POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Synthèse et réticulation de polymères énergétiques azoturés

JEAN-CHRISTOPHE ST-CHARLES

Département de génie chimique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie chimique

Avril 2020

© Jean-Christophe St-Charles, 2020.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

Synthèse et réticulation de polymères énergétiques azoturés

présentée par **Jean-Christophe ST-CHARLES**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Pierre LAFLEUR, président

Charles DUBOIS, membre et directeur de recherche

Gregory PATIENCE, membre

Hakima ABOU-RACHID, membre externe

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Charles Dubois, pour ses nombreux conseils, son expérience, ses ressources et sa patience pour m'avoir soutenu au travers de ce projet de recherche dans ce domaine unique et rempli de défis.

Merci également à mes collègues Mario, Jonathan, Étienne et Ricardo pour le temps qu'ils m'ont accordé au travers de leurs travaux et pour les discussions extrêmement enrichissantes qui ont permis à ce projet de se concrétiser.

Merci à toute l'équipe des techniciens et des associés de recherche du département de Génie Chimique, grâce à qui l'ensemble du travail expérimental réalisé dans les laboratoires du département prend quotidiennement forme pour avancer la limite des connaissances de notre milieu scientifique.

Finalement, merci énormément à mes amis et à mes parents pour leur encouragements continus!

RÉSUMÉ

Cette thèse présente d'une part le développement détaillé de polyesters énergétiques azoturés et d'outils servant à mettre en forme par réticulation les polymères énergétiques azoturés, et d'autre part, le développement sommaire de quelques polymères énergétiques additionnels obtenus par cycloaddition et des polyélectrolytes de poly(5-vinyltétrazole).

Le développement de nouveaux polymères énergétiques s'est effectué par plusieurs mécanismes, à partir de précurseurs commerciaux avec une approche dirigée pour satisfaire des contraintes de sécurité et d'industrialisation fixées à la base du projet. La voie de synthèse privilégiée dans cette thèse détaille la polymérisation par transestérification en masse de diols halogénés avec le diphényl carbonate par un catalyseur neutre, une réaction développée pour éviter l'utilisation du phosgène dans la préparation de polycarbonates halogénés. Ces polymères ont été azoturés dans un solvant polaire en présence d'un catalyseur pour obtenir des polycarbonates azoturés ciblés pour leurs propriétés énergétiques avantageuses. Les polycarbonates obtenus, le poly(2,2'-bisazidométhyl-1,3-propanediyl carbonate) et le poly(3-azido-1,2-propanediyl carbonate) sont des pré-polymères liquides dont les propriétés peuvent être comparées à celles du polyazoture de glycidyle, le seul autre polymère énergétique azoturé produit commercialement.

La mise en forme de polymères azoturés par réticulation avec des dialcynes terminaux permet de former des réseaux hyperbranchés liés par des groupements énergétiques de 1,2,3-triazoles. Ces réseaux présentent d'excellentes propriétés énergétiques qui varient cependant en fonction de la concentration et de la nature des dialcynes utilisés. Le développement de nouveaux agents durcisseurs à base de dialcynes a été effectué dans le but d'améliorer les méthodes servant à la mise en forme des polymères azoturés. Dans un premier temps, les synthèses de l'éther propargylique, de deux diesters propargyliques et du 4,4'-dicyano-1,6-heptadiyne ont été réalisées et leur réactivité comme agents réticulants du poly(azoture de glycidyle) a été évaluée de manière détaillée. La réactivité apparente de ces composés a été évaluée en fonction du taux de réticulation et des différences ont été observées en fonction de l'affinité du dialcyne avec le pré-polymère. Tous les composés évalués présentent une réactivité qui rend leur utilisation comme agent réticulant possible en respectant certaines précautions établies.

Finalement, les propriétés mécaniques et thermiques des réseaux réticulés de polymères azoturés ont été étudiées pour des combinaisons de polymères azoturés et des dialcynes synthétisés. Un pré-

polymère commercial de polyazoture de glycidyle a été utilisé pour permettre une comparaison des propriétés de réseaux réticulés par trois dialcynes différents à celles de réseaux formés du poly(2,2'-bisazidométhyl-1,3-propanediyl carbonate) nouvellement synthétisé et réticulé par deux dialcynes. L'énergie de décomposition, la température de transition vitreuse, la dureté de surface et les propriétés en traction des réseaux formés varient avec la nature et la concentration du dialcyne utilisé et avec le poids moléculaire du pré-polymère azoturé de départ : selon la grande étendue de propriétés possibles, il est recommandé d'évaluer la vitesse de brûlage de ces solides afin de compléter la caractérisation de ces réseaux et permettre leur utilisation dans des applications spécifiques. La caractérisation sommaire des réseaux du polycarbonate azoturé indique que ce polymère pourra être utilisé pour former des réseaux rigides à des faibles taux de réticulation, une caractéristique prometteuse pour la préparation de résines énergétiques thermodurcissables ou photopolymérisables possédant de bonnes propriétés structurales.

ABSTRACT

This thesis presents the detailed development of energetic azido polyesters and of tools useful in the preparation of cross-linked azido polymers, as well as a summary development of additional energetic polymers obtained from the cycloaddition polymerization between diazides and dialkynes, and polyelectrolytes of poly(5-vinyltetrazole).

The development of new energetic polymers was achieved through various mechanisms, starting from commercial precursors with an approach that satisfies the security and economic constraints imposed from the start of the project. The main synthesis route presented details the polymerization by bulk transesterification of halogenated diols with diphenyl carbonate in the presence of a neutral catalyst, a process developed to avoid altogether the use of phosgene in the preparation of halogenated polycarbonates. These polymers can then be substituted by azides in a polar solvent in the presence of a catalyst to afford azido polycarbonates with considerable energetic properties. The polycarbonates obtained are poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediyl carbonate) and poly(3-azido-1,2-propanediyl carbonate), liquid pre-polymers with properties comparable to glycidyl azide polymers, the only other azido polymer available commercially.

Thereafter, azido polymers were cross-linked with dialkynes to form hyperbranched polymer networks bound with energetic 1,2,3-triazole cross-links. These networks present excellent energetic properties that also vary according to the concentration and nature of the dialkynes used. The development of new dialkyne curing agents was undertaken to provide additional tools and methods available to cure energetic polymers. The initial efforts concentrated on the synthesis and characterization of the dialkynes bis(propargyl)ether, bis(propargyl) esters and 1,4-dicyanohepta-1,6-diyne, followed by a detailed reactivity study of each as a curing agent for glycidyl azide pre-polymers. The apparent reactivity of the dialkynes studied as a function of cross-linking ratio and differences were noted depending on the affinity of each dialkyne with the pre-polymer. Every dialkyne studied present a reactivity that allows their use as curing agents under the established precautions.

Finally, the mechanical and thermal properties of cross-linked azido polymer networks were studied for combinations of azido polymers and dialkynes. Commercial glycidyl azide pre-polymers were used to provide a comparison base between each dialkyne and with poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediyl carbonate), a newly synthesized polymer that was cross-linked by

two different dialkynes. The decomposition energy, glass transition temperature, surface hardness and tensile properties of networks are found to vary with the nature and the concentration of the dialkyne and of the pre-polymer used: a complete study of the burning rates is recommended to provide the remaining information needed to permit the use of these networks in specific applications. The summary mechanical and thermal characterization of azido-polycarbonate networks indicate the pre-polymer may be used in the preparation of rigid networks from a lower cross-linking ratio than GAP, a promising property for the development of energetic thermosetting or photopolymerizable resins with good structural properties.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS III

RÉSUMÉ IV

ABSTRACT VI

TABLE DES MATIÈRES VIII

LISTE DES TABLEAUX XII

LISTE DES FIGURES XIII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XVIII

LISTE DES ANNEXES XX

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 4

2.1 Synthèse de polymères énergétiques 4

2.1.1 Fonctions énergétiques considérées 7

2.1.2 Critères de performance énergétique 8

2.2 Polymères énergétiques existants 12

2.2.1 Polymères nitrés 12

2.2.2 Polymères azoturés 14

2.2.3 Polymères portant des hétérocycles énergétiques 18

2.3 Mise en forme de polymères énergétiques 20

2.3.1 Mise en forme de polymères solvatés 20

2.3.2 Mise en forme de thermoplastiques énergétiques 21

2.3.3 Mise en forme par réticulation de résines 21

2.3.4 Mise en forme de matériaux énergétiques par fabrication additive 25

2.4 OBJECTIFS SPECIFIQUES 27

CHAPITRE 3 APPROCHE GLOBALE ET MÉTHODOLOGIE 28

3.1 Synthèse de dialcynes pour réticulation de polymères azoturés 29

3.2 Synthèse de polymères énergétiques.....30

3.3 Réticulation de polymères azoturés par cycloaddition.....33

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : INVESTIGATIONS ON NON-ISOCYANATE BASED RETICULATION OF GLYCIDYL AZIDE PRE-POLYMERS 34

4.1 Abstract 34

4.2 Introduction 34

4.3 Experimental Section 36

4.3.1 Starting materials and instrumentation.....36

4.3.2 Synthesis and characterization of curing agents 37

4.3.3 Curing procedure and stoechiometry 41

4.4 Results and Discussion.....41

4.4.1 Study of reaction kinetics.....41

4.5 Conclusion.....47

CHAPITRE 5 ARTICLE 2: PREPARATION OF AZIDO POLYCARBONATES VIA BULK POLYMERIZATION OF HALOGENATED DIOLS..... 49

5.1 Abstract 49

5.2 Introduction 49

5.3 Experimental Section 51

5.3.1 Materials and Instrumentation.....51

5.3.2 Synthesis and Characterization 52

5.4 Results and Discussion.....55

5.4.1 Polymerization reactions 55

5.4.2 Molecular weight determination 59

5.4.3 Azidation of halomethyl polyesters 60

5.4.4 Thermal behavior of azido-polyesters 64

5.5 Conclusion 66

5.6 Acknowledgements 67

CHAPITRE 6 ARTICLE 3: THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TRIAZOLE CROSS-LINKED GLYCIDYL AZIDE (GAP) AND AZIDO POLYCARBONATE NETWORKS 68

6.1 Abstract 68

6.2 Introduction 69

6.3 Experimental Section 71

6.3.1 Materials and Instrumentation 71

6.3.2 Synthesis of poly(BAMPC) and dialkyne curing agents 71

6.3.3 Preparation of test samples 73

6.3.4 Swelling tests and soluble content 73

6.4 Results and Discussion 74

6.4.1 Physical and Mechanical properties of triazole cross-linked GAP networks 74

6.4.2 Thermal properties of triazole cross-linked GAP networks 81

6.4.3 Physical and mechanical properties of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks 82

6.4.4 Thermal properties of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks 84

6.5 Conclusion 87

CHAPITRE 7 RÉSULTATS ADDITIONNELS 89

7.1 Azoturation du poly(BBrMPC) : 89

7.2 Autres polymères énergétiques synthétisés 95

7.2.1 Copolymères du poly(BAMPC) 95

7.2.2 Synthèse de polyesters nitrés 97

7.2.3 Préparation du 1,4-dichloro-2,3-butanediol 98

7.2.4 Polymères par cycloaddition de 1,2,3-triazoles 99

7.2.5 Polyélectrolytes de PVT 101

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS 104

8.1 Discussion sur les agents réticulants dialcynes 104

8.2 Discussion sur la synthèse de polymères inertes et énergétiques 105

8.3 Discussion concernant la réticulation de polymères azoturés par dialcynes 109

8.4 Travaux futurs 110

CHAPITRE 9 CONCLUSIONS 112

RÉFÉRENCES 113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Comparaison de valeurs de bilan d'oxygène pour des composés énergétiques communs. 9

Table 4.1 Study of the activation energy of the curing reaction of GAP-700 and dialkynes for two different methods.....42

Table 4.2 Study of the reaction order of the curing reaction of GAP-700 and various dialkynes using the ASTM D2070 method. 46

Table 4.3 Calculated reaction exotherms for the curing reaction of GAP700 with various dialkynes 47

Table 5.1 Molecular weight measurements of halomethyl polyesters prepared via bulk polymerization.....58

Table 5.2 Azidation products of halomethyl polyesters 63

Table 6.1 Physical properties of triazole cross-linked GAP networks 75

Table 6.2 Surface and tensile properties of triazole cross-linked GAP networks 76

Table 6.3 Thermal properties of triazole cross-linked GAP 5527 networks 81

Table 6.4 Physical properties of triazole cross-linked poly(BAMPC).....83

Table 6.5 Surface and tensile properties of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks 84

Table 6.6 Thermal properties of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks 86

Tableau 7.1 Propriétés physiques et thermiques des polyélectrolytes de PVT étudiés. 103

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Exemples de composés énergétiques communs. 1

Figure 1.2 Deux polymères liants inertes et un polymère fluoré utilisés dans la formulation de propulsifs et d'explosifs composites. 2

Figure 2.1 A Initiation (1) et propagation (2) de la polymérisation en chaîne du poly(chlorure de vinyle) en présence d'une espèce radicalaire. **B** Polycondensation par étapes du poly(éthylène téréphtalate) (PETE) par estérification réversible (3) de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique. 5

Figure 2.2 Synthèse du poly(5-vinyltétrazole) par deux voies parallèles. **A** Polymérisation de l'acrylonitrile (1) et cyclisation du polymère inerte (2) pour obtenir le PVT. **B** Synthèse du monomère énergétique 5-vinyltétrazole (3) suivi de sa polymérisation (4) pour former le PVT. 6

Figure 2.3 Exemples de groupements fonctionnels pouvant augmenter l'énergie de décomposition d'un composé ou d'un polymère énergétique. 7

Figure 2.4 Exemples de groupements inertes à éviter dans la préparation de composés énergétiques avec un contenu énergétique maximal. 8

Figure 2.5 Exemples d'un composé énergtique (BTA) et de 3 polymères énergétiques riches en azote (PVT, GAP et poly[BAMO]).....10

Figure 2.6 Schéma de synthèse abrégé de la nitrocellulose, par nitration des fibres de cellulose dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique. 12

Figure 2.7 Exemples de polymères énergétiques nitrés recensés dans la littérature. 13

Figure 2.8 Voie de synthèse en cinq étapes pour la préparation de pré-polymères de poly(GLYN) utilisés comme liants polyuréthanes dans des composites énergétiques. 14

Figure 2.9 Synthèse du polyazoture de glycidyle bifonctionnel (diol) en deux étapes à partir de l'épichlorohydrine. 15

Figure 2.10 Synthèse du poly(BAMO)-diol et du poly(AMMO)-diol par polymérisation cationique par ouverture de cycle des oxétanes BAMO et AMMO. 16

Figure 2.11 Synthèse de polyesters azoturés en deux étapes à partir du BBrMPdiol et de trois diacides organiques. 16

Figure 2.12 Synthèse d'un diisocyanate (MDI) et d'un polycarbamate énergétique à partir du BAMPdiol. 17

Figure 2.13 Exemples de polymères énergétiques portant des groupes hétérocycliques.....18

Figure 2.14 Synthèse du PVT et des polyélectrolytes de PVT par cyclisation du PAN. 19

Figure 2.15 Réticulation d'un pré-polymère de GAP trifonctionnel par le HMDI.....22

Figure 2.16 Décomposition d'un groupement isocyanate en contact avec de l'eau.....23

Figure 2.17 Dialcynes recensés utilisés comme réticulants pour le GAP. 23

Figure 2.18 Réticulation du GAP par des dialcynes. 24

Figure 3.1 Dialcynes considérés comme réticulants pour polymères azoturés. 29

Figure 3.2 Synthèse de **A** Éther propargylique (BPE) **B** Dicyano heptadiyne (DCHD) **C** Diesters carboxyliques de l'alcool propargylique, (BPO, BPM).....30

Figure 3.3 Diols halogénés considérés comme précurseurs pour la synthèse de polymères énergétiques.....31

Figure 3.4 Voies de synthèse possibles vers des polycarbonates **A** Par condensation avec le phosgène **B** Par transestérification. 32

Figure 4.1 General reaction scheme for 1,2,3-triazole formation from organic alkynes and azides. 35

Figure 4.2 General reaction scheme for the curing of GAP by triazole formation. 36

Figure 4.3 Dialkynes prepared within this study.....37

Figure 4.4 FTIR spectra of synthesized curing agents: **a)** DCHD, **b)** BPS, **c)** BPO, **d)** BPM and **e)** BPE.....40

Figure 4.5 DSC traces of GAP-dialkyne reactions: **a)** DCHD and BPE, **b)** BPS, BPM and BPO. 43

Figure 4.6 Representation of the dependence of curing ratios for the activation energies of each dialkyne 44

Figure 5.1 Structural representation of azido polyesters. 50

Figure 5.2 Reaction scheme for the bulk polymerization of poly(BBrMPC). 56

Figure 5.3 Chain branching of poly(BBrMPC) by elimination of HBr at high temperature. 57

Figure 5.4 Sample ^{1}H-NMR spectrum of poly(BBrMPC) in DMSO-d_6.....58

Figure 5.5 Sample ^{1}H-NMR spectrum of poly(CPC) in DMSO-d_6.....59

Figure 5.6 Azidation of poly(BBrMPC) in DMSO, leading to oligomers of poly(BAMPC) and BAMPdiol. 60

Figure 5.7 Azidation of poly(BAMPC) and poly(APC) in cyclohexanone. 61

Figure 5.8 Azidation of poly(BBrMPC) using $TMSN_3$ as a neutral azide source. 62

Figure 5.9 DSC thermogram showing the melt and decomposition behavior of poly(2,2‘-bisazidomethyl-1,3-propyl carbonate), poly(BAMPC).....64

Figure 5.10 DSC thermogram showing the decomposition behavior of poly(3-azidopropane-1,2-diyl carbonate), poly(APC) 65

Figure 5.11 Influence of temperature on constant-shear viscosity of poly(BAMPC) of two different molecular weights and GAP-5527 Polyol. 66

Figure 6.1 General reaction scheme for the thermally activated alkyne-azide 1,3-dipolar cycloaddition to 1,2,3-triazoles. 69

Figure 6.2 Azide polymers and dialkynes studied. 70

Figure 6.3 Examples of ASTM-D638 "type V“ specimens used for tensile testing: **A** GAP-700/DCHD (r = 0.50) **B** GAP-5527/BPM (r = 0.50). 74

Figure 6.4 Structural representation of: **A** Azido pre-polymer chains **B** Bis(triazole) cross-linked network **C.** Isocyanate-cured network. 77

Figure 6.5 Tensile moduli of GAP-5527 networks cross-linked with three different dialkynes. .78

Figure 6.7 Maximum tensile stress of GAP-700 and GAP-5527 networks cross-linked with BPM and DCHD (deformation rate = 5 mm min^{-1}).....79

Figure 6.6 Maximum tensile stress of GAP-5527 networks cross-linked with three different dialkynes.....79

Figure 6.8 Glass transition temperatures of triazole cross-linked GAP-5527 networks. 80

Figure 6.9 DSC Traces of GAP-DCHD networks of various cure ratios (Heating rate 5 °C min^{-1}). 80

Figure 6.10 Kissinger plot used in the determination of activation energies of three poly(BAMPC)-dialkyne mixtures (r =0.30).....85

Figure 6.11 DSC Traces showing the decomposition of poly(BAMPC)-BPM networks of various cure ratios (Heating rate of 5 *°C* min^{-1}).....86

Figure 7.1 Azoturation de polymères halogénés. **A** Polyépichlorohydrine en GAP. **B** Poly[bis(bromométhyl)oxétane] en poly(BAMO).....89

Figure 7.2 Synthèse d'un azoture de tétraalkylammonium (TMAA).....92

Figure 7.3 Réaction de synthèse et d'hydrolyse du $TMSN_3$.....93

Figure 7.4 A Polymérisation par transesterification du DMC impossible par le $La(acac)_3$ **B** Cyclisation du BAMPdiol si mis en présence d'une base forte.....94

Figure 7.5 Synthèse de copolymères blocs du poly(BBrMPC) par polymérsation cationique du BBrMO.....95

Figure 7.6 Exemple de spectre RMN (^1H) d'un copolymère-bloc (BBrMPC-BCMO).....96

Figure 7.7 Synthèse d'oligomères nitrés à partir du poly(BBrMPC).....98

Figure 7.8 A Synthèse du 1,4-dichloro-2,3-butanediol en deux étapes à partir du 1,4-dichloro-2-butène. **B** Polymérisation cationique de l'époxyde intermédiaire.....99

Figure 7.9 Polymérisation par cycloaddition entre le 2,2-bisazidométhyl-1,3-propanediol et deux dialcynes.....99

Figure 7.10 Azoturation du 2,2'-bisbromométhyl-1,3-propanediol. 100

Figure 7.11 A Synthèse de l'oxalyldihydrazide **B** Synthèse du polyélectrolyte ODH-PVT à partir du polyacrylonitrile. 101

Figure 8.1 Exemple de cyclisation des chaînes de poly(CPC) si la température de polymérisation cause une vaporisation importante de 3-chloropropanediol.....106

Figure 8.2 Azoturation du poly(BBrMPC) par une source d'azoture polymérique (travaux futurs). 107

Figure 8.3 Copolymérisation anionique de l'azoture de glycidyle en présence de CO2 pour obenir le poly(APC) 108

Figure 9.1 Exemple de specrre RMN (^{1}H) du poly(APC) dans le DMSO-d_6. 120

Figure 9.2 Exemple de spectre ^{1}H RMN du poly(BAMPC) dans le DMSO-d_6.....121

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BAMO	3,3'-bisazidométhyl oxétane
BAMPdiol	2,2'-bis(azidomethyl)propane-1,3-diol
BBrMPdiol	2.2'-bis(bromomethyl)propane-1.3-diol
BPE	Éther propargylique (abbrévié de « *bis(propargyl ether* » en anglais)
BPM	Bis(propargyl) malonate
BPO	Bis(propargyl) oxalate
CPC	3-chloropropane-1,2-diol
DBTDL	Dilaurate de dibutylétain (*dibutyl tin dilaurate*), catalyseur de polymérisation
DCHD	4,4'-dicyano-1,6-heptadiyne
DMA	Analyse mécanique dynamique (*Dynamic Mechanical Analysis*)
DMF	N,N'-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*)
FDM/FFF	Fabrication par déposition de filament fondu (méthode de fabrication additive)
GAP	Polyazoture de glycidyle (*Glycidyl Azide Polymer*)
M	Masse molaire
$\overline{M_n}$	Masse molaire moyenne en nombre
$\overline{M_w}$	Masse molaire moyenne en masse
NaN_3	Azoture de sodium
NC	Nitrocellulose
NMR	Résonance magnétique nucléaire (*nuclear magnetic resonance*)
ODH	Dihydrazide d'oxalate (*oxalyl dihydrazide/dihydrazinium*)
Poly(APC)	Poly(3-azidométhyl-1,2-propanediyl carbonate)

Poly(BAMO)	Poly(3,3’-bisazidométhyl oxétane)
Poly(BAMPC)	Poly(2.2’-bisazidométhyl-1,3-propanediyl carbonate)
Poly(BBrMPC)	Poly(2,2’-bisbromométhyl-1,3-propanediyl carbonate)
Poly(BCMO)	Poly(3,3’-bischlorométhyl oxétane)
Poly(CPC)	Poly(3-chlorométhyl-1,2-propanediyl carbonate)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SLA	Stéréolithographie (méthode de fabrication additive)
TAG	Triaminoguanidine
TMAA	Azoture de Tétraméthylammonium

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Spectres RMN additionnels 120

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Les matériaux énergétiques sont des composés chimiques réactifs possédant une grande énergie potentielle entreposée dans leur structure chimique, et servent à des applications où cette énergie est libérée rapidement pour effectuer un travail thermodynamique, envoyer des signaux ou créer une onde de choc [1]. Les matériaux énergétiques se retrouvent dans les propulsifs, les explosifs (figure 1), les composés pyrotechniques, les thermites, les propergols, en plus de certains carburants et oxydants qui dégagent des quantités importantes d'énergie lors de leur décomposition [2]. La majorité de ces matériaux servent à des applications dynamiques du domaine militaire, de l'aérospatial, de l'exploitation minière ou à des applications spécifiques du milieu industriel [3]. Les plus courants sont les propulsifs, qui se décomposent en générant une quantité importante de gaz très chauds pouvant déplacer une charge (ex : tir en canon) ou soutenir une poussée s'ils sont expulsés au travers d'une tuyère (ex : propulsion d'une fusée). Dans le cas des explosifs, leur décomposition alimente une onde de pression se propageant au travers du matériel pouvant mener à sa détonation si la vitesse de propagation de la réaction est suffisamment élevée.

