nitriles qui semblent s'hydrolyser en acide (présence de CO_2 à hautes températures). Nous avons montré que le recours à une base moins forte telle que la triéthylamine permettait de limiter cette dégradation. Par ailleurs, afin d'assurer une réticulation complète des résines, il est nécessaire d'opérer une post-cuisson jusqu'à $350\text{ }^\circ\text{C}$. L'ensemble des matériaux obtenus ont alors des propriétés de dégradation très intéressantes avec des températures à 5 % de dégradation au-dessus de $400\text{ }^\circ\text{C}$ et des rendements carbone voisins de 70 %. Dans la suite des travaux, nous avons voulu évaluer si la fonctionnalisation du 2,3-DCNHQ pouvait limiter ces phénomènes de dégradation lors de la cuisson de la résine tout en obtenant un matériau avec des propriétés de dégradation importantes.

5. Voie 2 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile et aldéhyde

La voie 2 repose sur la synthèse du 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphtalonitrile (FPHP) qui sera mis en réaction soit sur lui-même en milieu basique ou bien en présence d'un noyau phénolique.

5.1. Synthèse du 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphtalonitrile (FPHP)

Afin de fonctionnaliser l'un des OH de la dicyanohydroquinone, nous nous sommes inspirés de la littérature pour établir les conditions de réaction mentionnées Figure 121.^{202,223}

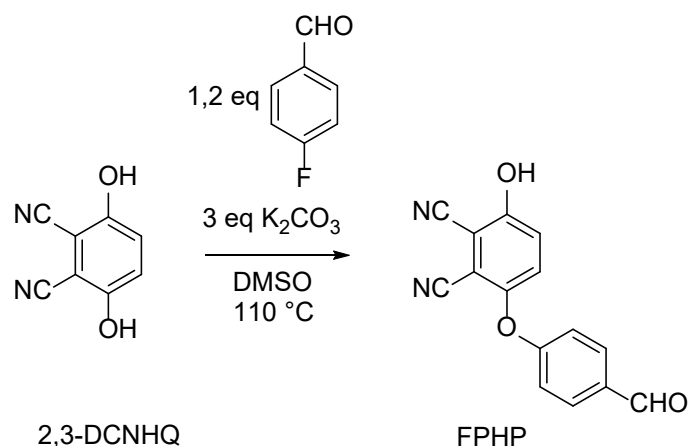


Figure 121 : Réaction entre le 2,3-DCNHQ et un dérivé fluoré pour la synthèse du FPHP

La réaction a été suivie par RMN ¹H afin d'observer la disparition du 2,3-DCNHQ. Au bout de 4 h le dérivé phénolique a entièrement réagi. Par spectroscopie FTIR, le FPHP présente bien le nitrile (2 225 cm⁻¹) ainsi que la présence du carbonyle (1665 cm⁻¹). Les spectres RMN ¹H et ¹³C confirment que c'est la structure attendue avec notamment une différenciation des nitriles et des protons portés par le noyau phénolique.

5.2. Résines uniquement à base de FPHP

5.2.1. Synthèses des résines

Différentes conditions de réaction ont été testées avec le FPHP comme mentionné Tableau 49, toujours 24 h à 90 °C dans l'acétonitrile. Avec 5 mol% de base, aucune réaction n'est observée par analyse RMN ¹H et après cuisson selon le cycle des résines phénoliques (cycle 1 et 2), le produit reste une poudre noircie. Toutefois, lorsque le taux de catalyseur augmente à 50 %, une résine est obtenue (liquide visqueux). Par ailleurs, par RMN (Figure

A71) il ne semble pas que l'aldéhyde réagisse (l'intégrale et le nombre de protons ne varie pas). Néanmoins, un blindage du proton en *ortho* du OH est remarqué, phénomène probablement lié à la déprotonation du noyau phénolique. De fait, les résines s'apparentent plus à un mélange de réactifs qu'à un mélange d'oligomères, ce qui est confirmé par un suivi RMN ^1H (Figure 122) avec montée en température où la résonnance de l'aldéhyde commence à disparaître avec le milieu initialement visqueux devenant solide.

Base	mol% de base	Aspect
DBU	5	Poudre
DBU	50	Résine
Et ₃ N	5	Poudre
Et ₃ N	50	Résine
NH ₃	50	Poudre

Tableau 49 : Conditions de réactions avec le FPHP

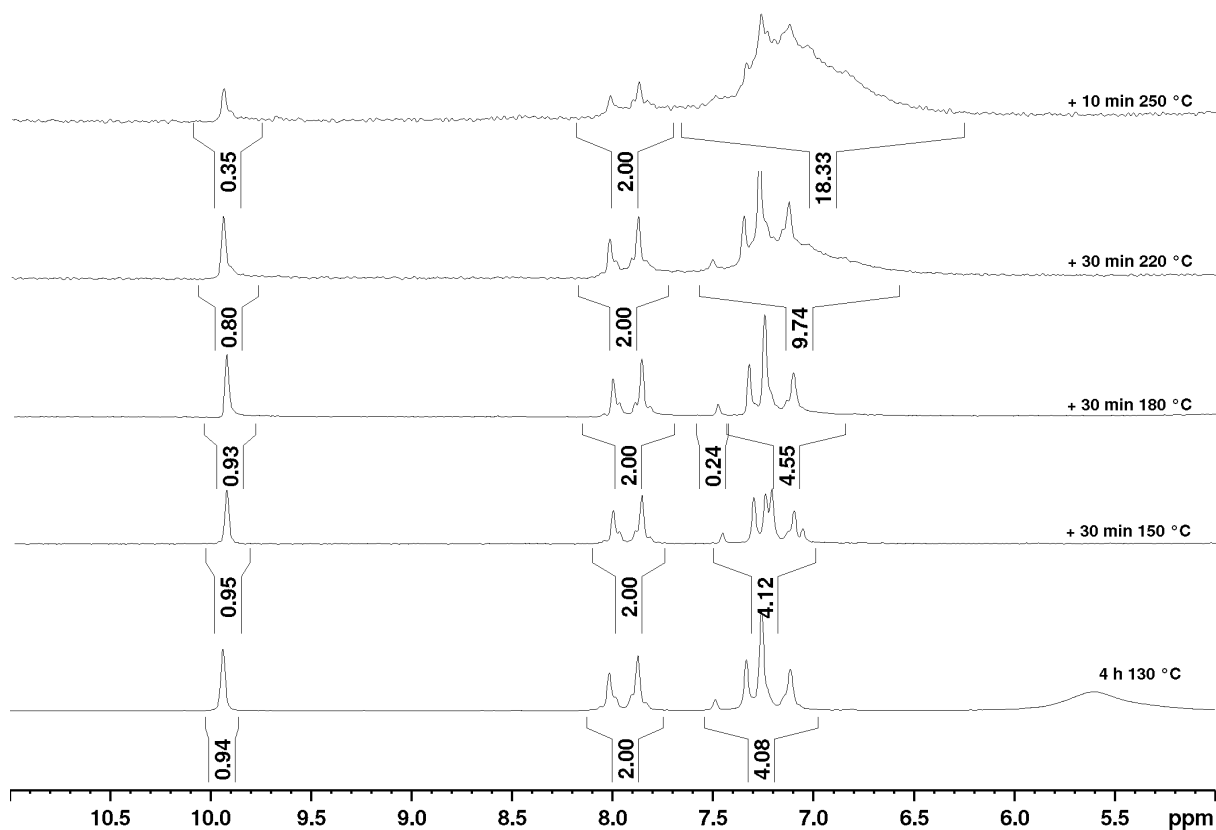


Figure 122 : Suivi RMN ^1H de la résine FPHP + 50 % Et₃N (60 MHz, DMSO-d₆)

5.2.2. Suivi de la polymérisation des résines à base de FPHP

5.2.2.1. Suivi par techniques d'analyses thermiques calorimétriques (DSC/ATG/DTG) et leurs couplages (ATG/IR)

Tout d'abord, le FPHP a été analysé seul et par analyse DSC (Figure 123). Au voisinage de 220 °C, le produit fond et s'en suit un seul exotherme accompagné par une faible perte de masse. Cette perte de masse ne s'accompagne pas d'une modification du spectre FTIR et peut être associée à une évaporation d'eau issue de réactions de condensation. Par ailleurs, à haute température (> 350 °C), la perte de masse est attribuée à une évaporation de FPHP.

Comme montré sur la photographie de la Figure 124, le réactif initial est une poudre qui amène après ATG jusqu'à 400 °C à un solide noir.

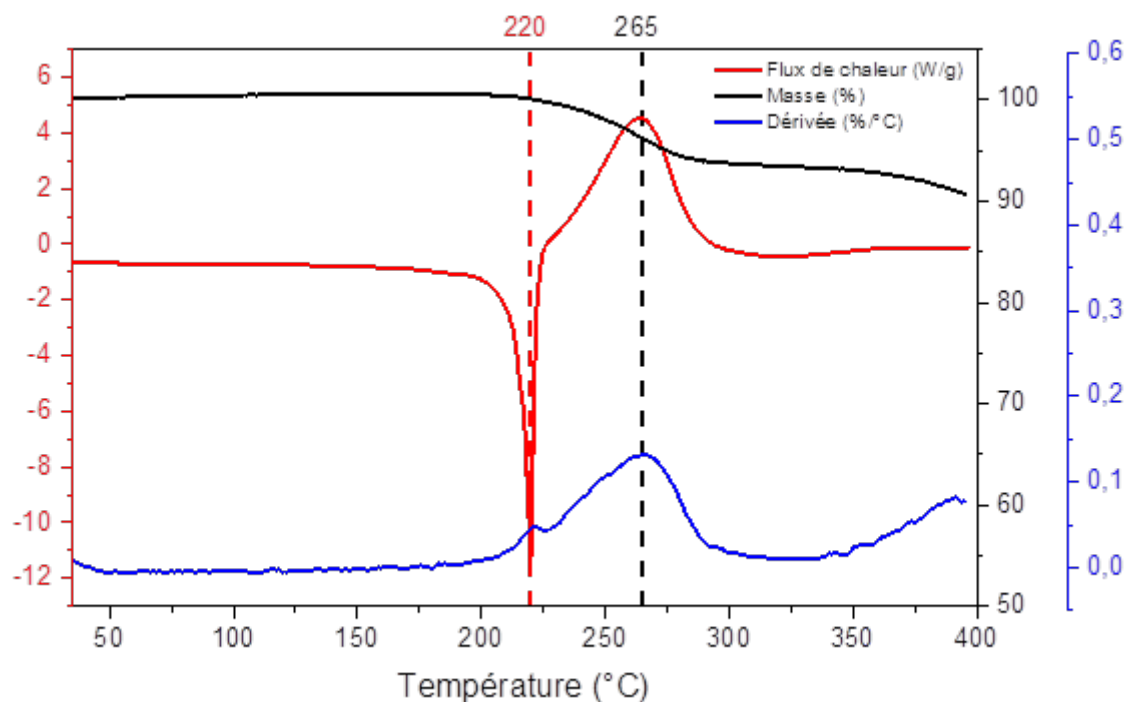


Figure 123 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) du FPHP (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)



Figure 124 : FPHP avant/après analyse thermique

Avec les résines obtenues avec un catalyseur basique, deux exothermes sont observés (cf. Annexe 6.2.2-6.2.3 pages 279-281). En présence de DBU, les exothermes ont lieu à plus hautes températures mais s'accompagnent d'une perte de masse à 295 °C provenant de la formation de CO₂ et de l'évaporation de DBU. Ce phénomène semble indiquer que le DBU entraîne toujours la dégradation à hautes températures des nitriles. En présence de triéthylamine, un premier exotherme apparaît avec perte de masse provenant d'une évaporation de triéthylamine. Un deuxième exotherme sans perte de masse (réaction de polyaddition des nitriles) est ensuite observé. Avec la triéthylamine, il n'est pas observé de formation de CO₂ et donc pas de dégradation.

5.2.2.2. Suivi par spectroscopie FTIR en température

Tout d'abord, le comportement en température du FPHP seul a été suivi par spectroscopie FTIR comme donné Figure 125. Les pics d'aldéhydes (1 665 cm⁻¹) et de nitriles (2 225 cm⁻¹) disparaissent lors de la montée en température. En outre une apparition de pics d'absorbance à 1 763 et 1 720 cm⁻¹ est observée, l'un de ces pics provenant certainement de la formation d'isoindolines. La formation de phtalocyanine est souvent rapportée, dans la littérature, pour se manifester à 1 010 cm⁻¹, toutefois un pic étant déjà présent initialement, il est difficile de conclure à partir de ce signal. En revanche, l'apparition d'un pic large à 3 370 cm⁻¹, attribuable à un NH, permet de supposer l'apparition de phtalocyanines lors de la montée en température. L'apparition et la disparition de ces mêmes signaux sont aussi constatées avec la résine FPHP + DBU et FPHP + Et₃N.

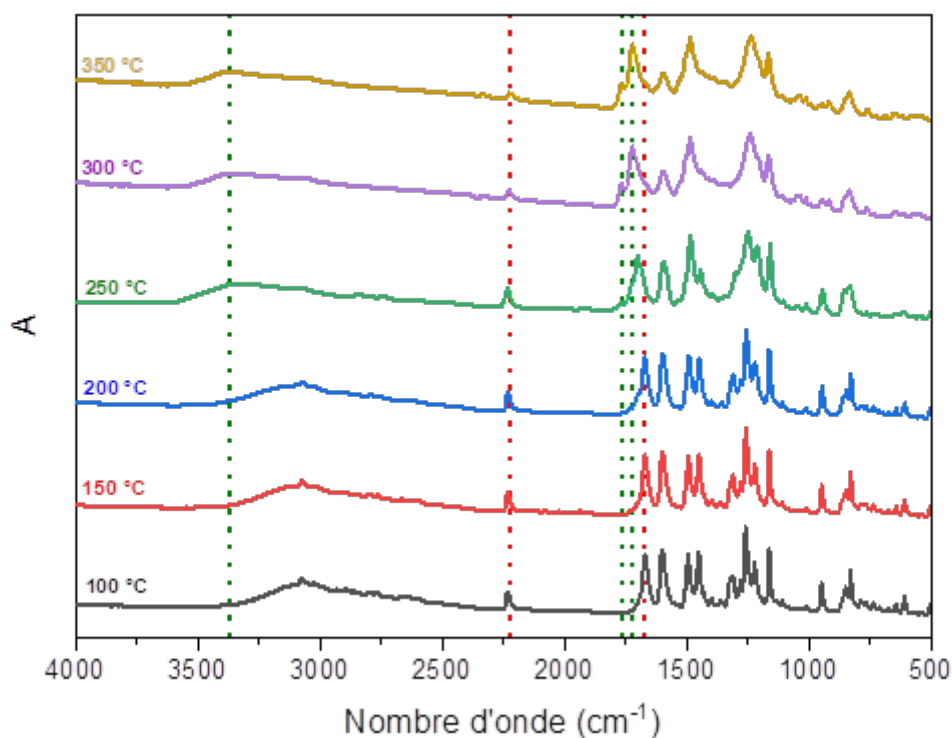


Figure 125 : Suivi par spectroscopie FTIR en température du FPHP

5.2.3. Cuisson des résines

5.2.3.1. Procédé

Le FPHP étant une poudre qui fond vers 220 °C, ce composé a donc été cuit uniquement suivant le cycle 3 jusqu'à 350 °C. Après ce cycle, le matériau ne présente plus d'exotherme et semble donc réticulé (Figure 126).

Concernant les résines contenant du DBU ou de la triéthylamine, elles ont tout d'abord été cuites selon les cycles 1 et 2 jusqu'à 175 °C. Après ces cycles, les résines présentent encore des exothermes qui disparaissent après une post-cuisson suivant le cycle 3 jusqu'à 350 °C (Figure 126).

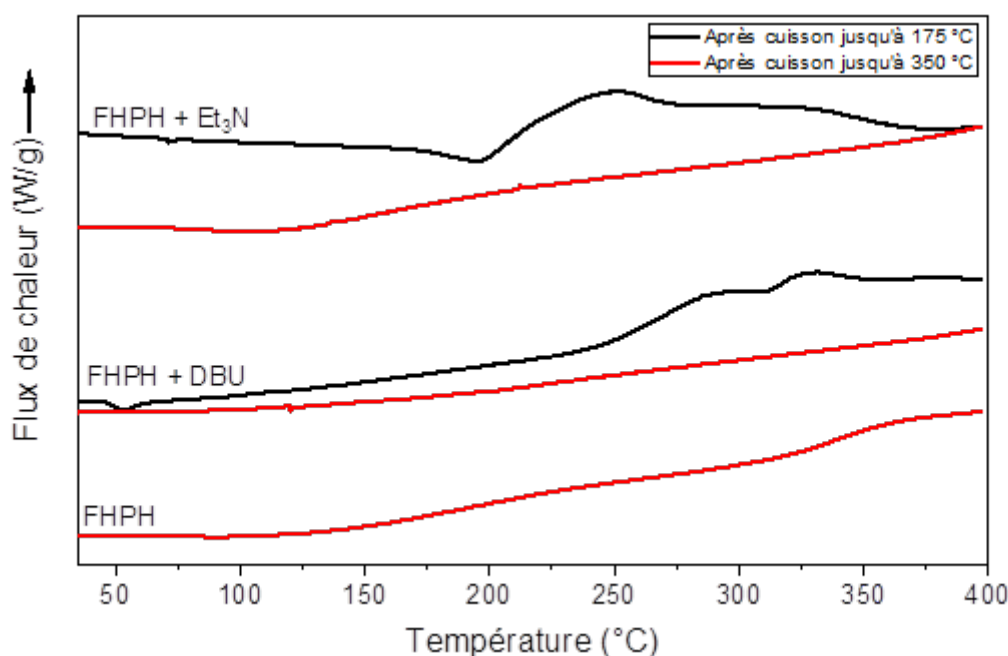


Figure 126 : DSC après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines à partir de FPHP (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

5.2.3.2. Fractions d'insolubles

Les cycles 1 et 2, jusqu'à 175 °C, conduisent à un matériau très peu réticulé en présence de DBU mais assez bien réticulé en présence de triéthylamine au regard des pourcentages de fraction d'insolubles. Toutefois, après la post-cuisson à 350 °C, les matériaux sont bien réticulés (Tableau 50).

Base	IF après 175 °C (%)	IF après 350 °C (%)
/	/	97,1
50 mol% DBU	27,5	96,6
50 mol% Et ₃ N	80,4	97,9

Tableau 50 : Fractions d'insolubles en masse dans l'acétone des résines à partir de FPHP avec ou sans base après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)

5.2.4. Propriétés de thermo-stabilité

Après le cycle 3 (350 °C), les matériaux sont sous forme de solides noirs et légèrement poreux. Ils ont ensuite été caractérisés par ATG (cf. Annexes 6.2.1-6.2.3 pages 277-281) et leurs propriétés de dégradation thermique sont données Tableau 51. Lorsque la triéthylamine est utilisée, la post-cuisson permet d'augmenter très légèrement les propriétés de dégradation (la Td_{5%} augmente de 389 à 457 °C et le %C de 67 à 69 %) alors que ces propriétés thermiques sont très fortement améliorées avec le DBU (Td_{5%} augmente de 303 à 486 °C et le %C de 52 à 74 %). Les résultats obtenus avec DBU sont toutefois à nuancer au vu des résultats précédents. En effet, il est très probable que la post-cuisson amène à une dégradation induisant une augmentation des propriétés thermiques apparentes. Finalement, l'ajout d'une base améliore les propriétés thermiques et la triméthylamine semble être la base la plus appropriée.

Base	175 °C		350 °C	
	Td _{5%} (°C)	%C	Td _{5%} (°C)	%C
/	/	/	401	63
50 mol% DBU	303	53	486	74
50 mol% Et ₃ N	389	67	457	69

Tableau 51 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines à base de FPHP mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

5.2.5. Bilan sur les résines à base de FPHP seul

Nous avons donc montré que pour obtenir une résine (sous forme d'un mélange visqueux) avec la FPHP, il était nécessaire d'utiliser une quantité de 50 mol% de base. Il a été observé une disparition des pics des groupements fonctionnels à savoir les nitriles et les aldéhydes prouvant leur réactivité. Comme pour la voie 1, le DBU amène à une dégradation de la résine à haute température provenant certainement d'une dégradation des nitriles. Ce phénomène n'est pas observé avec le FPHP ni en présence de triéthylamine. Les résines nécessitent toujours une post-cuisson jusqu'à 350 °C afin d'assurer une réticulation complète de la résine et il est obtenu des matériaux avec des propriétés de dégradation très intéressantes.

5.3. Résine à base de FPHP et d'un noyau phénolique

L'objectif de cette partie est de chercher à faire réagir la fonction aldéhyde du FPHP avec un noyau phénolique en présence d'une base afin d'obtenir une résine thermodurcissable comme illustré Figure 127. Les noyaux phénoliques retenus sont ceux déjà présentés dans le Chapitre 4 (avec et sans fonctionnalité réactive) et ayant donné les meilleurs résultats.

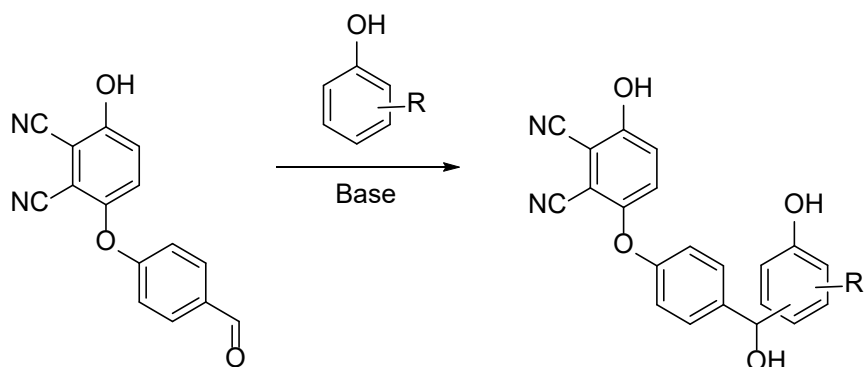


Figure 127 : Réaction entre le FPHP et un noyau phénolique

5.3.1. Synthèse et composition des résines

Le phénol, le résorcinol et le phloroglucinol ont été choisis comme noyaux phénoliques simple pour réagir avec le FPHP. Ces noyaux ont été testés suivant différentes conditions (Tableau 52), l'objectif étant d'évaluer la possibilité de faire réagir le noyau phénolique sur l'aldéhyde. Pour analyser la composition de ces expériences, la spectroscopie RMN ^1H a été utilisée et les spectres sont donnés Figure A81.

Afin de poursuivre en suivant les travaux précédents, il a été choisi de garder les mêmes conditions de synthèse à savoir 50 mol% de triéthylamine dans l'acétonitrile. Dans ces conditions, l'aldéhyde ne semble pas avoir réagi et on récupère un liquide visqueux qui s'apparente à un mélange des réactifs de départ. Néanmoins, avec le phloroglucinol, un solide vitreux jaune est récupéré.

A ce stade en présence de triéthylamine, l'aldéhyde semble très peu réactif. La littérature propose aussi l'utilisation d'acide afin de faire réagir un noyau phénolique sur un aldéhyde aromatique.²²⁴ Des essais ont été réalisés mais d'après les spectres RMN ^1H , l'aldéhyde n'a pas réagi selon la réaction désirée, et en conditions acides, il n'est pas obtenu une résine mais une poudre.

Dans le Chapitre 4, nous avons proposé la synthèse d'une résine à base de 2-HMP, téréphtalaldéhyde et de DBU. Nous avons donc utilisé le même protocole, en remplaçant le téréphtalaldéhyde par le FPHP. Par RMN ^1H (Figure A94), il n'est pas remarqué la formation de ponts méthylène (réaction du 2-HMP sur lui-même) en revanche il semble y avoir formation de ponts méthylénol mis en évidence par une résonance à 6,13 ppm.

Comme déjà vu précédemment dans le Chapitre 4, en présence d'un aldéhyde, l'aminophénol réagit préférentiellement sur l'aldéhyde. Nous avons donc mis en réaction le

FPHP avec le 2-aminophénol durant 1 h (une imine s'est alors formée cf. Figure 128) puis 50 % de triéthylamine sont ajoutés afin d'envisager que les positions phénoliques réagissent sur l'imine.

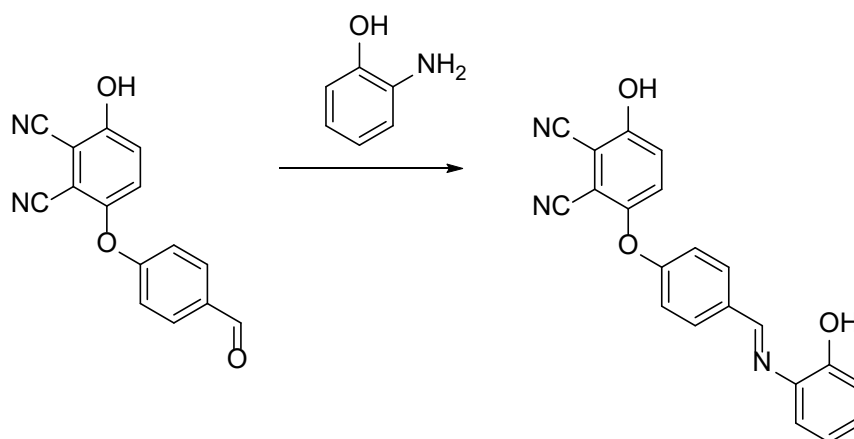


Figure 128 : Réaction de formation de l'imine en présence de FPHP et de 2-aminophénol

Le milieu a été analysé par spectroscopie RMN ^1H (Figure A99). Après 1 h de chauffage, 82 % du FPHP s'est transformé en imine et après 24 h de chauffage et présence de triéthylamine, 85 % du FPHP est converti en imine (8,66 ppm). L'ajout de triéthylamine entraîne donc la disparition du pic à 7,36 ppm (H en alpha du carbone phénolique du FPHP) et il y a apparition de nouveaux signaux dans la zone 7,26-7,00 ppm. Nous n'avons à ce jour pas pu attribuer ces signaux.

Exp	Noyau phénolique	Catalyseur	Solvant	Aspect
10	Phénol	50 mol% Et ₃ N	MeCN	Résine
11	Résorcinol	50 mol% Et ₃ N	MeCN	Résine
12	Phloroglucinol	50 mol% Et ₃ N	MeCN	Solide
13	2-HMP	5 mol% DBU	EtOH	Résine
14	2-AP	/	EtOH	Poudre
15	2-AP	50 mol% Et ₃ N	EtOH	Résine

Tableau 52 : Conditions de synthèse entre un noyau phénolique et le FPHP

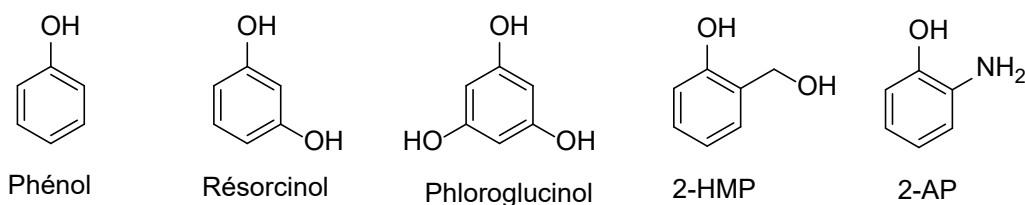


Figure 129 : Structure du phénol, du résorcinol, du phloroglucinol, du 2-hydroxyméthylphénol (2-HMP) et du 2-aminophénol (2-AP)

5.3.2. Suivi de la polymérisation

5.3.2.1. *Suivi par techniques d'analyses thermiques calorimétriques (DSC/ATG/DTG) et leurs couplages (ATG/IR)*

Les résines ont été analysées quant à leurs propriétés thermiques (DSC/ATG/DTG) et leur couplage ATG/IR (cf. Annexes 6.2.7-6.2.12, pages 286-296).

Avec le phénol, une perte de masse apparaît vers 160 °C, correspondant à l'évaporation de triéthylamine. Un double exotherme est ensuite observé à 247 et 262 °C sans perte de masse, signature d'une polyaddition. À plus haute température (> 380 °C), une très légère dégradation apparaît avec la formation de CO₂.

Avec le résorcinol, un premier exotherme est mis en évidence à 165 °C accompagné d'une perte de masse correspondant à l'évaporation de la triéthylamine et probablement d'eau issue d'une polycondensation. Puis, à 254 °C, un exotherme est constaté sans perte de masse (réaction de polyaddition). Nous notons par ailleurs une faible perte de masse au-delà de 300 °C avec un début de dégradation et la formation de CO₂.

Concernant phloroglucinol, une perte de masse a lieu vers 225 °C, que nous n'avons pas pu identifier mais que nous supposons venir d'une évaporation de triéthylamine. Puis, à 252 °C, un exotherme apparaît sans perte de masse (réaction de polyaddition). Il n'est en revanche pas constaté de dégradation aux hautes températures.

Pour la résine à base de 2-HMP, plusieurs exothermes sont remarquées respectivement à 160 ; 180 et 232 °C. Les deux premiers exothermes s'accompagnent d'une perte de masse (probablement de l'éthanol et de l'eau), tandis que le troisième exotherme ne s'accompagne pas de perte de masse. Plus tard, au-delà de 300 °C, la résine présente un autre exotherme accompagné d'une perte de masse et génération de CO₂, signifiant une dégradation.

L'analyse de la réticulation des formulations avec le 2-AP, montre que sans base, le solide fond vers 200 °C. Deux exothermes sont ensuite mis en évidence à respectivement 207 et 240 °C avec de très faibles pertes de masse qui n'ont pu être attribuées. Par analyses couplées ATG/IR, seule une évaporation d'éthanol est constatée entre 100 et 130 °C. En présence de triéthylamine, la résine présente des exothermes à des températures similaires mais s'accompagnant d'une perte de masse due à l'évaporation de triéthylamine. Dans les deux cas, il n'est pas constaté de formation à CO₂, c'est à dire de dégradation aux hautes températures.

5.3.2.2. *Suivi FTIR en température*

Les résines ont été analysées par spectroscopie FTIR en module chauffant (cf. 6.2.7-6.2.12, pages 286-296).

Avec l'ensemble des noyaux phénoliques sans fonctionnalité réactive, lors de la montée en température, le pic à 1 665 cm⁻¹ de l'aldéhyde, disparaît. De plus, le pic d'absorbance des nitriles à 2 225 cm⁻¹ diminue également, bien qu'avec le résorcinol la diminution de ce pic soit plus faible. Des pics à 1 763 et 1 720 cm⁻¹ apparaissent dont l'un

correspond aux isoindolines. Le pic à $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ ne permet pas de conclure sur la formation des phtalocyanines toutefois l'apparition du pic à $3\ 370\ \text{cm}^{-1}$ d'une amine permet d'envisager l'apparition phtalocyanines lors de la polymérisation.

Ces résultats sont très similaires à ceux observés avec la résine obtenue sans ajout d'un noyau phénolique supplémentaire (*cf.* §5.2.2.2 p. 209).

Par suivi FTIR en module chauffant de la résine avec le 2-HMP, il y a effectivement diminution du pic d'aldéhyde à $1695\ \text{cm}^{-1}$ mais la diminution du pic du nitrile à $2\ 225\ \text{cm}^{-1}$ est moins nette même s'il y a apparition du pic à $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ (isoindolines). De fait, les nitriles de cette résine ne semblent pas totalement réagir.

Le suivi FTIR en température des formulations avec le 2-AP montre une diminution voir une disparition du nitrile à $2\ 225\ \text{cm}^{-1}$. Une disparition du pic à $1\ 628\ \text{cm}^{-1}$ est aussi à mentionner comme pouvant provenir de l'imine formée. Par ailleurs, il y a formation d'un pic à $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ qui proviendrait des isoindolines. Vers $3\ 360\ \text{cm}^{-1}$, un signal de NH apparait provenant certainement des phtalocyanines.

5.3.2.3. *Cuisson des résines*

- *Procédé*

Comme précédemment, les résines ont été réticulées selon les cycles thermiques jusqu'à $175\ ^\circ\text{C}$ puis jusqu'à $350\ ^\circ\text{C}$. Après ces cycles, les matériaux ont été analysés par DSC (Figure 130). Systématiquement, après le cycle à $175\ ^\circ\text{C}$, le polymère présente un exotherme à $250\ ^\circ\text{C}$ qui disparaît après la post-cuisson. Nous pouvons supposer que cet exotherme proviendrait des réactions de polyaddition des nitriles. Par conséquent, une post-cuisson est nécessaire afin d'assurer une complète réticulation de la résine. Notons cependant, que pour les formulations avec le 2-AP, après le premier cycle jusqu'à $175\ ^\circ\text{C}$, l'enthalpie résiduelle de l'exotherme voisin de $250\ ^\circ\text{C}$ est très faible. Un élément d'interprétation serait que les amines présentes catalysent les réactions des phtalonitriles, permettant d'abaisser la température de polymérisation.

5. Voie 2 : Noyau phénolique fonctionnalisé phtalonitrile et aldéhyde

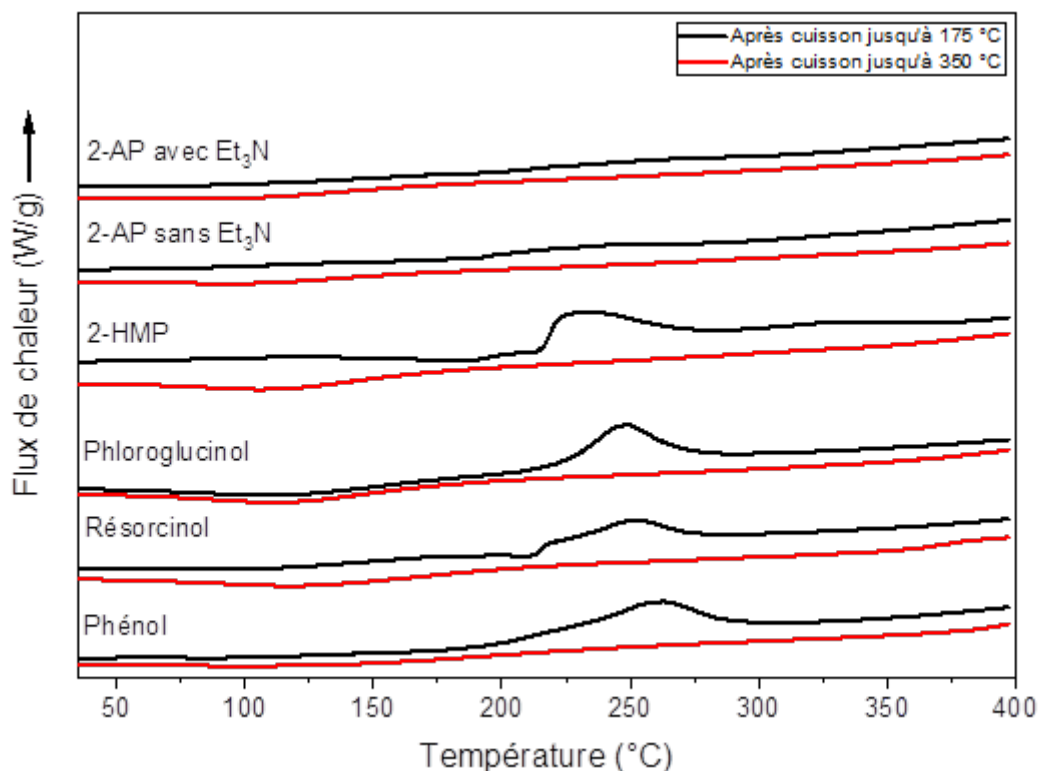


Figure 130 : DSC après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines à partir de FPHP, d'un noyau phénolique (10 °C/ min sous atmosphère d'argon)

- *Fractions d'insolubles*

Les fractions d'insolubles ont été mesurées après les deux cycles et sont données Tableau 53.

- Après le premier cycle, entre le phénol, le résorcinol, le 2-HMP et le phloroglucinol, seul le noyau le plus réactif, à savoir le phloroglucinol, amène à une réticulation presque complète alors que, pour les autres noyaux phénoliques, la réticulation est complète après la post-cuisson à 350 °C.
- Pour les formulations avec le 2-AP, sans base, et après le premier cycle de cuisson, le matériau est très peu réticulé, tandis qu'en présence de triéthylamine, dès le premier cycle, celui-ci est très bien réticulé. La base améliorerait donc la densité de réticulation. Après post-cuisson jusqu'à 350 °C, les matériaux sont bien réticulés malgré que sans base, la réticulation soit légèrement moins marquée.

Noyau phénolique	IF après 175 °C (%)	IF après 350 °C (%)
Phénol	89,0	99,0
Résorcinol	72,0	97,6
Phloroglucinol	95,1	97,0
2-HMP	56,6	96,3
2-AP sans base	22,2	94,4
2-AP + Et ₃ N	97,7	98,1

Tableau 53 : Fractions d'insolubles en masse dans l'acétone des résines à partir de FPHP, d'un noyau phénolique et d'Et₃N après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C)

5.3.2.4. Propriétés de thermo-stabilité

Les propriétés de dégradation des résines ont été analysées par ATG (cf. Annexes 6.2.7-6.2.12, pages 286-296) et sont données Tableau 54. Une post-cuisson jusqu'à 350 °C permet d'accroître ces propriétés. Le phénol apporte les propriétés de thermo-stabilité les plus importantes que ce soit après cuisson à 175 °C ou bien 350 °C. Le résorcinol et le phloroglucinol ont des propriétés de dégradation similaires.

Pour la résine avec le 2-HMP, la post-cuisson au-delà de 175 °C améliore les températures à 5 % de perte de masse, toutefois le rendement carbone n'est que très peu modifié.

En ce qui concerne les formulations avec le 2-AP, comme déjà vu, la post-cuisson permet d'accroître la tenue thermique des matériaux. De plus l'ajout de triéthylamine permet d'améliorer les propriétés thermiques.

Noyau phénolique	175 °C		350 °C	
	Td _{5%} (°C)	%C	Td _{5%} (°C)	%C
Phénol	355	66	459	73
Résorcinol	302	58	430	70
Phloroglucinol	307	63	428	70
2-HMP	343	60	426	63
2-AP sans base	252	51	428	60
2-AP + Et ₃ N	271	54	450	66

Tableau 54 : Propriétés de dégradation après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines à base de FPHP et d'un noyau phénolique mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

5.3.3. Bilan

Quand le FPHP est mis en réaction avec un noyau phénolique non fonctionnalisé (phénol, résorcinol ou phloroglucinol) et en présence de triméthylamine, une résine est obtenue uniquement avec le phénol et le résorcinol. Toutefois, l'aldéhyde ne semble pas avoir réagi comme attendu. Lors de l'analyse de la réticulation des résines, il y a bien polymérisation avec notamment la diminution des signaux d'absorbance FTIR des nitriles et

6. Conclusion du chapitre

des aldéhydes. Une post-cuisson jusqu'à 350 °C est toujours nécessaire afin d'assurer une réticulation complète de la résine. Après cette post-cuisson, l'ensemble des résines présentent des propriétés de thermo-stabilité très intéressantes légèrement supérieures à celles des résines sans ajout de noyaux phénoliques.

Des noyaux phénoliques avec des fonctions réactives ont été envisagés, notamment le 2-HMP et le 2-AP. Avec le 2-HMP, les propriétés sont très similaires aux noyaux phénoliques sans fonctionnalité mais les propriétés de dégradation thermiques sont bien plus faibles que sans noyau phénolique. Par ailleurs, le FPHP conduit en présence du 2-aminophénol à la formation d'une imine. En l'absence de base, le résidu est un solide, tandis qu'en présence de triéthylamine, une résine (produit visqueux) est obtenue. Lors d'un suivi de polymérisation, il est mis en évidence de très faibles exothermes entre 200 et 250 °C suggérant un effet catalytique des amines sur les phtalonitriles permettant d'abaisser la température de polymérisation. Par ailleurs, lors de la montée en température, la disparition progressive des signaux d'absorbance FTIR des nitriles et des imines est constatée. Il a été remarqué que l'ajout de triéthylamine, outre une amélioration de la mise en œuvre (résine liquide à température ambiante), permet d'accroître légèrement les propriétés de dégradation et d'obtenir un polymère mieux réticulé.

6. Conclusion du chapitre

Au terme de ce chapitre, nous avons pu étudier la faisabilité d'un nouveau schéma de synthèse celui des résols fonctionnalisés phtalonitriles suivant deux voies.

La première voie s'appuie sur la réaction entre la 2,3-dicyanohydroquinone, d'un aldéhyde aromatique et d'une base. Nous avons mis en évidence qu'il n'était possible d'obtenir une résine ou une formulation visqueuse qu'en présence de 50 mol% de DBU ou de triéthylamine. Lors de la synthèse de la résine, seul le téréphtalaldéhyde amène à une réaction qui s'apparente à une homopolymérisation. Nous avons montré que la présence de DBU était nuisible pour la résine et conduisait à la formation de CO₂ à haute température, phénomène très vraisemblablement dû à une hydrolyse des nitriles en acides carboxyliques qui ensuite se décomposent. Le remplacement du DBU par la triéthylamine permet néanmoins de limiter ce phénomène. Par l'analyse de la réticulation, il est apparu que les résines à partir de triéthylamine polymérisent pour des températures supérieures à 200 °C et que cette polymérisation s'accompagne d'une diminution de la quantité de nitriles et d'aldéhydes. Les groupements réactifs réagissent donc bien notamment les phtalonitriles qui conduisent à la formation d'isoindolines et très probablement ensuite à la formation de phtalocyanines. Les aldéhydes réagissent aussi sans que nous puissions affirmer avec certitude s'il s'agit d'un mécanisme de type « phénolique ». Par ailleurs, pour assurer une réticulation complète de la résine, il est nécessaire de réaliser une post-cuisson jusqu'à 350 °C et les matériaux obtenus après cuisson présentent pour la plupart des propriétés de dégradations très intéressantes (Td_{5%} > 400 °C et %C voisin de 70 %).

La deuxième voie a reposé sur la synthèse du 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphtalonitrile (FPHP). Ce dernier composé fond et polymérise alors. En revanche, lorsqu'on ajoute une base en particulier la triéthylamine, une résine (ou liquide visqueux) est obtenue. Cette base permet d'accroître la densité de réticulation des matériaux après une post-cuisson jusqu'à 350 °C et d'augmenter les propriétés de dégradation des matériaux ($T_{d5\%} = 457$ °C et %C = 69 %). Nous avons aussi mis en réaction le FPHP avec différents noyaux phénoliques. L'ajout de ces composés permet d'obtenir toujours des propriétés de dégradations très intéressantes. Notamment, le phénol permet d'obtenir un matériau avec des propriétés de dégradation les plus importantes ($T_{d5\%} = 459$ °C et %C = 73 %). Toutefois, les mécanismes en jeu lors de la polymérisation restent difficiles à interpréter complètement, même si l'on constate effectivement que les fonctionnalités réactives, à savoir les nitriles et les aldéhydes, réagissent.

En conclusion, nous sommes donc parvenus à synthétiser des résines liquides à température ambiante, ce qui est un avantage intéressant pour la mise en œuvre des matériaux composites. Ces résines ont des propriétés thermiques, après réticulation supérieures aux résines que nous avons étudiées précédemment. Néanmoins, l'ajout de fortes quantités de base génère une importante porosité dans le matériau final ce qui peut le fragiliser.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse a été de synthétiser et caractériser des résines conformes à la réglementation **REACH** vis-à-vis du **formaldéhyde (w% < 0,1 %)** et idéalement vis à du **phénol (w% < 0,1 %)** tout en conservant des propriétés thermiques intéressantes (**T_{d5%} > 400 °C** et **rendement carbone > 50 %**).

Ces travaux ont permis dans une première étude, de faire un état de l'art le plus exhaustif possible sur les **résines à hauts rendements carbone pouvant se substituer aux résines phénoliques**. Il a notamment pu être mis en évidence que des polymères comme les **polyfuraniques**, les **polyimides**, les **polybenzoxazines**, les **polycyanurates** ou bien encore les **polyphthalonitriles** avaient été étudiées comme pouvant être des **matrices thermostables** permettant d'être utilisées dans des systèmes de protection thermique. **L'ajout de bore, de silicium ou de phosphore** dans des résines peuvent aussi constituer des moyens d'accroître la thermo-stabilité d'une résine.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence des paramètres de synthèse d'une résine phénolique catalysée à l'ammoniaque au travers d'un plan d'expérience. Cette étude a permis d'identifier que pour **diminuer le taux de formaldéhyde libre** et obtenir les propriétés de thermo-stabilité les plus importantes, il était nécessaire d'utiliser : **un rapport formaldéhyde sur phénol (F/P) inférieur à la fonctionnalité théorique à savoir 1,3 mais aussi utiliser 5 mol% de catalyseur et synthétiser la résine à 60 °C**. Toutefois, à ce stade, la résine contient encore trop de formaldéhyde résiduel et des modifications restent nécessaires. Une méthode simple est de piéger le formaldéhyde à l'aide d'agents modifiants de type amine. Toutefois, les résultats obtenus avec les amines proposées dans la littérature, ne peuvent pas répondre aux caractéristiques attendues puisque les propriétés thermo-mécaniques des résines sont fortement dégradées. Ainsi, il a été développé une méthode très simple avec **l'utilisation d'aminophénols**, permettant d'obtenir une résine **conforme à la réglementation REACH vis-à-vis du formaldéhyde** et avec des propriétés de dégradation thermique similaires à la résine commerciale de référence. Cette méthode a fait l'objet d'un dépôt de brevet.²²⁵ Il a été montré que le composé aminophénol s'insérait bien dans le réseau et la résine a pu être mise en œuvre sous forme de composite. Des analyses supplémentaires devront être effectuées sur le composite obtenu notamment des essais de cisaillement interlaminaire. Par ailleurs des analyses sur le résidu carboné seraient un point à envisager, notamment sur le taux de porosité, la nature du carbone formé, le taux de graphitisation, etc. Afin d'accroître la thermo-stabilité et notamment sa tenue à la thermo-oxydation, un concept intéressant serait d'ajouter du bore à la résine optimisée avec le 2-aminophénol pour améliorer encore sa tenue à la dégradation.

Néanmoins, à ce stade, la résine nécessite toujours l'utilisation de formaldéhyde lors de la synthèse et contient encore du phénol libre. Aussi, une nouvelle approche a été envisagée par la synthèse de résines sans phénol ni formaldéhyde mais avec des propriétés similaires.

La première étape de cette étude sur la substitution du phénol et du formaldéhyde a constitué en une évaluation du candidat le plus pertinent pour remplacer le formaldéhyde.

Parmi les aldéhydes aromatiques testés, le **téréphtalaldéhyde** a donné les résines avec les propriétés thermiques les plus intéressantes. L'étape suivante a donc été de remplacer le phénol par un composé phénolique moins toxique. Une large variété de molécules phénoliques a été testée en présence de téréphtalaldéhyde et de soude afin de pouvoir effectuer une comparaison avec la littérature. Les premiers résultats ont montré que seul le **2-hydroxyméthylphénol (2-HMP)** permettait d'avoir un matériau avec une bonne densité de réticulation, tous les autres matériaux étant trop fragiles pour être envisagés comme matrice de matériau composite.

Par la suite, des études sur les conditions de synthèse ont été envisagées afin d'améliorer les propriétés mécaniques et éviter la présence d'alcalins dans la résine. Une diminution de la quantité initiale de téréphtalaldéhyde n'a pas permis d'apporter d'amélioration significative. En revanche, le remplacement de NaOH par **DBU**, permet d'obtenir des **résines sans alcalins** tout en ayant des propriétés de dégradation similaires aux résines catalysées avec NaOH. Toutefois, après cuisson, seule la résine avec le 2-HMP est un matériau sans porosité apparente. Le candidat le plus pertinent pour remplacer le phénol, s'est donc avéré être le 2-HMP.

Il a été observé que le 2-HMP réagit effectivement sur le téréphtalaldéhyde tandis que le 4-HMP réagit finalement plus sur lui-même que sur le téréphtalaldéhyde. Aussi, il serait par ailleurs intéressant d'étudier les résines avec le 3-HMP qui permettrait de conserver toutes les fonctions réactives du phénol et donc d'accroître la densité de réticulation et ainsi potentiellement les propriétés de dégradation.

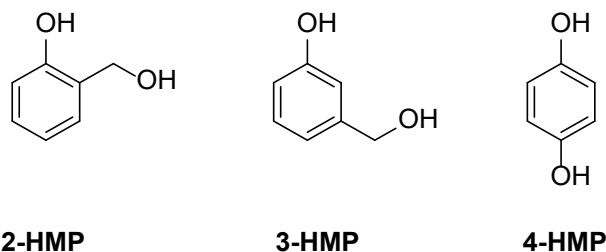


Figure 131 : Structure des différents hydroxyméthylphénols

Dans une dernière partie, nous avons considéré l'étude de résines sans phénol ni formaldéhyde mais qui aient des propriétés de dégradation améliorées. C'est ainsi que les résines phtalonitrile ont été considérées. Toutefois, les versions actuellement commercialisées de ces résines présentent des défauts, notamment le fait que la majorité sont solides à température ambiante ou ont une fenêtre de processabilité (plage de température entre leurs points de fusion et de polymérisation) limitée. Un concept jusqu'alors non décrit dans la littérature, et pour lequel un brevet est en cours de dépôt à l'issue de ces travaux, a donc été développé à partir de la **2,3-dicyanohydroquinone (2,3-DCNHQ)**.²²⁶ Une première voie, consistant à obtenir des formulations à partir de la **2,3-DCNHQ**, d'un **aldéhyde aromatique** et d'une **base** a permis d'obtenir des matériaux avec des propriétés de dégradation très intéressantes. Toutefois, il a été remarqué que l'utilisation de DBU en tant que base favorisait la dégradation de la résine à hautes températures (300-400 °C). Toutefois, il est effectivement constaté par un suivi FTIR la réaction des **nitriles** et des **aldéhydes**. Une deuxième voie a

donc été étudiée à partir du (FPHP), qui est une molécule trifonctionnalisée permettant de réunir une fonction aldéhyde avec les fonctions phtalonitrile et phénolique. Il a notamment été montré qu'à partir de ce composé, il est possible d'obtenir des **formulations liquides visqueuses à température ambiante** qui conduisent à des matériaux après cuisson avec des propriétés de **thermo-stabilité très importantes**.

De plus, il serait intéressant d'étudier les mécanismes de dégradation de ces résines ainsi que la composition du résidu carboné formé. En effet, très peu d'études ont été réalisées sur les mécanismes de dégradation mis en jeu lors de la dégradation thermique des résines phtalonitrile.²²⁸

Une troisième voie qui se concentre uniquement sur une chimie des phtalonitriles avec le greffage du 2,3-DCNHQ sur un dérivé di ou trifluoré tel qu'illustré Figure 132 serait à envisager. Des essais préliminaires ont été considérés sans que nous soyons parvenus à obtenir les produits désirés. En effet, le déplacement du fluor sur un noyau peu activé n'est pas aisé.²²⁷ Des investigations devraient être poursuivies afin d'obtenir le produit cible, soit en variant la base et sa quantité, ou bien en utilisant un di ou trifluoré avec des groupements électroattracteurs comme par exemple des nitriles.

