UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE DE POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES ÉNERGÉTIQUES RICHES EN AZOTE

JEAN-CHRISTOPHE ST-CHARLES
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
AVRIL 2015

© Jean-Christophe St-Charles, 2015.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

SYNTHÈSE DE POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES ÉNERGÉTIQUES RICHES EN AZOTE

présenté par: ST-CHARLES Jean-Christophe
en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph. D., présidente
M. DUBOIS Charles, Ph. D., membre et directeur de recherche
Mme DIAZ Emmanuela, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens premièrement à remercier mon directeur de recherche, le professeur Charles Dubois, pour ses nombreux conseils et pour m'avoir permis de compléter un projet UPIR et un projet de maîtrise extrêmement passionnant au départment.

Merci à l'équipe des techniciens du département de génie chimique, particulièrement à Gino Robin, Martine Lamarche et Guillaume Lessard, qui font toujours l'impossible pour répondre aux besoins des étudiants et leur permettre de mener à terme leurs projets.

Merci à mes collègues de travail, Jonathan, Ricardo, Étienne, Babak, Philippe et Wendell pour leur aide et leurs conseils dans la réalisation de mes expériences. Merci à mes parents pour leurs encouragements continus!

RÉSUMÉ

La recherche effectuée dans l'élaboration de nouveaux polymères utilisables dans des systèmes de propulsion n'est pas récente: plusieurs nouveaux polymères ont été synthétisés dans les années 1950 et 1960, dans le but de propulser plus efficacement des fusées vers l'espace. Ces polymères sont encore très utilisés mais ils font aujourd'hui de plus en plus place à de nouveaux polymères thermodurcissables, eux-même énergétiques, dont l'ajout à des systèmes de propulsion en augmente la performance. Ces nouveaux polymères, dont des polyéthers énergétiques, présentent toutefois certains désavantages au niveau de leur mise en forme et de certaines de leurs propriétés mécaniques.

Le développement de polymères énergétiques thermoplastiques offrant des propriétés ciblées pourrait donc répondre aux besoins relatifs à la mise à jour des propulsifs modernes. Les propriétés ciblées sont surtout l'insensibilité des composés, leur compatibilité chimiques avec les composés "classiques" (ex: nitrocellulose), leurs propriétés de combustion et leur impact environnemental (Akhavan, 2011). Ces propriétés pourraient facilement être contrôlées à l'aide de la composition chimique des polymères utilisés.

Les approches adoptées par ce projet dans la synthèse de nouveaux thermoplastiques énergétiques sont inspirées de travaux récents ayant mené à l'obtention de nouveaux composés énergétiques riches en azote (Sproll, 2009; Gao and Shreeve, 2011; Klapötke and Sabaté, 2008). Des méthodes récentes, dont la cyclisation de tétrazoles à partir de nitriles organiques ou la cycloaddition 1,3-dipolaire d'azotures et d'alcynes, ont permis d'obtenir de nouveaux polymères énergétiques fonctionnels. De ces nouveaux polymères, plusieurs copolymères de poly(5-vinyltétrazole) (PVT) et d'esters itaconiques ont été synthésisés, de même que plusieurs nouveaux polyélectrolytes de poly[5-vinyltétrazol(ium/ate)] et certains nouveaux polymères de cycloaddition de triazoles (TCP), à partir d'esters maloniques. Certaines synthèses se sont toutefois soldées par des échecs, comme la polycondensation de bistétrazoles et la cyclisation-azoturation de fibres modacryliques.

La composition des esters maloniques et itaconiques produits (monomères des polymères de cycloaddition) a été vérifiée par FTIR, celles de plusieurs polymères d'addition d'acrylonitrile et des polyélectrolytes ont été déterminées par analyse élémentaire. Des tests de calorimétrie différentielle, effectués sur les polymères obtenus, confirment la présence de fonctions énergétiques, avec des valeurs d'énergie de décomposition très élevées pour certains polymères (surtout des polyélectrolytes obtenus). Certains polymères, dont des polyélectrolytes et des polymères de cycloaddition, démontrent un comportement thermoplastique particulièrement

intéressant: ceux-ci pourraient facilement être considérés comme polymères énergétiques liants, à condition d'être compatibles avec d'autres composants énergétiques.

Des essais de mise en forme des polyélectrolytes ont aussi été réalisés: des mousses de polyélectrolytes énergétiques ont facilement été obtenues avec des taux de gonflement très importants, en utilisant l'azoisobutyronitrile comme agent gonflant. Ces mousses ont aussi été soumises à des tests d'analyse mécanique dynamique pour évaluer leur comportement mécanique à diverses températures. Les températures de transition vitreuse mesurées pour celles-ci varient en fonction des fractions d'électrolytes utilisés et les résultats suggèrent que plusieurs mélanges pourraient démontrer d'excellentes propriétés mécaniques au travers de la plage de température visée (-30°C à 65°) dans l'optique de les utiliser comme générateurs de gaz.

Suite à la synthèse de ces nouveaux polymères, les résultats du projet de recherche nous amènent à recommander d'optimiser certains paramètres de synthèse, surtout au niveau de l'estérification d'acides ou de la polymérisation par étapes, et à caractériser en détail les propriétés manquantes des polymères les plus prometteurs dans le but d'en effectuer une mise à l'échelle vers leur application au format pilote.

ABSTRACT

Research in the field of polymer-bound propellants dates back to the early 1950s and 1960s, when new alternatives to nitrocellulose-based rocket fuels were investigated for space exploration. Most of the polymers developed in that period, namely polybutadienes or polysulfides, are still widely used today, even though several new options have surfaced, such as thermoset energetic polyethers (GAP, poly(BAMO), etc.). These new energetic binders do not lower the energetic content of the propellant and therefore increase the performance of the global system. However, thermoset energetic polyethers are often tediously put in shape or mixed with other propellants, have a limited pot life, or show poor mechanical properties.

Development of new thermoplastic energetic polymers with tailored properties may be one way to compensate for the lack of available energetic solutions to update modern propellant systems. These tailored properties, particularly sensitivity, chemical compatibility, combustion properties and environmental impacts (Akhavan, 2011), would have to be conveniently controllable through the chemical composition of the polymers.

Using data from recent publications regarding synthesis of nitrogen-rich and multifunctional compounds, new polymers with similar traits as well as relatively high energetic contents and adequate mechanical properties were synthesized. The methods used in this project are inspired by recent works regarding the synthesis of nitrogen-rich compounds (Sproll, 2009; Gao and Shreeve, 2011; Klapötke and Sabaté, 2008). These methods include cyclisation of tetrazoles from organic nitriles and 1,3-dipolar cycloadditions of azides and alkynes, allowing the construction of multifunctional energetic polymers, specifically poly(5-vinyltetrazole) copolymers of vinylic esters, as well as polyelectrolytes of poly[5-vinyltetrazol(ium/ate)] and triazole-linked cycloaddition polymers (TCP) from malonic esters. However, certain attempts using other methods yielded little or no polymeric materials, such as the polycondensation of bistetrazolyl compounds and the cyclisation-azidation reaction of modacrylic fibers.

Composition of produced malonic and itaconic esters (copolymerization monomers) was verified by FTIR spectroscopy, whereas those of several polymerization products were verified by elemental analysis. Using differential scanning calorimetry, the decomposition energy of the polymers confirmed the high energetic content of several species, especially that of polyelectrolytes containing oxidizing agents. Certain polymers obtained also exhibit a good thermoplastic behavior, making them particularly interesting for use as binders in propellant systems, if their chemical compatibility with other propellants can be established.

Experiments to put certain polyelectrolytes into shape were also made: energetic foams were

easily obtained from different polyelectrolytes with high foaming ratios using azobisisobutyronitrile as a blowing agent. Different foams were selected for dynamic mechanical analysis, revealing a vast range of storage moduli and glass transition temperatures, varying with the nature of the electrolytes used and test temperature. Results suggest that several electrolyte mixtures could be used to obtain foams with flexible mechanical properties in the desired temperature interval (-30°C to 65°), ideal for gas-generator applications.

Following the synthesis of these new polymers and promising characterization results, the next logical step would be to attempt to optimize the esterification and polymerization steps of triazole-linked cycloaddition polymers and acrylonitrile copolymers, conjointly with the substitution of new acidic polyelectrolytes of 5-vinyltetrazole, in hope to gain the necessary data to make a scale-up of these processes possible.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ iv

ABSTRACT vi

TABLE DES MATIÈRES viii

LISTE DES TABLEAUX xi

LISTE DES FIGURES xii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xv

LISTE DES ANNEXES xvii

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1
- 1.1 Mise en contexte 1
- 1.2 Objectifs de recherche 3
- 1.3 Plan du mémoire 3

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 4
- 2.1 Liants, plastifiants et générateurs de gaz 4
- 2.2 Thermoplastiques 5
- 2.3 Élastomères thermoplastiques 5
- 2.4 Polymérisation 6
  - 2.4.1 Polymérisation en chaîne 7
  - 2.4.2 Polymérisation par étapes 9
  - 2.4.3 Polymérisation par ouverture de cycle 10
- 2.5 Polyélectrolytes 10
- 2.6 Mélanges énergétiques et polymères énergétiques 12
  - 2.6.1 Polymères liants non-énergétiques 12
  - 2.6.2 Polymères énergétiques existants 12
  - 2.6.3 Polymères énergétiques riches en azote 14
  - 2.6.4 Synthèse de polyazotures et de polynitrates 14
  - 2.6.5 Synthèse de polymères hétérocycliques azotés 15

2.6.6 Synthèse de polyguanidines énergétiques 17
2.6.7 Sels et polyélectrolytes énergétiques 18
2.7 Mise en forme de mélanges énergétiques avec liants thermoplastiques 18
2.8 Calcul empirique de propriétés de matériaux énergétiques 19
2.9 Planification expérimentale 20
2.9.1 Synthèse de poly(5-vinyltétrazole) (PVT) à partir de polymères commerciaux 20
2.9.2 Synthèse de copolymères d'acrylonitrile 21
2.9.3 Synthèse de polymères par étapes 21
2.9.4 Synthèse de polyélectrolytes de PVT 22

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE 23
3.1 Matériaux utilisés 23
3.1.1 Réactifs de base 23
3.1.2 Composés commerciaux utilisés dans le cadre du projet 23
3.2 Estérification d'acides carboxyliques 25
3.3 Polymérisation par addition radicalaire 26
3.4 Azoturation et cyclisation de polytétrazoles 28
3.4.1 Azoturation d'esters de malonate 28
3.4.2 Cyclisation de polytétrazoles 29
3.5 Polymérisation par étapes 30
3.5.1 Polycondensation de bistétrazoles 30
3.5.2 Polymérisation par cycloaddition 30
3.6 Modifications de polyélectrolytes 30
3.6.1 Gonflage de polyélectrolytes 32
3.7 Caractérisation 33

CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET ANALYSE 36
4.1 Synthèse de monomères : esters maloniques et itaconiques 36
4.1.1 Esters halogénés et azoturés 36
4.2 Polymérisations par étapes 41
4.2.1 Polymères par condensation de bistétrazoles 41
4.2.2 Polymères par cycloaddition de triazoles (TCP) 41
4.3 Cyclisation de polymères et copolymères commerciaux d'acrylonitrile 47
4.4 Copolymérisation d'acrylonitrile par addition 50
4.5 Synthèse et mise en forme de polyélectrolytes de PVT 55
4.5.1 Synthèse de polyélectrolytes de PVT 55

4.5.2 Gonflage de polyélectrolytes de PVT 63

CHAPITRE 5 DISCUSSION ET RECOMMANDATIONS 70
5.1 Esters itaconiques et maloniques 70
5.1.1 Recommandations : 70
5.2 Polymères de cycloaddition de triazoles (TCP) 72
5.3 Cyclisation de polymères et de copolymères commerciaux d'acrylonitrile . . . 76
5.3.1 Cyclisation de polyacrylonitrile 76
5.3.2 Cyclisation de copolymères d'acrylonitrile 77
5.4 Polymérisation par addition radicalaire 78
5.5 Polyélectrolytes de PVT 81
5.5.1 Synthèse de polyélectrolytes de PVT 81
5.5.2 Mise en forme de polyélectrolytes de PVT 83

CHAPITRE 6 CONCLUSION 85
6.1 Conclusions générales 85
6.2 Sommaire des recommandations 87

RÉFÉRENCES 90

ANNEXES 98

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Mécanismes de réaction de polymérisation radicalaire 8
Tableau 2.2 Mécanismes de propagation pour deux espèces actives 8
Tableau 3.1 Réactifs de synthèse et de polymérisation 24
Tableau 3.2 Paramètres d'estérification d'acides dicarboxyliques 25
Tableau 4.1 Esters d'acides malonique et itaconique 36
Tableau 4.2 Azoturation d'esters d'acide malonique 37
Tableau 4.3 Polymérisation par cycloaddition de TAzM, DAzM, BPM 42
Tableau 4.4 Caractérisation de TCP solides 43
Tableau 4.5 Cyclisation de polymères commerciaux d'acrylonitrile 47
Tableau 4.6 Effet de la température sur la cyclisation de PVT (PAN=150kD, 216kD) 48
Tableau 4.7 Polymérisation par addition radicalaire d'AN, de IA, de TClI et de DClI (t=24h) 50
Tableau 4.8 Polymérisation par addition radicalaire d'AN, de IA, de TClI et de DClI (t=96h) 51
Tableau 4.9 Caractérisation des copolymères PAN/PVT-Itaconates 52
Tableau 4.10 Polyélectrolytes alcalins et acides de PVT 56
Tableau 4.11 Caractérisation énergétique et thermique des polyélectrolytes 56
Tableau 4.12 Caractérisation énergétique et thermique des polyélectrolytes 58
Tableau 4.13 Mousses de polyélectrolytes de PVT 64
Tableau 4.14 Moulage d'éprouvettes moussées de PE-PVT (12.75x70.00x5.00mm) . 66
Tableau 4.15 Résultats de tests d'analyse mécanique dynamique des mousses de PE-PVT 67

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Schéma de la configuration microscopique des élastomères thermoplastiques (TPE), adapté de Ang and Pisharath (2012) 6

Figure 2.2 Schéma de la polymérisation par addition radicalaire de l'acrylonitrile à partir de l'azo-isobutyronitrile (AIBN) comme initiateur. 7

Figure 2.3 Schéma de la polymérisation par étapes du poly-aramide avec condensation de HCl (en vert) 9

Figure 2.4 Schéma du résultat de polymérisations par addition pour : (1) deux monomères avec des fonctions uniques, (2) deux monomères avec des fonctionnalités alternées, (3) un monomère et un pré-polymère avec des fonctionnalités uniques 10

Figure 2.5 Deux mécanismes possibles de propagation de la polymérisation cationique par ouverture de cycle de l'épichlorohydrine. 11

Figure 2.6 Trois exemples de polyélectrolytes : un fort : le poly(styrènesulfonate de sodium)(1) et deux polyélectrolytes faibles : l'acide polyacrylique (2) et le poly(5-vinyltétrazole)(3) 11

Figure 2.7 Trois liants polymériques non-énergétiques utilisés dans des mélanges énergétiques : le HTPB (1), le PTFE (2) et le Viton (3) 12

Figure 2.8 Deux exemples de polymérisation d'oligomères de GAP : avec diisocyanates pour former des polyuréthanes (1) avec dialcynes pour former des réticulations de 1,2,3-triazoles (2) 13

Figure 2.9 Trois exemples de polyéthers énergétiques 14

Figure 2.10 Trois façons d'obtenir des composés azoturés en partant de trois fonctionnalités différentes avec l'azoture de sodium : azoturation d'alkyles (1), d'acides carboxyliques (2) et de cycles d'époxydes (3) 15

Figure 2.11 Polymères de 1,2,4-triazoles : polymérisation radicalaire (1) et substitution nucléophile (2) 16

Figure 2.12 Synthèse du polymère de 1,2,3-triazole le plus chimiquement simple, par cyclisation d'azoture propargylique produisant les 2 isomères possibles. 17

Figure 2.13 Synthèse de PVT par cyclisation du PAN par l'azoture de sodium en présence d'un catalyseur ionique 17

Figure 2.14 Polymérisation par étape d'azoture de diaminoguanidine, donnant un polymère final composé de 77% d'azote (Oja and Earl, 1968) 18

Figure 2.15 Synthèse de polyélectrolytes forts du PVT à partir de bases (Miller and Williams, 2010) 18
Figure 2.16 Polymères utilisés : PAN (1), Modacrylique (2) NBR (3) 20
Figure 2.17 Estérification du monomère d'acide itaconique 21
Figure 2.18 Polycondensation de bistétrazoles avec des dichlorures 22
Figure 3.1 Trois esters d'acides carboxyliques 26
Figure 3.2 Copolymérisation d'acrylonitrile et d'esters itaconiques 27
Figure 3.3 Montage de polymérisation sous atmosphère d'azote (50mL) 27
Figure 3.4 Azoturation d'un ester malonique tétrachloré (TClM) 28
Figure 3.5 Azoturation-cyclisation d'un copolymère de TClI et d'AN 29
Figure 3.6 Polymérisation par cycloaddition d'esters maloniques. 31
Figure 3.7 Protonation et substitution de polyvinyltétrazoles par des acides . . . 32
Figure 4.1 Spectre IR d'esters maloniques 37
Figure 4.2 Spectre IR d'esters itaconiques 38
Figure 4.3 Spectre IR du BPM 38
Figure 4.4 Spectre IR d'acides carboxyliques : acide malonique (MA) et itaconique (IA) 39
Figure 4.5 Analyse DSC du TAzM purifié, 10°C/min 40
Figure 4.6 Analyse DSC du DAzM, 10°C/min 40
Figure 4.7 Analyse DSC du TCP 1.2 (1 :0 :1.15), 20°C/min 44
Figure 4.8 Analyse DSC du TCP 14 (1.80 :1 :3.88), 20°C/min 44
Figure 4.9 Analyse DSC du TCP 17 (1.92 :1 :3.5), 20°C/min 45
Figure 4.10 Analyse thermogravimétrique des TCP 1.2, 14 et 17, 20°C/min . . . 46
Figure 4.11 Analyse DSC d'un polymère de PVT cyclisé à 87%, M_w=216kD, T_{react}=105°C, 20°C/min 49
Figure 4.12 Analyse DSC du copolymère de PVT-PMA, T_{react}=105°C 49
Figure 4.13 Polymère de PVT/PIA **(17b)** mouillé, malléable 52
Figure 4.14 Analyse DSC d'un copolymère de PVT-TAzI (**15b**), 20°C/min 53
Figure 4.15 Analyse DSC d'un copolymère de PVT-DAzI (**16b**), 20°C/min 54
Figure 4.16 Analyse DSC d'un copolymère de PVT-PIA (**17b**), 20°C/min 54
Figure 4.17 DSC du PVT·$HClO_4$, 20°C/min 59
Figure 4.18 DSC du PVT·HNO_3, 20°C/min 60
Figure 4.19 DSC du PVT·HN_3, 20°C/min 60
Figure 4.20 DSC du Gua·PVT·$HClO_4$, 20°C/min 61
Figure 4.21 DSC du Gua·PVT, 20°C/min 61
Figure 4.22 Analyse thermogravimétrique du polyélectrolyte de Gua·PVT, 20°C/min 62

Figure 4.23 Agents gonflants utilisés avec les polyélectrolytes de PVT 63
Figure 4.24 Échantillons avant et après le gonflage, 1%AIBN, t_i=3.2mm 65
Figure 4.25 Différents échantillons de polyélectrolytes après gonflage, 1%AIBN, t_i=3.2mm 65
Figure 4.26 Gonflage d'éprouvettes de PVT·$HClO_4$, 3 incomplètes et 1 complète (+225%) 66
Figure 4.27 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·$HClO_4$ (gonflée à +298%), 3°C/min 68
Figure 4.28 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·$HClO_4HNO_3$ (gonflée à +90%), 3°C/min 68
Figure 4.29 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de Gua·PVT·$HClO_4$ (gonflée à +108%), 3°C/min 69
Figure 4.30 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·HNO_3 (gonflée à +106%), 3°C/min 69
Figure 5.1 Exemples d'esters possibles en remplacement des esters maloniques . 71
Figure 5.2 Illustration de la relation entre le poids moléculaire et la conversion des monomères pour deux types de polymérisation, adapté des équations de Carothers (Cowie, 1991) 73
Figure 5.3 Exemples de dialcynes possibles en remplacement du BPM 74
Figure 5.4 Exemples d'azotures difonctionnels possibles en remplacement du DAzM 74
Figure 5.5 Mécanisme de décomposition par élimination/aromatisation du PVDC, proposé par Crompton (2012) 77
Figure 5.6 Autres monomères possiblement copolymérisables avec l'acrylonitrile 79
Figure 5.7 Autres polyélectrolytes de PVT possibles 82
Figure 5.8 Exemple de "sandwich" de mousse possible 84
Figure A.1 Analyse DSC des résidus de copolymère de PVT-PVDA, 20°C/min . 98
Figure A.2 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·ClO_4 (gonflée à +153%) 98
Figure A.3 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·GuaClO_4 (gonflée à +130%) 99
Figure A.4 Démonstration de la viscosité d'un polyélectrolyte de Gua-PVT à ∼100°C, à environ 50% d'eau (%w) 99
Figure A.5 Feuille de polyélectrolyte de Gua-PVT refroidie, à environ 30% d'eau 100

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AIBN	Azoisobutyronitrile
BPM	Malonate de bis(2-propynyl), IUPAC[1]: bis(propargyl)malonate
BTA	Bistétrazolylamine
DAzM	Malonate de diazoture, IUPAC: bis(2-azidoethyl)malonate
DClM	Malonate de dichlorure, IUPAC: bis(2-chloroethyl)malonate
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsufoxyde
GAP	*Glycidyl Azide Polymer*, Polyazoture de glycidyle
GNP	*Glycidyl Nitrate Polymer*, Polynitrate de glycidyle
HBT	Hydrazine (5,5')bistétrazole
HTPB	Polybutadiène terminé en hydroxyle
HCl	Acide chlorhydrique
$HClO_4$	Acide perchlorique
HN_3	Acide hydrazoïque
HNO_3	Acide Nitrique
NaN_3	Azoture de Sodium
NBR	Élastomère de butadiène-acrylonitrile (Nitrile-Butadiene Rubber)
NC	Nitrocellulose
NG	Nitroglycérine
PAN	Polyacrylonitrile
PBAA	Polybutadiène-acide acrylique
PBAN	Polybutadiène-acide acrylique-acrylonitrile
PIA	Acide polyitaconique
Poly-AMMO	Poly(3,3-azidométhyl-méthyloxétane)
Poly-BAMO	Poly[3,3-bis(azidométhyl)oxétane]
Poly-NIMMO	Poly(3,3-nitrométhyl-méthyloxétane
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDC	Polydichlorure de vinyle
PVT	Poly(5-vinyltétrazole)
TAzM	Malonate de tétraazoture,

[1]Afin de mieux situer le lecteur et pour éviter la confusion dans la littérature, le nom de certains esters en nomenclature IUPAC anglophone est ajouté à ce tableau.

	IUPAC: bis[2-azido-1-(azidomethyl)ethyl]malonate
TClM	Malonate de tétrachlorure,
	IUPAC: bis[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl]malonate
T_g	Température de transition vitreuse
T_m	Température de fusion
TPE	Élastomère thermoplastique
TSH	Toluènesulfonyl hydrazine

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Résultats additionnels 98

Annexe B Compatibilité du poly(5-vinyltétrazole avec des plastifiants commerciaux 101

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Depuis le début du développement de propulsifs solides et d'explosifs liés par des polymères, au début des années 1950, un marché important s'est créé pour assurer la production de polymères liants destinés uniquement au domaine de la propulsion. De nombreux polymères ont été utilisés pour répondre à divers critères de performance (polybutadiènes, polysulfides, polyacrylates) mais l'avancée la plus importante est le développement de polymères liants et d'oligomères plastifiants contenant des fonctions énergétiques.

Ces nouveaux composés, incorporant à leur tour des fonctions énergétiques (nitrates, azotures, etc.), sont des polymères énergétiques qui permettent de lier ou plastifier un mélange de composés énergétiques en ayant l'avantage de diminuer l'importance des fractions inertes dans celui-ci. Plusieurs nouveaux polymères énergétiques sont apparus avant la fin des années 1990, dont certains polyéthers azoturés aujourd'hui produits commercialement, notamment le polyazoture de glycidyle (GAP).

Malgré ces avancées, le marché des polymères énergétiques liants est encore dominé par ces quelques produits. Cette stagnation témoigne de l'état du marché actuel des matériaux énergétiques : certains auteurs mentionnent que, par rapport au nombre de produits développés en laboratoire, le nombre de nouveaux produits implantés dans le milieu reste très limité et qu'aucun progrès majeur en matière de propulsion n'a été réalisé depuis près de quatre décennies (Kaczmarek and Kavetsky, 2013).

Les fabricants du domaine de la défense font aujourd'hui face à de nombreuses contraintes: d'une part, améliorer la performance de tous leurs systèmes en réduisant leur sensibilité, pour se conformer aux programmes de munitions insensibles développées par les forces armées et, d'autre part, viser à intensifier les systèmes de propulsion existants, pour réduire leur taille sans sacrifier leur performance, principalement au niveau des vitesses de propulsion, de la portée de tir et de la puissance d'impact (Kaczmarek and Kavetsky, 2013). Ces nouvelles contraintes forcent le développement de matériaux énergétiques de très haute performance selon un processus souvent empirique, peu populaire auprès des organismes en charge du financement. Le recyclage des technologies existantes constitue donc une solution privilégiée à court terme, souvent au détriment de la recherche appliquée.

Une solution à moyen terme à envisager, pour pallier à ce manque de développement, serait d'encourager la recherche de composés synthétisés à partir de matériaux de base connus et

peu coûteux, en utilisant des nouvelles techniques d'ajout de fonctionnalités chimiques pour obtenir des matériaux énergétiques économiques. Cette méthode pourrait être utilisée pour combler les manquements à l'inventaire de composés énergétiques existants, en adaptant les produits face à la demande.

À cet égard, de nouvelles voies vers la synthèse plus efficace de matériaux riches en azote sont apparues depuis quelques années : celles-ci pourraient être utiles dans le développement de nouveaux matériaux polymères pour combler le besoin de nouveaux plastifiants et liants ou de générateurs de gaz pour certaines applications (Sproll, 2009). Ainsi, de nouveaux polymères énergétiques, possédant des propriétés supérieures, pourraient être créés en combinant l'expertise atteinte pour l'ajout de fonctions énergétiques à des composés azotés et la polymérisation de monomères fonctionnels avantageux. Cette avenue est particulièrement intéressante étant donné le nombre très limité de polymères énergétiques thermoplastiques synthétisés à ce jour.

De ces polymères, ceux présentant le plus d'intérêt seraient des thermoplastiques portant des cycles de tétrazole et de triazole, étant donné l'étendue de la littérature sur leur formation, la multitude de possibilités de dérivés et leurs propriétés mécaniques favorables à leur utilisation comme matériaux énergétiques (Gaponik and Ivashkevich, 2003; Klapötke, 2012). Des polymères formés à base d'azotures (N_3) peuvent aussi être considérés, si leurs propriétés physiques sont adéquates à leur mise en forme. Dans tous les cas, la conservation d'une fraction d'azote égale ou supérieure à celle des polymères énergétiques commerciaux demeure un objectif de la recherche sur de nouveaux polymères énergétiques (Singh et al., 2007).

Les polymères développés pourraient donc servir de liants, si leurs propriétés mécaniques et d'adhésion sont adéquates, ou possiblement de plastifiants, s'ils se retrouvent aussi à être de faible masse moléculaire, ou encore comme générateurs de gaz, si leurs propriétés de combustion sont bonnes. Dans tous ces cas, ils doivent également être insensibles aux stimuli physiques afin de respecter les exigences modernes en matière de sécurité des propulsifs.

1.2 Objectifs de recherche

Ce projet de recherche a pour objectif la synthèse de nouveaux polymères énergétiques thermoplastiques, à partir de réactifs disponibles à l'échelle industrielle, en leur ajoutant des fonctions énergétiques riches en azote (tétrazoles, triazoles, azotures) dans le but d'en faire des polymères liants ou des générateurs de gaz, dont la mise en forme serait avantageuse par rapport aux thermodurcissables.

Les polymères montrant des propriétés souhaitables comme générateurs de gaz seront mis en forme par gonflage chimique pour évaluer leur utilisation dans certaines applications spécifiques.

1.3 Plan du mémoire

Ce mémoire est présenté en cinq chapitres. L'introduction brosse un tableau sommaire des enjeux du développement de polymères énergétiques, le second chapitre donne par la suite toute l'information nécessaire concernant le rôle des liants et plastifiants, le comportement thermoplastique, la polymérisation, les fonctions énergétiques et le calcul de certaines de leur propriétés. Le troisième chapitre présente la méthodologie employée pour toutes les synthèses et la caractérisation des produits. Le quatrième chapitre couvre les résultats expérimentaux et leur analyse. Finalement, le cinquième chapitre présente une série de recommandations et les conclusions globales du projet.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une brève revue de littérature sur la nature des polymères thermoplastiques et des élastomères thermoplastiques, sur leur synthèse ainsi que sur les polymères utilisés dans des mélanges énergétiques modernes. Puis, il expose un aperçu des méthodes de mise en forme pour des mélanges de polymères thermoplastiques énergétiques et leur gonflage chimique.

2.1 Liants, plastifiants et générateurs de gaz

Les mélanges énergétiques sont normalement constitués de plusieurs composants solides ou liquides liés ensemble par une matrice polymérique continue. Cette matrice joue le rôle de liant et assure la cohésion de toutes les parties du mélange et influence la vitesse de combustion et l'insensibilité du mélange obtenu. Ses propriétés d'adhérence et de rétention sont donc très importantes afin d'éviter la migration d'un produit en surface et la séparation de phase des liquides (Ang and Pisharath, 2012). De plus, les propriétés mécaniques du mélange doivent aussi être adéquates car l'apparition de fissures et de bris dans la matrice peut apporter des variations importantes et dangereuses dans ses propriétés de combustion, dont la possibilité du passage de la déflagration vers la détonation (Yang et al., 1999).

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour donner une certaine souplesse aux mélanges et diminuer la sensibilité des composés énergétiques. Ils deviennent surtout important pour des carburants solides lorsque l'ajout d'une grande quantité d'oxydant vient augmenter la viscosité du mélange et rend difficile sa mise en forme (Klapötke, 2012). Les propriétés les plus intéressantes des plastifiants énergétiques sont une température de transition vitreuse basse, une viscosité basse, un bilan d'oxygène aussi neutre que possible et une diffusion limitée dans la plupart des autres composés utilisés (Racoveanu et al., 2009).

Les générateurs de gaz sont des matériaux avec un bon potentiel énergétique qui ont la particularité de former un nombre important de moles de gaz pour chaque mole de réactif. Ils peuvent par exemple servir à générer rapidement les gaz produits dans un coussin gonflable automobile. Les composés riches en azote ont plusieurs avantages à ce niveau : leur combustion entraîne la formation de beaucoup de gaz légers inertes, contrairement à la combustion du carbone dont les oxydes sont lourds, en plus de générer une flamme dont la température est plus basse. Ils ont aussi une densité énergétique généralement supérieure à celle de leurs analogues organiques (Nimesh and Ang, 2010).

2.2 Thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques sont généralement solides ou caoutchouteux à température pièce et se distinguent par leur capacité à se mélanger ou à être mis en forme à partir d'une certaine température. Par définition, ils retrouvent aussi leurs propriétés initiales après refroidissement. Cette capacité rend possible une multitude de méthodes de mise en forme comme l'extrusion et le moulage ou le recyclage des résidus (Ratta, 1999). L'avantage d'utiliser des polymères thermoplastiques est leur coût de mise en forme généralement plus bas et leur cadence de production plus élevée que pour la majorité des matériaux thermodurcissables (Strong, 2008). Cette différence majeure fait en sorte que, pour toutes applications confondues, plus de 80% des résines polymères utilisées commercialement sont des thermoplastiques (Groover, 2012).

Le comportement thermoplastique de ces polymères provient des interactions intermoléculaires de basse énergie entre certains groupes du motif constitutif de ceux-ci. À très basse température, l'énergie de ces liaisons est dominante par rapport à l'énergie de vibration des chaînes et aucun mouvement n'est possible, le solide est à un état vitreux. À partir d'une température définie comme la température de transition vitreuse (T_g), les parties amorphes du thermoplastique retrouvent une certaine mobilité, redonnant une certaine élasticité macroscopique au matériau. Ce changement apporte une chute importante du module élastique du matériau (Muzzy, 2000). Si le polymère est complètement amorphe, l'augmentation de température mènera à un changement graduel de ses propriétés avec la diminution de l'importance des interactions intermoléculaires et l'augmentation du glissement entre les chaînes polymériques. Généralement, ce polymère se retrouvera à l'état liquide viscoélastique à une centaine de degrés au-delà de la T_g. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, les régions cristallines de la matrice empêcheront de grands glissements des chaînes jusqu'à ce que la température de dissociation des cristaux ne soit atteinte, la température de fusion (T_m) (Halary et al., 2011). Théoriquement, un polymère 100% cristallin passerait de l'état vitreux à l'état liquide visqueux à la T_m sans avoir de T_g observable : les vrais polymères thermoplastiques ne sont par contre jamais totalement cristallins, étant donné la présence de sections amorphes au bout des cristallites (Groover, 2012).

2.3 Élastomères thermoplastiques

Les élastomères sont des polymères qui sont caractérisés par l'apparition de grandes déformations élastiques si une contrainte y est appliquée. Pour une contrainte égale, la déformation observée pour un élastomère est de plusieurs ordres de grandeur plus grande que celle d'un

polymère thermoplastique rigide (A. Shanks and Kong, 2013) Cette différence est due à la nature microscopique des élastomères qui sont des chaînes polymériques, enchevêtrées ou réticulées, avec peu d'affinités entre elles. Ces chaînes n'ont pas assez d'affinités entre elles pour être tout à fait solides, mais leur enchevêtrement en empêche l'écoulement.

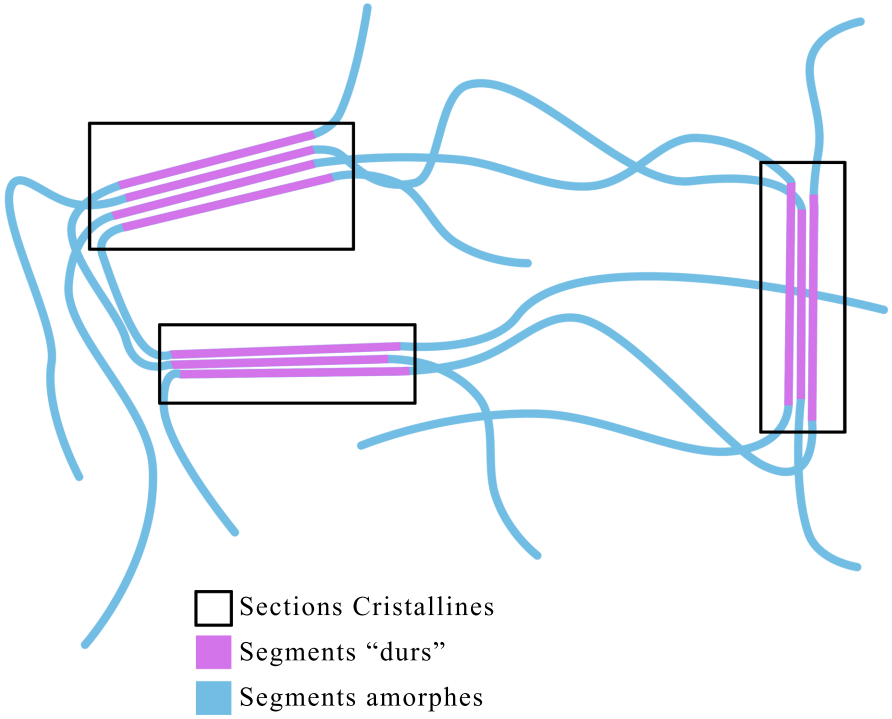

Figure 2.1 Schéma de la configuration microscopique des élastomères thermoplastiques (TPE), adapté de Ang and Pisharath (2012)

Les élastomères thermoplastiques sont des matériaux diphasiques, où des sections cristallines sont liées par des liens covalents avec des sections élastomériques souples (Spontak and Patel, 2000). Les sections cristallines servent de réticulations réversibles (physiques), car l'augmentation de la température d'un élastomère thermoplastique mène au glissement des sections cristallines et à l'écoulement de celui-ci (Ang and Pisharath, 2012).