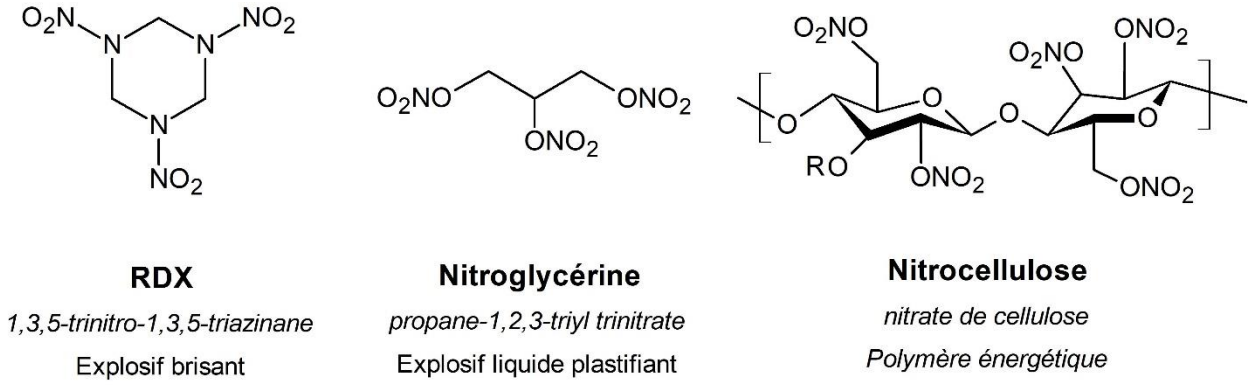

Figure 1.1. Exemples de composés énergétiques communs.

De tous les propulsifs solides et les explosifs existants, la grande majorité sont des composites ou des mélanges : plusieurs composés chimiques différents sont typiquement liés ensemble par une matrice polymérique pour en faire un solide continu. La matrice sert alors de compatibilisant et de support mécanique, mais aussi à insensibiliser les divers composés énergétiques du mélange [4]. Les polymères liants utilisés dans la préparation de propulsifs et d'explosifs composites sont souvent des polymères ou des élastomères inertes à base d'hydrocarbures (figure 2), choisis pour

leurs propriétés mécaniques idéales et leur compatibilité avec les composés énergétiques souhaités. L'utilisation de polymères inertes dilue cependant la contribution des composés énergétiques du mélange, diminuant ainsi le contenu énergétique de celui-ci en fonction du rapport entre le liant inerte et les composés énergétiques présents. Dans plusieurs applications militaires et aérospatiales, cette différence peut avoir un effet important sur la performance des systèmes étudiés : toute augmentation de la performance d'un propulsif pour fusée peut permettre d'augmenter en plus grande proportion sa charge utile ou d'étendre sa portée [5].

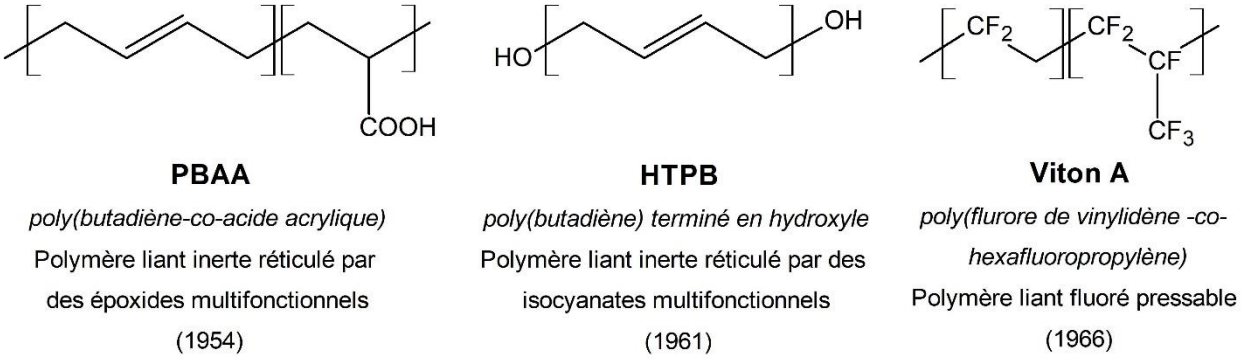

Figure 1.2. Deux polymères liants inertes et un polymère fluoré utilisés dans la formulation de propulsifs et d'explosifs composites.

Une alternative à l'utilisation de polymères liants inertes dans des applications dynamiques consiste à utiliser un polymère qui contribue au contenu énergétique du mélange tout en assurant la compatibilité entre ses ingrédients [6]. Les polymères énergétiques apportent une contribution énergétique positive par la présence de groupements énergétiques dans leur motif répétitif, mais leurs propriétés physiques sont aussi affectées par la présence de ces mêmes groupements si on les retrouve en quantités importantes : ces polymères peuvent être difficiles à mettre en forme et offrent des propriétés mécaniques souvent inférieures à celles des polymères inertes [7]. Un nombre très limité de polymères énergétiques a été commercialisé en raison de coûts de production élevés et des risques associés à la synthèse de ces composés ou de leurs précurseurs.

L'émergence des technologies de fabrication additive de polymères rend très attrayante l'idée d'utiliser des polymères énergétiques pour fabriquer des charges propulsives ou explosives de géométries précises, spécifiques à chaque application [8, 9] mais le développement de ces technologies se heurte à l'incompatibilité de beaucoup de matériaux énergétiques (incluant les composites) avec les méthodes de mise en forme communes à la fabrication additive [8]. La

demande pour de nouveaux polymères énergétiques compatibles avec ces technologies est donc grande, et augmente l'attrait envers leur développement. En faisant uniquement usage de matériaux disponibles commercialement et en adaptant les nouvelles méthodes de synthèse publiées dans la littérature, il peut être possible d'identifier des voies de synthèse réalisables pour la préparation de nouveaux polymères énergétiques. Des contraintes particulières à ces matériaux limitent cependant les voies de synthèse sécuritaires possibles dans le cadre d'un projet de recherche académique ; toute quantité d'un nouveau matériel énergétique produit doit être petite et nécessite un degré de précaution additionnel.

Objectif principal de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est de documenter la synthèse de nouveaux polymères énergétiques et de nouvelles méthodes de mise en forme, afin de permettre la préparation de propulsifs composites ou encore de pièces fabriquées à partir de polymères énergétiques, dont les propriétés mécaniques, thermiques et dynamiques surpassent celles des systèmes déjà publiés.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

La revue de littérature suivante est une revue non-exhaustive des concepts utiles au développement et à la compréhension de cette thèse et sert d'introduction quant à la nature des polymères énergétiques et aux contraintes leur étant associées. Cette section sert à démontrer le cheminement suivi pour le développement de nouveaux polymères énergétiques, et à mettre en contexte les résultats présentés dans les sections suivantes.

2.1 Synthèse de polymères énergétiques

Les polymères synthétiques sont des molécules très grandes, ou macromolécules, bâties à partir d'au moins un motif répétitif et souvent représentées par des chaînes dont une unité répétitive est un maillon. Les propriétés des polymères sont liées de près à la nature chimique de leur motif en plus de leur arrangement. Par exemple, la longueur des chaînes d'un polymère influence énormément ses propriétés physiques et permet à des oligomères (chaînes très courtes, de quelques unités tout au plus) de se comporter comme des liquides alors qu'à très haute masse moléculaire ce même polymère peut devenir rigide et cassant. Afin d'obtenir des polymères avec les propriétés souhaitables, leur préparation par une réaction de polymérisation doit être bien contrôlée et permettre de retrouver le motif répétitif désiré sans réactions parasitaires pouvant en affecter le résultat.

Diverses voies de réaction permettent la synthèse de polymères en fonction de la nature des monomères de départ choisis : ces réactions peuvent être séparées en deux catégories, soit les réactions en chaîne et les réactions par étape [10]. La Figure 2.1 illustre un exemple de réaction de polymérisation en chaîne et un exemple de polymérisation par étapes pour deux polymères inertes. Les réactions en chaîne (polymérisation radicalaire, cationique/anionique, etc.) impliquent la présence d'un complexe activé au bout d'une chaîne qui permet d'y incorporer tout monomère réactif au complexe par un mécanisme d'addition. Les réactions par étape (polymérisation par condensation, cycloaddition, etc.) sont des réactions où les groupements fonctionnels présents sur chaque monomère peuvent interagir entre eux pour former des liens et permettent éventuellement de former des macromolécules à mesure que le rendement de la réaction augmente.

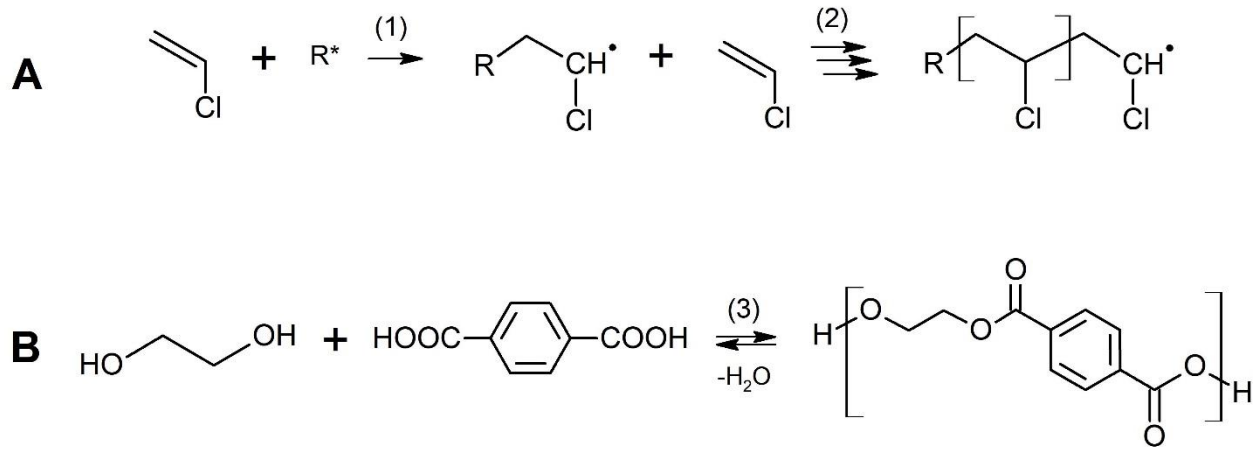

Figure 2.1. A : Initiation (1) et propagation (2) de la polymérisation en chaîne du poly(chlorure de vinyle) en présence d'une espèce radicalaire. **B :** Polycondensation par étapes du poly(éthylène téréphtalate) (PETE) par estérification réversible (3) de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique.

Dans le cas du développement de polymères énergétiques, le mécanisme de polymérisation peut être incompatible avec les autres fonctions présentes sur le monomère et les conditions nécessaires aux réactions de polymérisation peuvent être trop intenses et mener à la décomposition du mélange : ces situations doivent absolument être évitées, soit en choisissant un mécanisme compatible avec le monomère énergétique ou en préparant un polymère inerte qui sera chimiquement modifié par la suite pour le rendre énergétique. La voie de réaction à privilégier est celle comportant le moins d'étapes de réaction en offrant un rendement adéquat, et dont les précurseurs sont disponibles commercialement et ne comportent pas de risques majeurs associés à leur utilisation. La Figure 2.2 illustre deux voies de synthèse possibles vers le poly(5-vinyltétrazole) (PVT), un polymère énergétique recensé dans la littérature. Dans le cas du PVT, la voie de synthèse utilisant le polyacrylonitrile (PAN) comme précurseur est avantageuse parce que le PAN est un polymère disponible commercialement alors que la synthèse et la polymérisation du 5-vinyltétrazole n'est possible qu'en trois étapes à partir du premier précurseur disponible [11].

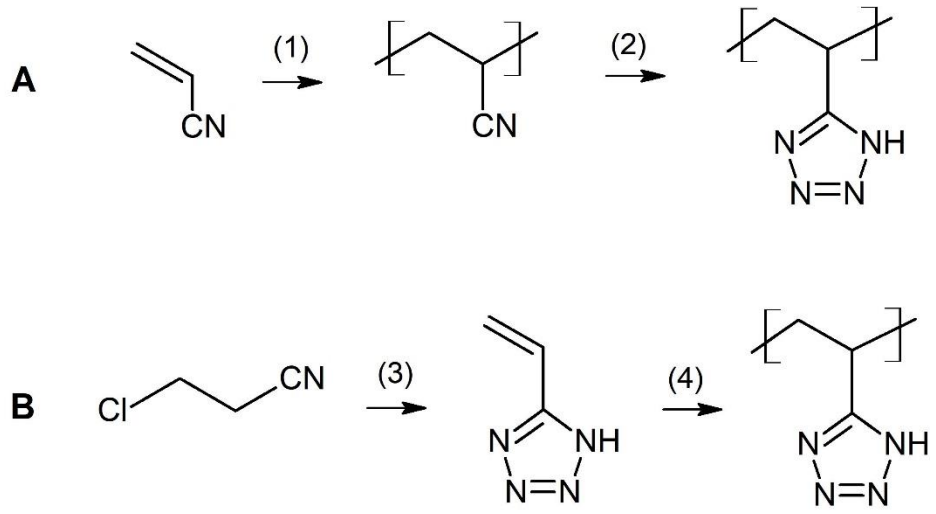

Figure 2.2, Synthèse du poly(5-vinyltétrazole) par deux voies parallèles. **A :** Polymérisation de l'acrylonitrile (1) et cyclisation du polymère inerte (2) pour obtenir le PVT. **B :** Synthèse du monomère énergétique 5-vinyltétrazole (3) suivi de sa polymérisation (4) pour former le PVT.

Plusieurs voies de polymérisation recensées dans la littérature pour des polymères inertes sont incompatibles avec les contraintes imposées par la synthèse de polymères fonctionnels ou énergétiques. La présence d'espèces réactives radicalaires, ioniques, ou encore les conditions nécessaires à la synthèse d'un polymère peuvent causer la décomposition d'une fonction énergétique, alors qu'une fonction chimique servant à la post-modification du polymère peut également nuire à la réaction de polymérisation. Il donc prudent et souvent préférable de procéder par la synthèse d'un polymère inerte puis à sa modification chimique, plutôt que par la polymérisation de monomères énergétiques, car la mise à l'échelle et l'industrialisation d'un procédé de polymérisation ne comportant pas de matériaux énergétiques est beaucoup plus facile et sécuritaire.

La nécessité d'utiliser des monomères bifonctionnels pouvant à la fois participer à une réaction de polymérisation et être modifiés chimiquement par la suite limite cependant les possibilités de composés de départ. Si la synthèse du polymère énergétique souhaité doit être économiquement viable, il est préférable d'éviter la préparation de monomères en plus qu'une ou deux étapes de réaction et de privilégier les précurseurs ayant des sources commerciales établies. Les méthodes de réaction et de purification considérées doivent aussi être choisies en fonction de leur viabilité économique : des temps de réactions de plusieurs jours et des méthodes de séparation par

chromatographie ou par distillation à très basse pression absolue sont donc à éviter, de même que les réactions nécessitant des conditions spéciales (haute pression, irradiation UV/micro-ondes, etc.).

2.1.1 Fonctions énergétiques considérées

L'énergie contenue dans un propulsif ou un explosif énergétique est entreposée sous forme d'énergie potentielle dans ses groupements chimiques. Ces derniers augmentent l'enthalpie de formation du composé et l'énergie relâchée lors de sa décomposition est alors équivalente entre son enthalpie initiale et l'enthalpie de ses produits de décomposition (N_2, CO, CO_2, H_2O, etc.). Certains groupements chimiques contribuent à ce total par le bris de leurs liens et par la recombinaison de leurs différents atomes en des composés plus stables; c'est le cas des azides organiques et d'autres groupements riches en azote (voir Figure 2.3) qui se décomposent par des réactions exothermiques pour générer une quantité importante d'azote (N_2), en plus d'autres produits de décomposition. D'autres groupements énergétiques comportent aussi de l'oxygène fixé sur des atomes à un état d'oxydation élevé comme dans le cas des nitrates, perchlorates et peroxydes. Ces groupements se décomposent en libérant l'oxygène qui devient libre de réagir avec le reste de la structure du composé pour générer de grandes quantités d'énergie par l'oxydation des autres atomes présents, typiquement le carbone et l'hydrogène [12].

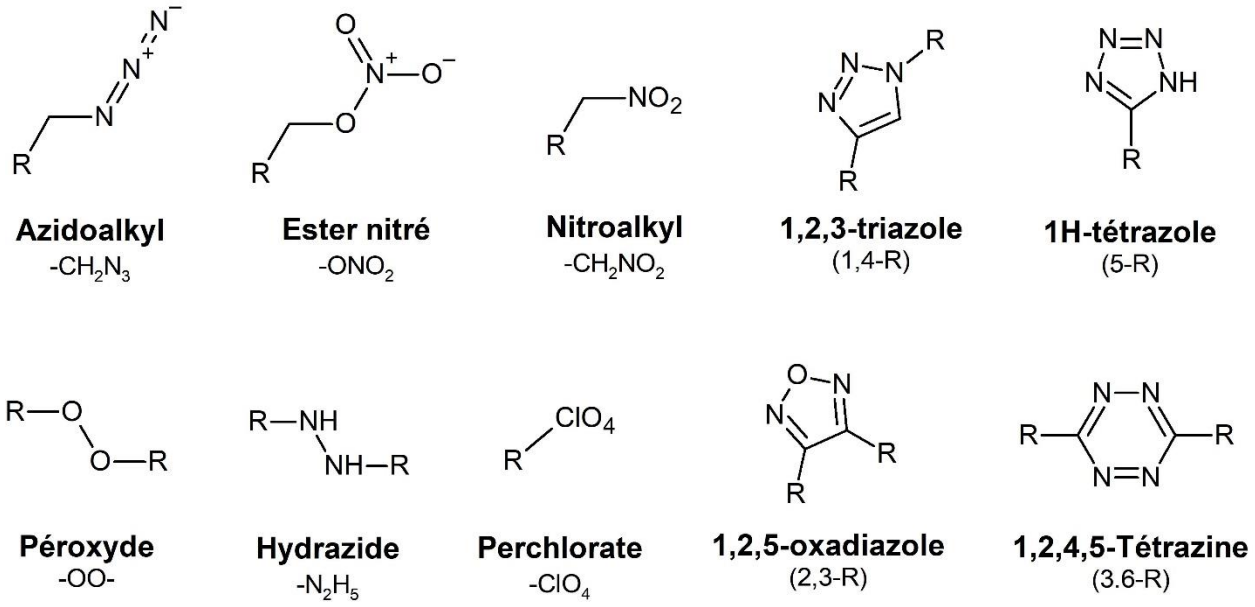

Figure 2.3, Exemples de groupements fonctionnels pouvant augmenter l'énergie de décomposition d'un composé ou d'un polymère énergétique.

Le contenu énergétique d'un composé dépend aussi fortement de sa structure globale, puisque des groupements inertes peuvent aussi absorber une grande partie de l'énergie dégagée sans dégager de gaz ou contribuer à la réaction. Par exemple, les cycles aromatiques non-substitués sont des groupements particulièrement stables à haute température, utiles dans la structure de polymères thermoplastiques, mais leur combustion nécessite beaucoup d'oxydants pour générer une petite quantité d'énergie pour un polymère énergétique. La Figure 2.4 illustre quelques exemples de groupements à éviter si on propose de maximiser le potentiel énergétique d'un polymère.

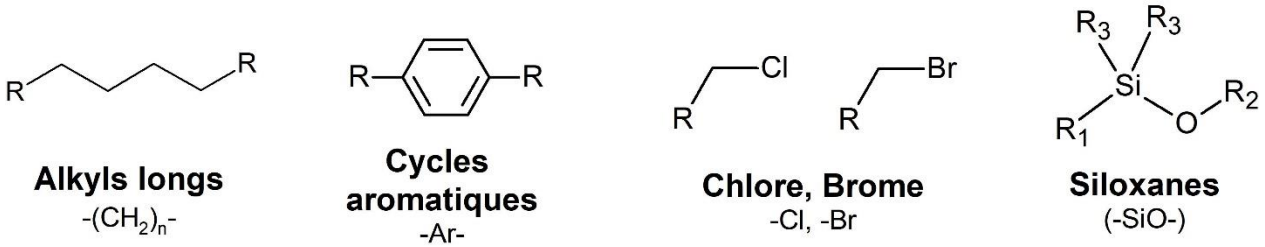

Figure 2.4. Exemples de groupements inertes à éviter dans la préparation de composés énergétiques avec un contenu énergétique maximal.

Les groupements latéraux présents le long de la chaîne influencent également les propriétés thermiques et mécaniques d'un polymère ; des groupements latéraux moins volumineux, espacés à un intervalle régulier ou dans un motif symétrique, sont propices à former des polymères dont les interactions intermoléculaires sont fortes, et possiblement des polymères semi-cristallins. Des chaînes où la majorité des groupements latéraux sont encombrants ou irréguliers ont plus de chances de former un polymère amorphe avec des propriétés mécaniques limitées, une situation à éviter si des polymères énergétiques solides et rigides sont recherchés.

2.1.2 Critères de performance énergétique

La décomposition de composés énergétiques complexes englobe beaucoup de réactions qui sont difficilement étudiées à cause de leur vitesse et du nombre de mécanismes impliqués, mais certains indicateurs de performance peuvent aider à comparer la performance attendue de ces composés. Un composé énergétique est plus susceptible d'offrir une grande énergie de décomposition si son enthalpie de formation est élevée, mais cette valeur doit être déterminée expérimentalement car les fonctions énergétiques rendent difficile l'estimation de ces propriétés par calculs théoriques.

D'autres indicateurs permettent une comparaison sommaire des propriétés énergétiques de divers composés :

Le bilan d'oxygène (Ω, exprimé en %) sert à exprimer la déficience ou l'excès d'oxygène nécessaire pour oxyder la structure complète d'un composé, si tous ses atomes d'hydrogène sont convertis en eau (H_2O) et tous ses carbones sont oxydés en dioxyde de carbone (CO_2). L'équation permettant le calcul du bilan d'oxygène pour des composés $C_xH_yN_zO_a$ apparaît plus bas [3] de même que quelques valeurs de bilans d'oxygène pour des composés déficitaires en oxygène (valeurs négatives) et pour des composés riches en oxygène (valeurs positives).

$$Bilan\ d'oxygène\ (OB\%\ ou\ \Omega) = \frac{-1600}{M\ (g\ mol^{-1})} \times (2X + Y/2\ - A) \qquad (éq.\ 2.1)$$

Tableau 2.1 Comparaison de valeurs de bilan d'oxygène pour des composés énergétiques communs.