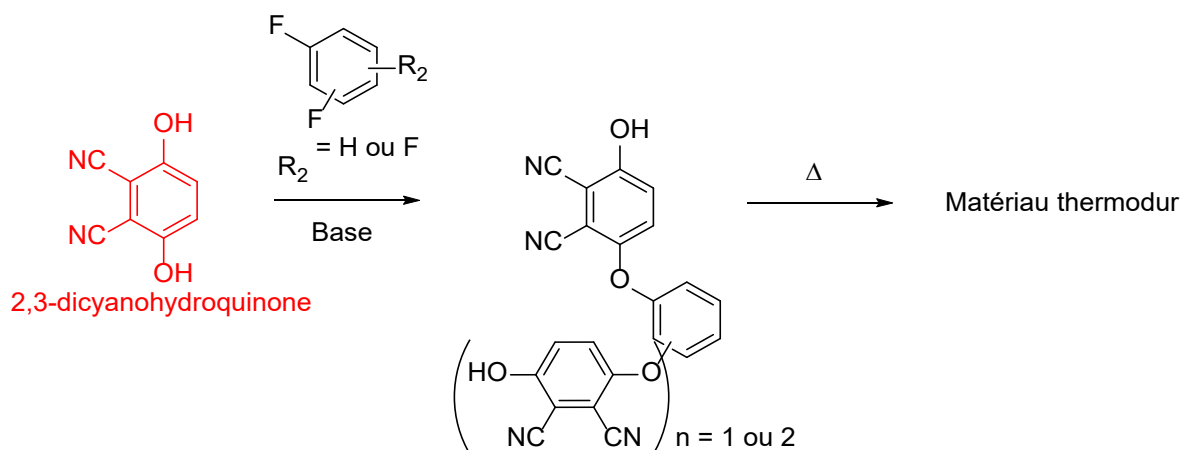


Figure 132 : Nouvelle voie envisagée pour la synthèse de résines phtalonitrile autocatalysées à partir de 2,3-dicyanohydroquinone

En résumé, le Tableau 55 donne un aperçu de résines obtenues et synthétisées lors de cette thèse ainsi que leurs propriétés clés par rapport à des résines commerciales.

Conclusion générale et perspectives

Résine	w%formaldéhyde (%)	w%ophéno	T max Cuisson (°C)	IF (%)	Td5% (°C)	%C (%)
Résine phénolique commerciale de référence	0,2-0,3	18-20	175	99,2	420	58
Résine phénolique optimisée	2,0-3,0	15-20	175	99,1	420	65
Résine phénolique modifiée avec le 2-AP	< 0,1 %	13-17	175	99,0	390	63
Résine 2-HMP + T + NaOH	0	0	175	95,4	412	58
Résine 2-HMP + T + DBU	0	0	175	98,8	390	62
Résine PPN commerciale	0	0	250	99,5	472	70
Résine FPHP + Et ₃ N	0	0	350	97,9	457	69
Résine Phénol + FPHP + Et ₃ N	0	N.D.	350	99,0	459	73

w%formaldéhyde : teneur massique en formaldéhyde libre, w%ophéno : teneur massique en phénol libre, T max cuisson : température maximum de cuisson de la résine, IF : fraction d'insolubles mesurées par extraction Soxhlet dans l'éthanol pour les résines phénoliques et dans l'acétone pour les autres résines, Td5% : température de dégradation à 5 % de perte de masse, %C : rendement carbone, propriétés de dégradation mesurées par ATG (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon) N.D. : non déterminé

Tableau 55 : Propriétés cibles de résines commerciales et de résines obtenus lors des travaux de cette thèse

D'après ce tableau il est mis en évidence, que la résine phénolique avec le 2-aminophéno présente des propriétés très proches de la résine commerciale de référence tout en étant conforme à la réglementation REACH vis à vis du formaldéhyde. Pour pallier le problème du phéno libre, les résines avec le 2-HMP ou le FPHP s'avèrent des alternatives intéressantes tout en montrant des propriétés thermo-mécaniques pertinentes. Enfin, la résine avec le phéno et le FPHP donne les meilleures propriétés thermo-mécaniques parmi les résines synthétisées lors de cette thèse (largement supérieures à la résine commerciale de référence) avec toutefois, une teneur en phéno libre qui restera à déterminer.

Annexes

1. Protocoles expérimentaux du Chapitre 3

1.1. *Synthèse d'une résine phénolique*

Le phénol et le formaldéhyde (37 w% dans l'eau) sont mélangés dans les quantités désirées dans un monocol à 50 °C jusqu'à ce que le milieu soit homogène. L'ammoniaque (28 w% dans l'eau) est ensuite ajoutée au mélange et le milieu est chauffé à la température choisie. La conversion du phénol est suivie par GCMS, une fois la conversion voulue atteinte, le chauffage est coupé. A température ambiante, une faible quantité d'éthanol peut être ajoutée afin de solubiliser le milieu puis la résine est concentrée sous pression réduite.

1.2. *Résine phénolique avec agent modifiant*

Une résine phénolique est synthétisée selon le protocole décrit en 1.1 mais sans concentration sous vide. La teneur en formaldéhyde est mesurée selon la norme ISO 11402 puis l'agent modifiant (1,2 équivalent par rapport au formaldéhyde résiduel) est ajouté à la résine. Avec l'urée et la glycine, la résine a été chauffée 1 h à 60 °C et concentrée sous vide à 40 °C et 40 mbar. Avec les autres agents modifiants, la résine est mélangée 15 min à 40 °C puis concentrée sous vide jusqu'à 40 mbar.

2. Documents annexes du Chapitre 3

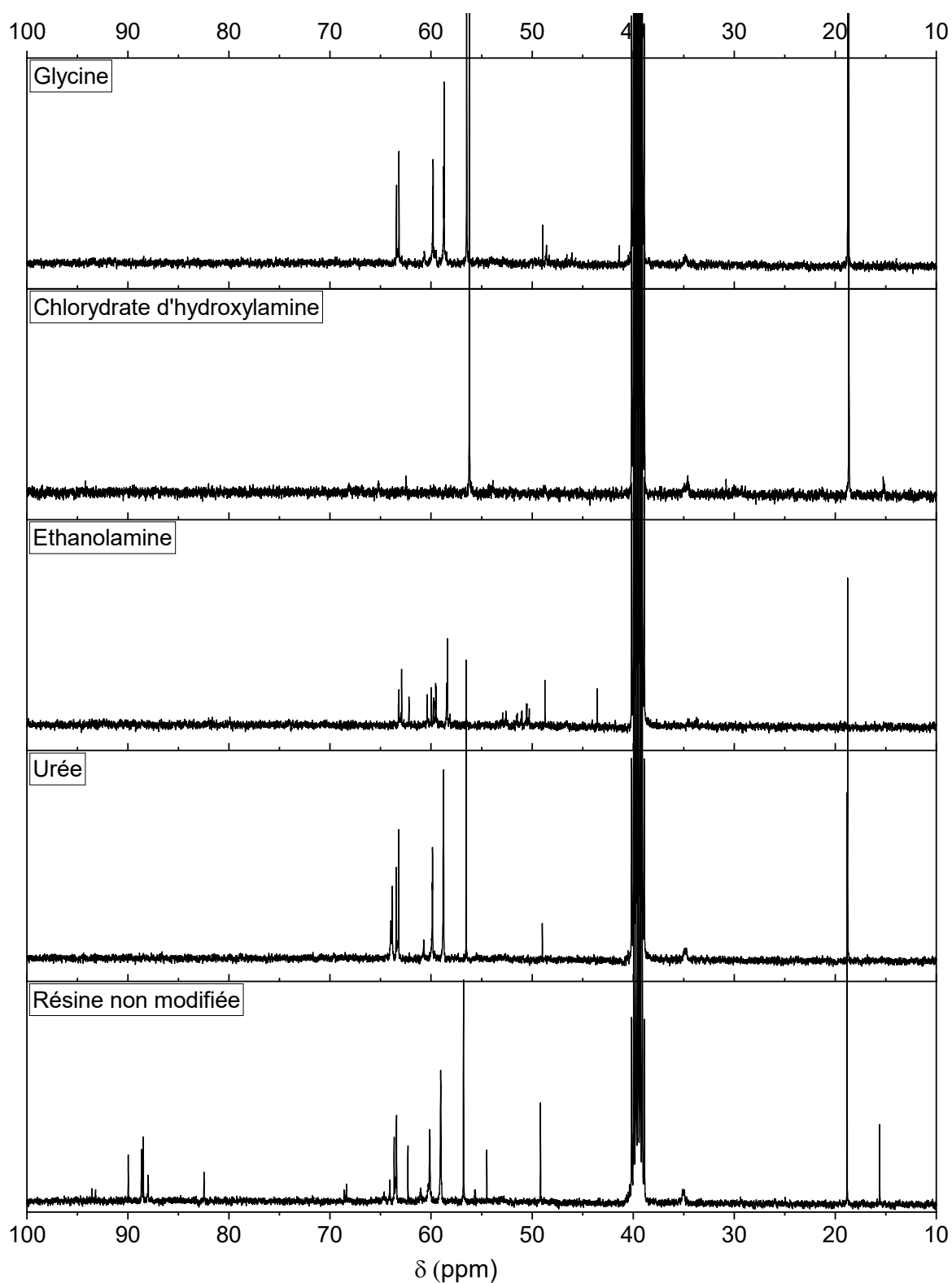


Figure A1 : Spectres RMN ^{13}C des résines phénoliques modifiées avec des amines de la littérature (100 MHz, DMSO- d_6)

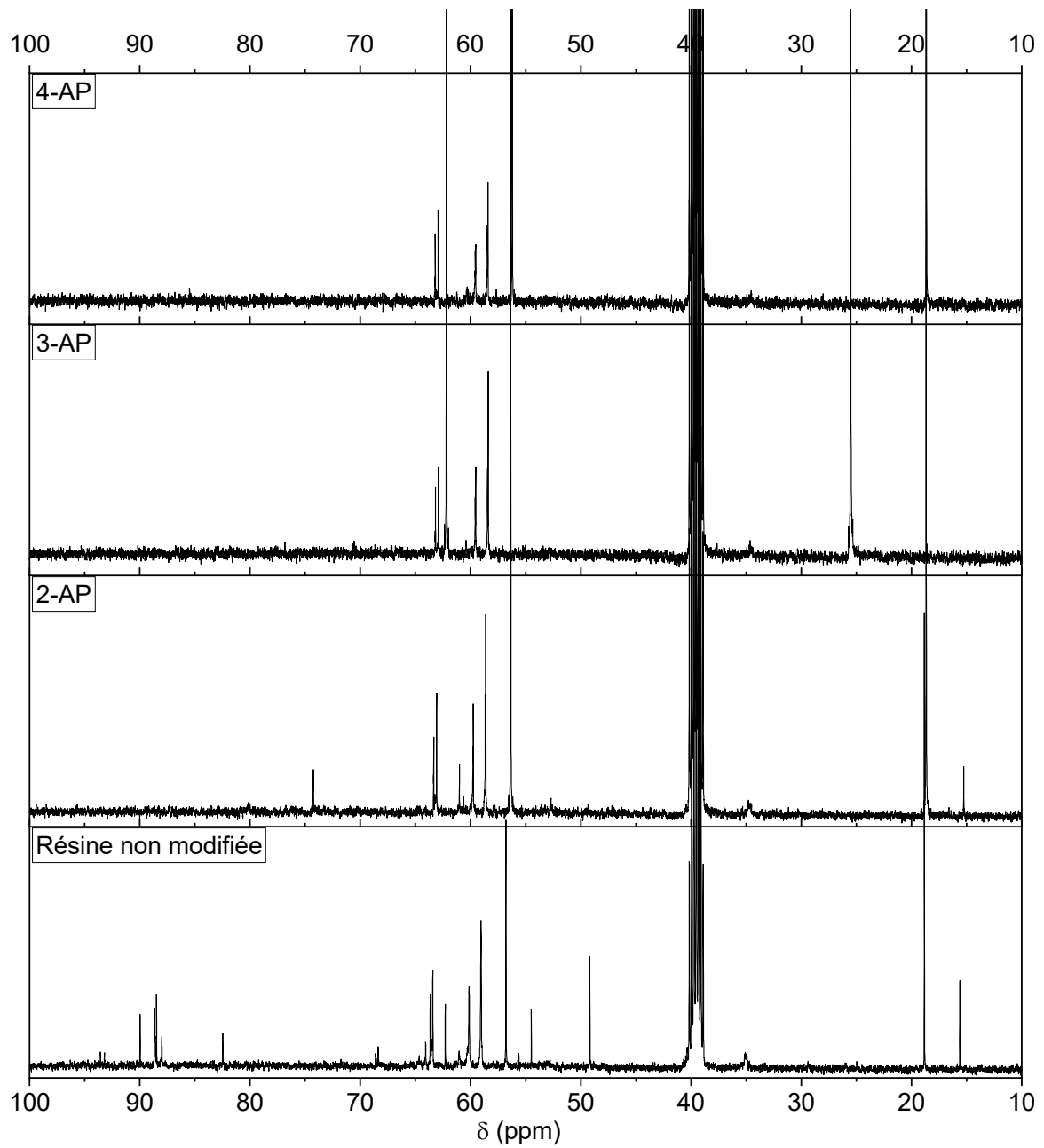


Figure A2 : Spectres RMN ^{13}C des résines phénoliques modifiées avec un aminophénol (100 MHz, DMSO- d_6)

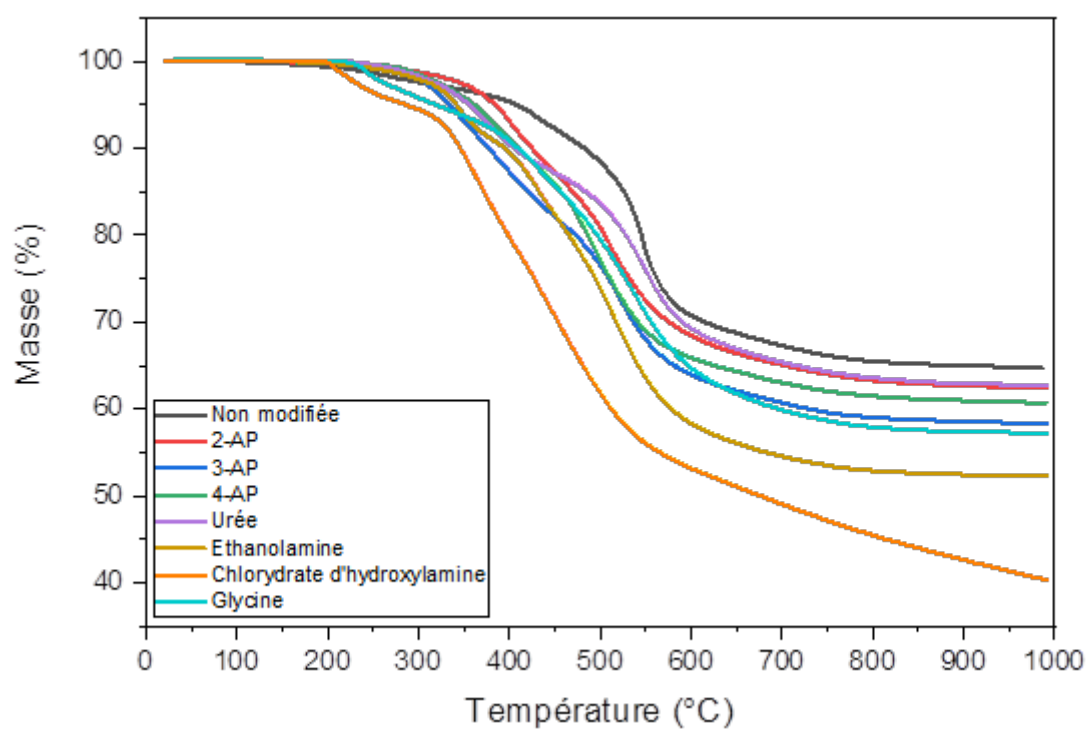


Figure A3 : ATG des différentes résines phénoliques modifiées avec une amine ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon)

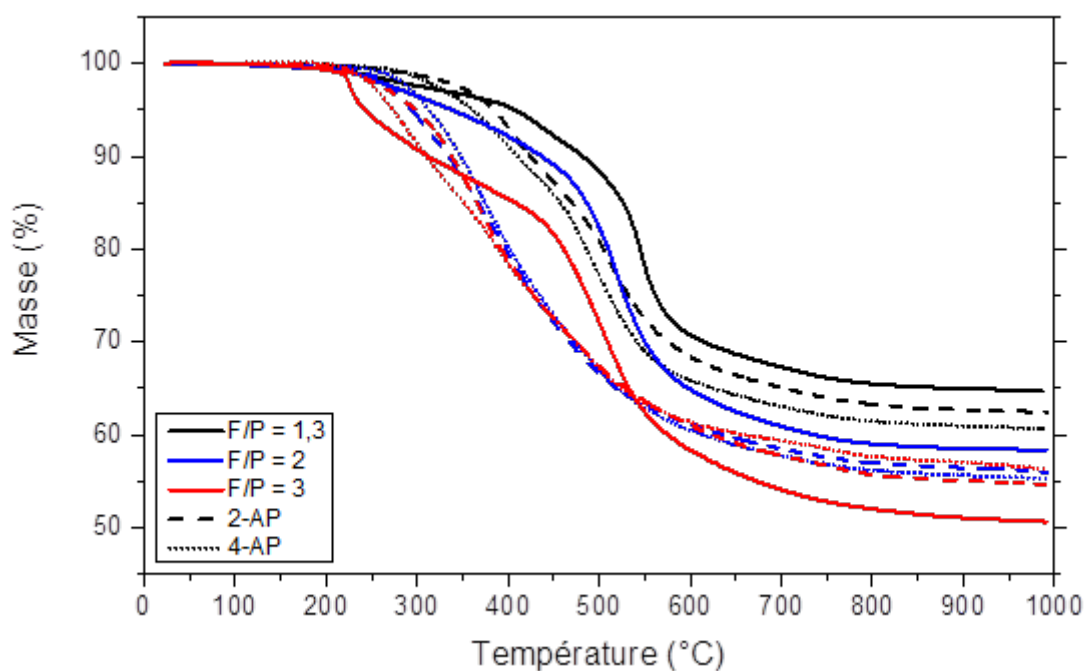
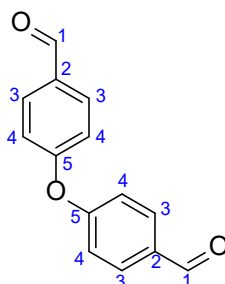


Figure A4 : ATG des résines modifiées avec 2-AP et 4-AP avec différents ratio F/P ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon)

3. Protocoles expérimentaux du Chapitre 4

3.1. Synthèse du 4,4'-oxydibenzaldéhyde (ODB)



ODB

Le 4-hydroxybenzaldéhyde (6,23 g, 50 mmol, 1,0 eq.) et le 4-fluorobenzaldéhyde (7,60 g, 60 mmol, 1,2 eq.) sont ajoutés dans un monocol de 250 mL en présence de DMSO (20 mL) sous atmosphère de N₂. Puis K₂CO₃ (13,82 g, 100 mmol, 2,0 eq.) est ajouté sous agitation magnétique. Le milieu est chauffé 5 h à 110 °C (Suivi par RMN ¹H de la disparition du 4-hydroxybenzaldéhyde). Le chauffage est ensuite arrêté et le mélange est distillé sous vide à 5 mbar à 80 °C. Le résidu obtenu est dissous dans l'AcOEt et il est ajouté de l'eau. La phase aqueuse est extraite deux fois avec AcOEt. Les phases organiques sont rassemblées, lavées deux fois avec de la saumure, séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées sous vide. Le 4,4'-oxydibenzaldéhyde est obtenu sous la forme d'une poudre jaune (m = 10,03 g, rendement = 89 %). Le produit est utilisé sans purification supplémentaire.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ : 7,28 (m, 4H, H₄), 7,98 (m, 4H, H₃), 9,98 (s, 2H, H₁)

RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ : 119,3 (C₄), 132,1 (C₃), 132,4 (C₂), 160,4 (C₅), 191,7 (C₁)

3.2. Synthèse d'une résine phénol / aldéhyde / soude

Le phénol (4,75 g, 50 mmol, 1,0 eq.) et l'aldéhyde (50 x (3/f) mmol avec f le nombre de fonctions aldéhyde du composé) sont fondus à 130 °C puis NaOH à 20 w% dans l'eau (0,10 g, 2,5 mmol, 0,05 eq.) est ajouté et le chauffage est poursuivi durant 30 min. Le chauffage est arrêté et la résine est récupérée (une très faible quantité d'éthanol est éventuellement ajoutée pour diminuer la viscosité et permettre de récupérer la résine) pour cuisson et analyse.

3.3. Synthèse d'une résine phénol / téréphtalaldéhyde / base

3.3.1. Réaction à 80 °C

Le phénol (4,75 g, 50 mmol, 1,0 eq.) et le téréphtalaldéhyde (5,08 g, 38mmol, 0,75 eq.) sont solubilisés dans l'éthanol puis NaOH à 20 w% dans l'eau (0,10 g, 2,5 mmol, 0,05 eq.) est ajouté et le chauffage est poursuivi durant 1 h. Le chauffage est ensuite arrêté et le milieu est distillé sous vide à 40 °C pour éliminer une partie de l'éthanol.

3.3.2. Réaction à 130 °C

Le noyau phénolique (4,75 g, 50 mmol, 1,0 eq.) et le téréphtalaldéhyde (5,08 g, 38 mmol, 0,75 eq.) sont fondus à 130 °C puis la base (0,10 g, 2,5 mmol, 0,05 eq.) est ajoutée et le chauffage est poursuivi durant 30 min. Le chauffage est ensuite arrêté et la résine est récupérée (une très faible quantité d'éthanol est éventuellement ajoutée pour diminuer la viscosité et permettre de récupérer la résine) pour cuisson et analyse.

3.4. Synthèse des résines noyau phénolique / téréphtalaldéhyde / 5 % NaOH

3.4.1. Composé à un groupement activant

Le noyau phénolique (50 mmol, 1,0 eq.) et le téréphtalaldéhyde (50 x (f/4) mmol avec f la fonctionnalité du noyau phénolique), sont fondus à 130 °C puis NaOH à 20 w% dans l'eau (0,10 g, 2,5 mmol, 0,05 eq.) est ajouté et le chauffage est poursuivi durant 30 min. Le chauffage est ensuite arrêté et la résine est récupérée (une très faible quantité d'éthanol est éventuellement ajoutée pour diminuer la viscosité et permettre de récupérer la résine) pour cuisson et analyse.

3.4.2. Composé à deux groupements activants

Le noyau phénolique (50 mmol, 1,0 eq.) et le téréphtalaldéhyde (50 x (f/4) mmol avec f la fonctionnalité du noyau phénolique) sont mélangés à 40 °C avec ~ 20 mL d'éthanol durant 5 min. Puis NaOH à 20 w% dans l'eau (0,10 g, 2,5 mmol, 0,05 eq.) est ajouté et le milieu est chauffé 30 min à 80 °C. Après quoi le chauffage est arrêté et le milieu distillé (~ 5 min) sous vide à 40 °C pour éliminer une partie de l'éthanol.

3.4.3. Composé à trois groupements activants

Le noyau phénolique (50 mmol, 1,0 eq.) et le téréphtalaldéhyde (50 x (f/4) mmol avec f la fonctionnalité du noyau phénolique) sont mélangés à 40 °C avec ~ 20 mL d'éthanol durant 5 min. Puis NaOH à 20 w% dans l'eau (0,10 g, 2,5 mmol, 0,05 eq.) est ajouté et le

milieu est chauffé 30 min à 40 °C. Puis le milieu est distillé (~ 5 min) sous vide à 40 °C afin d'éliminer une partie de l'éthanol.

3.5. Synthèse des résines noyau phénolique / 0,3 eq téréphtalaldéhyde / 5 % soude

Protocoles identiques à 3.4 mais en utilisant systématiquement 15 mmol (0,3 eq.) de téréphtalaldéhyde.

3.6. Synthèse des résines noyau phénolique / téréphtalaldéhyde / 5 % DBU

Protocoles identiques à 3.4 mais en utilisant systématiquement 2,5 mmol (0,05 eq.) de DBU au lieu de NaOH.

4. Documents annexes du Chapitre 4

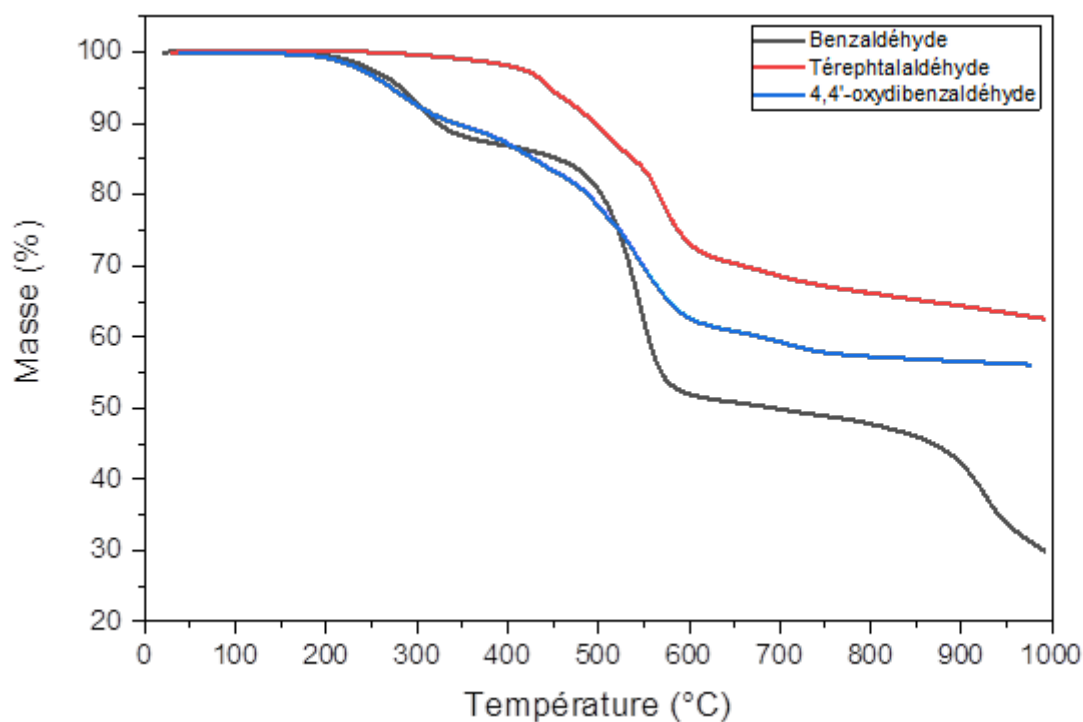


Figure A5 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines phénol / aldéhyde aromatique / 5% NaOH (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

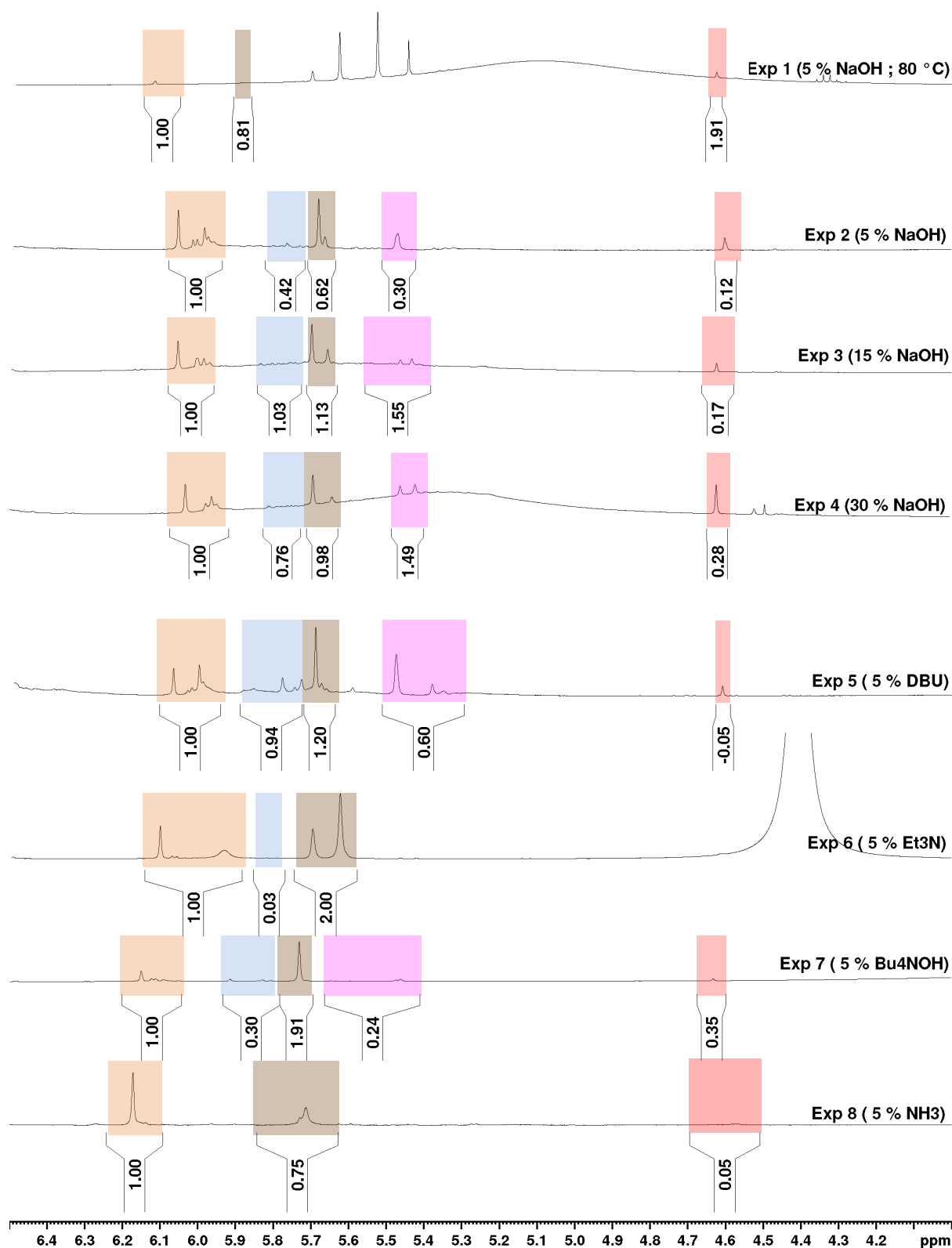
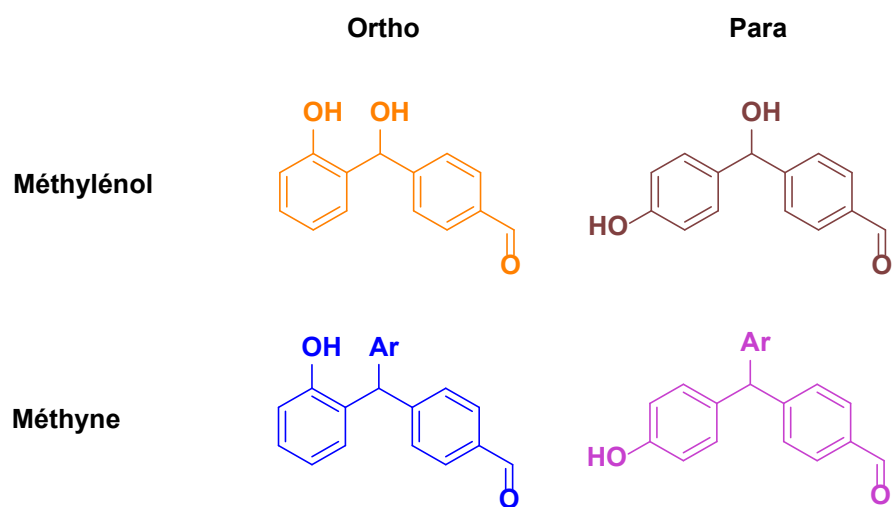


Figure A6 : Spectres RMN ^1H des résines phénol / téréphtalaldéhyde en présence de différentes conditions catalytiques (400 MHz, DMSO-d_6)

En rouge CH₂ de l'alcool benzylique issue de la réaction de Cannizzaro et code couleur ci-dessous.



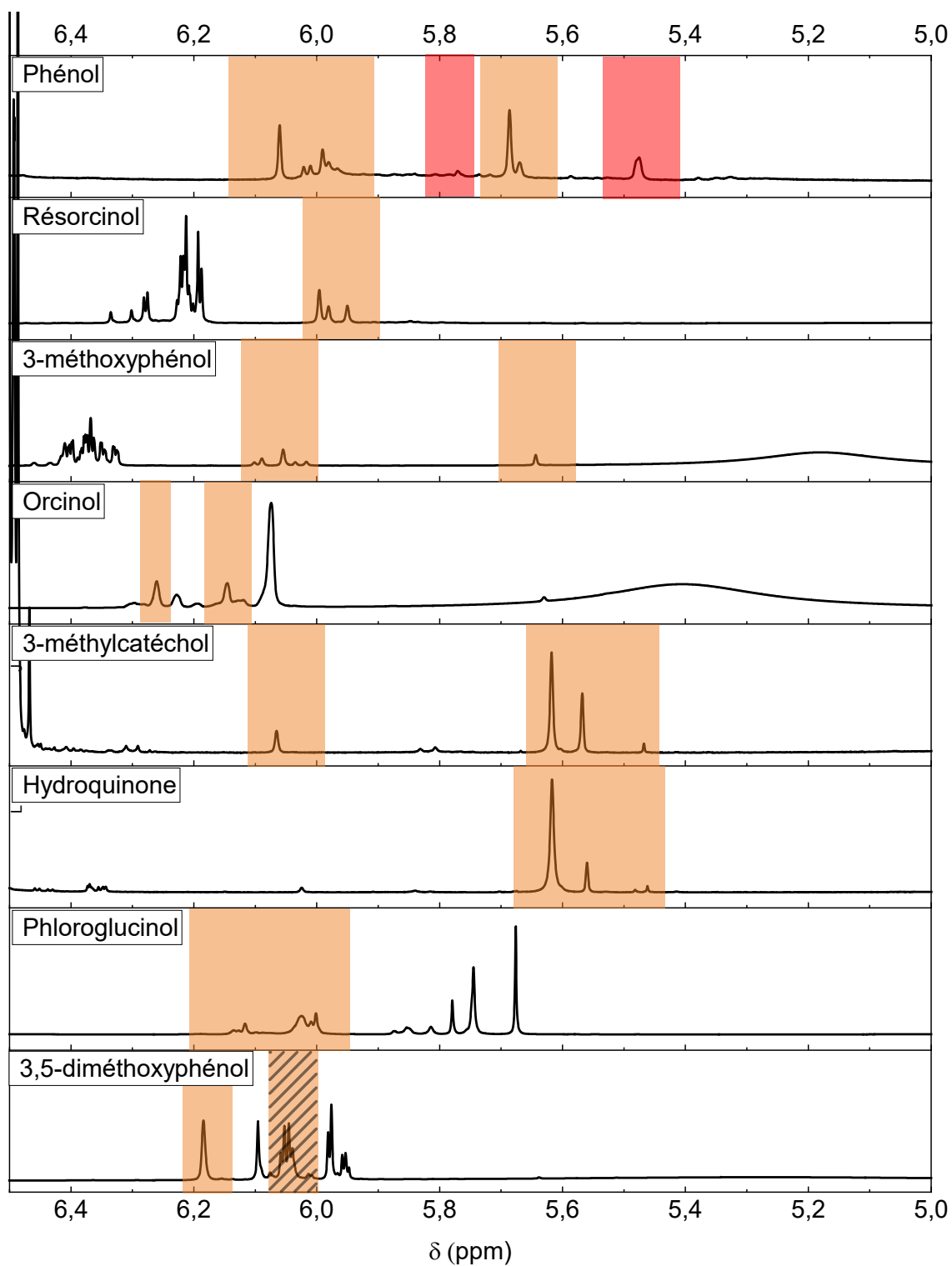
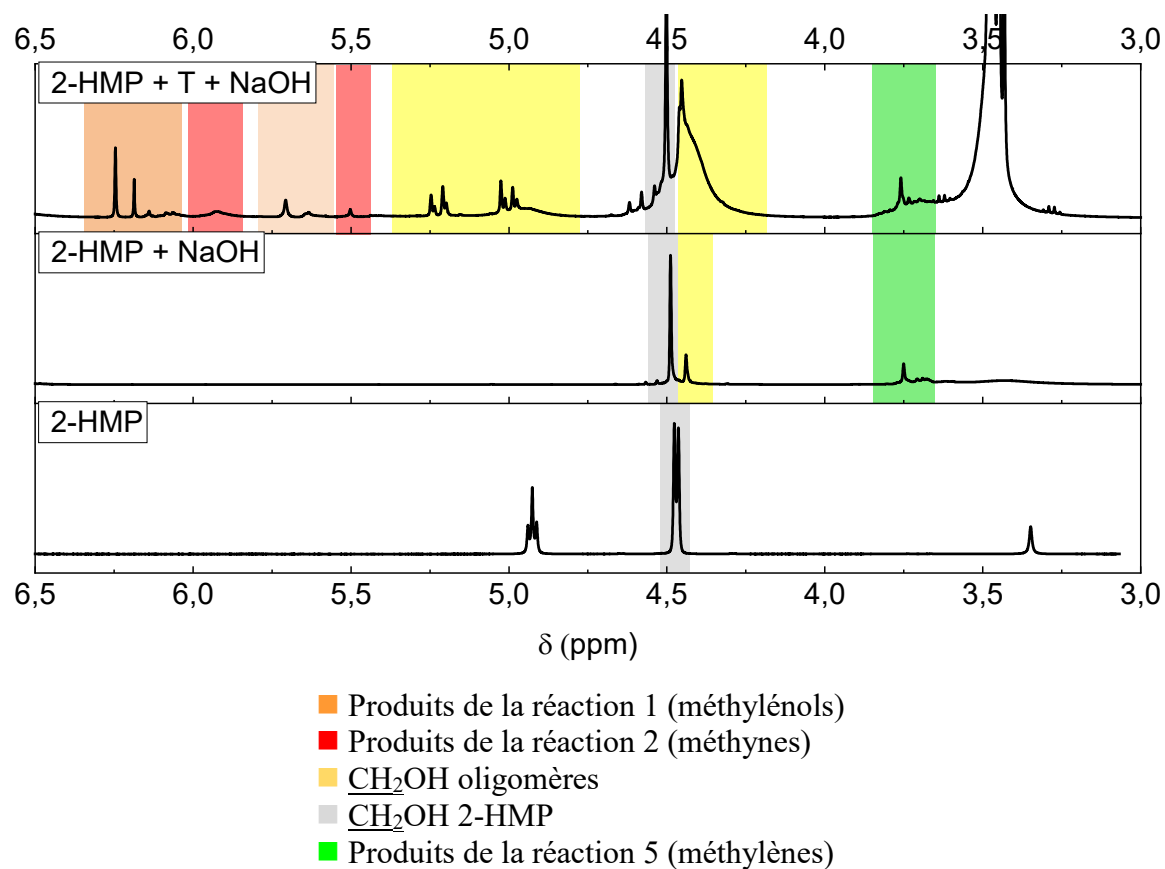
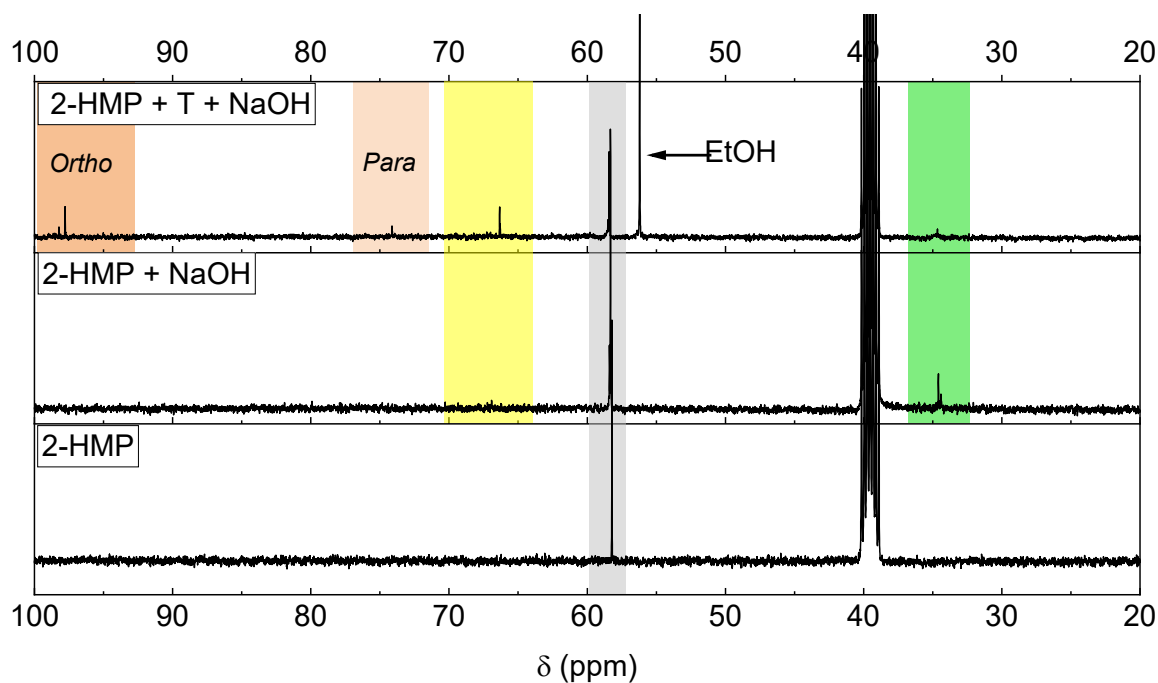
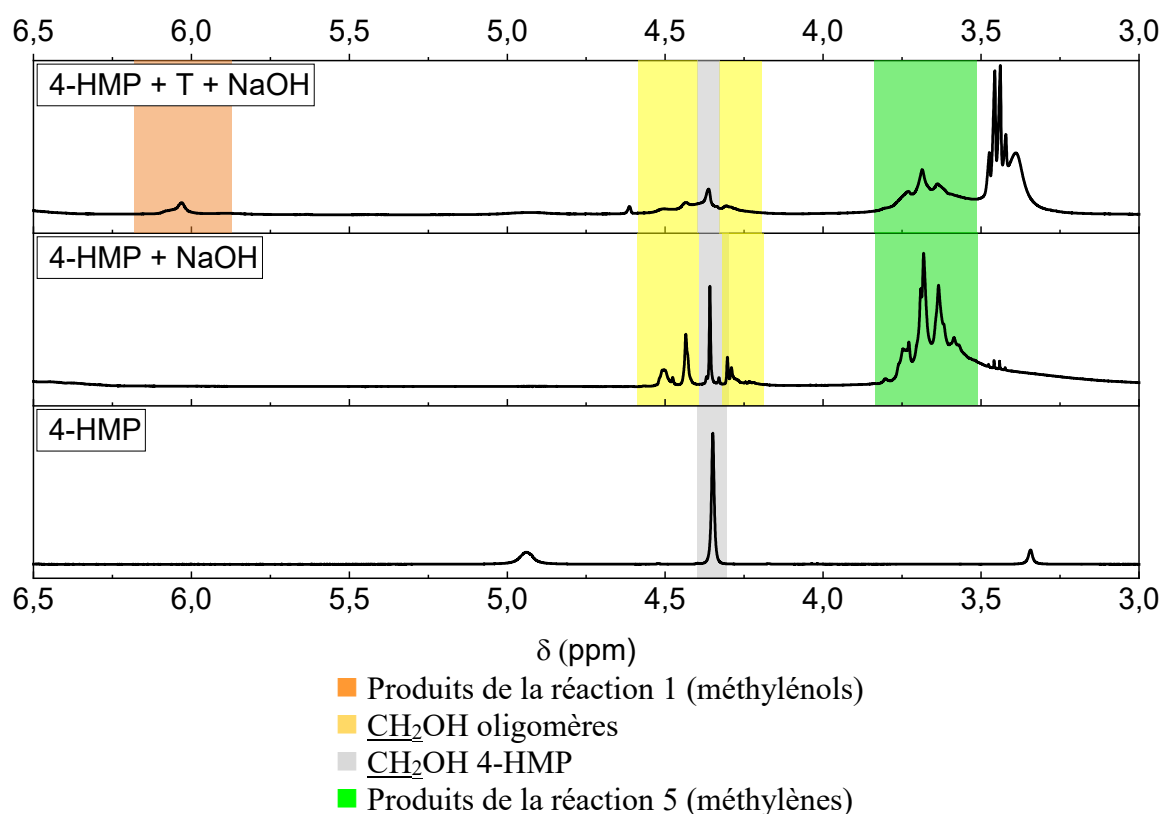
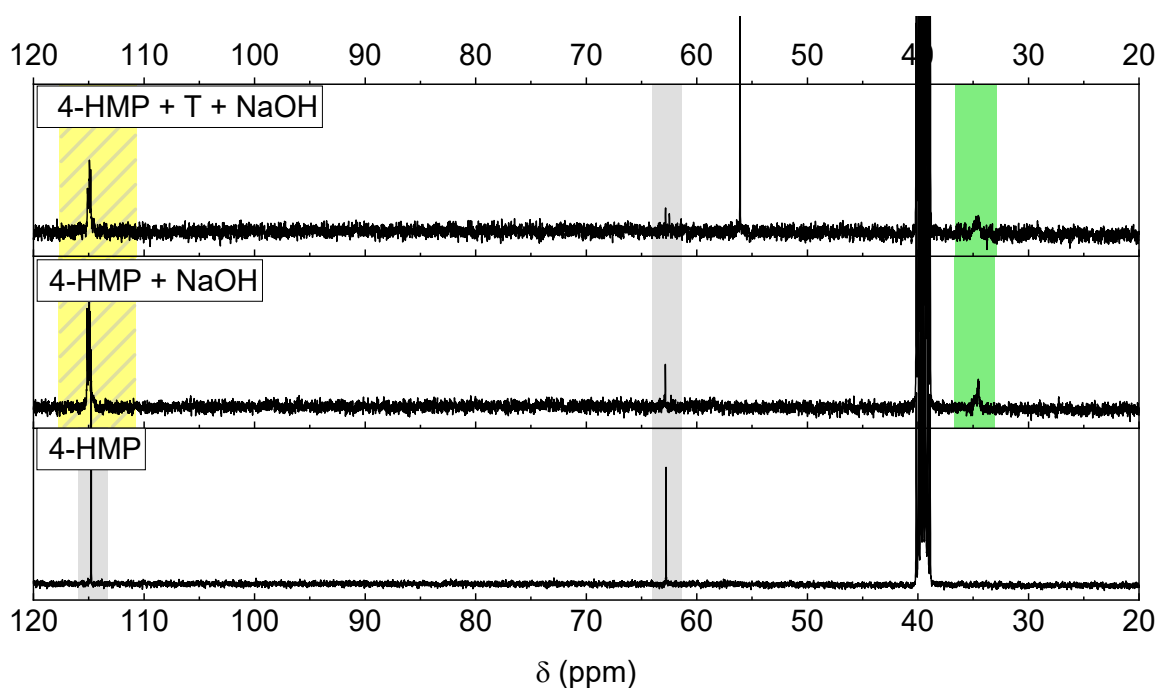


Figure A7 : Spectres RMN ^1H dans le DMSO-d_6 des résines noyau phénolique/téréphtalaldéhyde/NaOH (400 MHz, DMSO-d_6)

Figure A8 : Spectres RMN ^1H des résines à base de 2-HMP (400 MHz, DMSO-d_6)Figure A9 : Spectres RMN ^{13}C des résines à base de 2-HMP (100 MHz, DMSO-d_6)

Figure A10 : Spectres RMN ^1H des résines à base de 4-HMP (400 MHz, DMSO-d_6)Figure A11 : Spectres RMN ^{13}C des résines à base de 4-HMP (100 MHz, DMSO-d_6)

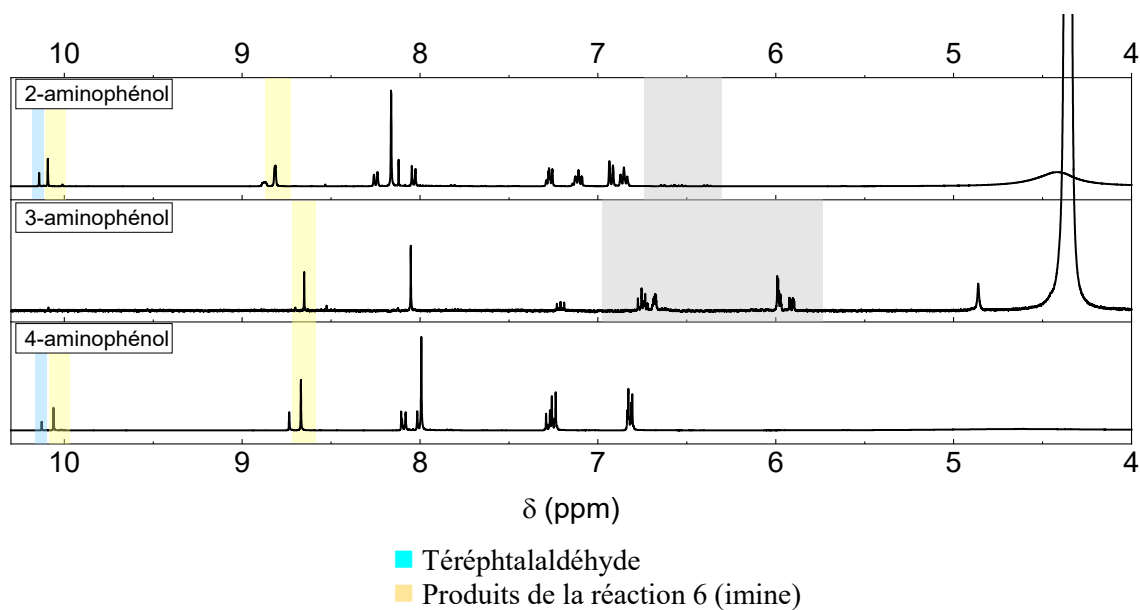


Figure A12 : Spectres RMN ^1H des résines à base d'aminophénol (400 MHz, DMSO-d_6)

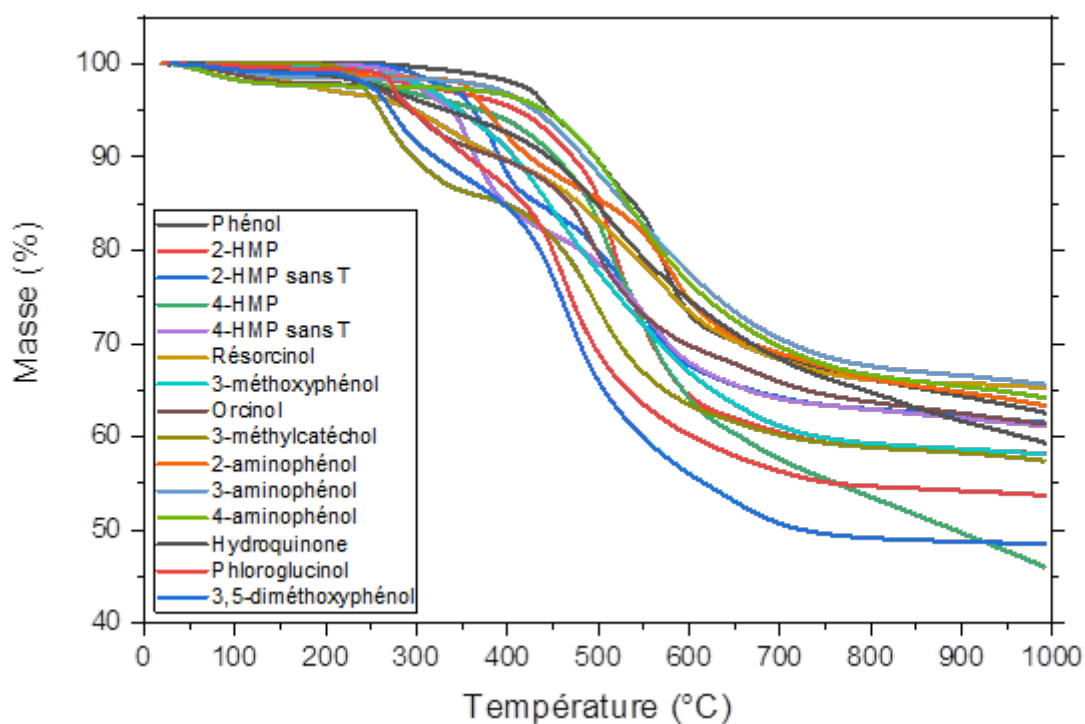


Figure A13 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / NaOH ($20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon)