2.4 Polymérisation

La revue des types de polymérisation explorés dans cette section n'est pas exhaustive. Elle a pour but de réviser les types de polymérisation les plus répandus afin de mieux encadrer le lecteur sans exposer les polymérisations modernes plus complexes qui n'ont pas été explorées.

2.4.1 Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne englobe différents modes de propagation dont les principaux sont la polymérisation radicalaire et les polymérisations cationique et anionique. D'autres modes de propagation existent depuis la fin du dernier siècle, tels que la polymérisation par ouverture de cycle ou coordinative, à l'aide de molécules organométalliques. Ces méthodes de polymérisation sont reconnues pour être rapides et céder des polymères de poids moléculaire relativement élevés.

La polymérisation radicalaire emploie des initiateurs radicalaires "instables" tels que l'AIBN, qui se décomposent à des températures intermédiaires pour produire des radicaux pouvant initier la réaction. Certains initiateurs peuvent produire divers effets sur le polymère final étant donné qu'ils viennent prendre la place du groupe terminal au bout d'une chaîne polymérique ; cet effet est toutefois moins important si la masse moléculaire des chaînes est très grande.

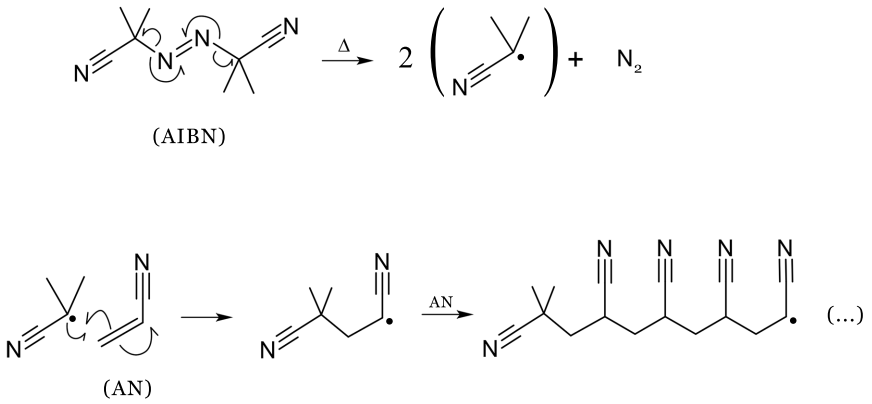

Figure 2.2 Schéma de la polymérisation par addition radicalaire de l'acrylonitrile à partir de l'AIBN comme initiateur.

La polymérisation est généralement amorcée par un radical libre attaquant le lien double d'un vinyle ou d'un carbone-oxygène (Odian, 2004). Le monomère portant ce vinyle vient alors s'ajouter au site initiateur et porte à son tour le radical pour continuer la réaction avec une autre molécule du monomère. Cette chaîne peut prendre fin si un second radical vient réagir avec le premier pour former un lien entre deux bouts de chaîne ou avec un second radical issu de l'initiateur.

Tableau 2.1 Mécanismes de réaction de polymérisation radicalaire

Étape	Réaction	Équations cinétiques (Ravve, 2012)
Initiation	$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot$ $R\cdot + M \xrightarrow{k_i} RM\cdot$	$d[R\cdot]/dt = R_i = 2k_d[I]$ $d[R\cdot]/dt = K_i[R\cdot][M]$
Propagation	$RM\cdot + nM \xrightarrow{k_p} P_{n+1}\cdot$	$R_P = k_p[\sum RM\cdot][M]$
Terminaison	$P_{n+1}\cdot + P_{m+1}\cdot \xrightarrow{k_t}$polym.	$d[P\cdot]/dt = 2k_t[P\cdot]^2$
Transfert	$P_n\cdot + S \xrightarrow{k_t r} P_n + S\cdot$ $S\cdot + nM \rightarrow SM\cdot$	

Dans le tableau 2.1, I fait reference à l'initiateur, R aux radicaux issus de sa décomposition, M au monomère, P au polymère et S à un agent de transfert. Les constantes cinétiques k_d, k_i, k_p, k_t et $k_t r$ sont respectivement les constantes de dissociation de l'initiateur, d'initiation, de propagation, de terminaison et de transfert, déterminées expérimentalement (littérature).

Dans le cas d'une copolymérisation radicalaire, les étapes de réaction seront différentes en fonction du monomère se trouvant en bout de chaîne. Dans ce cas, l'étape de propagation sera divisée en quatre autres étapes où le bout de chaîne avec radical réagira en fonction de sa nature et de celle du monomère présent. Les équations associées à l'étape de propagation pour un copolymère sont illustrées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Mécanismes de propagation pour deux espèces actives

Monomère 1 :	$PM_1\cdot + M_1 \xrightarrow{k_{11}} PM_1\cdot$ $PM_1\cdot + M_2 \xrightarrow{k_{12}} PM_2\cdot$
Monomère 2 :	$PM_2\cdot + M_1 \xrightarrow{k_{21}} PM_2\cdot$ $PM_2\cdot + M_2 \xrightarrow{k_{22}} PM_2\cdot$
Cinétique globale de propagation :	$R_P = \sum_{a=1}^{2}\sum_{b=1}^{2} k_{ab}[\sum PM_a\cdot][M_b]$

Les valeurs de k_{11}, k_{12}, k_{22}, k_{21} peuvent parfois être retrouvées dans la littérature, sinon elles doivent être déterminées expérimentalement. Ces valeurs sont très utiles dans le cas où on désire obtenir un copolymère final ayant une proportion fixée de chaque monomère afin de mieux manipuler les propriétés du produit final (Cyanamid, 1959).

Les polymérisations cationique et anionique nécessitent des monomères respectivement donneurs d'électrons et receveurs d'électrons. Les monomères peuvent être des vinyles mais aussi

des molécules hétérocycliques polaires. Ces polymérisations prennent place dans un solvant polaire car l'initiateur utilisé est généralement un sel, un acide ou une base avec un bon potentiel de dissociation dans le solvant. Les mécanismes de réaction associés aux polymérisations ioniques sont semblables à ceux de la polymérisation radicalaire, mais ceux-ci ne sont pas pertinents pour ce travail de recherche.

2.4.2 Polymérisation par étapes

La polymérisation par étapes est une polymérisation généralement plus lente qui implique des monomères (ou oligomères) multifonctionnels pouvant réagir entre eux. La seule réaction présente dans ce cas est celle se produisant entre deux groupements fonctionnels des monomères. Les réactions de polymérisation par étapes les plus connues sont des réactions de polycondensation, où une nouvelle espèce, souvent de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, apparaît comme sous-produit de la réaction de polymérisation. Ces réactions sont la polycondensation par estérification (polyesters), par amidation (polyamides) et par réaction entre un isocyanate et un alcool (polyuréthanes) (Stille, 1981).

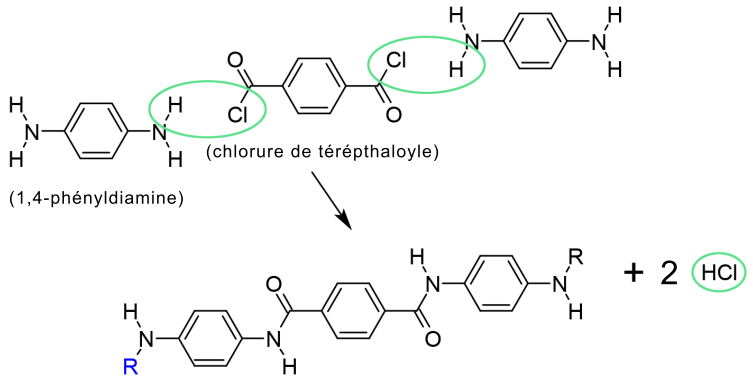

Figure 2.3 Schéma de la polymérisation par étapes du poly-aramide avec condensation de HCl (en vert)

Ce type de polymérisation peut prendre place de deux manières différentes : avec monomères seulement ou en se servant de chaînes polymériques déjà formées dont les extrémités peuvent réagir avec le second constituant (Dodiuk and Goodman, 2014).

La technique employée, ("one-shot" ou avec prépolymères) peut apporter des variations dans le polymère obtenu, étant donné l'importance de l'alternance des co-monomères, surtout si la cristallinité du produit final en est affectée. De plus, la nature des monomères utilisés déterminera si le polymère respectera un arrangement prédéterminé : si les monomères portent des fonctionnalités uniques pour cette espèce, l'arrangement sera régulier. Dans le cas où chaque

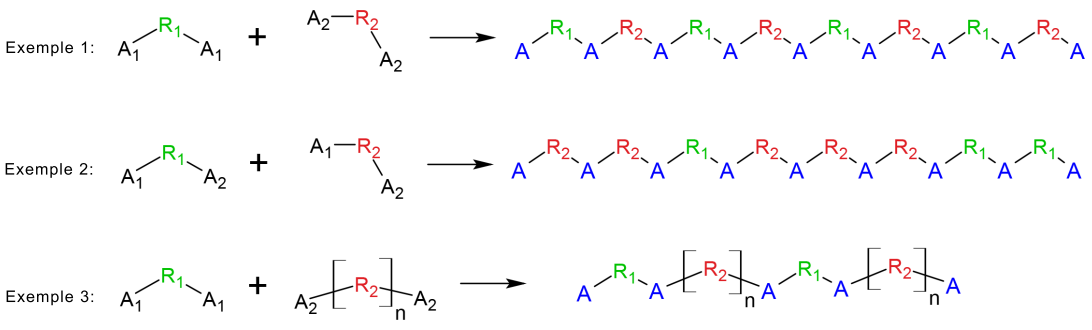

Figure 2.4 Schéma du résultat de polymérisations par addition pour : (1) deux monomères avec des fonctions uniques, (2) deux monomères avec des fonctionnalités alternées, (3) un monomère et un pré-polymère avec des fonctionnalités uniques

monomère pourrait réagir avec lui-même (fonctionnalités alternées), le polymère résultant aurait un arrangement aléatoire (voir la figure 2.4).

2.4.3 Polymérisation par ouverture de cycle

Certains monomères cycliques (souvent des composés hétérocycliques) peuvent aussi être polymérisés en exploitant la réactivité de leur cycle. La polymérisation par ouverture de cycle débute avec un initiateur, qui détermine le mode de polymérisation, et un monomère cyclique. Selon la nature de l'initiateur, le mécanisme de polymérisation peut être ionique, radicalaire, organométallique, covalent, métathésique, covalent ou enzymatique (Dubois et al., 2009).

Cette polymérisation est très utilisée à l'échelle industrielle, surtout pour la production de nylons, de polylactides, de polysiloxanes (Nuyken and Pask, 2013), mais aussi pour polymériser certains époxydes et oxétanes, utilisés dans la synthèse de plusieurs matériaux énergétiques (Ang and Pisharath, 2012). Dans le cas de l'épichlorohydrine, monomère précurseur du GAP (voir section 2.6.2), la polymérisation se fait par ouverture de cycle cationique pour tous ces monomères, de même que pour certains de leurs copolymères (Kawamoto et al., 2010). La figure 2.5 illustre deux mécanismes possibles de l'étape de propagation pour la polymérisation par ouverture de cycle de l'épichlorohydrine, tel que suggéré par Kim et al. (2013).

2.5 Polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères dont au moins une de leurs unités répétitives portent une charge ionique. Cette charge peut provenir d'un ion, métallique ou organique, d'un acide

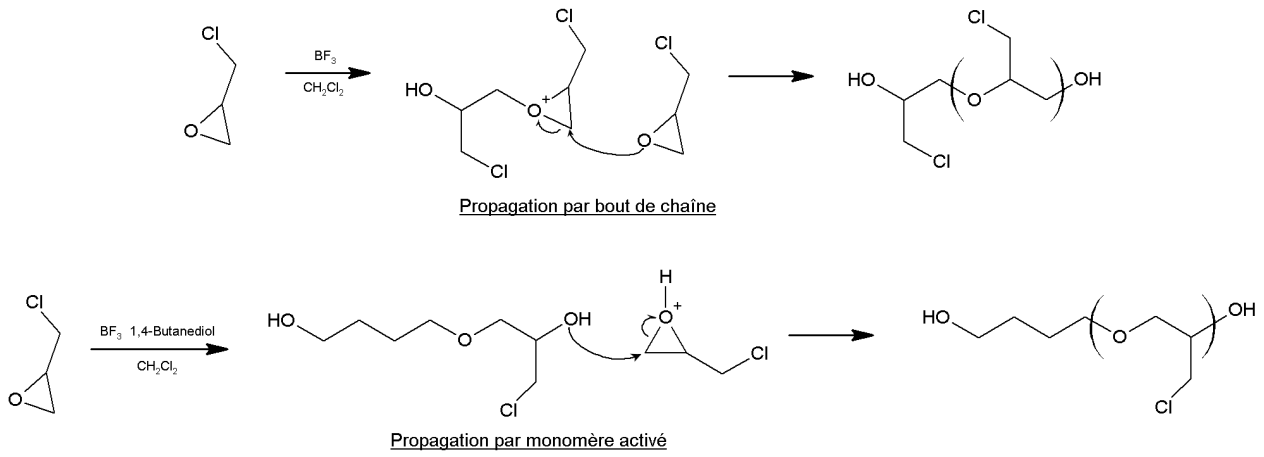

Figure 2.5 Deux mécanismes possibles de propagation de la polymérisation cationique par ouverture de cycle de l'épichlorohydrine.

ou d'une base faibles. La constante de dissociation d'un complexe ionique sert à déterminer quels polyélectrolytes auront une bonne conductivité électrique ou une bonne solubilité (voir figure 2.6). Les propriétés des polyélectrolytes sont similaire à la fois à celles des sels électrolytiques et des polymères classiques. Leur avantage est leur solubilité accrue dans les milieux polaires, donc la possibilité de mettre en forme ces polymères en solution même s'ils ne peuvent pas être fondus dans des conditions normales.

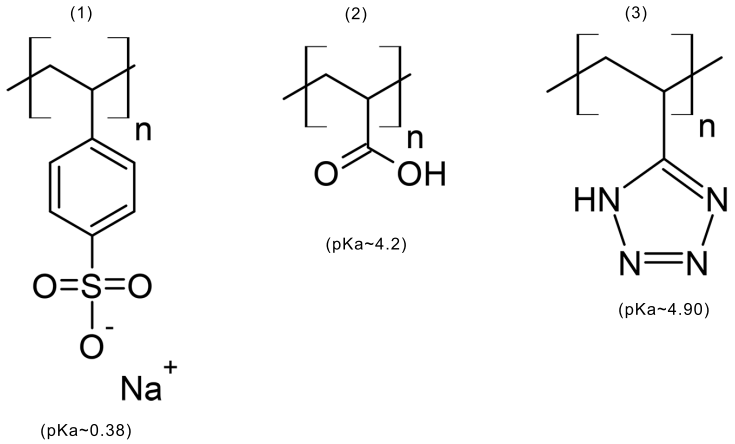

Figure 2.6 Trois exemples de polyélectrolytes : un fort : le poly(styrènesulfonate de sodium)(1) et deux polyélectrolytes faibles : l'acide polyacrylique (2) et le poly(5-vinyltétrazole)(3)

2.6 Mélanges énergétiques et polymères énergétiques

2.6.1 Polymères liants non-énergétiques

De tous les polymères non-énergétiques utilisés comme liants dans des mélanges énergétiques, les plus populaires encore aujourd'hui sont ceux de la famille des polyuréthanes thermodurcissables de polybutadiène terminé en hydroxyle (HTPB) (Hunley, 1999). Cette popularité est surtout liée à la facilité de les mélanger avec d'autres composants, leur très grande élasticité et leur coût modéré, tout cela malgré le caractère fastidieux de la mise en forme de thermodurcissables. De nouveaux polymères énergétiques pourraient éventuellement remplacer le HTPB dans les mélanges énergétiques les plus simples mais ils devraient avoir des propriétés mécaniques et un coût semblables, des qualités qui ne sont pas encore égalées aujourd'hui par les polymères énergétiques disponibles (Daniel, 2006; Provatas, 2001).

Certains polymères fluorés non-énergétiques peuvent aussi servir de liants dans des mélanges énergétiques. Ceux-ci offrent des propriétés de combustion intéressantes dues à leur densité généralement plus haute que les liants de HTPB (Provatas, 2000) et à la présence d'un halogène fortement électronégatif qui accélère l'oxydation du mélange, surtout dans les cas où des poudres métalliques sont ajoutées comme carburant au mélange (Ang and Pisharath, 2012; Bošković and Negoicić, 2009).

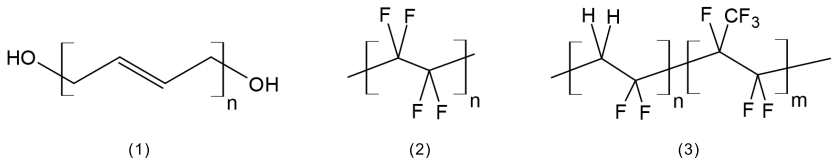

Figure 2.7 Trois liants polymériques non-énergétiques utilisés dans des mélanges énergétiques : le HTPB (1), le PTFE (2) et le Viton (3)

2.6.2 Polymères énergétiques existants

Historiquement, l'exemple le plus importannt d'un polymère énergétique utilisé comme liant dans des mélanges propulsifs ou explosifs est celui de la nitrocellulose (NC). Celle-ci est encore largement utilisée aujourd'hui dans les mélanges de poudres modernes et même comme ingrédient énergétique principal dans les poudres simple-base (Klapötke, 2012).

Les prochains polymères dotés de fonctions énergétiques à être considérés comme liants après la nitrocellulose ont été le nitrate de polyvinyle (PVN) et le polynitrate de glycidyle (GNP),

premier d'une série de polyéthers énergétiques (Ang and Pisharath, 2012). La percée notoire de ceux-ci a été réalisée en 1976 après la première synthèse de GAP, issu de la polymérisation et l'azoturation de l'épichlorohydrine. L'utilité du GAP est attribuable à la possibilité de s'en servir comme prépolymère et d'en faire un liant avec d'excellentes propriétés mécaniques dont une T_g assez basse (-45°C) et la résistance remarquable de son polyuréthane, en fonction du taux de réticulation. Le GAP est commercialisé par la compagnie 3M qui offre plusieurs produits de GAP de fonctionnalités variées.

Plus récemment, Manzara (1997) et Keicher et al. (2009) ont réussi à effectuer la réticulation du GAP sans avoir recours à des diisocyanates, en passant par la réaction de cycloaddition avec des esters d'alcynes bifonctionnels, pour former des chaînes réticulées par des cycles de 1,2,3-triazole (voir la section 2.6.5). Ce changement apporte de meilleures propriétés énergétiques au mélange en diminuant l'importance des segments non-énergétiques présents lors de l'utilisation de polyuréthanes de GAP (Keicher et al., 2009).

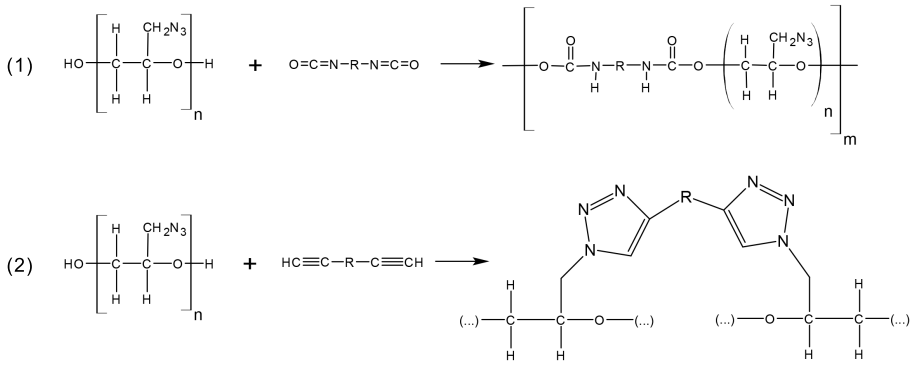

Figure 2.8 Deux exemples de polymérisation d'oligomères de GAP : avec diisocyanates pour former des polyuréthanes (1) avec dialcynes pour former des réticulations de 1,2,3-triazoles (2)

La suite du développement des polyéthers énergétiques s'est poursuivie dans les années 1980 et 1990, avec les poly bisazidométhyloxétane (Poly-BAMO), poly azidométhyl-méthyloxétane (Poly-AMMO) et poly nitrométhyl-méthyloxétane (Poly-NIMMO) par le groupe de G. Manser [voir Manser and Hajik (1984); Manser (1993)]. Dans le cadre d'études sur les matériaux thermoplastiques, il est intéressant de noter que la cristallinité du Poly-BAMO est relativement élevée et qu'il est normalement copolymérisé pour obtenir un polymère avec des températures de transition plus basses (Ang and Pisharath, 2012) et que certains élastomères thermoplastiques peuvent être obtenus à partir de copolymères de Poly-AMMO/Poly-BAMO et de GAP (Quaresma et al., 2014; Holler et al., 2014; Ampleman et al., 2001).

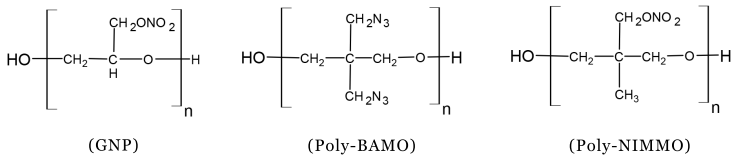

Figure 2.9 Trois exemples de polyéthers énergétiques

Le marché commercial des polymères énergétiques utilisés tant comme liants, plastifiants ou comme générateurs de gaz est aujourd'hui dominé par quelques polymères seulement. De ce nombre, le GAP et les autres polyéthers énergétiques représentent encore la vaste majorité des polymères énergétiques utilisés comme liants, étant donné leur prix de synthèse raisonnables et leur bonnes propriétés physiques (Badgujar et al., 2008).

2.6.3 Polymères énergétiques riches en azote

Les matériaux riches en azote peuvent apporter certains avantages aux mélanges énergétiques en diminuant certains inconvénients reliés à l'usage de composés organiques nitrés classiques comme la nitrocellulose et la nitroglycérine. Contrairement aux composés organiques nitrés, les composés azotés ne se limitent pas exclusivement à l'oxydation d'un squelette de carbone pour libérer une quantité importante d'énergie ; la majorité de l'énergie émise par la décomposition d'un composé riche en azote vient de l'énergie de formation libérée par le bris des fonctions azotées et le relâchement de la contrainte géométrique des cycles (Klapötke and Sabaté, 2007; Badgujar et al., 2008). De plus, leurs principaux produits de décomposition sont l'azote moléculaire (N_2) et l'ammoniaque (NH_3) qui sont moins polluants (Dana et al., 2014; Klapötke and Sabaté, 2008) et provoquent moins de corrosion que les produits de décomposition des poudres propulsives commerciales classiques (Sherrick, 2012).

2.6.4 Synthèse de polyazotures et de polynitrates

L'ajout d'azotures utiles à des composés énergétiques peut être effectué de plusieurs façons : la synthèse la plus commune est la substitution nucléophile SN2 à partir d'un sel d'azoture (très souvent l'azoture de sodium (NaN_3)) et d'un composé halogéné dans un solvant polaire, souvent le N,N-Diméthylformamide (DMF) ou le diméthylsufoxyde (DMSO) (Brase et al., 2005). D'autres méthodes peuvent aussi être utilisées dans le but d'obtenir des composés azoturés plus spécialisés dont des acyles azoturés, en une étape à partir d'acides carboxyliques (Kim and Jang, 2008) ou des azido-alcools à partir d'époxydes organiques (Das et al., 2007) (voir figure 2.10).

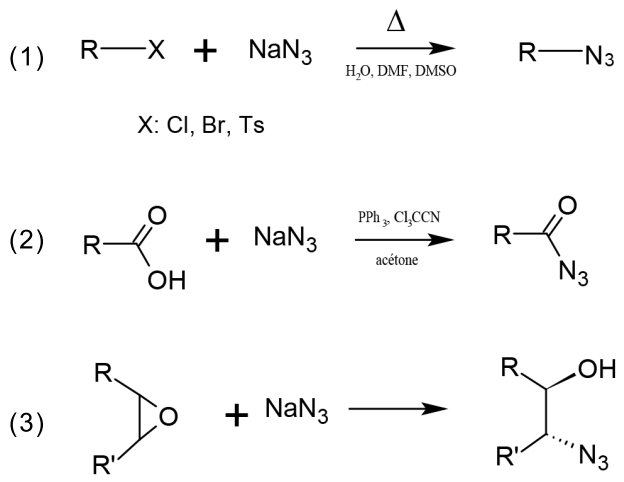

Figure 2.10 Trois façons d'obtenir des composés azoturés en partant de trois fonctionnalités différentes avec l'azoture de sodium : azoturation d'alkyles (1), d'acides carboxyliques (2) et de cycles d'époxydes (3)

La nitration de composés organiques est un procédé assez connu qui peut s'effectuer par plusieurs mécanismes différents. Par exemple, la nitration de la nitrocellulose utilise comme réactifs un mélange d'acides sulfurique et nitrique ayant typiquement un ratio massique de 63.5% H2SO4, 22% HNO3 et 14.5% d'eau (Ang and Pisharath, 2012). Certains nitroalkanes peuvent aussi être préparés à partir de composé halogénés par substitution nucléophilique avec des sels de nitrites en solution aqueuse (Ballini et al., 2004).

2.6.5 Synthèse de polymères hétérocycliques azotés

Les hétérocycles azotés les plus utiles à la synthèse de polymères énergétiques riches en azote sont les triazoles, le tétrazole et les tétrazines. L'intérêt de développer ces cycles est justifié par leur haute teneur en d'azote et leur énergie de formation élevée : une grande différence d'énergie de formation entre les réactifs et les produits (N_2, NH_3, etc.) augmente l'énergie de décomposition du composé azoté, qui est l'objectif recherché.

Triazoles Les triazoles sont des cycles à cinq atomes, dont trois d'azote, qui peuvent être synthétisés sous deux formes isomériques : le 1,2,4-triazole et le 1,2,3-triazole. Ces cycles apportent une énergie de formation positive assez importante qui améliore la combustion d'un composé énergétique, de l'ordre de 113kJ/mol (Faour and Akasheh, 1985). Des calculs théoriques démontrent que l'énergie de formation des cycles de 1,2,3-triazole est généralement plus élevée que celle des cycles de 1,2,4-triazole (Gao and Shreeve, 2011), mais le contenu

énergétique de ces composés varie beaucoup en fonction des groupements attachés sur le cycle.

La synthèse de polymères contenant des unités de 1,2,4-triazole peut être difficile étant donné la sélectivité envers certains groupements fonctionnels des réactions de synthèse, mais certains vinyles de 1,2,4-triazoles peuvent être préparés et polymérisés afin d'obtenir les polymères respectifs (Pasquinet, 2012). Ils peuvent aussi être greffés par substitution nucléophile d'anions de 1,2,4-triazole sur des polymères halogénés comme le poly(épichlorohydrine) (Sukhanova et al., 2010).

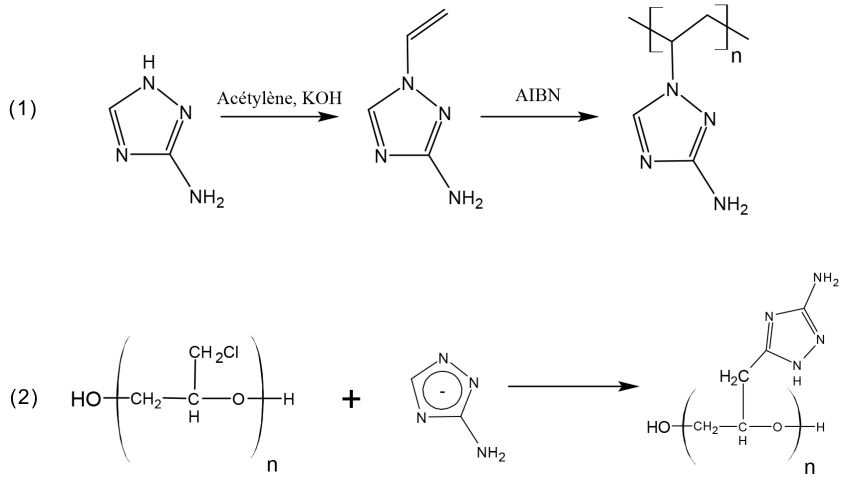

Figure 2.11 Polymères de 1,2,4-triazoles : polymérisation radicalaire (1) et substitution nucléophile (2)

Le second isomère, le 1,2,3-triazole est très facilement synthétisé à partir de la réaction de cycloaddition dipolaire de Huisgen, impliquant un azide organique et un alcyne. Cette réaction est la même que celle de la section 2.6.2 impliquant la réticulation du GAP par des alcynes bifonctionnels. La simplicité de cette réaction, ainsi que la possibilité d'augmenter sa régiosélectivité en se servant de sel de cuivre comme catalyseur, a fait de cette réaction la plus utilisée en chimie « click » pour greffer des fonctionnalités sur des polymères ou des composés complexes (Golas and Matyjaszewski, 2009). En plus des polymères analogues à ceux du 1,2,4-triazole, la réaction de cycloaddition dipolaire ajoute une multitude d'autres polymères synthétisables à base de 1,2,3-triazole. Par exemple, plusieurs articles récents portent sur la polymérisation par cycloaddition de triazoles dans le but d'obtenir des polymères cristallins, non-énergétiques, sur mesure (voir Srividhya et al. (2009)).

Tétrazoles Les tétrazoles sont des cycles à cinq atomes, dont quatre sont des azotes, qui sont encore plus énergétiques que les triazoles avec une énergie de formation de l'ordre de

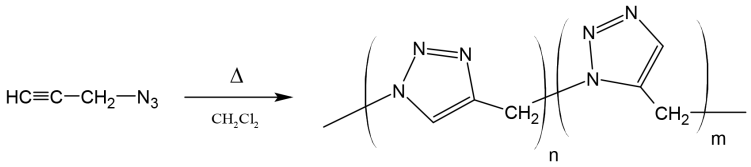

Figure 2.12 Synthèse du polymère de 1,2,3-triazole le plus chimiquement simple, par cyclisation d'azoture propargylique produisant les 2 isomères possibles.

237kJ/mol (McEwan and Rigg, 1951). Ils peuvent être synthétisés à partir de plusieurs réactions impliquant des nitriles organiques et un sel d'azoture sous l'action de différents catalyseurs (voir Das et al. (2010); Yoneyamaa et al. (2013)). Des recherches récentes ont réussi à développer une synthèse de PVT à partir de polyacrylonitrile (PAN) avec un taux de cyclisation très élevé (jusqu'à 98%), créant une nouvelle voie beaucoup plus économique vers la synthèse de PVT, à partir d'un polymère commercial (Huang et al., 2004).

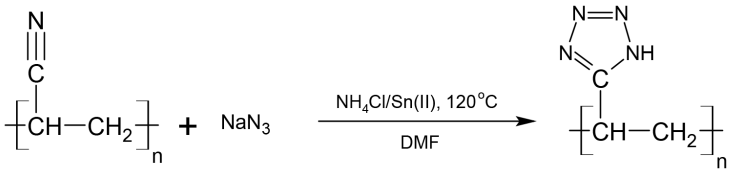

Figure 2.13 Synthèse de PVT par cyclisation du PAN par l'azoture de sodium en présence d'un catalyseur ionique

Tétrazine Des polymères de tétrazine, un cycle à six atomes dont quatre d'azote, peuvent être synthétisés à partir de la condensation de diimides en présence d'hydrazine (Pasquinet, 2012). Des 3,5-vinyltétrazines peuvent aussi être obtenus, mais peu de recherches ont été menées dans le but d'en faire des polymères, en raison de l'instabilité de ces composés dans des conditions de polymérisation (Pican et al., 2009).

2.6.6 Synthèse de polyguanidines énergétiques

D'autres polymères énergétiques peuvent être obtenus par la polycondensation de composés de diaminoguanidine et de formaldéhyde. Ceux-ci ont l'avantage d'avoir une composition pouvant atteindre 77% d'azote (Oja and Earl, 1968), une valeur exceptionnellement haute, étant donné que la stabilité et la sensibilité des polymères azotés à plus de 80% n'est généralement plus propice à leur utilisation comme matériaux énergétiques (Pasquinet, 2012), étant donné le manque de stabilité apporté par une chaîne principale déficient en carbone. Selon

ce brevet, les polymères obtenus sont en effet fragiles et leur plage d'utilisation thermique est très limitée.

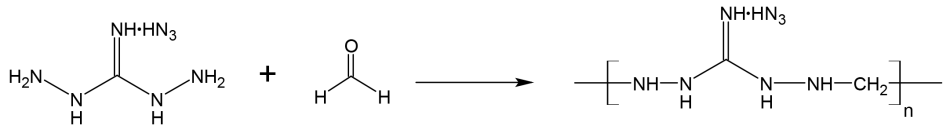

Figure 2.14 Polymérisation par étape d'azoture de diaminoguanidine, donnant un polymère final composé de 77% d'azote (Oja and Earl, 1968)

2.6.7 Sels et polyélectrolytes énergétiques

Beaucoup de sels de tétrazole et de triazole ont déjà fait l'objet d'études dans le but d'en faire des propulsifs (Gao and Shreeve, 2011; Carpenter, 1968) mais très peu de recherches se sont orientées vers la formation de ces sels sur des chaînes polymériques. À titre d'exemple, il existe un brevet (US 7776169 B2) traitant de la synthèse de polymères de tétrazole et leur conversion en polyélectrolytes par différentes bases inorganiques, dont l'hydroxyde d'ammonium et des composés de guanidine. Le polyélectrolyte obtenu est ensuite coextrudé avec des stabilisants et un oxydant (nitrate d'ammonium) pour permettre leur utilisation comme générateurs de gaz dans les sacs gonflables automobiles (Miller and Williams, 2010).

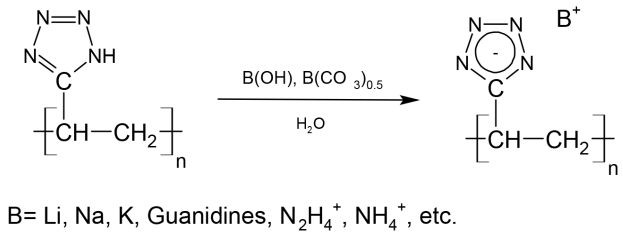

Figure 2.15 Synthèse de polyélectrolytes forts du PVT à partir de bases (Miller and Williams, 2010)

2.7 Mise en forme de mélanges énergétiques avec liants thermoplastiques

Il existe déjà quelques mélanges énergétiques liés par des thermoplastiques qui ont l'avantage d'être extrudables. Le mélange doit se faire à une température où la viscosité du polymère est assez basse pour créer un produit uniforme, sans risquer la dégradation thermique des composantes énergétiques. Un avantage des liants thermoplastiques est que le mélange peut

être recyclé si les propriétés visées ne sont pas atteintes du premier coup, ce qui peut diminuer les coûts engendrés par l'accumulation de déchets.

Dans le cas où l'application visée nécessite une géométrie simple et des propriétés mécaniques moins exigeantes, il peut être avantageux d'opter pour une mousse du polymère utilisé pour réduire le poids des pièces. Une particularité attribuable aux composés énergétiques gonflés est leur taux de brûlage relativement élevé, en raison de la porosité de la structure gonflée (Böhnlein-Mauß and Kröber, 2009; xiang LI et al., 2014). Les mousses peuvent être produites par voie chimique, en incorporant un agent gonflant dans un polymère à l'état liquide, ou par voie physique, en ajoutant par exemple un gaz à haute pression dans le mélange, pour le laisser gagner du volume par la suite. Le choix de l'agent de gonflage utilisé dépend toutefois des propriétés du polymère utilisé et celui-ci doit être fait en fonction de leur miscibilité et de leur température de décomposition qui ne doit pas être trop élevée, surtout pour des polymères énergétiques (voir Mounier (2012)).