Composé énergétique	Formule chimique	M ($g\ mol^{-1}$)	Ω (%)
Nitrocellulose (14.14 %N)	$(C_6H_7N_3O_{11})_n$	297.13	-24
Trinitrotoluène (TNT)	$C_7H_5N_3O_6$	227.13	-74
Nitroglycérine	$C_3H_5N_3O_9$	227.09	+3.5
Perchlorate d'ammonium	$NH_4 \cdot ClO_4$	117.49	+34
Polyazoture de glycidyle	$(C_3H_5N_3O)_n$	99.09	-121

Une valeur près de 0% indique un quasi-équilibre de l'oxygène dans un composé ou un mélange et l'énergie de décomposition dégagée par son auto-oxydation sera presque maximale, une propriété est recherchée dans la préparation d'explosifs et de certains propulsifs. Le bilan d'oxygène de composés portant des atomes différents, comme des métaux (aluminium, bore) ou des halogènes (perchlorates), peut aussi être calculé au cas par cas, en y ajustant la quantité d'oxygène nécessaire pour obtenir une forme stable de chaque atome présent (ex : Al → Al_2O_3, Cl → HCl). Étant donné que les fonctions énergétiques recensées ne contiennent pas toujours de l'oxygène et que leur présence fait diminuer le bilan d'oxygène d'un composé, la valeur calculée

pour le bilan d'oxygène est prise à titre d'indicateur seulement et doit être comparée simultanément avec d'autres indicateurs avant d'en tirer des conclusions.

Le contenu en azote (%N) de matériaux énergétiques peut être un autre indice de leur comportement énergétique, car plusieurs groupements fonctionnels énergétiques contiennent des quantités importantes d'azote et libèrent tout de même des quantités importantes d'énergie. Les composés riches en azote peuvent être très bénéfiques à la performance d'un propulsif et permettre de diminuer l'érosion causée par les gaz de combustion dans un canon [13-15]. Le contenu en azote de composés énergétiques varie largement et peut dépasser 70% dans le cas d'hétérocycles à base d'azote, mais des polymères énergétiques prometteurs dépassant 50% d'azote sont rares ; ils ont souvent des propriétés mécaniques inférieures liées à la présence trop importante de ces groupements fonctionnels [16] et nécessitent une série de réactions difficiles ou hasardeuses pour être synthétisés [11].

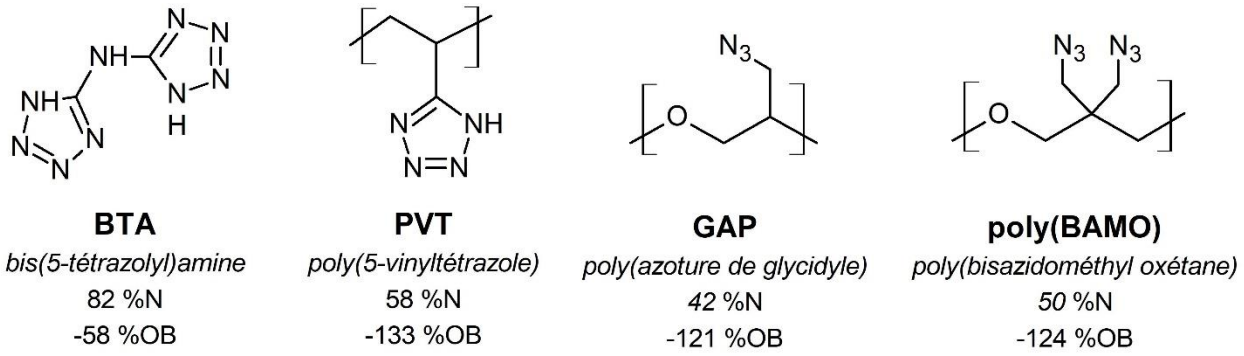

Figure 2.5. Exemples d'un composé énergtique (BTA) et de 3 polymères énergétiques riches en azote (PVT, GAP et poly[BAMO]).

Si l'enthalpie de formation d'un composé énergétique est connue, la contribution de ce composé dans une formulation énergétique peut être estimée par des calculs thermodynamiques, afin de permettre la comparaison de différents matériaux sans avoir à en synthétiser et en caractériser une quantité importante. L'énergie dégagée par la décomposition du composé (estimée par son enthalpie de formation) sert à obtenir à la fois sa température de flamme adiabatique et la composition des gaz dégagés, en équilibrant le potentiel chimique (μ) de tous les produits de décomposition présents [17]. L'état thermodynamique calculé des produits de décomposition peut

alors servir à estimer la performance d'un propulsif en calculant par exemple sa force d'impulsion (F, appelée *propellant impetus* en anglais) à l'aide de l'équation suivante :

$$F = RT_v/M_g \qquad \textit{(éq. 2.2)}$$

Où T_v est la température de flamme adiabatique du propulsif et M_g est la masse moyenne des gaz de combustion. Selon cette équation, il est possible d'affirmer que des composés ayant une température de flamme élevée et des gaz de combustion légers (H_2, H_2O, N_2) permettent d'obtenir des forces d'impulsion plus importantes et peuvent être considérés comme des propulsifs plus performants.

Dans le cas des propulsifs pour fusées, leur performance peut être estimée en calculant leur impulsion spécifique (I_{sp}), une caractéristique reliant la force exercée par les gaz sortant de la tuyère d'une fusée en fonction de la masse de propulsif brûlée [18]. L'impulsion spécifique d'un propulsif de fusée est généralement calculée pour une pression de combustion fixe (P_c) par rapport à la pression extérieure (P_e), en tenant compte du ratio des chaleurs spécifiques des gaz de combustion (γ) et de la force d'impulsion du propulsif (F) :

$$I_s = \left[\frac{2F}{\gamma-1}\left\{1-\left(\frac{P_e}{P_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right\}\right]^{0.5} \qquad \textit{(éq. 2.3)}$$

L'impulsion spécifique et la force d'impulsion ne sont toutefois pas fréquemment utilisées pour effectuer des comparaisons entre des composés simples, car ces valeurs varient fortement en fonction des oxydants, des plastifiants et d'autres composés présents dans les formulations énergétiques. L'optimisation de la force d'impulsion et de l'impulsion spécifique de propulsifs peut être réalisée itérativement à l'aide de logiciels spécialisés comme CHEETAH ou EXPLO5, à condition de connaître la densité et l'enthalpie de formation de tous les composés utilisés dans la formulation.

Finalement, la vitesse de brûlage linéaire est une caractéristique très importante à considérer dans le développement de nouveaux propulsifs, car cette vitesse dépend fortement de la pression à laquelle la réaction prend place. Si on considère que la combustion se propage par couches parallèles en direction normale à la surface exposée, l'équation 2.3 (loi de Vieille) peut être utilisée pour représenter la relation entre la vitesse de brûlage et la pression pour la majorité des propulsifs solides isotropes étudiés dans la littérature :

$$\frac{dl}{dt} = \beta(T) * P^{\alpha} \qquad (éq.\ 2.3)$$

Où dL/dt représente la vitesse de brûlage linéaire et les termes β(T) et α sont des constantes mesurées expérimentalement par des tirs en vase clos. Le paramètre pré-exponentiel β(T) doit idéalement être faible pour ralentir la combustion à basse pression et atténuer la propagation d'une réaction en cas de décomposition inattendue, alors que l'exposant de pression α d'un propulsif est préférablement plus petit que 1 dans le but de contrôler la propagation de la combustion et éviter un régime menant à une détonation [19, 20].

2.2 Polymères énergétiques existants

La section suivante décrit quelques exemples de polymères énergétiques existants et les voies de synthèse possibles pour leur préparation. Les informations contenues dans cette section sont pertinentes à la synthèse de tout nouveau polymère possédant des propriétés semblables à celles de polymères existants. Par conséquent, une attention particulière a été apportée aux méthodes recensées dans le but de s'en inspirer et développer les nouvelles méthodes présentées dans les articles subséquents.

2.2.1 Polymères nitrés

Les premiers polymères énergétiques à être développés ont été les polymères nitrés, porteurs de groupements nitro- ou d'esters nitrés le long de leur motif répétitif. Le polymère le plus commun appartenant à cette catégorie est la nitrocellulose (NC), issue de la nitration de fibres de cellulose par un mélange d'acides sulfurique et nitrique rapporté pour la première fois vers 1846 [21, 22].

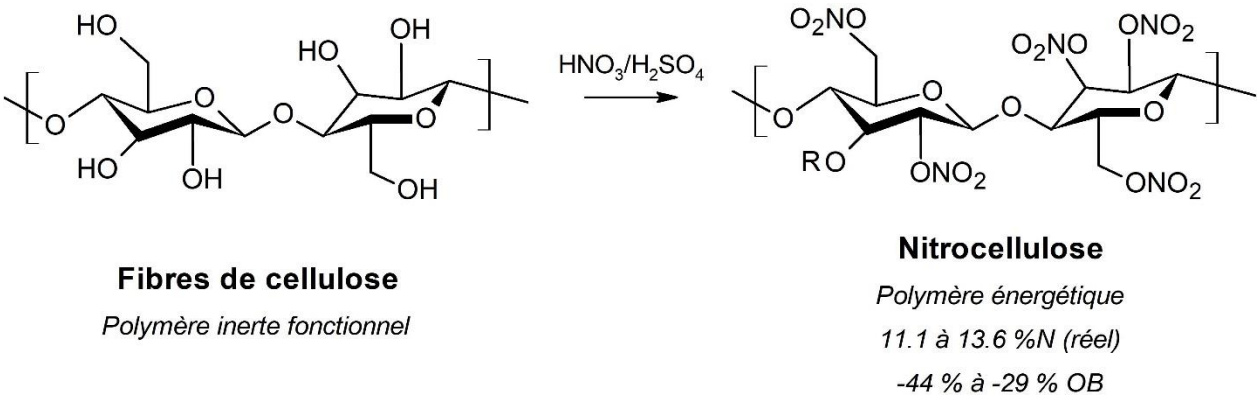

Figure 2.6. Schéma de synthèse abrégé de la nitrocellulose, par nitration des fibres de cellulose dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique.

La nitrocellulose est de loin le polymère énergétique le plus utilisé aujourd'hui, grâce à son coût de fabrication modeste et à ses nombreuses applications dans l'industrie des propulsifs solides [23]. La mise en forme de propulsifs à base de NC est toutefois limitée par la rigidité des fibres et par leur point de décomposition bas (150 – 180 °C) ; les méthodes développées pour leur mise en forme nécessitent l'utilisation de quantités importantes de solvants et/ou de plastifiants, afin de ramollir la matrice de NC et la rendre assez malléable pour être extrudée ou formée à chaud. Les propriétés mécaniques des mélanges à base de nitrocellulose sont généralement bonnes, car les parties amorphes de la NC agissent comme polymère liant alors que les fibres et les parties cristallines agissent comme renforts à l'intérieur du même solide.

Des polymères nitrés synthétiques ont aussi été développés : des exemples de ces polymères énergétiques sont présentés à la Figure 2.7 [24-28]. Les polymères synthétiques nitrés offrent

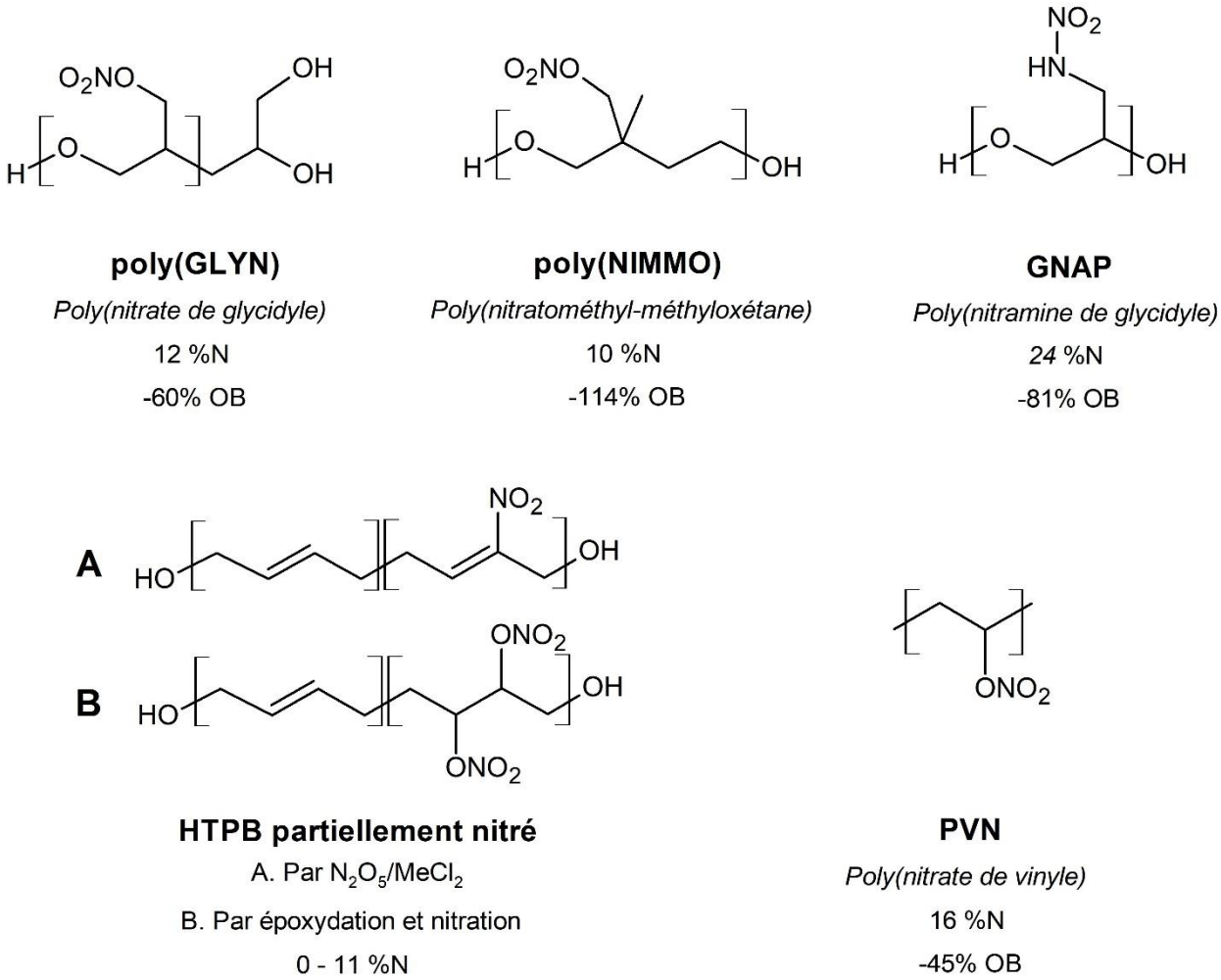

Figure 2.7. Exemples de polymères énergétiques nitrés recensés dans la littérature.

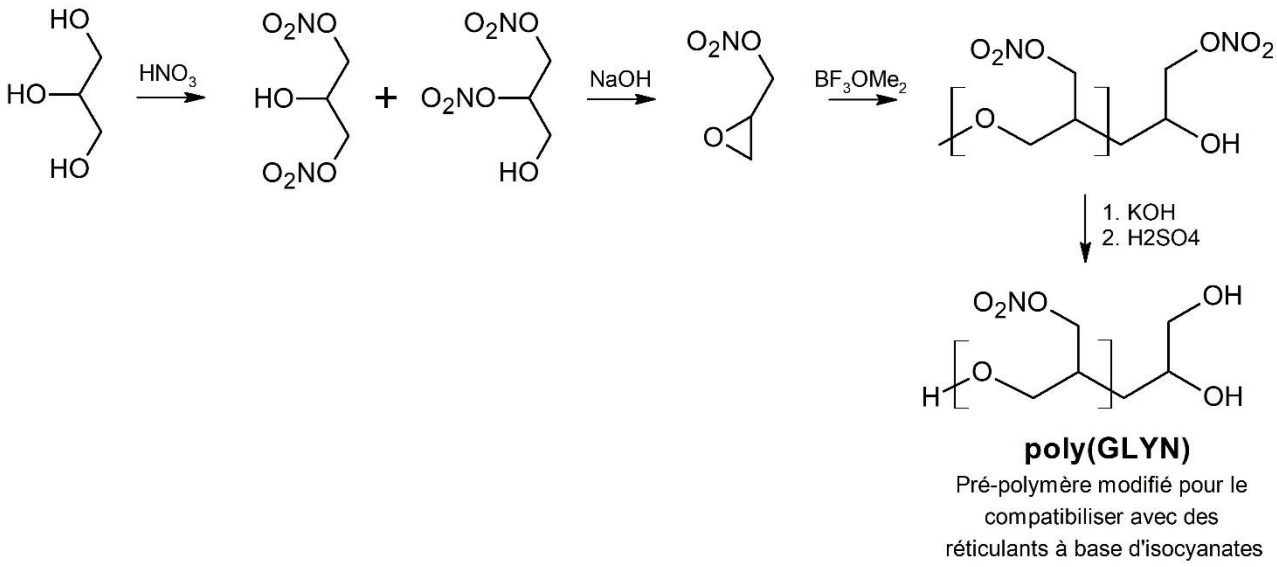

Figure 2.8. Voie de synthèse en cinq étapes pour la préparation de pré-polymères de poly(GLYN) utilisés comme liants polyuréthanes dans des composites énergétiques.

généralement une densité élevée, un bilan d'oxygène avantageux et des températures de transition vitreuse basses, ce qui les rend avantageux pour la préparation de propulsifs pour fusées et d'explosifs de haute performance.

Un polymère nitré synthétique particulièrement intéressant est le poly nitrate de glycidyle, poly(GLYN), qui offre des propriétés prometteuses mais dont la synthèse originale proposée en 1953 est considérée hasardeuse [4]. La méthode typiquement utilisée pour synthétiser le poly(GLYN) nécessite la nitration partielle du glycérol, sa cyclisation, son isolation et sa polymérisation [29] suivie d'une étape de modification des bouts de chaînes pour permettre une meilleure compatibilité avec les isocyanates [30, 31] (voir Figure 2.8). Des efforts de recherche se concentrent sur de nouvelles voies de synthèse pour obtenir le poly(GLYN) plus sécuritairement par un procédé économiquement viable, mais aucune source commerciale n'est encore établie pour ce polymère. Des désavantages liés à la synthèse ou aux propriétés mécaniques de tous ces polymères font de la nitrocellulose le seul polymère énergétique nitré produit commercialement aujourd'hui.

2.2.2 Polymères azoturés

Les polymères azoturés sont des polymères énergétiques synthétiques ayant reçu beaucoup d'attention dans la littérature [32-34], principalement en raison de la réactivité des azotures

organiques (–N_3) dans une multitude de voies de réaction chimiques [35, 36]. Ces groupements fonctionnels énergétiques se décomposent à des températures généralement plus élevées que celles des esters nitrés, en dégageant une quantité importante d'énergie et une fraction importante d'azote gazeux (N_2). Les polymères azoturés ne sont généralement pas aussi énergétiques que les polymères nitrés, leur bilan d'oxygène est souvent inférieur, mais une fois combiné à des matériaux oxydants leur performance devient très compétitive dans une multitude d'applications dont la préparation de propulsifs haute performance pour fusées [37, 38]. Le seul polymère azoturé synthétique commercialisé avec succès est le poly(azoture de glycidyle) (*GAP*), un polymère liquide obtenu par la polymérisation cationique de l'épichlorohydrine suivi de son azoturation à haute température dans un solvant polaire [39] (voir Figure 2.9). Malgré le grand intérêt envers l'étude de ce polymère à l'échelle de laboratoire, l'utilisation du GAP est encore limitée à quelques applications pilotes seulement ; certains considèrent que des problèmes liés à sa mise en forme (voir section 2.3.3), ses propriétés mécaniques limitées et son coût d'achat élevé nuisent à son utilisation à plus grande échelle [6].

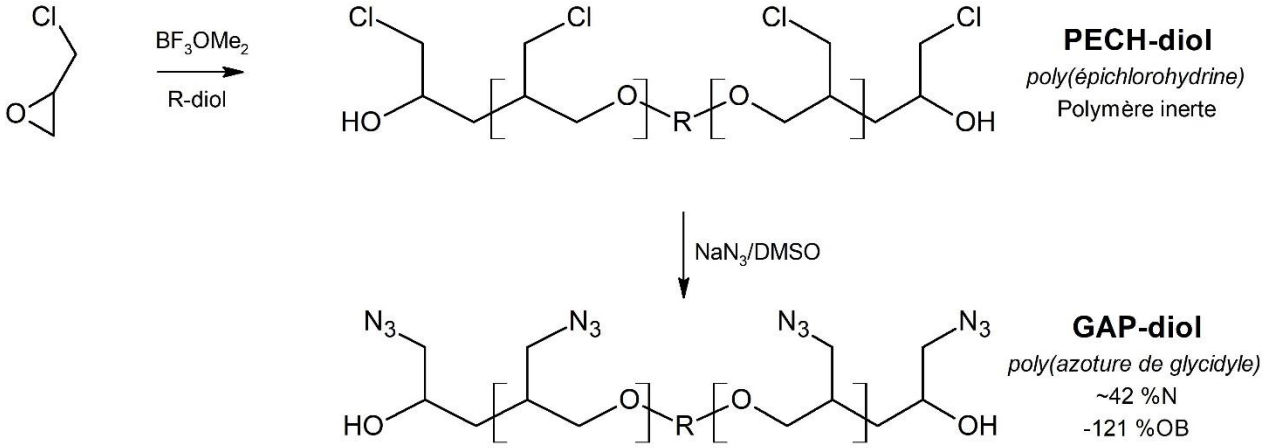

Figure 2.9. Synthèse du polyazoture de glycidyle bifonctionnel (diol) en deux étapes à partir de l'épichlorohydrine.