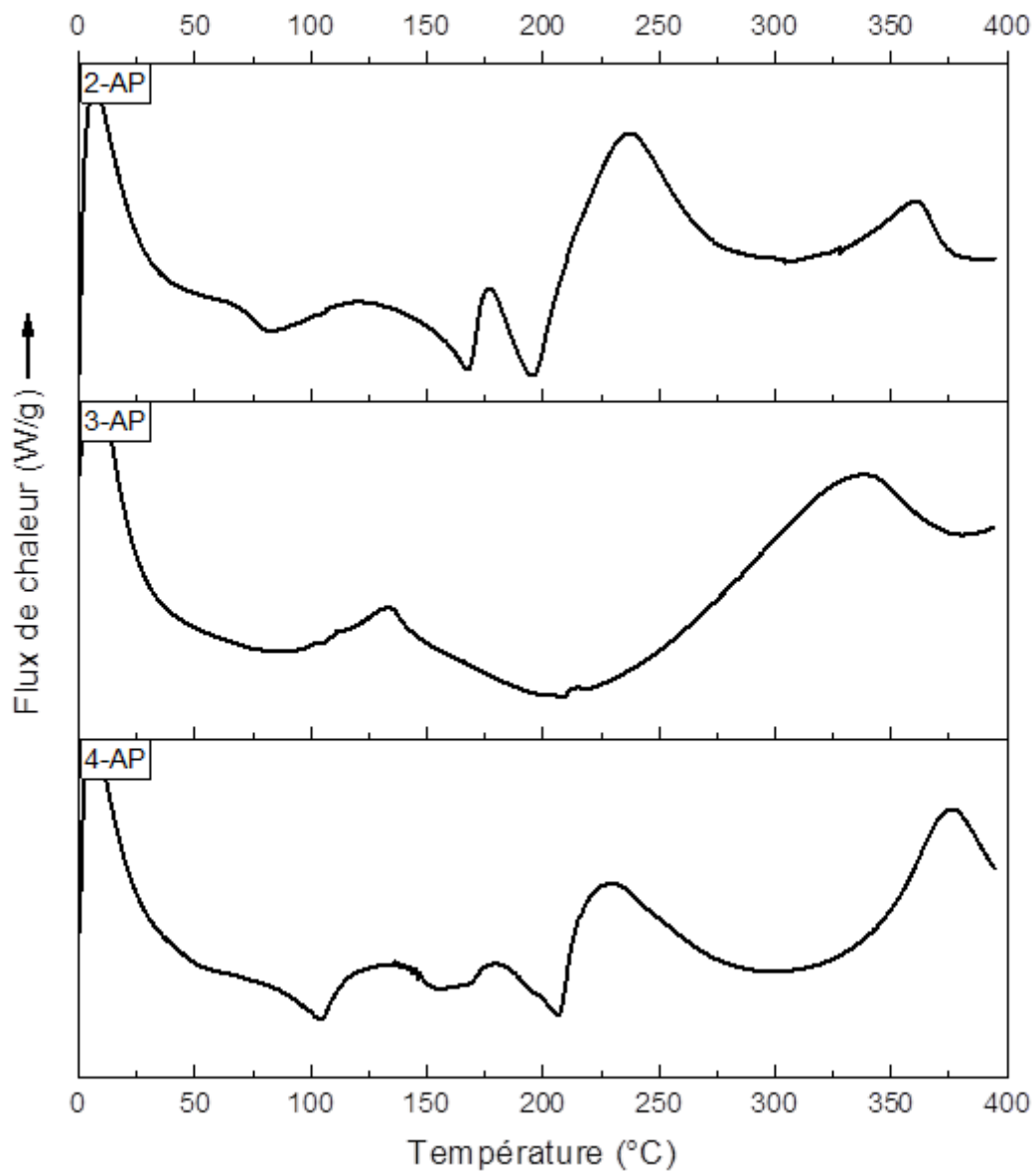


Figure A14 : Analyses DSC en capsule haute pression des résines aminophénol / téréphtalaldéhyde / NaOH (10 °C.min⁻¹)

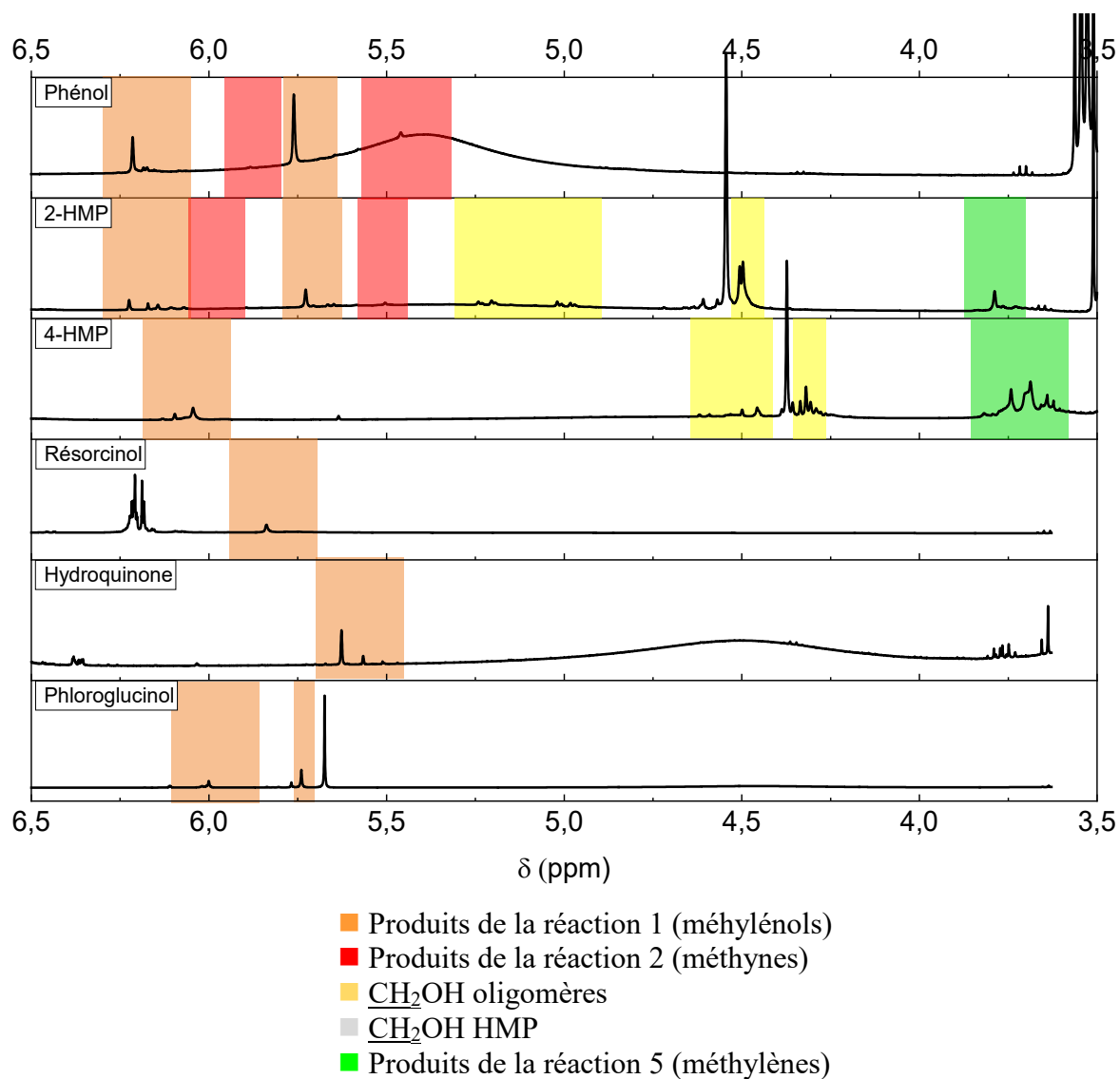


Figure A15 : Spectres RMN ^1H des résines noyaux phénoliques / 0,3 eq. téréphtalaldéhyde / NaOH (400 MHz, DMSO- d_6)

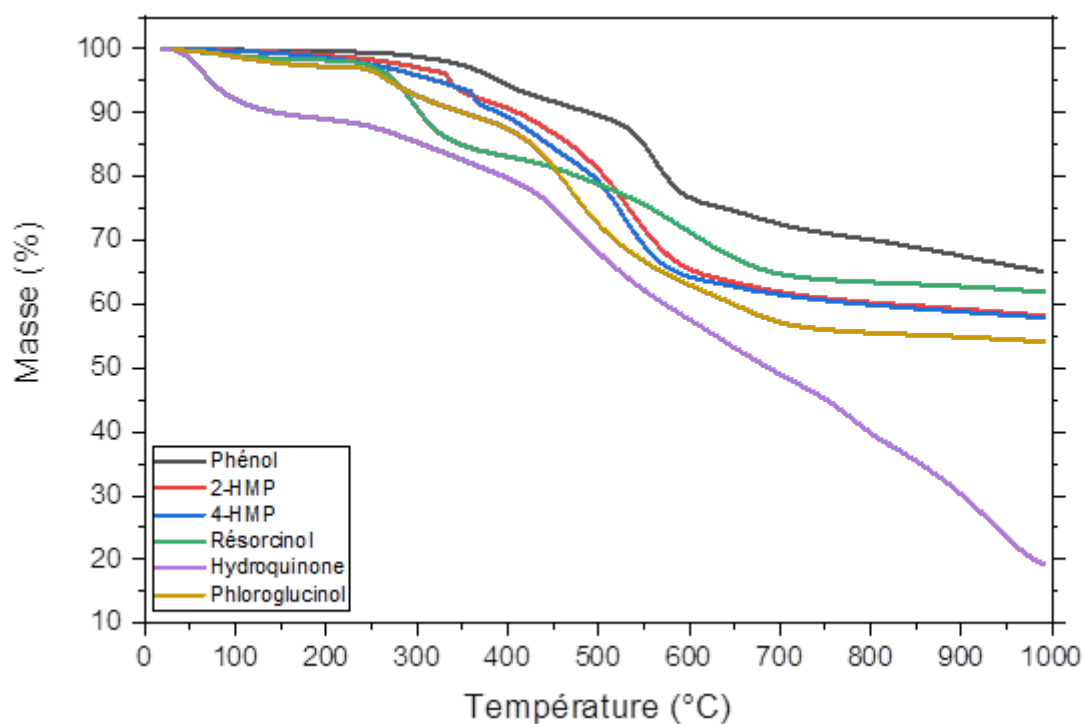


Figure A16 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / 0,3 eq. téréphthalaldéhyde / NaOH (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

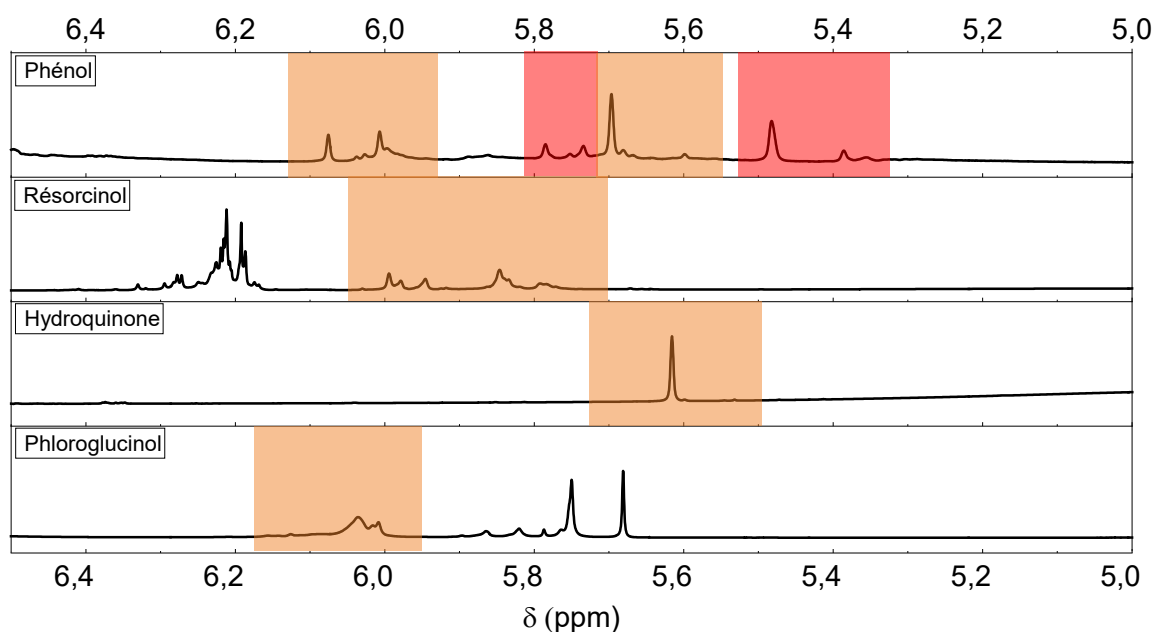


Figure A17 : Spectres RMN ¹H des résines noyaux phénoliques non fonctionnalisés / téréphthalaldéhyde / DBU (400 MHz, DMSO-d₆)

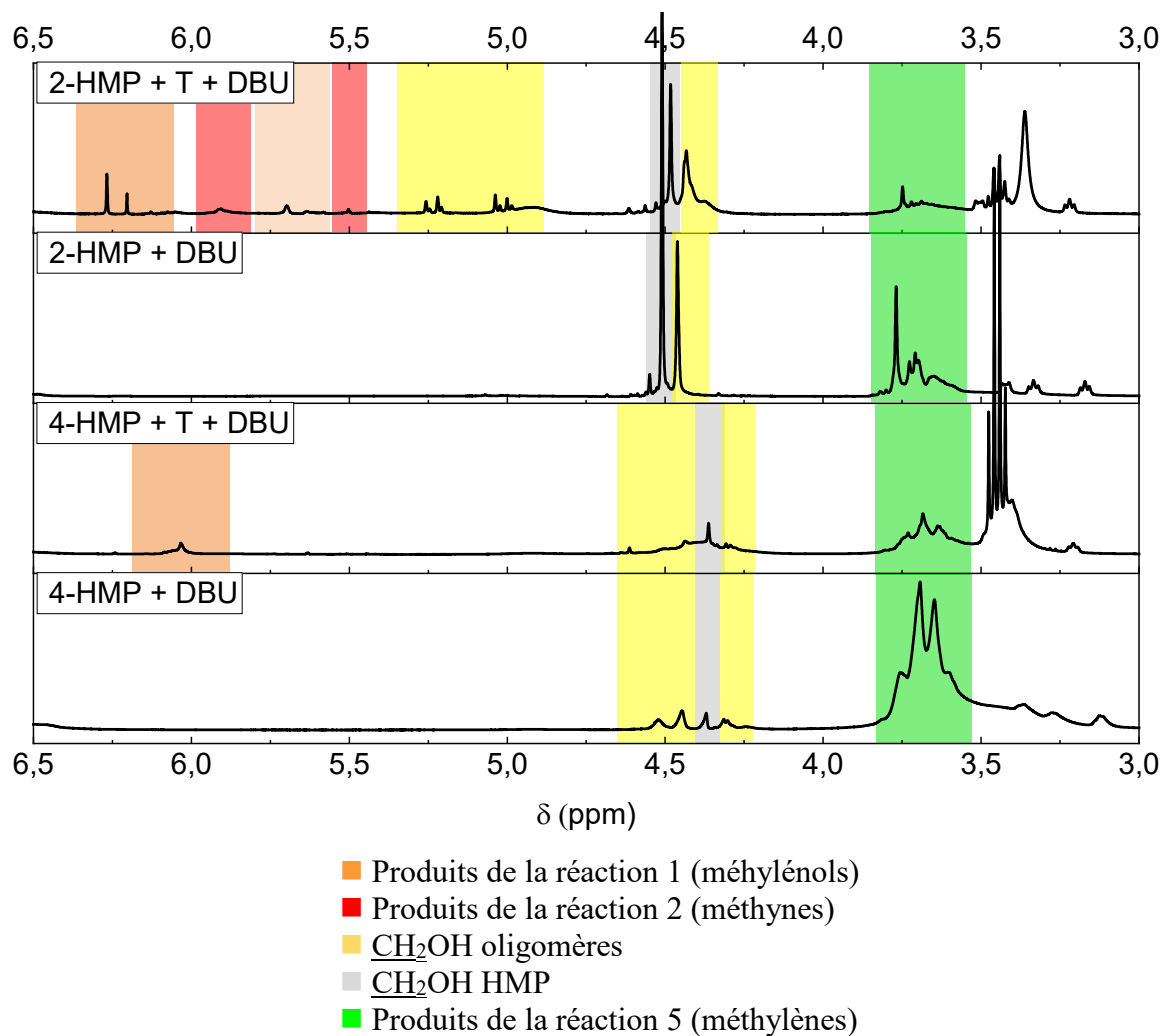


Figure A18 : Spectres RMN ^1H des résines HMP/téréphtalaldéhyde/DBU (400 MHz, DMSO-d_6)

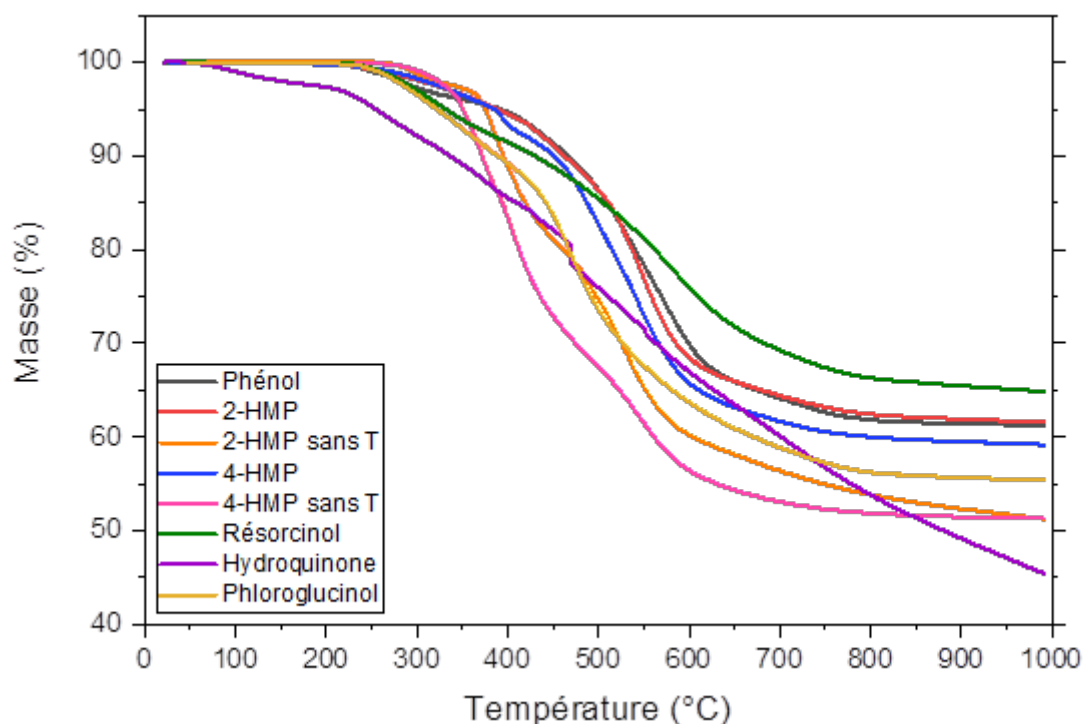


Figure A19 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) des résines noyaux phénoliques / téréphtalaldéhyde / DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

5. Protocoles expérimentaux du Chapitre 5

5.1. Voie 1

5.1.1. Synthèse d'une formulation à base de 2,3-DCNHQ sans aldéhyde

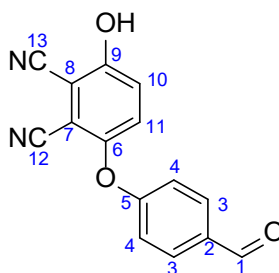
Dans un monocol de 50 mL, le 2,3-dicyanohydroquinone (1,63 g, 10 mmol, 1,0 eq.) est présolubilisé dans l'acétonitrile (10 mL) puis le DBU ou la Et₃N est ajouté (5 mmol, 0,5 eq.) et le milieu est chauffé à 90 °C durant 24 h. Après quoi le chauffage est coupé et le milieu est ramené à température ambiante et distillé sous vide.

5.1.2. Synthèse d'une formulation à partir de 2,3-DCNHQ avec aldéhyde

Dans un monocol de 50 mL, le 2,3-dicyanohydroquinone (1,63 g, 10 mmol, 1 eq.) est présolubilisé dans l'acétonitrile (10 mL) puis DBU ou Et₃N est ajouté (5 mmol, 0,5 eq.). Le mélange est agité 5 min puis l'aldéhyde (10 x (3/f) mmol avec f la fonctionnalité de l'aldéhyde) est ajouté et le milieu est chauffé à 90 °C durant 24 h. Après quoi le chauffage est coupé et le milieu est ramené à température ambiante et distillé sous vide.

5.2. Voie 2

5.2.1. Synthèse du 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphthalonitrile (FPHP)



FPHP

Dans un ballon monocol de 250 mL sous azote sont introduits la 2,3-dicyanohydroquinone (8,60 g, 0,053 mol, 1,0 eq.), le DMSO (50 mL) et le 4-fluorobenzaldéhyde (7,99 g, 0,063 mol, 1,2 eq.). Le mélange est agité et une fois homogène le carbonate de potassium (21,81 g, 0,158 mol, 3 eq.) est ajouté puis le milieu est chauffé à 110 °C durant 4 h. En fin de réaction, le chauffage est stoppé et le mélange est distillé sous vide à 75 °C et 5 mbar afin d'éliminer l'excès de 4-fluorobenzaldéhyde ainsi qu'une partie du DMSO. Le résidu est transféré dans un erlenmeyer et 500 mL d'eau sont ajoutés et le pH est ramené à ~5 à l'aide d'une solution de HCl 1 M. Ensuite la phase aqueuse est extraite 3 fois avec de l'acétate d'éthyle, puis les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées sous vide. La poudre obtenue est ensuite gardée 12 h à 50 °C et sous un vide de 1 mbar. Le 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphthalonitrile est alors obtenu sous forme d'une poudre jaune (m = 11,94 g, rendement = 85 %). Le produit est utilisé sans purification supplémentaire.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ : 7,21 (m, 2H, H₄), 7,35 (d, *J* = 9,4 Hz, 1H, H₁₀), 7,49 (d, *J* = 9,4 Hz, 1H, H₁₁), 7,92 (m, 2H, H₃), 9,92 (s, 1H, H₁), 12,03 (s, 1H, OH)

RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ : 101,2 (C₈), 107,8 (C₇), 113,1 (C₁₃), 113,8 (C₁₂), 117,5 (C₄), 123,9 (C₁₀), 128,29 (C₁₁), 132,1 (C₃), 132,2 (C₂), 149,2 (C₅), 158,6 (C₆ ou C₉), 161,2 (C₆ ou C₉), 191,7 (C₁)

IR (KBr, cm⁻¹) : 946 ; 1160 ; 1221 ; 1256 ; 1450 ; 1493 ; 1597 ; 1665 ; 2234 ; 3080

5.2.2. Synthèse d'une formulation à partir de FPHP et d'une base

Le 3-(4-formylphénoxy)-6-hydroxyphthalonitrile (0,53 g, 2 mmol, 1 eq.) est solubilisé dans l'acétonitrile (5 mL) puis le DBU ou la Et₃N (1 mmol, 0,5 eq.) est ajouté et le milieu est chauffé à 90 °C durant 24 h. Après quoi le chauffage est arrêté et le milieu ramené à température ambiante puis distillé sous vide.

5.2.3. Synthèse d'une formulation à partir de FPHP et d'un noyau phénolique

5.2.3.1. *Phénol*

Dans un ballon monocol de 50 ml, le FPHP (1,20 g, 4,5 mmol, 1,5 eq.) est présolubilisé dans l'acétonitrile (10 ml) puis le phénol (0,285 g, 3,0 mol, 1 eq.) et la triéthylamine (0,152 g, 1,5 mmol, 0,5 eq.) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité mécaniquement et chauffé à 90 °C durant 24 h. Le milieu est ramené à température ambiante, puis distillé sous vide à 40 °C jusqu'à l'obtention d'une résine jaune avec une masse $m = 2,94$ g.

5.2.3.2. *Résorcinol*

Dans un ballon monocol de 50 ml, le FPHP (1,20 g, 4,5 mmol, 1,5 eq.) est présolubilisé dans l'acétonitrile (10 ml) puis le résorcinol (0,330 g, 3,0 mmol, 1 eq.) et la triéthylamine (0,152 g, 1,5 mol, 0,5 eq.) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité mécaniquement et chauffé à 90 °C durant 24 h. Le milieu est ramené à température ambiante, puis distillé sous vide à 40 °C jusqu'à l'obtention d'une résine orange avec une masse $m = 2,76$ g.

5.2.3.3. *Phloroglucinol*

Dans un ballon monocol de 50 ml, le FPHP (1,20 g, 4,5 mmol, 1,5 eq.) est présolubilisé dans l'acétonitrile (10 ml) puis le phloroglucinol (0,382 g, 3,0 mmol, 1 eq.) et la triéthylamine (0,152 g, 1,5 mmol, 0,5 eq.) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité mécaniquement et chauffé à 90 °C durant 24 h. Le milieu est ramené à température ambiante, et un solide vitreux marron est obtenu avec une masse $m = 2,81$ g.

5.2.4. Synthèse d'une formulation à partir de FPHP et de 2-HMP

Dans un ballon monocol de 50 ml, le 2-HMP (0,627 g, 5 mmol, 1 eq.) est fondu à 130 °C puis le FPHP (1,34 g, 5 mmol, 1 eq.) est introduit avec une très faible quantité d'éthanol pour avoir un milieu homogène. Enfin le DBU (0,038 g, 0,25 mmol, 0,05 eq.) est ajouté et le milieu gardé 30 min à 130 °C sous agitation mécanique et sans réfrigérant. Une résine brune est ensuite récupérée avec une masse $m = 3,71$ g.

5.2.5. Synthèse d'une formulation à partir de FPHP et de 2-AP

Dans un ballon monocol de 50 ml, le FPHP (1,34 g, 5 mmol, 1 eq.), le 2-aminophénol (0,55 g, 5 mmol, 1 eq.) et l'éthanol (10 ml) sont introduits. Le milieu est chauffé à reflux durant 1 h puis la triéthylamine (0,256 g, 2,5 mmol, 0,05 eq.) est ajoutée et le chauffage

poursuivi 24 h. Le chauffage est ensuite arrêté, le milieu ramené à température ambiante et distillé sous vide à 40 °C jusqu'à l'obtention d'une résine rouge avec une masse $m = 3,82$ g.

6. Documents annexes du Chapitre 5

6.1. Voie 1

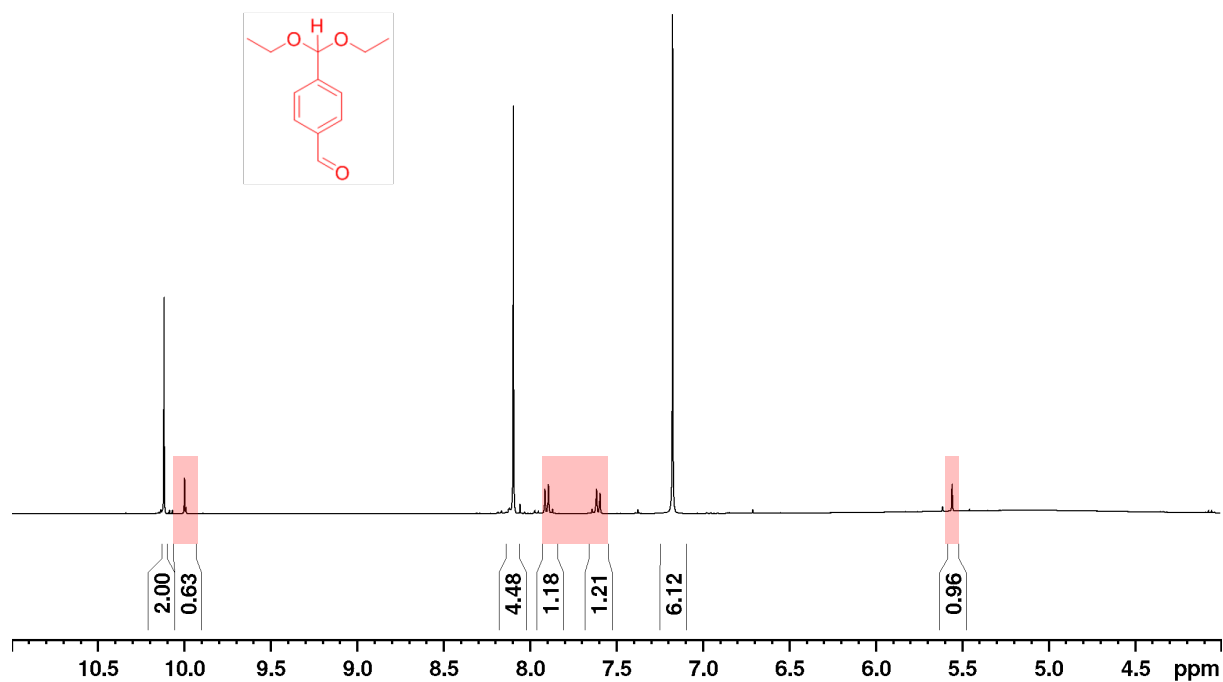
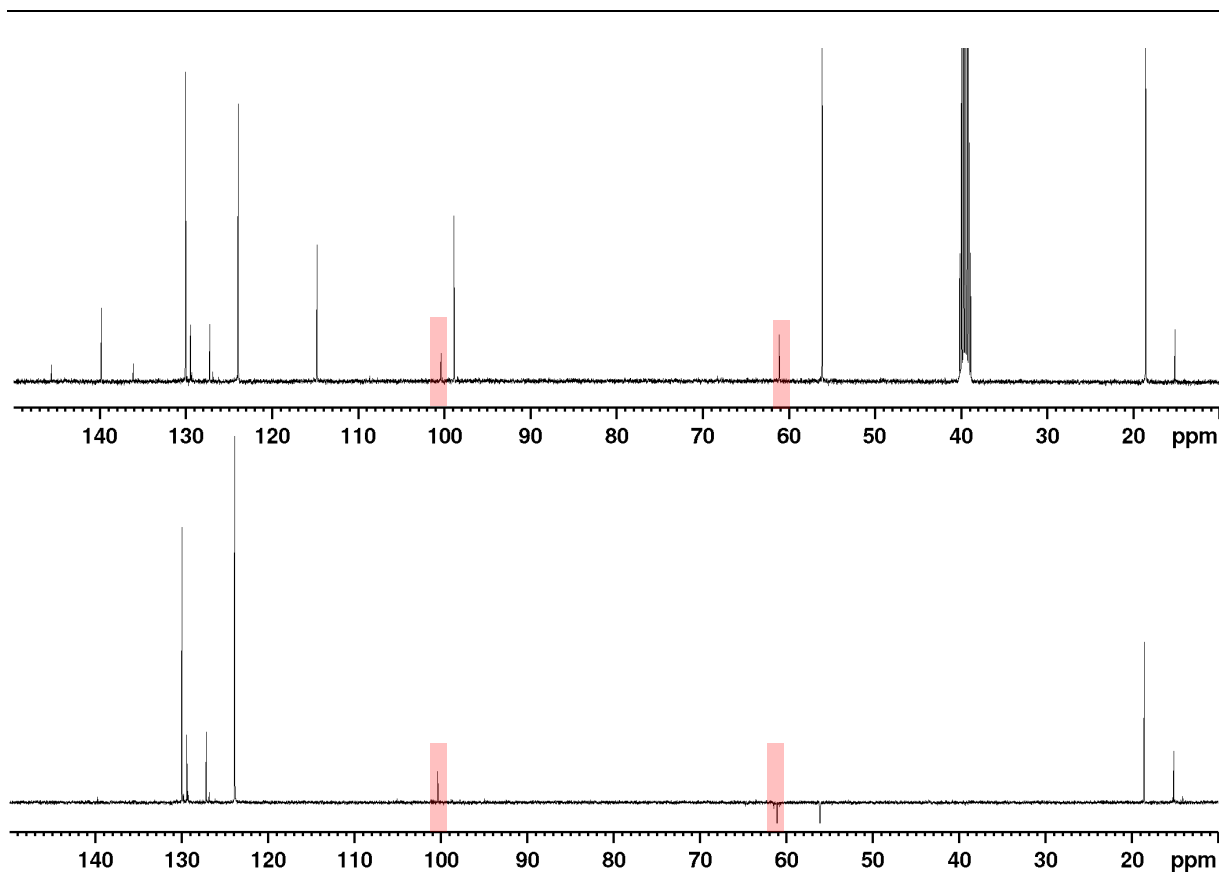
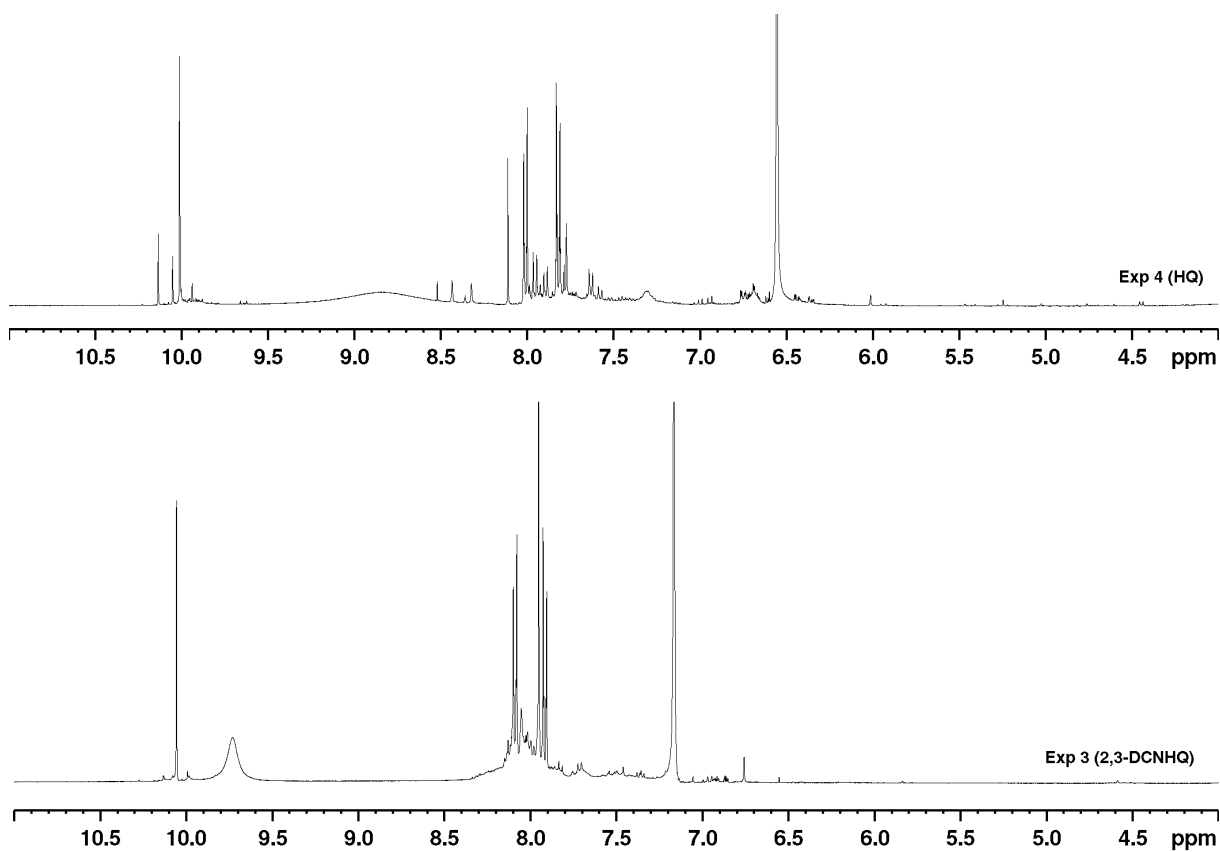


Figure A20 : Spectre RMN ^1H de l'expérience 7 (EtOH) (400 MHz, DMSO- d_6)

Figure A21 : Spectres ^{13}C et DEPT 135 de l'expérience 7 (EtOH) (400 MHz, DMSO- d_6)Figure A22 : Spectres RMN ^1H des expériences 3 et 4 (400 MHz, DMSO- d_6)

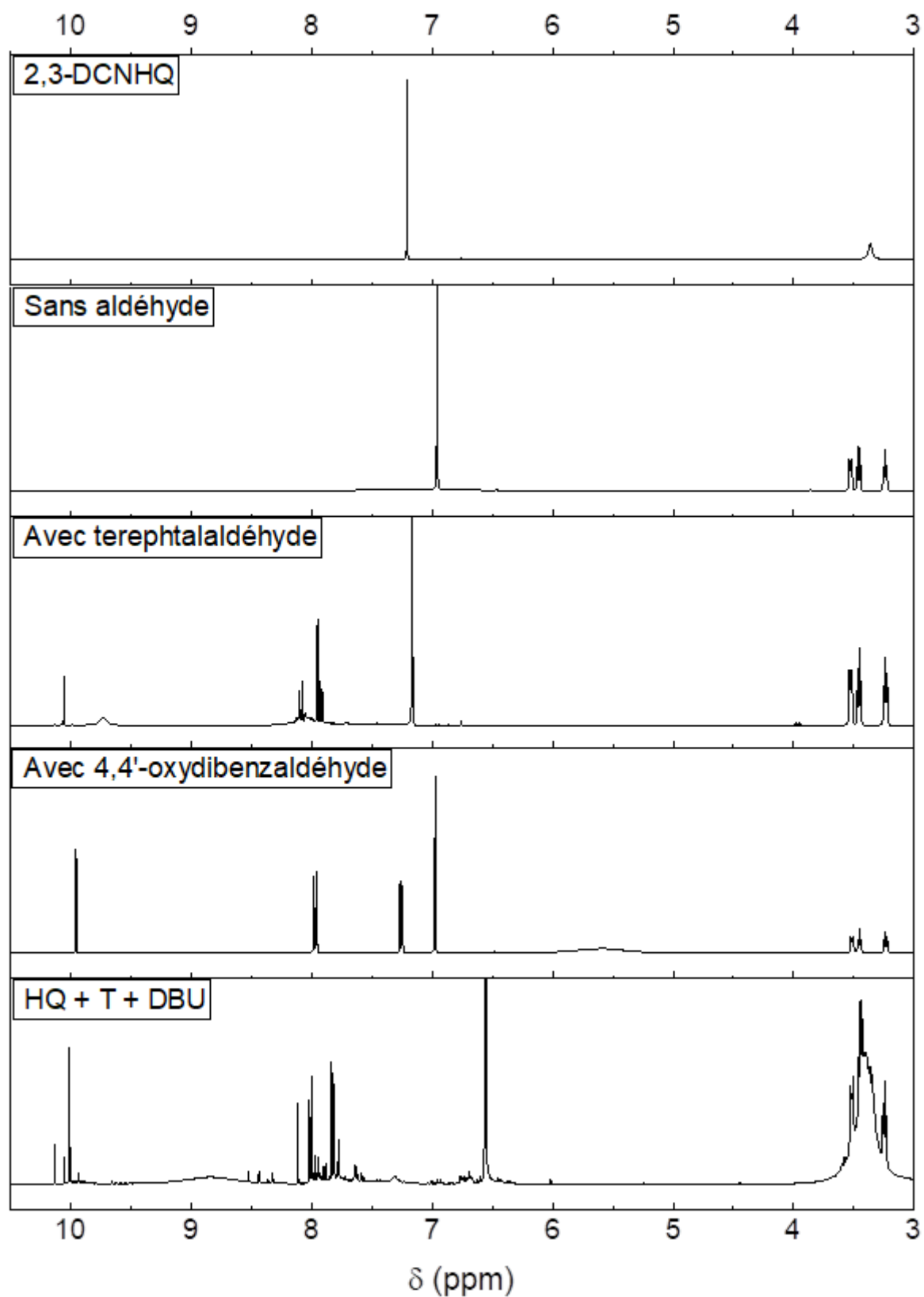


Figure A23 : Spectres RMN ^1H des résines 2,3-DNCHQ + aldéhyde + DBU (400 MHz, DMSO- d_6)

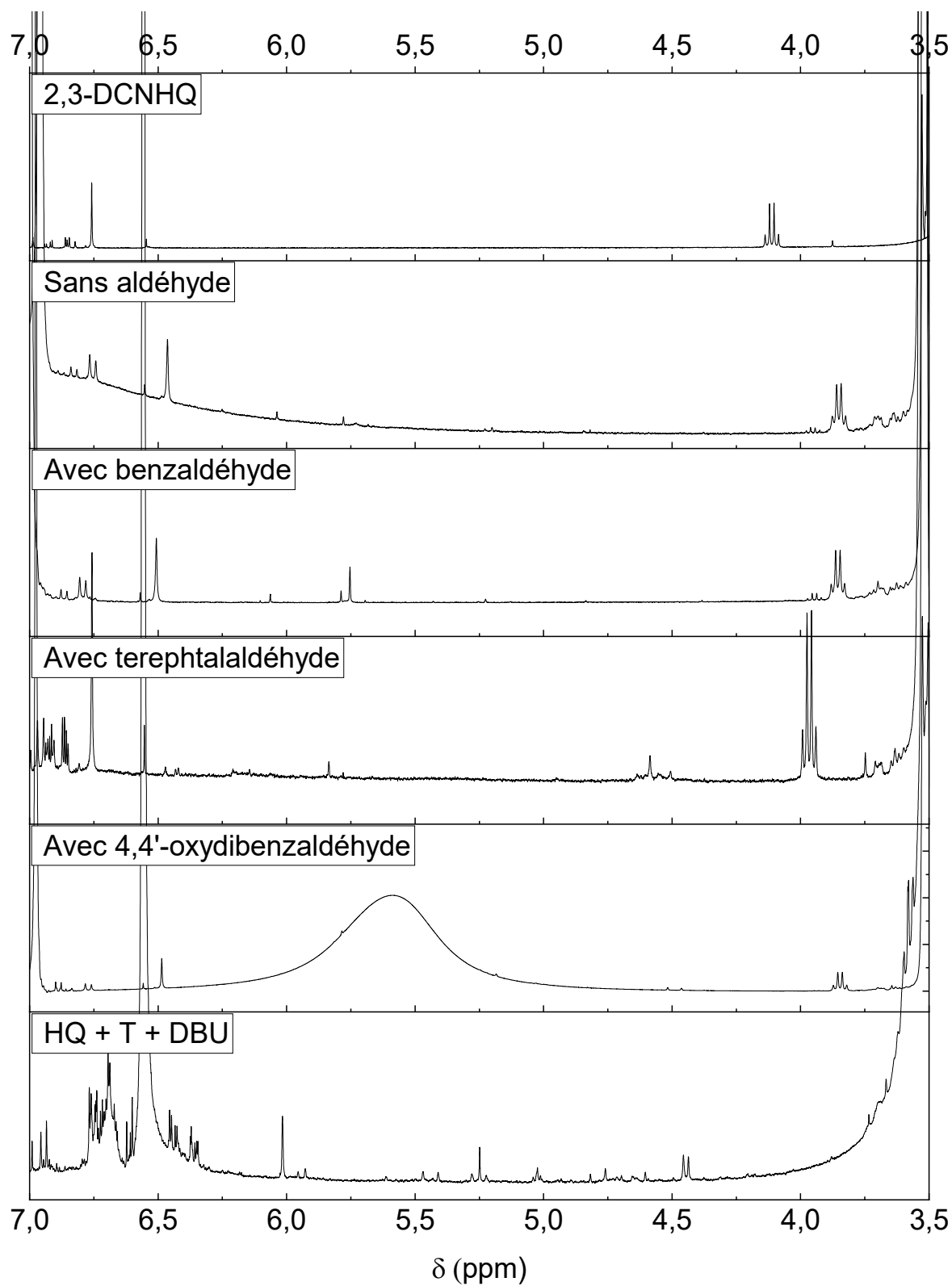


Figure A24 : Détails de la zone 7,0-3,5 ppm des résines 2,3-DNCHQ + aldéhyde + DBU (400 MHz, DMSO- d_6)

6.1.1. 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU

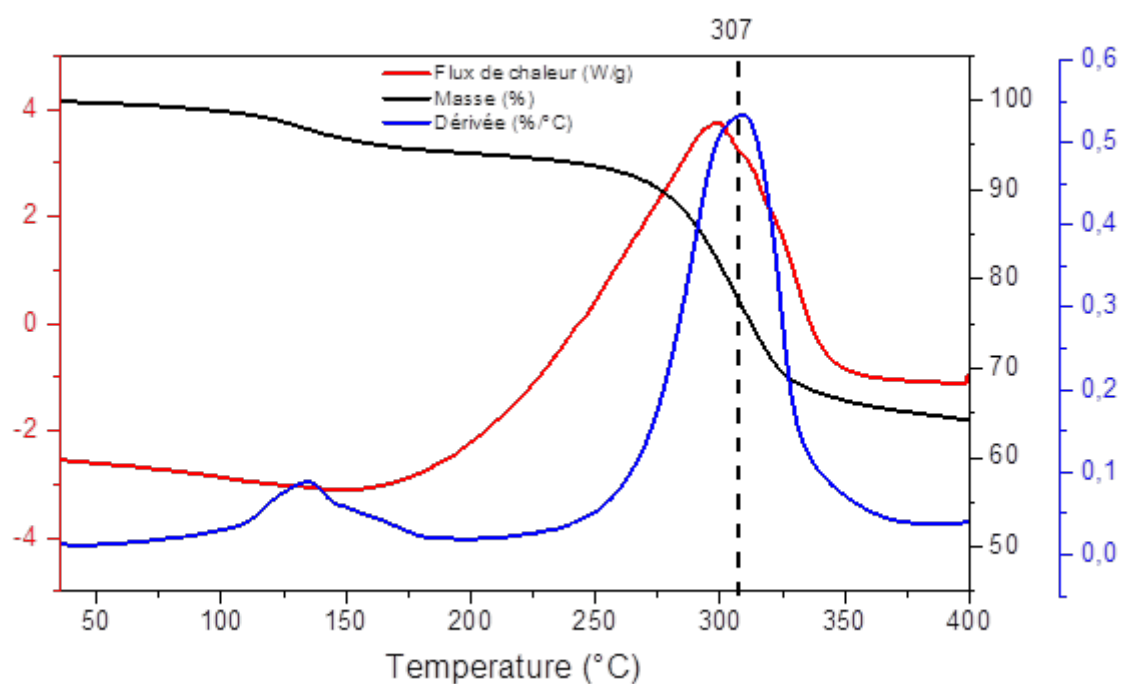


Figure A25 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

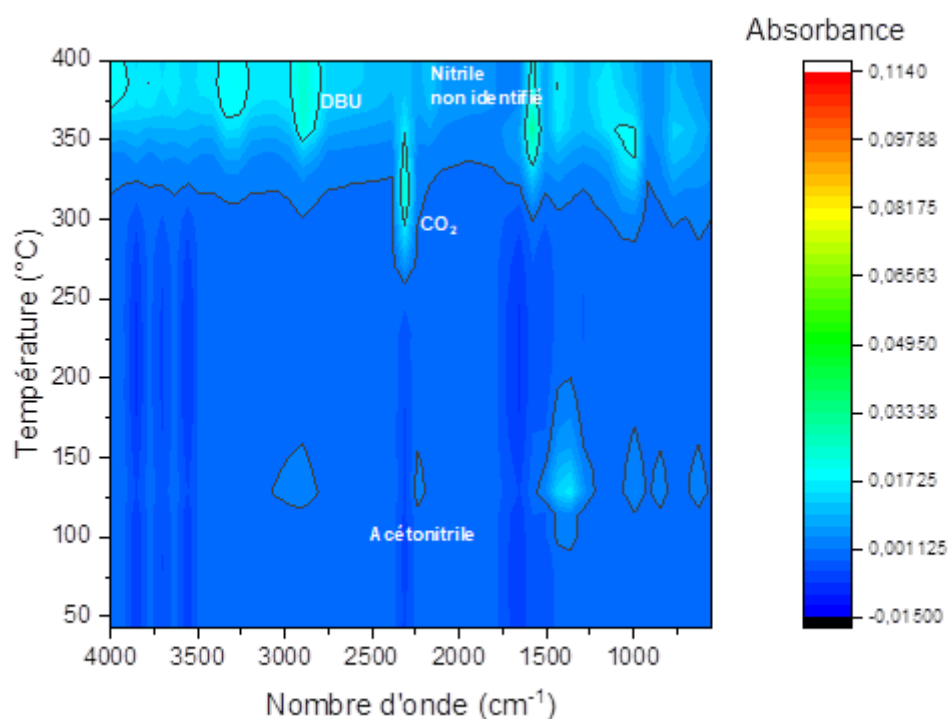


Figure A26 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

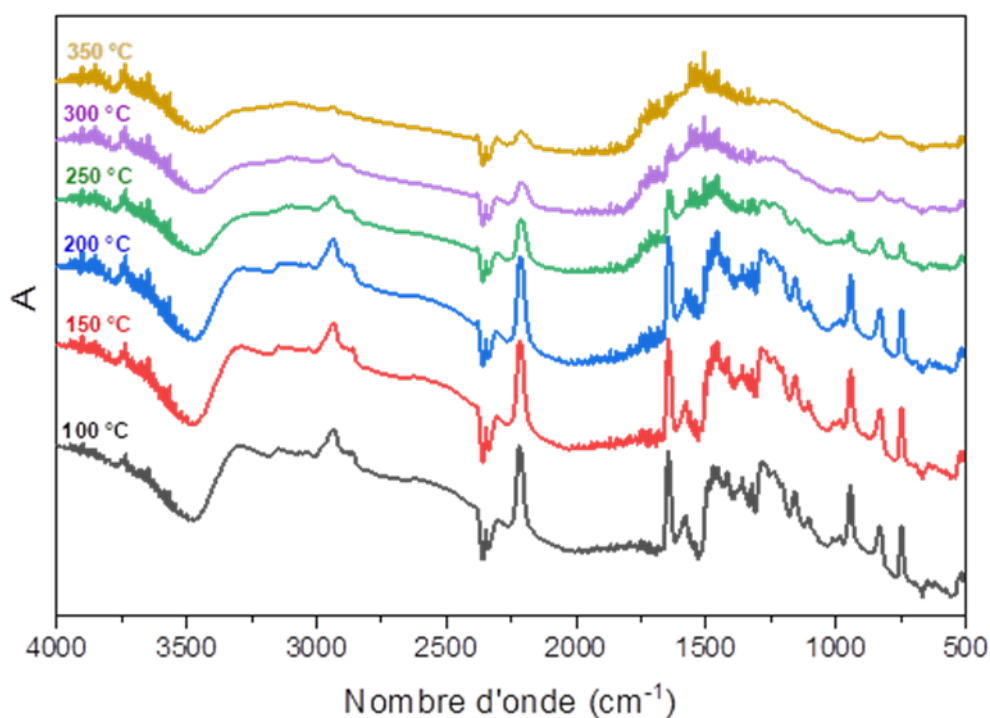


Figure A27 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU

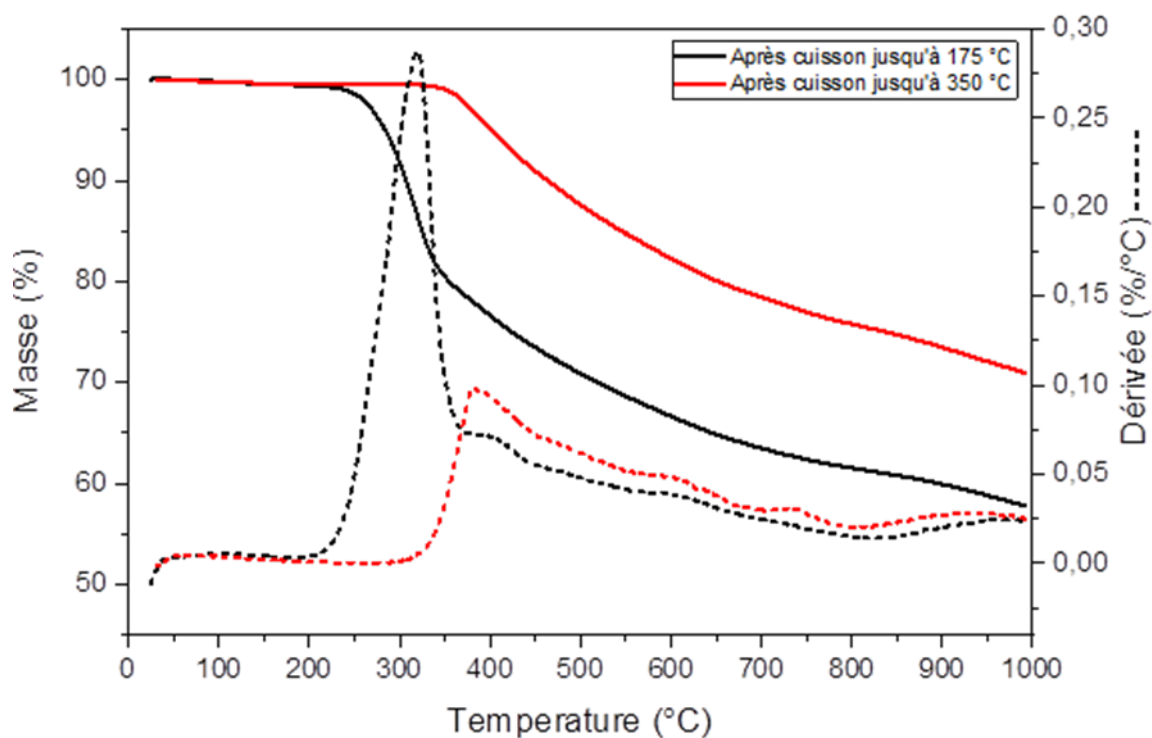


Figure A28 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 $^{\circ}\text{C}$) et 3 (jusqu'à 350 $^{\circ}\text{C}$) de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% DBU (20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon)