En procédant par la voie du gonflage chimique, certains thermoplastiques peuvent être co-extrudés avec l'agent gonflant et injectés sous pression dans un moule, donnant une pièce hétérogène dont le centre a une densité généralement moins grande que celle des parois. Sinon, ils peuvent être moulés par compression : le polymère est mélangé avec l'agent gonflant à basse température pour donner des pièces minces, prêtes à être placées dans un moule chauffé pour le gonflage.

2.8 Calcul empirique de propriétés de matériaux énergétiques

Certaines équations empiriques peuvent servir à déterminer certains paramètres de combustion de composés énergétiques, sans nécessairement procéder à des synthèses de grandes quantités de matériaux énergétiques possiblement dangereux pour les mesurer expérimentalement.

Le bilan d'oxygène est un indice de la performance possible des réactions d'oxydation pour un composé énergétique. En théorie, un composé avec un bilan d'oxygène neutre fournira l'énergie d'oxydation la plus grande par rapport à ses constituants (Cooper, 1996). Ce bilan se calcule, pour des composés CHNO, en prenant compte que chaque mole de carbone devrait être oxydée et former une mole de CO_2, chaque mole d'hydrogène devrait former une demie mole de H_2O et que tout l'azote contenu dans la molécule devrait être libéré sous forme de N_2. Dans le cas où d'autres composés apparaîtraient dans le mélange, leur forme la plus stable serait considérée pour la réaction (halogènes, métaux, etc.). L'équation 2.1 donne la valeur du bilan d'oxygène en pourcentage, où M correspond à la masse molaire du composé

étudié.

$$C_xH_yN_wO_z : OB\% = \frac{1600}{M}(z - 2x - y/2) \tag{2.1}$$

2.9 Planification expérimentale

2.9.1 Synthèse de PVT à partir de polymères commerciaux

Les premières expériences réalisées portent sur la conversion de polymères commerciaux de PAN dans le but d'en obtenir des polymères énergétiques. La méthode est adaptée, selon le polymère étudié, de celle utilisée par Huang et al. (2004). Les polymères commerciaux testés ont été choisis en fonction de leur coût sur le marché et de leur fraction d'acrylonitrile : les résultats de base ont été obtenus à partir de PAN de haut poids moléculaire et de nouveaux tests ont été réalisés sur des fibres modacryliques, un copolymère d'acrylate de méthyle et un élastomère de butadiène-acrylonitrile (NBR).

Les fibres modacryliques sont des copolymères d'acrylonitrile (de l'ordre de 60%) et de polychlorure de vinyle (PVC) ou de polydichlorure de vinyle (PVDC). Ces polymères pourraient donc faire l'objet d'une cyclisation et d'une substitution en même temps dans un même milieu réactif. Le copolymère de l'acrylate de méthyle a été testé afin de vérifier la résistance des esters dans les conditions de cyclisation du tétrazole. L'élastomère de butadiène-acrylonitrile (avec environ 35% d'acrylonitrile) a été choisi pour vérifier si certains polybutadiène-acide acrylique-acrylonitrile (PBAN) pourraient être modifiés pour porter des hétérocycles énergétiques, sans trop altérer leurs propriétés mécaniques, dans le but d'en faire un liant légèrement énergétique à très bas coût pouvant compétitionner le HTPB.

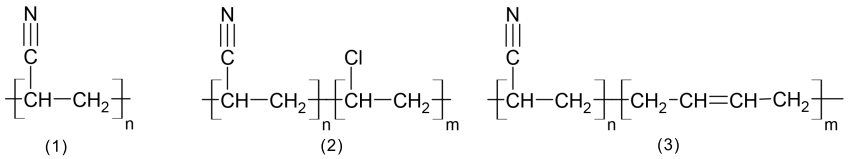

Figure 2.16 Polymères utilisés : PAN (1), Modacrylique (2) NBR (3)

Le PVT obtenu à partir du PAN commercial a aussi été mélangé avec deux plastifiants, des oligomères de polycaprolactone et un plastifiant azoturé, le malonate de tétraazoture (TAzM) (Kumari et al., 2013a), dans le but de vérifier si la T_g du polymère peut être modifiée pour le rendre plus facile à mettre en forme et si sa fragilité pouvait être diminuée.

2.9.2 Synthèse de copolymères d'acrylonitrile

Pour obtenir des copolymères du vinyltétrazole, des copolymères d'acrylonitrile ont été synthétisés en laboratoire. Parmi la multitude de co-monomères à considérer, ceux qui pouvaient être retenus devaient être compatibles avec l'acrylonitrile, modifiables pour obtenir des fonctions énergétiques azotées, être stables dans les conditions de cyclisation du PVT et ne pas nuire à cette réaction. Les monomères à éviter seraient ceux qui apportent plus de rigidité aux chaînes polymériques ou qui auraient un effet négatif sur l'aspect énergétique du copolymère (groupements aromatiques pas ou peu fonctionnalisés ou longs segments non-énergétiques) (Agrawal, 2010).

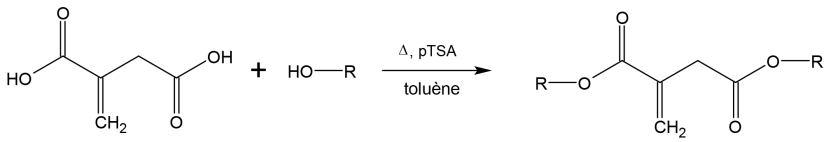

Figure 2.17 Estérification du monomère d'acide itaconique

Le choix de l'acide itaconique comme co-monomère a été retenu. Le très grand avantage de ce co-monomère est qu'il répond à toutes les exigences mentionnées ci-haut, en plus d'être peu coûteux et de permettre de contrôler les propriétés du polymère obtenu en utilisant des esters d'acide itaconique. Les esters choisis sont ceux des alcools suivants : le 2-chloroéthanol et le 1,3-dichloro-2-propanol, qui peuvent tous les deux donner des azotures par substitution nucléophile, faisant de ce monomère un composé azoté avec un potentiel énergétique assez élevé. Les propriétés mécaniques des esters de malonate ont déjà été rapportées par Kumari et al. (2013b) : l'addition de ces derniers dans des mélanges diminuait de beaucoup la T_g, une propriété souhaitable du nouveau co-monomère. La méthode choisie pour l'estérification des itaconates est adaptée de celle de la référence et la polymérisation est semblable à la méthode employée par Bajaj et al. (1996) afin de diminuer le nombre d'étapes de réaction et augmenter le rendement du produit après cyclisation et substitution.

2.9.3 Synthèse de polymères par étapes

D'autres polymères peuvent être synthétisés par étapes : les synthèses de deux premiers polymères ont été tentées par polycondensation entre le BTA[1], le HBT[2] et les esters chlorés de malonate (malonate de tétrachlorure (TClM), malonate de dichlorure (DClM)) dans le but d'obtenir un polymère dont les tétrazoles étaient sur la chaîne principale et non attachés

[1] 5,5'-bistétrazolylamine, voir Klapötke and Stierstorfer (2008)
[2] hydrazine 5,5'-bistétrazole, voir Klapötke and Sabaté (2007)

comme groupes fonctionnels comme dans le cas du PVT (Kizhnyaev et al., 2011). L'avantage souhaité de cette configuration est la plus grande flexibilité des chaînes polymériques et la meilleure probabilité d'interactions intermoléculaires, avec un encombrement stérique limité en gardant une quantité élevée d'azote dans la structure.

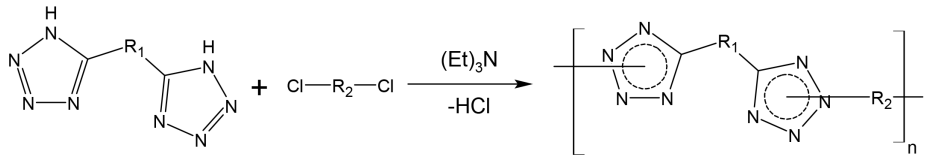

Figure 2.18 Polycondensation de bistétrazoles avec des dichlorures

Les synthèses suivantes ont été réalisées sur la polymérisation par cyclisation d'hétérocycles azotés. Étant donné que les cycles de tétrazole sont facilement synthétisables à partir d'ions d'azoture mais difficilement à partir d'azotures organiques (Carpenter, 1968), qui sont moins énergétiquement avantageux (Carpenter, 1962) ou dans des conditions de pression extrêmes (plus de 1000atm) (Krayushkin et al., 1981), les cycles de 1,2,3-triazole ont été retenus comme candidats pour la synthèse de polymères par cyclisation. La méthode employée se base sur la chimie "click" sans solvant, par la réaction non régiosélective entre un diester d'alcyne (BPM) et des esters d'azotures de fonctionnalités 2 et 4, le TAzM et le malonate de diazoture (DAzM).

2.9.4 Synthèse de polyélectrolytes de PVT

Pour complémenter la littérature existante des polyélectrolytes de PVT, des tests de mise en forme ont été menés sur des sels de tétrazole existants formés à partir de plusieurs bases (NaOH, LiOH, NH_3OH, $GuaCO_3$, etc.) (Miller and Williams, 2010; Gao and Shreeve, 2011) en plus de certains sels cationiques de PVT non-répertoriés dans la littérature jusqu'à maintenant (HN_3, HNO_3, $HClO_4$, CH_3COOH, HCl) par protonation avec des acides forts : voir von Denffer et al. (2005). Le but de cette sous-section est de déterminer quelles solutions de polyélectrolytes de PVT ou de copolymères de PVT ont les meilleures propriétés pour mener à leur mise en forme par gonflage chimique à l'aide de divers agents gonflants.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux utilisés

3.1.1 Réactifs de base

Les réactifs de base utilisés dans la synthèse de tous les polymères et leur mise en forme sont énumérés au le tableau 3.1. Tous ces réactifs ont été utilisés tels que reçus, sans purification additionnelle.

3.1.2 Composés commerciaux utilisés dans le cadre du projet

Les autres composés déjà synthétisés utilisés dans ce projet ont été utilisés sans modification.

Les PAN commerciaux utilisés proviennent de deux sources différentes, Sigma-Aldrich (∼156 000g/mol) et Goodfellow (∼216 000g/mol). Les fibres de modacryles sont fournies par Shanghai Modacrylic Flame Retardant Textiles. Le NBR est issu de gants de nitrile fabriqués par VWR International. Le copolymère d'acrylate de méthyle et de PAN (Barex©) provient aussi de Goodfellow. Le polycaprolactone diol (∼520g/mol) est aussi un produit de Sigma-Aldrich.

Les deux monomères utilisés dans la condensation de bistétrazoles (section 3.5), le HBT et le BTA, ont été synthétisés au laboratoire par Jonathan Lavoie dans le cadre d'autres recherches en respectant les protocoles publiés dans la littérature (respectivement, Klapötke and Stierstorfer (2008) et Klapötke and Sabaté (2008)).

Tableau 3.1 Réactifs de synthèse et de polymérisation

	PM (g/mol)	**Source**	**Section**
Acides carboxyliques			
Acide itaconique (>99%)	130.10	Sigma-Aldrich (CA)	3.2, 3.3
Acide malonique (>99%)	104.06	Sigma-Aldrich (CA)	3.2, 3.5
Acide acétique (>99%)	60.05	Laboratoire MAT	3.6
Acides inorganiques			
Acide chlorhydrique (10%)	36.46	Fisher Sci. (CA)	3.6, 3.4
Acide nitrique (70%)	63.01	Sigma-Aldrich (CA)	3.6
Acide perchlorique (70%)	100.46	Sigma-Aldrich (CA)	3.6
Acide sulfurique (1M)	98.08	Fisher Sci. (CA)	3.6
Alcools			
2-chloroéthanol (99%)	80.51	Sigma-Aldrich (CA)	3.2
1,3-dichloro-2-propanol (98%)	128.99	Sigma-Aldrich (CA)	3.2
2-Propynol (99%)	56.06	Sigma-Aldrich (CA)	3.2
Bases			
Carbonate de guanidine (99%)	90.08	Sigma-Aldrich (CA)	3.6
Hydroxyde d'ammonium (30%)	35.05	Laboratoire MAT	3.6
Hydroxyde de lithium (98%)	23.95	Sigma-Aldrich (CA)	3.6
Hydroxyde de potassium (>85%)	56.11	Laboratoire MAT	3.6
Hydroxyde de sodium (>98%)	40.00	Fisher Sci. (CA)	3.6
Monomères commerciaux			
Acrylonitrile (>99%)	53.06	Sigma-Aldrich (CA)	3.3
Sels, Catalyseurs, Gonflants			
AIBN (98%)	164.21	Sigma-Aldrich (CA)	3.3, 3.6.1
Azoture de sodium (>99%)	65.01	Sigma-Aldrich (CA)	3.4
Chlorure d'ammonium (99.5%)	53.49	Sigma-Aldrich (CA)	3.4
p-TSA (>98.5%)	190.22	Sigma-Aldrich (CA)	3.2
p-TSH (>97%)	186.23	Sigma-Aldrich (CA)	3.6.1
Solvants			
DMF (>99.8%)	73.09	Fisher Sci. (CA)	3.3, 3.4
Toluène (99.8%)	92.14	Sigma-Aldrich (CA)	3.2, 3.3
Acétate d'éthyle (99.8%)	88.11	Sigma-Aldrich (CA)	3.2

3.2 Estérification d'acides carboxyliques

L'estérification d'acides carboxyliques a été entreprise dans le but de modifier les acides malonique et itaconique pour en faire des monomères fonctionnalisés. Les alcools utilisés sont le 1,3-dichloro-2-propanol et le 2-chloroéthanol pour les deux acides, en plus de l'alcool propargylique (ou 2-propynol) pour l'acide malonique. Le schéma réactionnel général pour l'acide itaconique et un alcool quelconque est illustré à la figure 2.17.

La méthode employée pour l'estérification des malonates est adaptée de celle décrite par Kumari et al. (2013a) et Keicher et al. (2009) et celle des itaconates est adaptée de Lopez-Carrasquero et al. (2003) : environ 100 mmoles d'acide sont dissoutes dans 100mL de toluène anhydre et ajoutées dans un ballon de 250mL. Une quantité d'alcool entre 240 et 300 mmoles est ajoutée pour avoir un certain excès par rapport aux proportions stœchiométriques (voir tableau 3.2) et une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique, 1 mmol, est ajoutée pour rendre possible la double estérification de chaque acide. La flasque de réactifs est munie d'une barre magnétique agitatrice et placée sur un manteau chauffant. Elle est aussi munie d'un appareil de Dean-Stark et d'un condenseur pour condenser l'azéotrope et séparer l'eau par décantation au cours du chauffage, dans le but de pousser l'équilibre de la réaction vers la production d'esters. Le mélange est chauffé à reflux (∼110°C) jusqu'à la fin de la séparation de l'eau dans le Dean-Stark.

Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à 30°C puis incorporé avec 200mL d'une solution de lavage saturée en carbonate de sodium à une ampoule à décanter, pour neutraliser l'acide restant. Après le dégazage complet du mélange, la phase aqueuse est extraite avec 3x50mL d'acétate d'éthyle pour récupérer l'ester soluble dans l'eau. Toutes les phases organiques sont combinées et séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et les solvants sont évaporés dans un évaporateur rotatif sous vide pour obtenir le composé brut. La purification de ce composé dépend alors du type de polymérisation (sections 3.3 et 3.4).

Tableau 3.2 Paramètres d'estérification d'acides dicarboxyliques

Alcool	**Temps de réaction**	**Ratio acide :alcool**
2-chloroéthanol	6h	1 : 2.40
1,3-dichloro-2-propanol	8h	1 : 2.60
2-propynol	3h	1 : 3.00

Note concernant les esters de 2-propynol : L'alcool propargylique (2-propynol) est très réactif à la température d'estérification de l'acide malonique : des réactions parasitaires

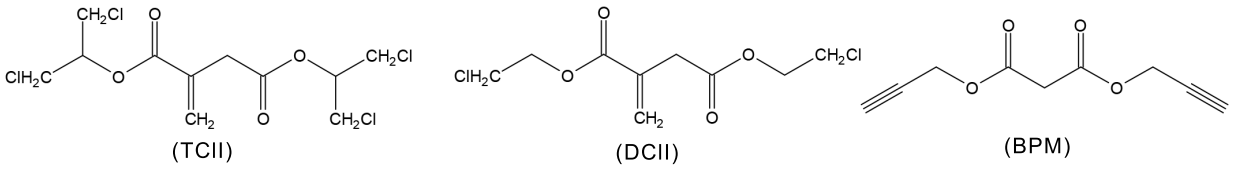

Figure 3.1 Trois esters d'acides carboxyliques

peuvent diminuer le rendement de la réaction et apporter des impuretés difficilement séparables du produit fini (couleur brunâtre). Le temps de réaction a donc été diminué pour limiter l'importance de ces réactions et la concentration d'alcool dans le mélange a été ajustée pour obtenir un rendement comparable avec la pureté souhaitable pour la suite des expériences.

Note concernant l'acide itaconique : celui-ci est un monomère vinylique qui est peu réactif avec lui-même, comme la plupart de ses esters (Marvel and Shepherd, 1958). L'ajout d'inhibiteur de polymérisation à cette étape n'est pas toujours judicieux étant donné la possibilité de réactions nuisibles entre les alcools et les inhibiteurs. Aucun inhibiteur n'a été utilisé mais les esters produits ont toutefois été conservés à une température de 4°C une fois isolés.

3.3 Polymérisation par addition radicalaire

Un homopolymère d'acrylonitrile et plusieurs copolymères d'acrylonitrile-itaconates ont été synthétisés. La méthode utilisée est la polymérisation par addition radicalaire dans un solvant, adaptée de Bajaj et al. (1996) et . Deux approches et deux solvants ont été utilisés, le DMF et le toluène.

La première approche consistait à identifier grossièrement l'apparence et comprendre la cinétique de polymérisation des monomères pour des conversions basses (voir Bajaj et al. (1996) et Moghadam and Bahrami (2005)). De cette façon, les polymères obtenus en petites quantités pouvaient rapidement être comparés avec un homopolymère d'acrylonitrile pour déterminer l'importance du changement apporté par le nouveau monomère et déterminer les quantités idéales à utiliser pour obtenir un copolymère ni trop fragile, ni trop liquide. Cette comparaison a aussi été effectuée sur la forme azoturée et cyclisée de chaque copolymère.

Les premières polymérisations ont pris place en ajoutant environ 50 mmoles d'acrylonitrile et entre 5 et 50 mmoles du copolymère dans une flasque à 3 cols de 50mL. Une quantité équivalente d'AIBN à $1\%_{mol}$ des monomères est ajoutée au mélange et la flasque est ensuite

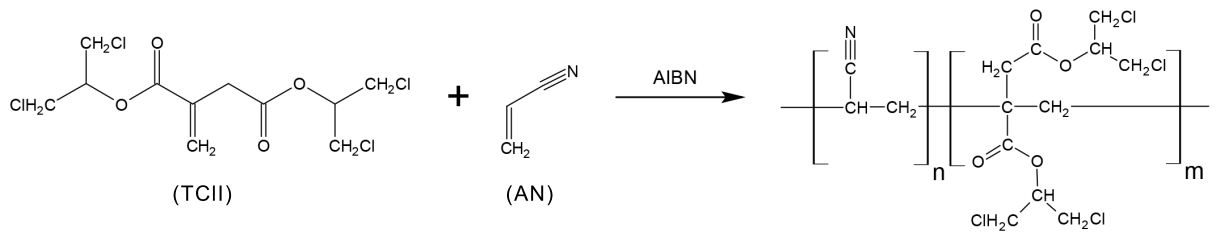

Figure 3.2 Copolymérisation d'acrylonitrile et d'esters itaconiques

remplie avec du DMF jusqu'à la marque de 40mL. La flasque est placée sur un manteau chauffant et munie d'un agitateur magnétique et d'un condenseur, puis scellée par des bouchons hermétiques. L'air à l'intérieur de la flasque est purgé en faisant lentement buller de l'azote (99.999%) dans le liquide au moyen d'une aiguille piquée au travers d'un des bouchons. Une sortie d'azote est prévue au haut du condenseur où une seconde seringue est reliée à une trappe d'eau anti-reflux pour isoler l'atmosphère interne de l'oxygène ambiant. Après une heure de purge, le débit d'azote est diminué au minimum pour conserver une pression positive dans le système et la flasque est chauffée à 65°C pendant 24 heures.

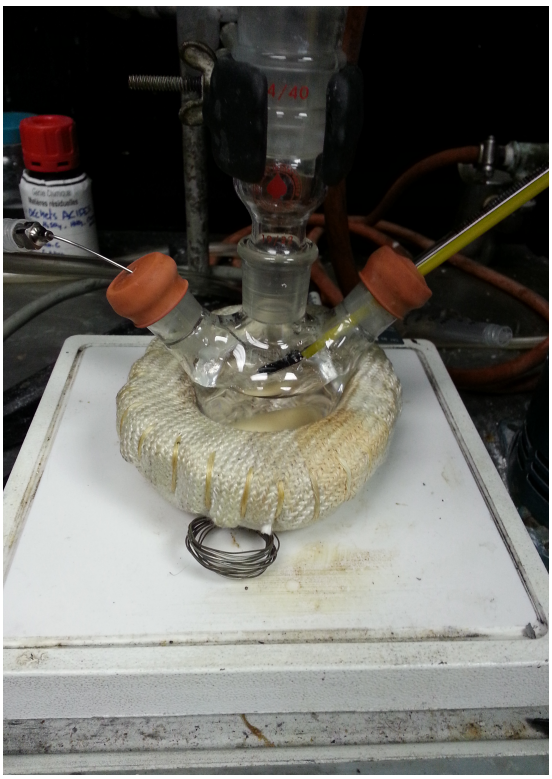

Figure 3.3 Montage de polymérisation sous atmosphère d'azote (50mL)

Les synthèses suivantes ont par la suite été réalisées de manière semblable mais en utilisant un système fermé. Les monomères, pour un total d'environ 300 mmoles, ont été versés avec l'initiateur (AIBN, 1%mol/mol) dans une flasque de 250mL, puis le volume a été ajusté jusqu'à 200mL avec du toluène. Le milieu réactif a ensuite été placé sous vide ($\sim$25 in.Hg_{vac}) puis purgé avec de l'azote à trois reprises, scellé et placé sur un manteau chauffant à 65°C pendant 96 heures.

Les polymères dans la solution de DMF ont été précipités en ajoutant de l'eau pour diminuer leur solubilité, ceux dans la solution de toluène ont été filtrés directement. Tous les polymères ont été séchés sous vide à une température de 50°C pour éviter leur décoloration, puis pesés pour déterminer la conversion du polymère obtenu.

Note concernant les monomères d'acide itaconique : Les esters d'itaconates isolés par évaporation (section 3.2) ont été purifiés avant la polymérisation en les fractionnant par chromatographie dans une colonne de gel de silice, à l'aide d'une solution d'hexane et d'acétate d'éthyle (80%-20%). Les fractions extrêmes ont été exclues pour éviter la contamination du copolymère.

3.4 Azoturation et cyclisation de polytétrazoles

3.4.1 Azoturation d'esters de malonate

Les monomères azoturés utilisés à la section 3.5 sont issus de l'azoturation des esters d'acide malonique synthétisés à la section 3.2. L'azoturation de ces composés est adaptée de Kumari et al. (2013a) : environ 10mmol d'ester sont diluées dans 50mL de DMF, puis de l'azoture de sodium (NaN_3, 1.5 éq. par mole d'halogène) est ajouté au mélange et celui-ci est agité et chauffé à 65°C pendant 24 heures. La purification des monomères azoturés a été complétée par chromatographie, en fractionnant ces composés au travers d'une colonne de gel de silice dans un mélange d'hexane-acétate d'éthyle (80%-20%).

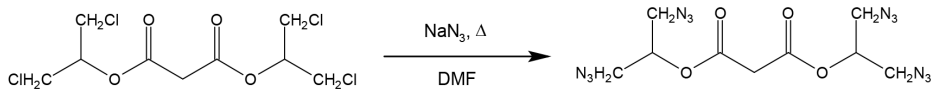

Figure 3.4 Azoturation d'un ester malonique tétrachloré (TClM)

3.4.2 Cyclisation de polytétrazoles

La cyclisation de polymères contenant de l'acrylonitrile s'est effectuée à partir du protocole publié par Huang et al. (2004). Pour les copolymères portant des halogènes et de l'acrylonitrile, la cyclisation/azoturation se déroulait en deux étapes de chauffage. La première visait la substitution à haut rendement des atomes d'halogène par les azotures (semblable à la sous-section précédente) et la seconde visait la conversion des monomères d'acrylonitrile en 5-vinyltétrazole.

Le polymère (environ 50 mmoles équivalentes d'acrylonitrile) est dissout avec agitation dans une flasque à un col contenant 40mL de DMF puis le chlorure d'ammonium (55 mmoles) et l'azoture de sodium (65 mmoles) sont ajoutés au mélange. La flasque est placée sur un manteau chauffant et portée à 65°C pendant 12 heures. Au terme de 12 heures de chauffage, la température est élevée à 120°C pour compléter la cyclisation des tétrazoles pendant 12 heures additionnelles.

La séparation des polymères obtenus a été complétée avec la reprotonation des cycles anioniques de tétrazole par l'ajout d'approximativement 30mL de HCl 10% et en les faisant précipiter par ajout d'un non-solvant dans le mélange réactionnel refroidi. Dans le cas du PVT issu des PAN commerciaux, ce non-solvant était de l'eau alors que pour les copolymères d'itaconates il était un mélange constitué d'acide acétique glacial et de ter-butanol, étant donné la solubilité de certains itaconates dans l'eau.

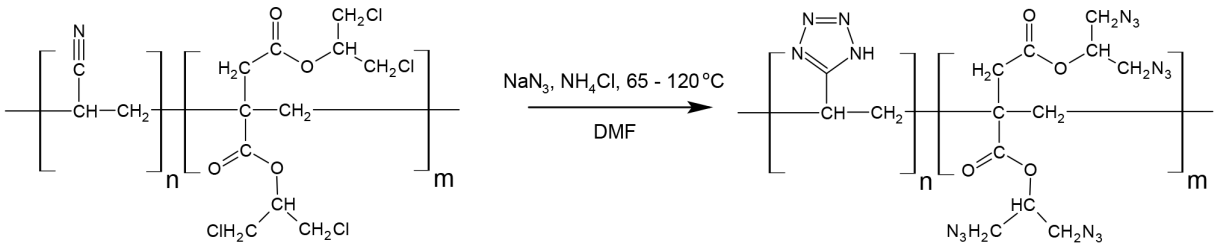

Figure 3.5 Azoturation-cyclisation d'un copolymère de TClI et d'AN

Note concernant les polymères commerciaux d'acrylonitrile : Les polymères commerciaux de haut poids moléculaire ont une solubilité moins grande dans le DMF et ont tendance à former des gels une fois ajoutés au DMF à froid. Pour éviter de créer un mélange réactionnel hétérogène, le DMF et le polymère ont été chauffés à 100°C avant l'ajout des autres réactifs pour obtenir une solution homogène.

3.5 Polymérisation par étapes

3.5.1 Polycondensation de bistétrazoles

La réaction de polymérisation par condensation des bistétrazoles (figure 2.18) est adaptée à la réaction de Kizhnyaev et al. (2011). Celle-ci est amorcée en suspendant approximativement 10 mmoles du premier monomère tétrazolé dans 40mL de DMF puis d'y ajouter une base, le triéthylamine, en quantité molaire équivalente. Le second monomère, le DClM, est par la suite ajouté au mélange (10 mmoles) pour former le polymère, puis le mélange est laissé à réagir pendant 24 heures à 60°C. Au terme de la réaction, le polymère est précipité du mélange réactionnel en ajoutant 100mL d'une solution aqueuse de HCl 0.1M, lavé et séché sous vide à 50°C.

3.5.2 Polymérisation par cycloaddition

Les polymérisations par cycloaddition de triazoles (figure 3.6) se sont déroulées par réaction "click" non régiosélective. Pour accélérer le processus de réaction sans risquer de dégradation exothermique dangereuse, toutes les synthèses de polymères par cycloaddition se sont déroulées sur des petits échantillons. La proportion de chaque réactif (malonate de tétraazoture, malonate de diazoture et malonate de bis(2-propynol)) a été variée pour vérifier l'effet de chaque monomère ainsi que du pourcentage de réticulation sur les propriétés du polymère résultant.

Procédure générale : environ 25 mmoles d'esters azoturés (TAzM et DAzM) dans une proportion connue ont été mélangées avec 25 à 50 mmoles de malonate de bis(2-propynol) (BPM) fondu. Le mélange est agité et placé dans un four entre 50 et 70°C. Les échantillons sont agités périodiquement pour re-homogénéiser le mélange et laissés au four jusqu'à ce que leur viscosité ne varie plus et qu'ils ne s'écoulent plus sous l'effet de la gravité (5 à 7 jours).

Note concernant l'utilisation des dialcynes de malonate : les dialcynes de malonate ont été purifiés par recristallisations successives dans l'isopropanol/eau glacée jusqu'à ce que les cristaux soient libres de toutes impuretés dues à l'alcool propargylique.

3.6 Modifications de polyélectrolytes

Les polymères et copolymères contenant du 5-vinyltétrazole ont été substitués dans le but de modifier leurs propriétés mécaniques et d'obtenir un polymère plus adapté à diverses applications énergétiques. La méthode utilisée pour obtenir les polyélectrolytes à partir de

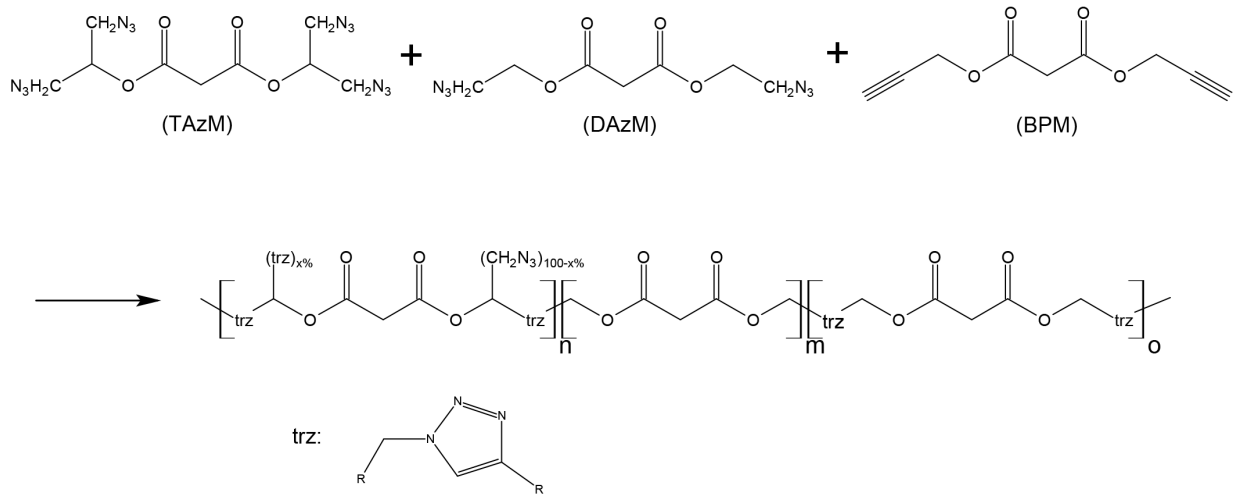

Figure 3.6 Polymérisation par cycloaddition d'esters maloniques.

bases a été adaptée des protocoles de Miller and Williams (2010) et Gao and Shreeve (2011). Étant donné l'absence de données concernant les polyélectrolytes de PVT formés à partir d'acides dans la littérature, le protocole de formation pour ceux-ci a été établi à partir de l'information sommaire disponible au sujet de la protonation des tétrazoles par des acides forts (voir von Denffer et al. (2005) et Gao and Shreeve (2011)).

Protocole général pour polyélectrolytes alcalins : Environ 20 mmoles du polymère à substituer sont broyées à l'aide d'un mortier[1] et suspendues dans 20mL d'eau distillée à 20°C. La base utilisée est ajoutée lentement à la suspension, en quantité équimolaire aux cycles de tétrazole présents dans le polymère. La suspension est agitée pendant 30 minutes ou jusqu'à ce que le dégagement de bulles soit terminé, dans le cas des sels de carbonate. La suspension, maintenant partiellement soluble, est placée sur une plaque chauffante agitatrice où la température du mélange est élevée jusqu'à 100°C sur une période de 1 heure pour solubiliser le reste du polymère. Une fois la solution homogène, la température de la plaque est augmentée pour permettre l'évaporation de l'eau et la solution est concentrée pour produire un polyélectrolyte viscoélastique comportant entre 30% et 60% d'eau. Ce polyélectrolyte est mis en forme (voir section 3.6.1) et finalement séché lentement à 60°C sous vide pendant trois jours pour éviter la formation de bulles dans l'échantillon. Le schéma de cette substitution est illustré à la figure 2.6.

[1]Les polymères et copolymères de PVT sont reconnus pour être insensibles à la friction mais les mesures de sécurité adéquates (gants de kevlar, lunettes protectrices) sont toujours recommandées pour le broyage de matériaux énergétiques

Protocole alternatif pour polyélectrolytes acides : La modification de polyélectrolytes de PVT en sels acides s'effectue premièrement par la protonation du cycle de tétrazole : ce schéma de réaction est illustré à la figure 3.7. 20 mmoles de polymère suspendues dans 20mL d'eau et une quantité équimolaire aux cycles de tétrazole présents d'acide (acide perchlorique ($HClO_4$), acide nitrique (HNO_3), acide chlorhydrique (HCl), acide acétique (CH_3COOH)) est ajoutée. Ce mélange est laissé à réagir pendant 12 heures à température pièce, avant de solubiliser le restant du mélange en le portant à 100°C. La suite est identique à la préparation des polyélectrolytes alcalins.

Dans le cas de l'acide hydrazoïque (HN_3), la toxicité, la volatilité et le danger de décomposition explosive de ce composé ont justifié sa synthèse "in-situ" par l'acidification d'azoture de sodium par du HCl. Pour éviter l'évaporation de l'acide volatile, le mélange a été scellé pendant la réaction de protonation et une partie du chauffage jusqu'à 60°C. Une fois concentré, le polymère a été rincé pour retirer les traces de NaCl produit par la synthèse de HN_3.

Les copolymères de tétrazole, dont le polymère de PIA/PVT et ceux des autres monomères portant des acides carboxyliques, peuvent aussi, en théorie, être protonés de la même façon pour donner des polyélectrolytes énergétiques (Poplavski et al., 1982).

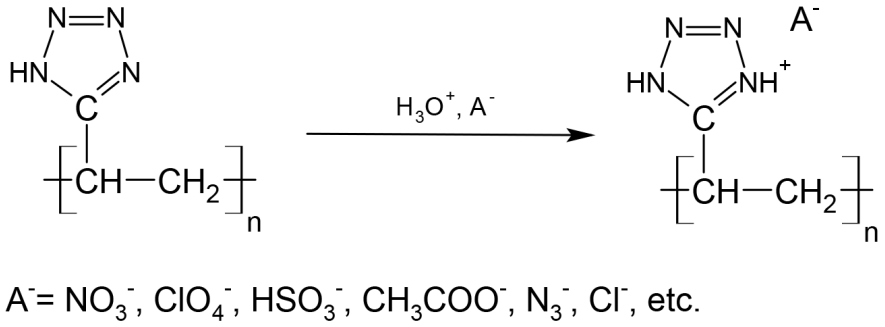

Figure 3.7 Protonation et substitution de polyvinyltétrazoles par des acides

3.6.1 Gonflage de polyélectrolytes

La mise en forme par gonflage de polyélectrolytes s'est amorcée avec les polyélectrolytes viscoélastiques (mouillés) isolés précédemment, en mélangeant vigoureusement ceux-ci avec l'équivalent de 1% massique (par rapport au PVT initial) d'agent gonflant, de l'AIBN ou du toluènesulfonyl hydrazine (TSH).