D'autres polymères énergétiques azoturés recensés dans la littérature possèdent également des propriétés intéressantes comme par exemple des polyéthers obtenus par la polymérisation cationique par ouverture de cycle de l'oxétane tels que le poly(bisazidomethyl oxétane) *poly(BAMO)* ou le poly(azidométhyl méthyl oxétane) *poly(AMMO)* (voir Figure 2.10). Le poly(BAMO) est un polymère semi-cristallin très énergétique mais difficilement utilisable par lui-même en raison de ses propriétés mécaniques inadéquates, alors que le poly(AMMO) offre des

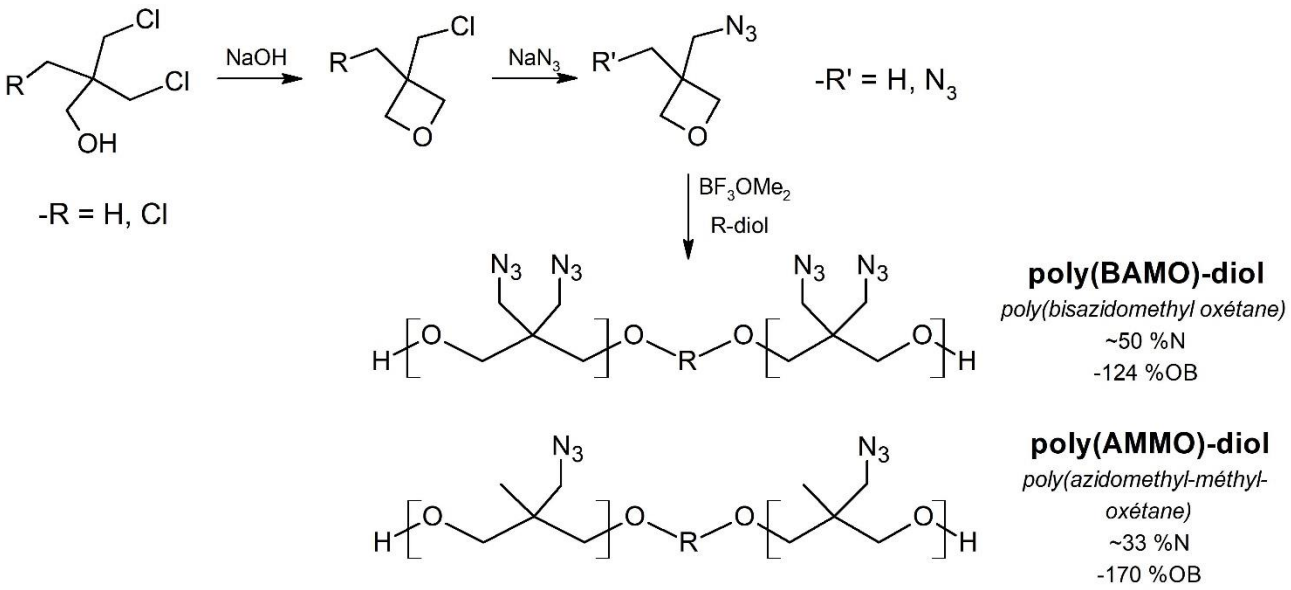

Figure 2.10. Synthèse du poly(BAMO)-diol et du poly(AMMO)-diol par polymérisation cationique par ouverture de cycle des oxétanes BAMO et AMMO.

propriétés mécaniques intéressantes, mais son contenu énergétique est moins important (33% N, et -170 % OB). Ces deux polymères sont surtout intéressants en raison de la possibilité de les copolymériser avec le GAP ou entre eux dans le but d'obtenir des propriétés souhaitables, mais l'absence de sources commerciales pour les oxétanes fonctionnalisés nécessaires à leur synthèse (chlorométhyl/bromométhyl oxétanes) impose une voie de synthèse en trois étapes; le rendement

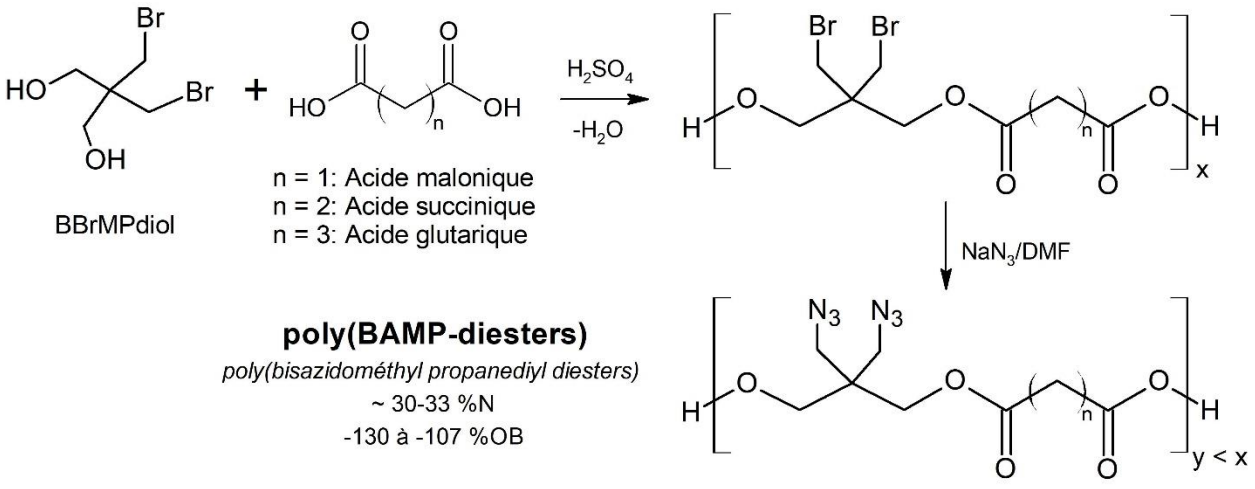

Figure 2.11. Synthèse de polyesters azoturés en deux étapes à partir du BBrMPdiol et de trois diacides organiques.

global médiocre ainsi que le besoin d'effectuer la purification et la polymérisation du monomère énergétique ont donc modéré l'intérêt envers ces polyéthers azoturés.

Des polymères énergétiques azoturés n'ayant pas fait l'objet d'études poussées sont également présents en quantité importante dans la littérature, dont des dérivés du 2,2'-bisazidométhyl-1,3-propanediol (BAMPdiol). Des polyesters de ce diol peuvent être préparés par la polymérisation de son précurseur halogéné, le 2,2'-bisbromométhyl-1,3-propanediol (BBrMPdiol), avec plusieurs diacides organiques, suivi par l'azoturation du polymère halogéné pour obtenir le polyester énergétique [40] (voir Figure 2.11). Cette approche ne permet cependant que la préparation d'oligomères, car la présence de liens esters (réversibles) cause une dépolymérisation partielle dans les conditions d'azoturation nécessaires à la substitution complète du brome présent sur le précurseur (voir section 5.4.3). Des polyuréthanes/polycarbamates peuvent également être obtenus par la polymérisation en étapes du BAMPdiol avec une variété de diisocyanates [41], mais la synthèse de diisocyanates légers (indisponibles commercialement) est un travail complexe et

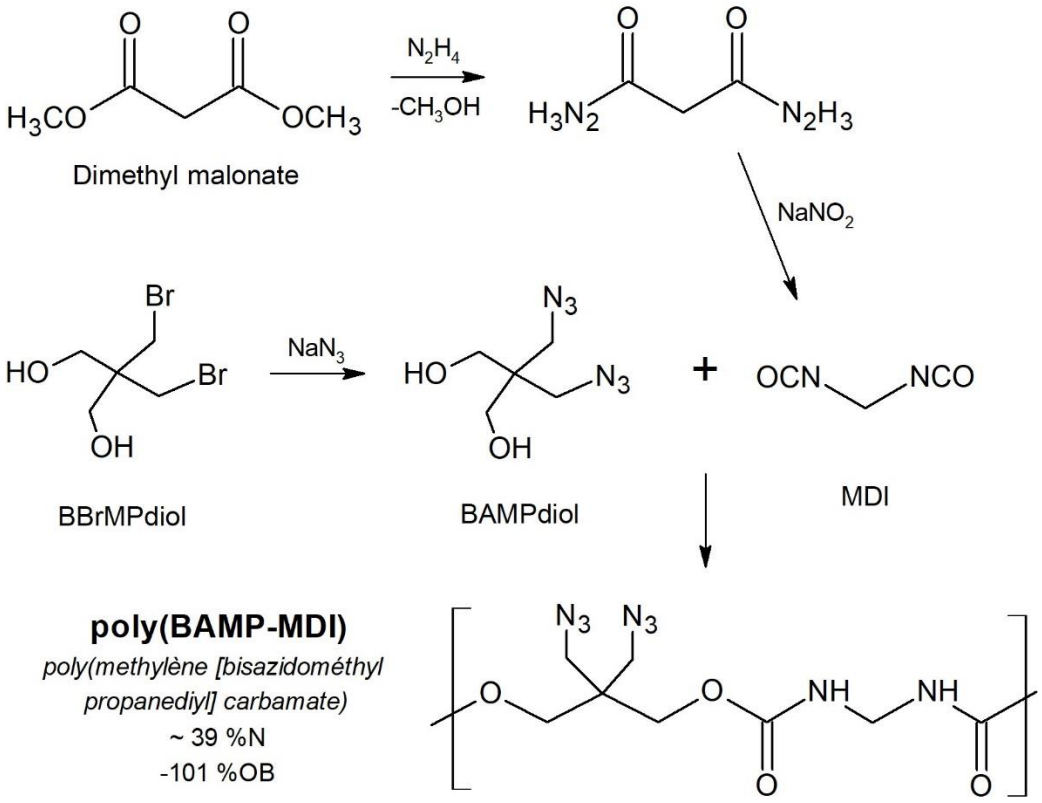

Figure 2.12. Synthèse d'un diisocyanate (MDI) et d'un polycarbamate énergétique à partir du BAMPdiol.

possiblement hasardeux nécessitant des réactifs et des intermédiaires qui sont préférablement à éviter dans un contexte académique (voir Figure 2.12). Des diisocyanates commerciaux plus lourds peuvent également être utilisés pour préparer ces polymères, mais leur nature inerte cause une forte dilution du contenu énergétique apporté par le BAMPdiol, en plus de subir les autres désavantages associés aux diisocyanates dont leur forte réactivité envers toute trace d'humidité et leur impact environnemental considérable (voir section 2.3.3.1).

2.2.3 Polymères portant des hétérocycles énergétiques

Des polymères énergétiques portant des hétérocycles riches en azote peuvent aussi être synthétisés, quelques exemples sont donnés à la Figure 2.13. La présence de cycles riches en azote aide à augmenter l'énergie de décomposition de ces polymères et leur température de décomposition est généralement plus élevée que celles des polymères nitrés ou azoturés. Le nombre de ces polymères recensés est toutefois limité, car la nature des hétérocycles azotés les rend difficiles à incorporer efficacement sur une chaîne polymérique en raison de leur synthèse qui peut être difficile (étapes multiples, rendements bas) [42, 43].

Un exemple important de polymère énergétique portant un hétérocycle riche en azote est le poly(5-vinyltétrazole), PVT, préparé avantageusement en une seule étape à partir de polyacrylonitrile (PAN) de haute masse molaire (>50 000 g/mol). Les propriétés thermiques et mécaniques du PVT sont toutefois inadéquates pour permettre sa mise en forme et son utilisation dans toute application ; le PVT est un polymère amorphe rigide et cassant, à l'image du polystyrène, mais qui ne ramollit pas assez à haute température pour permettre son écoulement avant de causer sa décomposition. Sa solubilité est également limitée à des solvants polaires aprotiques à haut point d'ébullition (DMF, DMSO). Les travaux antérieurs ont pu identifier que des polyélectrolytes de PVT obtenus

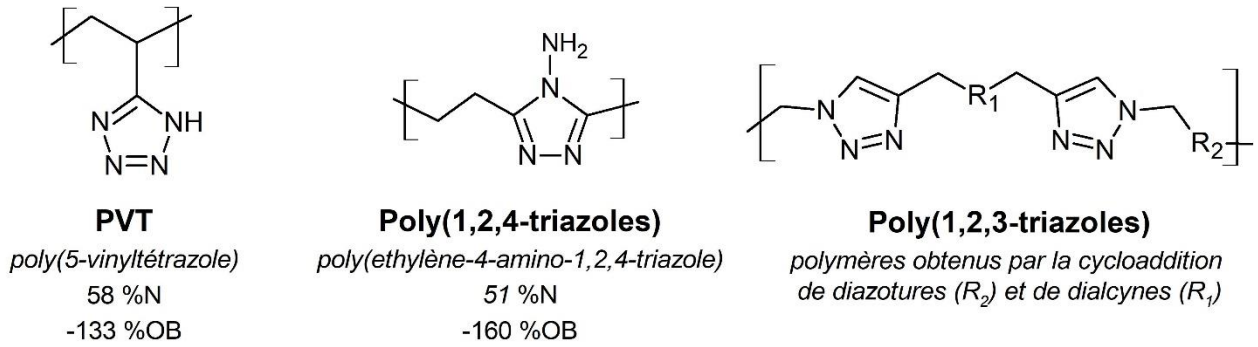

Figure 2.13. Exemples de polymères énergétiques portant des groupes hétérocycliques.

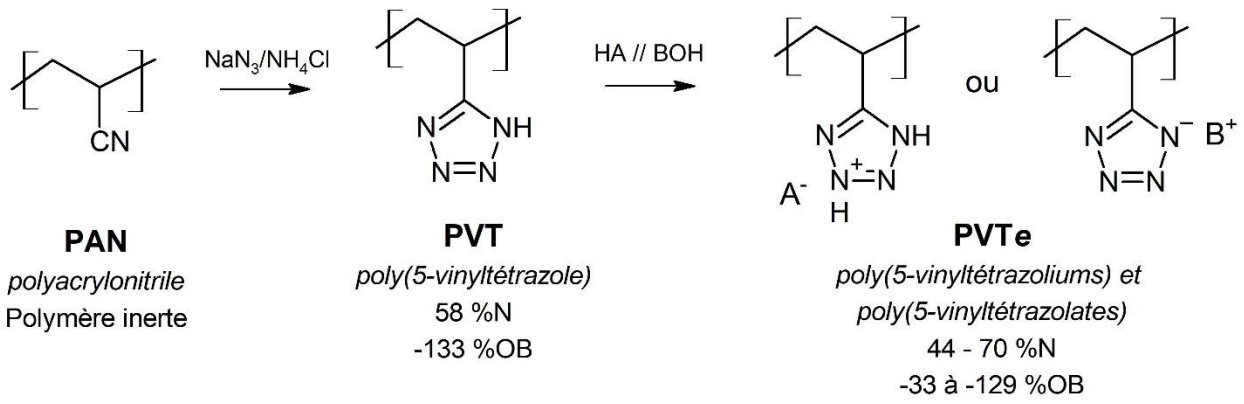

Figure 2.14. Synthèse du PVT et des polyélectrolytes de PVT par cyclisation du PAN.

en exploitant le caractère acide du groupement tétrazole (voir Figure 2.14) offrent une gamme de propriétés différentes de celles du PVT qui permettent la mise en forme des polyélectrolytes en solutions aqueuses concentrées. La solubilité de ces polyélectrolytes dans les solutions concentrées est toutefois difficile à étudier et leur transition d'état généralement lente rend leur mise en forme laborieuse (plusieurs jours par pièce formée). Le projet antérieur portant sur ces matériaux a permis d'identifier quelques espèces ioniques (ex : aminoguanidine, ammonium, perchlorates, nitrates) pouvant améliorer à la fois les propriétés mécaniques et le contenu énergétique du PVT, mais les informations disponibles au sujet de ces propriétés demeurent limitées et il est établi qu'elles varient avec la concentration de chaque électrolyte.

Des polymères portant des groupements 1,2,3-triazoles le long de leur chaîne principale ont également été étudiés lors du projet de recherche précédent [44] ; la réaction spontanée de cycloaddition entre des diazotures organiques et des dialcynes permet la polymérisation par étapes d'un nombre important de monomères bifonctionnels, pour former des chaînes portant des groupements de 1,2,3-triazole [45, 46] (voir section 7.2.4). La polymérisation de plusieurs esters diazoturés et quelques dialcynes a déjà été documentée, mais les propriétés physiques et mécaniques des oligomères obtenus n'étaient pas adéquates pour en faire des polymères liants.

Une multitude de polymères énergétiques documentés dans la littérature ne sont pas présentés dans cette revue, malgré leurs propriétés énergétiques prometteuses comme les polyguanidines [47, 48], les polymères polyhétérocycliques ou les polyphosphazènes [49-53]. Ces polymères ne sont pas considérés en autant de détail en raison de l'absence de sources commerciales pour leurs

précurseurs et du manque d'informations quant à leurs propriétés mécaniques ou sur leur mise en forme, ce qui limite les d'applications potentielles utilisant ces polymères.

2.3 Mise en forme de polymères énergétiques

La mise en forme de polymères énergétiques est généralement plus complexe que celle de polymères inertes et c'est une raison additionnelle pour laquelle un si petit nombre de polymères énergétiques sont utilisés à ce jour. La majorité des polymères présentés dans les sections précédentes portent une fraction importante de groupements énergétiques dont les températures de décomposition (typiquement ~180 – 230 °C) sont inférieures aux températures de mise en forme communes aux thermoplastiques inertes commerciaux (ex : PLA, ABS, PS, PETE : 220 – 280 °C). Cette propriété rend impossible la mise en forme des polymères énergétiques par beaucoup de méthodes communes aux thermoplastiques commerciaux (injection, thermoformage, etc.), et diminue l'intérêt envers la copolymérisation d'un monomère énergétique avec un monomère inerte devant être mis en forme à haute température. La mise en forme de polymères énergétiques à l'aide de solvants ou par la réticulation de pré-polymères doit tenir compte de contraintes uniques à ces matériaux; les sections suivantes décrivent les méthodes les plus communément utilisées pour la mise en forme de polymères et de composites énergétiques.

2.3.1 Mise en forme de polymères solvatés

Tel que mentionné à la section 2.2.1, la nitrocellulose (NC) demeure le polymère énergétique de loin le plus utilisé à travers le monde, et les techniques développées pour sa mise en forme font en grande majorité appel à des solvants organiques. Une multitude de solvants organiques (acétone, éther, acétone, acétate d'éthyle) peuvent servir à gélatiniser une partie des fibres de nitrocellulose, leur efficacité variant en fonction du taux de substitution de la nitrocellulose et de son poids moléculaire [23]. Des combinaisons de solvants et de différents grades de nitrocellulose peuvent servir à solubiliser une partie du polymère et à gélifier le reste pour de former une pâte extrudable, dont les zones amorphes solubles assurent la malléabilité et les zones fibrillaires gélifiées assureront la ténacité du produit fini. La nitrocellulose peut également incorporer des plastifiants (ex : nitroglycérine) et des charges solides (ex : nitroguanidine) pour en faire des poudres à bases multiples offrant des propriétés variées [54]. Les avantages principaux de ce procédé sont que la

mise en forme par extrusion peut prendre place à température pièce et que les solvants insensibilisent les composés énergétiques présents dès le début du mélange. En revanche, des équipements spécialement construits sont nécessaires pour mélanger, extruder, découper et sécher les propulsifs de NC et une quantité importante de solvants doit être utilisée (et idéalement recyclée) pour produire ces matériaux. Le prix très compétitif de la nitrocellulose permet à ce procédé d'être rentable pour la production de grandes quantités de poudres à base de NC, mais il est moins envisageable à petite échelle et surtout pour des polymères dont la solubilité se limite à des solvants plus difficiles à évaporer que l'éthanol ($T_{éb}$ > 78 °C).

2.3.2 Mise en forme de thermoplastiques énergétiques

Des polymères thermoplastiques énergétiques seraient idéaux pour la production de composites ou de mélanges énergétiques, car il existe une multitude d'équipements et de technologies permettant la mise en forme automatisée de thermoplastiques inertes et leur récupération [55]. Malheureusement, la majorité des polymères énergétiques se décomposent avant de fondre ou avant de devenir assez fluides pour être mis en forme dans une plage de température sécuritaire. Le seul homopolymère thermoplastique semi-cristallin dont le point de fusion est assez éloigné de son point de décomposition et dont l'énergie de décomposition est considérable est le poly(BAMO) (voir section 2.2.2), mais la fragilité de ce polymère semi-cristallin nuit à son utilité. Le développement de nouveaux polymères ou de copolymères ayant un caractère thermoplastique utile loin de leur point de décomposition demeure un objectif à atteindre, mais les propriétés de nouveaux polymères énergétiques peuvent difficilement être estimées avant d'en faire la synthèse. Des copolymères-blocs, préparés entre autres à partir de poly(BAMO) ou du poly(NIMMO) [56-58], peuvent servir d'élastomères thermoplastiques énergétiques (*ETPE* en anglais) dans la préparation de propulsifs pour fusées de haute performance, mais les propriétés mécaniques limitées des co-élastomères et la complexité de leur synthèse limitent leur utilisation à des applications spécifiques de petite échelle.

2.3.3 Mise en forme par réticulation de résines

La préparation de composites thermodurcissables fait souvent appel à des résines de pré-polymères liquides (chaînes courtes, mais typiquement plus longues que des oligomères) portant des groupements fonctionnels qui permettent d'y effectuer une réaction de polymérisation. Un agent

réticulant (ou durcisseur) est ajouté à la résine fonctionnelle et la réaction de polymérisation lie alors la résine au durcisseur en créant un réseau hyperbranché dont les propriétés sont contrôlées par l'architecture du pré-polymère et par la nature de l'agent réticulant. Si un élastomère liant est souhaité, le durcisseur doit idéalement réagir avec les bouts de chaîne de la résine pour former des segments linéaires assez longs, qui permettent de conserver une certaine élasticité dans le produit final. Si à l'inverse un polymère rigide est souhaité, un réseau très réticulé est alors souhaité et le durcisseur doit idéalement pouvoir réagir avec le motif répétitif du pré-polymère pour y former des embranchements plus rapprochés. Quelques méthodes fréquemment utilisées lors de la réticulation de résines énergétiques sont présentées dans les sous-sections suivantes.

2.3.3.1 Réticulation par formation de liens uréthanes

La méthode traditionnelle, utilisée pour mettre en forme des polymères énergétiques comme le GAP ou le poly(GLYN), est la même que celle utilisée pour la préparation de propulsifs composites où le polymère liant est inerte : un agent réticulant portant des groupements isocyanates (-NCO) est mélangé à un pré-polymère portant des groupements hydroxyles, dans des concentrations prédéterminées pour y créer des ponts uréthanes qui lient les chaînes polymériques ensemble. La réaction de réticulation peut mener à la formation d'un gel si la fonctionnalité d'un des deux composés est plus grande que deux (voir Figure 2.15).

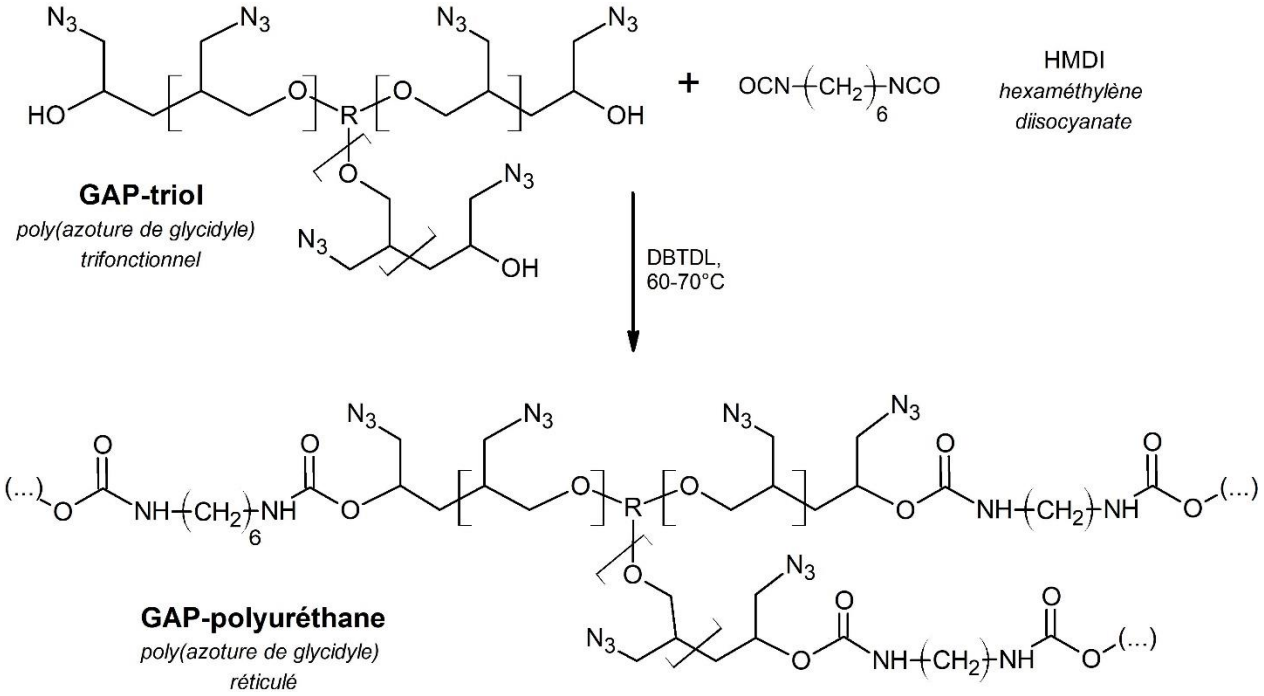

Figure 2.15. Réticulation d'un pré-polymère de GAP trifonctionnel par le HMDI.