6.1.2. 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU

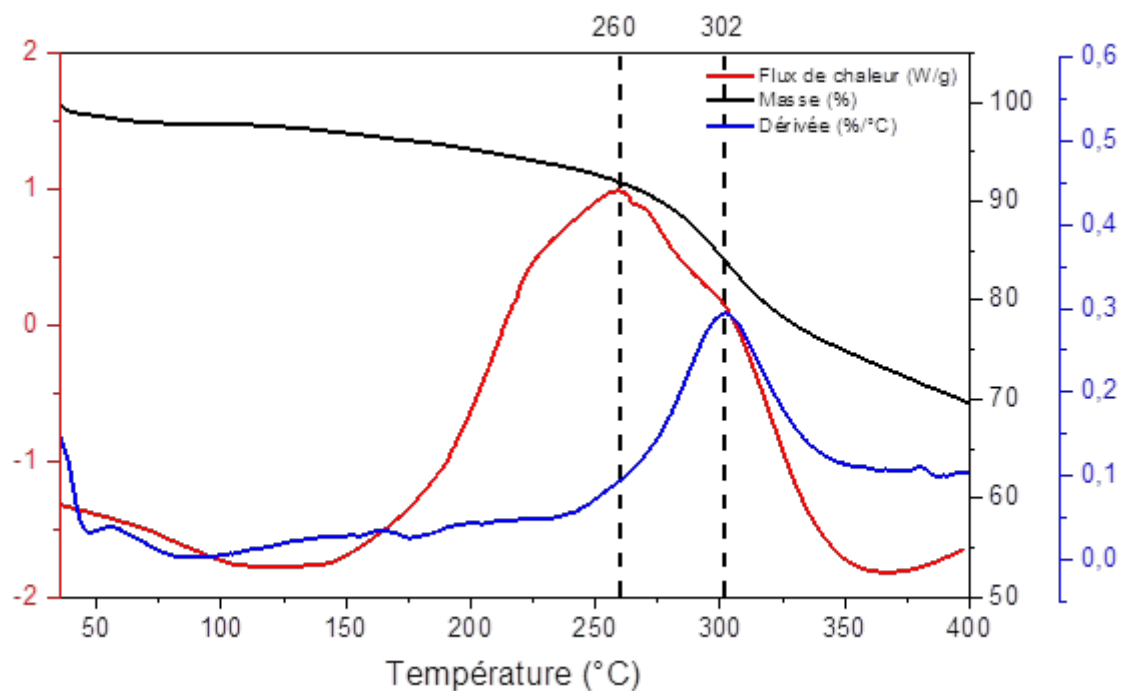


Figure A29 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

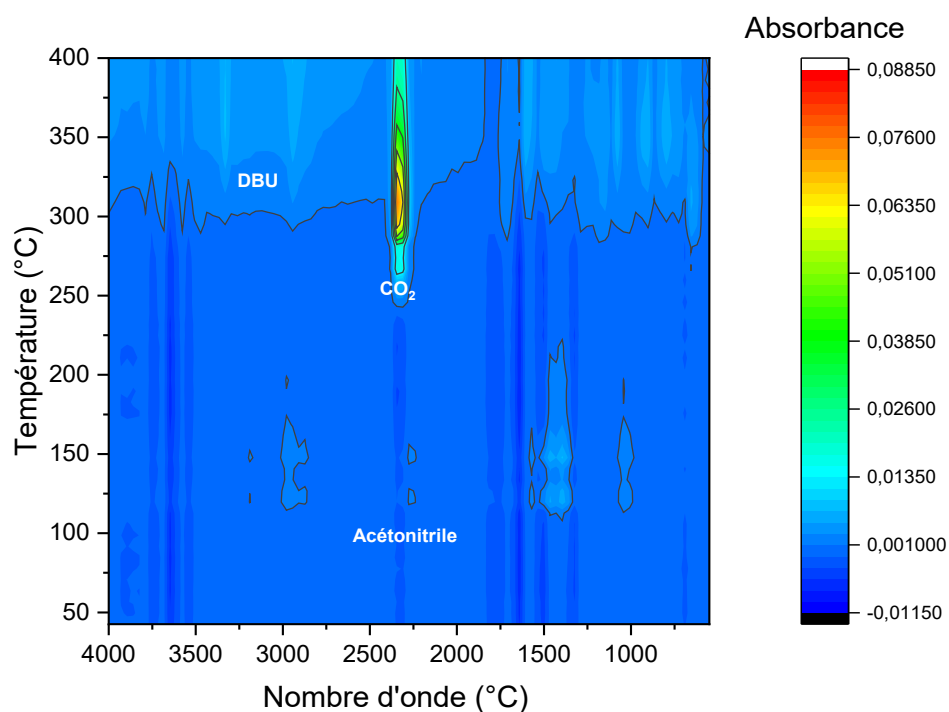


Figure A30 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

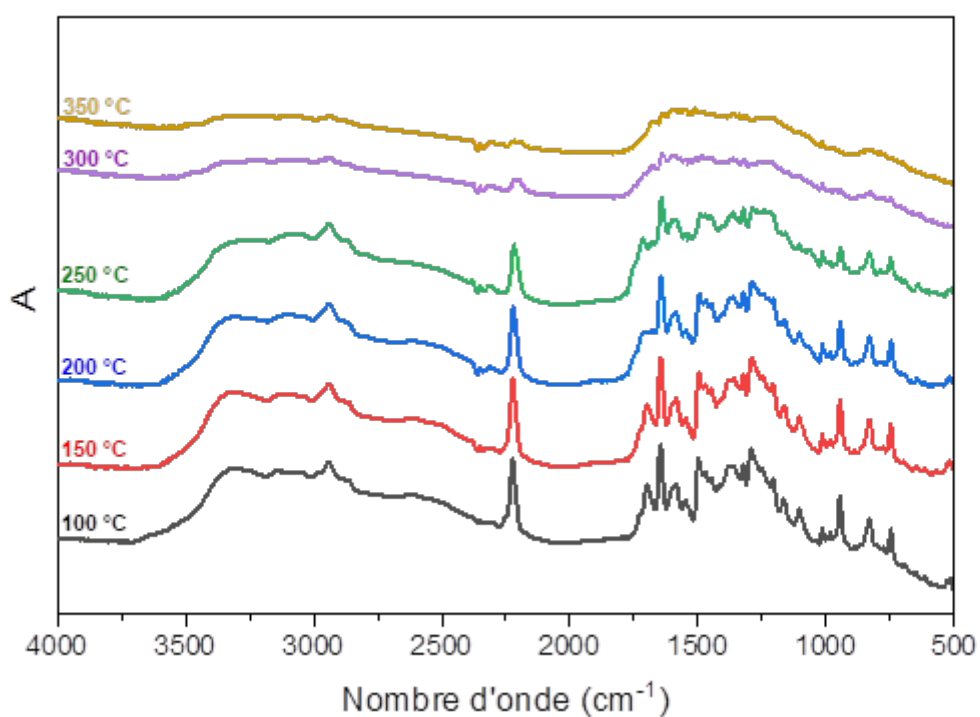


Figure A31 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU

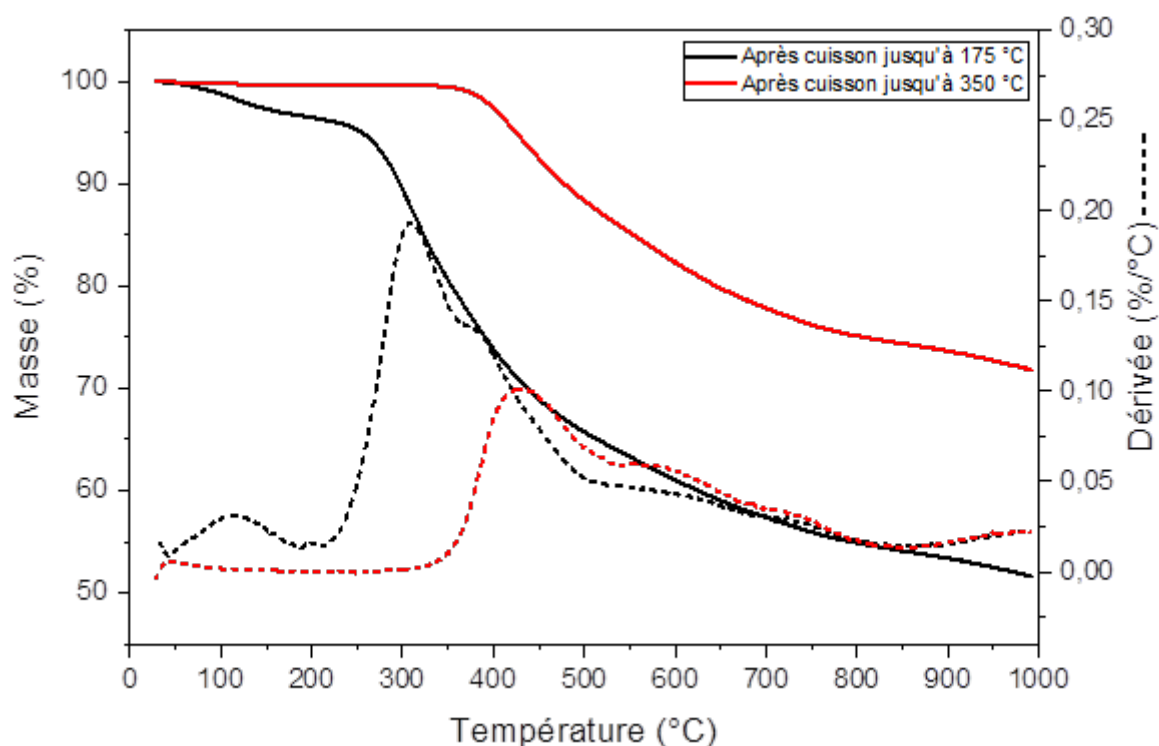


Figure A32 : ATG de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% DBU après cuisson ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon)

6.1.3. 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% DBU

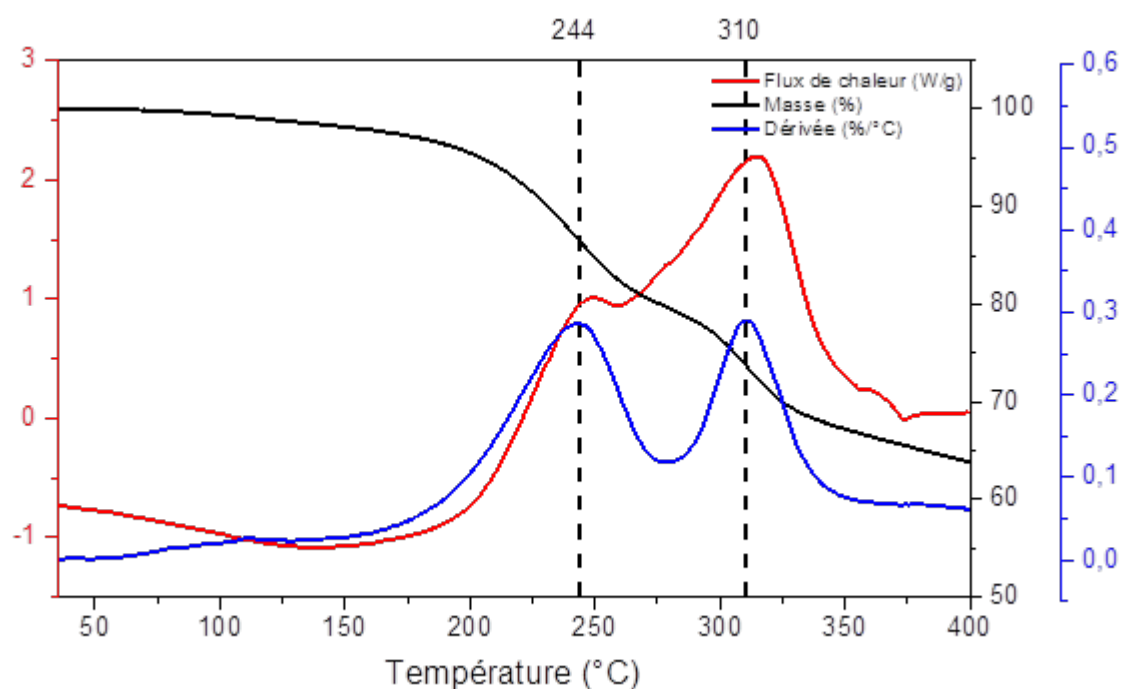


Figure A33 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% DBU (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

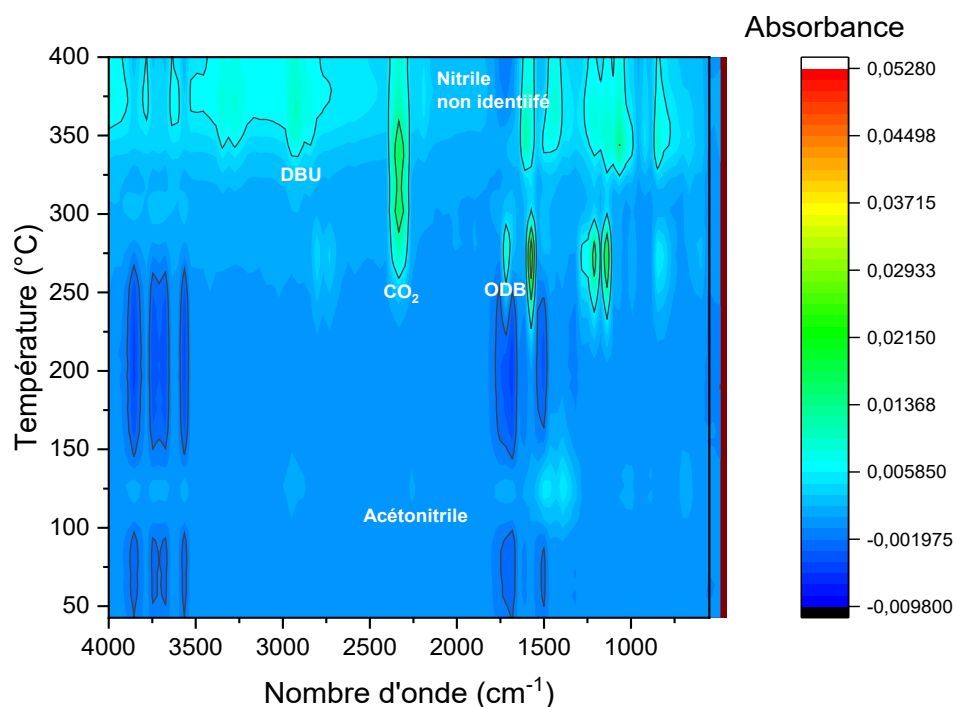


Figure A34 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

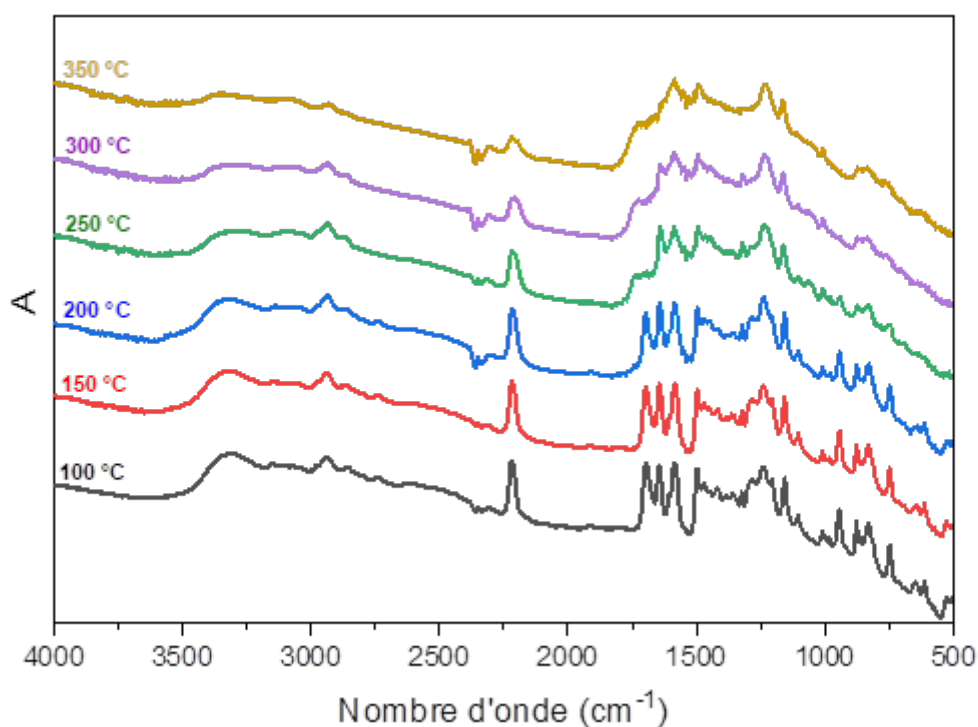


Figure A35 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% DBU

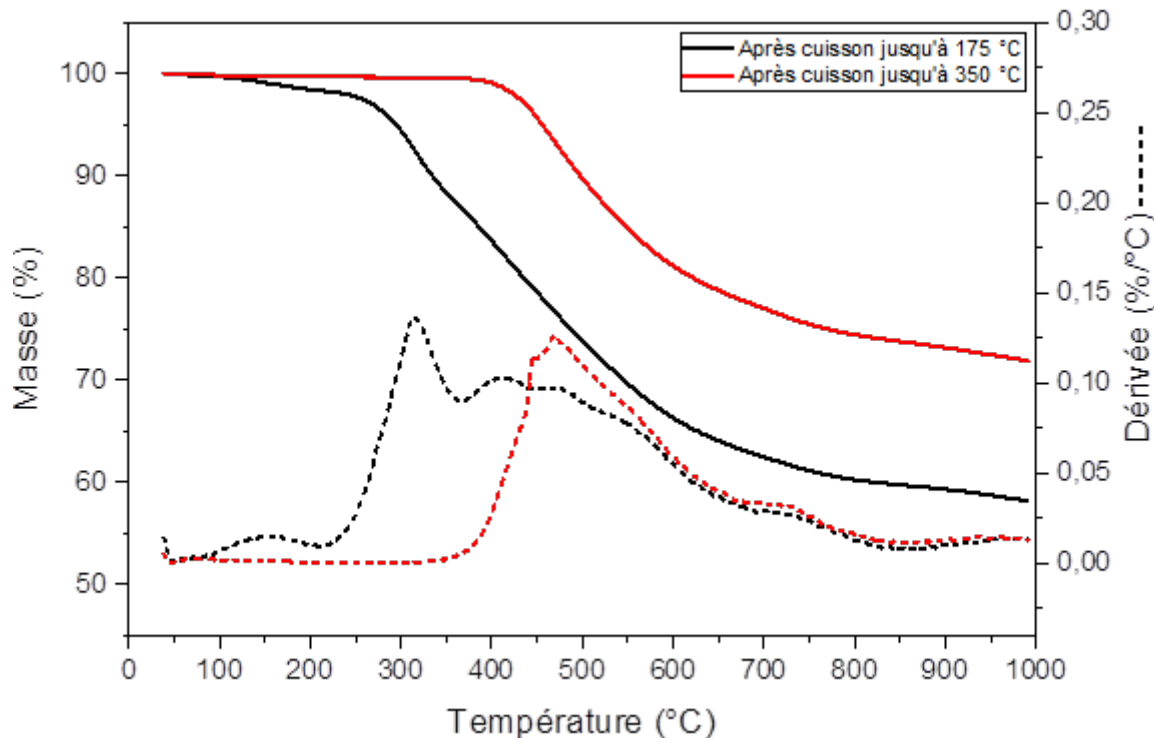


Figure A36 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

6.1.4. HQ + 1 eq. T + 50 mol% DBU

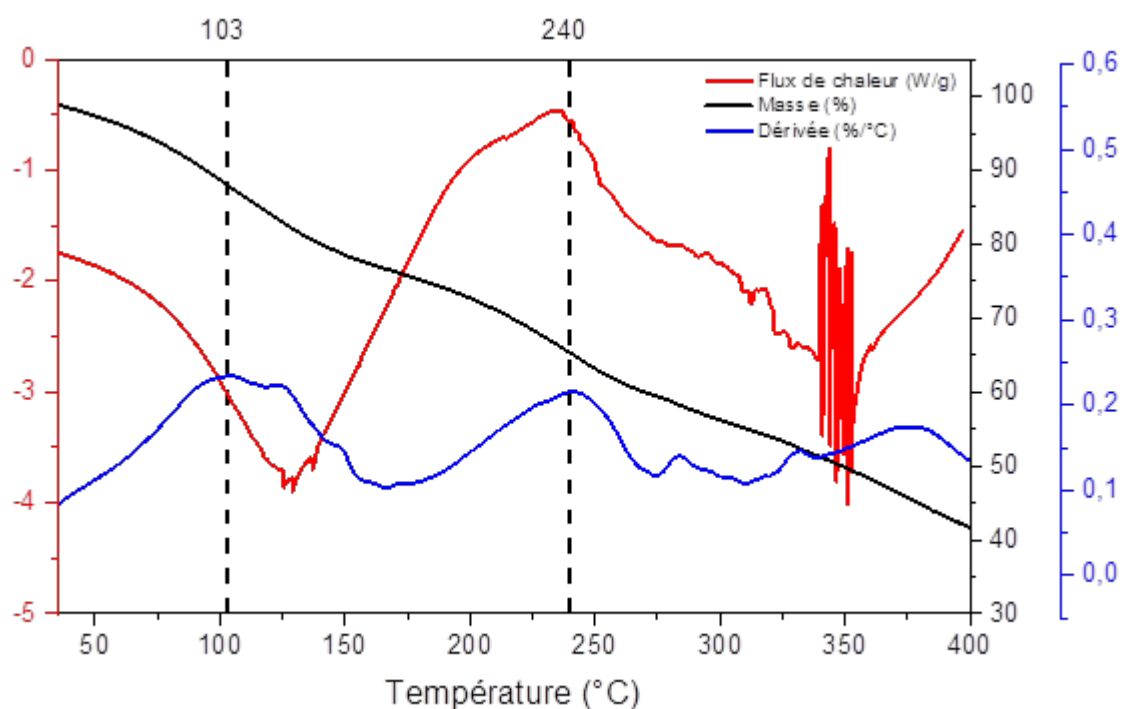


Figure A37 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine hydroquinone + 1 eq de téréphthalaldéhyde + 50 mol% DBU (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

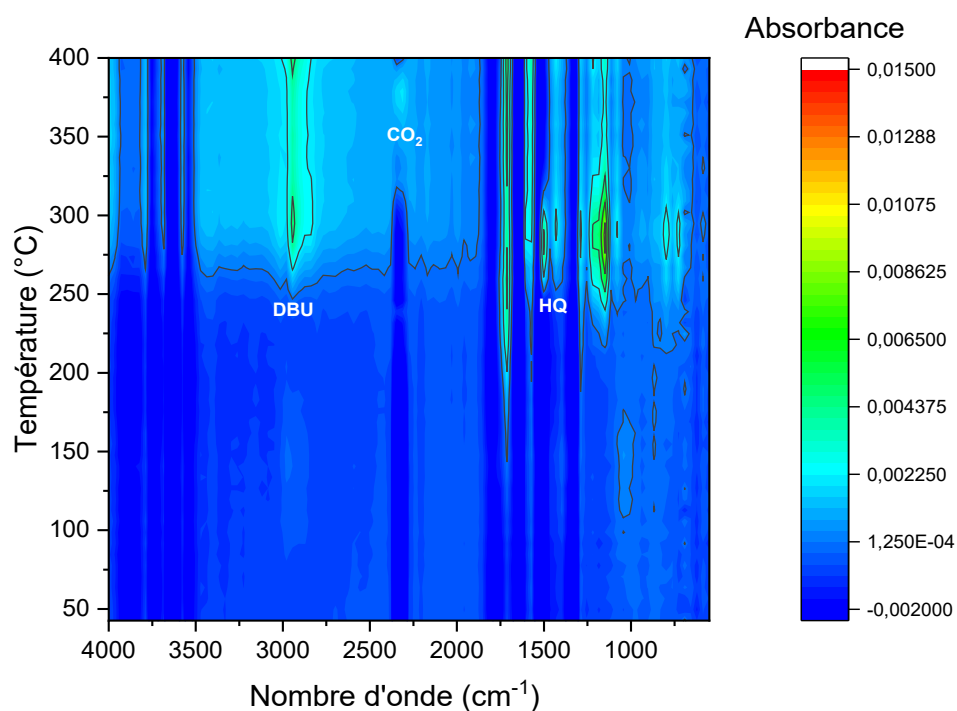


Figure A38 : Analyse couplée ATG/IR de la résine hydroquinone + 0,5 eq. de téréphthalaldéhyde + 50 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

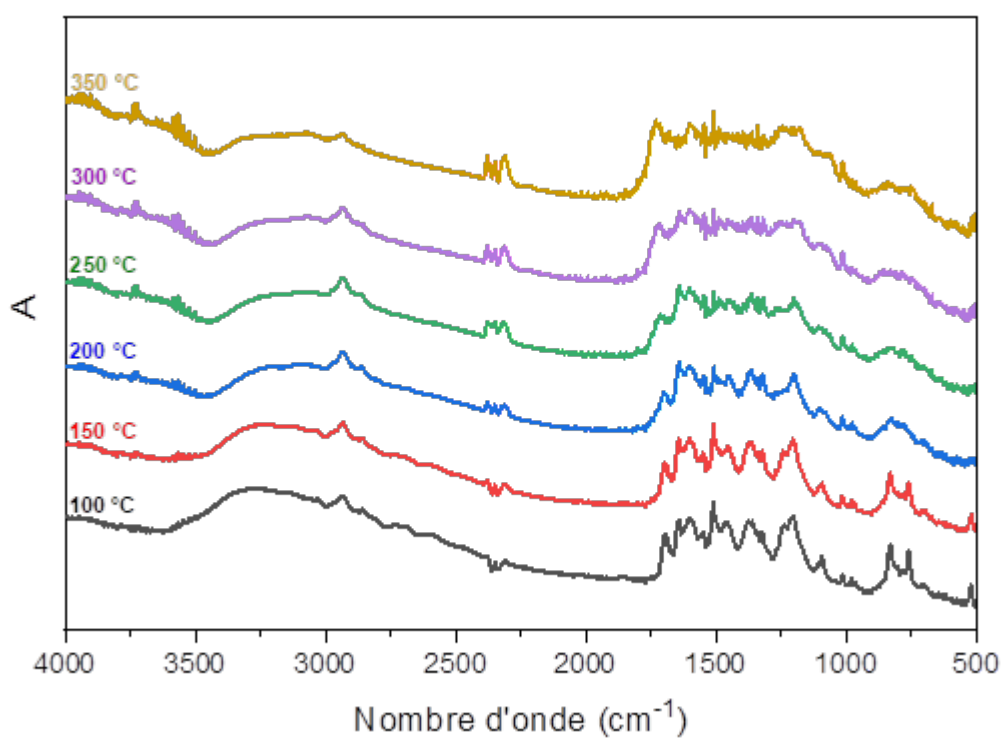


Figure A39 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine hydroquinone + 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde + 50 mol% DBU

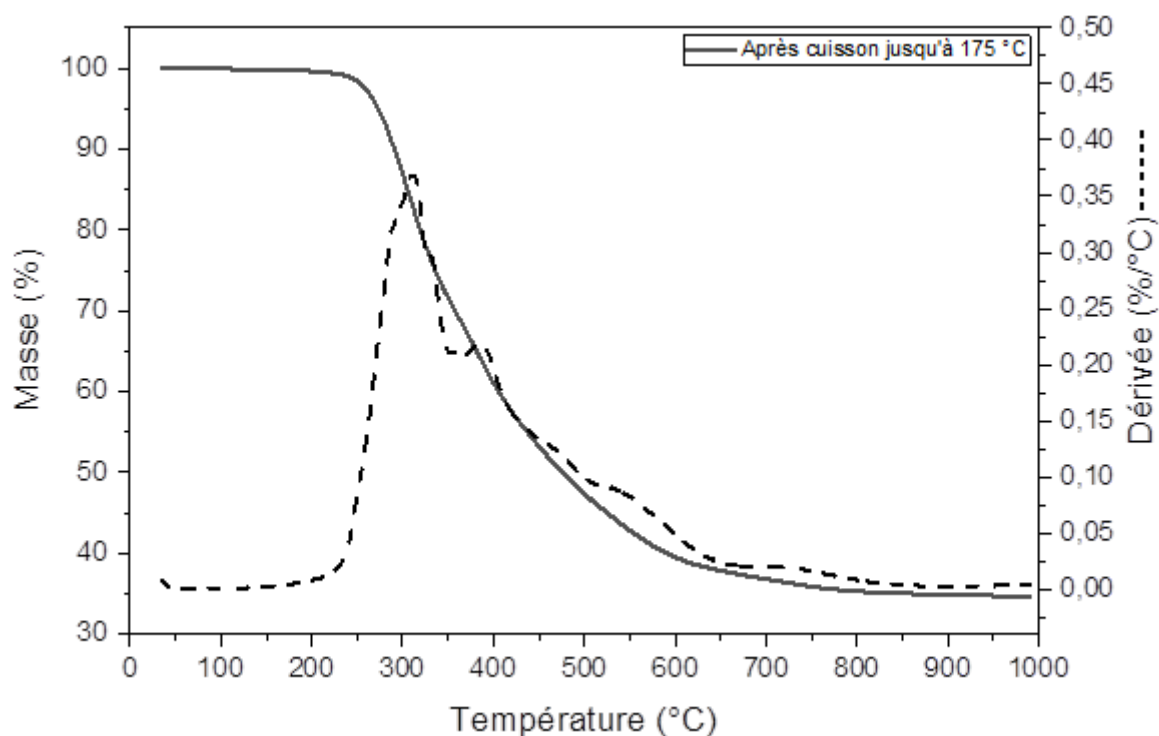
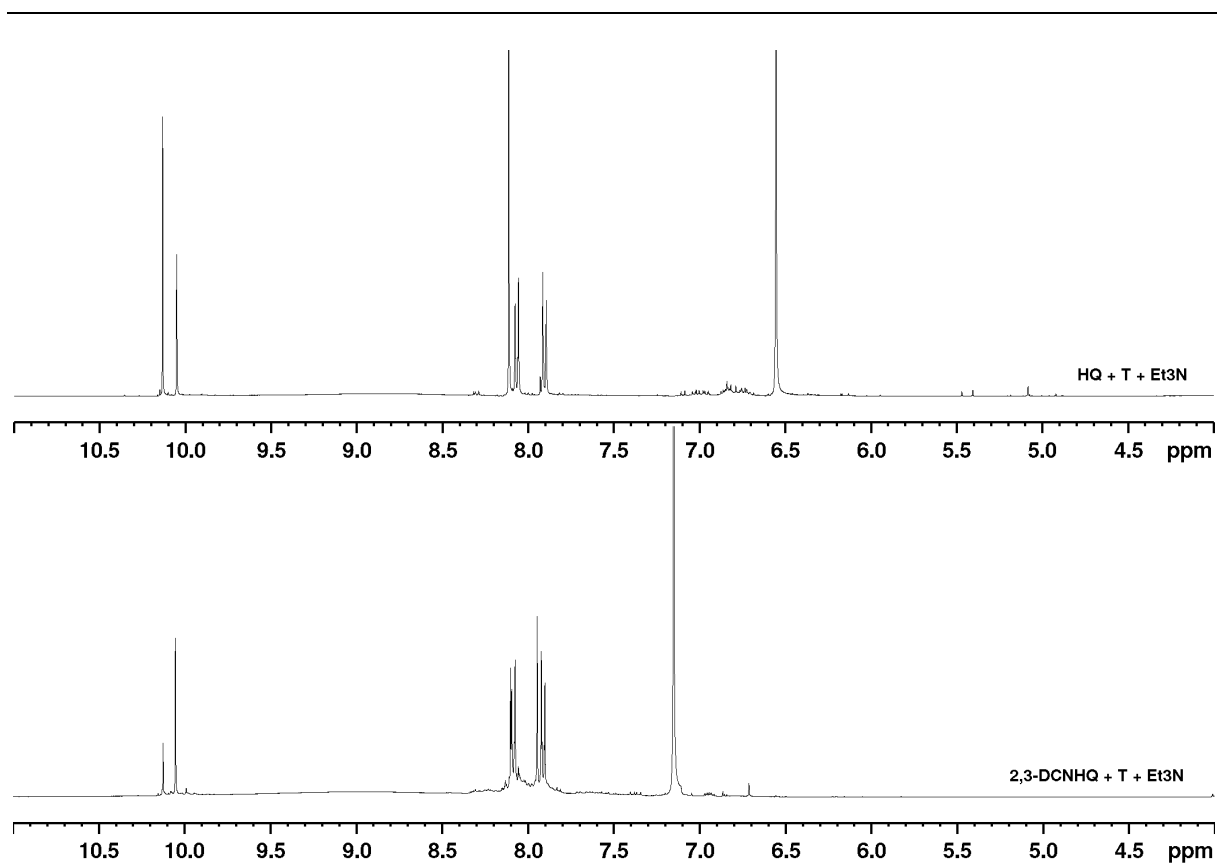


Figure A40 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) de la résine hydroquinone + 0,5 eq. de téréphtalaldéhyde + 50 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

Figure A41 : RMN ^1H des résines avec Et₃N (400 MHz, DMSO-d₆)

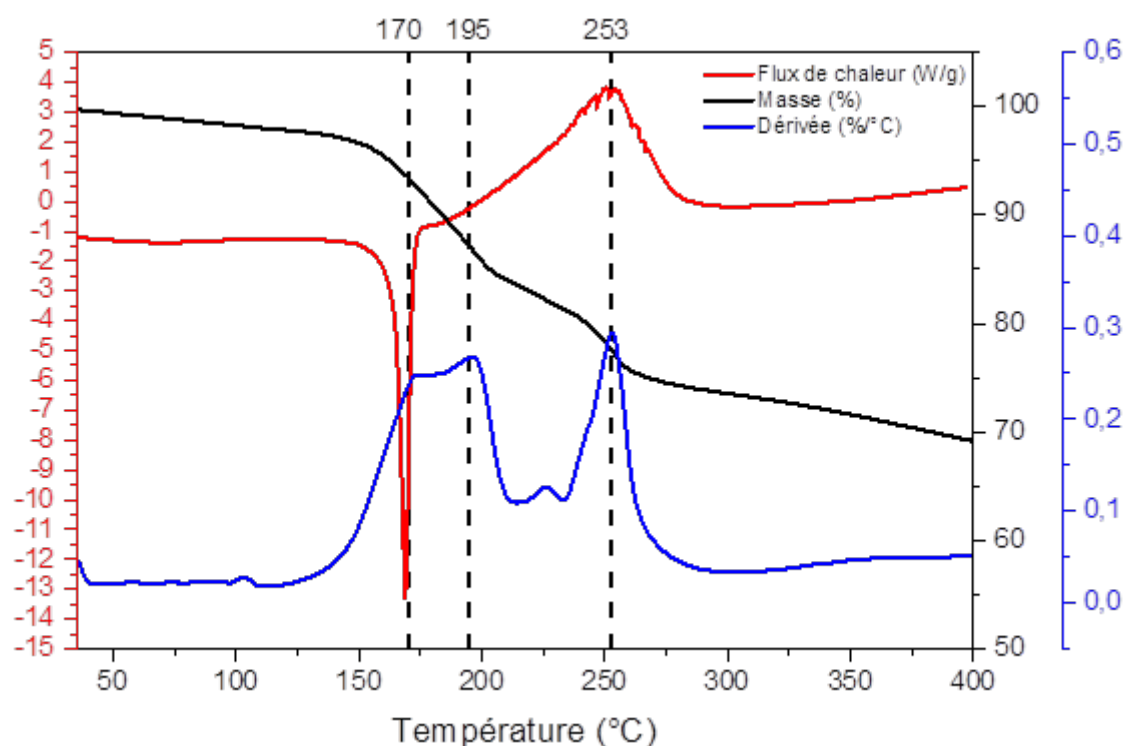
6.1.5. 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et₃N

Figure A42 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

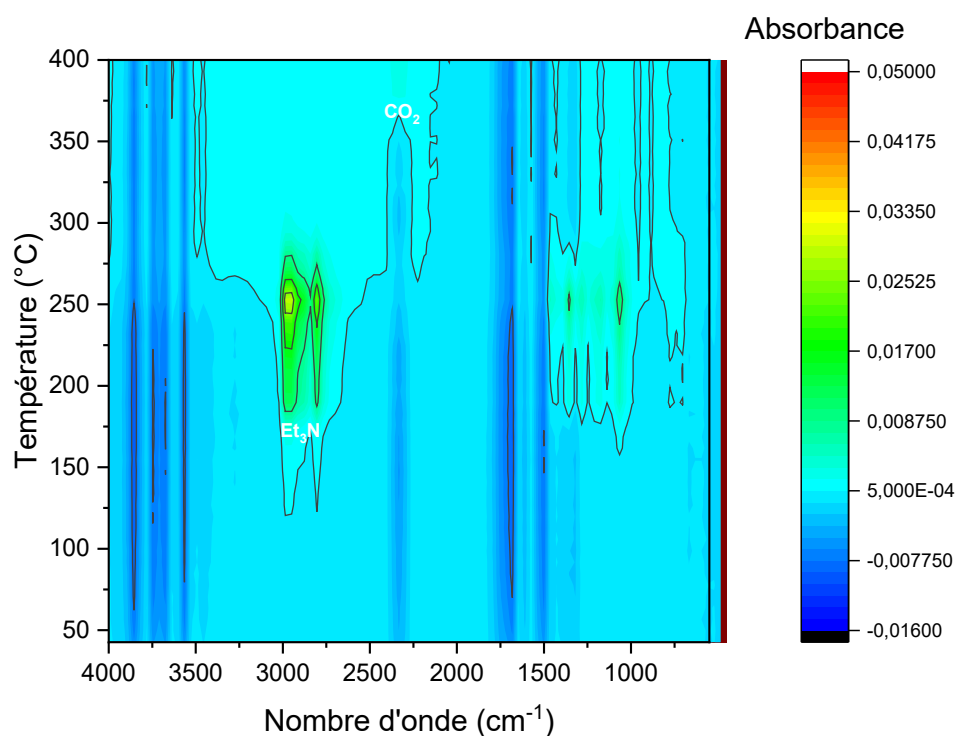


Figure A43 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

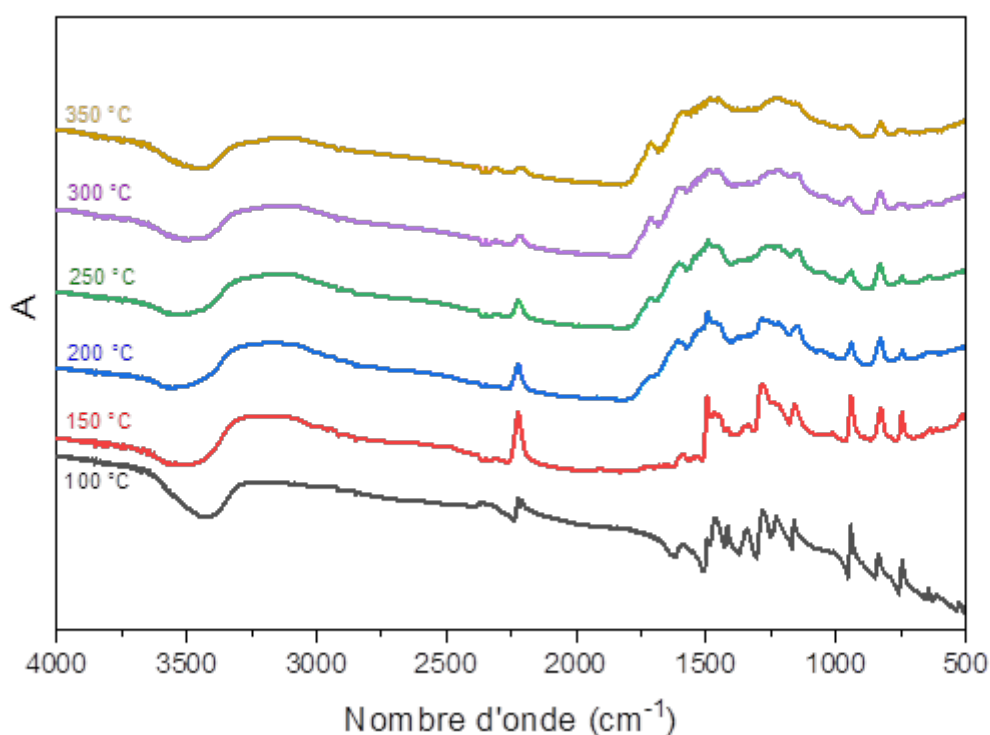


Figure A44 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et₃N

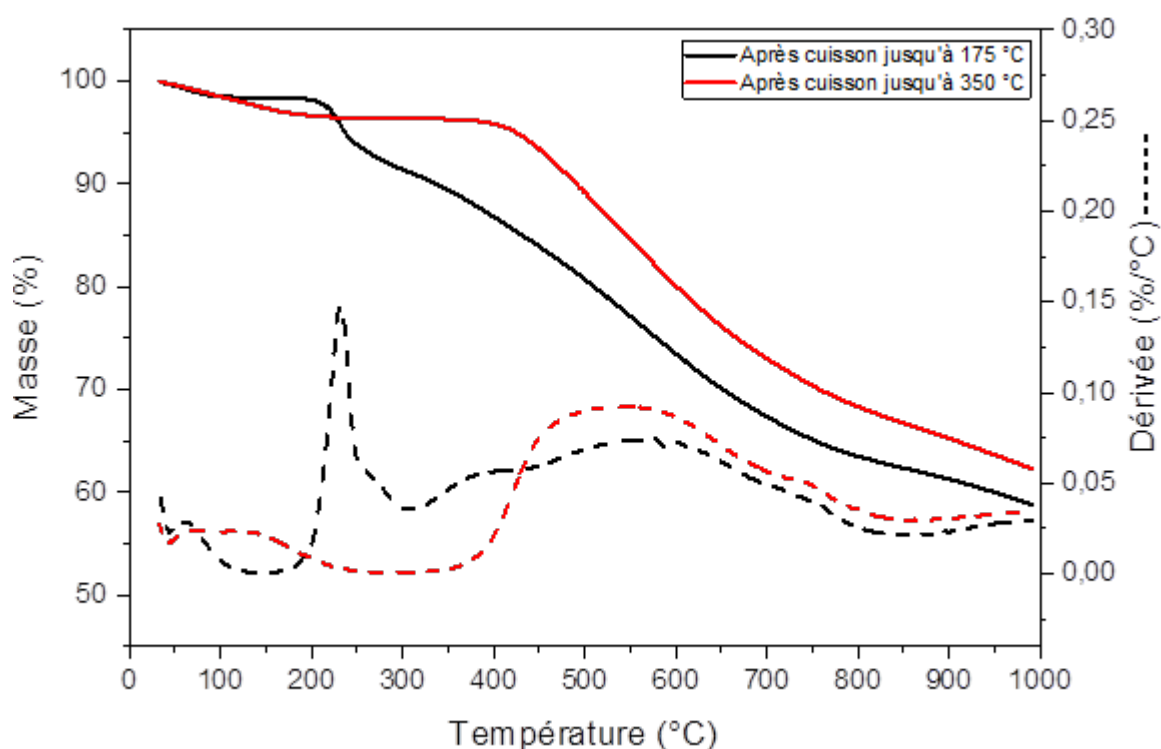


Figure A45 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

6.1.6. 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. de T + 50 mol% Et₃N