L'étude d'efficacité de gonflage chimique a été réalisée en transférant le mélange d'agent gonflant et de polyélectrolyte dans un moule rectangulaire ouvert et en le laissant reposer à

température pièce 48 heures, sous un courant d'air continu pour diminuer la teneur en eau jusqu'à ce que l'échantillon ait atteint un état solide sans écoulement. Il est ensuite placé dans un four à 70°C (pour l'AIBN) ou 120°C (pour le TSH) pendant 8 heures pour être gonflé. Au terme du gonflage, la température est maintenue à 90°C pendant 12 heures additionnelles et le four est mis sous vide pour sécher le polyélectrolyte. La hauteur atteinte par l'échantillon gonflé est mesurée et comparée à la hauteur initiale afin de mesurer le gonflement maximal (en %) du polyélectrolyte.

Le gonflage d'éprouvettes par compression à chaud a été effectué en lissant le mélange de polyélectrolyte et d'agent gonflant sur une surface plane avec un rouleau lisse jusqu'à ce que l'épaisseur de la feuille soit uniforme, entre 0.80 et 2.00mm. L'éprouvette mince, découpée selon la longueur et la largeur voulues est placée, avec le moule correspondant, à une certaine température dans une presse chauffante sous 3 tonnes de pression pendant 3 à 20 minutes. Les dimensions du moule utilisé étaient de 12.75 x 70.00 x 5.00mm, soit la taille des échantillons utilisés pour le test d'analyse mécanique dynamique (DMA). La température du moule variait de 110°C à 150°C selon le polymère à gonfler, étant donné leurs sensibilités thermiques différentes. Une fois le gonflage terminé, le moule est retiré de la presse et laissé à refroidir avant le démoulage, pour éviter de perdre la forme des échantillons encore flexibles.

3.7 Caractérisation

Spectroscopie FTIR : La structure des polymères et des composés intermédiaires a été étudiée avec un appareil Perkins-Elmer Spectrum 65, pour des longueurs d'ondes entre 600cm^{-1} et 4000cm^{-1}. Le spectre obtenu est formé à partir de la valeur moyenne de 32 passages différents enregistrés par l'appareil, avec une résolution de 1cm^{-1}. La ligne de base des échantillons solides a été replacée par le logiciel pour permettre une lecture plus facile des spectres obtenus.

Calorimétrie différentielle à balayage : L'analyse calorimétrique différentielle a été réalisée grâce à un calorimètre Q2000 de TA Instruments. Les capsules utilisées sont des capsules d'aluminium hermétiques scellées et le taux de chauffe était de 20°C/min pour les polymères et de 10°C/min pour les composés intermédiaires. La plage d'étude pour chaque test est de -70° à 400°C. La masse de chaque échantillon analysé est limitée entre 0.5 et 2mg pour éviter l'ouverture de la capsule sous la pression du gaz dégagé.

Thermogravimétrie : L'analyse de la cinétique de la perte de masse a été complétée grâce à un analyseur Q500 de TA sur un plateau de platine à un taux de chauffe de 10°C/min

ou 20°C/min sous un courant d'azote. La masse des échantillons a aussi été limitée à un maximum de 5 à 10mg pour éviter de fausser la mesure de poids pour les échantillons se dégradant de manière explosive.

Détermination de la densité : La densité des échantillons solides a pu être déterminée grâce à un pycnomètre à hélium AccuPyc II-1340 de Micromeritics à 23±0.5°C. La densité moyenne est déterminée à partir de dix séries de dix mesures consécutives sur l'échantillon, séparées par une purge d'hélium. On considère que l'erreur admise sur cette mesure correspond à 2 écarts types de la population globale.

Détermination de l'énergie de détonation : L'énergie de détonation a été évaluée à l'aide d'une bombe calorimétrique Parr-1108 munie d'un allumeur électrique. L'énergie de détonation est mesurée en déposant un petit échantillon (200-450mg) du polymère à tester dans un creuset métallique dans la bombe calorimétrique. Le creuset est placé de sorte qu'un fil conducteur relié à l'allumeur électrique pourra déclencher la combustion. La bombe est mise sous 30 atmosphères de pression d'oxygène (99.99%) et placée dans un bain d'eau isolé, agité et muni d'un thermomètre très précis (±0.01°C) pour déterminer la variation de température du bain par la combustion dans la bombe. Une valeur standard peut être obtenue en utilisant l'acide benzoïque comme référence (26 470 J/g).

Analyse élémentaire : L'analyse élémentaire a été réalisée à l'aide d'un analyseur CHNS Eurovector EA3000 en utilisant deux standards différents : l'acétanilide pour les échantillons avec peu d'azote (0-25%) et l'urée pour les échantillons avec une plus grande fraction d'azote (>25%). La moyenne de deux tests par échantillon est considérée. La répartition de la composition par monomères des polymères a été effectuée mathématiquement (régression non-linéaire utilisant un solveur numérique) par la minimisation de la somme des carrés de chaque élément, en négligeant les espèces issues de décompositions partielles et les impuretés dans les produits analysés. L'erreur admise sur ces calculs est d'environ 3% sur les fractions des constituants.

Analyse mécanique dynamique : Les tests d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont été effectués sur un DMA 2980 de TA Instruments en mode "Dual Cantilever" sur des échantillons moulés d'approximativement 5mm d'épaisseur par 12.75mm de largeur. Les tests sont réalisés pour une amplitude de déformation du domaine linéaire (entre 25μm et 35μm) à une fréquence de 1 Hertz, entre -90°C et 100°C. La température de transition vitreuse est définie comme la région de transition où la valeur de G″ est maximale.

Hygroscopicité des polyélectrolytes : L'hygroscopicité des polyélectrolytes a été mesurée par pesées successives. Les électrolytes les plus gonflés sont séchés au four puis exposés à l'humidité ambiante (∼50% HR) et à une atmosphère saturée d'eau (100% HR) à température pièce (21-23°C) pendant des périodes de temps variables. Les échantillons sont pesés à chaque jour pour déterminer leur absorption d'eau dans ces milieux.

Viscosimétrie : La viscosité intrinsèque des polymères en solution a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre Ubbelhode. Les tests réalisés pour déterminer la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire du polyacrylonitrile produit en laboratoire ont été réalisés en utilisant du DMF à 20°C ; ceux effectués pour l'évaluation de la viscosité intrinsèque des polymères obtenus par cycloaddition (section 3.5) ont été réalisés en utilisant du DMSO à 20°C.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET ANALYSE

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats de synthèse et de caractérisation des polymères et de leurs monomères. L'analyse de ces résultats est aussi incluse à la fin de chaque section.

4.1 Synthèse de monomères : esters maloniques et itaconiques

Les esters d'acide malonique servent à la polymérisation par cycloaddition (section 4.2.2) et les esters d'acide itaconique servent à la polymérisation par addition radicalaire (section 4.4).

4.1.1 Esters halogénés et azoturés

La synthèse d'esters d'acide malonique et d'acide itaconique a été complétée telle que prévue à la section 3.2. Plusieurs petites synthèses de chaque ester ont été complétées pour effectuer les tests de polymérisation. Le rendement moyen de ces synthèses est donné au le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Esters d'acides malonique et itaconique

Ester	**Rendement**	**M_w [g/mol]**	**Aspect**
DClM	76%	229.04	Liquide transparent, clair
TClM	71%	325.93	Liquide transparent, légère teinte jaune
BPM	61%	180.11	Cristaux blancs
DClI	67%	255.03	Liquide transparent, teinte jaune
TClI	63%	351.97	Liquide jaune transparent

Il est aussi important de noter qu'une petite partie (<1%) du produit récolté dans le cas des esters itaconiques est en fait un polymère de l'ester et de l'acide. Il reste très soluble dans la solution d'ester à température pièce mais après environ 2 semaines à 4°C, un résidu polymérique très léger se dépose au fond des échantillons d'esters. Ce résidu est facilement filtré mais ne pose pas de problème pour la suite des expériences étant donné sa forte solubilité dans l'eau, qui sert de non-solvant pour les polymères d'acrylonitrile.

Les esters chlorés de malonate ont par la suite été azoturés en solution de DMF (section 3.4.1). Toutes les synthèses d'azotures de malonate ont cédé des composés liquides transparents avec une teinte jaune vive. Les résultats moyens de ces réactions sont notées dans le tableau 4.2. L'analyse spectroscopique comparative des malonates est aussi démontrée à la figure 4.1.

Tableau 4.2 Azoturation d'esters d'acide malonique

Ester azoturé	**Rendement**	**M_w [g/mol]**	**%N_{th}**	**Aspect**
DAzM	76%	242.14	31.6%	Liquide transparent jaune
TAzM	78%	352.28	47.7%	Liquide transparent jaune

Spectroscopie FTIR des esters maloniques et itaconiques : Les spectres des différents esters maloniques (figure 4.1) montrent les changements effectués au travers des réactions d'estérification puis d'azoturation. Dans le cas de l'estérification initiale des malonates et des itaconates, tous les esters halogénés montrent au moins un nouveau pic moyen dans la région entre 600cm^{-1} et 850cm^{-1}, soit l'apparition de fonctions halogénées dans ces composés (figures 4.1 et 4.2). Les nouveaux pics observés pour le TClM, le DClM, le TClI et le DClI sont respectivement à 750cm^{-1}, 650cm^{-1}, 730cm^{-1} et 665cm^{-1}.

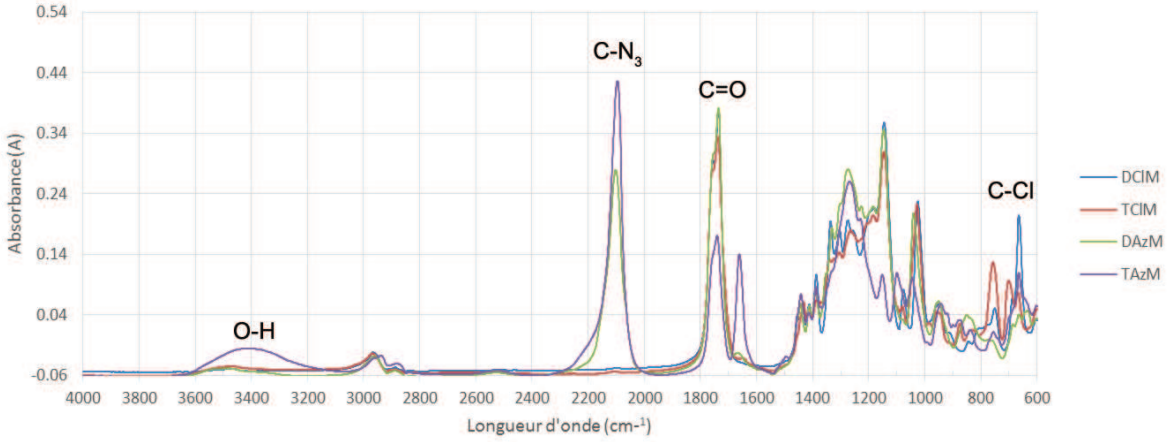

Figure 4.1 Spectre IR d'esters maloniques

Dans deux cas, ceux du TAzM et du TClI, on peut noter que le pic C=O associé aux cétones d'acides carboxyliques, normalement placé autour de 1700cm^{-1}, est d'une part beaucoup moins grand que celui des esters de chloroéthanol et, d'autre part, séparé en deux pics distincts dans cette même région. Cette distinction peut être due au fait qu'une partie du produit obtenu est un ester monosubstitué, ce qui engendrerait une perte de la symétrie de la molécule (TClM) et un déphasage additionnel dans le cas où elle était déjà asymétrique (TClI). Le déphasage de ce pic, apporté par l'asymétrie, est aussi observable dans le cas de l'acide itaconique, naturellement asymétrique (figure 4.4). Cette hypothèse est de plus confirmée par l'apparition d'une "bosse" près de 3400cm^{-1}, qui atteste de la présence de groupes -OH issus de l'acide carboxylique non-substitué et possiblement de traces d'alcool n'ayant pas

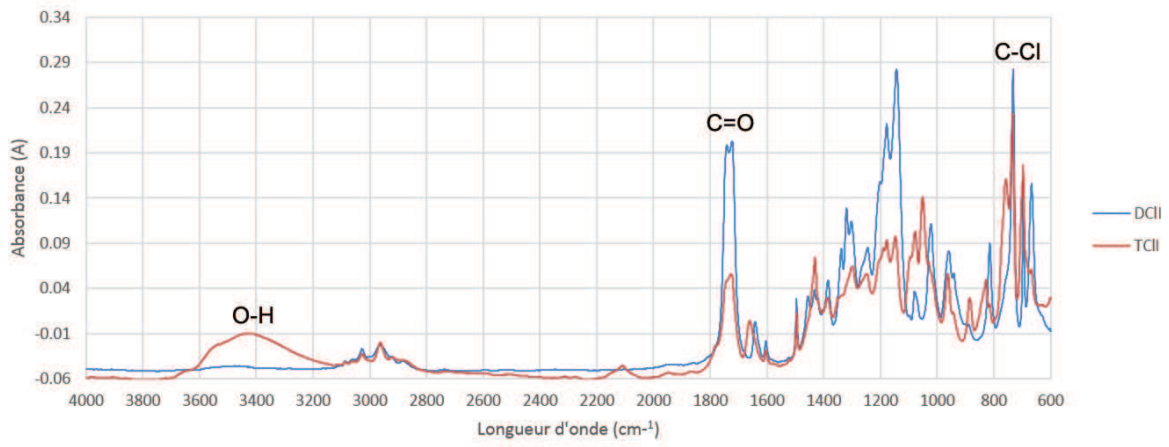

Figure 4.2 Spectre IR d'esters itaconiques

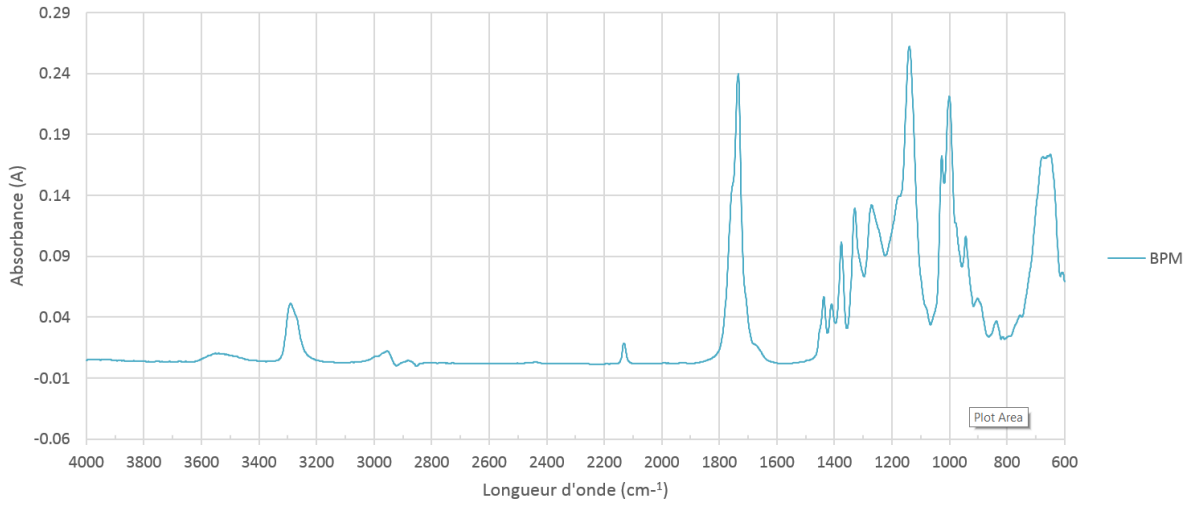

Figure 4.3 Spectre IR du BPM

réagi. La présence des esters monosubstitués et des alcools a été minimisée dans la suite des manipulations par purification au travers d'une colonne de chromatographie au gel de silice en diminuant de moitié la fraction de solvant polaire mentionnée aux sections 3.3 et 3.4. Une analyse élémentaire a été effectuée sur l'échantillon de TAzM repurifié, et les valeurs trouvées étaient de 45.0%N, 27.8%C, 4.0%H, contre les valeurs théoriques de 47.7%N, 30.6%C et 3.4%H, signe que la séparation n'était toujours pas idéale (probablement par la présence d'alcools et de monoesters plus riches en oxygène) mais tout de même adéquate pour la suite des expériences.

Pour les échantillons azoturés (DAzM, TAzM, spectres de la figure 4.1), l'apparition d'un

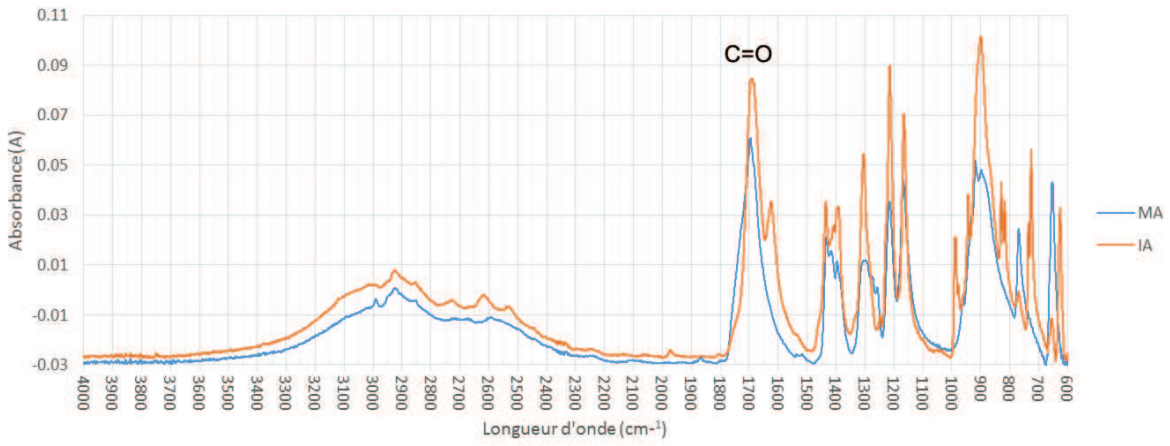

Figure 4.4 Spectre IR d'acides carboxyliques : acide malonique (MA) et itaconique (IA)

grand pic d'absorption dans la région de 2100cm^{-1}, correspond à l'ajout de fonctions énergétiques C-N_3. Cette substitution est aussi confirmée par la disparition de pics moyens à 800-650cm^{-1}, correspondant aux fonctions C-Cl. La différence entre la grandeur des pics à 2100cm^{-1} pour le TAzM et le DAzM confirme aussi la présence plus importante de ces groupements dans le TAzM.

Dans le cas du BPM (figure 4.3), l'apparition d'un pic étroit près de 3100cm^{-1} confirme la présence d'alcynes terminales dans l'ester obtenu. Un autre pic mineur peut être observé près de 2140cm^{-1}, associable à la présence d'alcynes. La symétrie de la molécule est aussi confirmée par la présence d'un pic C=O unique à 1750cm^{-1}.

Analyse thermique des esters azoturés : Les figures 4.5 et 4.6 donnent les résultats de calorimétrie différentielle pour le DAzM et le TAzM. Les données publiées par Kumari et al. (2013a) situent la T_g du TAzM à -69°C et attribuent une énergie de décomposition de 1614 J/g pour cet ester. Pour les deux esters maloniques obtenus, aucune température de transition vitreuse (T_g) n'est observable au dessus de -65°C, la température minimale atteignable avec l'appareil utilisé. L'énergie de décomposition du TAzM est toutefois plus élevée dans le produit obtenu, à 2644 J/g. D'autres tests effectués sur d'autres échantillons de TAzM ont produit des résultats sembables, toujours au-delà de 2000 J/g. L'énergie de décomposition mesurée dans le cas du DAzM était de 950 J/g, ce qui semble réaliste étant donné la moins grande présence de fonctions énergétiques du DAzM (deux fonctions) par rapport au TAzM (quatre fonctions). Les températures de décomposition (pic max.) du TAzM et du DAzM sont respectivement de 243°C et de 239°C et ils demeurent thermiquement stables jusqu'à ∼200°C.

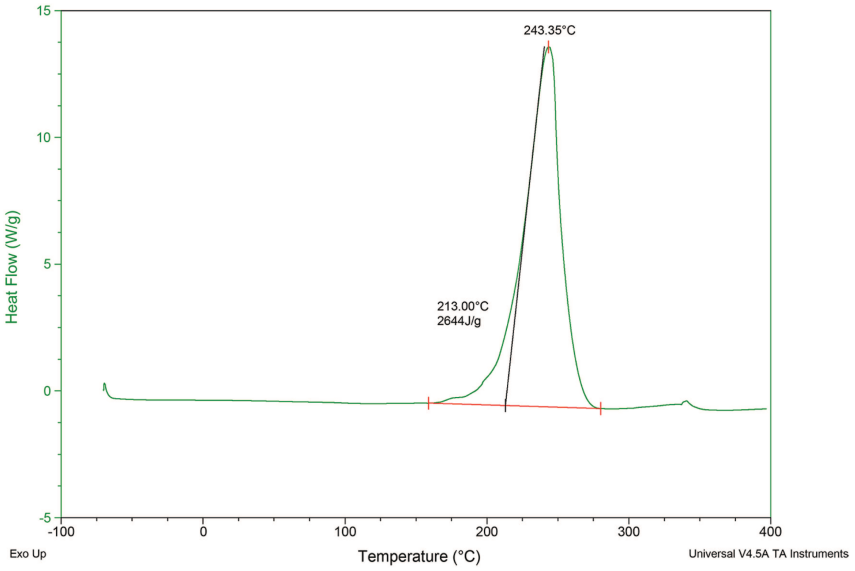

Figure 4.5 Analyse DSC du TAzM purifié, 10°C/min

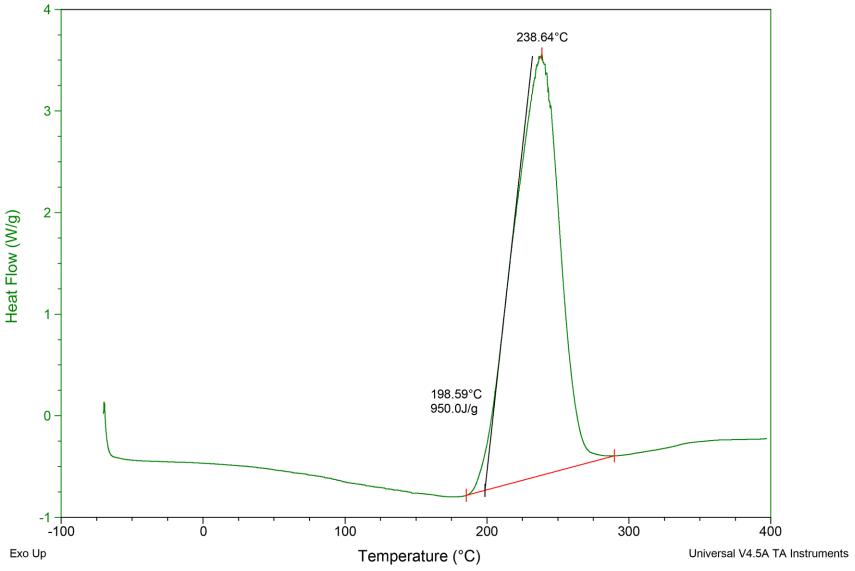

Figure 4.6 Analyse DSC du DAzM, 10°C/min

4.2 Polymérisations par étapes

4.2.1 Polymères par condensation de bistétrazoles

La polycondensation de bistétrazoles a conduit à peu de résultats. Les synthèses ont été réalisées comme décrites par Kizhnyaev et al. (2011) mais aucun polymère n'a pu être obtenu à partir de hydrazine 5,5'-bistétrazole (HBT) ou de 5,5'-bistétrazolylamine (BTA). Dans les deux cas, aucune réaction n'a été observée au terme du chauffage et le composé de bistétrazole utilisé pouvait être récupéré par recristallisation. Cette situation est probablement due au choix des composés azotés, qui portent tous les deux un pont formé d'amines secondaires, contrairement à ceux présentés dans l'article de Kizhnyaev et al. (2011). Ces amines peuvent dans certains cas être ionisées par des bases fortes pour former des électrolytes (voir Klapötke and Sabaté (2008)) : le triéthylamine peut donc réagir de manière sélective avec ces amines au lieu d'ioniser le cycle de tétrazole tel que voulu et donc empêcher ou limiter la polymérisation désirée. D'autres tests pourraient être effectués avec différentes bases ou en choisissant un nouveau composé azoté portant deux tétrazoles, sans autres amines secondaires, mais aucun autre test n'a été réalisé sur ce sujet étant donné les limites du mandat de recherche.

4.2.2 Polymères par cycloaddition de triazoles (TCP)

Plusieurs polymères de triazoles ont été réalisés simultanément dans des contenants de 20mL : ces polymères sont formés de trois monomères soit le TAzM, le DAzM et le BPM (les rapports molaires sont ici notés TAzM:DAzM:BPM).

Pour simplifier l'analyse des mélanges de monomères utilisés, certaines expressions ont été définies pour identifier les échantillons : l'excès de BPM par rapport au ratio stoechiométrique est exprimé en pourcentage (entre 0% pour un polymère 1-1-2 et 100% pour un polymère 1-1-3). La technique de polymérisation comporte aussi une variante : certaines polymérisations ont pris place à partir des monomères seulement (méthode "one shot") et d'autres ont été effectuées à partir d'un pré-polymère 1 :1 de DAzM :BPM (3e colonne du tableau). L'aspect des polymères est évalué en fonction de la tenue solide de l'échantillon à température pièce, étant donné que les polymère visqueux non-solides ne sont pas désirables. Ces résultats sont présentés au tableau 4.3.

(, référence du tableau 4.3) :** Il est important de noter que malgré un grand excès molaire de BPM (30-70%), un comportement thermoplastique est observable pour presque tous les échantillons : ils sont tous amorphes et s'écoulent facilement à 100°C. La seule exception est le **#17**, qui montre plutôt un comportement d'élastomère réticulé. Ce changement

Tableau 4.3 Polymérisation par cycloaddition de TAzM, DAzM, BPM

#	**T:D:B**	**Excès BPM**	**Méthode**	**Aspect (20°C)**	**%N**$_{th,\%w}$
1.1	1.00 : 0 : 1.00	0%	N/A	Visqueux	31.6%
1.2	1.00 : 0 : 1.15	15%	N/A	Solide	30.0%
1.3	1.00 : 0 : 1.25	25%	N/A	Solide, fragile	29.1%
1.4	1.00 : 0 : 1.35	35%	N/A	Solide, fragile	28.2%
1.5	0.00 : 1 : 1.00	0%	N/A	Très Visqueux	18.1%
2	0.15 : 1 : 1.23	55%	OS	Très visqueux	19.7%
3	0.19 : 1 : 1.33	75%	OS	Solide, mou	19.8%
4	0.65 : 1 : 1.91	40%	PP	Solide, mou	22.8%
5	0.65 : 1 : 2.07	65%	OS	Visqueux	22.0%
6	0.69 : 1 : 1.90	30%	PP	Visqueux	23.3%
7	1.00 : 1 : 2.00	0%	OS	Visqueux	25.6%
8	1.00 : 1 : 2.30	30%	OS	Très visqueux	24.2%
9	1.25 : 1 : 3.19	75%	OS	Visqueux	22.8%
10	1.35 : 1 : 2.69	55%	OS	Solide	25.2%
11	1.50 : 1 : 3.10	40%	PP	Très visqueux	24.7%
12	1.70 : 1 : 3.72	60%	PP	Solide	24.0%
13	1.72 : 1 : 3.89	68%	OS	Visqueux	23.6%
14	1.80 : 1 : 3.88	60%	PP	Solide	24.1%
15	1.80 : 1 : 3.18	21%	OS	Visqueux	26.2%
16	1.81 : 1 : 3.44	35%	OS	Solide, mou	25.4%
17	1.90 : 1 : 3.28	20%	OS	Solide élastique**	26.3%
18	2.68 : 1 : 5.29	53%	PP	Très visqueux	24.6%
19	3.47 : 1 : 4.82	10%	PP	Visqueux	28.3%

par rapport aux autres échantillons pourrait être expliqué par une meilleure efficacité de la réticulation chimique des sections de TAzM par l'excès de BPM (réticulation "x%", voir figure 3.6), dans ce cas particulier, même si l'excès de BPM était moins important (20%). Cette différence est probablement due à un effet combiné de la pureté des monomères utilisés et les proportions utilisées en plus des conditions de polymérisation qui ont pu influencer la sélectivité de la polymérisation et les réactions parasitaires entre les alcynes du BPM qui nuisent à la polymérisation de ces monomères. Ces conditions n'ont pas pu être répliquées exactement dans la suite des expériences, pour des échantillons de proportions semblables.

Une étude détaillée du comportement en polymérisation du mélange triple serait avisée mais celle-ci dépasse les limites du projet.

Les résultats de polymérisation (tableau 4.3) démontrent que les proportions des monomères utilisés ont généralement une influence indirecte sur l'efficacité de la polymérisation et que l'aspect du polymère obtenu varie beaucoup en fonction de ces proportions et du mode de polymérisation. Une tendance se dessine tout de même : les polymères solides apparaissent surtout autour de deux points, à environ 15-25% d'excès de BPM pour des polymérisations "one-shot" et à 50-65% d'excès pour la méthode utilisant des pré-polymères de DAzM. Second fait important à noter, la température de polymérisation n'a pas une incidence semblable à celle de la réaction de résines de GAP avec du BPM ou par d'autres alcynes réactifs. Dans le cas du GAP, ces réactions sont très rapides et exothermiques et peuvent mener à des problèmes d'emballement (Dubois et al., 2003) mais dans le cas des TCP produits, la réaction de polymérisation était beaucoup plus lente et aucune réaction de décomposition n'était observable pour des températures de réaction plus élevées (jusqu'à 100°C). Par contre, à des températures au-delà de 60°C, les polymères obtenus restaient liquides ou ne devenaient que légèrement visqueux. Ces résultats étaient signe que la polymérisation ne pouvait pas prendre place à des températures plus élevées, probablement en raison de réactions parasitaires entre les alcynes ou de l'accélération de certaines réactions de décomposition et d'hydrolysation des esters azoturés, limitant la longueur des chaînes polymériques formées. La plage de température de polymérisation idéale est donc de 50 à 60°C, quitte à ce que le temps de réaction soit très long (jusqu'à 2 semaines dans certains cas).

Les polymères solides les plus intéressants ont été étudiés un peu plus en détail. Des analyses calorimétriques différentielles ont été effectuées pour certains polymères solides (**#1.2**, **#14** et **#17**) pour donner un aperçu du comportement thermique de ceux-ci. Pour donner une idée de la densité et de l'énergie de combustion de ces polymères, ces tests ont aussi été réalisés sur les trois mêmes échantillons, à titre indicatif.

Tableau 4.4 Caractérisation de TCP solides

#	ΔH_{cb} [J/g]	OB%	ratio N/C[1]	$\%N_{th,\%w}$	ρ [g/cm^3]	T_g [°C]	T_{dec} [°C]
1.2	18 850	-122%	0.620	30.0%	1.396±0.009	n/a	186
10	–	-120%	0.512	25.2%	–	–	–
12	–	-123%	0.473	24.0%	–	–	–
14	19 000	-123%	0.475	24.1%	1.360±0.030	6	221
17	20 140	-119%	0.537	26.3%	1.396±0.005	26	229

[1]Ratio molaire d'azote sur le carbone contenu

Dans la recherche de polymères viables comme polymères liants dans des mélanges énergétiques, certains polymères obtenus portent des propriétés intéressantes. Les polymères solides (tableau 4.4) obtenus sont facilement mis en forme ou mélangés à relativement basse température (90-120°C), sauf pour le **#17** qui n'affiche plus de comportement thermoplastique. Les résultats de DSC (figures 4.7 à 4.9) montrent que ces polymères sont amorphes et possèdent des T_g de moins de 26°C, en plus d'être thermiquement stables, surtout les **#14**

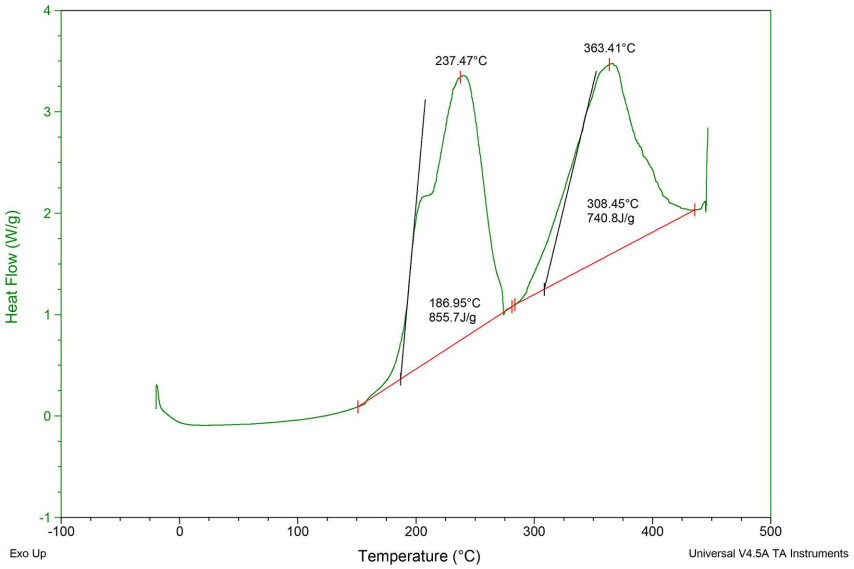

Figure 4.7 Analyse DSC du TCP 1.2 (1 :0 :1.15), 20°C/min

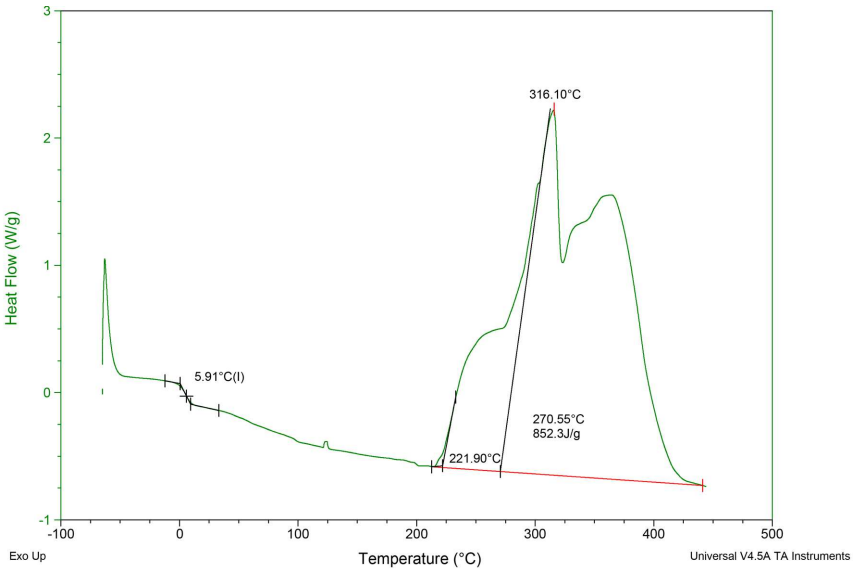

Figure 4.8 Analyse DSC du TCP 14 (1.80 :1 :3.88), 20°C/min

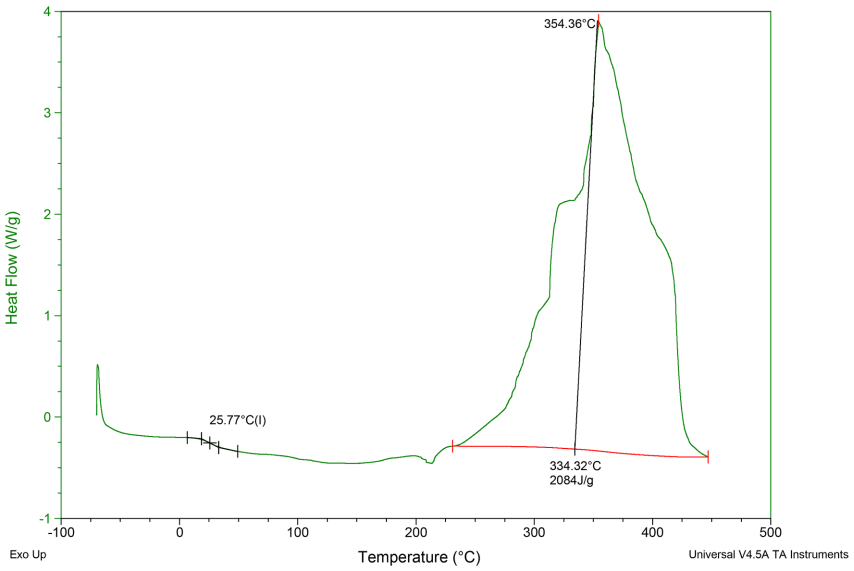

Figure 4.9 Analyse DSC du TCP 17 (1.92 :1 :3.5), 20°C/min

et **#17**, qui commencent à se décomposer exothermiquement à environ 220°C. La stabilité thermique du produit est aussi confirmée par la faible perte de masse (∼5%) des échantillons à près de 200°C en TGA, à la figure 4.10. La densité des trois solides testés est sensiblement constante, à 1.39-1.40g/cm^3, et est un peu plus élevée que celle du GAP-polyol commercial (1.29g/cm^3). Une tentative de mesure de la viscosité intrinsèque des solides a aussi été effectuée pour pouvoir les comparer, mais ceux-ci ne forment pas de solutions assez visqueuses (à près de 2g/dL) pour pouvoir en faire la mesure à température pièce. En raison du manque de matériel, d'autres tests de viscosité n'ont pu prendre place. On observe donc que la viscosité en solution des polymères obtenus est assez faible par rapport à des thermoplastiques classiques, probablement à cause de leur faible masse moléculaire.