Si un polymère plus rigide et moins élastomérique est souhaité, le degré de fonctionnalité de l'isocyanate peut être augmenté pour former des réseaux plus réticulés et rigides. L'avantage principal de la réticulation par formation de ponts uréthanes est que les polymères résultants offrent d'excellentes propriétés élastomériques et des températures de transition vitreuse basses, idéales à la préparation de propulsifs composites pour fusées (ex : HTPB/AP/Al, GAP/AP/Al) [32].

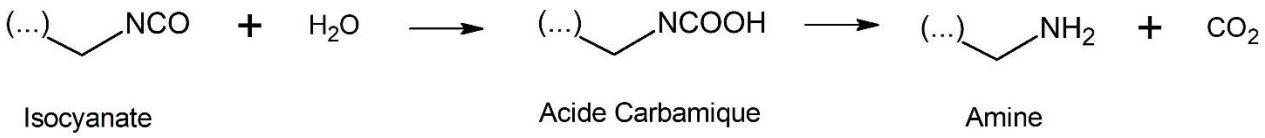

Figure 2.16. Décomposition d'un groupement isocyanate en contact avec de l'eau.

La nature des isocyanates les rend très réactifs envers toute trace d'humidité dans le mélange; leur réaction avec l'eau (illustrée à la Figure 2.16) affecte la quantité d'isocyanates libre de réagir avec le pré-polymère et y créée également des bulles de gaz (CO_2). La présence de bulles comme défauts ponctuels est à éviter car elles nuisent aux propriétés mécaniques du solide en plus de causer des changements possiblement dangereux dans son comportement dynamique [59].

2.3.3.2 Réticulation par cycloaddition de 1,2,3-triazoles

Une méthode faisant l'objet de beaucoup d'intérêt pour effectuer la réticulation de polymères azoturés est d'utiliser des durcisseurs ayant des groupements alcynes, dans le but de former des cycles de 1,2,3-triazole par la réaction spontanée entre les alcynes terminaux et les azotures organiques. Cette réaction de cycloaddition dipolarophile prend place lentement à température pièce, mais elle est accélérée à haute température et peut également être catalysée par la présence d'ions de Cu(I). L'attrait envers cette réaction pour la réticulation de polymères azoturés est lié à son rendement quantitatif et sa sélectivité très élevée, en plus que les cycles de triazole produits sont légèrement énergétiques et contribuent à la performance du polymère réticulé contrairement

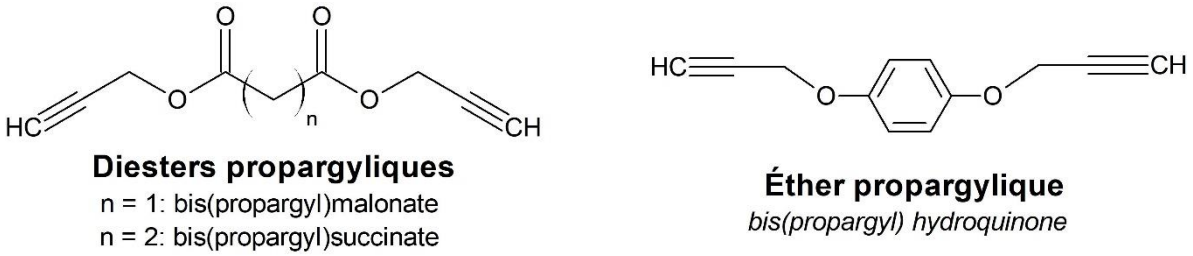

Figure 2.17. Dialcynes recensés utilisés comme réticulants pour le GAP.

aux isocyanates qui sont presque toujours inertes. Les durcisseurs utilisés pour ces réactions sont généralement des dialcynes inertes, souvent des éthers ou des esters d'alcool propargylique [59-61] (voir Figure 2.17).

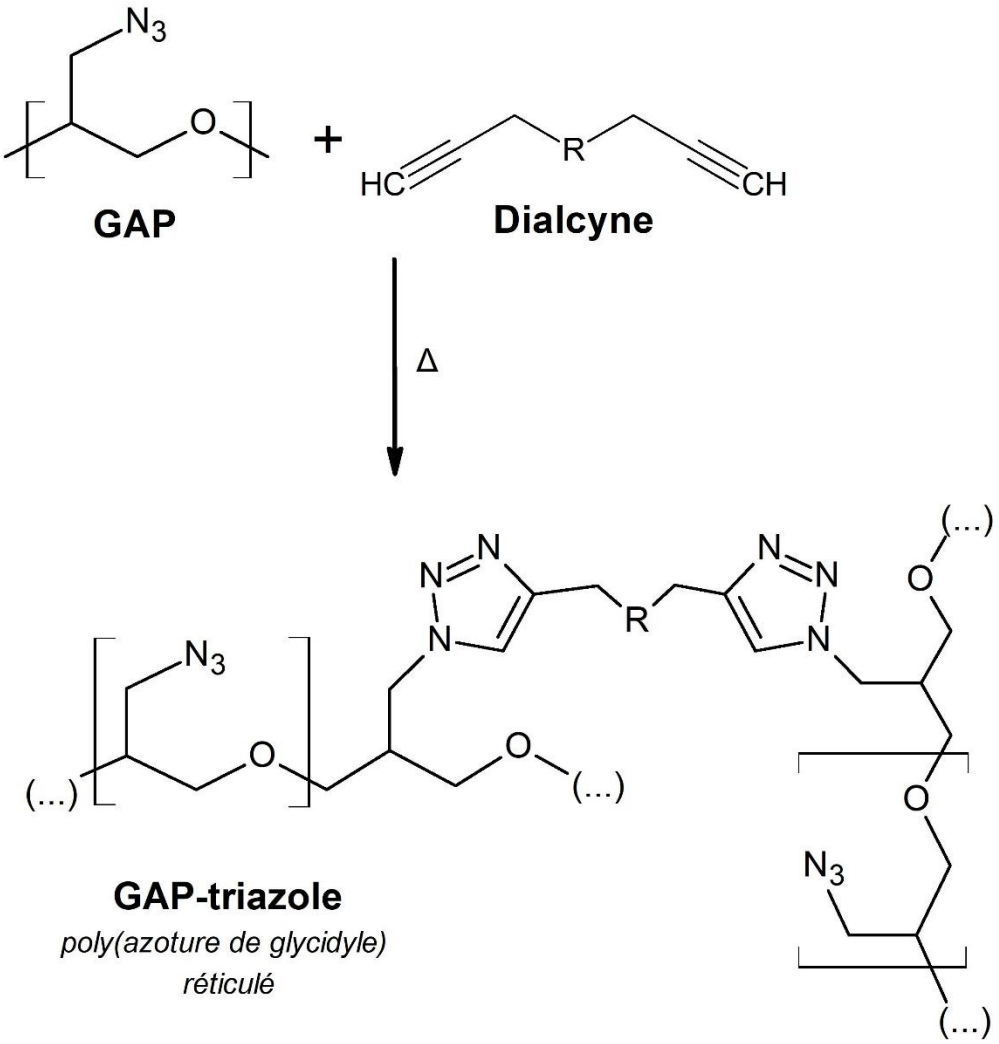

Figure 2.18. Réticulation du GAP par des dialcynes.

La réticulation par cycloaddition offre plusieurs avantages face aux isocyanates : les dialcynes ne sont pas sensibles à la présence d'humidité dans le mélange, les triazoles causent moins de problèmes de compatibilité avec d'autres composés énergétiques [59], et les propriétés mécaniques des réseaux réticulés obtenus peuvent dépasser celles atteignables par les systèmes utilisant des mélanges d'isocyanates, avec une plus faible dilution du contenu énergétique [7]. La réticulation de polymères azoturés par des dialcynes comporte cependant des désavantages, dont les risques liés à la réactivité des dialcynes et les propriétés mécaniques inférieures des mélanges faiblement

réticulés. Premièrement, la réactivité des dialcynes pose un risque de sécurité qui doit être considérée, car la réaction de cycloaddition est exothermique et dégage une quantité d'énergie considérable (voir section 4.4.1.3). Si la température de réaction initiale d'un échantillon est trop élevée par rapport à la capacité du montage à en dissiper la chaleur, l'énergie dégagée causera une augmentation de la température qui résultera à son tour en une augmentation de la vitesse de réaction, créant un cycle vicieux et un risque d'emballement de la réaction de réticulation. Tout scénario où la température en un point du mélange s'approche de la température d'auto-décomposition d'un de ses composants peut mener à une décomposition violente du mélange énergétique [62] et doit absolument être évité. Pour cette raison, la cinétique de réaction entre chaque dialcyne et chaque polymère azoturé doit être étudiée en détail pour en déterminer la réactivité et établir les conditions de mélange et de chauffe avant d'effectuer une réaction comportant plus que quelques grammes de matériel énergétique. Deuxièmement, la disposition aléatoire des ponts-triazoles courts le long des chaînes du prépolymère azoturé crée des boucles fermées et des segments libres en bout de chaîne qui ne participent pas efficacement à l'élongation du réseau polymérique lorsqu'il est déformé ; les réseaux faiblement réticulés de cette façon ont donc des propriétés mécaniques inférieures à celles des réseaux liés par des ponts-polyuréthane en bout de chaîne (voir section 6.4.1). De plus, la fraction massique d'agent réticulant nécessaire pour obtenir les propriétés mécaniques souhaitées dépend du poids moléculaire du dialcyne utilisé ; les dialcynes proposés dans la littérature sont des composés inertes qui peuvent diluer de manière importante le contenu énergétique du pré-polymère si la masse relative des groupements alcynes est petite. Des agents réticulants énergétiques seraient préférables aux agents inertes mais très peu ont été étudiés dans la littérature, notamment quelques éthers et esters propargyliques de nitrotéréphtalate et de nitrobenzène [60].

2.3.4 Mise en forme de matériaux énergétiques par fabrication additive

Tel que mentionné en introduction, l'émergence des technologies de fabrication additive (*additive manufacturing*) représente un avènement majeur pour les applications dynamiques utilisant des matériaux énergétiques. La performance d'un propulsif ou d'un explosif dans une application dynamique est non seulement liée à sa composition chimique mais aussi à sa géométrie, et la possibilité de créer des solides énergétiques de formes complexes et spécifiques à une application particulière est un moyen d'augmenter considérablement sa performance ou d'en diminuer

significativement son coût de fabrication [8]. La majorité des applications énergétiques se servant des technologies de fabrication additive (ou impression 3D) font encore usage de polymères inertes « dopés » par des charges énergétiques [63, 64], principalement parce que les polymères énergétiques existants ne sont pas particulièrement disponibles et parce que leurs propriétés physiques les rendent incompatibles ou très difficiles à adapter aux systèmes commerciaux existants. Tel que mentionné plus haut, l'absence de polymères énergétiques thermoplastiques ralentit le développement d'applications énergétiques dans des systèmes de fabrication par déposition filamentaire (*FDM/FFF*), tandis que la photodégradation de certains matériaux énergétiques sous lumière UV (@ 250-400 nm) [65] les rend incompatibles avec beaucoup des systèmes d'impression par photopolymérisation (*SLA*, *DLP*, *inkjet*, etc.) et avec les résines commerciales développées pour répondre à la demande de l'industrie du prototypage. Quelques percées récentes en chimie de la polymérisation laissent entrevoir des voies permettant à plus de polymères énergétiques d'être adaptés à la photopolymérisation; d'abord par l'introduction de photoinitiateurs plus sensibles à la lumière bleue (>450 nm), puis par la publication de méthodes permettant à la cycloaddition de 1,2,3-triazoles d'être initiée par ces mêmes photoinitiateurs pour donner un contrôle spatial et temporel à la réticulation de polymères azoturés [66-68]. Cette dernière avancée est extrêmement prometteuse afin de permettre la photo-réticulation de polymères énergétiques azoturés par une variété de dialcynes dans un système automatisé d'impression 3D, ce qui n'a pas encore été démontré à ce jour.

En résumé, une quantité importante de travaux ont déjà été effectués sur des polymères énergétiques commercialement disponibles (surtout sur le GAP). L'introduction des polymères énergétiques dans des applications de haute performance se heurte au nombre très limité de polymères dont les caractéristiques sont documentées et pour lesquels des précurseurs commerciaux en permettent la synthèse par un procédé sécuritaire. Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour permettre d'adapter ces matériaux aux applications souhaitées et à des technologies émergentes comme les systèmes d'impression 3D où la contribution des polymères énergétiques est fortement attendue.

2.4 OBJECTIFS SPECIFIQUES

Les objectifs spécifiques de ce projet de recherche visent à examiner et pallier certaines des lacunes présentées dans l'inventaire des polymères énergétiques disponibles et dans les méthodes de mise en forme mentionnées plus haut. Plus spécifiquement, une emphase est mise sur les objectifs suivants :

- Identification de nouveaux agents réticulants permettant la réticulation de polymères énergétiques, synthétisables à partir de précurseurs commerciaux ;
- Synthèse et caractérisation des agents réticulants ciblés ;
- Mise en forme et caractérisation de polymères azoturés pour évaluer la performance des agents réticulants produits ;
- Identification de voies de synthèse possibles pour de nouveaux polymères énergétiques à partir de précurseurs commerciaux ;
- Synthèse, caractérisation et mise en forme des polymères énergétiques ciblés.

CHAPITRE 3 APPROCHE GLOBALE ET MÉTHODOLOGIE

Les objectifs spécifiques présentés au chapitre précédent ont été établis tôt dans le développement de ce projet de recherche, et l'approche globale entreprise pour atteindre ces objectifs est élaborée dans les sections suivantes. En considérant que les travaux de recherche et de synthèse occupent une partie importante et continue du projet prévu, des contraintes ont été établies afin de guider la recherche vers des procédés et des matériaux plus sécuritaires, dont l'industrialisation serait possible :

- Tous les composés ciblés doivent être synthétisables par des procédés sécuritaires à petite échelle (0.5 - 5 grammes) :
    - Les réactions de synthèse très exothermiques sont idéalement à éviter (ex : nitrations dans H_2SO_4/HNO_3) ;
    - Les précurseurs très réactifs ou toxiques doivent être éliminés si possible, sinon utilisés en phase diluée ;
    - Les procédés sous haute pression (>5 bar) ou température (>150 °C) sont à éviter ;
    - Les intermédiaires de réaction ne doivent pas être instables ou sensibles.
- Les voies de réaction considérées doivent être économiquement viables et rendre possible la mise à l'échelle au laboratoire (5 – 25 g) et vers une production pilote (> 1 kg) :
    - Les précurseurs doivent être commercialement disponibles et abordables ;
    - Les procédures ne doivent idéalement pas nécessiter d'équipements spécialisés difficiles à remplacer (chromatographie, irradiation UV, micro-ondes, etc.) ;
    - Les temps de réaction doivent demeurer courts (< 96 heures) ;
    - Les voies de synthèse doivent emprunter au maximum 3 étapes ;
    - Le rendement et la sélectivité des réactions doivent être élevés (idéalement >70%).
- Tous les composés synthétisés doivent être stables et insensibles aux stimuli :
    - Les composés énergétiques ne sont produits qu'à petite échelle (< 1 g) avant d'en évaluer les propriétés;
    - La sensibilité à l'impact, à la friction et aux décharges électrostatiques doit idéalement être déterminée expérimentalement, sinon empiriquement pour chaque composé énergétique synthétisé

Ces contraintes, en plus des opportunités identifiées au travers de la documentation recensée, ont porté le projet à se concentrer sur le développement d'agents réticulants (dialcynes) permettant la réticulation de polymères azoturés (Chapitre 6) et le développement de polymères énergétiques azoturés (Chapitre 5).

3.1 Synthèse de dialcynes pour réticulation de polymères azoturés

Un nombre de dialcynes propices à la réticulation de polymères azoturés sont présentés dans la littérature, mais la majorité d'entre eux sont des composés relativement lourds et inertes qui diluent le contenu énergétique du mélange, surtout si une grande concentration de durcisseur est nécessaire. Les nouveaux dialcynes proposés doivent donc tenter de remédier à ce problème ; les composés ciblés et un composé référence (BPM) sont illustrés à la figure 3.1. Le dialcyne de référence est le bis-propargyl malonate (BPM), car il a précédemment été synthétisé et étudié et parce que sa synthèse par estérification est relativement simple et économique. Pour cette raison, le BPM a été conservé comme dialcyne de référence lors de la caractérisation des polymères azoturés testés au Chapitre 6. Les autres dialcynes proposés sont un diester inerte léger (BPO), un éther (BPE), et un dialcyne organique légèrement énergétique (DCHD). Le BPE et le DCHD sont des composés recensés dans la littérature [69, 70] qui n'avaient jamais encore été utilisés pour la réticulation de polymères azoturés.

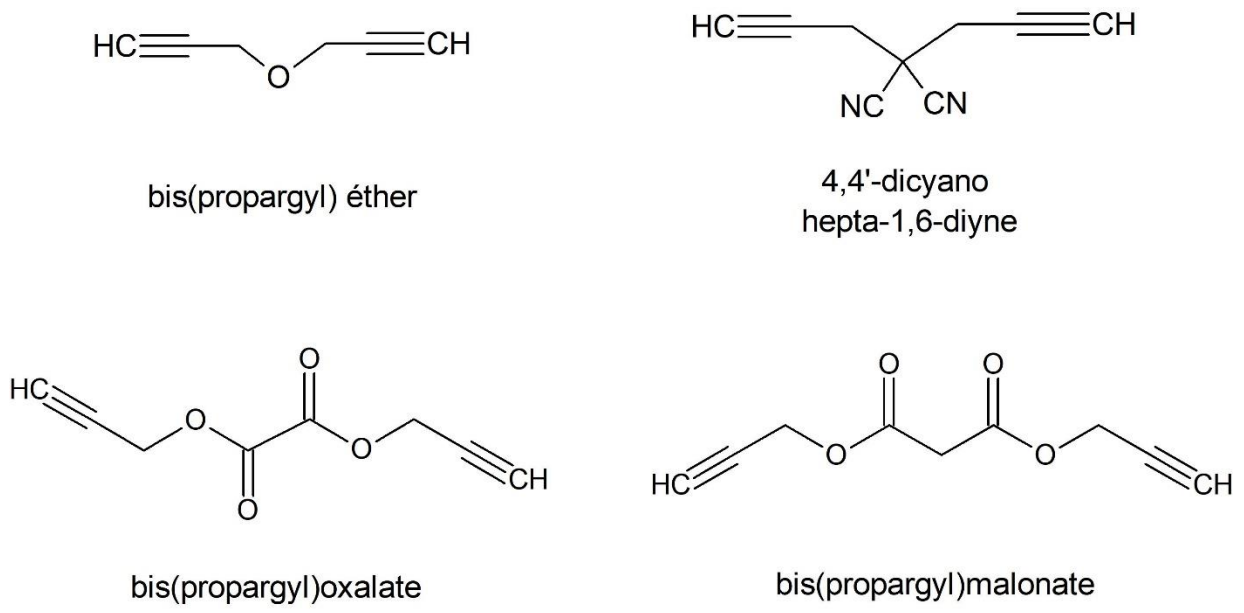

Figure 3.1. Dialcynes considérés comme réticulants pour polymères azoturés.

Les schémas de synthèse de ces composés sont illustrés à la Figure 3.2. Les principaux réactifs utilisés dans ces synthèses sont l'alcool propargylique et le bromure de propargyle, deux composés relativement réactifs, disponibles commercialement. La mise à l'échelle des réactions de synthèse de ces composés a été faite jusqu'à environ 25 grammes. En raison de la réactivité du bromure de

propargyle (3-bromopropyne) à l'état pur, il est seulement vendu commercialement en solution de toluène, mais il doit être purifié avant de servir aux réactions ; dans le but d'éviter la manipulation d'une quantité considérable de composés réactifs purs, ces réactions ont été complétées en acheminant directement le condensat de la distillation ($T_{éb}$ = 89 °C) sous atmosphère inerte au ballon de réaction de chaque synthèse. L'addition du bromure de propargyle est complétée avant le début de la réaction dans le cas du BPE, sinon sur une période d'environ 30 minutes pour la synthèse du DCHD.

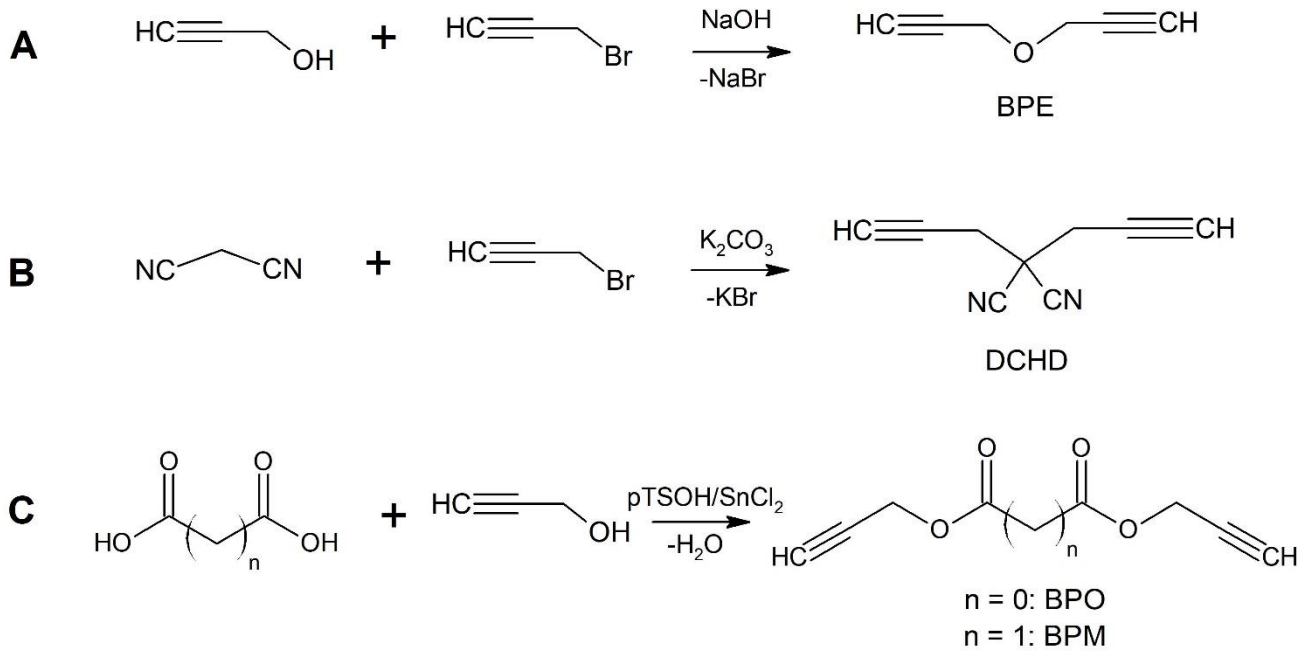

Figure 3.2. Synthèse de **A.** Éther propargylique (BPE) **B.** Dicyano heptadiyne (DCHD) **C.** Diesters carboxyliques de l'alcool propargylique, (BPO, BPM)

La structure des dialcynes synthétisés a par la suite été confirmée par spectroscopie FTIR et RMN, et la caractérisation des réactions de cycloaddition entre chaque dialcyne et deux grades différents de GAP (pré-polymère azoturé commercial) ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage. Les résultats de caractérisation du BPE, BPO, BPM, BPS, et DCHD sont détaillés au Chapitre 4.