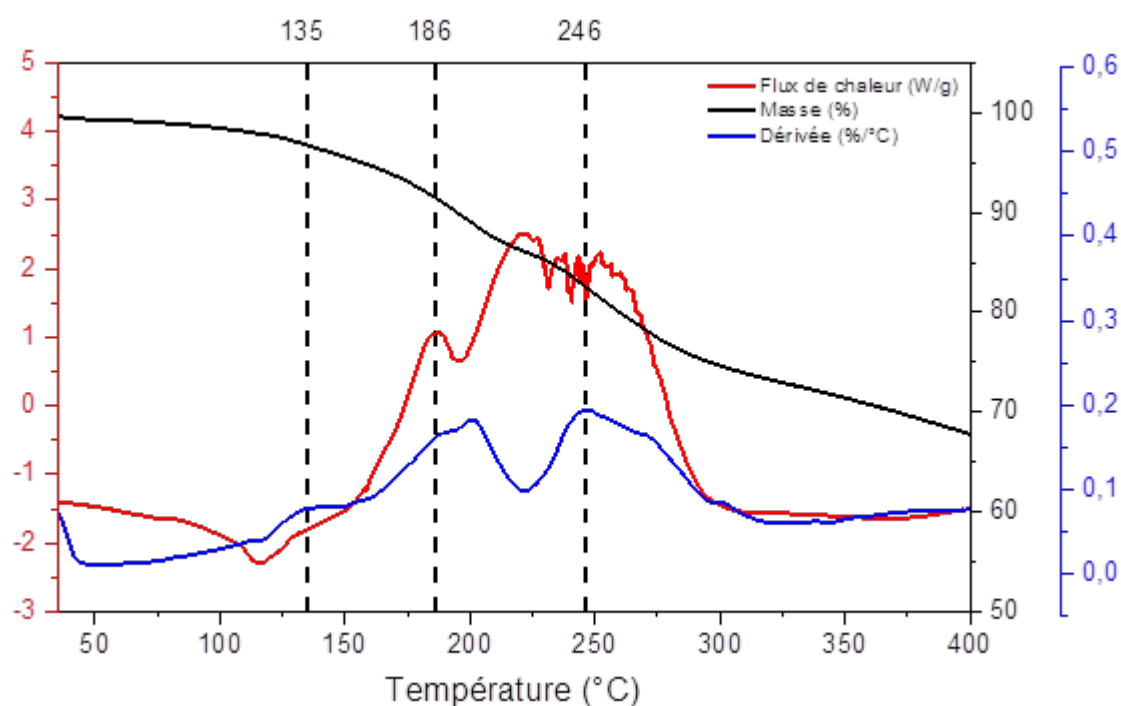


Figure A46 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

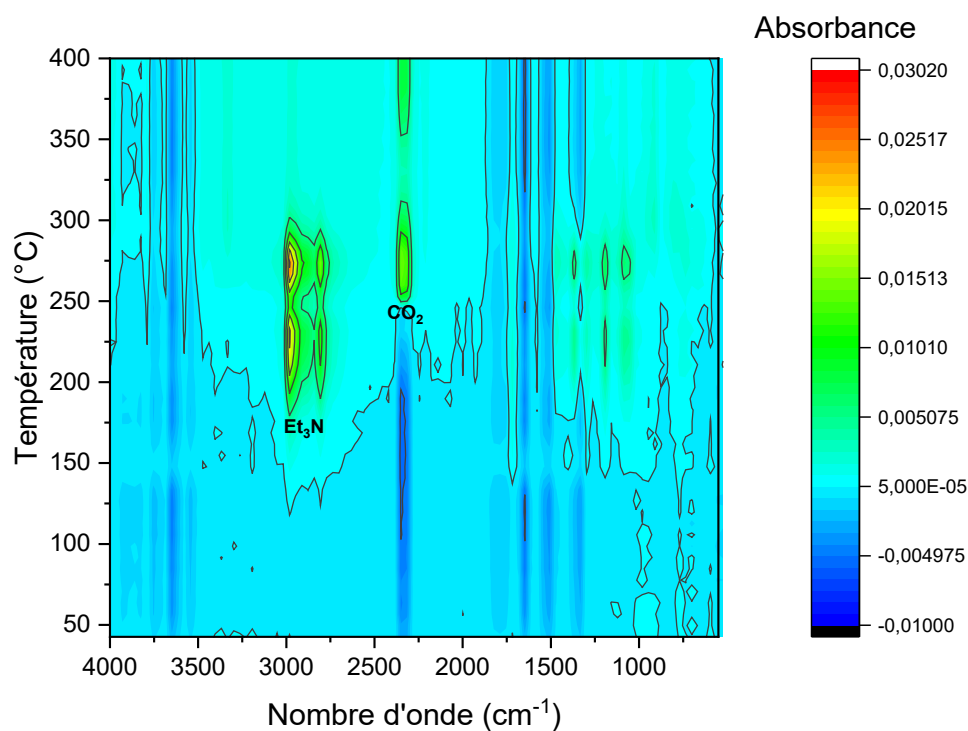


Figure A47 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

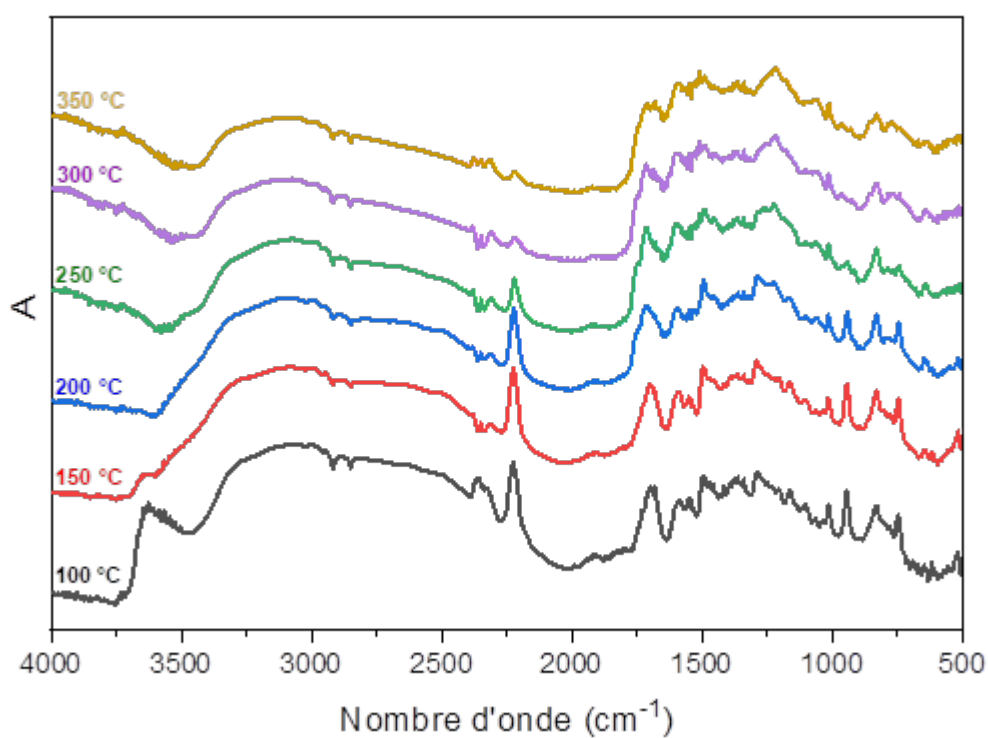


Figure A48 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N

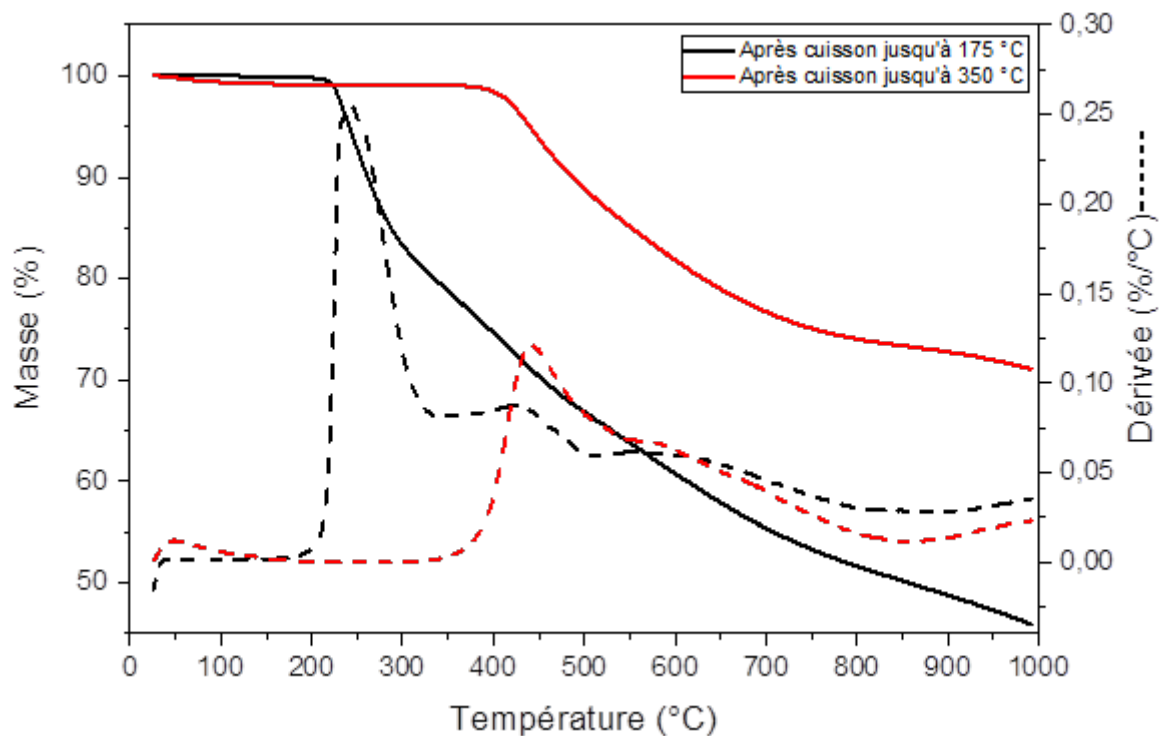


Figure A49 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

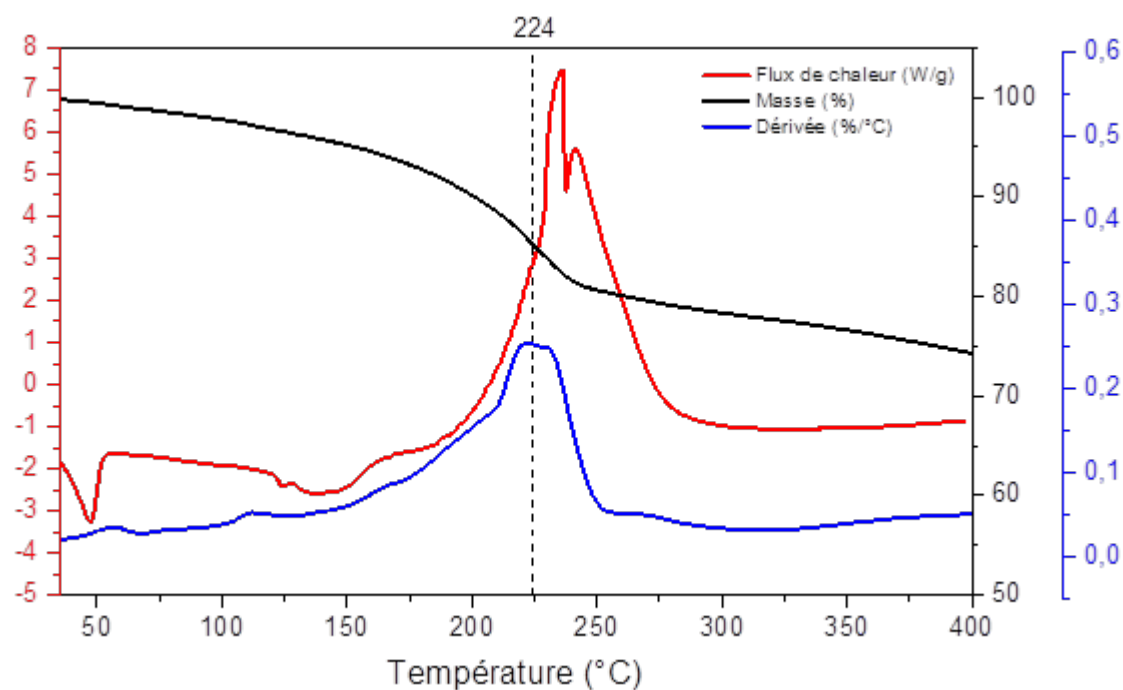
6.1.7. 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% Et₃N

Figure A50 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

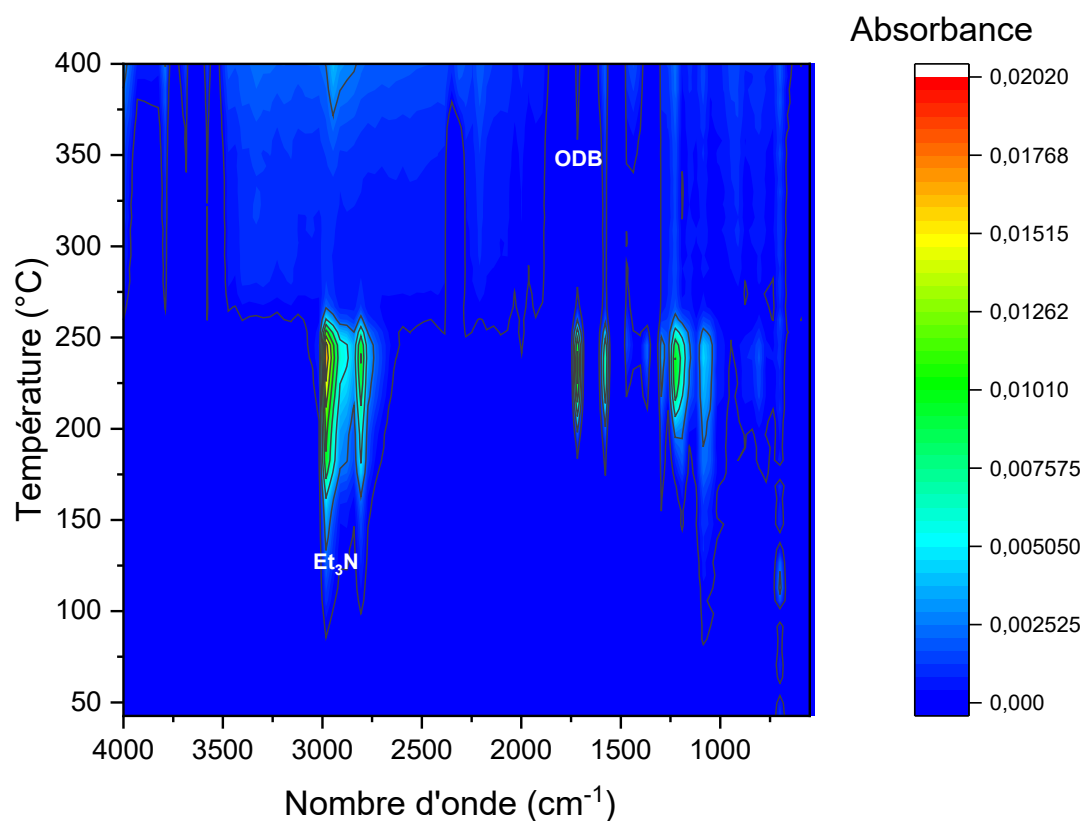


Figure A51 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 de 4,4'-oxydibenzaldéhyde + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

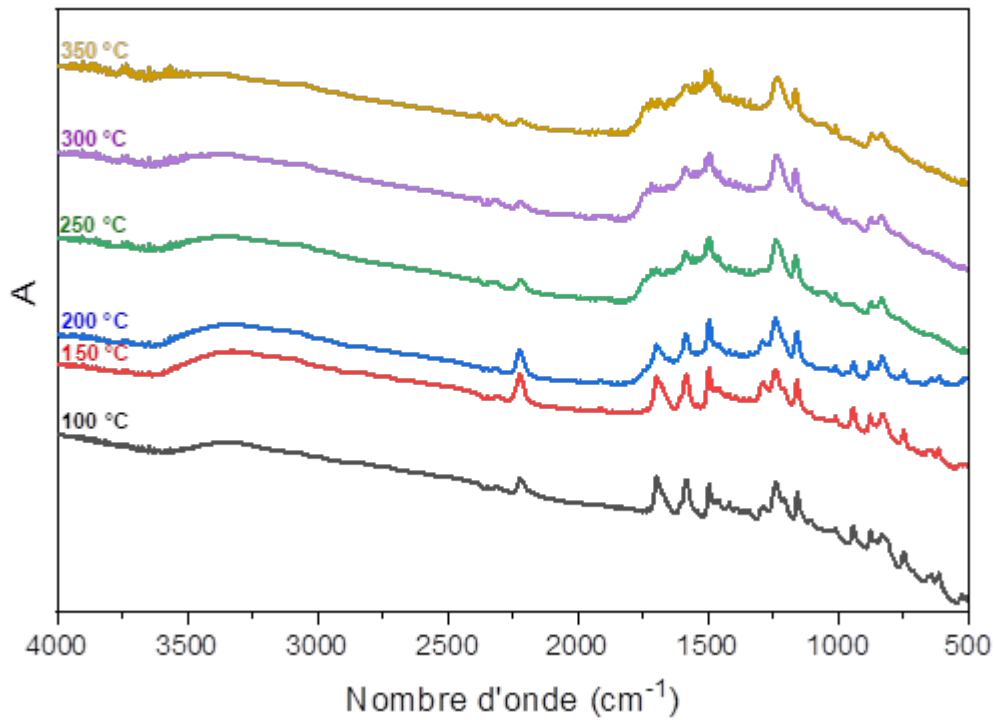


Figure A52 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% Et₃N

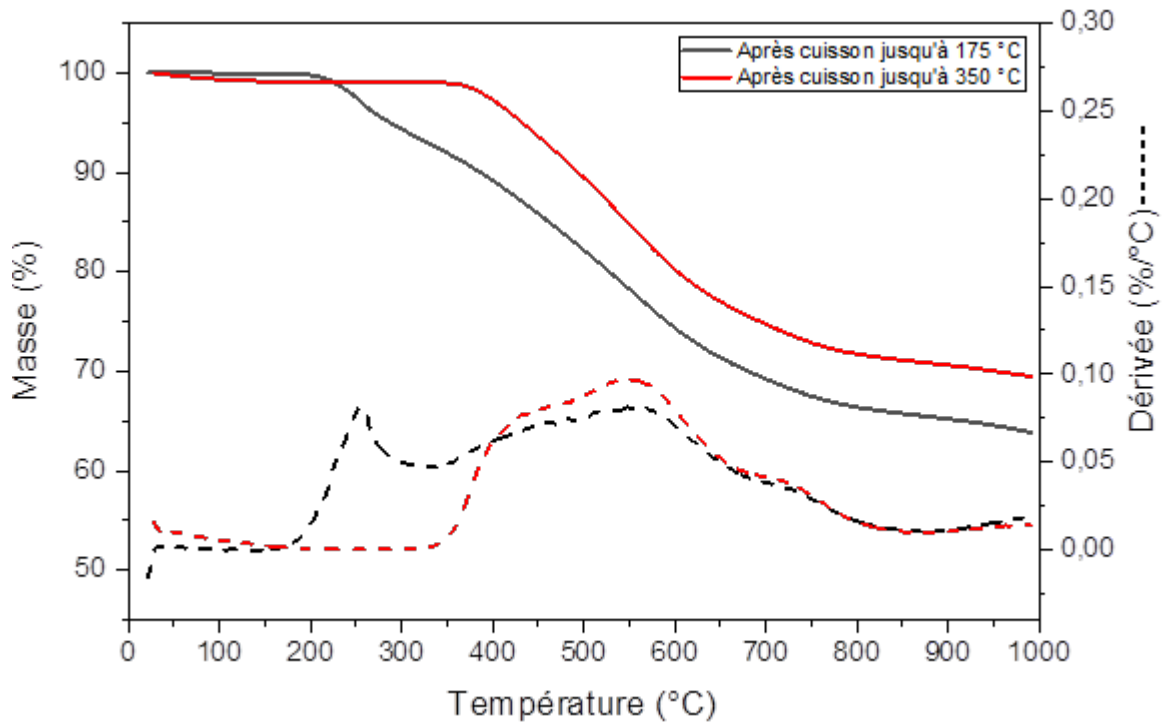


Figure A53 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,5 eq. ODB + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

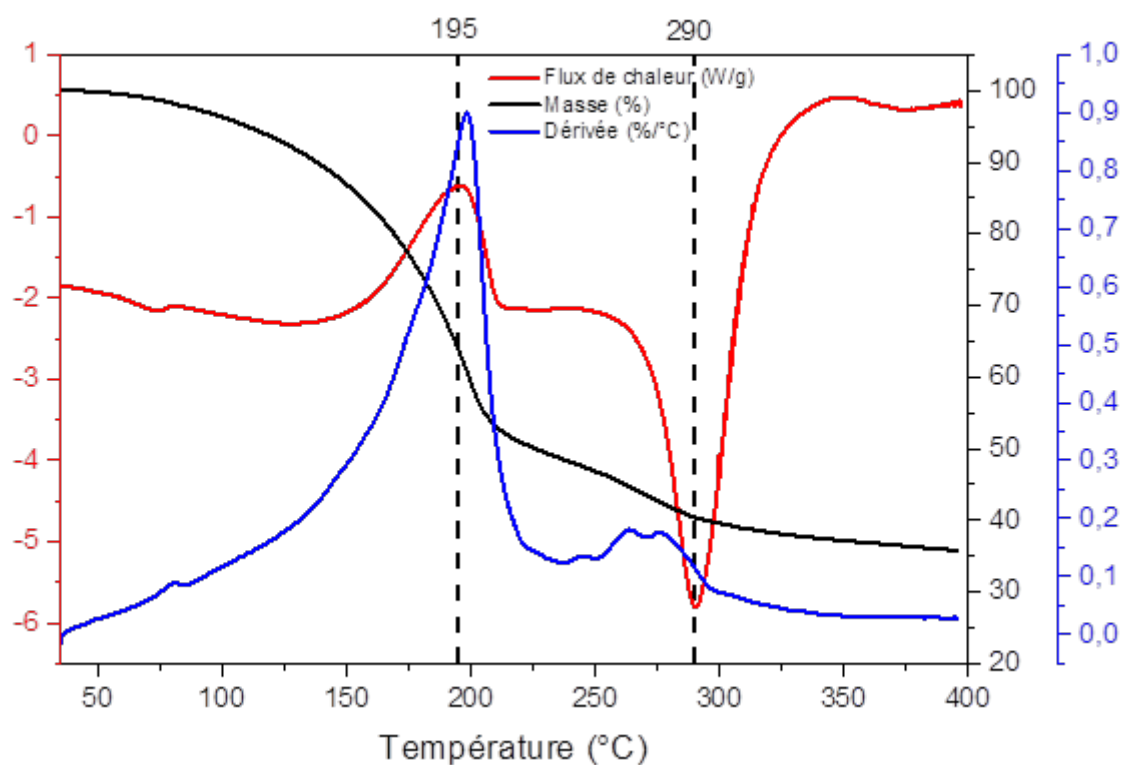
6.1.8. HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N

Figure A54 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

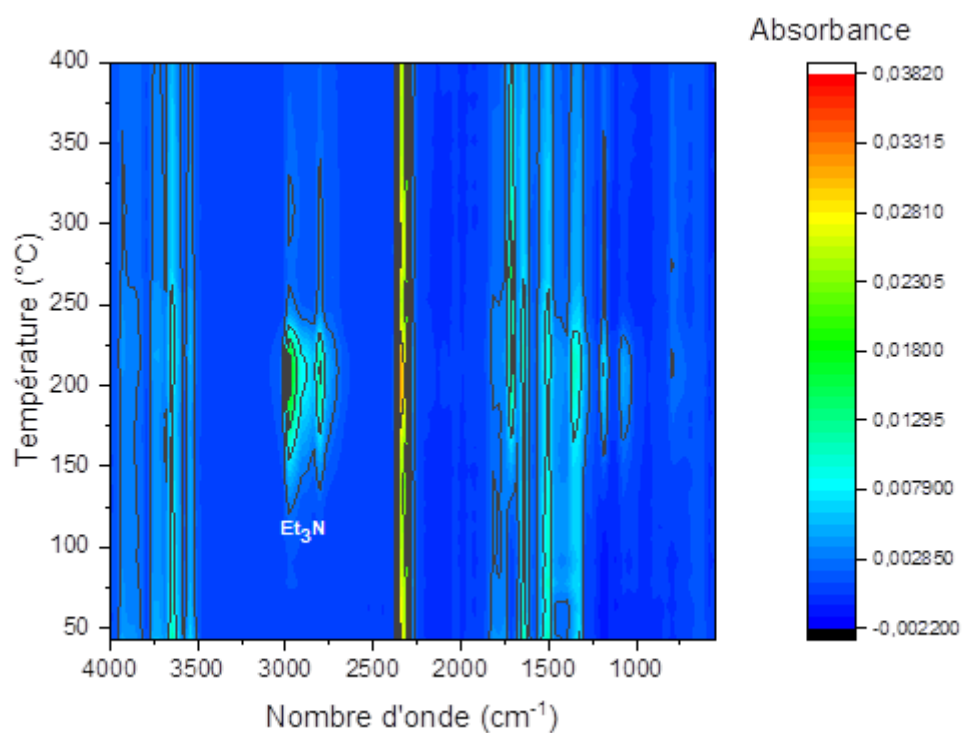


Figure A55 : Analyse couplée ATG/IR de la résine HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

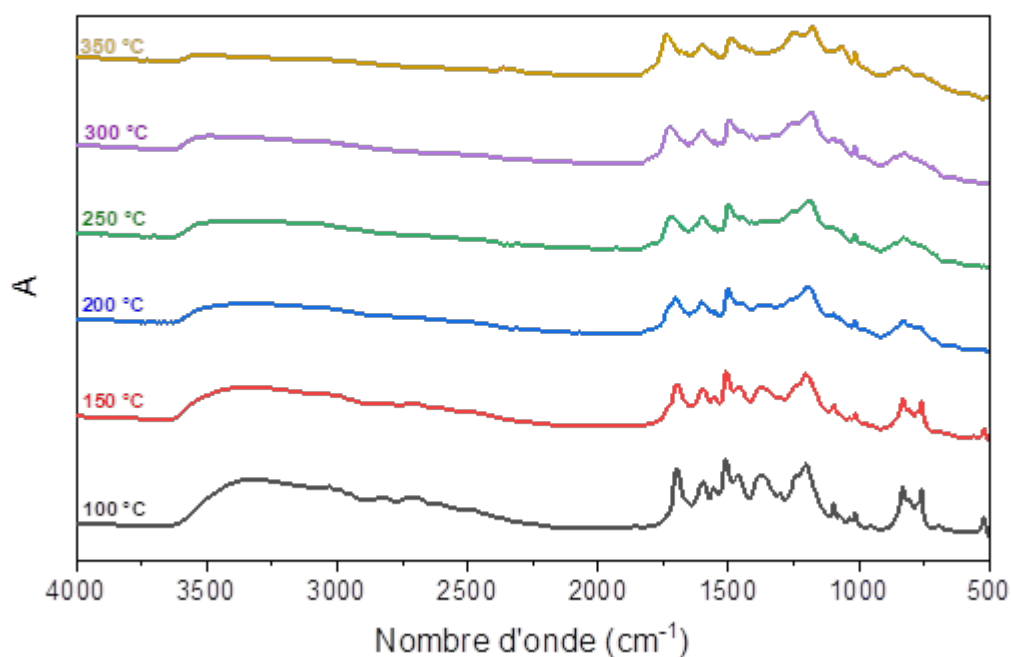


Figure A56 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N

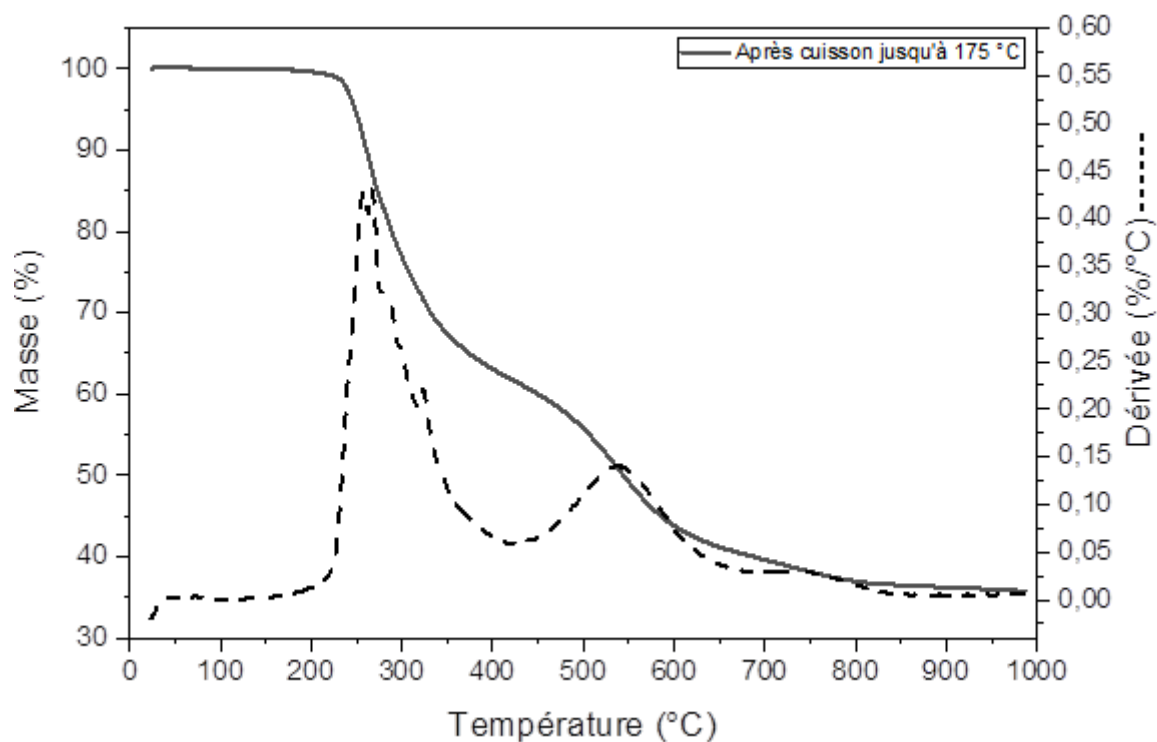


Figure A57 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) de la résine HQ + 0,5 eq. T + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

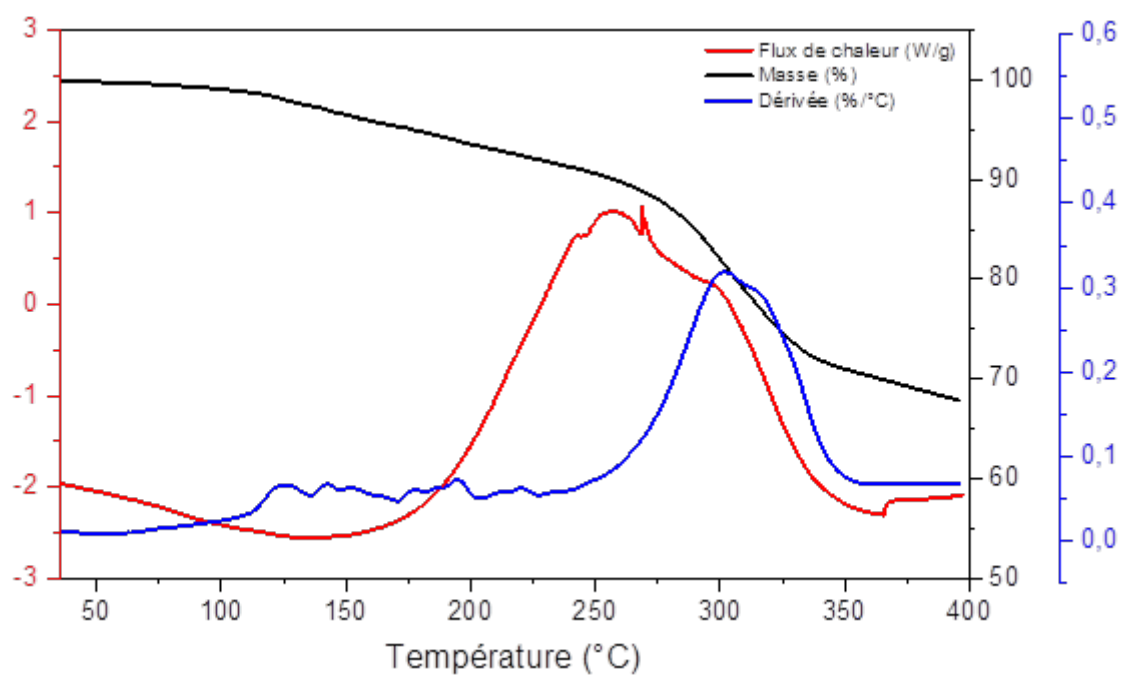
6.1.9. 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% DBU

Figure A58 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% DBU (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

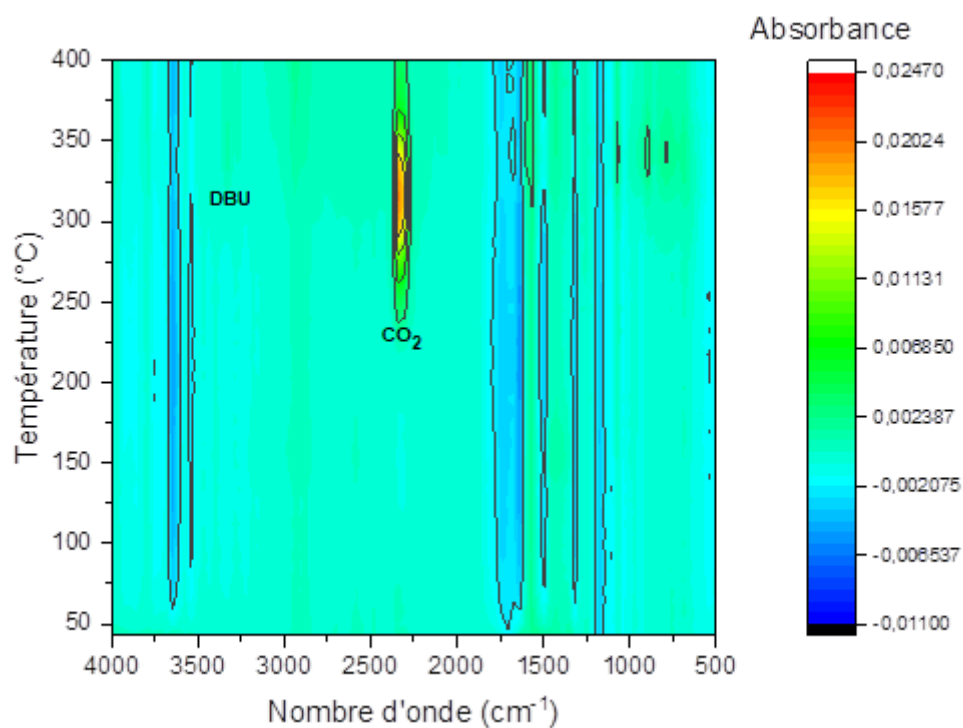


Figure A59 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

6.1.10. 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 % Et₃N

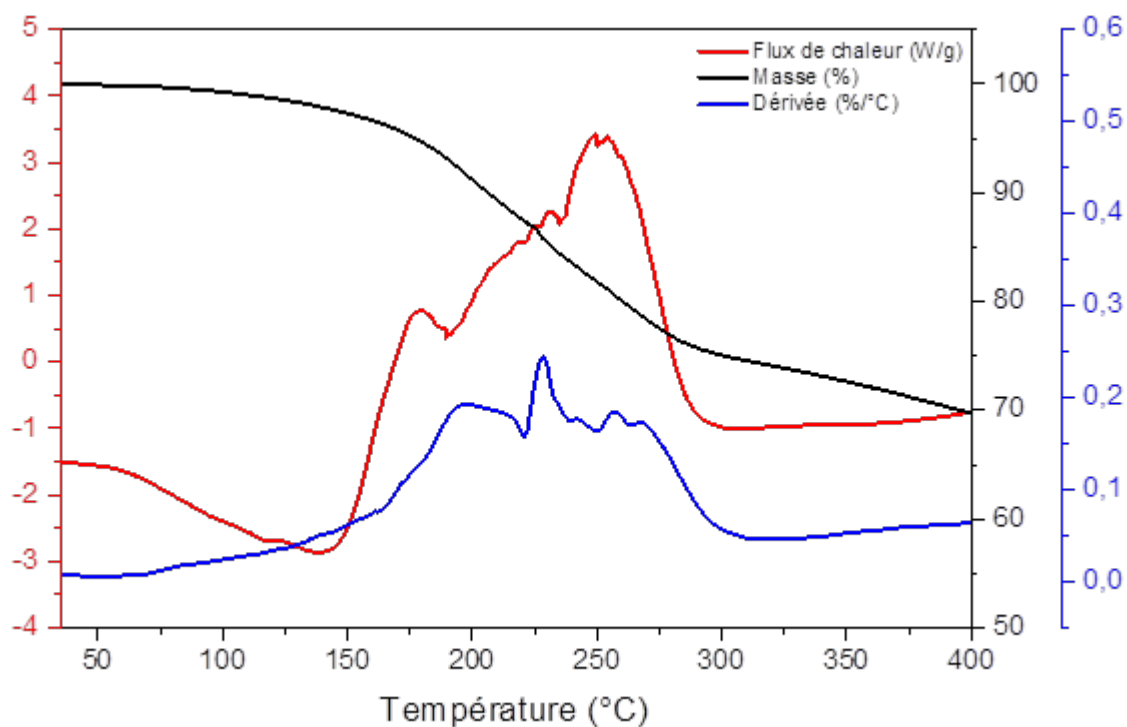


Figure A60 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

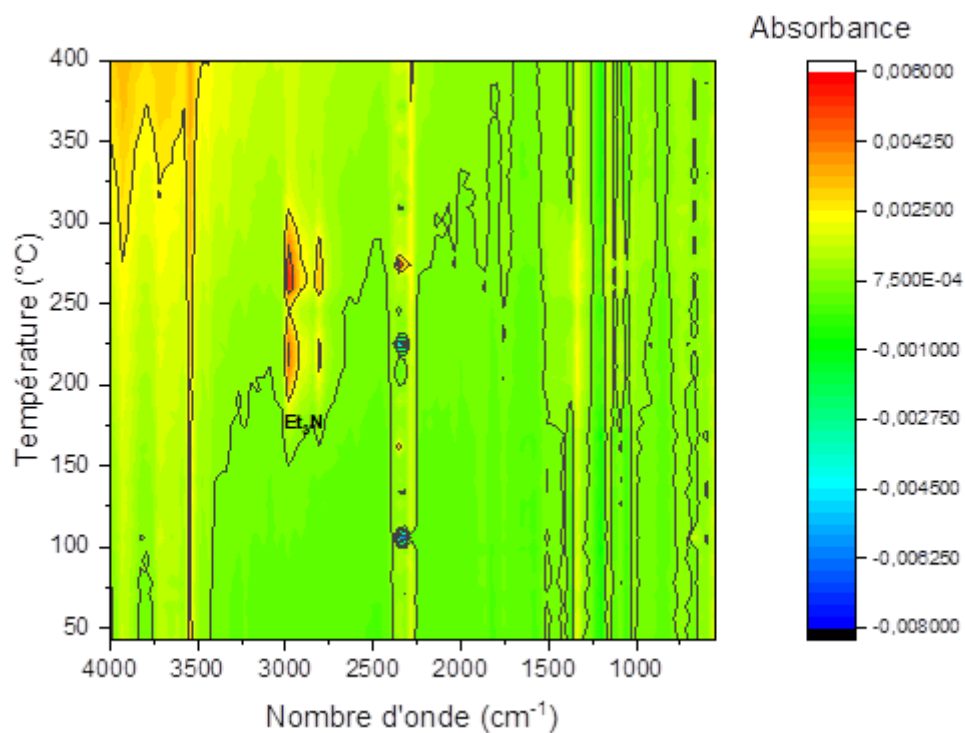


Figure A61 : ATG/IR de la résine 2,3-DCNHQ + 0,25 eq. T + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

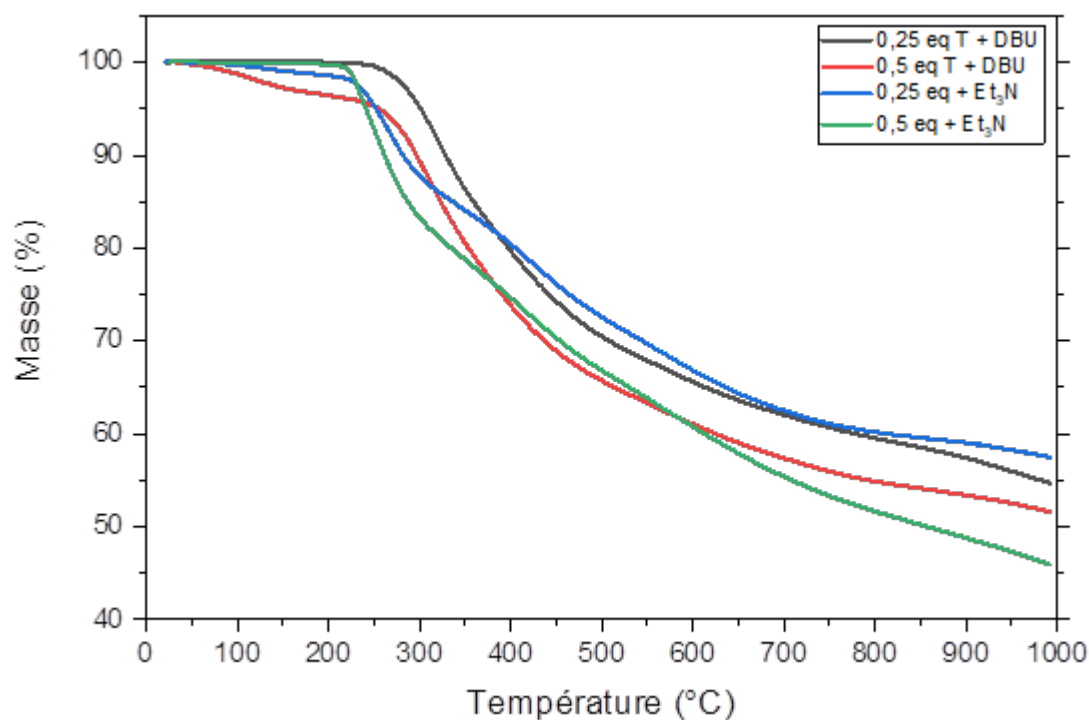


Figure A62 : ATG après cuisson suivant les cycles 1 et 2 jusqu'à 175 °C des résines 2,3-DCNHQ + T (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

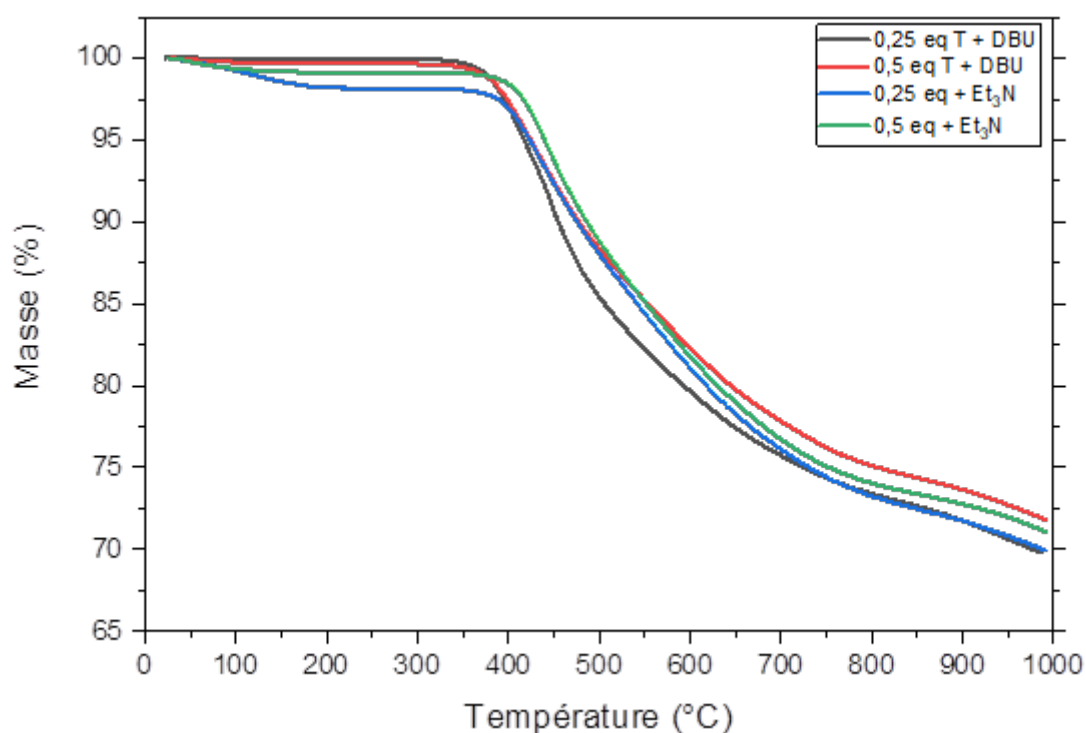


Figure A63 : ATG après cuisson suivant le cycle 3 jusqu'à 350 °C des résines 2,3-DCNHQ + T (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

6.1.11. Résines 2,3-DCNHQ + T + base + 2-HMP

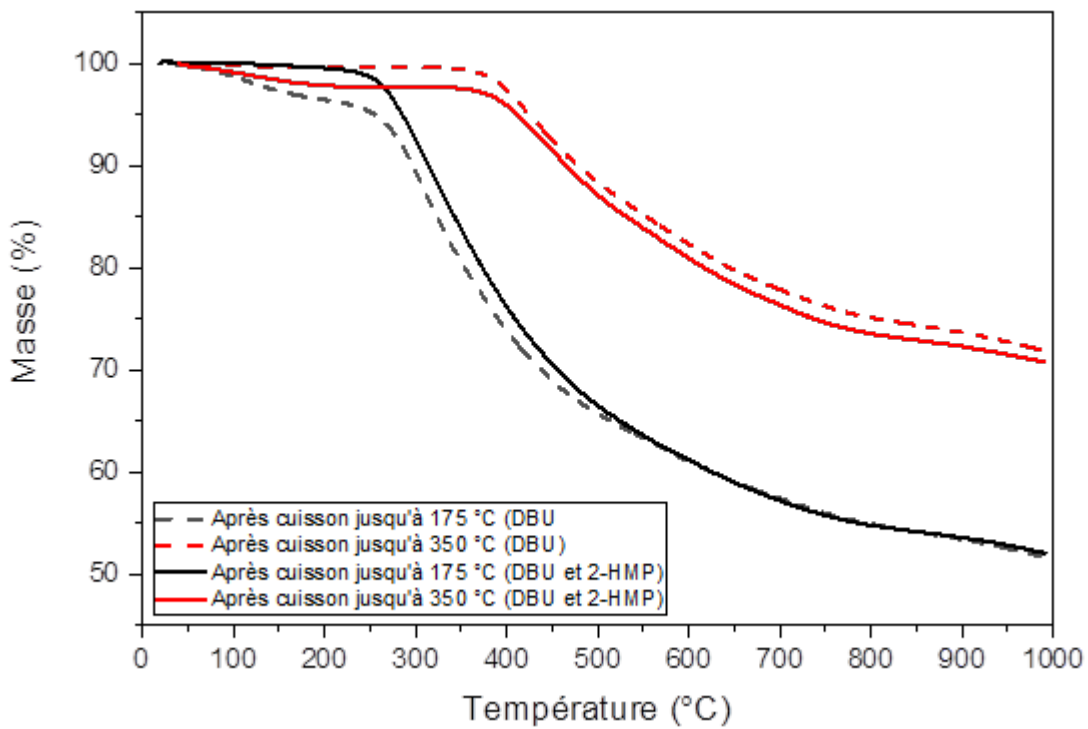


Figure A64 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec DBU et ajout de 2-HMP (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

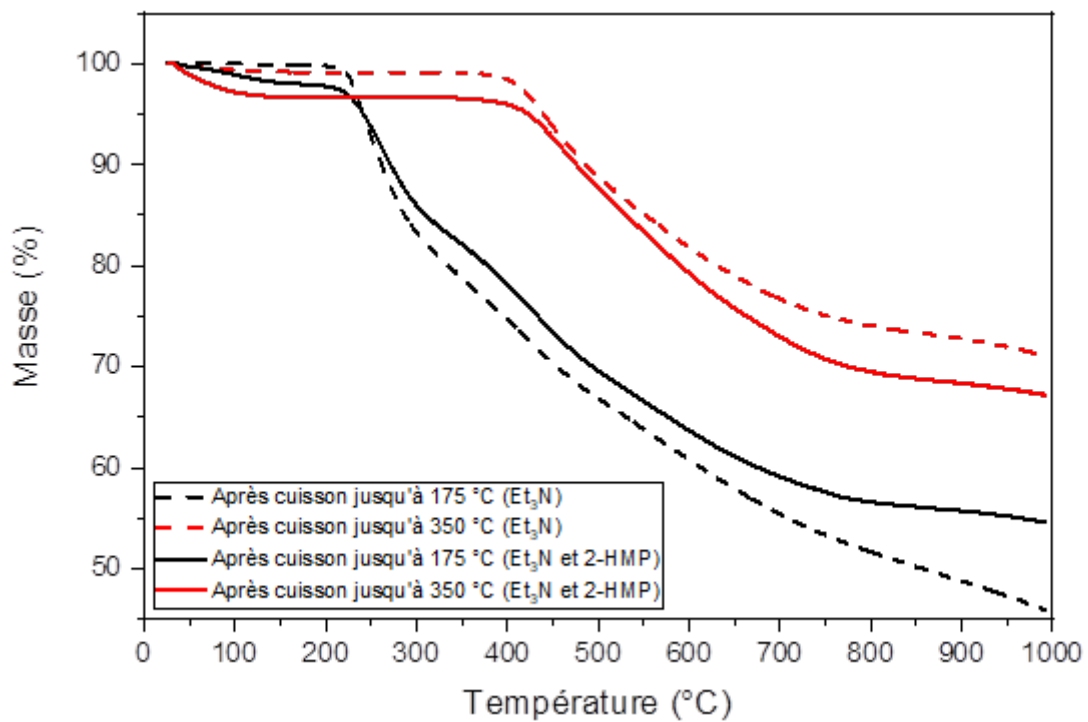
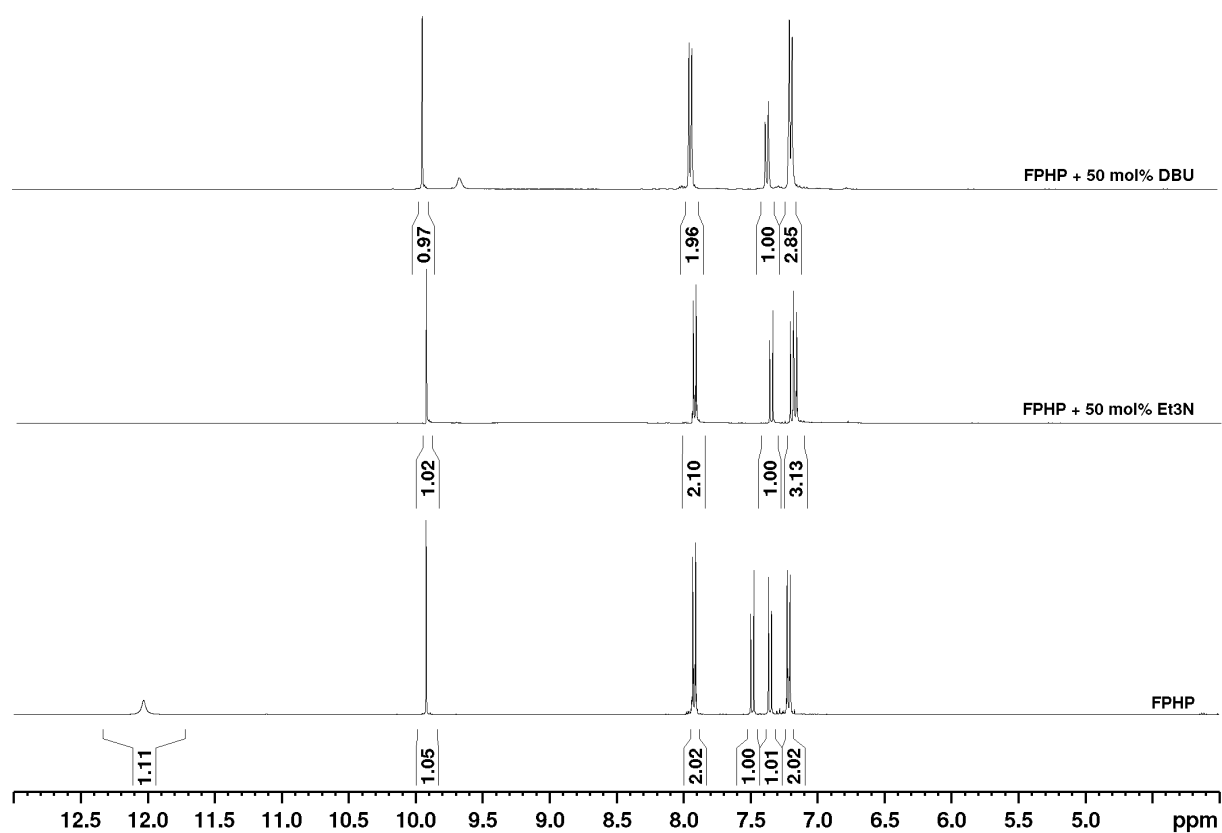
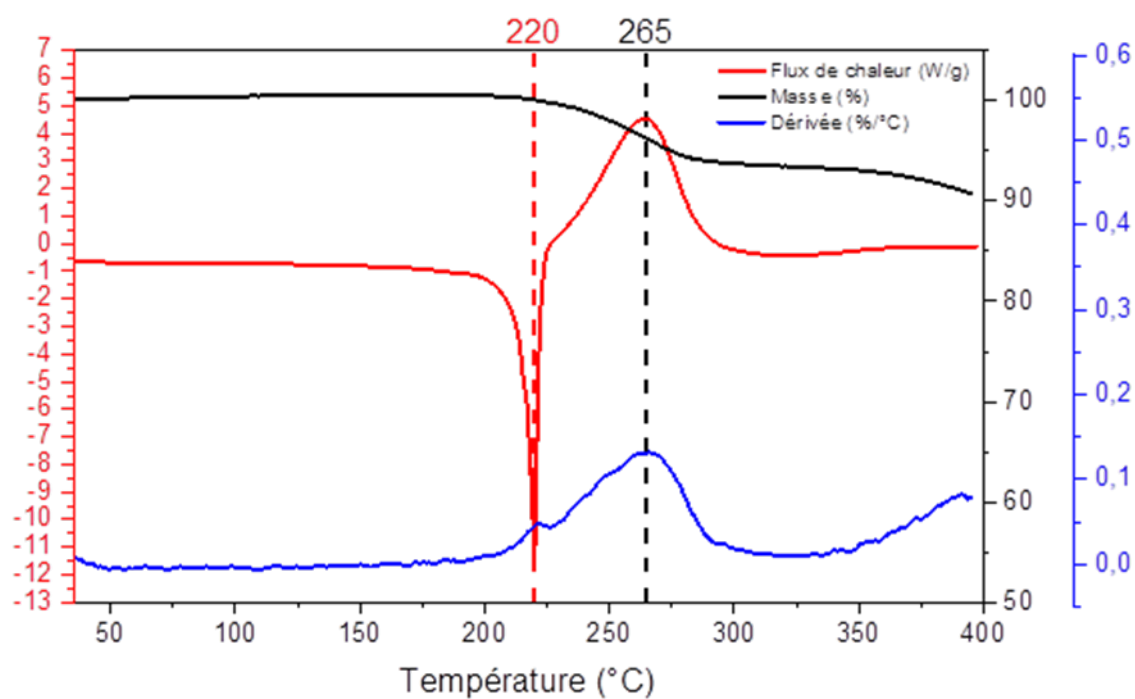
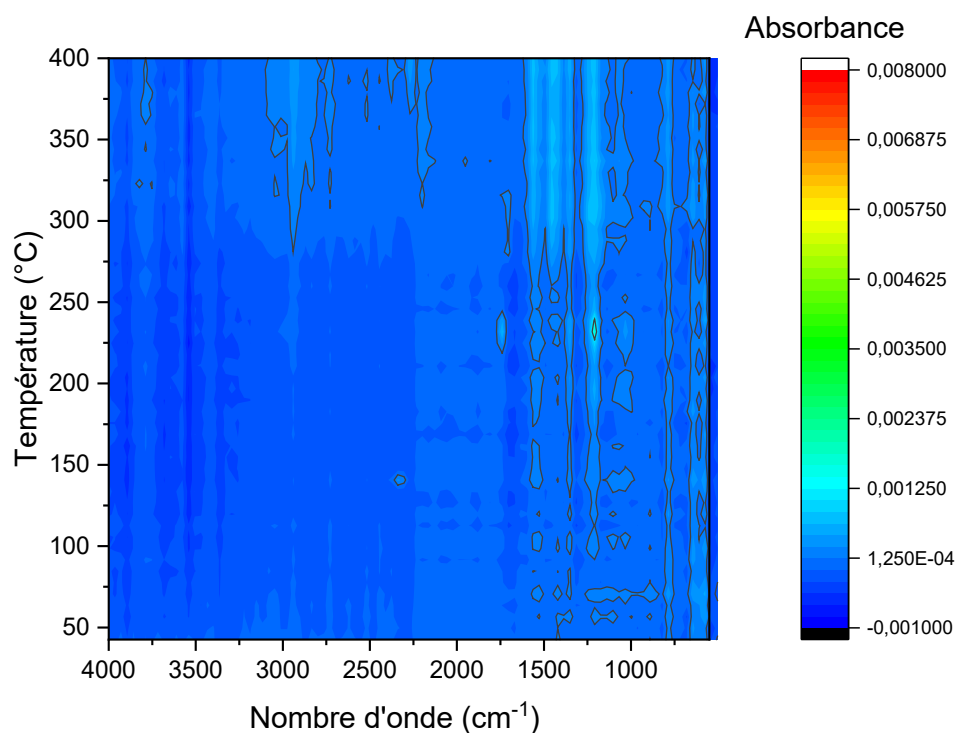