Au niveau des propriétés de combustion, ces polymères ont un ratio N/C médiocre dans la plupart des cas et un bilan d'oxygène très négatif, à cause de la grande présence de carbone inerte, malgré deux groupements de carboxylates pour chaque ester. La présence d'un excès de carbone inerte se reflète aussi dans le pourcentage d'azote contenu dans le polymère, qui est faible dans tous les cas (<30%), étant donné l'utilisation d'un monomère ne comportant pas d'azote (BPM). Le comportement en dégradation des polymères de cycloaddition, lorsque exposés à un choc thermique (300°C), témoigne aussi du manque de fonctions énergétiques dans le mélange : dans tous les cas, ils se dégradent assez rapidement mais laissent de la cendre et dégagent beaucoup de fumée. Les résultats de TGA obtenus pour trois des polymères solides (figure 4.10) démontrent aussi que la décomposition se déroule lentement en milieu inerte et qu'on observe entre 25 et 30% de masse résiduelle à 450°C. Les propriétés de combustion

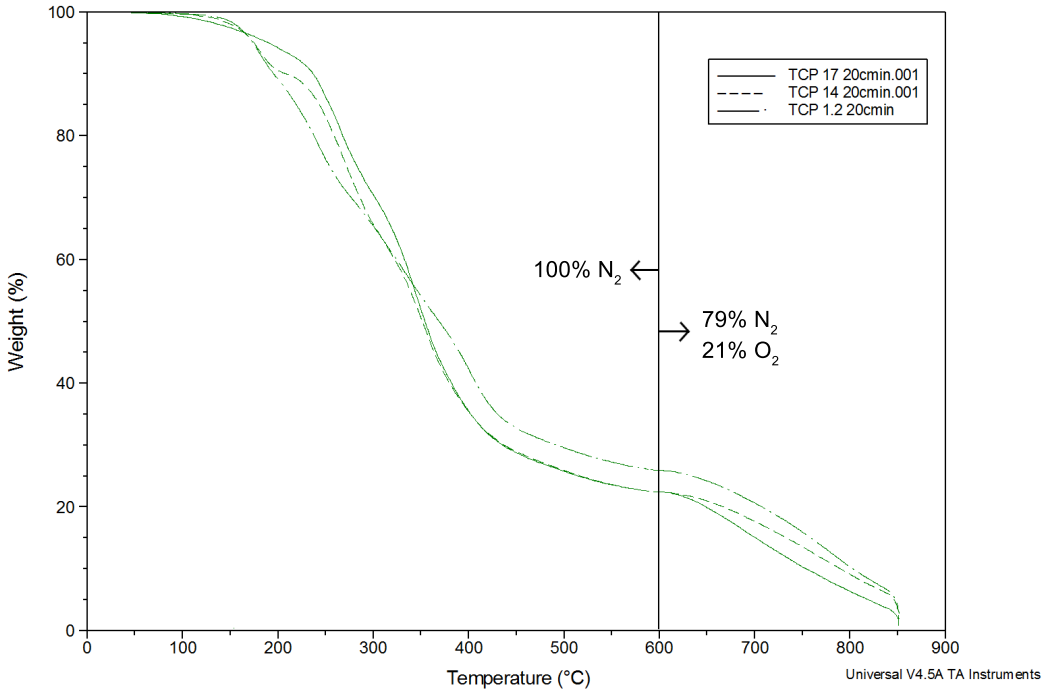

Figure 4.10 Analyse thermogravimétrique des TCP 1.2, 14 et 17, 20°C/min

les plus intéressantes sont toutefois celles du polymère **#1.2**, formé uniquement de TAzM-BPM et possédant plus de fonctions énergétiques par unité répétitive que les ter-polymères TAzM-DAzM-BPM, et donc un meilleur ratio N/C et une fraction d'azote légèrement supérieure. Les énergies de combustion déterminées par bombe calorimétrique montrent que les échantillons comportant une fraction plus élevée de carbone dégagent une quantité d'énergie plus importante en combustion, ce qui est explicable par l'oxydation complète du carbone par l'excès oxygène présent dans la bombe.

4.3 Cyclisation de polymères et copolymères commerciaux d'acrylonitrile

Les premières cyclisations réalisées au cours du projet on été réalisées sur des polymères commerciaux dont le PAN et ses copolymères, pour tenter d'obtenir des polymères énergétiques à un coût minimal. Ces expériences avaient aussi pour objectif de mieux caractériser la synthèse du PVT obtenu à partir de PAN commercial et d'évaluer la possibilité de le mettre en forme ou de diminuer sa fragilité.

Tableau 4.5 Cyclisation de polymères commerciaux d'acrylonitrile

Polymère	**%AN [%mol]**	**Forme**	**Produit (PVT)**	ΔE_{dec}**, J/g**
PAN, M_w=32kD	100%	Poudre	Solide fragile	$\sim$ 1200
PAN, M_w=150kD	100%	Poudre	Solide fragile	$\sim$ 1400
PAN, M_w=216kD	100%	Poudre	Solide fragile	$\sim$ 1600
NBR	37%	Film	Film élastique	$\sim$ 500
PAN/PVC	45%	Fibres	Résidu friable*	–
PAN/PVDC	29%	Fibres	Résidu friable*	$\sim$ 900
PAN/MA	78%	Pastilles	Solide fragile	$\sim$ 900

Dans le cas de la cyclisation de PAN en PVT, les résultats obtenus diffèrent légèrement de ceux obtenus par Huang et al. (2004). Pour trois masses moléculaires différentes [Mw= 32 000 (par viscosimétrie) , 150 000 et 216 000 (données du fournisseur)], le rendement maximal vérifié par titrage[2], par analyse élémentaire et par pesées successives n'était que de 96.0% pour des conditions de réaction identiques. Le taux de cyclisation du PVT obtenu variait aussi d'un échantillon à l'autre, entre 84% et 96% mais la tendance suggère que le taux de cyclisation du PVT de haute masse moléculaire est meilleur que dans les autres cas. Plusieurs synthèses ont été réalisées à différentes températures pour évaluer son effet sur le taux de cyclisation (au-delà de 100°C), mais l'influence de cette condition n'avait pas d'effet direct apparent sur le rendement de la réaction (voir tableau 4.6). D'autre part, la valeur de l'énergie de décomposition du polymère varie beaucoup d'une synthèse à l'autre, entre 1057 et 2263J/g. Une gamme de T_g sont aussi observées, mais la tendance se situe toutefois autour de 80°C, ce qui explique le caractère fragile du PVT à température pièce. Un pic endothermique liable à un point de fusion (T_m) n'est observable que dans un cas, à 148°C, soit très près de la limite de stabilité thermique du PVT. Dans tous les cas, aucune décomposition explosive du PVT n'est observée comme dans les cas décrits par Huang et al. (2004).

La cyclisation de copolymères commerciaux a aussi produit des résultats intéressants : le

[2]Titrage simple en solution de DMF avec rouge de phénol et hydroxide de sodium

Tableau 4.6 Effet de la température sur la cyclisation de PVT (PAN=150kD, 216kD)

$\mathbf{M}_w$	$\mathbf{T}_{react}$ [°C]	%Cyclisation	ΔE_{dec}, [J/g]	$\mathbf{T}_g$ [°C]	$\mathbf{T}_m$ [°C]
216kD	105	87%	2190	53	148
150kD	105	86%	1359	85	–
150kD	107	83%	1110	80	–
216kD	110	96%	1577	102	–
150kD	115	85%	1715	78	–
150kD	115	72%	1057	–	–
150kD	120	84%	1879	82	–
216kD	120	96%	1537	63	–
216kD	125	84%	1763	81	–

succès de la réaction dans le cas d'un élastomère nitrile-butadiène (NBR), insoluble dans le DMF, montre que la solubilité du polymère n'est pas primordiale à la cyclisation et que cette réaction n'est pas nuisible aux monomères de butadiène. Le copolymère d'acrylate de méthyle (Barex©) a mené à un polymère semblable au PVT, avec une fraction d'ester acrylique ajouté, affichant un pic de fusion à 151°C (figure 4.12). Ce résultat vient confirmer la compatibilité des fonctions acrylates avec la réaction de cyclisation du PVT.

Les réactions de cyclisation des copolymères de modacryliques (PAN/PVC-PVDC) n'ont pas généré de produits polymériques isolables. Dans les deux cas, le mélange réactionnel au terme du chauffage était composé de résidus de dégradation du polymère. Cette dégradation est probablement due à la présence de réactions parasitaires de déhydrochloration et de formation de liens insaturés (Heimann et al., 1999) ou de cycles aromatiques dans le polymère(voir figure 5.5). Le bris de certains liens insaturés par des radicaux libres forme alors des oligomères de basses masses moléculaires qui sont peu solubles dans le solvant utilisé (Crompton, 2012). Une analyse DSC du résidu de décomposition de la réaction de cyclisation-azidation du PAN-PVDC a été réalisée (voir A.1 à l'annexe A) dans le but de déterminer si le résidu démontrait une décomposition énergétique : deux pics distincts montrent que les oligomères insolubles obtenus possèdent au moins deux fonctions énergétiques différentes se dégradant à deux températures distinctes, donc qu'une partie du produit a bien pu être substituée malgré la destruction des chaînes.

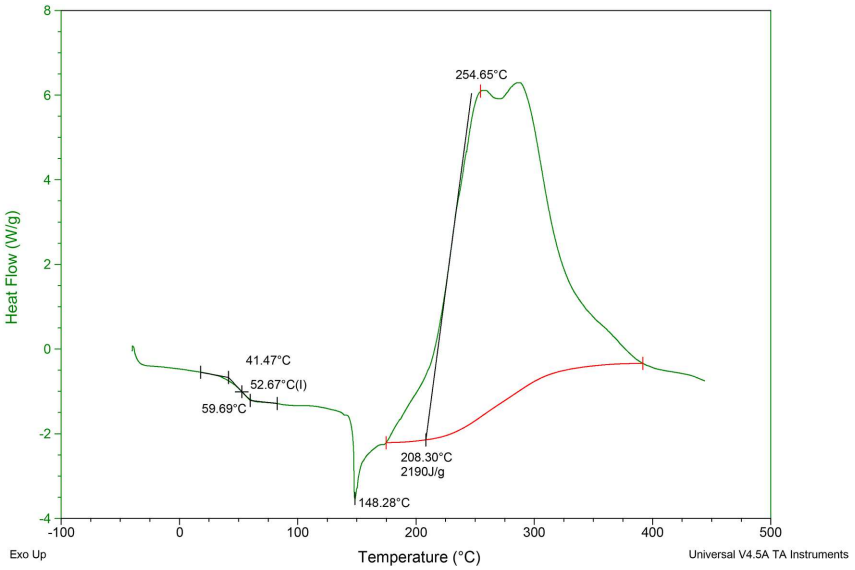

Figure 4.11 Analyse DSC d'un polymère de PVT cyclisé à 87%, M_w=216kD, T_{react}=105°C, 20°C/min

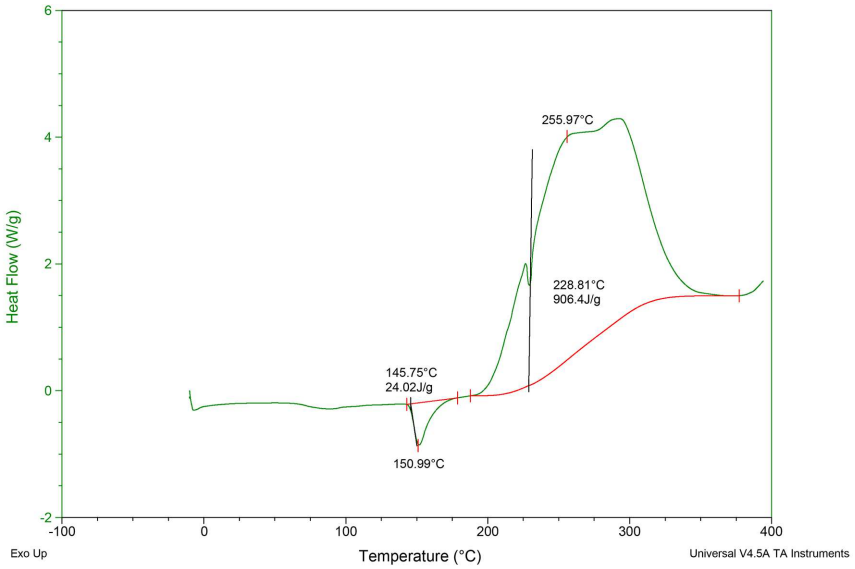

Figure 4.12 Analyse DSC du copolymère de PVT-PMA, T_{react}=105°C

4.4 Copolymérisation d'acrylonitrile par addition

Les résultats de synthèse de copolymères d'acrylonitrile et d'esters itaconiques sont inclus dans les tableaux 4.7 à 4.9 :

Tableau 4.7 Polymérisation par addition radicalaire d'AN, de IA, de TClI et de DClI (t=24h)

#	**%AN**$_{[\%mol]}$	**%TClI**	**%DClI**	**%IA**	**Aspect**	**Conv. @24h**
1	100%	0%	0%	0%	Solide friable	78.1%
2	89%	0%	0%	11%	Solide friable	79.0%
3	81%	0%	0%	19%	Poudre	40.7%
4	90%	10%	0%	0%	Solide friable	37.8%
5	86%	14%	0%	0%	Solide friable	29.3%
6	81%	19%	0%	0%	Solide friable	34.0%
7	63%	37%	0%	0%	Solide fragile	<1%
8	79%	16%	0%	5%	Liquide	29.4%
9	85%	0%	15%	0%	Liq. visqueux	53.2%
10	75%	0%	25%	0%	Liquide	26.3%
11	40%	12%	48%	0%	Liquide	42.4%
12	52%	32%	16%	0%	Liquide	38.9%
13	67%	23%	10%	0%	Liq. visqueux	38.7%
14	84%	3%	12%	0%	Solide, Friable	44.6%

Considérant que les copolymères d'acrylonitrile et d'esters itaconiques sont des intermédiaires dans la synthèse de copolymères énergétiques à base de PVT, les polymères recherchés dans cette première étape étaient ceux dont le comportement était semblable à celui de thermoplastiques ou de polymères visqueux, compte-tenu que la cyclisation du PVT augmente la fragilité du polymère. Les données du tableau 4.7 montrent que certaines concentrations de départ sont, dans ce cas, préférables. Dans le cas du TClI, tous les polymères issus de copolymérisation d'AN avec le TClI sont solides et friables jusqu'à ce que la grande présence de TClI ne commence à nuire à la polymérisation (**#7**). Des polymères liquides peuvent cependant être obtenus en incorporant une petite fraction d'acide itaconique pur dans le mélange réactionnel (**#8**). Pour le DClI, une fraction de copolymère aussi petite que 15% rendait le polymère résultant visqueux, en conservant un rendement acceptable. Des synthèses de terpolymères ont aussi été tentées (**#11-14**) dans le but de vérifier si la fraction en esters itaconiques pouvait être augmentée, sans diminuer le rendement de manière trop importante, et quelques polymères liquides ont pu être obtenus.

Plusieurs des copolymères d'acrylonitrile obtenus ont été réagis pour obtenir le copolymère de PVT correspondant (voir figure 3.5) et en vérifier le comportement thermoplastique. De ceux-ci, tous les polymères de PVT-TAzI étaient solides, fragiles, et n'exprimaient pas de comportement thermoplastique. Par contre, certains polymères de PVT-DAzI (voir **#9**), pour une fraction de départ de DClI de 15%, pouvaient être fondus et mis en forme à 100°C. Ces polymères deviennent alors particulièrement intéressants, étant donné que la fraction ajoutée de comonomère "plastifiant", moins énergétique, est assez faible. Un inconvénient associé à ces copolymères est qu'ils demeurent fragiles : ils ne sont pas aussi cassants que le PVT, mais leur tenacité est faible et devrait être améliorée.

Tableau 4.8 Polymérisation par addition radicalaire d'AN, de IA, de TClI et de DClI (t=96h)

#	**%AN**	**%TClI**	**%DClI**	**%IA**	**Aspect**	**Conversion @96h**
15	82%	18%	0%	0%	Solide friable	45.5%
16	81%	0%	19%	0%	Solide friable	60.9%
17	35%	0%	0%	65%	Poudre	71.1%

Les copolymères **#15-16-17** ont été caractérisés de façon plus détaillée : pour déterminer la fraction présente de chaque monomère dans le produit obtenu, les résultats d'analyse élémentaire ont été analysés mathématiquement (méthode des moindres carrés). Les mêmes tests ont été réalisés une fois ces polymères cyclisés et azoturés, en plus d'analyser leur comportement thermique par DSC. Les résultats sont tabulés au tableau 4.9. Les fractions de chaque monomère ont été déterminées par analyse élémentaire (EA, voir section 3.7). Les premiers tests de fusion démontrent qu'aucun de ces polymères ne peut être considéré comme fondu avant sa décomposition. Dans les trois cas, ils perdent leur rigidité au chauffage mais sans pouvoir être repliés ou mélangés. De plus, l'augmentation de la composition d'acide itaconique dans chaque cas était accompagnée par l'augmentation de la solubilité du copolymère cyclisé dans le DMF et en solution aqueuse, entraînant une séparation plus difficile et un rendement moins bon (70% en moyenne) que dans le cas du PVT simple (quantitatif).

(***), référence au tableau 4.9 : La cyclisation du copolymère d'acide itaconique et d'acrylonitrile a donné un résultat inattendu : l'analyse élémentaire a révélé qu'en respectant le rapport entre l'acrylonitrile et l'acide itaconique du polymère intermédiaire, un taux de cyclisation dépassant 100% devrait être possible pour permettre une fraction d'azote de 31% comme celle mesurée. Ce résultat suggère qu'il est possible qu'une fraction des réactifs de cyclisation ait réagi avec les acides carboxyliques de l'acide itaconique pour former un polyélectrolyte en solution de DMF. Les électrolytes possibles seraient alors des carboxylates

d'ammonium et d'azoture, très solubles dans l'eau. Le polymère obtenu témoigne de cette solubilité en formant facilement une pâte malléable quand il est mouillé (voir figure 4.13). L'augmentation du pourcentage d'acrylonitrile entre les deux étapes est probablement due au fait que le polymère n'était pas homogène (à cause du long temps de réaction, voir la section 5.4) et que la partie plus soluble dans l'eau de celui-ci n'a pas pu être récupérée, alors que la partie moins soluble, celle formée en majorité d'acrylonitrile, était plus facilement séparable de la solution aqueuse.

Tableau 4.9 Caractérisation des copolymères PAN/PVT-Itaconates

#	**Composition [%mol]**	ρ **[g/cm^3]**	**Aspect**	**%N$_{EA}$**
15	95%PAN, 5%TClI	–	Solide friable	19.4%
16	86%PAN, 14%DClI	–	Solide friable	14.1%
17	49%PAN, 51%IA	–	Poudre	7.6%
PVT	80-90%PVT	1.24-1.30	Solide fragile	45-52%
15b	51%PAN, 42%PVT, 6%TAzI	1.296±0.002	Solide fragile	43.2%
16b	34%PAN, 50%PVT, 16%DAzI	1.200±0.002	Solide fragile	42.2%
17b	60%PAN, 10%PIA, 30%PIA(HN3)$_2^{(***)}$	1.315±0.003	Solide friable	31.3%

Figure 4.13 Polymère de PVT/PIA **(17b)** mouillé, malléable

L'analyse élémentaire des polymères **15b** à **17b** (tableau 4.9) démontre que dans tous les cas,

la substitution d'esters itaconiques est complète, mais aussi que la cyclisation du PAN vers le PVT pour tous les copolymères était beaucoup moins importante ($\sim$ 40-50%) que dans les cas avec du PAN simple. Étant donné l'excès d'azoture de sodium utilisé dans tous les cas et les conditions de réaction semblables à celles de la cyclisation de PAN, ces résultats indiquent que la forte présence d'itaconates peut ralentir ou empêcher la réaction de cyclisation. De plus, l'augmentation de la fraction de DAzI dans le cas du polymère **16b** a un effet important sur sa densité, qui a beaucoup diminué par rapport aux valeur typiques du PVT simple. Cet effet n'est pas observé dans le cas du polymère **15b**, qui conserve une densité semblable au PVT avec 5% d'itaconate et un taux de cyclisation de 45%.

Les analyses DSC des trois polymères obtenus démontrent qu'ils ont tous trois un comportement semblable au PVT en décomposition, soit une température de transition vitreuse plus ou moins évidente entre 80°C et 100°C et que le début de leur décomposition exothermique est à environ 200°C. L'énergie de décomposition mesurée dans les trois cas est de l'ordre de 1000J/g, semblable aux échantillons de PVT avec des taux de substitution de 70% à 80%, alors que les copolymères n'atteignent pas 60% de substitution : la différence est alors attribuable à l'oxydation exothermique des itaconates, qui contiennent un peu d'oxygène.

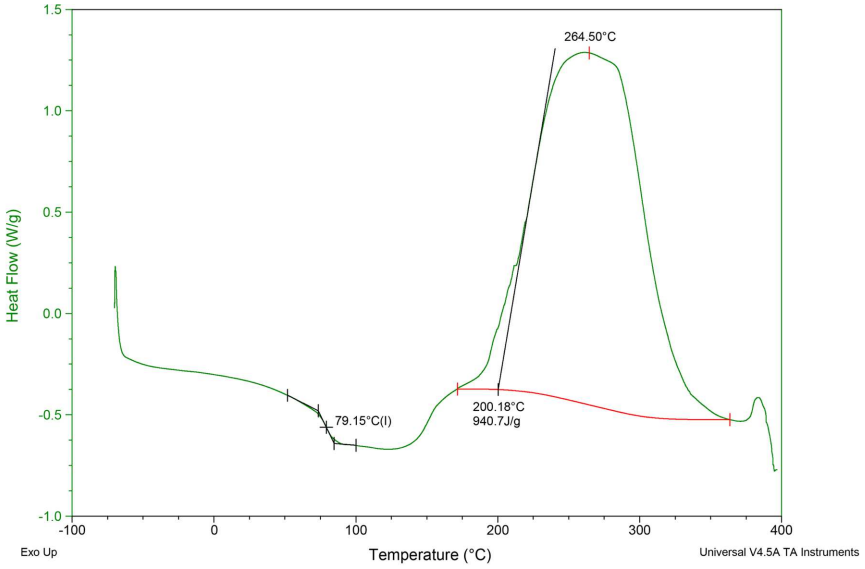

Figure 4.14 Analyse DSC d'un copolymère de PVT-TAzI (**15b**), 20°C/min

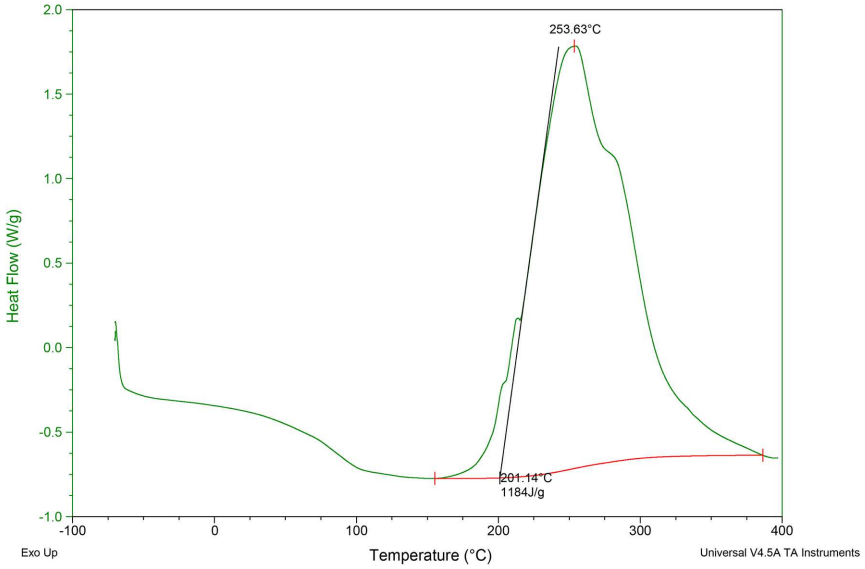

Figure 4.15 Analyse DSC d'un copolymère de PVT-DAzI (**16b**), 20°C/min

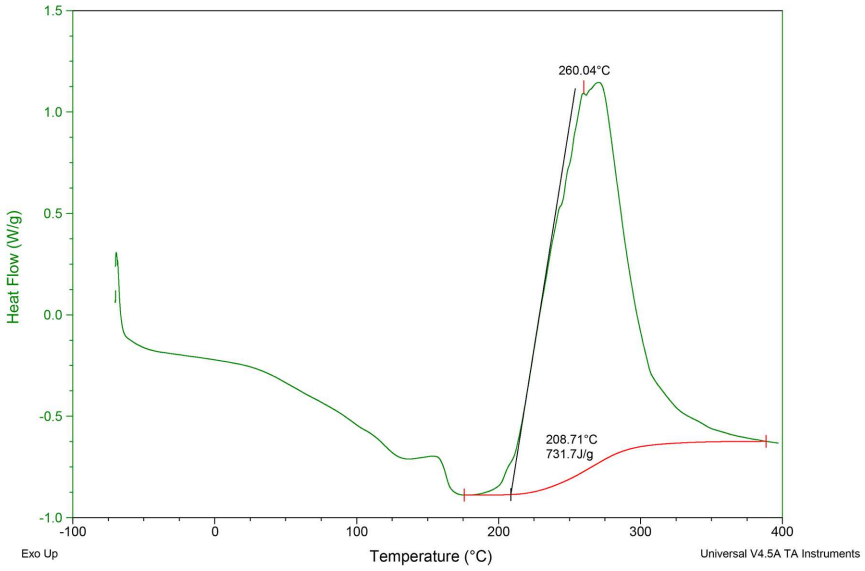

Figure 4.16 Analyse DSC d'un copolymère de PVT-PIA (**17b**), 20°C/min

4.5 Synthèse et mise en forme de polyélectrolytes de PVT

La synthèse de polyélectrolytes à partir de PVT a été complétée à partir d'une synthèse unique de PVT de masse moléculaire moyenne (150kD) avec un taux de cyclisation de 80%. Cette base commune a été employée pour faciliter la comparaison des divers polyélectrolytes de PVT, étant donné la reproductibilité difficile des résultats de cyclisation de PVT (voir le tableau 4.6).

4.5.1 Synthèse de polyélectrolytes de PVT

Les premières synthèses effectuées étaient celles des sels alcalins de PVT, soit l'hydroxyde de potassium, de lithium, de sodium, d'ammonium et le carbonate de guanidine. Dans tous les cas, sauf pour l'hydroxyde d'ammonium, il est raisonnable de dire que l'ensemble du sel alcalin a réagi avec le polymère, étant donné qu'ils ne sont pas volatiles et ne peuvent se séparer par évaporation lors de l'évaporation de l'eau de la solution. L'aspect de ces polymères en solution concentrée était comparable, soit un coulis d'apparence élastique à chaud (voir figure A.4 en annexe) et un solide élastique une fois refroidi. Dans le cas de l'hydroxyde d'ammonium, une certaine quantité d'ammonium est perdue sous forme d'ammoniaque au cours de l'évaporation, ce qui diminue la solubilité du PVT par le retour du pH vers une valeur neutre. Dans le cas où le pH de la solution n'est pas assez élevé pour permettre la dissolution complète du PVT en polyélectrolyte, la formation d'un gel est observée et la substitution ne peut être complétée, à moins d'ajouter une quantité additionnelle de sel alcalin. De manière générale, tous les sels alcalins utilisés permettent d'obtenir rapidement des polyélectrolytes très solubles, à condition que le pH de la solution aqueuse de départ se situe au delà de 12.

Les polyélectrolytes formés à partir d'acides démontrent généralement une très bonne solubilité après un certain temps en solution, à l'exception de ceux formés par les acides plus volatiles, comme l'acide chlorhydrique et hydrazoïque, qui étaient difficiles à solubiliser à moins d'augmenter énormément la quantité d'électrolytes utilisés. Les seuls polyélectrolytes n'exprimant pas de comportement thermoplastique en solution concentrée étaient ceux issus de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique. De manière semblable aux polyélectrolytes alcalins, le PVT était plus rapidement solubilisé si le volume de la solution était ajusté pour obtenir un pH initial d'environ 0 (environ 10 mmoles d'acide pour 5-10mL d'eau). Dans le cas où le pKa de l'acide utilisé n'est pas assez faible pour permettre la protonation efficace du PVT, la solubilisation devenait beaucoup plus lente. C'est le cas de l'acide acétique et de l'acide hydrazoïque, qui ont des pKa respectifs de 4.75 et 4.72 et considérés comme des acides faibles. (Zumdahl, 2010).

Tableau 4.10 Polyélectrolytes alcalins et acides de PVT

Électrolyte utilisé	**Produit**	**Solubilisation**	**Thermoplasticité**
Acide acétique	$PVTH^+CH_3COO^-$	Lente, partielle	Aucune
Acide chlorhydrique	$PVTH^+Cl^-$	Lente, partielle	Aucune
Acide hydrazoïque	$PVTH^+N_3^-$	Lente, partielle	Oui
Acide nitrique	$PVTH^+NO_3^-$	Lente, complète	Oui
Acide perchlorique	$PVTH^+ClO_4^-$	Lente, complète	Oui
Acide sulfurique	$PVTH^+SO_4^-$	Lente, partielle	Oui
Carbonate de guanidine	Gua^+PVT^-	Rapide, complète	Oui
Hydroxyde d'ammonium	$NH_4^+PVT^-$	Lente, complète	Oui
Hydroxyde de lithium	Li^+PVT^-	Rapide, complète	Oui
Hydroxyde de potassium	K^+PVT^-	Rapide, complète	Oui
Hydroxyde de sodium	Na^+PVT^-	Rapide, complète	Oui

Suite à la synthèse de plusieurs nouveaux polyélectrolytes de PVT, certains ont été testés pour identifier les polyélectrolytes les plus aptes à être utilisés comme générateurs de gaz ou comme polymères liants. Ces résultats sont présentés aux tableaux 4.11 et 4.12. Le taux de substitution des polyélectrolytes simples a été déterminé par analyse élémentaire, de la même manière que la composition dans le cas des copolyères d'acrylonitrile de la section 4.4.

Tableau 4.11 Caractérisation énergétique et thermique des polyélectrolytes

Polyélectrolyte	**Substitution (EA)**	ρ **[g/cm^3]**	**%N$_{EA}$**	**ratio N/C**[3]
PVT (Std.)	–	1.332±0.004	51.3%	1.145
$PVTH^+N_3^-$	24%	1.457±0.003	53.7%	1.322
$PVTH^+NO_3^-$	77%	1.432±0.003	48.4%	1.094
$PVTH^+ClO_4^-$	91%	1.433±0.005	29.8%	1.231(*)
Gua^+PVT^-	100%	1.380±0.010	54.9%	1.648
Gua^+-PVT-ClO_4^-	13%+87%	1.390±0.010	29.5%	1.006

En effectuant l'analyse élémentaire pour déterminer les taux de substitution de chaque polyélectrolyte, on remarque que ceux dont la substitution est la plus complète sont ceux utilisant des électrolytes non volatiles, tel que suggéré par les tests de solubilité et de mélange (tableau 4.10). Même en utilisant un excès d'acide nitrique et d'acide hydrazoïque, le protocole suivi

[3]ratio molaire d'azote sur le carbone contenu

n'a pas pu permettre d'obtenir les polymères substitués de ces acides à un rendement comparable aux autres polymères. Dans le cas de l'acide nitrique (HNO_3, T_b=83°C), le rendement maximal de substitution atteint selon le protocole établi est de 77% alors que l'acide hydrazoïque (HN_3, T_b=37°C) n'a produit qu'un polymère substitué à 24%. De plus, la technique utilisée pour préparer le polyélectrolyte de PVT·HN_3 a entraîné l'ajout d'une certaine proportion de sels inertes (NaCl, 8% en moyenne) dans le polymère, ce qui diminue sa performance énergétique.

La densité de chaque polyélectrolyte (1.380-1.457 g/cm^3) obtenu est plus élevée que la densité du PVT de départ (1.332 g/cm^3), ce qui peut être considéré comme un avantage au niveau de leur combustion. Ces résultats sont aussi conformes aux résultats de sels de tétrazoles (non-polymériques), pour lesquels l'ajout d'un anion NO_3 ou ClO_4 augmente la densité du composé (Gao and Shreeve, 2011). La densité la plus élevée est celle du PVT·HN_3 (1.457 g/cm^3) avec seulement 24% de substitution : cette valeur est probablement due à l'apport des sels inertes mentionnés précédemment. Au niveau de leur contenu en azote, les valeurs sont assez disparates mais il est important de prendre en compte le rapport molaire N/C en plus de la fraction d'azote pour les comparer efficacement. Par exemple, le PVT·$HClO_4$ ne contient que 30% d'azote mais près de la moitié de la masse du polyélectrolyte provient de l'anion qui ne contient ni azote, ni carbone. D'autre part, le PVT·HNO_3 et le Gua·PVT sont des candidats particulièrement intéressants, étant donné que leur fraction d'azote et leur rapport N/C sont relativement élevés.

Le nouveau polyélectrolyte obtenu d'un mélange d'électrolytes (Gua-$HClO_4$) démontre certaines propriétés intéressantes : sa résistance mécanique est sensiblement plus élevée que celle du PVT·$HClO_4$. Ce nouveau mélange est homogène, même si les électrolytes utilisés sont de charges opposées. Il est probable que l'excès d'un électrolyte par rapport à l'autre rende encore possible la solubilité du polymère, étant donné que le PVT n'est pratiquement pas soluble dans une solution aqueuse de pH neutre.

(*) Note concernant le ratio N/C du PVT·$HClO_4$, tableau 4.12 : le rapport entre l'azote et le carbone contenus dans ce polyélectrolyte devrait en pratique être identique à celui du PVT non-substitué ($\sim$ 1.15). Dans les faits, ce rapport apparaît plus élevé que prévu ($\sim$ 1.23) : cette erreur est probablement due à l'utilisation d'un standard moins bien adapté (sans oxygène) à ce polyélectrolyte, alors que la fraction d'oxygène dans ce polymère dépasse 30%.