3.2 Synthèse de polymères énergétiques

La synthèse de polymères ou copolymères peut être relativement simple, mais l'obtention de nouveaux polymères énergétiques avec un rendement acceptable dont les propriétés mécaniques

sont adéquates constitue un travail exigeant qui nécessite une approche bien définie. Afin de répondre aux contraintes fixées, la synthèse des polymères énergétiques convoités doit permettre d'en contrôler le poids moléculaire et la présence d'embranchements pour permettre au polymère d'avoir les propriétés désirées [71]. Les réactifs impliqués dans la synthèse doivent également être stables, aussi peu toxiques que possible, et disponibles commercialement ou synthétisables en deux étapes ou moins. La polymérisation de monomères bifonctionnels (inertes ou énergétiques) peut être difficile à réaliser ; la fonction chimique ne participant pas à la polymérisation doit demeurer intacte au travers des conditions de réaction si elle est énergétique, ou demeurer assez réactive pour former ou être substituée par un groupement énergétique si elle est inerte. Les liens formant la chaîne principale, le « *backbone* », d'un polymère précurseur doivent également être assez stables pour permettre la réaction subséquente de la fonction inerte pour former un groupement énergétique. Il est possible de « protéger » des groupements fonctionnels pour permettre à des réactions normalement incompatibles avec le monomère de prendre place (ex : par la tosylation ou l'acétylation de groupements hydroxyles), mais la protection et la déprotection de ces groupements nécessite des étapes de réaction supplémentaires qui doivent également répondre aux mêmes contraintes.

Des composés multifonctionnels comme des diols halogénés (voir Figure 3.3) représentent un bon point de départ pour obtenir des polymères énergétiques ; d'abord, parce que les alkyles terminaux halogénés peuvent être substitués par une multitude de nucléophiles comme des azotures inorganiques, et ensuite parce que les groupements hydroxyles sont assez réactifs pour participer à une multitude de réactions de condensation ou de polymérisation.

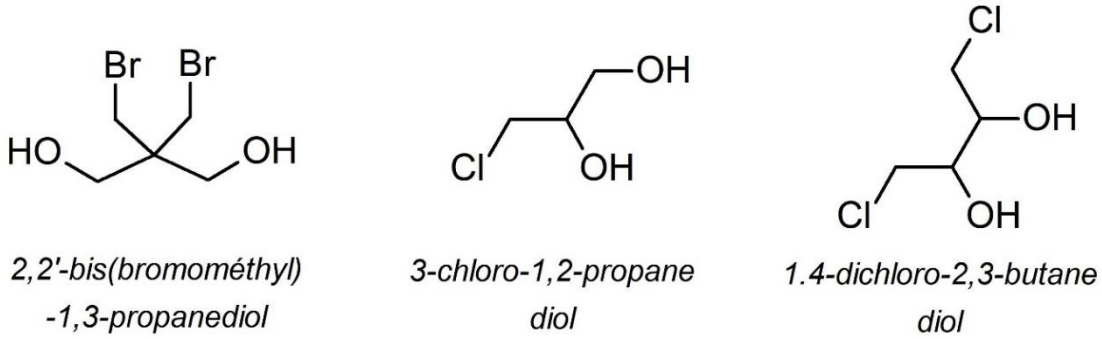

Figure 3.3. Diols halogénés considérés comme précurseurs pour la synthèse de polymères énergétiques.

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour la polymérisation de ces diols, dont l'estérification ou la condensation avec des isocyanates pour former des polyuréthanes. Les polymères recensés dans la littérature, résultant de la polymérisation du 2,2'-bisbromométhyl-1,3-propanediol (BBrMPdiol) avec des acides organiques et des diisocyanates légers, sont listés à la section 2.2.2. Les problèmes associés aux diisocyanates légers rendent leur utilisation à plus grande échelle difficile à envisager, alors que les acides organiques (C_3 – C_5) utilisés pour produire les polyesters azoturés (voir Figure 2.11) diluent trop le contenu énergétique du polymère. Des polyesters formés à partir d'acides organiques plus légers seraient avantageux pour améliorer le contenu énergétique des polymères désirés : les esters d'acide oxalique (C_2) et carbonique (C_1) ont été ciblés afin de maximiser le contenu énergétique des polyesters et former de nouvelles structures possiblement assez compactes pour former des polymères semi-cristallins. Une difficulté associée à la préparation de polycarbonates est attribuable à l'acide carbonique qui n'est pas stable à l'état pur, ce qui laisse deux voies de réaction possibles : soit par la condensation à partir du chlorure d'acyle (phosgène), soit par transestérification à l'aide d'un catalyseur compatible à la fois avec l'ester et le monomère bifonctionnel souhaité (voir Figure 3.4).

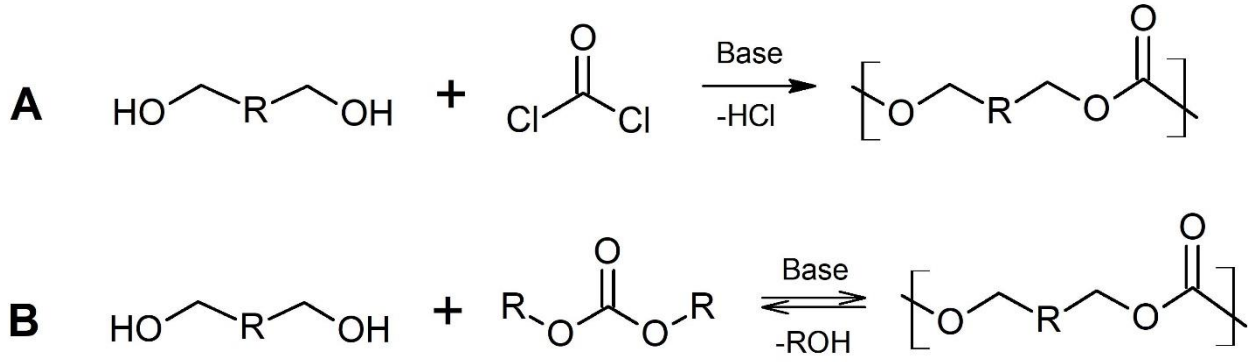

Figure 3.4. Voies de synthèse possibles vers des polycarbonates **A.** Par condensation avec le phosgène **B.** Par transestérification.

Le Chapitre 5 décrit les travaux réalisés pour la préparation de polyesters azoturés, notamment les polycarbonates azoturés du BBrMPdiol et du 3-chloropropane-1,2-diol (3-CPdiol). Des polymères du 1,4-dichlorobutane-2,3-diol n'ont pas pu être obtenus, car la synthèse de ce composé n'a pu répondre aux contraintes établies, et les résultats obtenus sont présentés à la section 7.2.3.

3.3 Réticulation de polymères azoturés par cycloaddition

La caractérisation de réseaux de polymères azoturés réticulés par cycloaddition de 1,2,3-triazoles est l'objectif du 3e article publié ; des dialcynes synthétisés au Chapitre 4 ont été utilisés comme durcisseurs pour le GAP et pour un polycarbonate azoturé (pBAMPC), afin de comparer l'effet de la structure des dialcynes et des polymères azoturés sur l'étendue des propriétés des réseaux réticulés. Les propriétés mécaniques évaluées étaient la dureté de surface (Shore A et D) et la résistance en traction d'échantillons ASTM D-638 « type V », obtenus en versant un mélange liquide du pré-polymère azoturé et d'un dialcyne dans des moules de silicone fabriqués au laboratoire. Les températures de transition vitreuse ont été mesurées sur des échantillons rectangulaires (12.5 mm x 35 mm x 3 mm) par analyse mécanique dynamique (*DMA*). Le degré de réticulation réel des réseaux formés n'a pu être étudié en détail par osmométrie, mais une comparaison des valeurs de degrés de gonflement et de fraction soluble a été faite pour tous les échantillons testés (voir Chapitre 6).

Tel que mentionné dans le Chapitre 6, les réactions de réticulation de polymères azoturés par des dialcynes sont des réactions exothermiques qui comportent un risque d'emballement de réaction menant à la décomposition du mélange énergétique. Afin d'écarter tout risque de décomposition d'une quantité importante de matériel énergétique dans un four (espace confiné), la température de pré-cure a été limitée à 52°C pour permettre à la réaction de prendre place plus lentement ($t_{gel} \approx$ 3-4 heures), et la taille maximale des échantillons a été limitée à environ 10 grammes en maximisant la surface d'échange thermique.

L'étendue de la caractérisation du poly(BAMPC) a été limitée par les contraintes sur l'échelle de synthèse admissible pour un laboratoire académique ; la masse maximale de polymère énergétique produite pour un échantillon unique était d'environ 35 grammes (dans un réacteur de 1L). Cette quantité était trop petite pour effectuer la même caractérisation que sur les échantillons de GAP (*GAP-5527 Polyol* et *GAP-0700 Plasticizer*), qui étaient fournis par General Dynamics OTS – Canada (Valleyfield).

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : INVESTIGATIONS ON NON-ISOCYANATE BASED RETICULATION OF GLYCIDYL AZIDE PRE-POLYMERS

Mario Araya-Marchena, Jean-Christophe St-Charles et Charles Dubois

Cet article est publié dans Propellants, explosives, pyrotechnics. La contribution apportée est la préparation de dialcynes légers (dont un énergétique) et leur introduction comme agents réticulants pour polymères azoturés. La première étape vers la qualification de ces nouveaux agents est l'étude de leur cinétique de réaction en calorimétrie différentielle à balayage (DSC, differential scanning calorimetry) pour établir des conditions de réticulation sécuritaires et étudier l'effet de la nature du groupement central des dialcynes sur leur réactivité envers des polymères azoturés.

4.1 Abstract

Glycidyl azide polymers (GAP) are being used as energetic binders in explosives and propellant formulations. The elastomeric properties of the binder are normally given by a urethane-based reticulation process involving isocyanate compounds. Alternatively, azides bearing polymers can be cured by reaction with dialkynes as a result of the so-called "click chemistry" process. This work investigates the reaction kinetics of GAP with five different dialkynes: one ether, three esters and one alkane derivative. The reactivity parameters of these compounds towards low molecular weight GAP have been established, along with the corresponding exotherm for each curing reaction. In light of the energetic nature of GAP, these results will allow the use of the same dialkyne compounds on a larger scale by making it possible to predict the behavior of these reacting mixtures and to allow a safe control over their exothermic curing process.

4.2 Introduction

Energetic elastomers such as Glycidyl azide polymer (GAP) are projected to play a big part in the replacement of traditionally inert butadiene polyurethanes binders (HTPB, PBAN) due to the net performance increase associated with their use in composite propellant systems [4]. However, the rise of certain issues attributed to the curing reactions of GAP has slowed its commercial development and its use remains essentially limited to laboratory or pilot scale applications [6].

The original curing process for GAP involved reaction of its hydroxyl end groups with various diisocyanates to form a polyurethane cross-linked matrix with a low glass transition temperature. However, this process is afflicted by the nature of isocyanates: they are known to cause compatibility issues with oxidizers, for their toxicity and for their reactivity towards moisture, resulting in undesirable voids inside the binder [72]. Moreover, the number of hydroxyl groups on GAP polymer is normally comprised between 1.8 and 3, depending on the initiator used in its polymerization. This is sometimes not enough to achieve satisfactory mechanical properties and specialty polyfunctional isocyanates have to be employed to compensate.

More recent publications [39, 59] have suggested avoiding isocyanates altogether by using the reaction between the organic azide groups of GAP with dialkynes to form triazole bridges and obtain cross-linked polymer chains. This method has proven to be another viable way to cure azide polymers through a 1,3-dipolar cycloaddition reaction: an application of the alkyne-azide “click” reaction which takes place spontaneously between organic azides and numerous alkynes to yield substituted 1,2,3-triazoles (Figure 4.1).

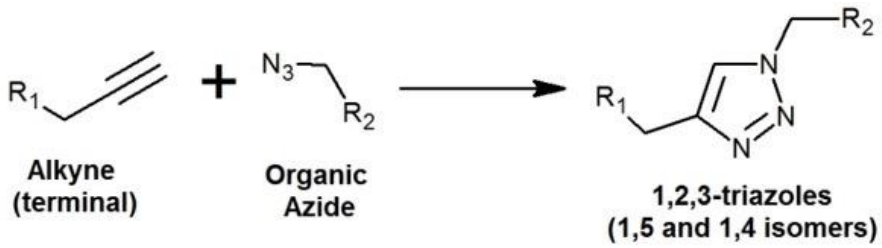

Figure 4.1. General reaction scheme for 1,2,3-triazole formation from organic alkynes and azides.

Due to the spontaneous and highly exothermic nature of this cycloaddition reaction, the study of the reaction kinetics between GAP and each curing agent is a safety necessity that must be undertaken before any multigram-scale reaction is attempted to eliminate the risk of runaway reactions and possible ignition of the energetic mixture [62].

Following the first publications of the triazole cycloaddition curing process of GAP, different research groups have come forward proposing other alkyne-based curing agents [60]. Although most of these new compounds show favorable compatibility, reaction rates and mechanical properties when used to cure GAP; they largely remain inert compounds that do not contribute to the energetic balance of the propellant mixture. This aspect becomes especially important when

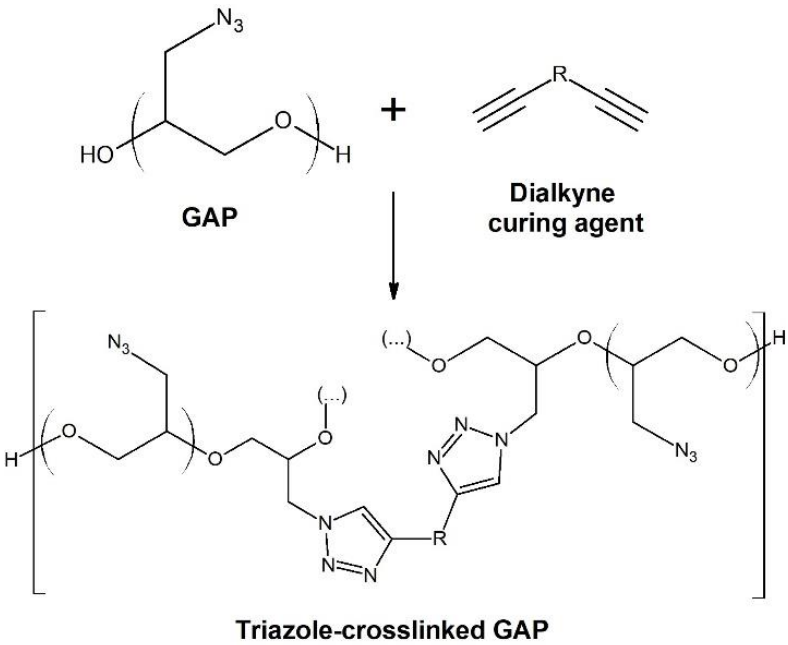

Figure 4.2. General reaction scheme for the curing of GAP by triazole formation.

rigid cross-linked polymers are desired, when the inert curing agent may represent up to 35% of the binder's total mass. The study of the crosslinking reaction of GAP with "lightweight" or even mildly energetic dialkyne compounds has become a topic of interest for our group.

This work presents an investigation of the effect of dialkyne concentration on the reaction kinetics between different promising dialkynes and GAP (as shown in Figure 4.2) and calculations of the apparent reaction order for each curing mixture, based on isothermal experiments. The dialkyne compounds selected for this study were chosen based on their small molecular weight with the aim of maximizing the energetic content of the cured polymer. This kinetics investigation will be followed by a separate study of the mechanical and energetic properties the cured binders to show the improvements achieved with the new compounds.

4.3 Experimental Section

4.3.1 Starting materials and instrumentation

GAP was supplied by General Dynamics Ordnance and Tactical Systems (Valleyfield, Canada), it was originally produced by 3M as GAP-5527 Polyol ($\overline{M_n} \approx 5400\ Da$) and GAP-700 Plasticizer ($\overline{M_n} \approx 700\ Da$).

Other reactants were used as purchased without further purification, except for propargyl bromide (Alfa Aesar, >80% in toluene) which was distilled under vacuum before use. Reactants include: Propargyl alcohol (Sigma Aldrich, 99%), malononitrile (Sigma Aldrich, >99%), potassium carbonate (Sigma Aldrich, >99%), sodium hydroxide (LabMAT >99%), oxalic acid (Sigma Aldrich, >99%), malonic acid (Sigma Aldrich, 99%), succinic acid (Sigma Aldrich, >99%), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (Sigma Aldrich, 98%), methylsulfonic acid (Sigma Aldrich, 99%). Solvents were either purchased from Sigma Aldrich or Fischer Scientific (anhydrous, ACS grade or equivalent) and used as received.

Differential scanning calorimetry (DSC) tests were conducted on a TA Instruments Q2000, FTIR spectra were recorded on a Perkins-Elmer Spectrum 65, density was measured by gas pycnometry using a Micromeritics Accupyc II-1340. Heat of combustion under oxygen were measured using a Parr-1108 calorimeter.

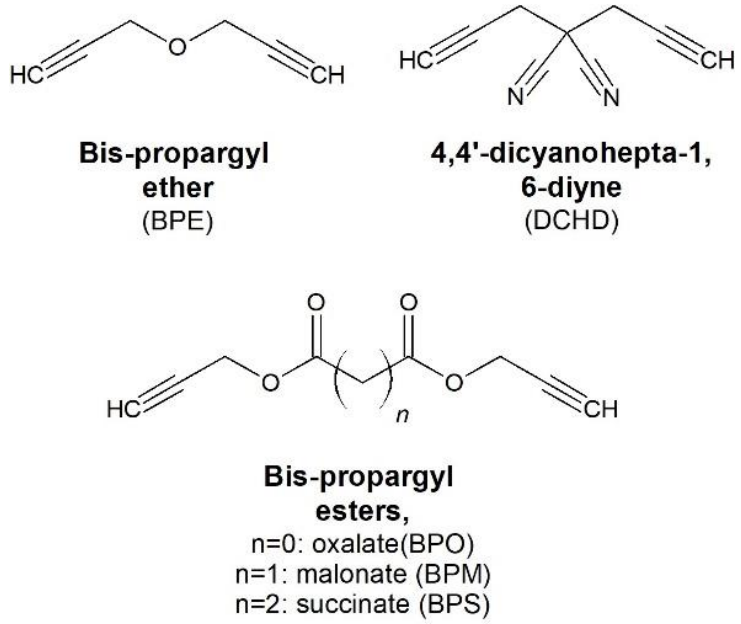

Figure 4.3. Dialkynes prepared within this study.

4.3.2 Synthesis and characterization of curing agents

The curing agents of interest were not commercially available. The molecules shown on Figure 4.3 were produced according to procedure found in the following section.

4.3.2.1 Synthesis of 4,4'-Dicyanohepta-1,6-diyne

4,4'-Dicyanohepta-1,6-diyne was synthesized from a procedure adapted from [70]: A solution of malononitrile (6.889 g, 104 mmol) in 100 mL N,N-dimethylformamide was prepared and potassium carbonate (35g, 253 mmol) was added in one portion. The resulting slurry was cooled to 0°C in an ice bath and put under inert atmosphere (N_2). Freshly distilled propargyl bromide (30 g, 252 mmol) was added gradually, over 30 minutes, while the temperature was maintained at 0°C. After the addition, the reaction mixture slowly returned to room temperature and left to react for another 6 hours. To the resulting suspension was added 500 mL of water to dissolve the solids, and the solution was extracted with toluene (2x150 mL). The toluene layer was washed with water (2x300 mL), dried with anhydrous sodium sulfate and impurities were removed by filtrating through a silica bed. The resulting clear solution was concentrated in vacuum and the product was precipitated using hexane as a non-solvent yielding 10.971 g (74%) of white, powdery crystals. Corresponding FTIR spectrum is shown in Figure 4.4).

<u>4,4'-Dicyanohepta-1,6-diyne [DCHD],</u> ($C_9H_6N_2$ Mw=142.16 g mol^{-1}); m.p. 72°C; FTIR: 3289 cm^{-1} (med, ν C≡C-H), 2252 cm^{-1} (weak, ν C≡N), 1423 cm^{-1}(weak, ν C-C), 647 cm^{-1} (strong, δ C≡C-H); δ ^{1}H NMR: 3.34 (brs, -C≡C-H), 3.22 (s, -CH_2-); δ ^{13}C NMR: 26.5 (s, -CH_2-), 37.8 (s, R_4C), 76.6 (s, -C≡C-H), 77.2 (s, R-C≡C), 115.0 (s, CN); ρ = 1.162 ± 0.001 g cm^{-3}; dU_{det} = 4733 kJ mol^{-1}; E_{dec} (DSC) =790 J g^{-1} (lit.).

4.3.2.2 Synthesis of bis-propargyl ether

4 Bis-propargyl ether was synthesized based on a solventless Williamson ether procedure, adapted from [69]: Propargyl alcohol (45 g, 803 mmol), freshly distilled propargyl bromide (86 g, 723 mmol) and 20 mL THF were mixed in a flask and put in an oil bath at 60°C. Powdered sodium hydroxide (35 g, 875 mmol) was slowly added with vigorous stirring to ensure the reaction temperature did not exceed 65°C. Once the suspension had returned to 60°C, the temperature was increased to 65°C and left to react for one additional hour at that temperature. After this period, the suspension was cooled to room temperature and 60mL of cold water was added to dissolve the remaining sodium hydroxide. The mixture was extracted with ether (2x300 mL), the organic phase was dried with sodium sulfate and ether was distilled off at low temperature to concentrate the organic mixture. This crude mixture was redistilled under vacuum to yield a volatile colorless

liquid (61.94 g, 91%) emitting a strong distinctive, unpleasant odor. Corresponding FTIR spectrum is shown in Figure 4.4).

Bis-propargyl ether [BPE], (C_6H_6O Mw=94.11 g mol^{-1}); b.p. 70-72°C; FTIR: 3293 cm^{-1} (med, ν C≡C-H), 2117 cm^{-1} (weak, ν C≡C), 1077 cm^{-1}(strong, ν C-O), 628 cm^{-1} (strong, δ C≡C-H); δ ^{1}H NMR: 4.21 (s, -CH_2-); 3.48 (s, -C≡C-H); δ ^{13}C NMR: 56.6 (s, -CH_2-), 78.2 (s, -C≡C-H), 79.8 (s, R-C≡C); ρ = 0.917 g mL^{-1}.

4.3.2.3 Synthesis of bis-propargyl esters

The general procedure for the preparation of propargyl esters is alike to the previously published method by [73]. This procedure uses a smaller excess of propargyl alcohol and a different catalyst to allow a more economical approach to this reaction, which was scaled up to produce approximately one kilogram of propargyl ester per synthesis.