Figure A65 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) des résines avec Et₃N et ajout de 2-HMP (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

6.2. Voie 2

Figure A66 : RMN ^1H des résines à base de FPHP (400 MHz, DMSO- d_6)

6.2.1. FPHP

Figure A67 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) du FPHP (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)Figure A68 : Analyse couplée ATG/IR du FPHP (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

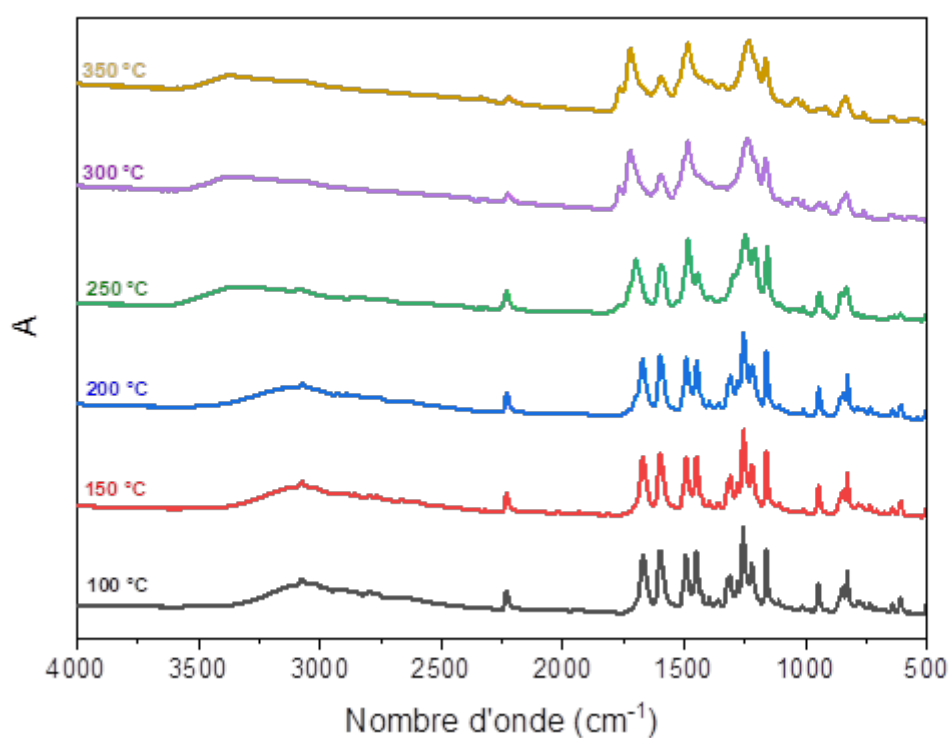
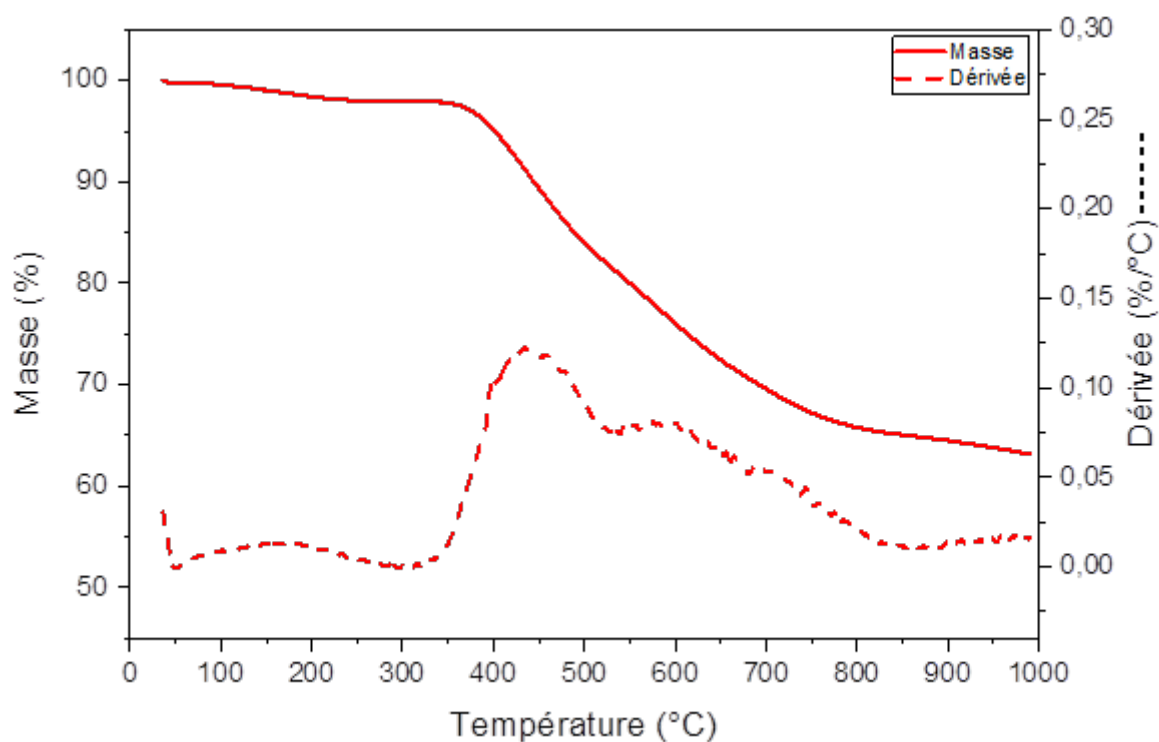


Figure A69 : Suivi par spectroscopie FTIR du FPHP

Figure A70 : ATG après cuisson suivant le cycle 3 (jusqu'à 350 $^{\circ}\text{C}$) de FPHP (20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon)

6.2.2. FPHP + 50 mol% DBU

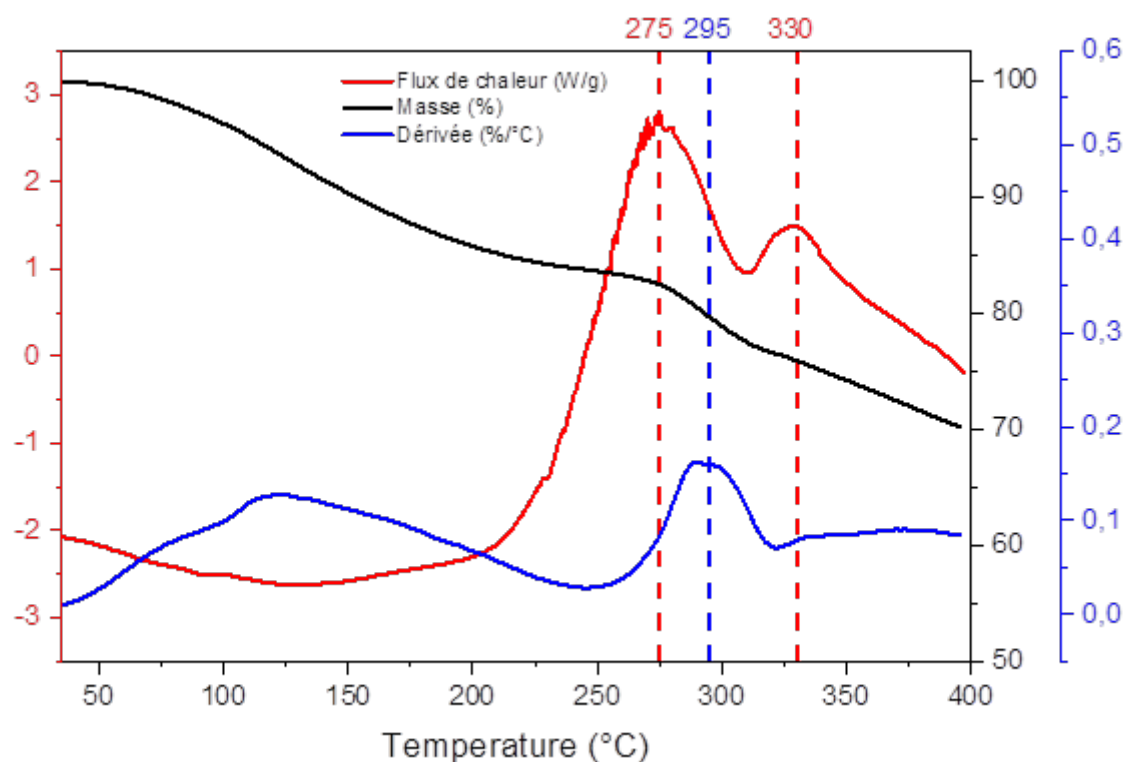


Figure A71 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine FPHP + 50 mol% DBU ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon)

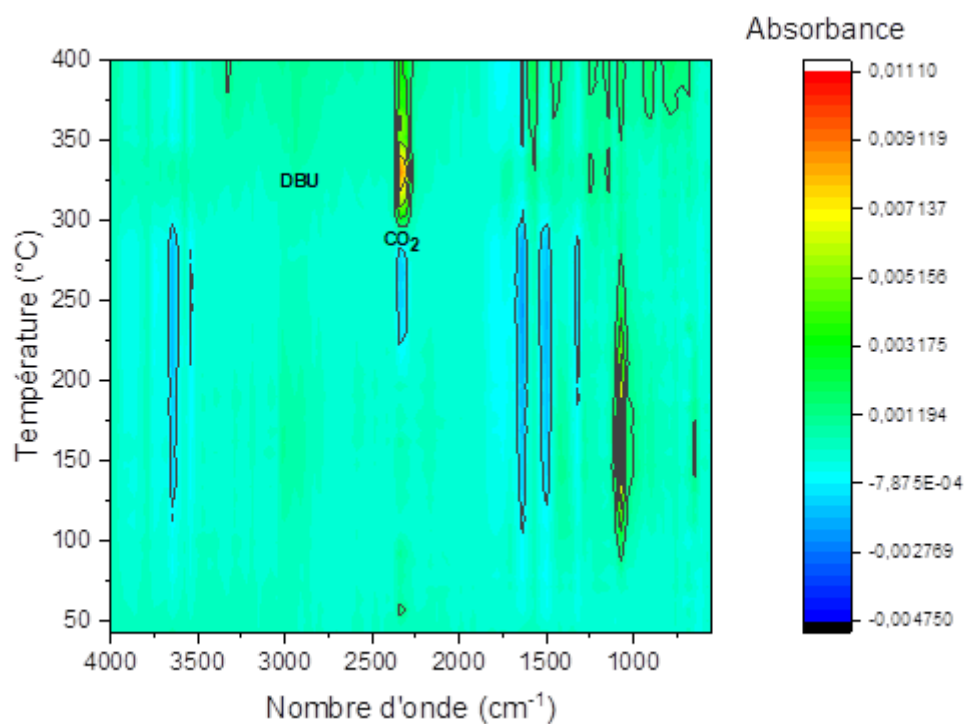


Figure A72 : Analyse couplée ATG/IR de la résine FPHP + 50 mol% DBU ($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère de N_2)

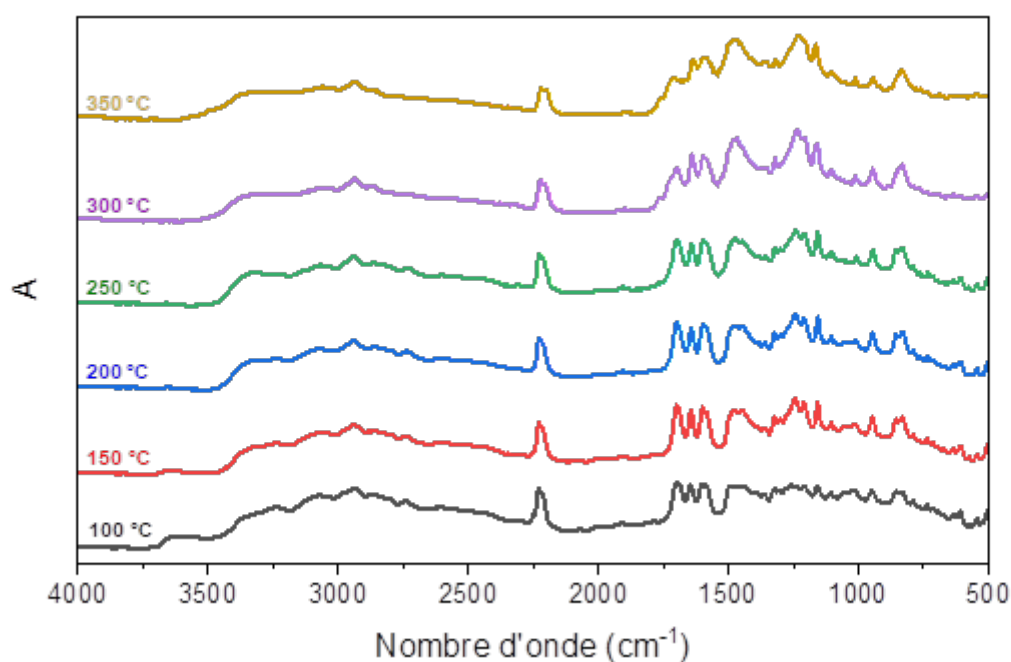


Figure A73 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine FPHP + 50 mol% DBU

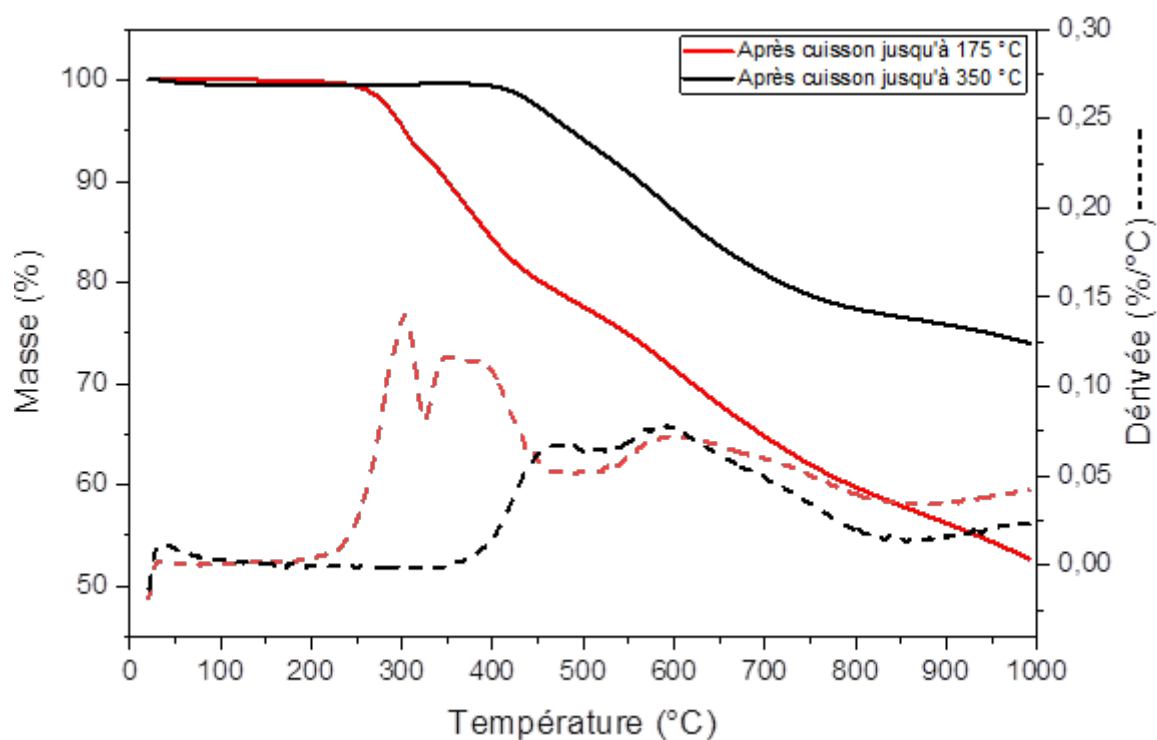


Figure A74 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine FPHP + 50 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

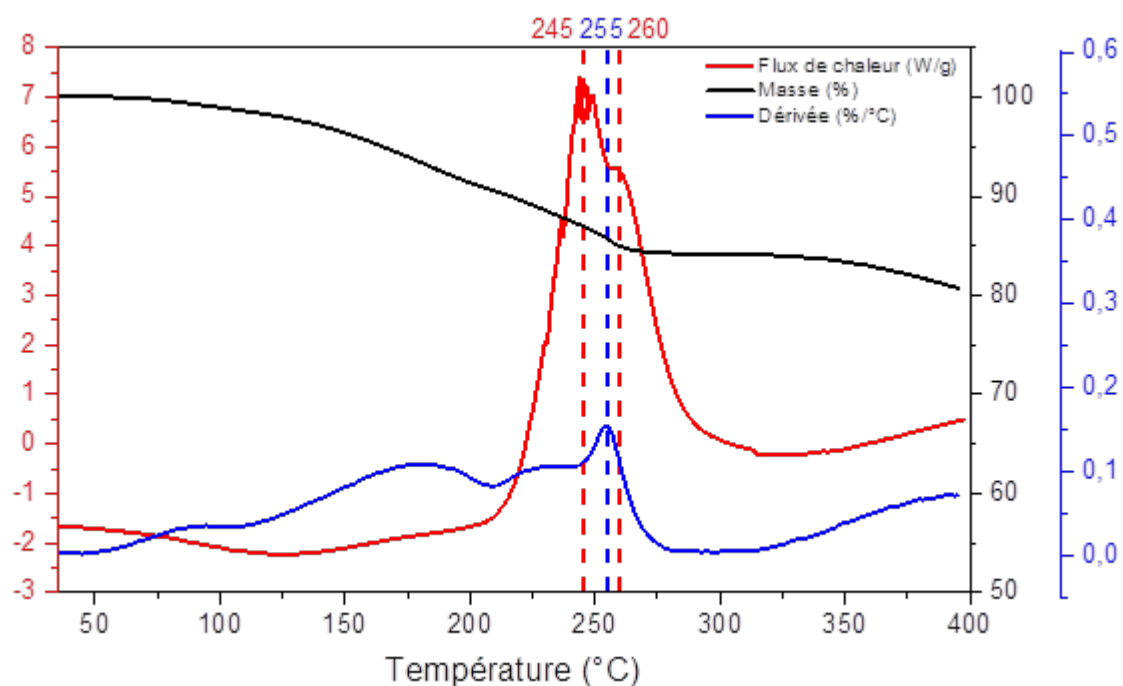
6.2.3. FPHP + 50 mol% Et₃N

Figure A75 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine FPHP + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

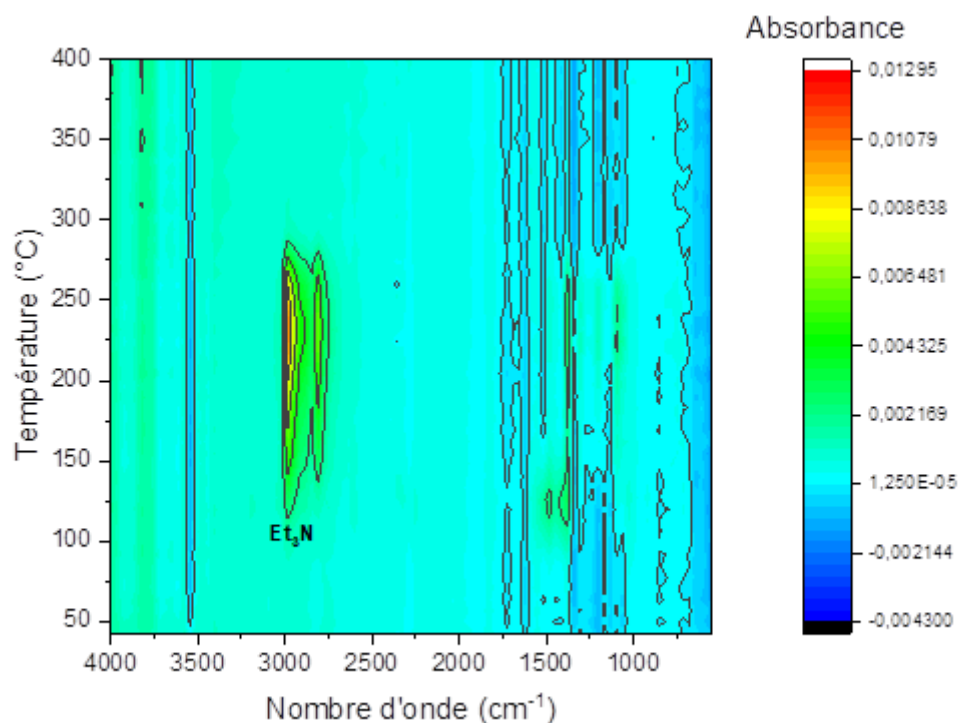


Figure A76 : Analyse couplée ATG/IR de la résine FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

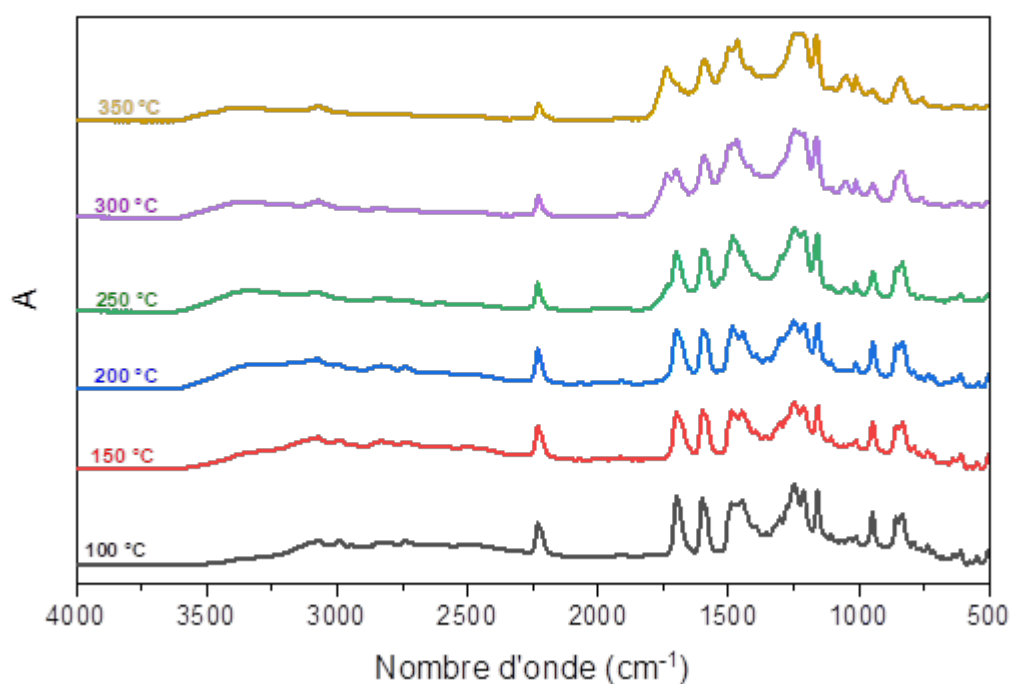


Figure A77 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine FPHP + 50 mol% Et₃N

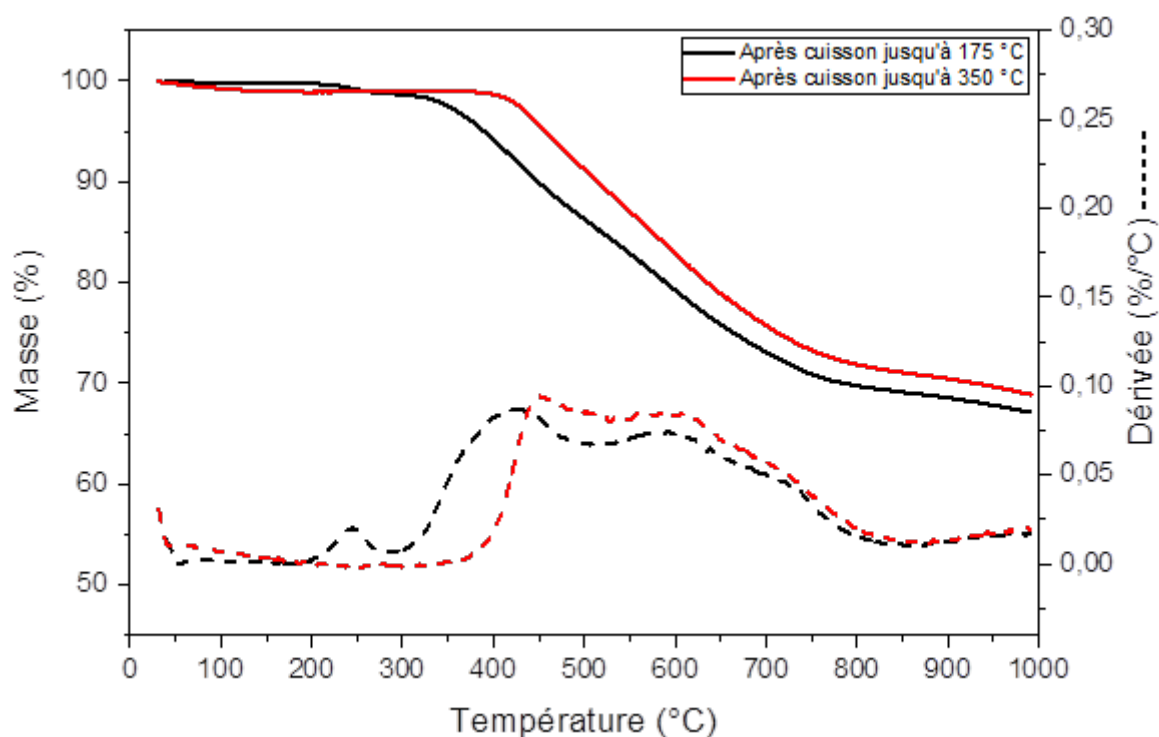


Figure A78 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

6.2.4. RMN ^1H des résines des résines FPHP + noyaux phénoliques

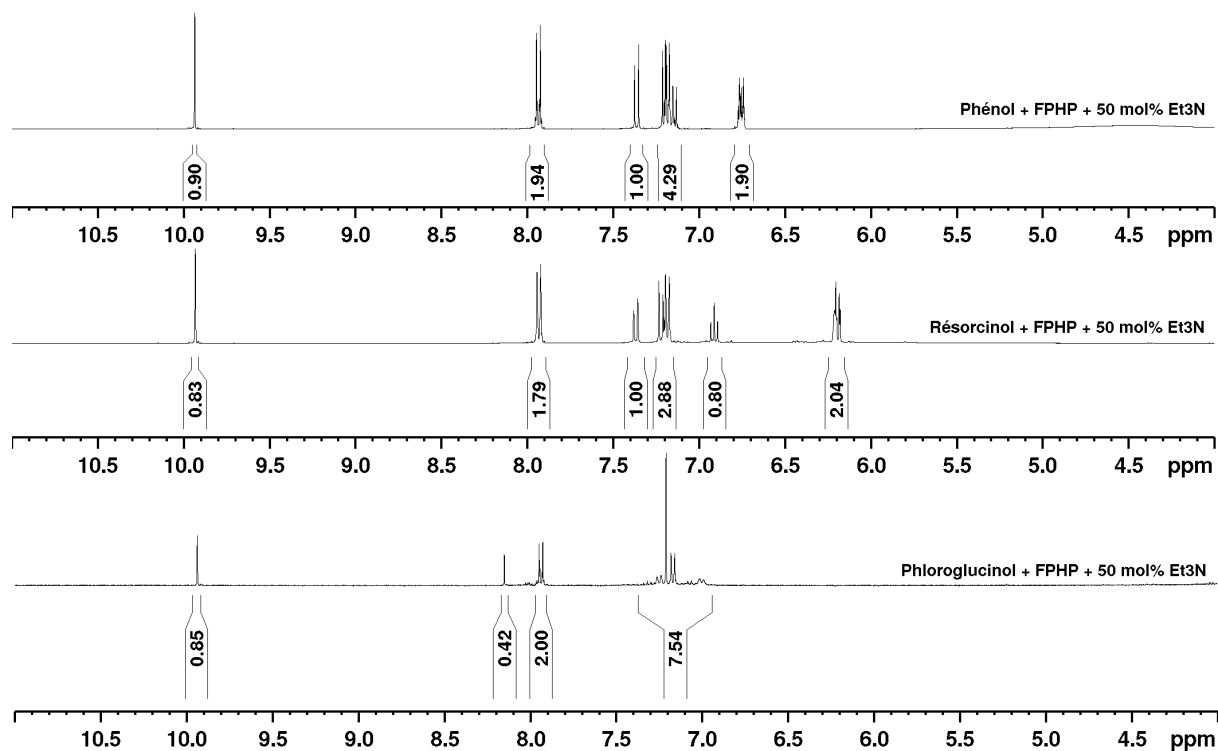


Figure A79 : Spectres RMN ^1H des résines FPHP + noyau phénolique (400 MHz, DMSO- d_6)

6.2.5. RMN ^1H de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU

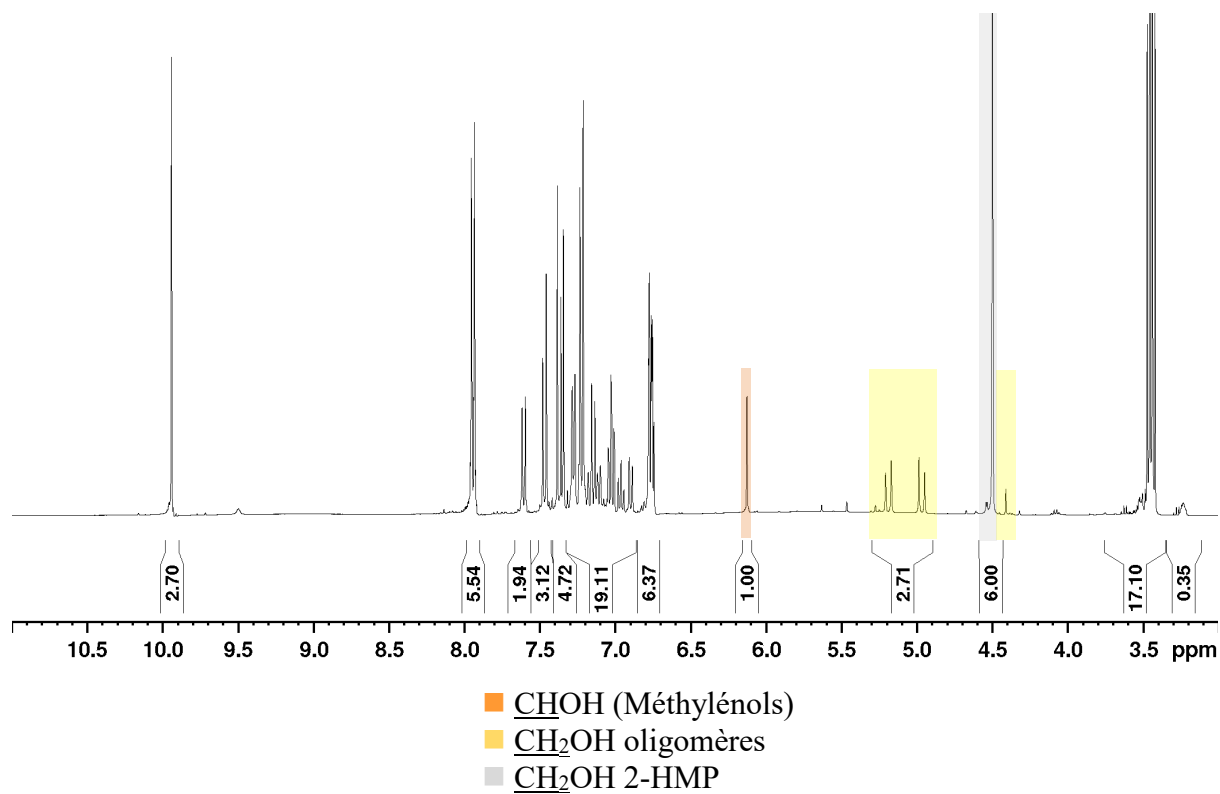


Figure A80 : Spectre RMN ^1H de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU (400 MHz, DMSO- d_6)

6.2.6. RMN ^1H des résines à base de 2-aminophénol et FPHP

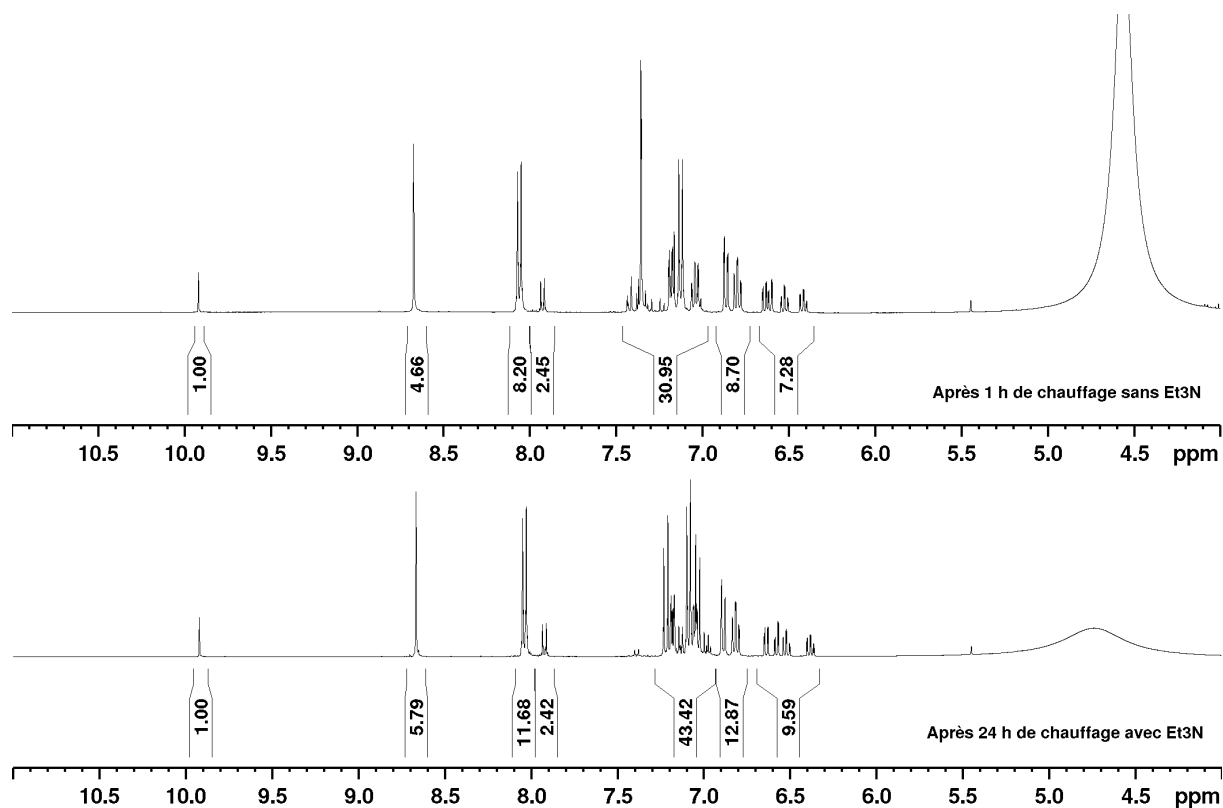


Figure A81 : RMN ^1H de la réaction entre le FPHP et le 2-aminophénol (400 MHz, DMSO- d_6)

6.2.7. Phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N

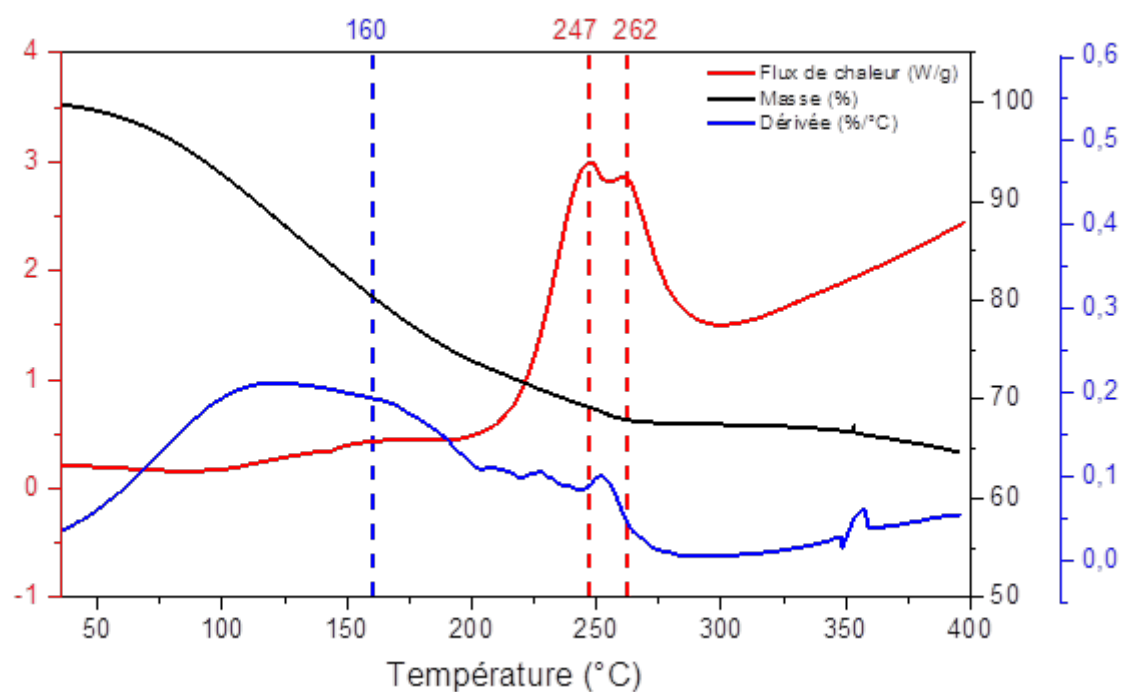


Figure A82 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

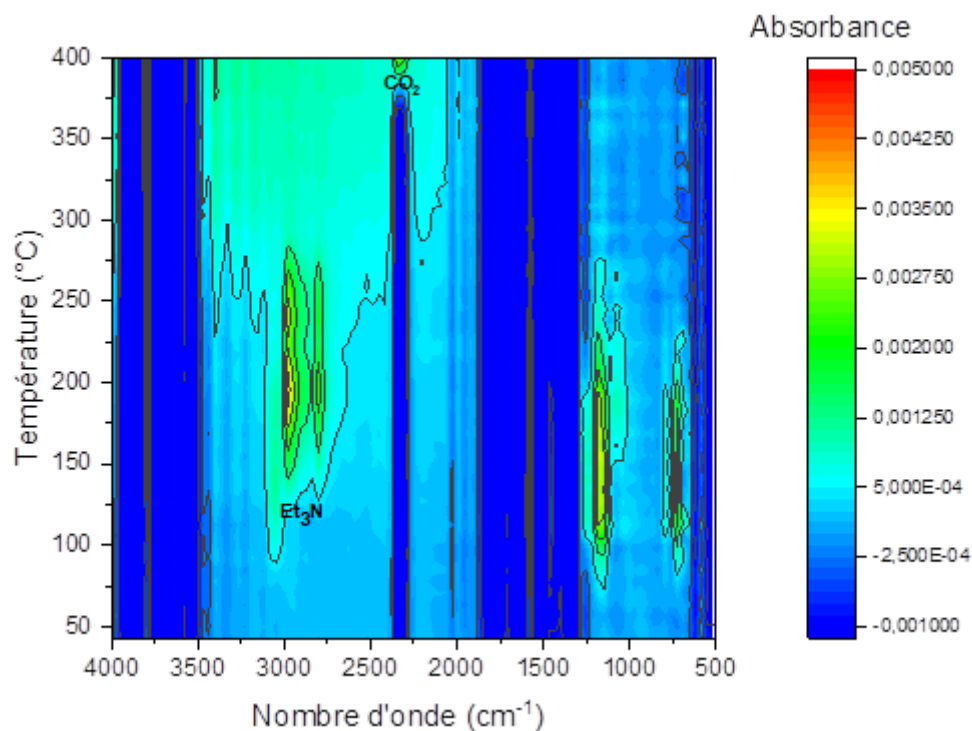


Figure A 83 : Analyse couplée ATG/IR de la résine phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

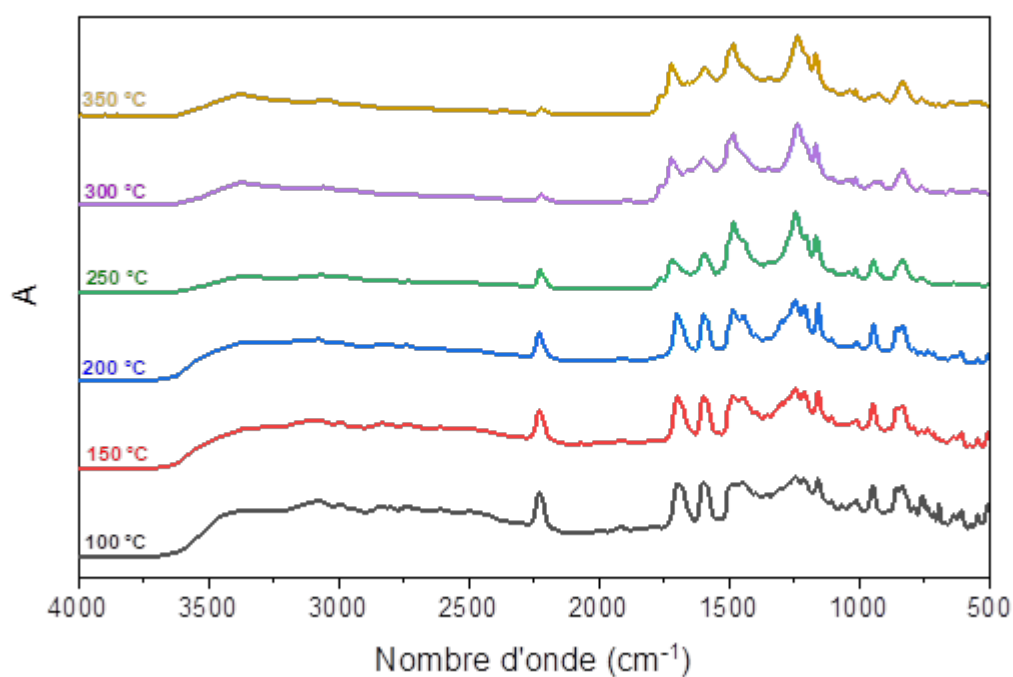


Figure A84 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N

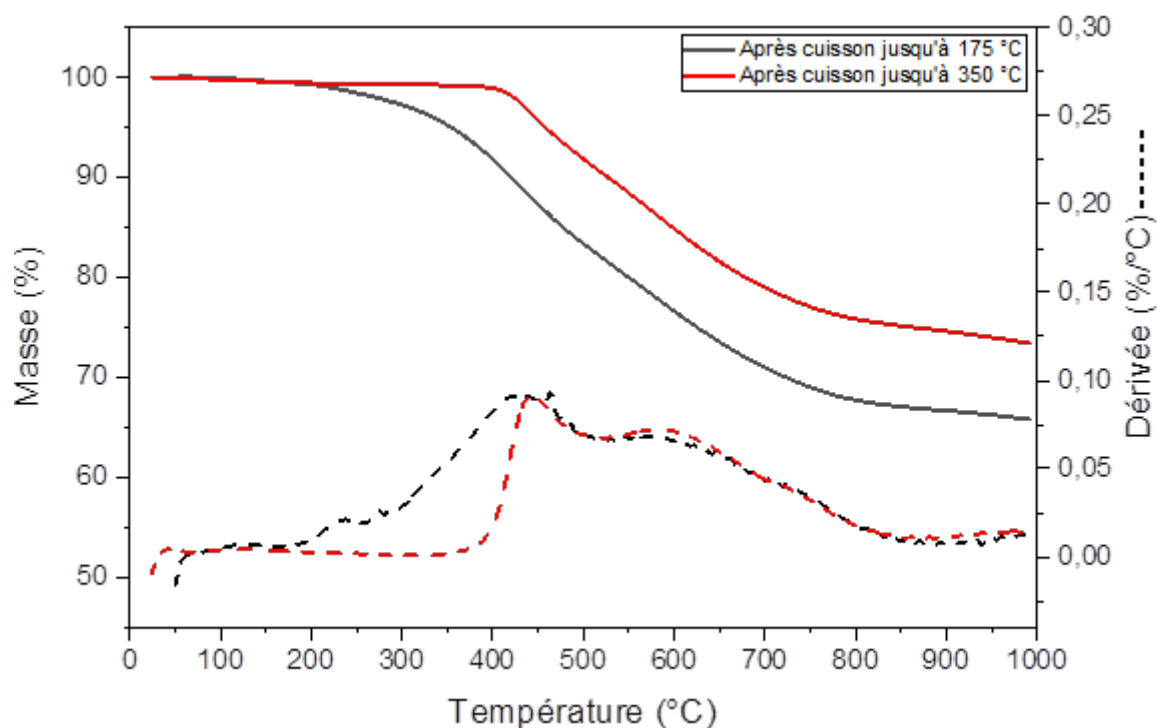


Figure A85 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine phénol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

6.2.8. Résorcinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N

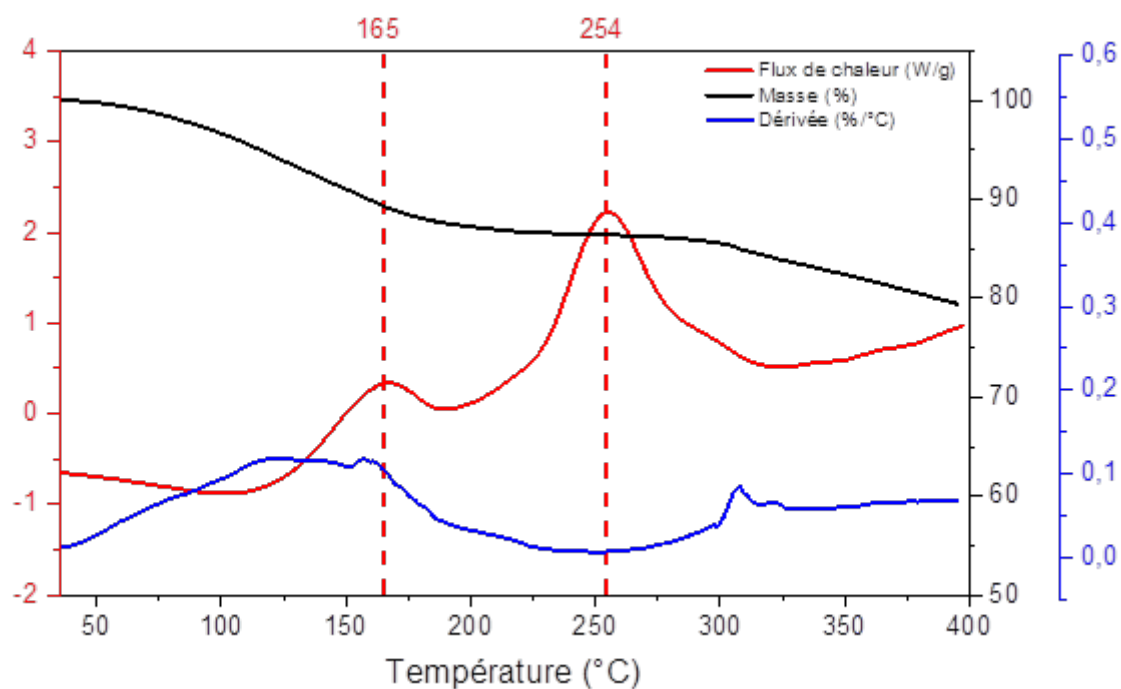


Figure A86 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine résorcinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