Un aspect important à signaler en regard aux valeurs d'énergie de combustion de ces polymères est que le test de bombe calorimétrique est réalisé dans une cellule mise sous pres-

Tableau 4.12 Caractérisation énergétique et thermique des polyélectrolytes

Polyélectrolyte	ΔH_{cb} **[J/g]**	**OB%**$_{EA}$	**T**$_{dec}$ **[°C]**	E_{dec} **[J/g]**	**Choc Thermique**
PVT (Std.)	20 430	-144%	200	1057	Dégradation rapide
$PVTH^+N_3^-$	19 980	-134%	210	1504	Dégradation rapide
$PVTH^+NO_3^-$	16 230	-98%	183	1487	Déflagration
$PVTH^+ClO_4^-$	14 530	-43%	182	3802	Explosion
Gua^+PVT^-	20 630	-128%	280	686	Dégradation rapide
$Gua^+PVT\text{-}ClO_4^-$	14 610	-69%	208	2719	Déflagration

sion à 30 atmosphères d'oxygène pur : étant donné la très petite masse des échantillons, ils se retrouvent tous en situation d'oxydation complète malgré le fait que certains d'entre eux comportent déjà des oxydants puissants. Étant donné cet excès d'oxydants solides dans l'échantillon, l'énergie de combustion mesurée (en J/g) est beaucoup moins grande pour des produits dont le bilan d'oxygène est élevé et plus grande dans le cas des produits ayant de la difficulté à s'oxyder en conditions normales étant donné qu'une partie de la masse (l'oxydant solide) n'est plus bénéfique. Au niveau des résultats, cette différence est marquée dans les énergies de combustion du PVT·HNO_3 et des PVT·$HClO_4$, qui sont beaucoup moins grandes que celle du standard. L'énergie de décomposition du PVT·HN_3 est sensiblement la même que celle du PVT, étant donné que le taux de substitution est faible et l'ajout de certains sels inertes. Cas semblable pour le Gua·PVT, avec une valeur qui n'est pas significativement différente de celle du standard.

L'intérêt principal des polyélectrolytes obtenus est que leurs propriétés thermiques et mécaniques ont beaucoup changé par rapport au PVT. Par exemple, l'ajout de guanidine au tétrazole a eu un énorme impact sur la résistance thermique du polyélectrolyte : en calorimétrie différentielle, la température de décomposition (onset) du PVT est passée de 200°C à 280°C après l'ajout de l'électrolyte (figure 4.21). L'effet inverse sur la température de décomposition est observable pour le PVT·HNO_3 et le PVT·$HClO_4$, qui se décomposent à une température de ∼183°C après substitution (figures 4.17 et 4.18). Cette baisse peu toutefois être supprimée par l'ajout d'une petite fraction de guanidine au mélange : par exemple, le polyélectrolyte PVT·13%Gua/87%$HClO_4$ démontre une température de décomposition 26°C plus élevée que celle du PVT·$HClO_4$ pour seulement 13% de guanidine ajoutée (figure 4.20). Pour cette raison, certains mélanges deviennent particulièrement intéressants pour être mis en forme étant donné leur insensibilité thermique.

En plus de l'énergie de combustion mesurée par bombe calorimétrique, l'énergie de décompo-

sition en atmosphère inerte (DSC) et la réaction au choc thermique donnent aussi un aperçu du comportement de dégradation des polyélectrolytes obtenus. Considérant le PVT comme cas standard d'un polymère azoté qui se décompose rapidement à haute température, les plus semblables à ce cas de base sont le PVT·HN_3 et le Gua·PVT, qui possèdent tous des bilans d'oxyène semblables (-134% à -128%, tableau 4.12). Les énergies de décomposition mesurées par DSC des échantillons avec électrolytes oxydants étaient toutes plus élevées que celle du PVT, tel qu'attendu (voir tableau 4.11 et figures 4.17 à 4.21), mais la différence majeure est observable au niveau de leur réaction au choc thermique. Dans le cas du PVT·HNO_3, à 77% de substitution, l'échantillon prenait rapidement feu (déflagration) quand il était exposé au choc thermique, alors que l'échantillon de PVT·$HClO_4$ explosait rapidement sans produire de fumée visible.

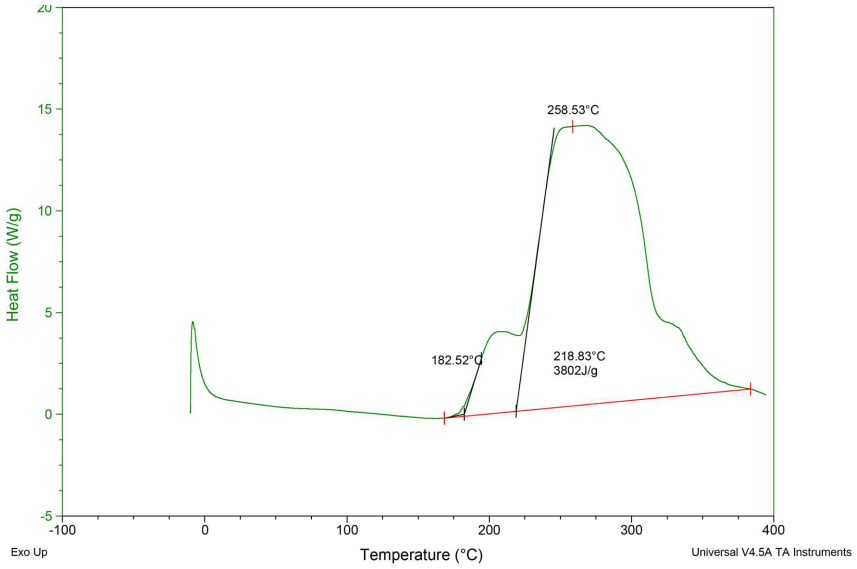

Figure 4.17 DSC du PVT·$HClO_4$, 20°C/min

Des tests de TGA ont été réalisés sur quelques échantillons de polyélectrolytes substitués mais dans presque tous les cas, la décomposition spontanée de l'échantillon une fois la température critique atteinte libère une quantité importante de gaz qui créent une poussée sur la balance et donnent des valeur absurdes (ex : momentanément +5000% de masse) pour des échantillons trop grands ou délogent l'échantillon de la balance pour des masses plus petites. Un résultat acceptable a toutefois été obtenu dans le cas du Gua·PVT, qui se décompose beaucoup plus lentement (figure 4.22).

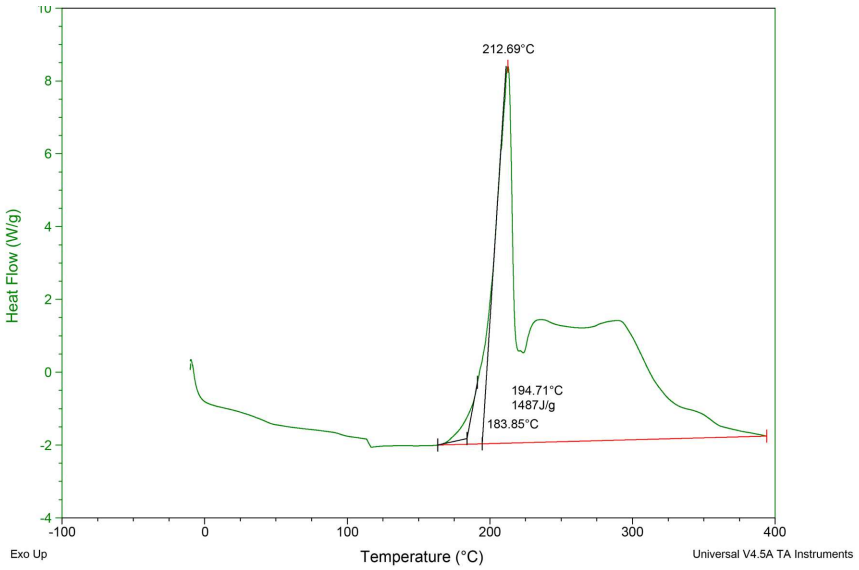

Figure 4.18 DSC du PVT·HNO_3, 20°C/min

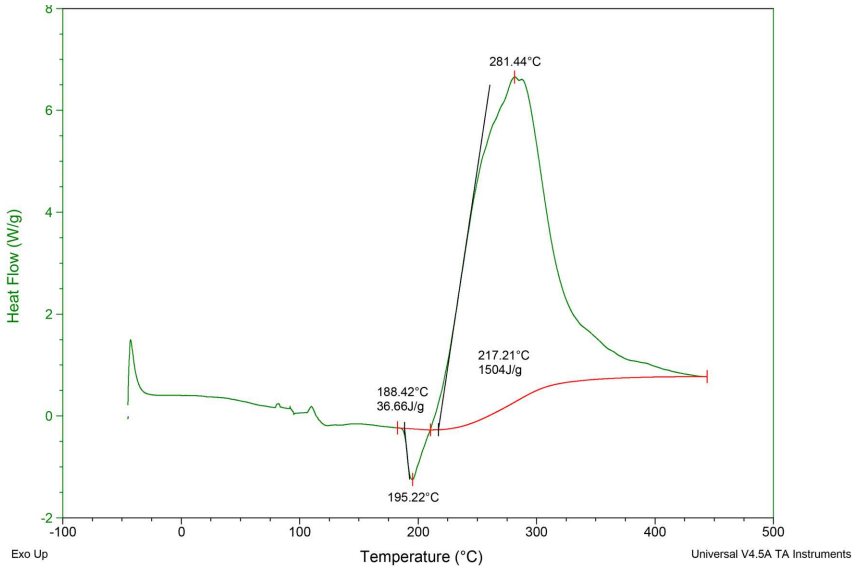

Figure 4.19 DSC du PVT·HN_3, 20°C/min

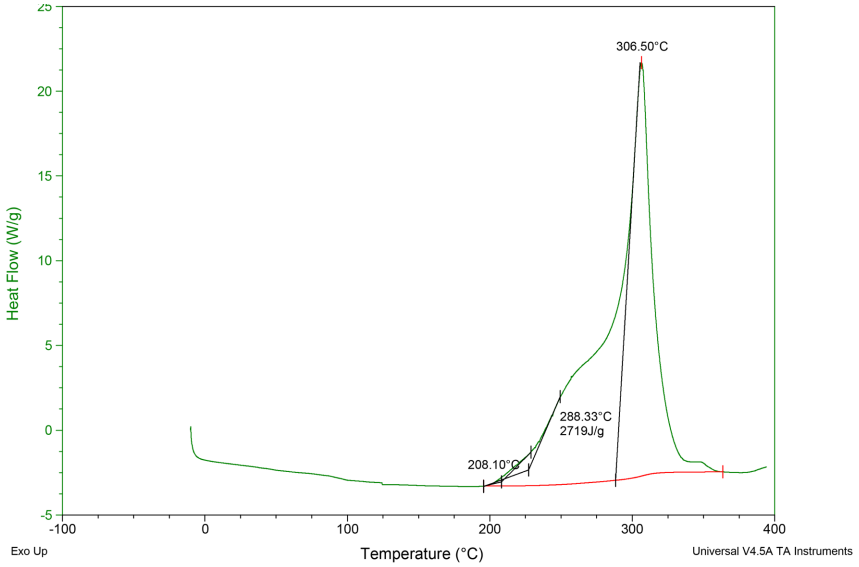

Figure 4.20 DSC du Gua·PVT·$HClO_4$, 20°C/min

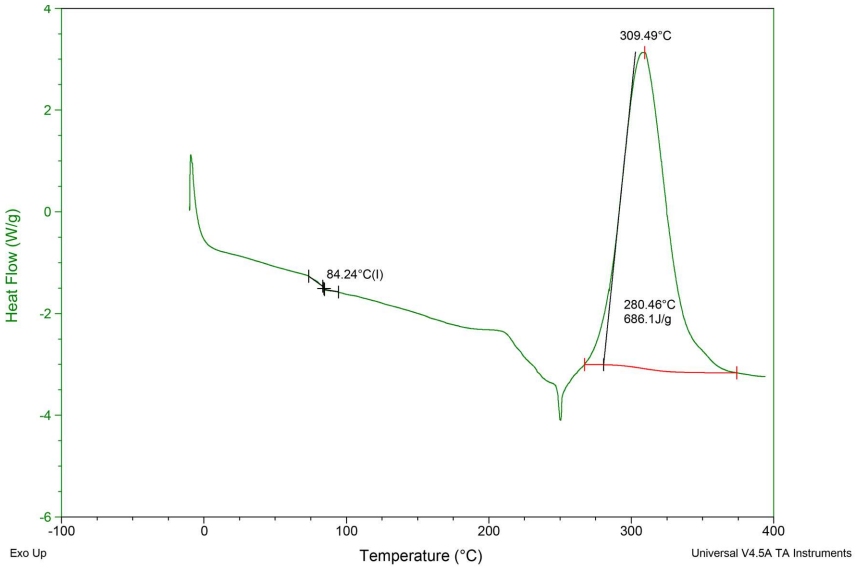

Figure 4.21 DSC du Gua·PVT, 20°C/min

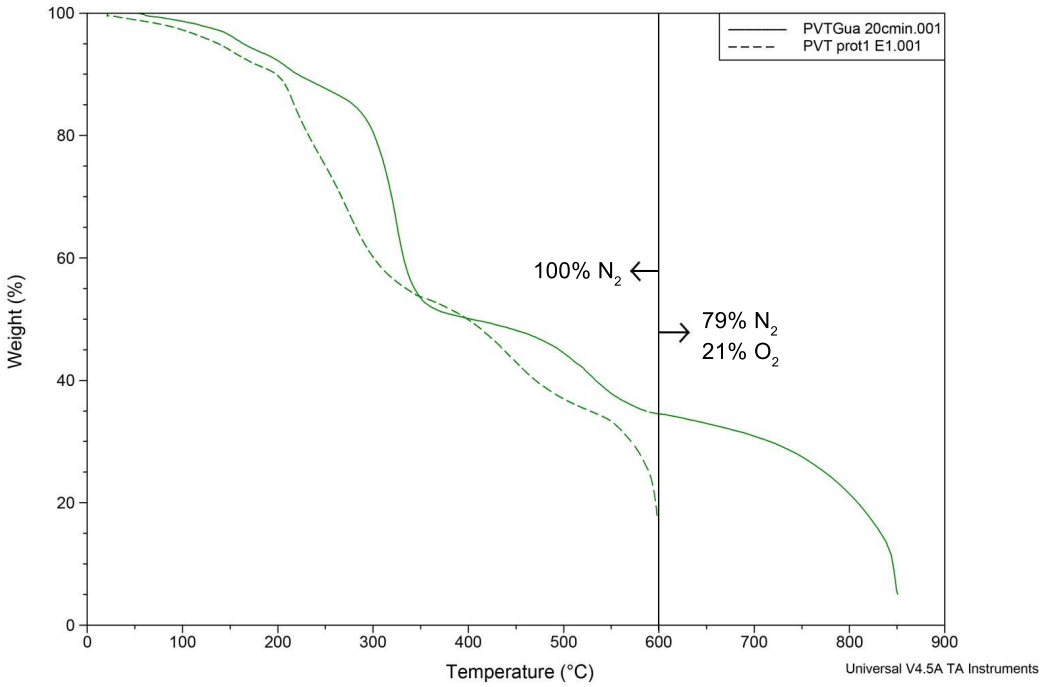

Figure 4.22 Analyse thermogravimétrique du polyélectrolyte de Gua·PVT, 20°C/min

4.5.2 Gonflage de polyélectrolytes de PVT

Plusieurs agents gonflants ont été utilisés pour vérifier l'uniformité de leur mélange avec les polyélectrolytes utilisés, en plus de leur gonflage dans les plages de température jugées sécuritaires une fois les tests de DSC complétés. Les agents gonflants utilisés sont illustrés à la figure 4.23.

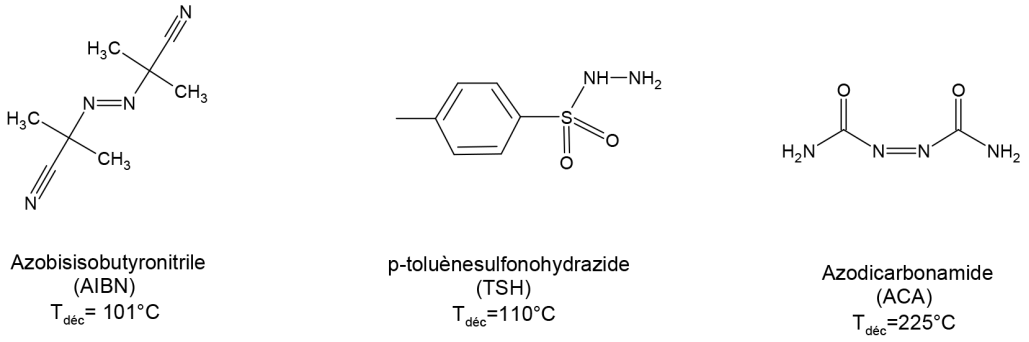

Figure 4.23 Agents gonflants utilisés avec les polyélectrolytes de PVT

Les résultats de tests sommaires de décomposition et de gonflage de mousses de poly(guanidinium 5-vinyltétrazolate) avec ces agents gonflants indiquent que le meilleur candidat est de loin l'AIBN. Le désavantage majeur du TSH est sa décomposition très lente à une température un peu plus élevée que celle de l'AIBN. Le résultat obtenu pour le TSH au cours des tests de gonflage à l'air libre était une mouse beaucoup moins gonflée, étant donné que la viscosité du polymère augmente continuellement, à mesure que l'eau s'en évapore au-delà de 100°C. Dans le cas du ACA, son utilisation n'est pas du tout recommandée étant donné sa décomposition très lente près des températures critiques des polymères (même en y ajoutant des catalyseurs de décomposition) et la difficulté d'obtenir un mélange uniforme avec le polymère, étant donné qu'il n'était pas miscible avec celui-ci. Ces deux agents gonflants sont donc à éviter dans le cadre de cette application.

Dans le cas de l'AIBN, en plus d'être miscible avec les polyélectrolytes, sa décomposition lente à environ 60°C et rapide à environ 100°C en font un agent gonflant idéal pour ces polymères, sans avoir besoin d'atteindre des températures plus élevées et potentiellement dangereuses. La plage de températures possibles de gonflage avec ce même agent donne aussi une flexibilité appréciable quant à la viscosité du mélange, ce qui permet d'atteindre des taux de gonflement beaucoup plus élevés que dans les autres cas. Les résultats des tests de gonflage à l'AIBN sont présentés au tableau 4.13.

Les résultats de tests de gonflage montrent que certains polyélectrolytes sont plus efficacement gonflés que d'autres. Par exemple, le Gua·PVT était plus visqueux que les autres

Tableau 4.13 Mousses de polyélectrolytes de PVT

Polyélectrolyte	**Gonflage max** (1% AIBN)	**Hygroscopicité** (50% HR)	**Hygroscopicité** (100% HR)
$PVTH^+N_3^-$	+150%	1.9%	3.1%
$PVTH^+NO_3^-$	+633%	4.2%	4.6%
$PVTH^+ClO_4^-$	+373%	19.6%	27.9%
Gua^+PVT^-	+87%	6.7%	11.6%
K^+PVT^-	+116%	13.2%	27.6%
Li^+PVT^-	+160%	14.8%	20.8%
Gua^+-PVT-ClO_4^-	+423%	3.3%	3.4%
$PVTH^+NO_3^-$-ClO_4^-	+392%	4.1%	4.6%

polyélectrolytes, ce qui a diminué l'efficacité du gonflage pour atteindre seulement une valeur de +87% par rapport à la hauteur initiale de l'échantillon. À l'inverse, les polyélectrolytes faits à partir de HNO_3 montrent les taux de gonflement les plus élevés (jusqu'à +633%) du fait que la viscosité de ces mélanges est beaucoup plus faible pour des contenus en eau semblables. Un autre fait intéressant est qu'un mélange de guanidine et de perchlorate atteint aussi un taux de gonflement remarquablement élevé à +423%, soit plus que le PVT·$HClO_4$ ou le Gua·PVT. Un exemple d'échantillon avant et après gonflage est illustré à la figure 4.24.

Autres données très importantes au niveau du gonflage : étant donné la surface d'échange augmentée avec l'air ambiant et leur haute porosité, certaines mousses de polyélectrolytes exhibaient une hygroscopicité importante. Dans la plupart des cas, les échantillons portant seulement une petite quantité d'humidité manifestent des propriétés mécaniques idéales : ils étaient légèrement élastiques et très tenaces. C'est le cas pour toutes les mousses obtenues sauf celles du PVT·HNO_3 et du PVT·HN_3, qui n'absorbent que très peu d'humidité et restent rigides après le séchage initial. À l'inverse, les polyélectrolytes les plus hygroscopiques étaient le K·PVT, le Li·PVT et le PVT·$HClO_4$: ceux-ci devenaient beaucoup plus élastiques et perdaient leur rigidité une fois humides. Sous l'effet de l'humidité, le PVT·$HClO_4$ voyait aussi ses propriétés de combustion légèrement affectées : sa réaction au choc thermique une fois humide était plus lente et un peu moins énergétique (déflagration au lieu d'une explosion). Autre fait intéressant au sujet du mélange guanidine/perchlorate : à l'opposé des deux polyélectrolytes individuels, le mélange se démarque par sa faible hygroscopicité et sa bonne ténacité, à sec et une fois humide.

Des échantillons de mousses de polyélectrolytes ont été moulés à l'aide d'une presse hydrau-

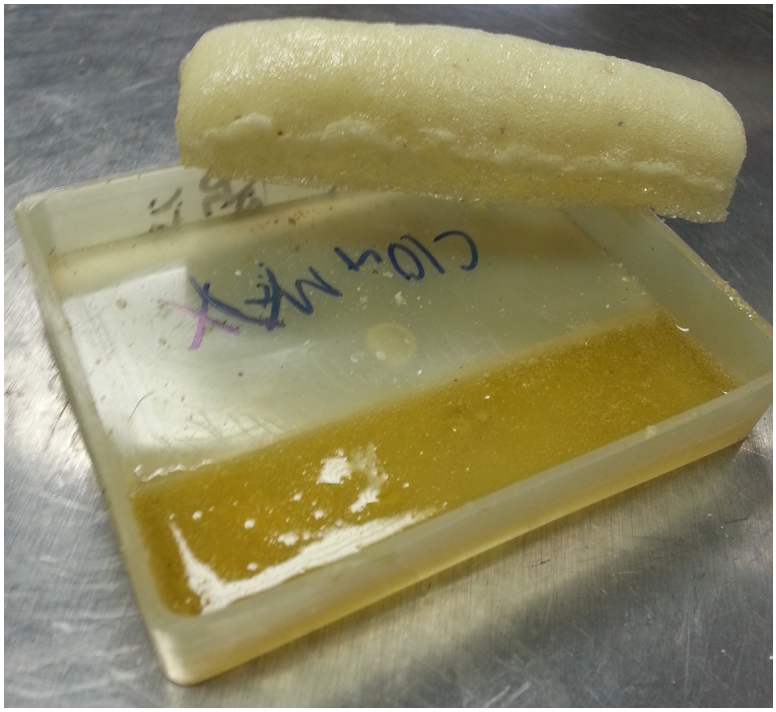

Figure 4.24 Échantillons avant et après le gonflage, 1%AIBN, t_i=3.2mm

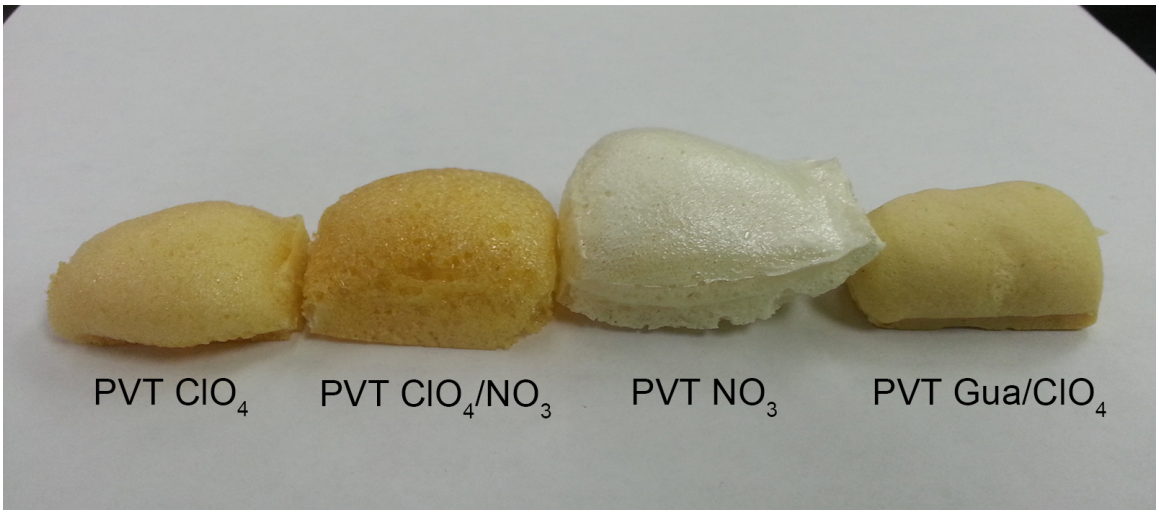

Figure 4.25 Différents échantillons de polyélectrolytes après gonflage, 1%AIBN, t_i=3.2mm

lique chauffée à partir de feuilles de polyélectrolytes mélangés avec l'agent gonflant. Ces feuilles sont découpées selon la largeur et la longueur voulues et empilées (0.5 à 3.5g) pour obtenir le taux de gonflement souhaité pour chaque échantillon, étant donné le volume fixe du moule. Le taux de gonflement maximal obtenu dans ces moules est déterminé par l'apparence de l'éprouvette, soit la première qui ne présente pas de défaut visible.

Figure 4.26 Gonflage d'éprouvettes de PVT·$HClO_4$, 3 incomplètes et 1 complète (+225%)

⚠ : la température de gonflage des éprouvettes a initialement été fixée à 50 degrés au-dessous de leur température de décomposition en DSC. Le gonflage d'une éprouvette de PVT·HNO_3 à 125°C a cependant mené à un emballement et à une détonation de cet échantillon dans le moule. Étant donné la petite quantité utilisée, aucun dégât n'a été constaté. Il est probable que la pression dans le moule (entre 3 et 5 tonnes) ait accéléré l'oxydation du polymère ou des parois de laiton par les vapeurs de HNO_3 (T_b=82°C) émises à cette température. Aucun autre polyélectrolyte ne démontrait de signes de dégradation dans la plage de températures choisies. Ce problème a aussi été atténué par la suite en utilisant un moule possédant deux petits canaux circulaires (D<0.5mm) limés aux extrémités des éprouvettes pour évacuer les gaz dégagés lors du gonflage.

Tableau 4.14 Moulage d'éprouvettes moussées de PE-PVT (12.75x70.00x5.00mm)

Polyélectrolyte	**Gonflage**	**T [°C]**	**Temps [min.]**	**Aspect**
$PVTH^+NO_3^-$	+326%	110	15	Très Fragile
$PVTH^+NO_3^-$	+106%	70	300	Fragile, dense
$PVTH^+ClO_4^-$	+298%	120	20	Molle, élastique
$PVTH^+ClO_4^-$	+335%	120	10	Souple, élastique
Gua^+-PVT-ClO_4^-	+264%	130	20	Souple
Gua^+-PVT-ClO_4^-	+82%	130	20	Dense, rigide
$PVTH^+NO_3^-$-ClO_4^-	+255%	70	300	Souple, élastique

Le taux de gonflement a évidemment un effet très important sur les propriétés mécaniques des éprouvettes moulées par compression. Par exemple, la majorité des éprouvettes dont le taux de gonflement dépassait 200% étaient soit très fragiles (PVT·HNO_3), soit trop souples et élastiques (PVT·$HClO_4$). De plus, les échantillons de PVT·$HClO_4$ et de PVT·HNO_3HClO_4

plus denses ne conservaient pas leur forme une fois sortis du moule : l'utilisation de 1% d'agent gonflant (AIBN) en plus de l'élasticité élevée de ces mousses créait des contraintes à l'intérieur du moule qui faisaient gonfler l'échantillon au moment du démoulage. Des essais pourraient alors être réalisés sur des polyélectrolytes avec une fraction beaucoup moins élevée d'agent gonflant, entre 0.1 et 0.25% pour obtenir des mousses plus denses.

Suite au moulage, une petite quantité d'eau (entre 3% et 9%) reste présente dans les échantillons et permet aux mousses d'être souples. Dans tous les cas sans exception, les éprouvettes séchées au four devenaient fragiles et cassantes. Dans le but de conserver une certaine élasticité et une certaine ténacité des échantillons moulés, la suite des tests s'est déroulée sur ces polyélectrolytes non séchés. L'hygroscopicité des échantillons testés en DMA est aussi disponible au tableau 4.15.

Les éprouvettes les plus rigides obtenues ont été testées en analyse mécanique dynamique (DMA) pour déterminer si une température de transition vitreuse et un aperçu des modules de conservation et de perte pouvaient être obtenus.

Tableau 4.15 Résultats de tests d'analyse mécanique dynamique des mousses de PE-PVT

Polyélectrolyte	**Gonflage**	**%H_2O**	**T_g [°C]**	**A [μm]**	**G' (23°C) [MPa]**
$PVTH^+NO_3^-$	+106%	3.1%	49	30	280
$PVTH^+ClO_4^-$	+298%	9.2%	1	35	<5
$PVTH^+ClO_4^-$	+153%	5.7%	0	35	<5
Gua^+-PVT-ClO_4^-	+108%	6.2%	33	25	320
Gua^+-PVT-ClO_4^-	+130%	6.0%	37	25	224
$PVTH^+NO_3^-$-ClO_4^-	+90%	6.6%	15	30	57

Contrairement aux tests de DSC, les tests de DMA ont permis de déterminer assez précisément la température de transition vitreuse de tous les polyélectrolytes testés (voir tableau 4.15). L'écart existant entre chaque température de transition montre que chaque électrolyte affecte très différemment le polymère formé, en plus de montrer l'effet de l'ajout d'un électrolyte dans un mélange, comme dans le cas du Gua·PVT·$HClO_4$, dont la température de transition est beaucoup plus élevée que celle du PVT·$HClO_4$, qui est malléable à température pièce.

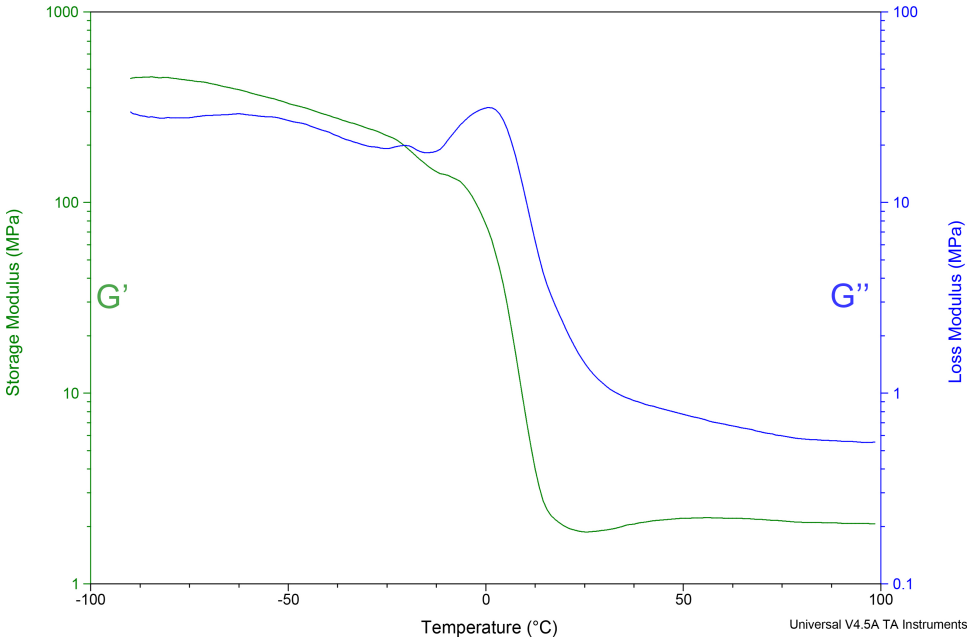

Figure 4.27 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·$HClO_4$ (gonflée à +298%), 3°C/min

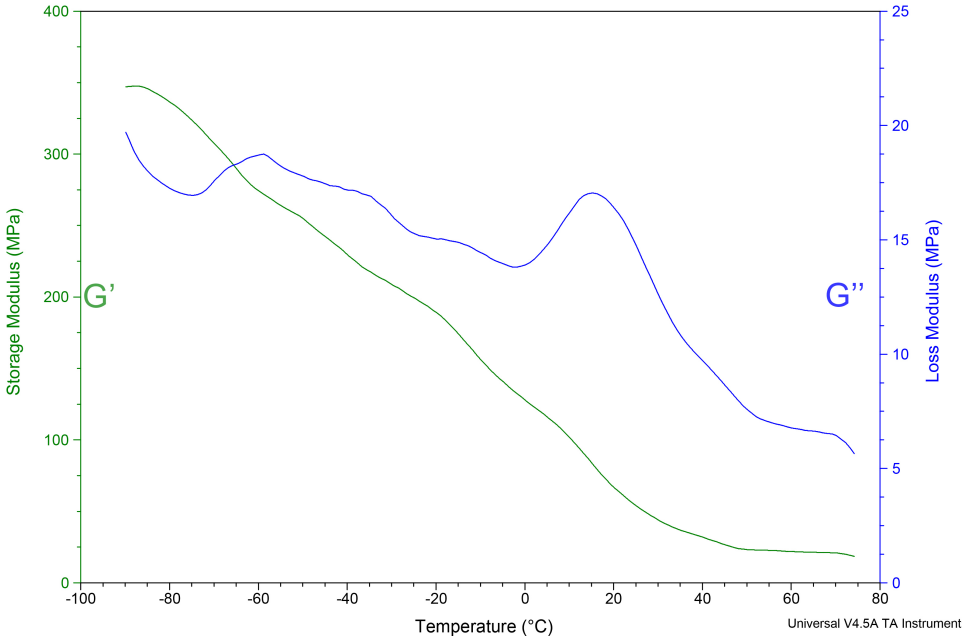

Figure 4.28 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·$HClO_4HNO_3$ (gonflée à +90%), 3°C/min

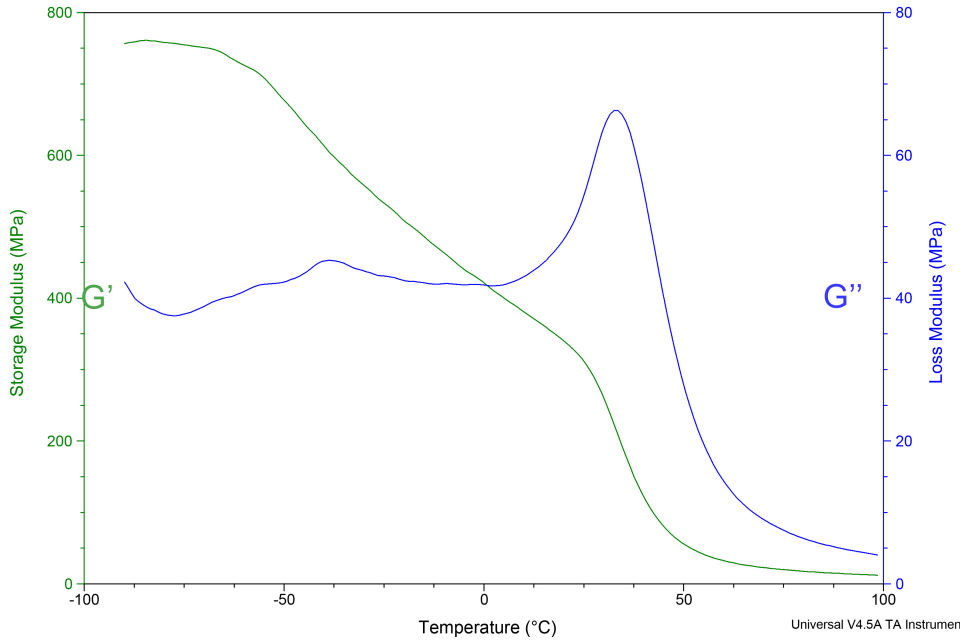

Figure 4.29 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de Gua·PVT·$HClO_4$ (gonflée à +108%), 3°C/min

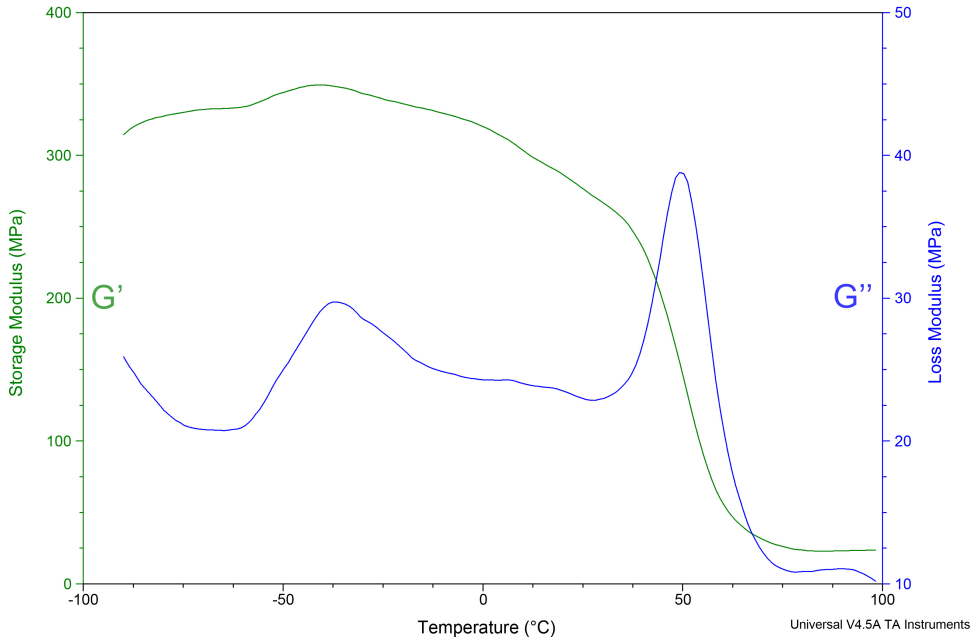

Figure 4.30 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·HNO_3 (gonflée à +106%), 3°C/min

CHAPITRE 5 DISCUSSION ET RECOMMANDATIONS

5.1 Esters itaconiques et maloniques

Les résultats d'analyse FTIR montrent que les esters visés ont été produits avec une certaine quantité d'impuretés résiduelles. Les tests effectués par la suite montrent par contre qu'une grande partie de ces impuretés a été séparée par chromatographie. Le rendement de réaction du TClM est cependant moins élevé que celui rapporté par Kumari et al. (2013b), à 71% contre 81% pour la publication. Le rendement d'azoturation est sensiblement identique à celui rapporté (78-79%).