Propargyl alcohol (1725 g, 30.77 mol), the desired organic acid (7.70 mol), *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (15.9 g, 92.3 mmol) and anhydrous toluene (2300 mL) were loaded into a 6-liter stirred tank reactor equipped with a Dean-Stark apparatus. The reactor was heated to reflux, and the toluene-water azeotrope produced by the reaction started to accumulate at the bottom of the Dean-Stark trap. The reactor was left under reflux until no more water precipitated to the bottom of the trap from the condenser, typically between 2 and 6 hours. After cooling down to room temperature, the resulting mixture was neutralized with a 10% sodium carbonate solution (1000 mL) and washed with water (2x1000 mL). This mixture was concentrated under vacuum down to one fourth of its original volume and the crude product was precipitated by adding hexane as a non-solvent and cooling the mixture down to 0°C. The off-white solid obtained was further purified by recrystallizing in a mixture of isopropanol and water to yield white needle-shaped crystals of the corresponding bis-propargyl ester. Corresponding FTIR spectra are shown in Figure 4.4.

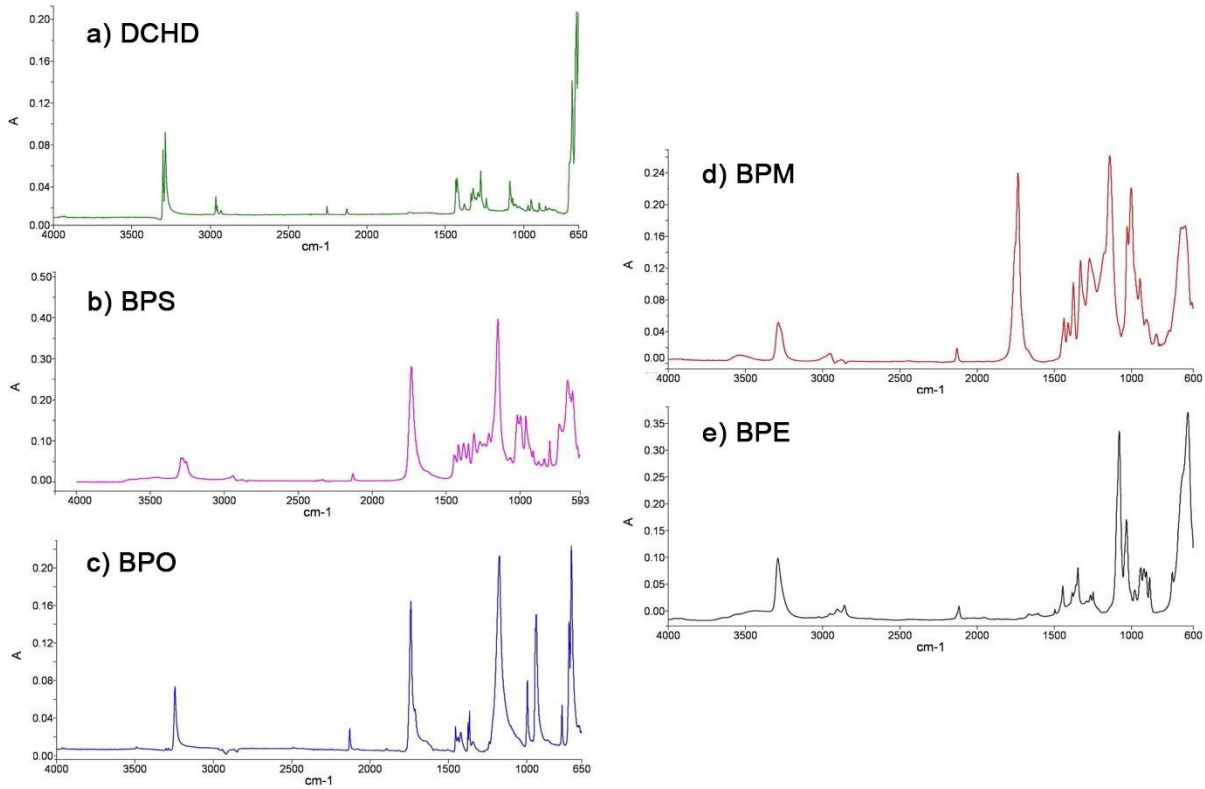

Figure 4.4. FTIR spectra of synthesized curing agents: **a)** DCHD, **b)** BPS, **c)** BPO, **d)** BPM and **e)** BPE.

Note: To reduce the effort required to purify the propargyl esters, methylsulfonic acid (MSOH) may be used in place of *p*-toluenesulfonic acid (*p*TSOH) to obtain the esters in a marginally lower yield while increasing the purity of the product by reducing side reactions occurring with propargyl alcohol.

Bis-propargyl oxalate [BPO], ($C_8H_6O_4$ Mw=166.13 g mol^{-1}); yield 72% (*p*TSOH) m.p. 96-97°C ; FTIR: 3249 cm^{-1} (med, ν C≡C-H), 2131 cm^{-1} (weak, ν C≡C), 1742 cm^{-1} (strong, ν C=O), 1171 cm^{-1}(strong, ν C-O), 939 cm^{-1} (med, δ CH_2), 713 cm^{-1} (strong, δ C≡C-H); δ ^{1}H NMR: 4.91 (s, -CH_2-); 3.62 (s, -C≡C-H); δ ^{13}C NMR: 54.7 (s, -CH_2-), 77.3 (s, -C≡C-H), 79.3 (s, R-C≡C), 156.2 (s, R-COOR); ρ = 1.377 ± 0.003 g cm^{-3}.

Bis-propargyl malonate [BPM], ($C_9H_8O_4$ Mw=180.16 g mol^{-1}); yield 71% (*p*TSOH) 65% (MSOH) (m.p. 35-36°C ; FTIR: 3289 cm^{-1} (med, ν C≡C-H), 2130 cm^{-1} (weak, ν C≡C), 1735 cm^{-1} (strong, ν C=O), 1140 cm^{-1} (strong, ν C-O), 998 cm^{-1} (med, δ CH_2), 651 cm^{-1} (strong, δ C≡C-H); δ ^{1}H NMR: 4.71 (s, -CH_2-), 3.64 (s, -C≡C-H), 3.50 (s, CO-CH_2-CO); δ ^{13}C NMR: 40.8 (s, CO-CH_2-

CO), 53.2 (s, -CH_2-), 78.2 (s, -C≡C-H), 78.5 (s, R-C≡C), 166.0 (R-COOR); ρ = 1.296 ± 0.002 g cm^{-3}.

Bis-propargyl succinate [BPS], ($C_9H_8O_4$ Mw=194.18 g mol^{-1}); yield 69% (MSOH) (m.p. 35-36°C; FTIR: 3295 cm^{-1} (med, ν C≡C-H), 2131 cm^{-1} (weak, ν C≡C), 1734 cm^{-1} (strong, ν C=O), 1150 cm^{-1} (strong, ν C-O), 991 cm^{-1} (med, δ CH_2), 672 cm^{-1} (strong, δ C≡C-H); δ ^{1}H NMR: 4.70 (s, -CH_2-), 3.46 (s, -C≡C-H), 2.63 (s, CO-CH_2-); δ ^{13}C NMR: 28.7 (s, CO-CH_2), 52.3 (s, -CH_2-), 77.9 (s, -C≡C-H), 78.6 (s, R-C≡C), 171.6 (s, R-COOR); ρ = 1.272 ± 0.001 g cm^{-3}.

4.3.3 Curing procedure and stoechiometry

To conduct curing experiments, GAP-dialkyne mixtures were prepared in small quantities: the powdered solid curing agent (or the liquid compound, in case of BPE) was added at room temperature to the liquid GAP polymer and the mixture was agitated for approximately one hour or until a homogeneous liquid mixture was obtained. Pre-cured samples were then kept in a freezer to halt the advancement of the curing reaction until testing.

Following our motivation to study highly crosslinked mixtures of GAP, we decided to forego the equivalent weights method more commonly used with the isocyanate curing process and chose to convey the degree of crosslinking in terms of the molar ratio of alkyne to azide groups in the mixture (see Table 4.1). This allows for a faster comparison of the cured mixtures based on a molar basis; polymer mixtures cured at the lower ratio (r = 0.10) are elastomeric solids while polymers cured at higher (r = 0.60) ratios are very hard solids with hardly any elasticity.

4.4 Results and Discussion

4.4.1 Study of reaction kinetics

The curing reaction kinetics were studied following the isoconversional Flynn-Wall-Ozawa method as described in ASTM standard E698 [74]. The activation energy was also calculated with the Kissinger method [75] to establish confidence intervals (95%) for the different activation energies (Table 4.1). The curing reaction was also studied under isothermal conditions per ASTM standard D2070 [76] to study the apparent reaction order and the effect of molar ratios on the reaction kinetics. Selected DSC curves are shown in Figure 5.

Table 4.1 Study of the activation energy of the curing reaction of GAP-700 and dialkynes for two different methods

Mixture	Molar Ratio *r* (C≡CH/N_3)	E_a *F-W-O* (kJ mol^{-1})	E_a *Kissinger* (kJ mol^{-1})
GAP700-DCHD	0.10	73.5	73.6 ± 1.2
	0.20	74.5	74.6 ± 2.7
	0.40	80.9	80.6 ± 3.2
	0.60	79.7	79.8 ± 0.9
	0.60[a]	81.6	81.8 ± 4.1
GAP700-BPE	0.10	69.9	70.1 ± 1.9
	0.60	72.7	72.9 ± 2.1
	0.60[a]	76.5	76.7 ± 3.1
GAP700-BPO	0.10	68.0	68.0 ± 2.6
	0.20	72.6	72.6 ± 1.0
	0.40	76.2	76.2 ± 3.6
	0.60	89.9	89.9 ± 1.4
GAP700-BPM	0.10	71.3	71.5 ± 2.4
	0.20	75.2	75.3 ± 3.2
	0.40	78.8	78.9 ± 3.3
	0.60	79.6	79.6 ± 2.5
GAP700-BPS	0.10	71.2	71.1 ± 2.0
	0.20	71.8	72.0 ± 2.4
	0.40	77.9	78.0 ± 4.4
	0.60	82.6	82.6 ± 3.0

a. Mixture of GAP-5527 (instead of GAP-700) with the respective dialkyne

These tests were conducted on GAP-700/dialkyne mixtures with calculated alkyne/azide ratios between 0.10 and 0.60 to study the effect of the molar ratio on the apparent activation energy and to allow comparison of equimolar mixtures for different dialkynes. GAP-700 was chosen as a low molecular weight prepolymer to measure the reactivity of dialkynes because of its high diffusivity. This property is desirable to calculate “ceiling” values for the reaction parameters, which are expected to decrease for higher molecular weight polymers due to the slower diffusion of their respective functional groups.

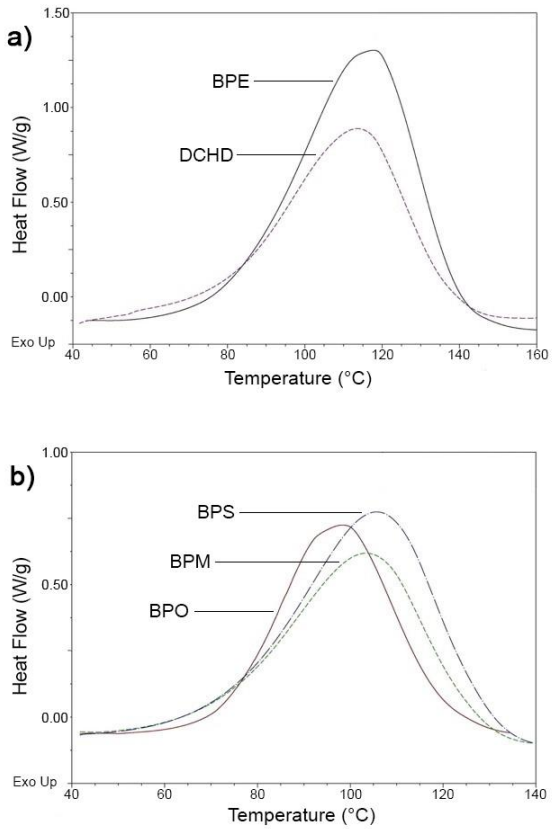

Figure 4.5. DSC traces of GAP-dialkyne reactions: **a)** DCHD and BPE, **b)** BPS, BPM and BPO.

4.4.1.1 Activation energies

Activation energies for each reaction at different curing ratios are compared in Figure 6. The reaction kinetics of all compounds except for bis-propargyl ether (BPE) seem to be significantly slowed at higher concentration in the mixture; this is not the case for BPE where the activation energies for the two boundary ratios (r = 0.10, 0.60) have overlapping error margins, suggesting the reactivity of this compound is not significantly affected by its concentration in the mixture. Measurements for ratios in between this interval were not completed but can be estimated to be within the same range (E_a = 70.1-72.9 kJ mol^{-1}).

The propargyl esters' reactivity with GAP differed based on their physical properties: while bis-propargyl malonate (BPM) is not significantly more reactive towards GAP (BPM, E_a = 71.5-79.6 kJ mol^{-1}) than its succinate analogue (BPS, E_a = 71.1-82.5 kJ mol^{-1}) over the range of curing ratios

studied (see Figure 4.6), bis-propargyl oxalate was more reactive at low concentration and much less reactive at higher concentrations (BPO E_a = 68.0-89.9 kJ mol^{-1}). This variation in the apparent activation energy is indicative of the lower solubility and diffusion speed of BPO in GAP, resulting in poor solid-polymer interactions and a lower apparent reactivity. This wide variation of the apparent activation energy may lead to complications, further discussed in section 4.4.1.2.

Although the proximity of electron-withdrawing groups is known to enhance the reactivity of alkynes towards organic azides [59], the mild reactivity of 4,4'-dicyanohepta-1,6-diyne towards GAP (DCHD, E_a = 73.6-81.6 kJ mol^{-1}) indicates that its reactivity may not be dictated by two strong electron-withdrawing nitrile groups and that steric effects may be limiting its reaction rate in liquid polymers. Furthermore, the most consistently reactive dialkyne is the bis-propargyl ether (BPE, E_a = 70.1-72.9 kJ mol^{-1}).

A brief comparison between the activation energies of reactions occurring between GAP-700 or GAP-5527 and two dialkynes (BPE, DCHD) reveals that the nature of the GAP polymer used has no significant effect on the reaction rate of the two new compounds (see Table 4.1). This is especially relevant to ensure accurate control over the curing reaction when various mixtures of the two polymers are used to fine-tune the mechanical properties of the cured resin.

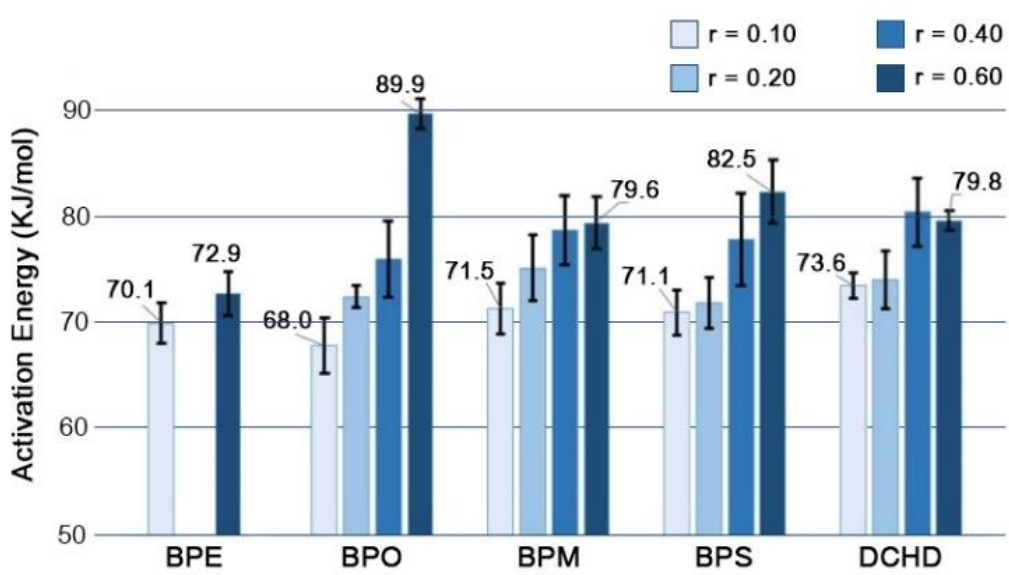

Figure 4.6. Representation of the dependence of curing ratios for the activation energies of each dialkyne

4.4.1.2 Reaction order

The reaction orders reported were calculated using data recorded per ASTM method D2070, using the previously calculated Kissinger activation energies presented in table 4.1. This variation allowed the calculation of the order of reaction (n) and of the pre-exponential factor (ln[Z]) with greater statistical significance by reducing the number of independent variables from the original n^{th}-order rate equation (equation 1),

$$ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = ln(Z) - \frac{E_a}{RT} + n\, ln\,(1-\alpha) \qquad (1)$$

allowing it to be solved as a linear equation (equation 2) where the ln(Z) and n and respectively the intercept and the slope of the linear regression between $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{E_a}{RT}$ and $\ln\,(1-\alpha)$.

$$\left[ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{E_a}{RT}\right] = ln(Z) + n\, ln(1-\alpha) \qquad (2)$$

The results outlined in Table 4.2 show that in the case of BPM and BPS, the apparent reaction order of either reaction does not appear to be significantly affected by the concentration of the curing agent. This suggests that the extra $-CH_2-$ group in the succinic acid backbone does not hinder the diffusion of BPS in GAP when compared to the malonate ester, given that both esters are similarly soluble in GAP (or miscible in the molten state). This analysis cannot be extended to BPO due to its different physical properties: the considerable increase of the apparent reaction order of BPO (n = 0.968 to n = 1.188) over the same concentrations may be linked to its far lower solubility in GAP as well as to its poorer diffusivity through the liquid polymer. In this case, the effect of these two factors cannot be separated and should be further studied to fully understand this irregular curing process.

Table 4.2 Study of the reaction order of the curing reaction of GAP-700 and various dialkynes using the ASTM D2070 method.

Mixture	Molar Ratio ($C{\equiv}CH/N_3$)	ln(Z)[b]	Reaction order, *n*	R^2	Degrees of freedom
GAP-DCHD	0.10	17.12 ± 0.42	0.971 ± 0.016	0.9973	42
	0.60	18.81 ± 0.33	0.934 ± 0.025	0.9934	42
	0.60[a]	19.59 ± 1.40	0.823 ± 0.027	0.9826	64
GAP-BPE	0.10	16.30 ± 0.65	0.964 ± 0.030	0.9961	42
	0.60	17.04 ± 0.72	0.944 ± 0.025	0.9929	42
	0.60[a]	18.40 ± 1.07	0.927 ± 0.034	0.9862	42
GAP-BPO	0.10	16.24 ± 0.89	0.968 ± 0.026	0.9924	42
	0.60	23.05 ± 0.50	1.188 ± 0.027	0.9948	42
GAP-BPM	0.10	17.17 ± 0.81	1.010 ± 0.020	0.9988	42
	0.60	19.39 ± 0.47	1.042 ± 0.010	0.9990	42
GAP-BPS	0.10	20.65 ± 1.00	0.993 ± 0.015	0.9977	42
	0.60	20.14 ± 0.49	1.047 ± 0.020	0.9963	42

a. Mixture of GAP-5527 (instead of GAP-700) with the respective dialkyne made for comparison
b. Confidence intervals (95%) calculated based on the error margins of Kissinger activation energies

Finally, the curing agent concentration for DCHD and BPE does not seem to have a significant effect on the apparent reaction order when reacting with low molecular weight GAP, but an interesting variation was measured when conducting the same experiment with a polymer of higher molecular weight (GAP-5527): the apparent reaction order of DCHD and GAP-5527 was significantly and reproducibly lower than that of any other GAP-700/dialkyne pair, measured at n = 0.823. The shift of the reaction order towards zero hints that the rate of reaction may become more dependent on the diffusion or dissolution of the dialkyne throughout the polymer matrix and less limited by the availability of the different reacting groups present in the curing reaction. This effect is not distinguishable in the case of GAP-5527/BPE, possibly due to its complete miscibility or the easier diffusion of this smaller compound through the higher molecular weight polymer.

4.4.1.3 Reaction enthalpy

The last parameter that was determined for each dialkyne is their average curing enthalpy based on the reaction with GAP-700 (Table 4.3). Each reaction was sampled at least three times, and the confidence intervals are based on two standard deviations from the average curing exotherm observed. The exotherm is not expected to significantly vary between GAP-700 and GAP of higher molecular weight due to the very similar nature of these polymers. The highest value in terms of energy per mole of reactant can be observed for the case of the malonate and succinate esters, where $\Delta H_r = 544$ and 552 kJ mol^{-1}, respectively. However, for a consistent molar ratio of 0.60, the highest cure exotherm based on the weight of the mixture was observed for the bis-propargyl ether, with 1117 J g^{-1}.

Table 4.3 Calculated reaction exotherms for the curing reaction of GAP700 with various dialkynes

Mixture	Molar Ratio *r* (C≡CH/N_3)	% wt. Dialkyne	Avg. Cure exotherm (J g^{-1} mix.)	Avg. Curing enthalpy (kJ mol^{-1} curing agent)
GAP-DCHD	0.60	30.1%	954 ± 12	451 ± 6
GAP-BPE	0.60	22.2%	1117 ± 39	474 ± 8
GAP-BPO	0.60	33.5%	1010 ± 22	502 ± 11
GAP-BPM	0.60	35.3%	1065 ± 8	544 ± 4
GAP-BPS	0.60	37.0%	1052 ± 3	552 ± 1

4.5 Conclusion

If any comparison can be made between these bis-propargyl analogues, the results suggest reaction rates between polymer-bound azide groups and dialkynes cannot be properly represented by only studying reactions between nonpolymeric azides and the same dialkynes due to the strong importance of steric and diffusive effects that may remain unaccounted for. To account for the steric effects more accurately, the study of more closely related propargyl analogues should be undertaken. Nonetheless, the reactivity parameters for five different dialkyne compounds towards

low molecular weight GAP have been established, along with the corresponding exotherm for each curing reaction. These results will allow the use of these dialkyne compounds on a larger scale by making it possible to predict the behavior of these reacting mixtures and to allow a safe control over their exothermic curing process. Our remaining objectives are to determine if these dialkyne compounds can be used to maintain or improve the mechanical and thermal properties of the cured glycidyl azide elastomers and whether their synthesis on a large scale can become economically viable based on these advantages.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We are grateful to General Dynamics Ordnance and Tactical Systems Canada for providing the GAP pre-polymer used in this study. The contribution of Vicerrectoría de Investigacion y Extension del Instituto Tecnologico de Costa Rica is also greatly appreciated.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2: PREPARATION OF AZIDO POLYCARBONATES VIA BULK POLYMERIZATION OF HALOGENATED DIOLS

Jean-Christophe St-Charles and Charles Dubois

Cet article est publié dans Propellants, explosives, pyrotechnics (Accepté en date du 20 janvier 2020). La contribution apportée est la préparation de polycarbonates halogénés précurseurs à des polycarbonates énergétiques, suivi de leur azoturation dans des conditions permettant de conserver une partie importante du poids moléculaire du précurseur. Deux nouveaux polycarbonates azoturés sont rapportés et caractérisés et l'étude des propriétés thermiques et mécaniques des réseaux du poly(BAMPC) est présentée au Chapitre 6.