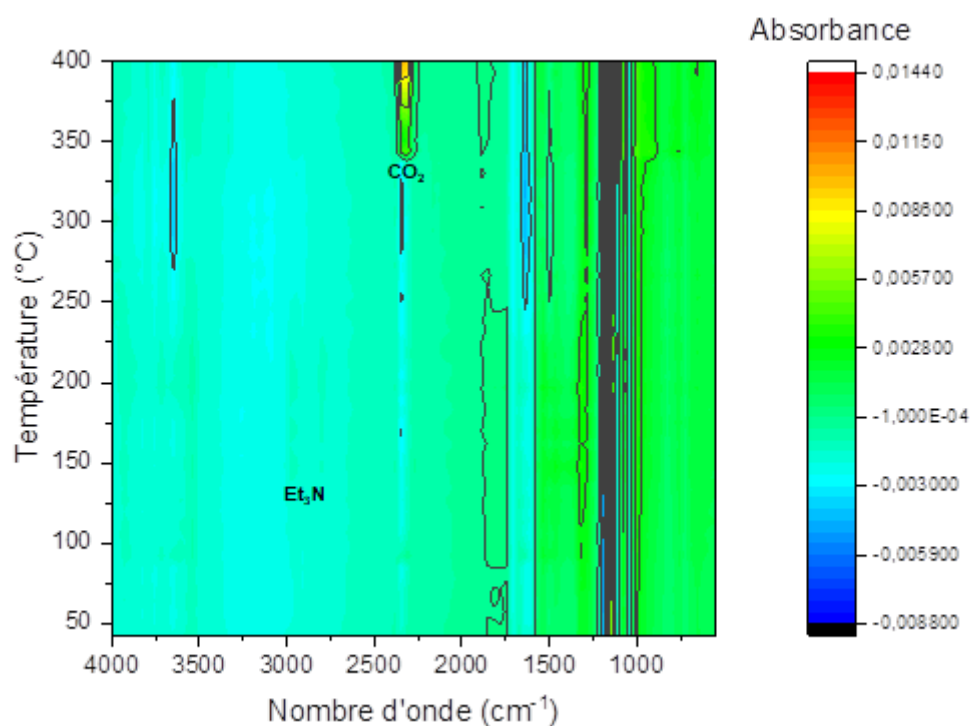


Figure A87 : Analyse couplée ATG/IR de la résine résorcinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

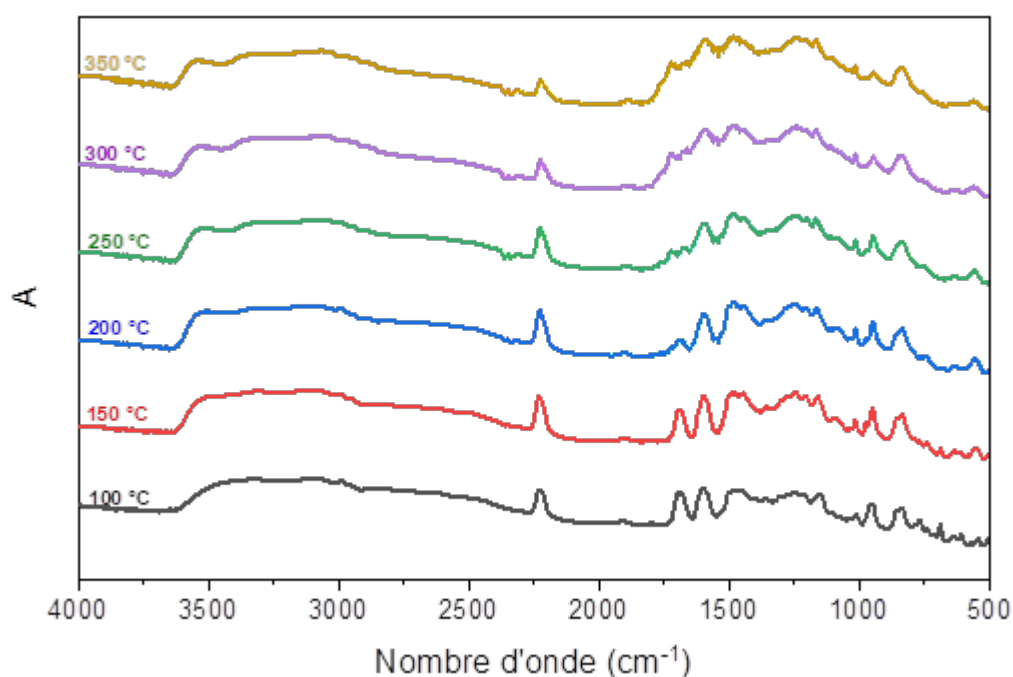


Figure A88 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine réSORCINOL + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N

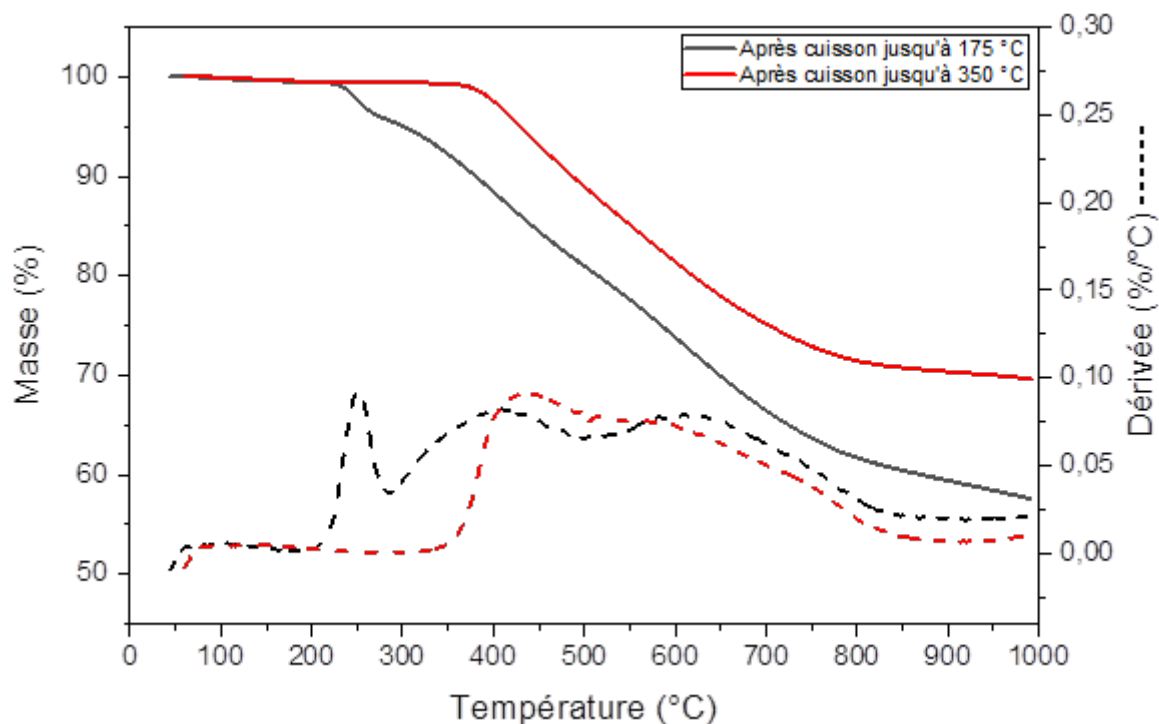


Figure A89 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine réSORCINOL + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

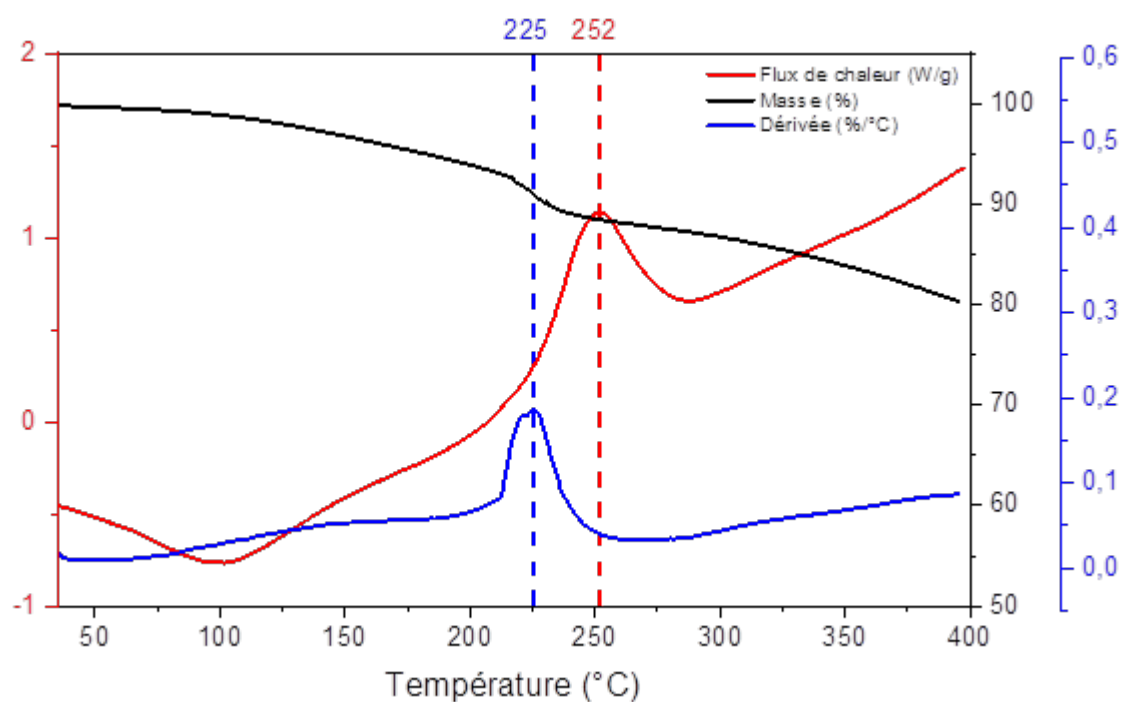
6.2.9. Phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N

Figure A90 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

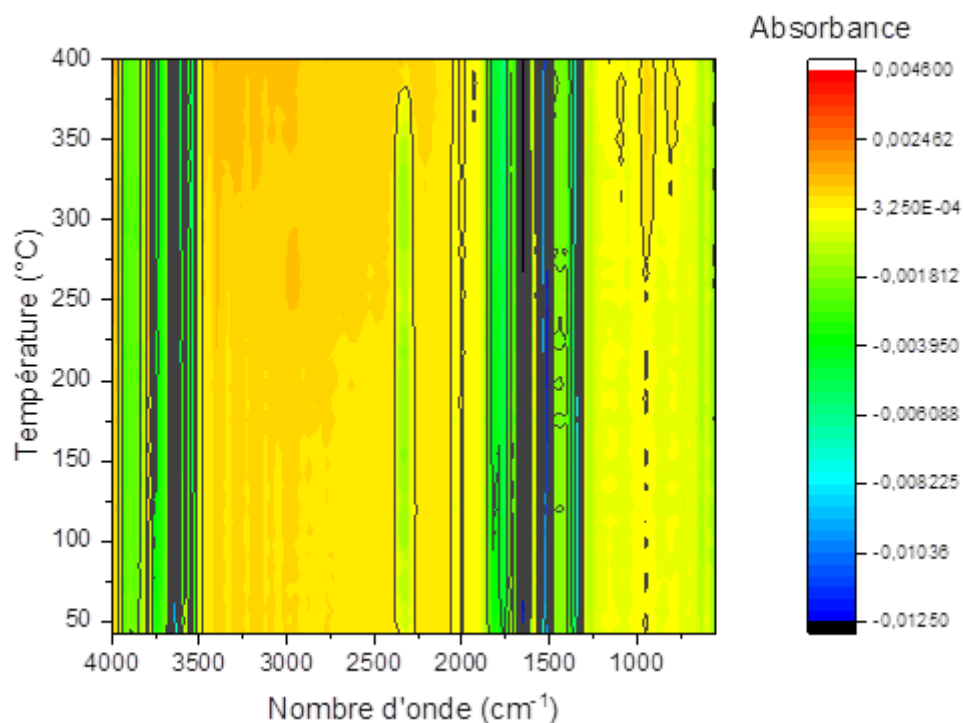


Figure A91 : Analyse couplée ATG/IR de la résine phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

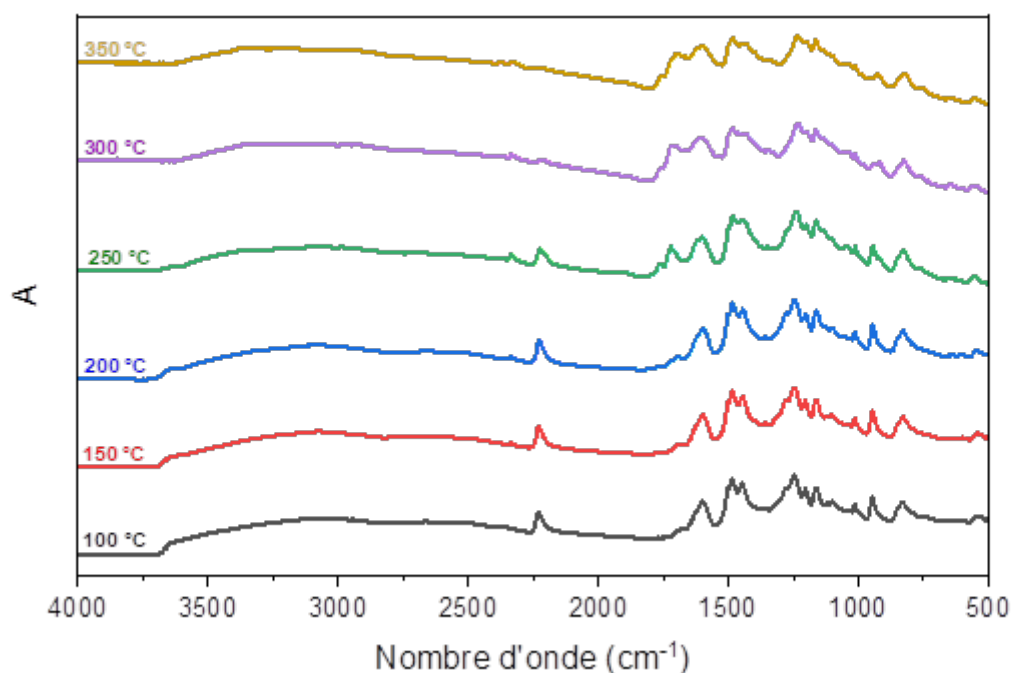


Figure A92 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N

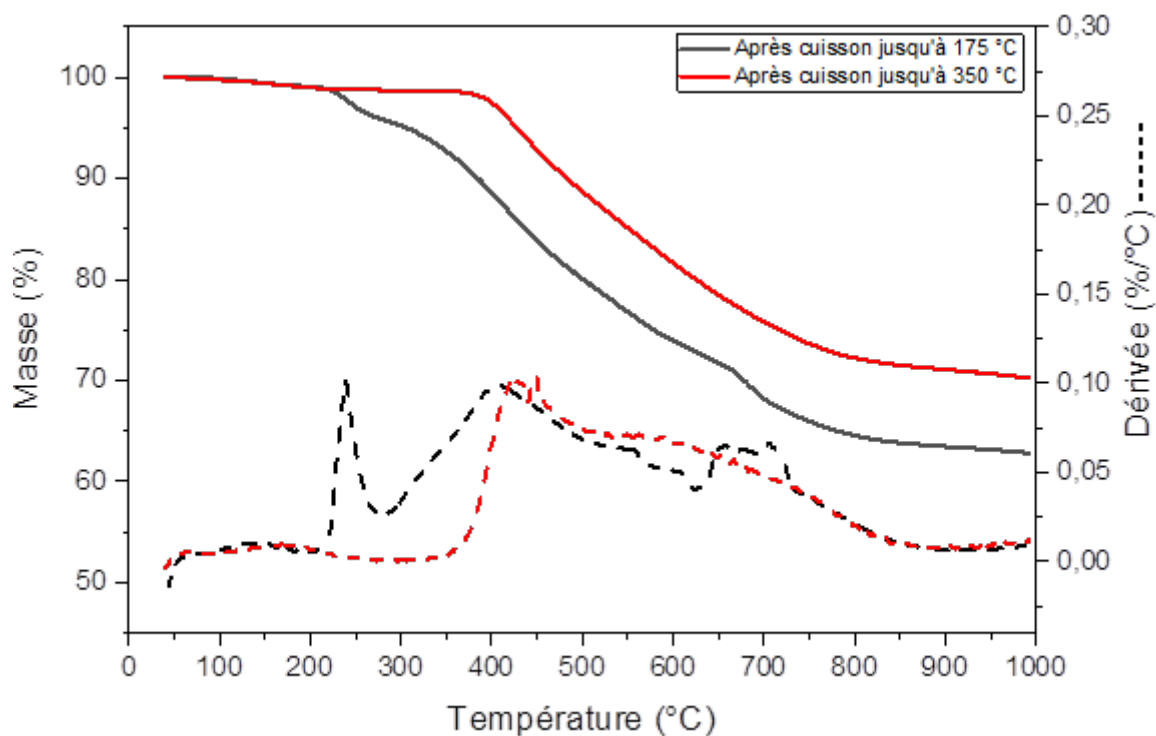


Figure A93 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine phloroglucinol + 1,5 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

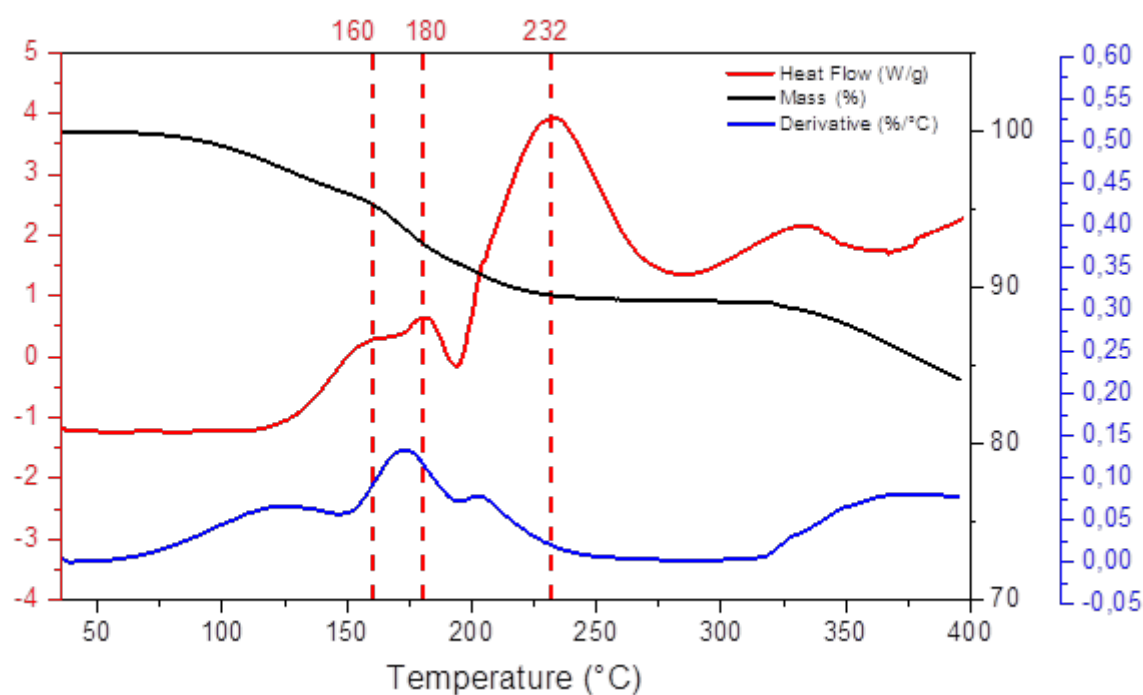
6.2.10. 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU

Figure A94 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

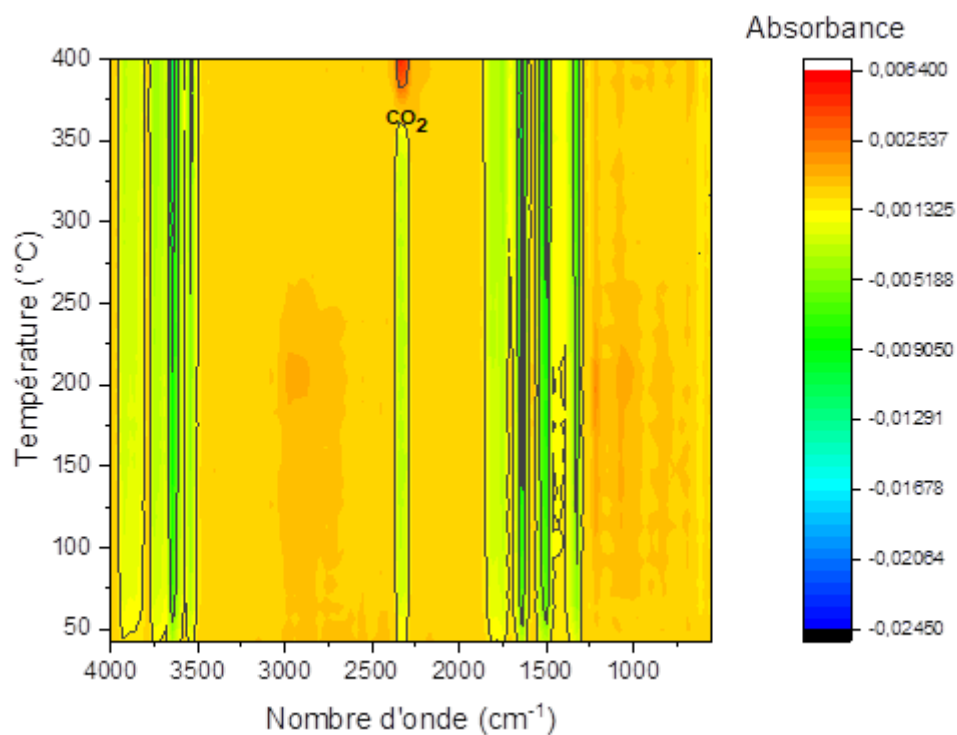


Figure A95 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

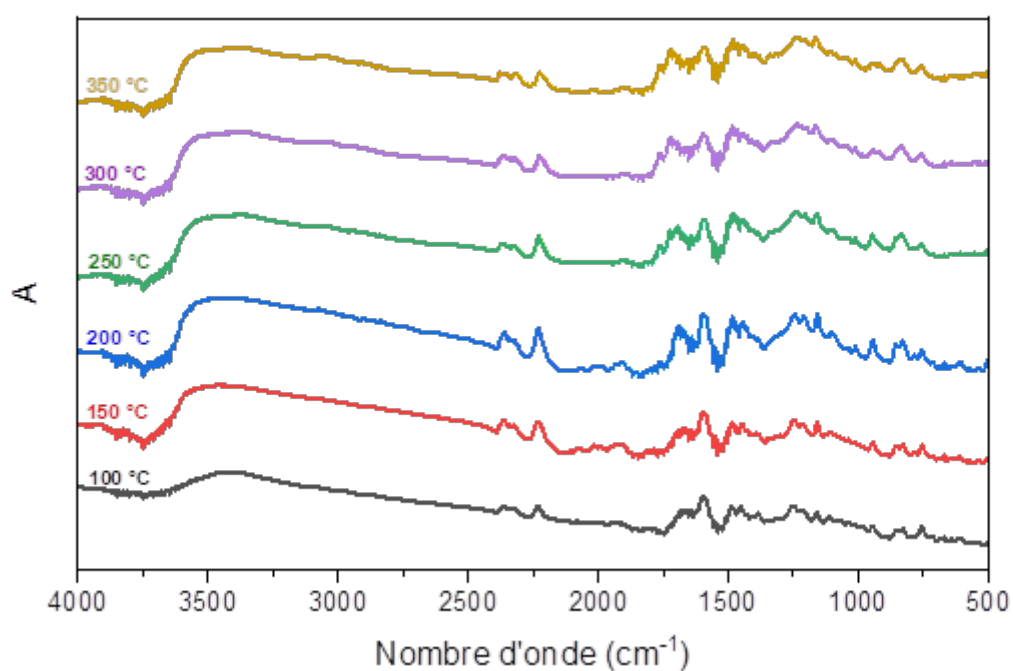


Figure A96 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU

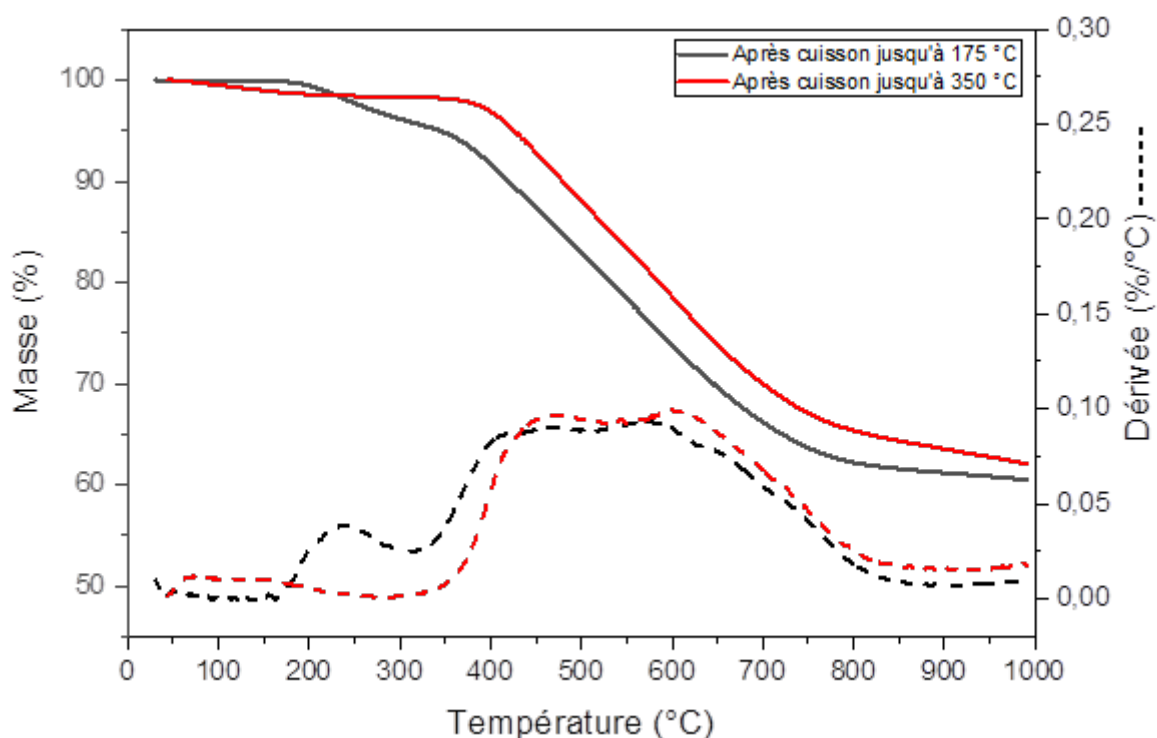


Figure A97 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la résine 2-HMP + 1 eq. FPHP + 5 mol% DBU (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

6.2.11. 2-aminophénol + 1 eq. FPHP

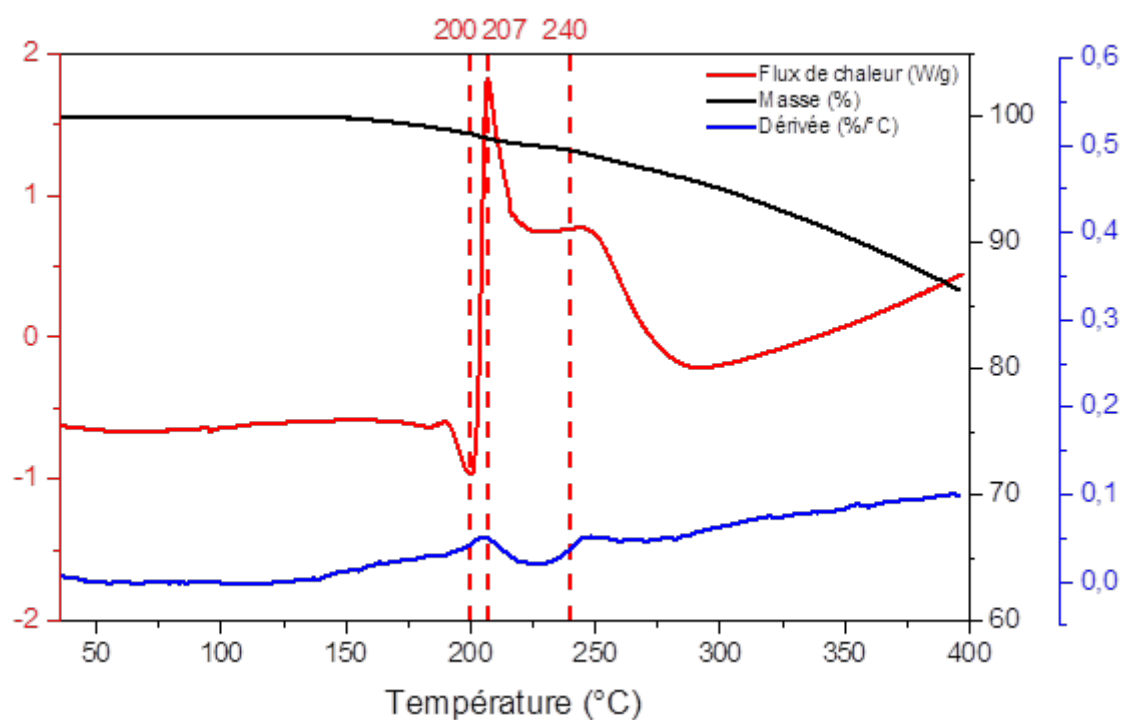


Figure A98 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la poudre 2-aminophénol + 1 eq. FPHP (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

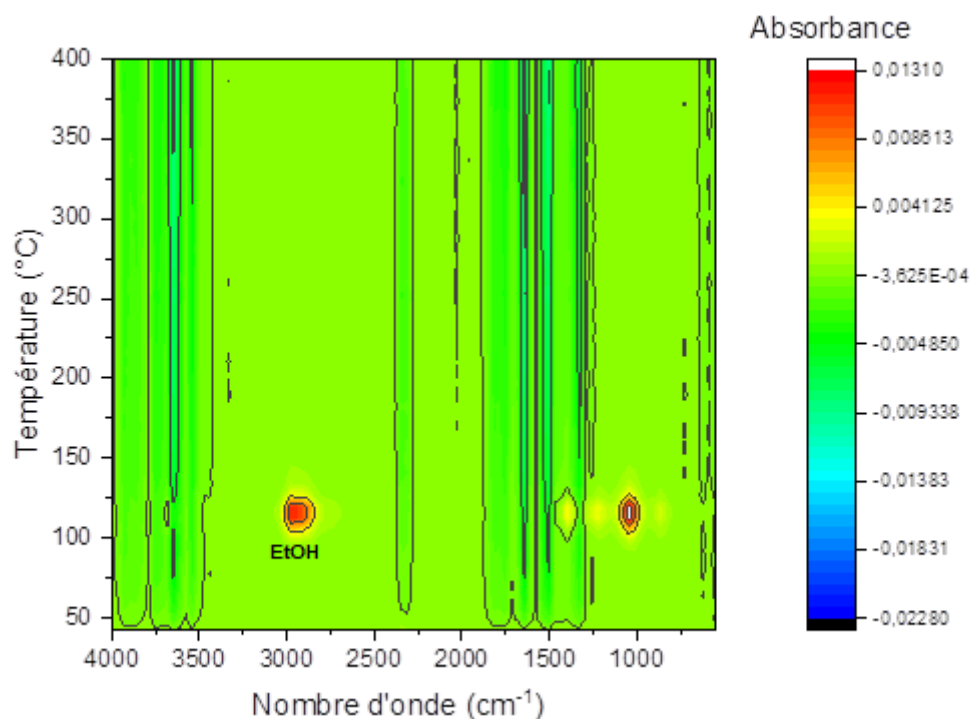


Figure A99 : Analyse couplée ATG/IR de la poudre 2-aminophénol + 1 eq. FPHP (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

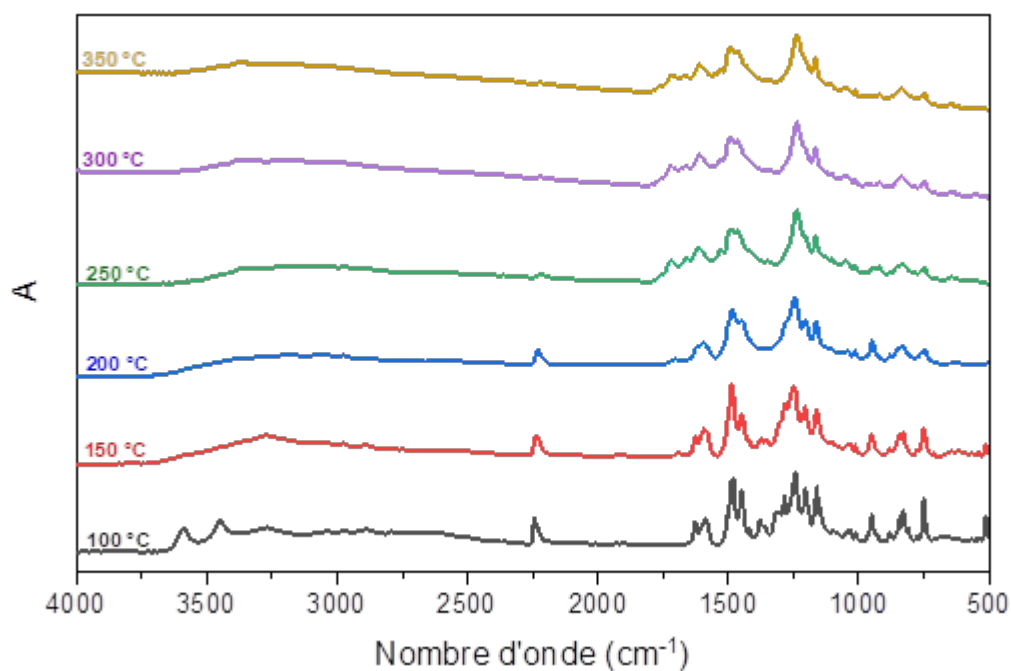


Figure A100 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la poudre 2-aminophénol + 1 eq. FPHP

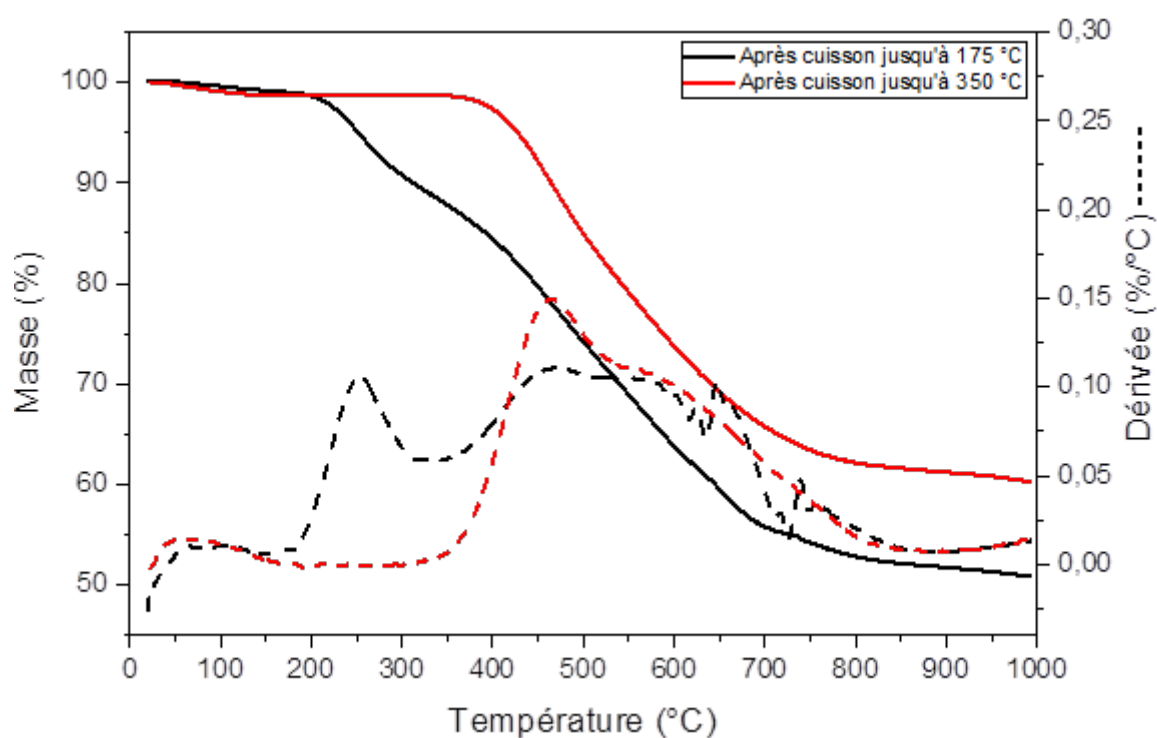


Figure A101 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 °C) et 3 (jusqu'à 350 °C) de la poudre 2-aminophénol + 1 eq. FPHP (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

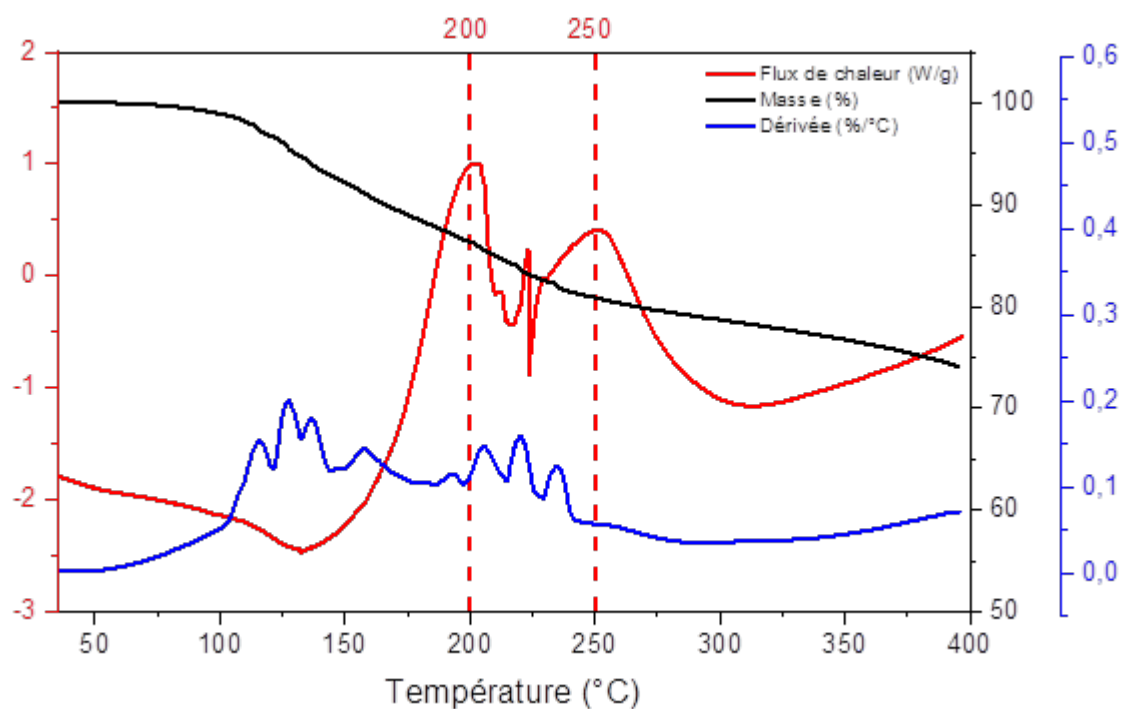
6.2.12. 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N

Figure A102 : Analyses thermiques (DSC/ATG/DTG) de la résine 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (10 °C.min⁻¹ sous atmosphère d'argon)

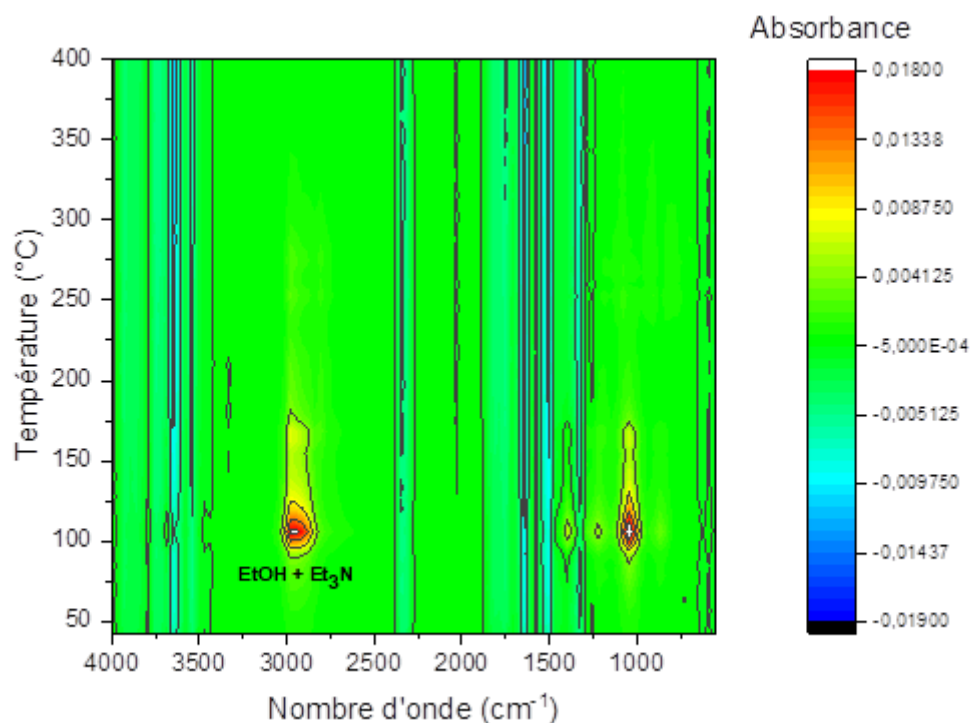


Figure A103 : Analyse couplée ATG/IR de la résine 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (20 °C.min⁻¹ sous atmosphère de N₂)

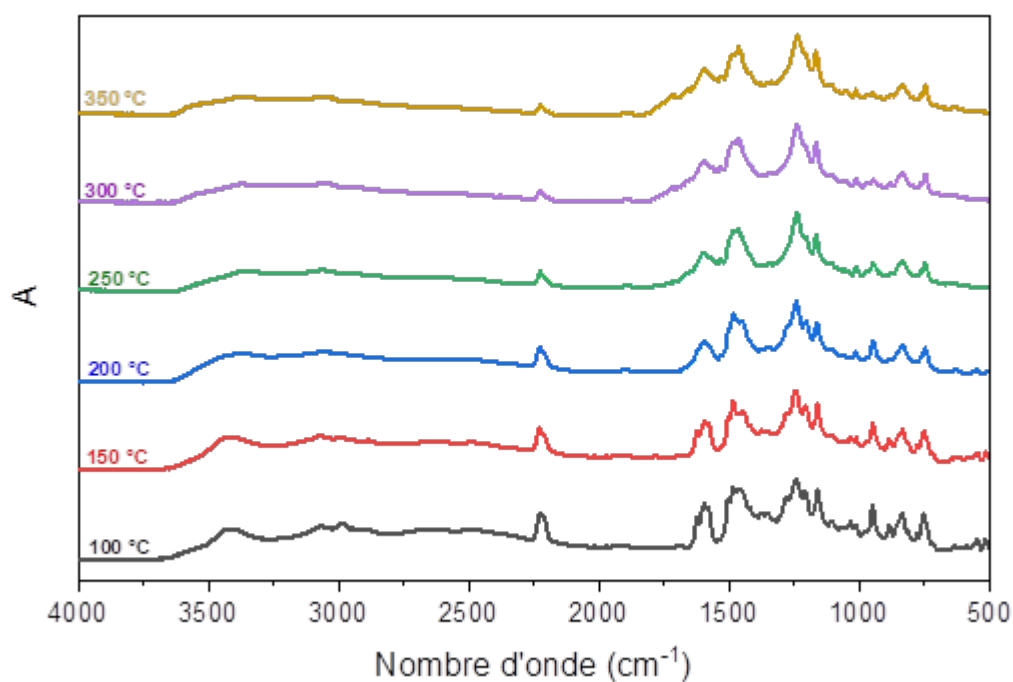


Figure A104 : Suivi par spectroscopie FTIR en température de la résine 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N

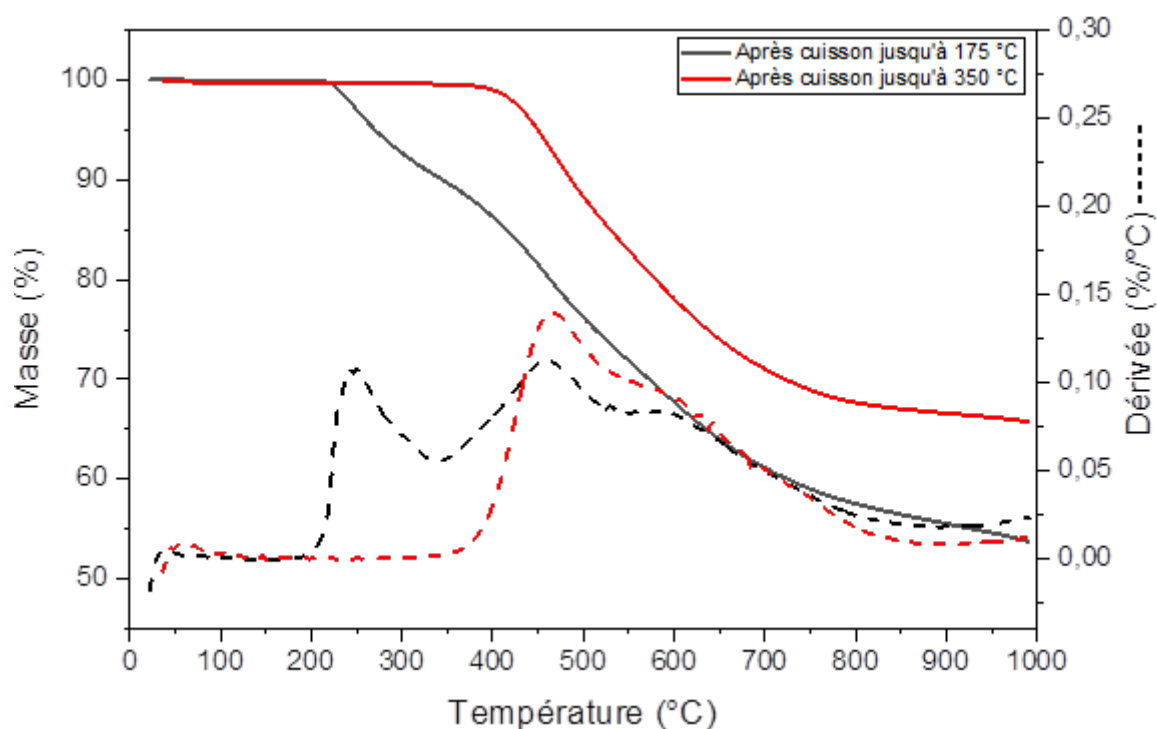


Figure A105 : ATG après cuisson suivant les cycles 1,2 (jusqu'à 175 $^{\circ}\text{C}$) et 3 (jusqu'à 350 $^{\circ}\text{C}$) de la résine 2-aminophénol + 1 eq. FPHP + 50 mol% Et₃N (20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'argon)

Références bibliographiques

- (1) Hong, Q.-J.; van de Walle, A. Prediction of the Material with Highest Known Melting Point from Ab Initio Molecular Dynamics Calculations. *Phys Rev B* **2015**, *92* (2), 020104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.020104>.
- (2) Quilter, A. Composites in Aerospace Applications. *White Paper IHS ESDU*. pp 1–5.
- (3) Parker Solar Probe Gets Its Revolutionary Heat Shield NASA <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2017/parker-solar-probe-gets-its-revolutionary-heat-shield>.
- (4) Ignasse, J. Parker Solar Probe : La Sonde de La NASA Sur Les Startings Blocks. *Science et Avenir*. May 27, 2018.
- (5) Berthelot, J. M.; Cole, J. M. *Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis*; Mechanical Engineering Series; Springer New York, 1998.
- (6) Asif, M.; Ahmed, I. Advanced Composite Material for Aerospace Application-a Review. *Int. J. Eng. Manuf. Sci.* **2017**, *7* (2), 393–409.
- (7) Mahajan, G. V.; Aher, V. S. Composite Material: A Review over Current Development and Automotive Application. *Int. J. Sci. Res. Publ.* **2012**, *2* (11), 1–5.
- (8) Sloan, J. Composites 101: Fibers and resins <https://www.compositesworld.com/articles/composites-101-fibers-and-resins>.
- (9) Vannucci, P. *Matériaux composites structuraux*; Université de Versailles et Saint-Quentin-en-Yvelines: France, 2007.
- (10) Steinmann, W.; Saelhoff, A.-K. Essential Properties of Fibres for Composite Applications; 2016; pp 39–73. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0234-2_2.
- (11) Huang, X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials* **2009**, *2*, 2369–2403.
- (12) Morgan, P. Chapter 5: Carbon Fiber Production Using a PAN Precursor. In *Carbon Fibers and Their Composites*; CRC Press: Boca Raton, 2005; pp 185–259.
- (13) Morgan, P. Chapter 7: Carbon Fiber Production Using a Pitch Based Precursor. In *Carbon Fibers and Their Composites*; CRC Press: Boca Raton, 2005; pp 295–324.
- (14) Gandini, A.; Belgacem, M. N. Lignocellulosic Products. *Actual. Chim.* **2002**, No. 261, 6–14.
- (15) Kubo, S.; Kadla, J. F. Lignin-Based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. *J. Polym. Environ.* **2005**, *13* (2), 97–105. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-2941-0>.
- (16) Park, S.-J. Precursors and Manufacturing of Carbon Fibers. In *Carbon Fibers2*; Springer, Singapore; Vol. 210, pp 31–67.
- (17) Morgan, P. Chapter 6: Carbon Fiber Production Using a Cellulosic Based Precursor. In *Carbon Fibers and Their Composites*; CRC Press: Boca Raton, 2005; pp 269–294.
- (18) Dumanlı, A. G.; Windle, A. H. Carbon Fibres from Cellulosic Precursors: A Review. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47* (10), 4236–4250. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6081-8>.
- (19) Fibre M60J de Toray.
- (20) Fibre XN 100 de Nippon Graphite Fiber .
- (21) DAUCHIER, M.; CAVALIER, J.-C. Matériaux Composites Phénoliques Ablatifs. *Techniques de l'ingénieur Matériaux composites : présentation et renforts*, 2002, base documentaire : TIB142DUO.
- (22) Arnold, S. M.; Murthy, P. L.; Bednarczyk, B. A.; Lawson, J. W.; Monk, J. D.; Bauschlicher, C. W. *Multiscale Modeling of Carbon/Phenolic Composite Thermal*

- Protection Materials: Atomistic to Effective Properties*; Technical Report NASA/TM-2016-219124, E-19247, GRC-E-DAA-TN32073; NASA, 2016; pp 1–28.
- (23) DUBOIS, J.-C.; RABILLOUD, G. Polymères Hétérocycliques Thermostables. *Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés*, 1995, base documentaire : TIB271DUO.
- (24) Ratna, D. 3 - Thermal Properties of Thermosets. In *Thermosets*; Guo, Q., Ed.; Woodhead Publishing, 2012; pp 62–91. <https://doi.org/10.1533/9780857097637.1.62>.
- (25) Korshak, V.; Krongauz, E. Advances in the Synthesis of Thermostable Polymers. *Russ. Chem. Rev. - RUSS CHEM REV-ENGL TR* **1964**, *33*, 609–635. <https://doi.org/10.1070/RC1964v033n12ABEH001527>.
- (26) Pielichowski, K.; Njuguna, J. *Thermal Degradation Of Polymeric Materials*; 2008.
- (27) Benson, S. W. III - Bond Energies. *J. Chem. Educ.* **1965**, *42* (9), 502. <https://doi.org/10.1021/ed042p502>.
- (28) Dean, J. A.; Lange, N. A. *Handbook of Chemistry*; LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY; McGraw-Hill, 1999.
- (29) Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(Propylene). *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202* (6), 775–784. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010301\)202:6<775::AID-MACP775>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010301)202:6<775::AID-MACP775>3.0.CO;2-G).
- (30) Gijsman, P. Review on the Thermo-Oxidative Degradation of Polymers during Processing and in Service. *E-Polym.* **2008**, *8* (1).
- (31) Ray, S.; Cooney, R. P. 7 - Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites. In *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)*; Kutz, M., Ed.; William Andrew Publishing: Oxford, 2012; pp 213–242. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3455-3.00007-9>.
- (32) Natali, M.; Kenny, J. M.; Torre, L. Science and Technology of Polymeric Ablative Materials for Thermal Protection Systems and Propulsion Devices: A Review. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *84*, 192–275. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.003>.
- (33) Meseguer, J.; Pérez-Grande, I.; Sanz-Andrés, A. 17 - Thermal Protection Systems. In *Spacecraft Thermal Control*; Meseguer, J., Pérez-Grande, I., Sanz-Andrés, A., Eds.; Woodhead Publishing, 2012; pp 305–325. <https://doi.org/10.1533/9780857096081.305>.
- (34) Bowman, W. H.; Lawrence, R. M. Space Resource. Ablative Materials for High-Temperature Thermal Protection of Space Vehicles. *J. Chem. Educ.* **1971**, *48* (10), 690. <https://doi.org/10.1021/ed048p690>.
- (35) Favaloro, M. Ablative Materials. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; American Cancer Society, 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0102120106012201.a01>.
- (36) Rosato, D. V.; Schott, N. R.; Rosato, M. G. *Plastics Institute of America Plastics Engineering, Manufacturing & Data Handbook*; Plastics Engineering, Manufacturing & Data Handbook; Springer US, 2001.
- (37) Bessire, B. K.; Minton, T. K. Decomposition of Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA) as a Function of Temperature and Heating Rate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (25), 21422–21437. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03919>.
- (38) Riccio, A.; Raimondo, F.; Sellitto, A.; Carandente, V.; Scigliano, R.; Tescione, D. Optimum Design of Ablative Thermal Protection Systems for Atmospheric Entry

- Vehicles. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *119*, 541–552. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.03.053>.
- (39) Lachaud, J.; Magin, T. E.; Cozmuta, I.; Mansour, N. N. A Short Review of Ablative-Materialresponse Models & Simulation Tools; Brugge, Belgium, 2011; pp 1–30.
- (40) Lee, R. *Phenolic Resin Chemistry and Proposed Mechanism for Thermal Decomposition*; NASA report; Jacobs Technology and NASA Marshall Space Flight Center, 2007; pp 1–40.
- (41) Shiell, T. B.; McCulloch, D. G.; McKenzie, D. R.; Field, M. R.; Haberl, B.; Boehler, R.; Cook, B. A.; de Tomas, C.; Suarez-Martinez, I.; Marks, N. A.; Bradby, J. E. Graphitization of Glassy Carbon after Compression at Room Temperature. *Phys Rev Lett* **2018**, *120* (21), 215701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.215701>.
- (42) Nishikawa, K.; Fukuyama, K.; Nishizawa, T. Structure Change of Glass-like Carbon with Heat Treatment, Studied by Small Angle X-Ray Scattering: I. Glass-like Carbon Prepared from Phenolic Resin. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37* (Part 1, No. 12A), 6486–6491. <https://doi.org/10.1143/jjap.37.6486>.
- (43) Morgan, P. Chapter2: The Forms of Carbon. In *Carbon Fibers and Their Composites*; CRC Press: Boca Raton, 2005; pp 15–63.
- (44) JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. Structure of Glassy Carbon. *Nature* **1971**, *231* (5299), 175–176. <https://doi.org/10.1038/231175a0>.
- (45) Mouritz, A. P.; Gibson, A. G. *Fire Properties of Polymer Composite Materials*; Solid Mechanics and Its Applications; Springer Netherlands, 2007.
- (46) Kobayashi, K.; Sugawara, S.; Toyoda, S.; Honda, H. An X-Ray Diffraction Study of Phenol-Formaldehyde Resin Carbons. *Carbon* **1968**, *6* (3), 359–363. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(68\)90030-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(68)90030-4).
- (47) Clayton, W. A.; Kennedy, P. B.; Evans, R. J.; Cotton, J. E.; Francisco, A. C. *Thermal Properties of Ablative Chars*; Report AFML-TR-67-413; The Boeing Company and Battelle Memorial Institute, 1968; pp 1–254.
- (48) Hishiyama, Y.; Inagaki, M.; Kimura, S.; Yamada, s. Graphitization of Carbon Fibre/ Glassy Carbon Composites. *Carbon* **1974**, *12* (3), 249–258. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(74\)90067-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(74)90067-0).
- (49) Fitzer, E.; Schaefer, W.; Yamada, S. The Formation of Glasslike Carbon by Pyrolysis of Polyfurfuryl Alcohol and Phenolic Resin. *Carbon* **1969**, *7* (6), 643–648. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(69\)90518-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(69)90518-1).
- (50) Krevelen, D. W. [Van; Nijenhuis, K. [Te. Chapter 21 - Thermal Decomposition. In *Properties of Polymers (Fourth Edition)*; Krevelen, D. W. [Van, Nijenhuis, K. [Te, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 763–777. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00021-2>.
- (51) Tigelaar, D.; Degges, M.; Chuang, K.; Hurwitz, F.; Kuo, K.-K.; Scheiman, D.; Mccorkle, L.; Quade, D.; Vivod, S.; Splinter, S. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyazomethine Ablators for Space Exploration Applications. *J. Thermophys. Heat Transf.* **2014**, *28*, 401–409. <https://doi.org/10.2514/1.T4319>.
- (52) Neuse, E. W. Polymers for Potential Use as Charring Ablators under Hyperthermal Re-Entry Conditions: A Review of Recent Developments. *Mater. Sci. Eng.* **1973**, *11* (3), 121–150. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(73\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0025-5416(73)90060-8).
- (53) Atabaki, F.; Keshavarz, M. H.; Noorollahy Bastam, N. A Simple Method for the Reliable Prediction of Char Yield of Polymers. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643* (16), 1049–1056. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700197>.