Suite à la présentation de ces résultats, il est possible d'affirmer que certaines réactions d'estérification ne sont pas encore optimisées, étant donné la substitution incomplète de ces esters. Au niveau des rendements, une attention particulière devrait être portée à l'étape de la séparation et de la purification, qui diminue un peu le rendement global. La purification par chromatographie en colonne de gel de silice ne pourrait non plus être appliquée à plus grande échelle dans un procédé industriel et une alternative devrait être envisagée pour éviter la présence de contaminants dans les étapes subséquentes.

5.1.1 Recommandations :

Une option à considérer pour améliorer le rendement serait d'augmenter l'excès d'alcool utilisé pour pousser l'équilibre de la réaction plus loin, quitte à ce qu'une distillation sous vide à plus haute température ou à plus basse pression soit nécessaire pour évaporer la totalité des alcools utilisés (2-chloroéthanol : T_b=129°C, 1,3-dichloro-2-propanol : T_b= 174°C). Ces alcools font d'ailleurs partie des impuretés présentes dans les esters après purification, étant donné leur polarité semblable à celle du produit visé. En choisissant cette approche, l'impact sur le coût des esters ne serait pas très important, compte-tenu du prix très abordable des alcools utilisés et la possibilité d'en recycler une partie. En améliorant la première étape vers la synthèse de monomères fonctionnalisés, il pourrait être possible d'améliorer la synthèse de tous les polymères visés.

D'autres acides carboxyliques plus avantageux pourraient aussi être utilisés dans le but d'obtenir des propriétés différentes dans les polymères (voir figure 5.1). En gardant comme objectif de limiter le coût potentiel des polymères énergétiques visés, un nouvel acide, comme l'acide oxalique, pourrait remplacer l'acide malonique pour diminuer encore plus le contenu en carbone des esters azoturés ou alkynés utilisés dans la synthèse de polymères par cy-

cloaddition. D'autres acides carboxyliques halogénés pourraient aussi être considérés, comme l'acide 3-chloropropionique, qui pourrait céder un ester à 3 fonctionnalités à bas coût, sans avoir recours à une estérification double. D'autre part, les esters acryliques ont toujours été considérés comme des choix potentiels à la copolymérisation avec l'acrylonitrile, étant donné la disponibilité de ce réactif. Le choix d'utiliser l'acide itaconique a été fait par souci d'augmenter le contenu énergétique, alors que l'acide acrylique pourrait tout de même être plus facile à copolymériser avec l'acrylonitrile et donner un copolymère avec une unité répétitive de plus petite masse molaire.

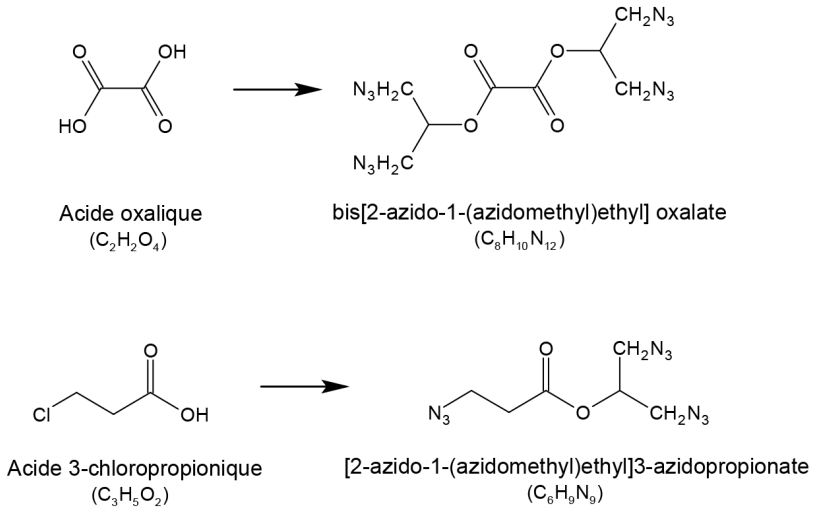

Figure 5.1 Exemples d'esters possibles en remplacement des esters maloniques

En résumé, le travail effectué au niveau de l'esterification d'acides dicarboxyliques démontre que la synthèse d'esters azoturés est possible au-delà des exemples démontrés par Kumari et al. (2013b) avec les acides malonique et glutarique. L'esterification de l'acide itaconique avec les même alcools a été complétée avec succès en utilisant deux alcools différents, sans occasionner la polymérisation excessive du monomère *in-situ*.

5.2 Polymères de cycloaddition de triazoles (TCP)

Les synthèses de divers copolymères énergétiques par cycloaddition de triazole ont été effectuées avec un succès relatif. En dehors de quelques exemples dans la littérature de copolymères-blocs inertes polymérisés d'une manière semblable (voir Srividhya et al. (2009)), les polymères obtenus forment une nouvelle famille d'élastomères thermoplastiques énergétiques abordables qui n'ont pas fait l'objet d'études jusqu'à présent. Le comportement de ces nouveaux polymères se situe à l'opposé du spectre de propriétés mécaniques démontrées par les copolymères de PVT : dans presque tous les cas, ils sont relativement mous et présentent des propriétés de mélange très intéressantes. Par contre, la méthode utilisée pour leur synthèse ne semble pas encore être à point, étant donné que la reproductibilité des polymères obtenus laisse encore à désirer et que leur masse moléculaire apparaît comme plutôt faible, étant donné leur viscosité en solution trop faible pour en faire l'analyse par viscosimétrie.

Le mécanisme de polymérisation utilisé (par étapes, voir section 2.4.2) pourrait expliquer les problèmes de reproductibilité et de masse moléculaire : dans une polymérisation par étapes, la longueur des chaînes varie de manière exponentielle en rapport avec la conversion. La présence d'impuretés réactives (ex : esters monosubstitués) expliquerait l'arrêt de la croissance des chaînes près de la fin de la réaction, selon la proportion d'impuretés présentes dans les réactifs (voir figure 5.2). Un moyen efficace pour améliorer les propriétés mécaniques et la reproductibilité des TCP serait donc de trouver des moyens plus efficaces de purifier les monomères ou de trouver des monomères dont la synthèse et la séparation seraient moins difficiles en laboratoire.

D'autre part, un aspect moins avantageux de ces nouveaux polymères est leur contenu énergétique modéré : cette baisse est due à l'utilisation de monomères inertes ou peu énergétiques (BPM, DAzM) en proportions importantes, face à un seul monomère fortement énergétique (TAzM) dans la synthèse du polymère global. Le résultat final est toutefois loin d'être décevant, avec une fraction d'azote entre 25% et 30% et un bilan d'oxygène acceptable (-115% à -125%), comparables à d'autres polymères liants dont des mélanges réticulés de GAP (%N=25 à 40%, OB=-120 à -135%, selon la méthode).

L'utilisation de monomères à 2 fonctionnalités (DAzM, BPM), portant des atomes de charges opposées (C=O, CH_2), a beaucoup amélioré la thermoplasticité et l'élasticité du copolymère : les sections linéaires avec moins d'encombrement stérique ont plus de possibilité de former des liens intermoléculaires réversibles (liens permanents Van der Waals), comme illustré à la figure 2.1. Ceci explique le comportement élastique des copolymères DAzM-TAzM-BPM contrairement à ceux formés de TAzM-BPM, qui sont un peu plus rigides et moins tenaces.

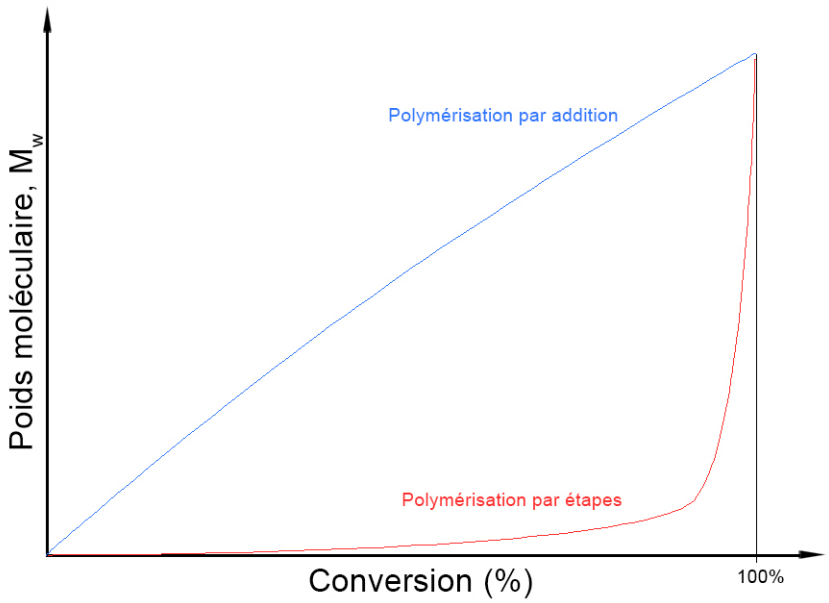

Figure 5.2 Illustration de la relation entre le poids moléculaire et la conversion des monomères pour deux types de polymérisation, adapté des équations de Carothers (Cowie, 1991)

Recommandations : Des améliorations du contenu énergétique pourraient être tentées en modifiant une partie des monomères utilisés. Par exemple, le BPM pourrait faire place à d'autres dialcynes moins massifs pour diminuer la fraction d'inertes du mélange, ou à d'autres portant des fonctions énergétiques (voir figure 5.3). Ces alternatives devraient avoir un coût comparable à celui du BPM et offrir plus d'options quant à leur modification chimique. Par exemple, le 4,4-dicyano-hepta-1,6-diyne pourrait être un candidat intéressant étant donné sa bonne stabilité thermique (T_m=72°C, T_{dec}=240°C) et la possibilité d'y ajouter deux cycles de tétrazole (Schmitt et al., 1998).

Afin d'améliorer le contenu énergétique du polymère, une partie du monomère azoturé bis-fonctionnel pourrait aussi être remplacée. Si les nouveaux monomères sont des alkyles diazoturés, leur sensibilité et leur toxicité ne doivent pas être problématiques. Ces contraintes laissent quelques composés intéressants qui n'ont pas encore été étudiés dont les esters de la figure 5.1 mais aussi d'autres composés illustrés à la figure 5.4. Parmi ces nouveaux composés, le 3-azido-1-propyne, mentionné à la section 2.6.5, est un candidat intéressant car il pourrait être généré en solution à partir de bromure propargylique (Houser and Humbert, 1973) pour augmenter le contenu énergétique et la rigidité du copolymère TAzM/DAzM/BPM. Certaines précautions devraient cependant être prises dans cette synthèse, étant donné qu'au moins une source rapporte ce mélange, et possiblement le dimère produit, comme étant sensible (Smith, 1954). Des azotures d'acyles ont aussi déjà fait l'objet d'études et peuvent céder

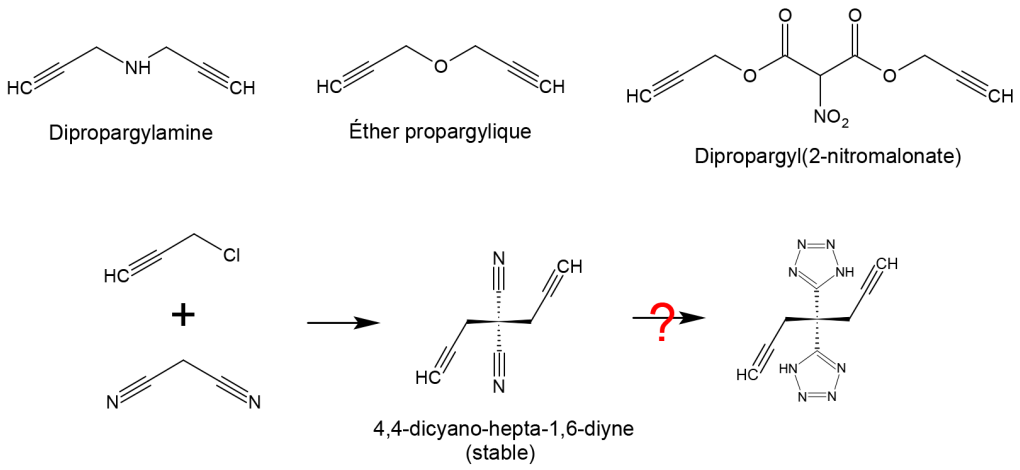

Figure 5.3 Exemples de dialcynes possibles en remplacement du BPM

des cycles d'oxazoles avec une bonne régiosélectivité (Cano et al., 2011) et pourraient aussi être considérés comme des alternatives au DAzM.

Finalement, l'utilisation d'un catalyseur devrait être envisagée pour réduire le temps de polymérisation vers un délai raisonnable (quelques jours au plus). Par exemple, la polymérisation en solution concentrée d'eau, avec l'aide d'un halogénure de cuivre (I) activé comme catalyseur, pourrait améliorer le taux de conversion de la réaction, même dans le cas de substrats avec un grand encombrement stérique (Hiroki et al., 2013).

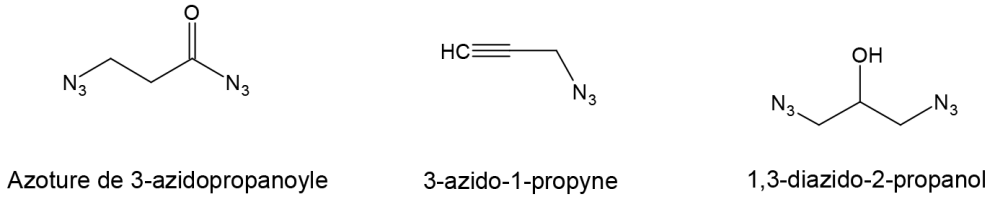

Figure 5.4 Exemples d'azotures difonctionnels possibles en remplacement du DAzM

Pour clore cette section sur les TCP et les esters maloniques, ce travail, effectué sur la polymérisation par addition d'esters multifonctionnels énergétiques, ouvre la voie vers la synthèse d'une nouvelle famille de polymères énergétiques très peu présents dans la littérature, encore moins pour ceux possédant des propriétés thermoplastiques. Étant donné que cette section ne représentait initialement pas l'intérêt principal du projet de recherche et que ces résultats ont été obtenus d'une manière inattendue, très peu d'options ont été explorées et plusieurs aspects méritent encore d'être perfectionnés. En tenant compte des suggestions apportées dans le but d'améliorer le contrôle sur la polymérisation et sur le poids moléculaire des

produits ainsi que le contenu énergétique des monomères utilisés, plusieurs nouveaux thermoplastiques énergétiques pourraient être développés en se basant sur des matériaux de coût très bas comme les acides carboxyliques biosourcés.

5.3 Cyclisation de polymères et de copolymères commerciaux d'acrylonitrile

5.3.1 Cyclisation de polyacrylonitrile

La cyclisation de polymères commerciaux d'acrylonitrile a été complétée en suivant le protocole publié initialement par Huang et al. (2004). Dans l'ensemble, les polymères énergétiques obtenus montrent des taux de conversion variables, mais une tendance semble confirmer certaines observation rapportées dans cette publication, comme l'effet bénéfique de la masse molaire du polymère sur le rendement de la réaction. Un aspect qui semble avoir été omis de cette publication est que les polymères d'acrylonitrile de haute masse moléculaire avaient une solubilité très réduite dans la solution de DMF utilisée, ce qui menait à leur précipitation spontanée au cours de leur conversion en PVT et donc l'arrêt total de l'agitation après seulement 2 heures, en moyenne. Ce problème était à l'origine d'une partie du manque de reproductibilité dans le cas du polymère de haute masse moléculaire, mais ne pouvait expliquer la variation des résultats pour ceux dont la masse moléculaire était moins élevée.

Deux solutions ont été élaborées pour éviter la précipitation massive du PVT dans le milieu réactif : augmenter graduellement la quantité de solvant utilisée au cours de la réaction ou modifier continuellement le pH du milieu de réaction pour améliorer la solubilité du PVT dans le solvant. Dans le premier cas, l'utilisation d'une plus grande quantité de DMF augmente significativement le volume de déchets produits au terme de la séparation et n'est pas une solution idéale dans l'optique de la mise à l'échelle du procédé. Dans le second cas, de l'acide chlorhydrique est ajouté lentement au mélange réactionnel pour forcer la solubilisation du polymère. Un effet secondaire de l'ajout de HCl à chaud dans ce mélange est la formation in-situ d'acide hydrazoïque (HN_3) à partir de l'excès de NaN_3, qui mène à la décoloration brunâtre du PVT par la décomposition partielle de cet acide.

Recommandation : Une autre voie possible vers la synthèse de PVT de haute masse moléculaire pourrait utiliser la cyclisation en milieu aqueux, employée par Miller and Williams (2010), dont l'augmentation du volume de réaction pourrait être une possibilité économique si les équipements disponibles permettent de travailler sous pression (eau saturée à 135°C, donc ∼3atm).

Au niveau des propriétés du PVT obtenu, contrairement aux données rapportées par Huang et al. (2004), les polymères avec les plus haut taux de conversion n'affichent pas systématiquement de température de fusion et les tests de DSC effectués montrent que ces pics de fusion ne sont pas toujours uniformes dans un même échantillon. Étant donné la proximité de ce pic endothermique très près de la température de décomposition du PVT, il est probable

que la fusion du polymère soit en fait une étape de sa décomposition et non un résultat de sa cristallinité.

5.3.2 Cyclisation de copolymères d'acrylonitrile

Au niveau de la cyclisation de copolymères commerciaux, plusieurs de ces réactions ont produit des résultats assez prometteurs quant à l'utilisation de copolymères avec une partie inerte, dans le but de modifier les propriétés mécaniques du mélange. Un de ceux-ci serait le copolymère de butadiène, qui pourrait être reproduit en proportions différentes pour permettre au PVT de perdre sa fragilité. Dans le cas des fibres de modacrylique, le résultat souhaité n'a pas pu être obtenu, étant donné la décomposition du polymère en milieu réactif sous toutes les conditions de réaction considérées. Contrairement aux résultats de Sproll (2009), aucun produit polymérique n'a pu être récupéré selon les mêmes conditions de réaction. Cette décomposition est analogue au cas de l'azoturation de polyuréthanes de bronopol tentée par Lavoie (2012), où les polymères contenant des halogènes secondaires se décomposaient au cours de la réaction. Le mécanisme de décomposition proposé pour expliquer ce phénomère est illustré à la figure 5.5 pour le PVDC, et peut s'appliquer à tous les polymères dont la substitution nucléophile vise un atome lié à un carbone de la chaîne principale (halogène secondaire ou tertiaire) (Crompton, 2012). Une solution à ce problème serait d'utiliser des copolymères dont l'azoturation serait possible seulement à partir d'halogènes primaires, pour éviter la scission des chaînes polymériques.

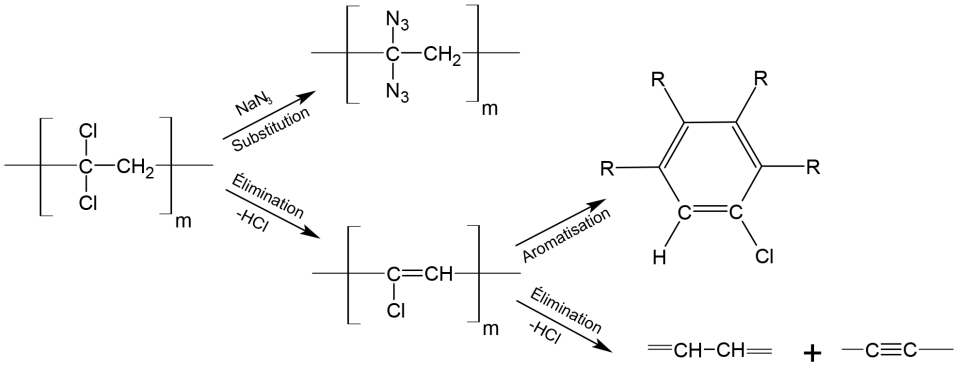

Figure 5.5 Mécanisme de décomposition par élimination/aromatisation du PVDC, proposé par Crompton (2012)

5.4 Polymérisation par addition radicalaire

La polymérisation par addition radicalaire a été employée dans le but de créer de nouveaux copolymères d'acrylonitrile, qui n'avaient jamais encore été étudiés, pour en faire des copolymères énergétiques. Les exemples de copolymères de 5-vinyltétrazole présents dans la littérature sont rares et il est difficile de les comparer étant donné la fonctionnalité très différente des comonomères choisis. Dans plusieurs cas, le monomère privilégié était le styrène (Tsarevsky et al., 2004) ou un dérivé, soit le 4-chlorométhylstyrène (Mahkram et al., 2013), dont la copolymérisation avec l'acrylonitrile est assez bien documentée. Le choix d'utiliser des esters halogénés d'acide itaconique dans la copolymérisation d'acrylonitrile est un pas dans une direction moins bien documentée, même si l'acide et quelques esters itaconiques sont connus pour être polymérisables avec l'acrylonitrile, surtout dans le but d'en faire des précurseurs de fibre de carbone (Rwei et al., 2013; Sen and Sarac, 2014).

Les résultats obtenus suggèrent que la masse molaire des copolymères produits est relativement faible : les taux de cyclisation maximaux obtenus pour les copolymères d'itaconates ne dépassent pas 69%, dans des conditions de réaction identiques à celles utilisées pour les PAN commerciaux. Outre que le taux de cyclisation plus bas, la faible masse moléculaire impacte aussi la résistance mécanique des polymères produits, qui sont relativement fragiles et peu tenaces. Les masses moléculaires de ces polymères n'ont cependant pas pu être déterminées expérimentalement, étant donné l'insolubilité de ces polymères dans les solvants organiques permettant d'en faire la chromatographie liquide. Les résultats de ces copolymères peuvent toutefois être comparés à ceux du PAN obtenu en laboratoire, dont la masse moléculaire a été déterminée par viscosimétrie à environ 32 000g/mol, ce qui permet une estimation grossière de la masse moléculaire des polymères majoritairement formés d'acrylonitrile.

La reproductibilité des polymères obtenus entre 24 heures de réaction et 96 heures de réaction n'est pas idéale : dans tous les cas, le rendement est légèrement plus élevé pour le temps de réaction plus long, mais les propriétés observées pour les mêmes concentrations de départ ne sont pas tout à fait équivalentes. Ces différences sont attribuées au protocole utilisé, une réaction de polymérisation en "batch" où, après un certain temps de réaction, la variation de concentration de chaque réactif commence à avoir un effet sur le contrôle de la composition du produit final. En référence au tableau 2.2, si la vitesse de copolymérisation globale dépend des quatre constantes k_{xy} et des concentrations de chaque monomère, l'épuisement d'un monomère peut faire place à la polymérisation plus rapide que prévue du second monomère, étant donné que le nombre de chaînes actives reste élevé, en fonction de la concentration d'initiateur utilisé (Cyanamid, 1959).

Recommandation : Un moyen de contourner ce problème est d'effectuer des synthèses "batch" sur des temps de réaction plus courts en recyclant les monomères pour éviter le gaspillage, ou encore d'élaborer un procédé de polymérisation en continu ou en mode "semi-batch" pour contrôler la concentration des monomères présents. En documentant d'avantage la cinétique de polymérisation, il serait possible d'obtenir un copolymère avec la composition exacte nécessaire pour atteindre la thermoplasticité observée dans quelques échantillons de PAN-DAzI : d'autres efforts pourraient être entrepris pour en déterminer les paramètres cinétiques de réaction.

D'autre part, les comonomères ajoutés à l'acrylonitrile pourraient aussi être substitués avec d'autres monomères : l'acide itaconique pourrait simplement faire place à l'acide acrylique, dont l'estérification se ferait d'une manière plus fiable. Des monomères halogénés, répondant aux nouveaux critères identifiés à la section 5.3.2, comme le très abordable chlorure d'allyle, pourraient aussi faire l'objet d'études de copolymérisation avec l'acrylonitrile. Il serait aussi envisageable d'effectuer des tests de cyclisation de tétrazoles sur d'autres monomères portant plusieurs groupes de nitrile, dans le cas où des copolymères plus énergétiquement denses seraient désirables. Ces monomères sont toutefois souvent très toxiques et des précautions additionnelles devraient être prises pour leur polymérisation (Sandler, 1974; Ferris and Orgel, 1965). Des exemples de monomères considérables sont à nouveau illustrés à la figure 5.6.

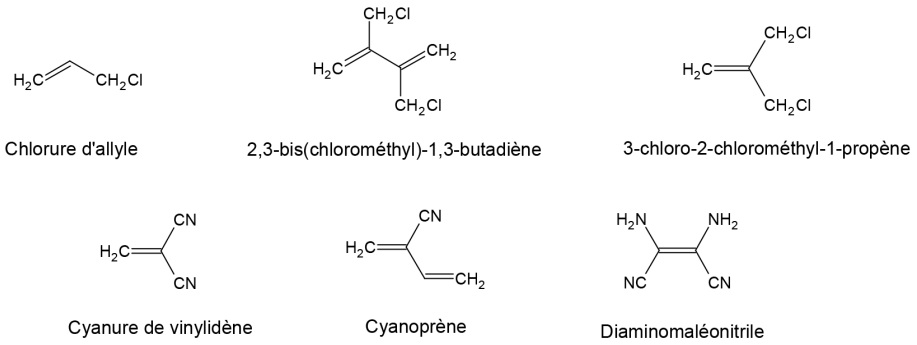

Figure 5.6 Autres monomères possiblement copolymérisables avec l'acrylonitrile

En conlusion à cette section de cyclisation du polyacrylonitrile et des copolymères, les résultats obtenus indiquent que l'acrylonitrile peut être successivement copolymérisé et cyclisé dans le but d'en faire un copolymere de PVT dont les propriétés peuvent être modifiées selon la nature des comonomères utilisés. Dans quelques cas, une certaine thermoplasticité peut être retrouvée pour le copolymère final (PVT-DAzI) ou pour une pâte humide du polymère/polyélectrolyte obtenu (PVT-PIA). D'autre monomères plus simples pourraient être utilisés pour obtenir des copolymères moins affectés par l'encombrement stérique lors de la

polymérisation, ou par des impuretés apportées par l'étape de synthèse de ces monomères. Dans le cadre des objectifs fixés pour ce projet, les copolymères les plus prometteurs sont les copolymères de PVT-DAzI et les polyélectrolytes de PVT-PIA, qui présentent tous les deux un certain comportement thermoplastique.

5.5 Polyélectrolytes de PVT

5.5.1 Synthèse de polyélectrolytes de PVT

En considérant que la grande majorité des polyélectrolytes obtenus peuvent être mis en forme comme des thermoplastiques à condition qu'ils soient mouillés (10-20% d'eau, qui peut être séché suite au moulage), les quelques électrolytes testés donnent une idée du très grand nombre de possibilités de modifications du PVT pour en faire différents thermoplastiques. Un des cas les plus simple est celui du Li·PVT, dont la substitution complète n'ajoute qu'au plus 7% de masse inerte au PVT pour lui permettre de devenir thermoplastique, étant donné la très petite masse de l'ion de lithium.

Les synthèses de polyélectrolytes à partir d'électrolytes réactifs alcalins et acides ont conduit à quatre polymères particulièrement intéressants. De ceux-ci, tous les polyélectrolytes acides sont des polymères qui n'étaient pas recensés dans la littérature à ce jour. Contrairement à certains sels de tétrazoles connus, les polyélectrolytes obtenus n'étaient pas sensibles à la friction et à l'impact, mêmes les perchlorates (ClO_4^-) et les azotures (N_3^-), dont les sels sont généralement sensibles (voir Gao and Shreeve (2011)). Des tests normalisés devraient être effectués pour en déterminer les valeurs précises de sensibilité (impact BAM, friction avec pendule).

Certains polyélectrolytes formés à partir de mélanges de différents électrolytes démontrent des propriétés très intéressantes : par exemple, le mélange Gua·PVT·$HClO_4$, à la fois moins hygroscopique que le Gua·PVT ou le PVT·$HClO_4$, présente une résistance thermique dépassant de loin celle du PVT·$HClO_4$, en plus de propriétés mécaniques légèrement améliorées. Certaines de ces nouvelles propriétés des mélanges d'électrolytes peuvent être dues aux attractions entre tétrazolates $(\text{-}CN_4)^-$ et tétrazoliums $(\text{-}CH_2N_4)^+$ au sein d'un même polymère, ce qui crée des structures complexes avec plus d'affinités entre ses chaînes que pour un polyélectrolyte simple.

Un problème associé à l'utilisation de certains acides, tel que mentionné à la section 4.5.1, est leur volatilité qui n'a pas permis d'obtenir des polyélectrolytes complètement substitués. Par ailleurs, un grand désavantage du PVT·$HClO_4$ est que sa décomposition génère une quantité importante d'acide chlorhydrique, très corrosif et dommageable pour l'environnement, alors qu'un des objectifs fixés était de trouver des alternatives azotées aux polymères énergétiques disponibles pour diminuer la corrosion due aux gaz chauds générés lors d'un tir en canon. L'utilisation de ce polyélectrolyte acide n'est donc pas souhaitable dans ces applications, mais il pourrait être très avantageux dans d'autres cas comme la propulsion de fusées.

Recommandation : Le protocole de synthèse devrait alors être modifié, pour fournir un excès de ces acides dès le début de l'évaporation de l'eau, ou pour effectuer une séparation efficace des vapeurs évacuées dans le cas où un grand excès d'acide pourrait entraîner un danger d'explosion (HN_3). L'avantage d'augmenter les taux de substitution est de pouvoir déterminer l'effet de chaque électrolyte sur le comportement du polyélectrolyte, surtout en combustion. Par exemple, le pourcentage théorique maximal d'azote pouvant être atteint dans le cas du PVT·HN_3 est de 71% et en ferait un des thermoplastiques énergétiques avec la plus grande fraction d'azote jusqu'à aujourd'hui (Pasquinet, 2012).
Il serait également possible d'obtenir des polyélectrolytes aux propriétés semblables à celles des perchlorates avec l'acide dinitraminique (voir figure 5.7), qui est stable en forme anionique en solution acide ou alcaline, pour des pH entre 1 et 15 (Agrawal and Hodgson, 2007). Des exemples de dinitramides de tétrazoliums, utilisant des sels de perchlorates comme intermédiaires, sont d'ailleurs recensés dans la littérature(Klapötke and Stierstorfer, 2009).

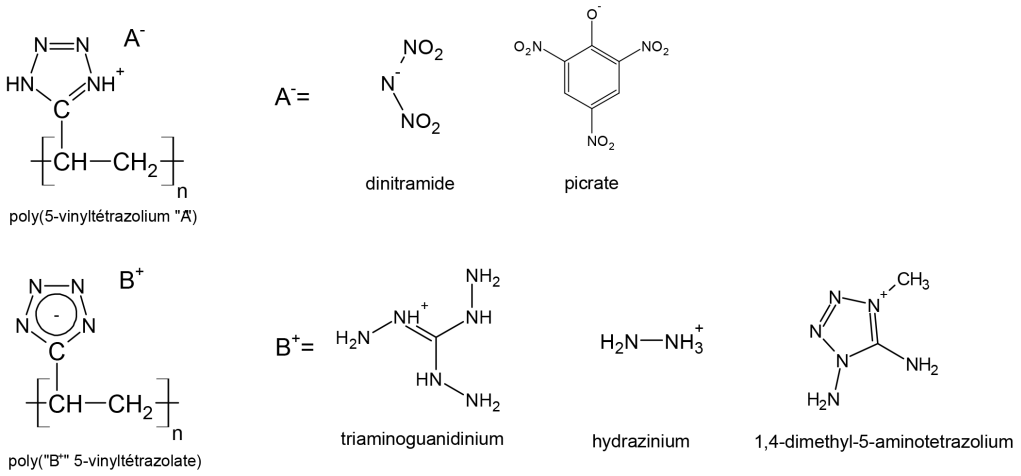

Figure 5.7 Autres polyélectrolytes de PVT possibles

Compte-tenu de leur disponibilité, d'autres électrolytes intéressants n'ont pas pu être testés. Certaines de ces possibilités sont illustrées à la figure 5.7. Un test, réalisé en ajoutant l'équivalent de 40% en masse de bistétrazolylamine (BTA·1H_2O) à un polyélectrolyte de PVT substitué à 50% a donné comme résultat une pâte homogène de polyélectrolyte thermoplastique. La possibilité d'en faire un mélange homogène suggère que les cycles de tétrazole de composés plus complexes tels que le BTA, HBT ou le 5-aminotétrazole, peuvent aussi être polarisés et se joindre à la structure du polyélectrolyte.

5.5.2 Mise en forme de polyélectrolytes de PVT

La mise en forme par moussage de certains polyélectrolytes a donné certain résultats impressionnants et d'autres inattendus. Étant donné le bon comportement thermique du mélange de Gua·PVT·$HClO_4$, ce mélange a été reproduit et testé en gonflage, tout comme un nouveau mélange de PVT·$HClO_4HNO_3$ pour tenter de trouver des mélanges aux propriétés mécaniques plus favorables.