- (54) Lyon, R. E.; Takemori, M. T.; Safronava, N.; Stoliarov, S. I.; Walters, R. N. A Molecular Basis for Polymer Flammability. *Polymer* **2009**, *50* (12), 2608–2617. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.047>.
- (55) Cho, D.; Yoon, B. [II. Microstructural Interpretation of the Effect of Various Matrices on the Ablation Properties of Carbon-Fiber-Reinforced Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61* (2), 271–280. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00212-8).
- (56) Gardziella, A.; Pilato, L. A.; Knop, A. *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*; Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety, and Ecology; Springer, 2000.
- (57) Chevalier, M. Phénoplastes Ou Phénols-FormolsPF. *Tech. Ing. Plast. Compos.* **1991**, *Réf: A3435 v1*, 1–21.
- (58) Phenolic Resins Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Novolac, Resol), By Application (Wood Adhesives, Molding, Insulation, Laminates, Paper Impregnation, Coatings), And Segment Forecasts, 2019 - 2025 <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/phenolic-resins-market>.
- (59) Wong, H.-W.; Peck, J.; Bonomi, R. E.; Assif, J.; Panerai, F.; Reinisch, G.; Lachaud, J.; Mansour, N. N. Quantitative Determination of Species Production from Phenol-Formaldehyde Resin Pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *112*, 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.020>.
- (60) Bessire, B. K.; Lahankar, S. A.; Minton, T. K. Pyrolysis of Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (3), 1383–1395. <https://doi.org/10.1021/am507816f>.
- (61) Ko, T.-H.; Kuo, W.-S.; Chang, Y.-H. Microstructural Changes of Phenolic Resin during Pyrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81* (5), 1084–1089. <https://doi.org/10.1002/app.1530>.
- (62) Laušević, Z.; Marinković, S. Mechanical Properties and Chemistry of Carbonization of Phenol Formaldehyde Resin. *Carbon* **1986**, *24* (5), 575–580. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(86\)90148-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(86)90148-X).
- (63) Wang, Z.-J.; Kwon, D.-J.; Gu, G.-Y.; Lee, W.-I.; Park, J.-K.; DeVries, K. [Lawrence; Park, J.-M. Ablative and Mechanical Evaluation of CNT/Phenolic Composites by Thermal and Microstructural Analyses. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *60*, 597–602. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.042>.
- (64) Monk, J. D.; Bucholz, E. W.; Boghozian, T.; Deshpande, S.; Schieber, J.; Bauschlicher, C. W.; Lawson, J. W. Computational and Experimental Study of Phenolic Resins: Thermal–Mechanical Properties and the Role of Hydrogen Bonding. *Macromolecules* **2015**, *48* (20), 7670–7680. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01183>.
- (65) Formaldehyde. *IARC Monogr. - 100F* **2004**, 402–435.
- (66) Guo, D.-D.; Zhan, M.-S.; Wang, K. Microstructure Evolution of Ammonia-Catalyzed Phenolic Resin during Thermooxidative Aging. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126* (6), 2010–2016. <https://doi.org/10.1002/app.36550>.
- (67) Vaidya, P. D.; Mahajani, V. V. Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuraldehyde to Furfuryl Alcohol over a Pt/C Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (17), 3881–3885. <https://doi.org/10.1021/ie030055k>.
- (68) Choura, M.; Belgacem, N. M.; Gandini, A. Acid-Catalyzed Polycondensation of Furfuryl Alcohol: Mechanisms of Chromophore Formation and Cross-Linking. *Macromolecules* **1996**, *29* (11), 3839–3850. <https://doi.org/10.1021/ma951522f>.

- (69) Kim, T.; Jeong, J.; Rahman, M.; Zhu, E.; Mahajan, D. Characterizations of Furfuryl Alcohol Oligomer/Polymerization Catalyzed by Homogeneous and Heterogeneous Acid Catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, *31* (12), 2124–2129. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0322-x>.
- (70) Baljinder, K. K.; Ebdon, J. R.; Chowdhury, K. P. Flame Retardance and Physical Properties of Novel Cured Blends of Unsaturated Polyester and Furan Resins. *Polymers* **2015**, *7* (2), 298–315. <https://doi.org/10.3390/polym7020298>.
- (71) Wang, R.-M.; Zheng, S.-R.; Zheng, Y.-P. 3 - Matrix Materials. In *Polymer Matrix Composites and Technology*; Wang, R.-M., Zheng, S.-R., Zheng, Y.-P., Eds.; Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering; Woodhead Publishing, 2011; pp 101–548. <https://doi.org/10.1533/9780857092229.1.101>.
- (72) Fitzer, E.; Manocha, L. M. *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*; Springer, Berlin, Heidelberg, 1998.
- (73) Fire-resistant Composites for Aerospace, Rail, Public transport & Offshore <https://www.polyfurfurylalcohol.com/fire-resistant-composites> (accessed Apr 23, 2020).
- (74) Ueda, M.; Sato, M.; Mochizuki, A. Poly(Benzimidazole) Synthesis by Direct Reaction of Diacids and Diamines. *Macromolecules* **1985**, *18* (12), 2723–2726. <https://doi.org/10.1021/ma00154a060>.
- (75) Kim, E.-K.; Lee, S. Y.; Nam, S. Y.; Yoo, S. J.; Kim, J. Y.; Jang, J. H.; Henkensmeier, D.; Kim, H.-J.; Lee, J.-C. Synthesis of High Molecular Weight Polybenzimidazole Using a Highly Pure Monomer under Mild Conditions. *Polym. Int.* **2017**, *66* (12), 1812–1818. <https://doi.org/10.1002/pi.5426>.
- (76) Vogel, H.; Marvel, C. S. Polybenzimidazoles. II. *J. Polym. Sci. A* **1963**, *1* (5), 1531–1541. <https://doi.org/10.1002/pol.1963.100010507>.
- (77) Dickey, R. R.; Lundell, J. H.; Parker, J. A. The Development of Polybenzimidazole Composites as Ablative Heat Shields. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1969**, *3* (4), 573–584. <https://doi.org/10.1080/10601326908053830>.
- (78) Agag, T.; Liu, J.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Ishida, H. Benzoxazole Resin: A Novel Class of Thermoset Polymer via Smart Benzoxazine Resin. *Macromolecules* **2012**, *45* (22), 8991–8997. <https://doi.org/10.1021/ma300924s>.
- (79) Imai, Y.; Maeda, Y.; Takeuchi, H.; Park, K.-H.; Kakimoto, M.; Kurosaki, T. Synthesis and Properties of New Aromatic Poly-(Ether Benzoxazole)s from 2,2'-Bis(4-Amino-3-Hydroxyphenoxy)Biphenyl and Aromatic Dicarboxylic Acid Chlorides. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, *40* (15), 2656–2662. <https://doi.org/10.1002/pola.10360>.
- (80) Oishi, Y.; Konno, A.; Oravec, J.; Mori, K. Synthesis and Properties of Fluorine-Containing Polybenzoxazoles by In Situ Silylation Method. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2006**, *19* (5), 669–672. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.19.669>.
- (81) Fukumaru, T.; Fujigaya, T.; Nakashima, N. Extremely High Thermal Resistive Poly(p-Phenylene Benzobisoxazole) with Desired Shape and Form from a Newly Synthesized Soluble Precursor. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4247–4253. <https://doi.org/10.1021/ma3006526>.
- (82) Baran, N. [Yılmaz; Saçak, M. Synthesis, Characterization and Molecular Weight Monitoring of a Novel Schiff Base Polymer Containing Phenol Group: Thermal Stability, Conductivity and Antimicrobial Properties. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1146*, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.120>.

- (83) Morgan, P. Chapter 13: Polymer Matrices for Carbon Fiber Composites. In *Carbon Fibers and Their Composites*; CRC Press: Boca Raton, 2005; pp 501–549.
- (84) Takekoshi, T.; Ghosh, M. Chapter 2: Synthesis of Polyimides. In *Polyimides Fundamentals and Applications*; CRC Press: Boca Raton, 1996; pp 7–48.
- (85) Wilson, D. PMR-15 Processing, Properties and Problems—a Review. *Br. Polym. J.* **1988**, *20* (5), 405–416. <https://doi.org/10.1002/pi.4980200505>.
- (86) Alston, W. B.; Scheiman, D. A. *Shelf Life of PMR Polyimide Monomer Solutions and Prepregs Extended*; Technical Report 20050192224; DYNACS Engineering, Army Research Lab., NASA, 2000; pp 1–2.
- (87) Hamerton, I.; Mooring, L. 7 - The Use of Thermosets in Aerospace Applications. In *Thermosets*; Guo, Q., Ed.; Woodhead Publishing, 2012; pp 189–227. <https://doi.org/10.1533/9780857097637.2.189>.
- (88) Stenzenberger, H. D.; Heinen, K. U.; Hummel, D. O. Thermal Degradation of Poly(Bismaleimides). *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14* (12), 2911–2925. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.170141208>.
- (89) Fischer, G. High Temperature and Toughened Bismaleimide Composite Materials for Aeronautics. Thèses, Université de Lyon, 2015.
- (90) Ghosh, N. N.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Polybenzoxazines—New High Performance Thermosetting Resins: Synthesis and Properties. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (11), 1344–1391. <https://doi.org/10.1016/j.proppolymsci.2007.07.002>.
- (91) Ishida, H.; Froimowicz, P. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*, 1st Edition.; Elsevier, 2017.
- (92) Tavernier, R.; Granado, L.; Foyer, G.; David, G.; Caillol, S. Formaldehyde-Free Polybenzoxazines for High Performance Thermosets. *Macromolecules* **2020**, *53* (7), 2557–2567. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00192>.
- (93) Ohashi, S.; Cassidy, F.; Huang, S.; Chiou, K.; Ishida, H. Synthesis and Ring-Opening Polymerization of 2-Substituted 1,3-Benzoxazine: The First Observation of the Polymerization of Oxazine Ring-Substituted Benzoxazines. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (46), 7177–7184. <https://doi.org/10.1039/C6PY01686C>.
- (94) Rimdusit, S.; Jubsilp, C.; Tiptipakorn, S. *Alloys and Composites of Polybenzoxazines Properties and Applications*; Springer: Singapore, 2013.
- (95) Oishi, S. S.; Botelho, E. C.; Luscombe, C. K.; Rezende, M. C. Synthesis and Characterization of Polyarylacetylene for Use in the Monolithic Vitreous Carbon Processing. *Polí-Meros* **2014**, *24*, 541–546.
- (96) Qi, H.; Pan, G.; Yin, L.; Zhuang, Y.; Huang, F.; Du, L. Preparation and Characterization of High Char Yield Polybenzoxazine/Polyarylacetylene Blends for Resin-Transfer Molding. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114* (5), 3026–3033. <https://doi.org/10.1002/app.30946>.
- (97) Cai, W.; Li, M.; Wang, S.; Gu, Y.; Li, Q.; Zhang, Z. Strong, Flexible and Thermal-Resistant CNT/Polyarylacetylene Nanocomposite Films. *RSC Adv* **2016**, *6* (5), 4077–4084. <https://doi.org/10.1039/C5RA19139D>.
- (98) Kessler, M. R. Cyanate Ester Resins Adapted from Cyanate Ester Resins, First Edition. In *Wiley Encyclopedia of Composites*; American Cancer Society, 2012; pp 1–15. <https://doi.org/10.1002/9781118097298.weoc062>.
- (99) Hamerton, I. *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*; Springer Netherlands, 1994.

- (100) Reghunadhan Nair, C. P.; Mathew, D.; Ninan, K. N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments. In *Advances in Polymer Science*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2001; Vol. 155, pp 1–99.
- (101) Shieh, J.-Y.; Hwang, H.-J.; Yang, S.-P.; Wang, C.-S. Synthesis and Properties of a Cyanate Ester Containing Dicyclopentadiene(II). *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43* (3), 671–681. <https://doi.org/10.1002/pola.20439>.
- (102) Boghozian, T.; Stackpoole, M. M.; Gasch, M. Cyanate Ester and Phthalonitrile Impregnated Carbon Ablative TPS; Palm Springs, CA; United States, 2016; p 1.
- (103) Keller, T. M.; Price, T. R.; Griffith, J. R. Synthesis of Phthalonitriles by Nitro Displacement. *Synthesis* **1980**, No. 08, 613. <https://doi.org/10.1055/s-1980-29135>.
- (104) Sastri, S. B.; Armistead, J. P.; Keller, T. M. Phthalonitrile-Carbon Fiber Composites. *Polym. Compos.* **1996**, *17* (6), 816–822. <https://doi.org/10.1002/pc.10674>.
- (105) Xu, M.; Ren, D.; Chen, L.; Li, K.; Liu, X. Understanding of the Polymerization Mechanism of the Phthalonitrile-Based Resins Containing Benzoxazine and Their Thermal Stability. *Polymer* **2018**, *143*, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.004>.
- (106) Derradji, M.; Wang, J.; Liu, W. 1 - Introduction to the Phthalonitrile Resins and Their Curing Behavior. In *Phthalonitrile Resins and Composites*; Derradji, M., Wang, J., Liu, W., Eds.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing, 2018; pp 1–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812966-1.00001-9>.
- (107) Chen, Z.; Guo, H.; Tang, H.; Yang, X.; Xu, M.; Liu, X. Preparation and Properties of Bisphenol A-Based Bis-Phthalonitrile Composite Laminates. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129* (5), 2621–2628. <https://doi.org/10.1002/app.38986>.
- (108) Sastri, S. B.; Keller, T. M. Phthalonitrile Polymers: Cure Behavior and Properties. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1999**, *37* (13), 2105–2111. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990701\)37:13<2105::AID-POLA25>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13<2105::AID-POLA25>3.0.CO;2-A).
- (109) Sastri, S. B.; Keller, T. M. Phthalonitrile Cure Reaction with Aromatic Diamines. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1998**, *36* (11), 1885–1890. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199808\)36:11<1885::AID-POLA23>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199808)36:11<1885::AID-POLA23>3.0.CO;2-9).
- (110) Zeng, K.; Zhou, K.; Tang, W. R.; Tang, Y.; Zhou, H. F.; Liu, T.; Wang, Y. P.; Zhou, H. B.; Yang, G. Synthesis and Curing of a Novel Amino-Containing Phthalonitrile Derivative. *Chin. Chem. Lett.* **2007**, *18* (5), 523–526. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2007.03.035>.
- (111) Derradji, M.; Ramdani, N.; Zhang, T.; Wang, J.; Feng, T.; Wang, H.; Liu, W. Mechanical and Thermal Properties of Phthalonitrile Resin Reinforced with Silicon Carbide Particles. *Mater. Des.* **2015**, *71*, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.02.001>.
- (112) Jayaseelan, D. D.; Xin, Y.; Vandeperre, L.; Brown, P.; Lee, W. E. Development of Multi-Layered Thermal Protection System (TPS) for Aerospace Applications. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *79*, 392–405. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.04.017>.
- (113) Wang, R.; Liu, W.; Fang, L.; Xu, C. Synthesis, Characterization, and Properties of Novel Phenylene-Silazane-Acetylene Polymers. *Polymer* **2010**, *51* (25), 5970–5976. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.09.047>.

- (114) Itoh, M.; Iwata, K.; Ishikawa, J.-I.; Sukawa, H.; Kimura, H.; Okita, K. Various Silicon-containing Polymers with Si(H)-C≡C Units. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2001**, *39* (15), 2658–2669. <https://doi.org/10.1002/pola.1242>.
- (115) Schellhase, K. J.; Koo, J. H.; Buffy, J.; Brushaber, R. Development of New Thermal Protection Systems Based on Silica/Polysiloxane Composites. In *58th AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*. <https://doi.org/10.2514/6.2017-1367>.
- (116) Yan, M.; Tan, Y.; Zhang, Z.; Hu, J.; Xie, Z. Synthesis and Thermal Properties of Conjugated Poly[(Silylene)Diacetylene Silazanes]. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42* (11), 3068–3077. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.009>.
- (117) Birot, Marc.; Pillot, J.-Paul.; Dunogues, Jacques. Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (5), 1443–1477. <https://doi.org/10.1021/cr00037a014>.
- (118) Wang, S.; Jing, X.; Wang, Y.; Si, J. High Char Yield of Aryl Boron-Containing Phenolic Resins: The Effect of Phenylboronic Acid on the Thermal Stability and Carbonization of Phenolic Resins. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *99*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.011>.
- (119) Wang, S.; Bian, C.; Jia, B.; Wang, Y.; Jing, X. Structure and Thermal Pyrolysis Mechanism of Poly(Resorcinol Borate) with High Char Yield. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *130*, 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.006>.
- (120) Wang, S.; Wang, Y.; Bian, C.; Zhong, Y.; Jing, X. The Thermal Stability and Pyrolysis Mechanism of Boron-Containing Phenolic Resins: The Effect of Phenyl Borates on the Char Formation. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *331*, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.062>.
- (121) Maiti, S.; Banerjee, S.; Palit, S. K. Phosphorus-Containing Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18* (2), 227–261. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(93\)90026-9](https://doi.org/10.1016/0079-6700(93)90026-9).
- (122) Imamura, R.; Matsui, K.; Takeda, S.; Ozaki, J.; Oya, A. A New Role for Phosphorus in Graphitization of Phenolic Resin. *Carbon* **1999**, *37* (2), 261–267. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00172-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00172-9).
- (123) Augustine, D.; Chandran, S.; Mathew, D.; Nair, C. P. R. *High Performance Phthalonitrile Resins: Challenges and Engineering Applications*; De Gruyter, 2019.
- (124) Lee, D.; Scholz, E. *Karl Fischer Titration: Determination of Water*; Chemical Laboratory Practice; Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- (125) Kónya, J.; Nagy, N. M. 2 - Basic Concepts. In *Nuclear and Radiochemistry*; Kónya, J., Nagy, N. M., Eds.; Elsevier: Oxford, 2012; pp 13–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391430-9.00002-0>.
- (126) Diehl, B. Chapter 1 - Principles in NMR Spectroscopy. In *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*; Holzgrabe, U., Wawer, I., Diehl, B., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 1–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53173-5.00001-9>.
- (127) Hammerath, F. *Magnetism and Superconductivity in Iron-Based Superconductors as Probed by Nuclear Magnetic Resonance*; SpringerLink: Bücher; Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- (128) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512–7515. <https://doi.org/10.1021/jo971176v>.

- (129) Fisher, T. H.; Chao, P.; Upton, C. G.; Day, A. J. One- and Two-Dimensional NMR Study of Resol Phenol—Formaldehyde Prepolymer Resins. *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33* (9), 717–723. <https://doi.org/10.1002/mrc.1260330905>.
- (130) Rego, R.; Adriaensens, P. J.; Carleer, R. A.; Gelan, J. M. Fully Quantitative Carbon-13 NMR Characterization of Resol Phenol–Formaldehyde Prepolymer Resins. *Polymer* **2004**, *45* (1), 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.078>.
- (131) GRENET, J.; LEGENDRE, B. Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC). *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse*, 2010, base documentaire : TIB384DUO.
- (132) Kurachenkov, V. I.; Igonin, L. A. Curing Mechanism for Phenol—Formaldehyde Resins. *J. Polym. Sci. [AI]* **1971**, *9* (8), 2283–2289. <https://doi.org/10.1002/pol.1971.150090815>.
- (133) Korošec, R. C.; Mežnar, L. Ž.; Bukovec, P. High Pressure DSC of Phenolformaldehyde Moulding Compounds. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *95* (1), 235–240. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8916-8>.
- (134) Chow, S.; Steiner, P. R. Comparisons of the Cure of Phenol–Formaldehyde Novolac and Resol Systems by Differential Scanning Calorimetry. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23* (7), 1973–1985. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070230708>.
- (135) Winter, H. H.; Chambon, F. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *J. Rheol.* **1986**, *30* (2), 367–382. <https://doi.org/10.1122/1.549853>.
- (136) Aronhime, M. T.; Gillham, J. K. Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram of Thermosetting Polymeric Systems. In *Epoxy Resins and Composites III*; Dušek, K., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 1986; Vol. 78, pp 83–113. <https://doi.org/10.1007/BFb0035358>.
- (137) Servant, Laurent; Le Bourdon, Gwenaëlle; Buffeteau, Thierry. Comprendre La Spectroscopie Infrarouge : Principes et Mise En Oeuvre. *Photoniques* **2011**, No. 53, 68–73. <https://doi.org/10.1051/photon/20115368>.
- (138) Stuart, B. Infrared Spectroscopy. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; American Cancer Society, 2015; pp 1–18. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0914061810151405.a01.pub3>.
- (139) Smith, B. C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; CRC Press, 2011.
- (140) Ng, H. M.; Saidi, N. M.; Omar, F. S.; Ramesh, K.; Ramesh, S.; Bashir, S. Thermogravimetric Analysis of Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; American Cancer Society, 2018; pp 1–29. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst667>.
- (141) Starr, T.; Starr, M.; Technolex. *Thermoset Resins for Composites: Directory and Databook*; Woodhead Publishing Composites; Elsevier Science, 1998.
- (142) TEYSSEDRE, G.; LACABANNE, C. Caractérisation Des Polymères Par Analyse Thermique / Polymer Characterization by Thermal Analysis. *Tech. Ing. Anal. Caractér.* **1996**, P5 (P3770), P3770.1.
- (143) Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*; Oxford Classic Texts in the Physical Sciences; Oxford University Press, USA, 1975.
- (144) Yan, Z.; Yujian, L.; Qi, H.; Zhewen, H. Effect of Solvent on the Chain Conformation and Cure Behavior of Phenolic Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108* (5), 3009–3015. <https://doi.org/10.1002/app.27776>.

- (145) Fink, J. K. 4 - Phenol/Formaldehyde Resins. In *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications (Third Edition)*; Fink, J. K., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing, 2018; pp 225–253. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814509-8.00004-X>.
- (146) Grenier-Loustalot, M.-F.; Larroque, S.; Grande, D.; Grenier, P.; Bedel, D. Phenolic Resins: 2. Influence of Catalyst Type on Reaction Mechanisms and Kinetics. *Polymer* **1996**, *37* (8), 1363–1369. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81133-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81133-5).
- (147) Gabilondo, N.; Larrañaga, M.; Peña, C.; Corcuera, M. A.; Echeverría, J. M.; Mondragon, I. Polymerization of Resole Resins with Several Formaldehyde/Phenol Molar Ratios: Amine Catalysts against Sodium Hydroxide Catalysts. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (3), 2623–2631. <https://doi.org/10.1002/app.24017>.
- (148) Kopf, P. W. Phenolic Resins. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; American Cancer Society, 2002. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst236>.
- (149) Shafizadeh, J. E.; Guionnet, S.; Tillman, M. S.; Seferis, J. C. Synthesis and Characterization of Phenolic Resole Resins for Composite Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73* (4), 505–514. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990725\)73:4<505::AID-APP6>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990725)73:4<505::AID-APP6>3.0.CO;2-L).
- (150) Grenier-Loustalot, M.-F.; Larroque, S.; Grenier, P.; Leca, J.-P.; Bedel, D. Phenolic Resins: 1. Mechanisms and Kinetics of Phenol and of the First Polycondensates towards Formaldehyde in Solution. *Polymer* **1994**, *35* (14), 3046–3054. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90418-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90418-9).
- (151) Grenier-Loustalot, M.-F.; Larroque, S.; Grenier, P.; Bedel, D. Phenolic Resins: 3. Study of the Reactivity of the Initial Monomers towards Formaldehyde at Constant PH, Temperature and Catalyst Type. *Polymer* **1996**, *37* (6), 939–953. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)87276-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)87276-4).
- (152) Bryson, R. L.; Hatfield, G. R.; Early, T. A.; Palmer, A. R.; Maciel, G. E. Carbon-13 NMR Studies of Solid Phenolic Resins Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Macromolecules* **1983**, *16* (10), 1669–1672. <https://doi.org/10.1021/ma00244a021>.
- (153) Maciel, G. E.; Chuang, I. S.; Gollob, L. Solid-State Carbon-13 NMR Study of Resol-Type Phenol-Formaldehyde Resins. *Macromolecules* **1984**, *17* (5), 1081–1087. <https://doi.org/10.1021/ma00135a018>.
- (154) Grenier-Loustalot, M.-F.; Larroque, S.; Grenier, P.; Bedel, D. Phenolic Resins: 4. Self-Condensation of Methylolphenols in Formaldehyde-Free Media. *Polymer* **1996**, *37* (6), 955–964. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)87277-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)87277-6).
- (155) Grenier-Loustalot, M.-F.; Larroque, S.; Grenier, P. Phenolic Resins: 5. Solid-State Physicochemical Study of Resoles with Variable FP Ratios. *Polymer* **1996**, *37* (4), 639–650. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)83151-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)83151-X).
- (156) Lee, Y.-K.; Kim, D.-J.; Kim, H.-J.; Hwang, T.-S.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. Activation Energy and Curing Behavior of Resol- and Novolac-Type Phenolic Resins by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89* (10), 2589–2596. <https://doi.org/10.1002/app.12340>.
- (157) Zinke, A. The Chemistry of Phenolic Resins and the Processes Leading to Their Formation. *J. Appl. Chem.* **1951**, *1* (6), 257–266. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010010606>.
- (158) Pizzi, A.; Mittal, K. L. *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*; Taylor & Francis, 2003.

- (159) Knop, A.; Pilato, L. A. Reaction Mechanisms. In *Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985; pp 24–62.
- (160) Sojka, S. A.; Wolfe, R. A.; Guenther, G. D. Formation of Phenolic Resins: Mechanism and Time Dependence of the Reaction of Phenol and Hexamethylenetetramine as Studied by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **1981**, *14* (5), 1539–1543. <https://doi.org/10.1021/ma50006a076>.
- (161) Sue, H.; Nakamoto, Y.; Ishida, S.-I. Determination of Mark-Houwink-Sakurada Equation for Phenolic Resins Containing Alkylenediamine in the Main Chain and Estimation of Their Molecular Conformation in Tetrahydrofuran Solution. *Polym. Bull.* **1989**, *21* (1), 97–104. <https://doi.org/10.1007/BF00700275>.
- (162) Sprung, M. M. Reactivity of Phenols Toward Paraformaldehyde1. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (2), 334–343. <https://doi.org/10.1021/ja01847a005>.
- (163) GOUPY, J. Plans d'expériences. *Techniques de l'ingénieur Qualité au laboratoire*, 1997, base documentaire : TIB497DUO.
- (164) Pizzi, A. Phenolic Resin Adhesives. In *Handbook of Adhesive Technology*; CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315120942-8>.
- (165) Knop, A.; Pilato, L. A. Reaction Mechanisms. In *Phenolic Resins*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1985; pp 24–61. https://doi.org/10.1007/978-3-662-02429-4_3.
- (166) Wu, Y.; Yu, S.; Shi, M.; Huang, Z. Some Characterization of Ammonia-Catalyzed Phenolic. *Polym. Commun.* **1986**, *5*, 341–345.
- (167) Debing, L. M.; Murray, G. E.; Schatz, R. KINETICS OF ALKALINE-CATALYZED PHENOL-FORMALDEHYDE REACTION. AMMONIA; *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44* (2), 354–356. <https://doi.org/10.1021/ie50506a041>.
- (168) Nam, Y. W.; Park, T. U.; Kim, D. K. A Study on the Effects of Reaction Conditions on the Characteristics of Resol Resins for Foams by Statistical Analysis. *Korean J. Chem. Eng.* **2006**, *23* (5), 726–730. <https://doi.org/10.1007/BF02705918>.
- (169) Cardellicchio, C.; Capozzi, M. A. M.; Naso, F. The Betti Base: The Awakening of a Sleeping Beauty. *Tetrahedron Asymmetry* **2010**, *21* (5), 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2010.03.020>.
- (170) Fugier, R.; De Goys De Mezeyrac, C.; Decagny, M.; Joachim, J. Resin for a Sizing Composition, Process for Its Preparation and the Resulting Sizing Composition. EP0148050B1, 1991.
- (171) Tetard, S.; Segal, D. Phenolic resin, process for producing this resin, and resin composition for adhering mineral fibres. FR2555591B1, 1991.
- (172) Gignoux, V.; Tetard, S.; Pons Y Moll, O. Phenolic Resin, Process for Preparation, Sizing Composition for Mineral Fibers and Resulting Products. FR2907122A1, 2008.
- (173) Roncuzzi, C.; Douce, J.; Rousselet, G.; Mallier, J. L. Phenolic Resin, Process for Preparation, Sizing Composition for Mineral Fibers, and Resulting Product. FR2964105B1, 2010.
- (174) Tumler, A. Low Free Formaldehyde Phenolic Resins for Abrasive Products. EP2621973B1, 2011.
- (175) Szesztay, M.; László-Hedvig, Z.; Kovacsovics, E.; Tüdős, F. DSC Application for Characterization of Urea/Formaldehyde Condensates. *Holz Als Roh- Werkst.* **1993**, *51* (5), 297–300. <https://doi.org/10.1007/BF02663798>.

- (176) De Witt, G. G. Resins from Aminophenols and Formaldehyde. US2147789A, 1939.
- (177) Ohashi, S.; Ishida, H. Chapter 1 - Various Synthetic Methods of Benzoxazine Monomers. In *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*; Ishida, H., Froimowicz, P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2017; pp 3–8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804170-3.00001-9>.
- (178) Tiedeman, G. T.; Sanclemente, M. R. The Chemistry of Fast-Curing Phenolic Adhesives. I. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17* (6), 1813–1818. <https://doi.org/10.1002/app.1973.070170614>.
- (179) Tiedeman, G. T.; Sanclemente, M. R.; Smith, H. A. The Chemistry of Fast-Curing Phenolic Adhesives. II. *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17* (6), 1819–1832. <https://doi.org/10.1002/app.1973.070170615>.
- (180) Hartshorn, S. R. *Structural Adhesives: Chemistry and Technology*; Topics in Applied Chemistry; Springer US, 2012.
- (181) Kolanadiyil, S. N.; Minami, M.; Endo, T. Synthesis and Thermal Properties of Difunctional Benzoxazines with Attached Oxazine Ring at the Para-, Meta-, and Ortho-Position. *Macromolecules* **2017**, *50* (9), 3476–3488. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00487>.
- (182) Juaristi, E.; Gordillo, B.; Martinez, R.; Toscano, R. A. Conformational Analysis of 5-Substituted 1,3-Dioxanes. 4. The Use of Precise Structural Information for the Understanding of the Conformational Behavior of Cis-5-(Tert-Butylsulfonyl)- and Cis-5-(Tert-Butylsulfinyl)-2-Tert-Butyl-1,3-Dioxane. *J. Org. Chem.* **1989**, *54* (25), 5963–5967. <https://doi.org/10.1021/jo00286a032>.
- (183) Yoshida, M.; Kobayashi, M. Studies on the Configuration of $\langle I \rangle N \langle I \rangle$ -Cyclohexylideneanilines with ^{13}C -NMR Spectroscopy. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52* (11), 3471–3472. <https://doi.org/10.1246/bcsj.52.3471>.
- (184) Little, G. E. The Chemistry of the Acid-Catalysed Setting of Phenolformaldehyde Resins. *J. Appl. Chem.* **1962**, *12* (4), 196–200. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010120411>.
- (185) Kobayashi, A.; Konishi, G. Rapid Synthesis of Phenolic Resins by Microwave-Assisted Self-Condensation of Hydroxybenzyl Alcohol Derivatives. *Polym. J.* **2008**, *40* (7), 590–591. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2008050>.
- (186) Vasishth, R. C.; Chandramouli, P. Mobile Room-Temperature Stable Acid Catalyzed Phenol Formaldehyde Resin Compositions. US4045411, 1977.
- (187) He, G.; Yan, N. ^{13}C NMR Study on Structure, Composition and Curing Behavior of Phenol-Urea-Formaldehyde Resole Resins. *Polymer* **2004**, *45* (20), 6813–6822. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.019>.
- (188) Tomita, B.; Hatono, S. Urea-Formaldehyde Resins. III. Constitutional Characterization by ^{13}C Fourier Transform NMR Spectroscopy. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16* (10), 2509–2525. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170161008>.
- (189) Siimer, K.; Pehk, T.; Christjanson, P. Study of the Structural Changes in Urea-Formaldehyde Condensates during Synthesis. *Macromol. Symp.* **1999**, *148* (1), 149–156. <https://doi.org/10.1002/masy.19991480113>.
- (190) Caillol, S.; Boutevin, B.; Ghislain, D.; Burguiere, C. Novel Phenolic Plastic Resins Obtained from Phenolic Compounds and Macromolecular Hardeners Having Aldehyde Functions. EP2501735A1, 2012.
- (191) Foyer, G. M.; David, G. C.; Caillol, S. Y.; Rodriguez, N. Method for Producing an Ablative Resin. WO2016116699A1, 2016.

- (192) Foyer, G. M.; Negrell, G. C. F.; Caillol, S. Y.; Ghislain, D. C.; Rodriguez, N. Process for Producing an Ablative Resin.
- (193) Xu, C.; Zhang, Y.; Yuan, Z. Formaldehyde-Free Phenolic Resins, Downstream Products, Their Synthesis and Use. US20160355631A1, 2016.
- (194) Turunen, M.; Alvila, L.; Pakkanen, T. T.; Rainio, J. Modification of Phenol-Formaldehyde Resol Resins by Lignin, Starch, and Urea. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88* (2), 582–588. <https://doi.org/10.1002/app.11776>.
- (195) Perez, J. M.; Rodriguez, F.; Alonso, M. V.; Oliet, V.; Echeverria, J. M. Characterization of a Novolac Resin Substituting Phenol by Ammonium Lignosulfonate as Filler or Extender. *BioResources* **2007**, *2* (2), 270–283.
- (196) Domínguez, J. C.; Oliet, M.; Alonso, M. V.; Rojo, E.; Rodríguez, F. Structural, Thermal and Rheological Behavior of a Bio-Based Phenolic Resin in Relation to a Commercial Resol Resin. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *42*, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.004>.
- (197) Alonso, M. V.; Rodríguez, J. J.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M. A. Characterization and Structural Modification of Ammonic Lignosulfonate by Methylation: Modification of Ammonic Lignosulfonate by Methylation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (11), 2661–2668. <https://doi.org/10.1002/app.2119>.
- (198) Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. V. Production of Renewable Phenolic Resins by Thermochemical Conversion of Biomass: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12* (8), 2092–2116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.04.008>.
- (199) Kalami, S.; Arefmanesh, M.; Master, E.; Nejad, M. Replacing 100% of Phenol in Phenolic Adhesive Formulations with Lignin: ARTICLE. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (30), 45124. <https://doi.org/10.1002/app.45124>.
- (200) Jahanshahi, S.; Tabarsa, T.; Asghari, J. Eco-friendly Tannin-phenol Formaldehyde Resin for Producing Wood Composites. *Pigment Resin Technol.* **2012**, *41* (5), 296–301. <https://doi.org/10.1108/03699421211264857>.
- (201) Yi, Z.; Li, C.; Jiang, J.; Zhang, J.; Zhang, W.; Li, J. Pyrolysis Kinetics of Tannin-Phenol-Formaldehyde Resin by Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *121* (2), 867–876. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4625-x>.
- (202) Foyer, G.; Chanfi, B.-H.; Virieux, D.; David, G.; Caillol, S. Aromatic Dialdehyde Precursors from Lignin Derivatives for the Synthesis of Formaldehyde-Free and High Char Yield Phenolic Resins. *Eur. Polym. J.* **2016**, *77*, 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.018>.
- (203) Granado, L.; Tavernier, R.; Foyer, G.; David, G.; Caillol, S. Catalysis for Highly Thermostable Phenol-Terephthalaldehyde Polymer Networks. *Chem. Eng. J.* **2020**, *379*, 122237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122237>.
- (204) Granado, L.; Tavernier, R.; Henry, S.; Auke, R. O.; Foyer, G.; David, G.; Caillol, S. Toward Sustainable Phenolic Thermosets with High Thermal Performances. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (7), 7209–7217. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06286>.
- (205) Mitsunaga, T.; Conner, A. H.; Hill, C. G. Predicting the Hydroxymethylation Rate of Phenols with Formaldehyde by Molecular Orbital Calculation. *J. Wood Sci.* **2002**, *48* (2), 153–158. <https://doi.org/10.1007/BF00767293>.
- (206) Higuchi, M.; Urakawa, T.; Morita, M. Condensation Reactions of Phenolic Resins. 1. Kinetics and Mechanisms of the Base-Catalyzed Self-Condensation of 2-

- Hydroxymethylphenol. *Polymer* **2001**, *42* (10), 4563–4567. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00808-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00808-9).
- (207) Higuchi, M.; Yoshimatsu, T.; Urakawa, T.; Morita, M. Kinetics and Mechanisms of the Condensation Reactions of Phenolic Resins II. Base-Catalyzed Self-Condensation of 4-Hydroxymethylphenol. *Polym. J.* **2001**, *33* (10), 799–806. <https://doi.org/10.1295/polymj.33.799>.
- (208) Keller, T. M.; Dominguez, D. D.; Laskoski, M. Oligomeric Bisphenol A-Based PEEK-like Phthalonitrile-Cure and Polymer Properties. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54* (23), 3769–3777. <https://doi.org/10.1002/pola.28276>.
- (209) Hu, Y.; Weng, Z.; Qi, Y.; Wang, J.; Zhang, S.; Liu, C.; Zong, L.; Jian, X. Self-Curing Triphenol A-Based Phthalonitrile Resin Precursor Acts as a Flexibilizer and Curing Agent for Phthalonitrile Resin. *RSC Adv.* **2018**, *8* (57), 32899–32908. <https://doi.org/10.1039/C8RA06926C>.
- (210) Xu, M.; Jia, K.; Liu, X. Polybenzoxazines Derived from Nitrile- and Phthalonitrile-Functional Benzoxazines and Copolymers from Benzoxazine/Phthalonitrile Resin Mixtures. In *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*; Elsevier, 2017; pp 343–356. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804170-3.00020-2>.
- (211) Derradji, M.; Jun, W.; Liu, W. *Phthalonitrile Resins and Composites*, 1st Edition.; Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03991-8>.
- (212) Guo, H.; Lei, Y.; Zhao, X.; Yang, X.; Zhao, R.; Liu, X. Curing Behaviors and Properties of Novolac/Bisphthalonitrile Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125* (1), 649–656. <https://doi.org/10.1002/app.36335>.
- (213) Sumner, M. J.; Sankarapandian, M.; McGrath, J. E.; Riffle, J. S.; Sorathia, U. Flame Retardant Novolac–Bisphthalonitrile Structural Thermosets. *Polymer* **2002**, *43* (19), 5069–5076. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00354-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00354-3).
- (214) Yang, Y.; Min, Z.; Yi, L. A Novel Addition Curable Novolac Bearing Phthalonitrile Groups: Synthesis, Characterization and Thermal Properties. *Polym. Bull.* **2007**, *59* (2), 185–194. <https://doi.org/10.1007/s00289-007-0765-x>.
- (215) Zhang, B.; Luo, Z.; Zhou, H.; Liu, F.; Yu, R.; Pan, Y.; Wang, Y.; Zhao, T. Addition-Curable Phthalonitrile-Functionalized Novolac Resin. *High Perform. Polym.* **2012**, *24* (5), 398–404. <https://doi.org/10.1177/0954008312440715>.
- (216) Augustine, D.; Mathew, D.; Reghunadhan Nair, C. P. One Component Propargyl Phthalonitrile Novolac: Synthesis and Characterization. *Eur. Polym. J.* **2015**, *71*, 389–400. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.08.013>.
- (217) Augustine, D.; Mathew, D.; Nair, C. P. R. Phenol-Containing Phthalonitrile Polymers - Synthesis, Cure Characteristics and Laminate Properties: Phenol-Containing Phthalonitrile Polymers. *Polym. Int.* **2012**, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/pi.4393>.
- (218) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Third edition.; Wiley, 2004.
- (219) Kubinyi, M. J.; Keresztury, G. Infrared and Raman Spectra of Hydroquinone Crystalline Modifications. In *Progress in Fourier Transform Spectroscopy. Mikrochimica Acta Supplement*; Springer: Vienna; Vol. 14, pp 525–528.
- (220) Wang, G.; Han, Y.; Guo, Y.; Wang, S.; Sun, J.; Zhou, H.; Zhao, T. Phthalonitrile-Terminated Silicon-Containing Oligomers: Synthesis, Polymerization, and Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (23), 9921–9930. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01642>.

- (221) Snow, A. W.; Griffith, J. R.; Marullo, N. P. Syntheses and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds. *Macromolecules* **1984**, *17* (8), 1614–1624. <https://doi.org/10.1021/ma00138a033>.
- (222) Hasan, M.; Shalaby, M. Synthesis, Click Reaction, Molecular Structure, Spectroscopic and DFT Computational Studies on 3-(2,6-Bis(Trifluoromethyl)Phenoxy)-6-(Prop-2-Yn-1-Yloxy)Phthalonitrile. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1113*, 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.078>.
- (223) Hasan, M.; Shalaby, M. Synthesis, Click Reaction, Molecular Structure, Spectroscopic and DFT Computational Studies on 3-(2,6-Bis(Trifluoromethyl)Phenoxy)-6-(Prop-2-Yn-1-Yloxy)Phthalonitrile. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1113*, 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.078>.
- (224) Echigo, M.; Hayashi, H. Cyclic Compound, Process for Production of the Cyclic Compound, Radiation-Sensitive Composition, and the Method for Formation of Resist Pattern. US 8,889,919 B2, 2014.
- (225) Chaussoy, N.; Brandt, D.; Gérard, J.-F. Procédé de Préparation d'une Résine Phénolique de Type Résol à Teneur En Formaldéhyde Réduite. FR1914977, 2021.
- (226) Chaussoy, N.; Brandt, D.; Gérard, J.-F. Résines Phthalonitrile Spécifiques pour Applications à Hautes Températures et Procédés de Préparation de celles-ci. En cours de dépôt, 2022.
- (227) Marcune, B. F.; Hillier, M. C.; Marcoux, J.-F.; Humphrey, G. R. Selective Displacement of Aryl Fluorides with Hydroquinone: Synthesis of 4-Phenoxyphenols. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (45), 7823–7826. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.09.025>.
- (228) Liang, B.; Wang, J.; Hu, J.; Li, C.; Li, R.; Liu, Y.; Zeng, K.; Yang, G. TG-MS-FTIR Study on Pyrolysis Behavior of Phthalonitrile Resin. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *169* (108954), 1–8. <https://doi.org/10.2016/j.polymedgradstab.2019.108954>.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : CHAUSSOY

DATE de SOUTENANCE : 02/03/2021

Prénoms : Nathanaël

TITRE : Synthèse et Caractérisations de Résines Thermostables pour Matériaux Composites Carbonés

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI016

Ecole doctorale : ED 34 Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

RESUME : Dans l'industrie aérospatiale, les matériaux composites à base d'un renfort en fibre et d'une matrice polymère sont des matériaux de choix. En effet, ils présentent des propriétés thermo-mécaniques très importantes tout en ayant un excellent rapport densité sur rigidité. Les systèmes de protections thermiques sont très couramment réalisés à partir d'un matériau composite contenant une matrice polymère précurseur d'un résidu carboné. Pour ces applications, les résines phénol-formaldéhyde sont très largement utilisées car elles présentent un rendement carbone proche de 60 %, une très bonne stabilité dimensionnelle et l'avantage d'être économiques. Cependant, la problématique de ces résines est qu'elles contiennent du formaldéhyde libre et du phénol libre. Or depuis 2004, le formaldéhyde est reconnu cancérigène et sera interdit d'ici 2026 par la réglementation REACh. Le phénol est quant à lui toxique et cancérigène suspecté. L'objectif de ces travaux a donc été de mettre au point des résines contenant moins de 0,1 % massique de formaldéhyde et de phénol. Pour cela trois approches ont été explorées. Des résines phénoliques conformes à la réglementation REACh (vis-à-vis du formaldéhyde) ont été synthétisées grâce à un ajout d'amines innovantes, tout en conservant les propriétés thermomécaniques. Par ailleurs, des résines avec une chimie « phénolique » mais n'utilisant ni formaldéhyde ni phénol ont été obtenues. Et finalement, pour augmenter les propriétés de dégradations des matériaux, des résines phénoliques avec des motifs phtalonitrile ont été développées.

MOTS-CLÉS : résines thermodurcissables, résines phénoliques, résines phtalonitrile, rendement carbone, thermo-stabilité, composites carbone-carbone, réglementation REACh, formaldéhyde, phénol, hautes températures

Laboratoire (s) de recherche :

CEA le Ripault – DMAT/SCMF/LSTP – BP16 – 37260 Monts
INSA Lyon –IMP – 17 avenue Jean Capelle – 69621 Villeurbanne

Directeur de thèse : M. Jean-François GÉRARD

Président de jury : Mme. Jannick DUCHET

Composition du jury :

Mme. Jannick DUCHET, Professeur, INSA Lyon
M. Xavier COLIN, Professeur, Arts et Métiers Science et Technologie Paris
M. Stéphane PELLET-ROSTAIN, Directeur de recherche, ISCM/CEA Marcoule
M. Jean François GÉRARD, Professeur, INSA Lyon
M. Damien BRANDT, Ingénieur de recherche, CEA le Ripault

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Encadrant de thèse