Lors des tests, un résultat inattendu de décomposition explosive a été obtenu lors du moulage sous pression d'une mousse de PVT·HNO_3. Cette situtation a toutefois donné des informations importantes sur le comportement de ce polyélectrolyte à chaud en milieu clos, qui pouvait présenter certains dangers non identifiables en DSC. D'autre part, les mousses de PVT·HNO_3 possédaient toutefois des taux de gonflement maximaux très avantageux dus à leur viscosité assez faible en solution (en fonction de la fraction d'eau) et une très faible hygroscopicité, qui en font tout de même des candidats intéressants, malgré leur faible ténacité (tableau 4.14).

Les résultats de tests de gonflage les plus impressionnants étaient ceux des mélanges de différents électrolytes (Gua-ClO_4-NO_3), qui démontraient à la fois une hygroscopicité moins importante que pour chaque polyélectrolyte simple et des propriétés mécaniques améliorées dans tous les cas. Par exemple, la faible rigidité des mousses de PVT·$HClO_4$ était beaucoup améliorée par l'ajout d'une petite fraction de guanidine, alors que les problèmes entourant la ténacité et la température de transition vitreuse des mousses de PVT·HNO_3 étaient palliés en y ajoutant une fraction de perchlorate. La température de transition vitreuse des polyélectrolytes étudiés variait aussi en fonction de la composition du mélange d'électrolyte, qui pourrait être modifiée pour en optimiser les propriétés. Ces résultats démontrent que des mousses faites de plusieurs polyélectrolytes pourraient offrir les meilleures possibilités d'applications de polymères énergétiques moussés à partir du PVT.

Un autre avantage à tirer de l'utilisation stratégique des propriétés de ces mousses serait la possibilité d'exploiter les propriétés de différents polyélectrolytes de PVT, tous compatibles ; il serait possible d'empiler des feuilles de polymères différents avant d'effectuer leur gonflage pour former des éprouvettes "sandwich" avec des couches plus résistantes à l'extérieur et moins denses à l'intérieur. La possibilité d'utiliser différents polymères, comme de la nitrocellulose ou d'autres thermoplastiques énergétiques, serait alors extrêmement bénéfique pour créer des composites énergétiques avec des résistances mécaniques adéquates, à condition que ces matériaux demeurent compatibles à leur interface (voir figure 5.8).

Somme toute, les polyélectrolytes de PVT étudiés peuvent facilement être mis en forme par

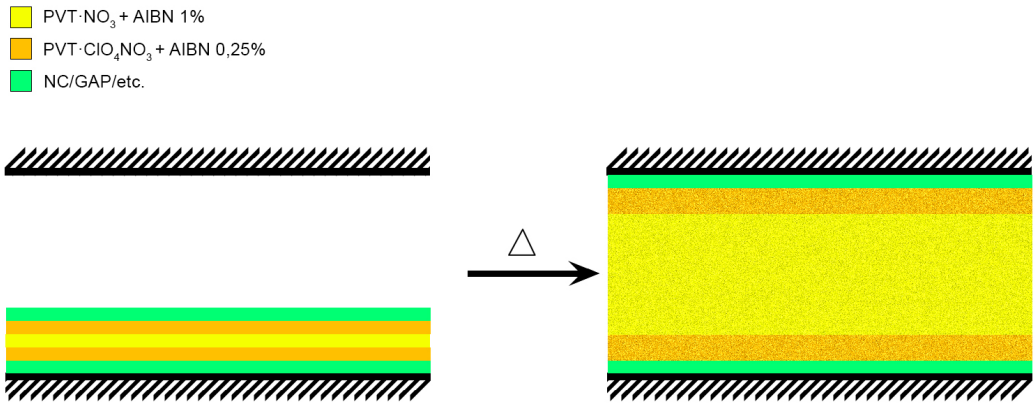

Figure 5.8 Exemple de “sandwich” de mousse possible

gonflage et certains présentent même une certaine élasticité et une souplesse peu commune pour des matériaux aussi énergétiques (ex : PVT·$HClO_4$). Étant donné la diversité des électrolytes utilisables ainsi que les mélanges de à partir de ceux-ci qui sont possibles, il est évident que les propriétés essentielles des mélanges peuvent être facilement contrôlées, tel que démontré par les résultats des tableaux 4.12 et 4.13. Les seuls problèmes encore présents au niveau de la mise en forme des polyélectrolytes (hors ceux de la section 5.5.1) sont l'optimisation des conditions de mise en forme (humidité, température, temps) en fonction des électrolytes utilisés.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Conclusions générales

L'objectif général de ce projet était d'étudier la synthèse et les propriétés de nouveaux polymères thermoplastiques énergétiques. Somme toute, une série de polymères par cycloaddition (TCP), cinq copolymères de poly(5-vinyltétrazole) et onze polyélectrolytes de poly(5-vinyltétrazole) ont été synthétisés en laboratoire. De ce nombre, les polymères par cycloaddition et les polyélectrolytes acides de PVT n'ont pas été recensés dans la littérature jusqu'à présent.

Certains échecs ont toutefois été constatés, notamment dans la synthèse de copolymères de PVC et PVDC, ainsi que lors de la polymérisation par condensation de composés bistétrazolés. Les réflexions faites lors de l'analyse de ces échecs (sections 4.2.1 et 5.3.2) posent toutefois des suggestions de modifications à apporter pour augmenter les chances de succès de ces synthèses. Dans les deux cas, le comportement thermoplastique de ces polymères reste inconnu.

Le contenu énergétique des polymères obtenus est très satisfaisant. Ceux obtenus par cycloaddition, très intéressants à considérer comme polymères liants, démontrent un contenu énergétique moins important (25-30%N), mais leur composition peut être facilement modifiée pour en changer les propriétés. De manière semblable, les copolymères d'itaconates et de 5-vinyltétrazole obtenus demeurent assez énergétiques et apportent aussi une certaine flexibilité par la présence d'esters fonctionnels, malgré le rendement plus faible (∼60%) sur la réaction de cyclisation de tétrazole. Les résultats les plus encourageants proviennent de la synthèse de nouveaux polyélectrolytes acides de poly(5-vinyltétrazole), dont les propriétés de combustion sont excellentes, étant donné la présence d'agents oxydants comme électrolytes. La possibilité de créer des mélanges d'électrolytes aux propriétés flexibles et la facilité de mettre en forme ces polymères par moussage sont des avantages qui sont peu communs qui devraient être exploités dans le but d'en faire des générateurs de gaz ou des gels explosifs aqueux.

Somme toute, ce projet de recherche a permis de développer plusieurs nouveaux polymères thermoplastiques avec des contenus énergétiques variables, en se gardant d'employer des réactifs coûteux dans toutes les synthèses effectuées. Ces synthèses ont été possibles grâce à la combinaison d'avantages identifiés à partir de plusieurs travaux et publications concernant les matériaux énergétiques azotés, dans le but d'en développer de nouvelles solutions, moins

coûteuses et plus flexibles.

6.2 Sommaire des recommandations

Estérifications (section 5.1)

- Optimiser les techniques de séparation dont la chromatographie en colonne de gel de silice ;
- Utiliser un excès d'alcool plus important pour augmenter le rendement de chaque estérification ;
- Considérer l'utilisation d'autres acides carboxyliques fonctionnels comme l'acide 3-chloropropionique, l'acide oxalique ;

Polymérisation par cycloaddition (section 5.2)

- Optimiser les techniques de polymérisation en quantitifiant l'effet de chaque monomère sur terpolymère produit ;
- Évaluer la stabilité thermique à long terme des polymères obtenus ;
- Utiliser d'autres dialcynes plus légers pour diminuer le contenu inerte ;
- Remplacer ou diminuer l'utilisation de DAzM pour diminuer le contenu inerte ;
- Trouver un catalyseur possible pour accélérer la polymérisation et contrôler la régiosélectivité des polymères ;

Polymérisation par condensation (section 4.2.1)

- Remplacer les bistétrazoles utilisés par des bistétrazoles issus de composés organiques comme le malononitrile ou le succinonitrile ;
- Utiliser des dichlorures plus simples pour diminuer le contenu inerte du polymère visé ;

Polymérisation par addition (section 5.4)

- Quantifier les paramètres cinétiques de polymérisation entre les itaconates et l'acrylonitrile, pour mieux prévoir la composition des produits ;
- Identifier la composition des copolymères présentant un comportement thermoplastique ;

- Utiliser des esters acryliques des mêmes alcools pour évaluer la possibilité d'en faire des copolymères thermoplastiques ;
- Utiliser de nouveaux monomères halogénés primaires comme le chlorure d'allyle pour en vérifier la thermoplasticité ;

Cyclisation de PVT (section 5.3)

- Utiliser un protocole de cyclisation en milieu aqueux avec surfactants pour diminuer la quantité de déchets produits ;
- Optimiser les paramètres de la cyclisation pour améliorer le rendement pour les polymères de haute masse moléculaire et régler les problèmes de précipitation ;
- Vérifier l'application possible de la cyclisation de tétrazoles pour d'autres monomères portant plusieurs nitriles (diaminomaléonitrile et autres) ;

Synthèse de polyélectrolytes de PVT (section 5.5.1)

- Améliorer le rendement de substitution de certains électrolytes volatiles en élaborant un système de séparation des vapeurs ;
- Évaluer la possibilité d'utiliser des électrolytes plus énergétiques comme le triaminoguanidine et l'acide dinitraminique ;
- Évaluer la compatibilité de tous les polyélectrolytes avec les matériaux énergétiques les plus communs pour assurer leur utilisation commune ;
- Évaluer la stabilité thermique à long terme des polyélectrolytes choisis, surtout ceux issus d'acides oxydants ;

Mise en forme de polyélectrolytes de PVT (section 5.5.2)

- Déterminer la composition des mélanges idéaux pour optimiser les propriétés mécaniques des mousses de polyélectrolytes ;
- Optimiser les paramètres de moussage et de mise en forme des échantillons tels que l'humidité, la température, le temps de gonflage ;
- Déterminer si des structures "sandwich" composées de mousses et de polymères souples pourraient être possibles ;

- Caractériser la sensiblité des polyélectrolytes, humides et secs, avec les appareils appropriés.

RÉFÉRENCES

R. A. Shanks et I. Kong, *Advances in Elastomers I.* Springer, 2013, ch. General Purpose Elastomers : Structure, Chemistry, Physics and Performance.

J. P. Agrawal, *High Energy Materials - Propellants, Explosives and Pyrotechnics.* Wiley, 2010.

J. P. Agrawal et R. Hodgson, *Organic Chemistry of Explosives.* Wiley, 2007.

J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives.* RSC Publishing, 2011.

G. Ampleman, S. Brochu, et M. Desjardins, "Synthesis of energetic polyester thermoplastic homopolymers and energetic thermoplastic elastomers formed therefrom," DRDC-Valcartier, Formerly DREValcartier, Rapp. tech., nov 2001.

H. G. Ang et S. Pisharath, *Energetic Polymers.* Wiley-VCH, 2012.

D. Badgujar, M. Talawar, S. Asthana, et P. Mahulikar, "Advances in science and technology of modern energetic materials : An overview," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 2–3, pp. 289 – 305, 2008.

P. Bajaj, K. Sen, et S. Hajir Bahrami, "Solution polymerization of acrylonitrile with vinyl acids in dimethylformamide," *Journal of Applied Polymer Sciences*, vol. 59, pp. 1539–1550, 1996.

R. Ballini, L. Barboni, et G. Giarlo, "The first conversion of primary alkyl halides to nitroalkanes under aqueous medium," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 69, pp. 6907–6908, 2004.

J. Böhnlein-Mauß et H. Kröber, "Technology of foamed propellants," *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, vol. 34, pp. 239–244, feb 2009.

G. Bošković et D. Negoicić, "Propellant pyrotechnic mixtures based on polytetrafluoroethylene (ptfe)," *Scientific Technical Review*, vol. 59, no. 1, 2009.

S. Brase, C. Gil, K. Knepper, et V. Zimmermann, "Organic azides : An exploding diversity of a unique class of compounds," *Angewandte Chemie*, vol. 44, pp. 5188–5240, aug 2005.

I. Cano, E. Alvarez, M. C. Nicasio, et P. J. Perez, “Regioselective formation of 2,5-disubstituted oxazoles via copper(i)-catalyzed cycloaddition of acyl azides and 1-alkynes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 2, pp. 191–193, 2011.

W. R. Carpenter, “The formation of tetrazoles by the condensation of organic azides with nitriles,” *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 27, no. 6, pp. 2085–2088, jun 1962.

W. Carpenter, “Tetrazole polymers,” Jun. 4 1968, uS Patent 3,386,968. [En ligne]. Disponible : http://www.google.com/patents/US3386968

P. W. Cooper, *Explosives Engineering.* Wiley-VCH, 1996.

J. Cowie, *Polymers : Chemistry and Physics of Modern Materials.* CRC Press, 1991.

T. R. Crompton, *Thermal Stability of Polymers.* Smithers Rapra UK, 2012.

Cyanamid, *The Chemistry of Acrylonitrile*, 2e éd. The American Cyanamid Company, 1959, aucun auteur spécifique donné.

A. G. Dana, M. Starostin, G. E. Shter, A. Buk, O. Dinner, et G. S. Grader, “Metal corrosion screening in a nitrogen-based fuel at high temperature and pressure,” *Oxid. Met.*, 2014.

M. A. Daniel, “Polyurethane binder systems for polymer bonded exlosives,” Dec 2006. [En ligne]. Disponible : http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a467800.pdf

B. Das, V. S. Reddy, F. Tehseen, et M. Krishnaiah, “Catalyst-free highly regio- and stereoselective ring opening of epoxides and aziridines with sodium azide using poly(ethylene glycol) as an efficient reaction medium,” *Synthesis*, vol. 05, pp. 666–668, 2007.

B. Das, C. R. Reddy, D. N. Kumar, M. Krishnaiah, et R. Narender, “A simple, advantageous synthesis of 5-substituted 1h-tetrazoles,” *Synlett*, vol. 3, pp. 391–394, 2010.

H. Dodiuk et S. H. Goodman, éds., *Handbook of thermoset plastics*, 3e éd. Elsevier, 2014.

C. Dubois, S. Desilets, G. Nadeau, et N. Gagnon, “Chemical kinetics and heat transfer issues for a safe bench scale production of partially triazole substituted glycidyl azide polymer (gap),” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 23, no. 03, 2003.

P. Dubois, O. Coulembier, et J.-M. Raquez, *Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization.* Wiley VCH, 2009.

M. Faour et T. S. Akasheh, “Heat of combustion of some n-heterocycle compounds. part 1,” *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, vol. 6, pp. 811–813, 1985.

J. P. Ferris et L. E. Orgel, “Aminomalononitrile and 4-amino-5-cyanoimidazole in hydrogen cyanide polymerization and adenine synthesis,” *Journal of the American Chemical Society*, 11 1965.

H. Gao et J. M. Shreeve, “Azole-based energetic salts,” *ACS Chemical Reviews*, vol. 111, no. 11, pp. 7377–7436, 2011.

P. N. Gaponik et O. A. Ivashkevich, “Tetrazoles : Synthesis, structures, physico-chemical properties and application,” dans *Chemical problems of the development of new materials and technologies*, V. V. Sviridov, éd. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, 2003.

P. L. Golas et K. Matyjaszewski, “Marrying click chemistry with polymerization : expanding the scope of polymeric materials,” *Chemical Society Review*, vol. 39, pp. 1338–1354, aug 2009.

M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing : Materials, Processes, and Systems*, 5e éd. Wiley, 2012.

J. L. Halary, F. Laupretre, et L. Monnerie, *Polymer Materials : Macroscopic Properties and Molecular Interpretations*. John Wiley & Sons, Feb 2011.

R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, et L. Kavan, éds., *Carbyne and Carbynoid Structures*. Kluwer Academic Publishers, 1999.

H. Hiroki, K. Ogata, et S. I. Fukuwaza, “2-ethynylpyridine-promoted rapid copper(i) chloride catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction in water,” *Synlett*, vol. 24, pp. 843–846, 2013.

M. Holler, T. Keicher, P. Gerber, A. Happ, T. M. Klapötke, et J. Stierstorfer, “New energetic thermoplastic elastomers for pressed explosive charges,” dans *Proceedings of the 2014 ICT Conference*. Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfintzal, Germany and Department of Chemistry, Ludwig-Maximilians University, Munich, Germany, 2014.

T. J. Houser et D. K. Humbert, “Preparation and properties of a polymer formed from propargyl azide,” *Macromolecules*, vol. 6, no. 5, 1973.

M.-R. Huang, X.-G. Li, S.-X. Li, et W. Zhang, “Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 59, pp. 53–61, 2004.

J. D. Hunley, “The history of solid-propellant rocketry - what we do and do not know,” *35th Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 1999.

R. E. Kaczmarek et R. A. Kavetsky, *Topics on Energetics Research and Development*. Center for Energetic Concepts Development, University of Maryland, 2013, ch. Future Capabilities for Energetics R&D.

A. M. Kawamoto, M. F. Diniz, M. F. Takahashi, T. Keicher, H. Krause, K. Menke, et P. B. Kempa, "Synthesis and characterization of gap/bamo copolymers applied at high energetic composite propellants," *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2010.

T. Keicher, W. Kuglstatter, S. Eisele, T. Wetzel, et H. Krause, "Isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer (gap) with bis-propargyl succinate (ii)," *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, vol. 34, pp. 210–217, 2009.

J. S. Kim, J. O. Kweon, et S. T. Noh, "Online monitoring of reaction temperature during cationic ring opening polymerization of epichlorohydrin in presence of bf3 and 1,4-butanediol," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 4, 2013.

J.-G. Kim et D. O. Jang, "Direct synthesis of acyl azides from carboxylic acids by the combination of trichloroacetonitrile, triphenylphosphine and sodium azide," *Synlett*, vol. 13, pp. 2072–2074, 2008.

K. N. Kizhnyaev, F. A. Pokatilov, L. I. Vereshchagin, E. A. Krakhotkina, R. G. Zhitov, T. V. Golobokova, et O. N. Verkhozina, "Synthesis and properties of tetrazole-containing oligomers," *Polymer Science, Series B*, vol. 53, no. 5-6, pp. 317–323, 2011.

T. M. Klapötke et C. M. Sabaté, "Bistetrazoles : Nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 11, pp. 3629–3637, 2008.

T. M. Klapötke et J. Stierstorfer, "Azidoformamidinium and 5-aminotetrazolium dinitramide— two highly energetic isomers with a balanced oxygen content," *Dalton Transactions*, vol. 4, pp. 643–653, 2009.

——, "High-nitrogen compounds for use in low-erosivity gun propellants," dans *Proceedings of the Army Science Conference (26th)*, 2008.

T. M. Klapötke, *Chemistry of High-Energy Materials*, 2e éd. De Gruyer, 2012.

T. M. Klapötke et C. M. Sabaté, "5,5'-hydrazinebistetrazole : An oxidation-stable nitrogen-rich compound and starting material for the synthesis of 5,5'-azobistetrazolates," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 633, pp. 2671–2677, 2007.

N. N. Kondakova et D. V. Pleshakov, “Thermodynamic compatibility of polyvinyltetrazole with nitroglycerin and 2,4-dinitrazopentane,” dans *Proceedings of the 2014 ICT Conference*. Mendeleyev University, Moscow, Russia, 2014.

M. M. Krayushkin, Yarovenko, O. A. Luk’yanov, et Z. V. M., “Synthesis of tetrazoles from halogen derivatives of malononitrile and organic azides under high-pressure conditions,” *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, vol. 30, no. 12, pp. 2301–2304, dec 1981.

D. Kumari, H. Singh, M. Patil, W. Thiel, C. S. Pant, et S. Banerjee, “Synthesis, characterization, thermal and computational studies of novel tetra-azido esters as energetic plasticizers,” *Thermochimica Acta*, vol. 562, pp. 96–104, 2013.

D. Kumari, K. D. B. Yamajala, H. Singh, R. R. Sanghavi, S. N. Asthana, K. Raju, et S. Banerjee, “Application of azido esters as energetic plasticizers for lova propellant formulations,” *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, vol. 38, pp. 805–809, 2013.

J. Lavoie, “Biodégradabilité et propriétés énergétiques d’élastomères azoturés,” Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2012.

F. Lopez-Carrasquero, A. M. de Ilarduya, M. Cardenas, M. Carrillo, M. L. Arnal, E. Laredo, C. Torres, B. Méndez, et A. J. Müller, “New comb-like poly(n-alkyl itaconate)s with crystalizable side chains,” *Polymer*, vol. 44, no. 17, pp. 4969 – 4979, 2003.

M. Mahkram, M. Nabati, A. Latifpour, et J. Aboudi, “Synthesis and characterization of new nitrogen-rich polymers as candidates for energetic applications,” *Designed monomers and polymers*, vol. 17, no. 5, pp. 453–457, 2013.

G. E. Manser, “Method of synthesizing nitrato alkyl oxetanes,” may 1993. [En ligne]. Disponible : http://www.google.com/patents/US5214166

G. E. Manser et R. M. Hajik, “Energetic copolymers and method of making same,” nov 1984. [En ligne]. Disponible : http://www.google.com/patents/US4483978

A. P. Manzara, “Azido polymers having improved burn rates,” 1997.

C. Marvel et T. H. Shepherd, “Polymerization reactions of itaconic acid and some of its derivatives,” *Journal of Organic Chemistry, ACS*, vol. 1959, pp. 599–604, 1958.

W. S. McEwan et M. W. Rigg, “The heats of combustion of compounds containing the tetrazole ring,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 10, pp. 4725–4727, Oct 1951.

C. G. Miller et G. K. Williams, “Water-based synthesis of poly(tetrazoles) and articles formed therefrom,” aug 2010.

S. S. Moghadam et S. H. Bahrami, “Copolymerization of acrylonitrile-acrylic acid in dmf-water mixture,” *Iranian Polymer Journal*, vol. 14, no. 12, pp. 1032–1041, 2005.

F. Mounier, “Sélection et propriétés de différents agents moussant pour la fabrication d’une mousse en celluloïd,” 2012, rapport de PIG.

J. D. Muzzy, “Thermoplastics- properties,” 2000, revue de notes sur les thermoplastiques. [En ligne]. Disponible : http://www-old.me.gatech.edu/jonathan.colton/me4210/thermoplastchap.pdf

S. Nimesh et H.-G. Ang, “1-(2h-tetrazolyl)-1,2,4-triazole-5-amine(tzta) – a thermally stable nitrogen rich energetic material : Synthesis, characterization and thermo-chemical analysis,” *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, vol. 35, 2010.

O. Nuyken et S. D. Pask, “Ring-opening polymerization - an introductory review,” *Polymers*, no. 5, pp. 361–403, 2013.

G. Odian, *Principles of Polymerization, Fourth Edition*, 4e éd. Wiley, 2004.

P. D. Oja et T. N. Earl, “High nitrogen polymers prepared by reacting aldehydes with aminoguanidines, tetrazoles, or triazoles,” mar 1968. [En ligne]. Disponible : http://www.google.ca/patents/US3375230

E. Pasquinet, *New Polymers for Special Applications*. Intech, 2012, ch. Nitrogen-Rich Polymers as Candidates for Energetic Applications, p. 366.

S. Pican, V. Lapinte, J.-F. Pilard, E. Pasquinet, L. Beller, L. Fontaine, et D. Poullain, “Synthesis of 3,6-divinyl-1,2,4,5-tetrazine, the first member of the elusive vinyltetrazine family,” *Synlett*, pp. 731–734, 2009.

V. Poplavski, V. A. Ostrovskii, et G. I. Koldobskii, “Tetrazoles. 13. protonation of tetrazolylacetic acids,” *Chemistry of Heterocyclic compounds*, vol. 18, no. 10, pp. 1107–1111, 1982.

A. Provatas, “Energetic polymers and plasticisers for explosive formulations,” Apr 2000. [En ligne]. Disponible : http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a377866.pdf

——, “Characterisation and polymerisation studies of energetic binders,” Department of Defence, DSTO, Australia, jun 2001.

J. Quaresma, M. Pineiro, J. Campos, T. Keicher, et H. Krause, “Deflagration and detonation of mixtures of ammonium or urea nitrates with an energetic thermoplastic elastomer,” dans *Proceedings of the 2014 ICT Conference*. LEDAP : University of Coimbra, Portugal and Fraunhofer ICT, Pfintzal, Germany, 2014.

A. Racoveanu, D. A. Skyler, et B. K. Leipzig, “Novel plasticizer for im-compliant solid propellants,” National Defense Industrial Association, IM and Energetic Materials Technology Symposium, Rapp. tech., 2009.

V. Ratta, “Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides,” Thèse de doctorat, Virginia Tech, 1999.

A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*, 3e éd. Springer, 2012, ch. Free-Radical Chain-Growth Polymerization.

S.-P. Rwei, T.-F. Way, et Y.-S. Hsu, “Kinetics of cyclization reaction in poly(acrylonitrile/methyl acrylate/dimethyl itaconate) copolymer determined by a thermal analysis,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 10, pp. 2072 – 2080, 2013.

S. Sandler, *Polymer Syntheses*. Academic Press, 1974, vol. 1.

R. J. Schmitt, J. C. Bottaro, M. Petrie, et P. E. Enwell, “Synthesis of new high energy density matter (hedm) : Extra high energy oxidizers and fuels,” Air Force Research Laboratory, Air Force Materiel Command, Rapp. tech., 1998.

S. Sen et A. S. Sarac, “Electrospun nanofibers of acrylonitrile and itaconic acid copolymers and their stabilization,” *Journal of Advances in Chemistry*, vol. 6, no. 2, 2014.

K. Sherrick, “Corrosion- and erosion-based materials selection for the m242 autocannon barrel in a marine operating environment,” Mémoire de maîtrise, Rensselaer Polytechnic Institute, Hartford, Connecticut, 2012.

R. P. Singh, H. Gao, D. T. Meshri, et J. M. Shreeve, *High Energy Density Materials*, sér. Structure and Bonding. Springer, 2007, vol. 125, ch. Nitrogen-Rich Heterocycles.

P. A. S. Smith, “The interaction of the azido group in organic compounds with adjacent functional groups,” Engineering Research Institue, University of Michigan, Rapp. tech., 1954.

R. J. Spontak et N. P. Patel, “Thermoplastic elastomers : fundamentals and applications,” *Colloid and Interface Science*, vol. 5, pp. 334–341, 2000.

S. M. Sproll, “Investigation of nitrogen-rich polymers based on tetrazoles and triazoles,” Thèse de doctorat, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2009.

D. Srividhya, S. Manjunathan, S. Nithyanandan, S. Balamurugan, et S. Senthil, “Synthesis and characterization of triazole containing liquid cristalline polymers through 1,3-dipolar cycloaddition polymerization,” *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 7, no. 6, pp. 761–770, 2009.

J. K. Stille, “Step-growth polymerization,” *Journal of Chemical Education*, vol. 58, no. 11, Nov 1981.

A. B. Strong, *Fundamentals of Composites Manufacturing - Materials, Methods, and Applications*. Society of Manufacturing Engineers (SME), 2008, ch. 19. Thermoplastic Composites Processing.

A. Sukhanova, G. Sakovich, et G. Sukhanov, “Reaction of 3-nitro-1,2,4-triazoles with alkylating agents. 7*. n-monoalkylation by monocyclic a-oxide polymers,” *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 46, no. 4, pp. 478–483, 2010.

N. V. Tsarevsky, K. V. Bernaerts, B. Dufour, F. E. DuPrez, et K. Matyjaszewski, “Well-defined (co)polymers with 5-vinyltetrazole units via combination of atom transfer radical (co)polymerization of acrylonitrile and “click chemistry”-type postpolymerization modification,” *Macromolecules*, vol. 37, pp. 9308–9313, 2004.

M. von Denffer, T. M. Klapötke, G. Kramer, G. Spieß, et J. M. Welch, “Improved synthesis and x-ray structure of 5-aminotetrazolium nitrate,” *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, vol. 30, no. 3, pp. 191–195, 2005.

Y. xiang LI, W. tao YANG, et S. jiu YING, “Investigation on the foaming behaviors of nc based gun propellants,” *Defence Technology*, vol. 10, pp. 261–268, 2014.

V. Yang, T. B. Brill, et W.-Z. Ren, *Solid Propellant Chemistry Combustion and Motor Interior Ballistics*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1999.

H. Yoneyamaa, Y. Usamia, S. Komedab, et S. Harusawa, “Efficient transformation of inactive nitriles into 5-substituted 1h-tetrazoles using microwave irradiation and their applications,” *Synthesis*, vol. 45, no. 8, pp. 1051–1059, 2013.

S. S. Zumdahl, *Chemical Principles, 6th ed.* Cengage Learning, 2010.

ANNEXE A Résultats additionnels

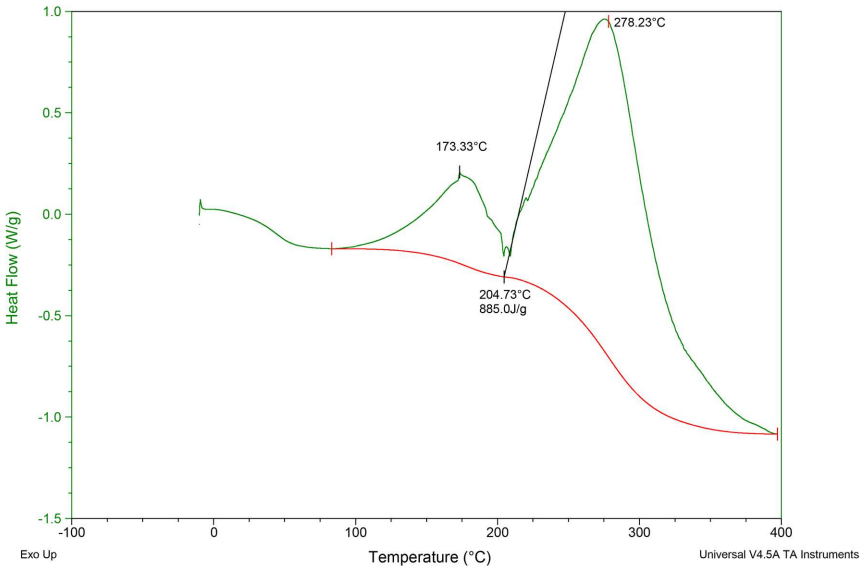

Figure A.1 Analyse DSC des résidus de copolymère de PVT-PVDA, 20°C/min

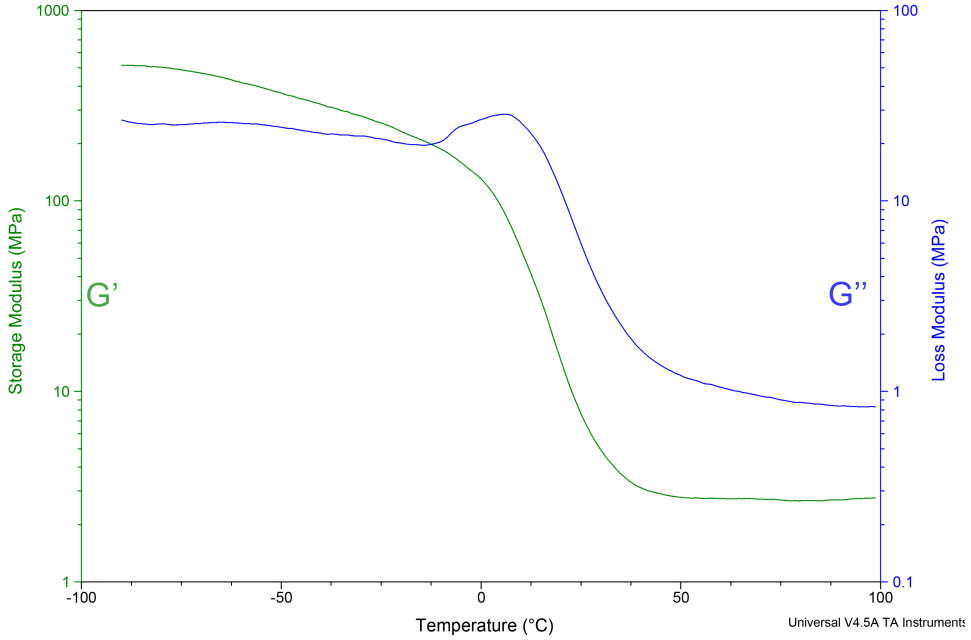

Figure A.2 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·ClO_4 (gonflée à +153%)

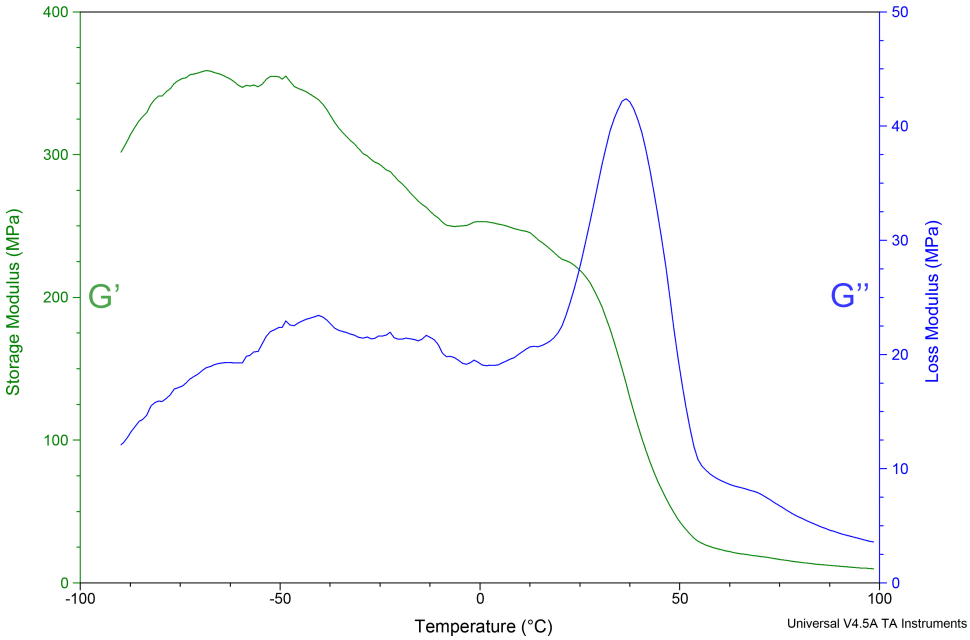

Figure A.3 Analyse mécanique dynamique d'une mousse de PVT·GuaClO$_4$ (gonflée à +130%)

Figure A.4 Démonstration de la viscosité d'un polyélectrolyte de Gua-PVT à ∼100°C, à environ 50% d'eau (%w)

Figure A.5 Feuille de polyélectrolyte de Gua-PVT refroidie, à environ 30% d'eau

ANNEXE B Compatibilité du poly(5-vinyltétrazole avec des plastifiants commerciaux

Comme établi à la section 4.3, le poly(5-vinyltétrazole) est un polymère fragile, relativement rigide mais exhibant une ténacité très faible. Une possibilité envisageable pour améliorer ces propriétés serait d'y incorporer un plastifiant pour augmenter sa flexibilité. Certains plastifiants énergétiques ont déjà été testés sur des dérivés du poly(5-vinyltétrazole) dont le poly(2-méthyl-5-vinyltétrazole) (Kondakova and Pleshakov, 2014), qui est compatible avec la nitroglycérine et le 2,4-dinitrazopentane. Aucune information n'est cependant disponible quant au poly(5-vinyltétrazole) issu de cyclisation de polyacrylonitrile : des tests ont été réalisés utilisant deux plastifiants, le bis[2-azido-1-(azidomethyl)ethyl]malonate (TAzM), voir (Kumari et al., 2013b), et le polycaprolactone diol de faible masse moléculaire (M_n=530g/mol).

Dans les deux cas, le mélange direct du plastifiant avec le PVT broyé ne cédait pas de mélange uniforme : le plastifiant demeurait séparable par absorption avec un papier sec. Une petite quantité de solvant (N,N'-diméthylformamide) a alors été utilisée pour dissoudre le polymère et former une solution concentrée à laquelle le plastifiant pouvait être ajouté, mais les deux plastifiants demeuraient facilement séparables du polymères une fois le solvant évaporé. Aucun test n'a été réalisé avec la nitroglycérine pour des raisons pratiques ou avec le 2,4-dinitrazopentane étant donné la rareté du produit.