5.1 Abstract

Azido polymers find use as energetic binders in a variety of composite explosive and propellant applications, but few azido polyesters have previously been reported: a method is introduced for the preparation of two azido polycarbonates, poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propyl carbonate) and poly(3-azido-1,2-propyl carbonate), possible binder candidates for energetics applications. The preparation method for these polymers involves a two-step synthesis starting from the bulk polymerization of the commercially sourced diols with diphenyl carbonate in the presence of lanthanum (III) acetylacetonate as a neutral catalyst, and subsequent azidation in cyclohexanone. The physical and thermal characteristics of each are reported, indicating properties similar to other azido-polymers. The thermal and mechanical properties of cured azido polyester resin mixtures are the subject of ongoing research.

5.2 Introduction

In the preparation of solid propellants and plastic-bonded explosives, a polymer matrix is used as binder to provide mechanical support and to de-sensitize the different energetic components present. The most common binders are inert and decrease the overall combustion energy of energetic mixtures: this dilution can be mitigated by using to energetic polymers, which release considerable energy upon decomposition. Different energetic polymers have been developed to fill this need but only a small number of them have been produced in large quantities, namely glycidyl

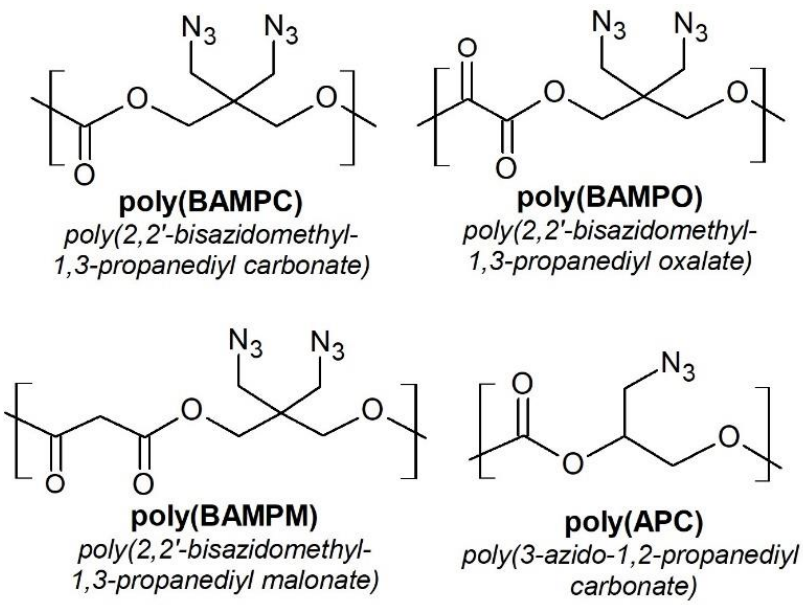

Figure 5.1. Structural representation of azido polyesters.

azide and glycidyl nitrate polymers, GAP and polyGLYN [4, 6, 7]. These slow developments have been due in part to the low commercial availability of energetic polymers, and to the fact that they often show inferior mechanical and thermal properties when compared to their inert counterparts such as hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) [7].

The ongoing interest in improving the properties and performance of energetic materials in shaped explosives and solid propellants has fueled the development of a variety of additive manufacturing (AM) methods for energetic mixtures [8, 77-79], offering improving performance of each application through the use tailored geometries. However, AM methods using energetic polymers are still mostly under development, with research in this field slowed down by the commercial unavailability of energetic pre-polymers and by the low processability of known energetic resins. Viewing this as a new opportunity for the development of new energetic polymers. a study on the synthesis of azido-polyesters (see Figure 5.1) was carried out to identify preparation methods for these energetic polymers and determine if their properties make them good candidates as binders in resin casting or additive manufacturing processes. The polymers studied were selected based on the availability of their precursors, prioritizing commercially-sourced 2,2’-bisbromomethyl propane-1,3-diol (BBrMPdiol) and 3-chloropropane-1,2-diol (3-CPdiol) to maximize the energetic content. Polycarbonates were of particular interest given that the carbonate group (-OCOO-) does not decrease the oxygen balance of the polymer, unlike most other organic diacids (malonates,

succinates, etc.). The preparation of azidomethyl polyesters from various organic diacids has previously been reported [40], while azidomethyl polycarbonates have only recently been documented from the anionic copolymerization of glycidyl azide and CO_2 [80]. We report a bulk polymerization method allowing the synthesis of a variety of halomethyl polycarbonates via bulk transesterification with diphenyl carbonate, and subsequent azidation in cyclohexanone to obtain the corresponding azidomethyl polycarbonates in good yields.

5.3 Experimental Section

5.3.1 Materials and Instrumentation

Starting materials were purchased from Fisher Scientific and Sigma-Aldrich. Solid monomers (2,2'-bis bromomethyl propane-1,3-diol and diphenyl carbonate) were purified by recrystallization from toluene, and 3-chloropropane-1,2-diol was distilled before use. All other reactants and solvents were used as received, and include: Lanthanum (III) Acetylacetonate hydrate (Sigma Aldrich, 98%), Sodium Azide (Sigma Aldrich, >99%), Tetraethylammonium Bromide (Sigma Aldrich, >98%), Cyclohexanone (Sigma Aldrich, >99%), Methanol (Fisher Scientific, >99%), Ethyl Acetate (Sigma Aldrich, >99%).

Differential scanning calorimetry (DSC) tests were conducted on a TA Instruments Q2000, using hermetic aluminum pans under a nitrogen flow rate of 50mL/min. FTIR spectra were recorded with a Perkins-Elmer Spectrum 65 and H^1- NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE III 400 spectrometer in DMSO-d_6. Rheology tests were completed on a PE in a couette-flow geometry. Densities of liquid polymers were measured in glass pycnometers, and heats of combustion under oxygen were measured using a Parr-1108 bomb calorimeter. Gel permeation chromatography (GPC) results are reported in comparison to monodisperse polystyrene (PS) standards measured on a Viscotek VE3580/VE2001 in THF at a flow rate of 0.8 mL min^{-1}.

5.3.2 Synthesis and Characterization

5.3.2.1 Preparation of poly(2,2'-bisbromomethyl-1,3-propanediyl carbonate)

2,2'-bisbromomethyl-1,3-propanediol (68.188 g, 260.3 mmol) and a catalytic amount of lanthanum (III) acetylacetonate hydrate (361 mg, 0.8 mmol) were added to a 1-litre glass reactor equipped with an overhead anchor stirrer. Approximately one third of the equimolar amount of diphenyl carbonate (18.399 g, 85.9 mmol) was added immediately, and the reactor was heated to 110 °C while stirring the mixture. The vessel was then connected to a condenser trap and a vacuum pump, lowering the absolute pressure inside to approximately 30 mm Hg (4 kPa). The phenol by-product was distilled off for one hour, after which the remaining diphenyl carbonate (37.081 g, 173.1 mmol) was added in portions over two hours. Once the addition was complete, the reactor temperature was raised to 120 °C and the distillation of phenol was completed over approximately 30 minutes. After this time the vacuum apparatus was removed, and the reactor was cooled down to 50 °C. The resulting polymer was dissolved in THF and precipitated in cold methanol to form a fine white powder, which was dried under mild vacuum at 50°C for 72h (yield: 70.132 g, 93%).

Poly(2,2'-bisbromomethyl-1,3-propanediyl carbonate) **[poly(BBrMPC)]**, $(C_6H_8Br_2O_3)_n$; FTIR: 1749 cm^{-1} (s, C=O) 1279-1236 cm^{-1} (s, O-C-O) 682 cm^{-1} (m, C-Br) ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.61 (s, 4H, $-CH_2-Br$), 4.25 (s, 4H, $-CH_2-OC$), 5.19 (t, -OH), 7.28-7.46 (m, Phenyl ester).

5.3.2.2 Preparation of poly(2,2'-bisbromomethyl-1,3-propanediyl oxalate)

The oxalate polyester of 2,2'-bisbromomethyl-1,3-propanediol can be obtained from the previous method by replacing diphenyl carbonate with oxalic acid and using tin chloride as an esterification catalyst. The oxalate polyester forms a white solid soluble in DMSO, DMF and NMP (yield: 69%).

Poly(2,2'-bisbromomethyl-1,3-propanediyl oxalate) **[poly(BBrMPO)]**, $(C_7H_8Br_2O_4)_n$; FTIR: 1757 cm^{-1} (s, C=O) 1221 cm^{-1} (s, C-O) 678 cm^{-1}, (m, C-Br) ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.68 (s, 4H, $-CH_2-Br$), 4.36 (s, 4H, $-CH_2-OC$), 5.18 (t, -OH).

5.3.2.3 Preparation of poly(2,2'-bisbromomethyl-1,3-propanediyl malonate)

The malonate polyester can also be obtained with a variation of the first method, using malonic acid and a small amount of concentrated sulfuric acid as a catalyst. The malonate polyesters formed

are highly viscous liquids, soluble in THF, Chloroform, DMSO, DMF, and NMP (yield: 35.226 g, 95%).

Poly(2,2'-bisbromomethyl-1,3-propanediol malonate) **[poly(BBrMPM)]**, $(C_8H_{10}Br_2O_4)_n$; FTIR: 1735 cm^{-1} (s, C=O) 1332-1253 cm^{-1} (s, C-O) 1139 cm^{-1} (s, C-O) 686 cm^{-1} (m, C-Br); ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.61 (s, 4H, -CH_2-Br), 4.19 (s, 4H, -CH_2-OC), 4.91 (t, -OH).

5.3.2.4 Preparation of poly(3-chloro-1,2-propanediyl carbonate)

3-chloro-1,2-propanediol (31.676 g, 286.6 mmol) and a catalytic amount of lanthanum (III) acetylacetonate hydrate (460 mg, 1.0 mmol) were added to a 100mL round bottom flask with a magnetic stirring bar. Approximately half of the equimolar amount of diphenyl carbonate (30.625 g, 143.0 mmol) was added immediately, and the flask was heated to 85°C while stirring. A distillation head with a Vigreux column were attached to the flask and a vacuum pump was used to lower the absolute pressure inside the distillation setup to approximately 30 mm Hg (4 kPa). For two hours, the phenol (BP: 182 °C @ 1 atm.) by-product generated in the flask was distilled off through the Vigreux column to allow the heavier 3-chloropropane-1,2-diol (BP: 213 °C @ 1 atm.) to remain in the reaction flask. The remaining diphenyl carbonate (30.375 g, 141.8 mmol) was added in small portions over another period of three hours while distilling off the phenol by-product. After this time vacuum was removed, and the flask was cooled back to room temperature. The resulting liquid polymer was diluted in $MeCl_2$ and washed thoroughly with water to remove the remaining catalyst and phenol. The solvent was evaporated to yield a pale-yellow liquid polymer with low viscosity (yield: 38.660 g, 74%).

Poly(3-chloro-1,2-propanediyl carbonate) **[poly(3-CPC)]**, $(C_4H_4ClO_3)_n$; FTIR: 1782 cm^{-1} (s, C=O), 1160 cm^{-1} (s, C-O) 1067 cm^{-1} (s, C-O) 667 cm^{-1} (m, C-Cl), ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.97-4.01 (dd, 2H, -CH_2-Cl), 4.32-4.61 (dd, 2H, -CH_2-OC), 5.13 (tt, 1H, -CH-), 5.71 (s, -OH), 7.41-7.47 (m, Phenyl ester).

5.3.2.5 Preparation of poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediyl carbonate)

A portion (6.791 g) of previously synthesized poly(2,2'-bisbromomethyl-1,3-propyl carbonate) was suspended in 75 mL of cyclohexanone in a 100 mL reaction flask equipped with a magnetic stirrer. Sodium azide (3.318 g, 51 mmol) and tetraethylammonium bromide (0.540 g, 2.6 mmol) were added and the suspension was stirred under a nitrogen atmosphere at 110 °C for a period of

18h. After this time, the reaction mixture was diluted with cold water (250 mL) and extracted with ethyl acetate (2 x 150 mL). The combined extracts were repeatedly washed with water, then brine, and dried with anhydrous magnesium sulfate. The solvent was evaporated, yielding a bright yellow liquid polymer which quickly crystallized when seeded with a nucleating agent (yield: 4.894 g, 95%).

Poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediyl carbonate) **[poly(BAMPC)]**, $(C_6H_8N_6O_3)_n$; FTIR: 2097 cm^{-1} (s, C-N_3), 1747 cm^{-1} (s, C=O), 1232 cm^{-1} (s, C-O), 1181-1135 cm^{-1} (s, O-C-O); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.51 (s, 4H, -CH_2-N_3), 4.11 (s, 4H, -CH_2-OC), 5.05 (t, -OH) ; ρ = 1.308 g/mL.

5.3.2.6 Preparation of poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediyl oxalate)

Azidation of the oxalate polyester was attempted using different procedures and the most reliable was found to be the following: previously-synthesized BBrMPO (4.310 g) was suspended in 80mL of cyclohexanone in a 100mL reaction flask. Sodium azide (1.928 g, 29.7 mmol) and tetraethylammonium bromide (351 mg, 1.6 mmol) were added to the flask and it was purged with nitrogen. The reaction mixture was stirred at 110 °C over a period of 120h, quenched in cold water and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with water and brine, dried with magnesium sulfate, and the solvent was evaporated to yield a bright orange liquid polymer (yield: 2.460 g, 73%).

Poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediyl oxalate) **[poly(BAMPO)]**, $(C_7H_8N_6O_4)_n$; FTIR: 2102 cm^{-1} (s, C-N_3), 1749 cm^{-1} (s, C=O) 1261 cm^{-1} (s, C-O), 1050 cm^{-1} (s, C-O) ; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.59 (s, 4H, -CH_2-N_3), 4.27 (s, 4H, -CH_2-OC), 5.05 (t, -OH); ρ = 1.275 g/mL.

5.3.2.7 Preparation of poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediol malonate)

Azidation of the malonate polyester was completed using a similar procedure as for the polycarbonates: the bromomethyl polymer (5.830 g) was dissolved in cyclohexanone (70mL), sodium azide (2.536 g, 39.0 mmol) and tetraethylammonium bromide (0.386 g, 1.8 mmol) were added to the solution and stirred under a nitrogen atmosphere at 110 °C over a period of 20 hours. The reaction mixture was then added to cold water and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed, dried, and the solvent was evaporated to yield a viscous orange liquid polymer (yield: 4.010 g, 87%).

Poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediyl malonate) **[poly(BAMPM)]**, $(C_6H_8N_6O_3)_n$; FTIR: 2098 cm^{-1} (s, C-N_3), 1734 cm^{-1} (s, C=O), 1230 cm^{-1} (s, C-O), 1024 cm^{-1} (s, C-O); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.49 (s, 4H, -CH_2-N_3), 4.07 (s, 4H, -CH_2-OC), 5.01 (t, -OH) ; ρ = 1.245 g/mL.

5.3.2.8 Preparation of poly(3-azido-1,2-propanediyl carbonate)

A portion (5.059 g) of previously synthesized poly(3-chloro-1,2-propyl carbonate) was diluted in 40 mL of cyclohexanone and placed in a 50 mL reaction flask. Sodium azide (2.469 g, 38.0 mmol) and tetraethylammonium bromide (0.156 g, 0.7 mmol) were added, and the mixture was stirred under nitrogen at 72 °C for a period of 48h. The reaction mixture was diluted with cold water, extracted with ethyl acetate, and the extract was washed with water, brine, and dried using magnesium sulfate. The solvent was evaporated and a bright orange liquid polymer was obtained (yield: 4.448 g, 84%).

Poly(3-azido-1,2-propanediyl carbonate) **[poly(APC)]**, $(C_4H_4N_3O_3)_n$; FTIR: 2098 cm^{-1} (s, C-N_3), 1786 cm^{-1} (s, C=O), 1274 cm^{-1} (s, C-O), ; ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.77-3.71 (dd, 2H, -CH_2- N_3), 4.25-4.56 (dd, 2H, -CH_2-OC), 4.99 (tt, 1H, -CH-), 5.69 (s, -OH), 7.41-7.47 (m, Phenyl ester); ρ = 1.233 g/mL.

5.4 Results and Discussion

5.4.1 Polymerization reactions

The preparation methods for malonate, succinate, glutarate and adipate polyesters of halogenated diols taking place in wet or bulk conditions are well documented [40, 81], but step-polymerization of carbonates with any halogenated diol has not been a subject of much interest due to the incompatibility between commonly used transesterification catalysts (especially alkaline catalysts) and halogenated diols, and also because carbonic acid cannot be isolated in its pure form. Diacyl chlorides may also be used to form halogenated polyesters in good yields over short time periods, but the very hazardous nature of carbonyl dichloride (phosgene gas) makes any preparation of halogenated polycarbonates through this process a daunting task. Our attempts to replicate the polycondensation process for poly(BBrMPC) using phosgene and 2,2'-bisbromomethyl-1,3-

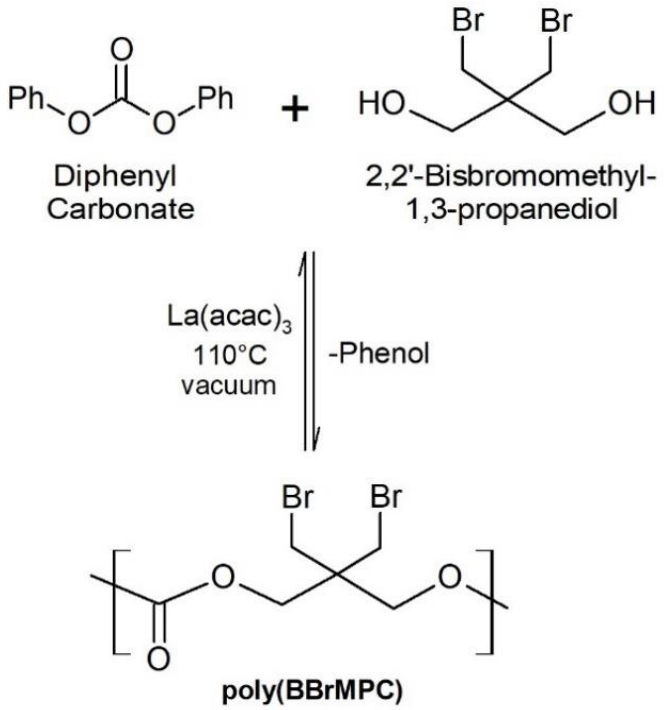

Figure 5.2. Reaction scheme for the bulk polymerization of poly(BBrMPC).

propanediol [82]on a laboratory scale only yielded polymers of limited molecular weight (<2000 g/mol) due to the difficulty of feeding precise amounts of phosgene into the reaction mixture.

Efforts were made to find a combination of carbonyl ester and transesterification catalyst both compatible with halogenated diols, and lanthanum (III) acetylacetonate was identified as a pH neutral catalyst allowing the polymerization of diphenyl carbonate with a variety of diols, including bisphenol A [83]: early trials suggested bulk polymerization with halogenated diols was able to proceed under mild conditions and a new polymerization method was developed from these commercially available materials, now avoiding altogether the use of hazardous phosgene for the polymerization (see figure 5.2).

Polymerization reactions are usually completed in conditions often reaching above 200 °C under high vacuum to eliminate as much of the volatile by-product as possible. When preparing halogenated polymers, the temperature of the reaction must be lowered to limit to the elimination of halides that occurs at high temperatures and leads to chain branching (see figure 5.3). In the case of polyesters prepared from 2,2’-bis(bromomethyl)propane-1,3-diol, the extent of the elimination reaction of HBr was estimated from spectroscopic analysis of polymers obtained from the same

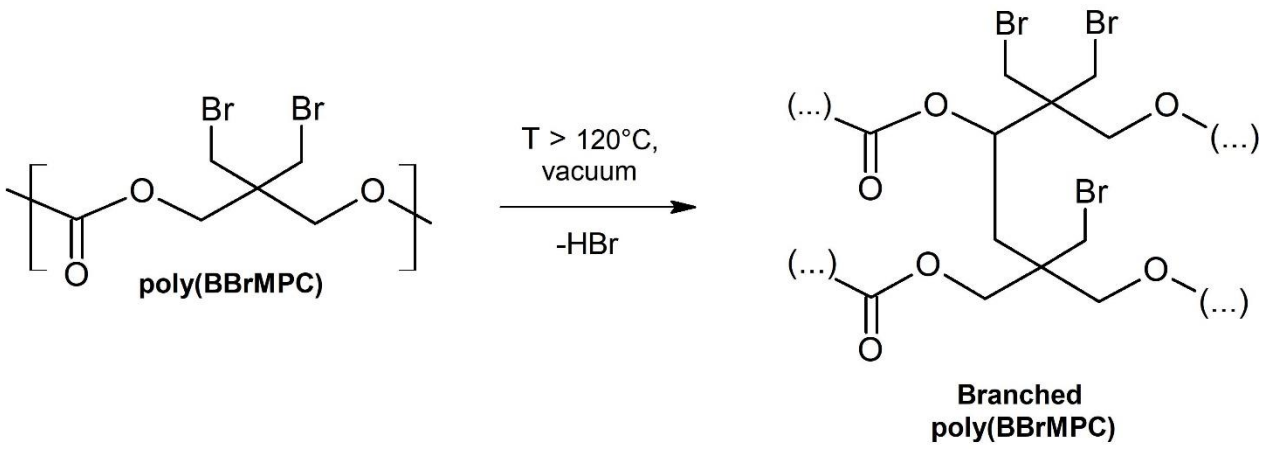

Figure 5.3. Chain branching of poly(BBrMPC) by elimination of HBr at high temperature.

reaction periods at different temperatures: H^1-NMR of poly(BBrMPC) revealed that elimination of bromide proceeded much faster when the mixture was reacted at 145 °C with ~10% of bromide groups eliminated, while only traces of HBr elimination were detected in poly(BBrMPC) samples reacted below 120 °C. As a result of lower reaction temperatures, the viscosity of the polymerization melt is expected to be considerably high, considerably slowing the vaporization rate of phenol from the mixture under vacuum. The removal of the by-product is facilitated by curbing the melt viscosity through the stepwise addition of one monomer (diphenyl carbonate), temporarily limiting the ratio of reacting functionalities *r* and therefore the maximum attainable molecular weight [10]. The stepwise addition of one monomer also reduces the formation of cyclic oligomers, increasing the overall reaction yield after precipitation. The monomers obtained from commercial sources were purified before use to eliminate as much of the mono- or multi- functional impurities they may have contained, as those impurities affect the stoichiometry between the reacting functionalities. Under these conditions, the functional group found in excess will form the end-of-chain groups at the end of the reaction, herein chosen to be diols due to the usefulness of hydroxyl-terminated polymers for curing or post-polymerization modifications.

Table 5.1 Molecular weight measurements of halomethyl polyesters prepared via bulk polymerization

Polymer	Acid/Diol ratio *r*	$\overline{X_n}$ (NMR)	$\overline{M_n}$ (NMR) *g mol*$^{-1}$	$\overline{M_n}$ [a] (GPC) *g mol*$^{-1}$	PDI (GPC)
poly(BBrMPC)	0.987	10.55	3 060	2 119	1.46
poly(BBrMPC)	0.991	20.64	5 990	6 839	1.54
poly(BBrMPC)	0.995	24.76	7 180	8 309	1.69
poly(BBrMPC)[b]	0.995	35.28	10 230	12 028	1.74
poly(BBrMPC)-polyol[c]	0.992	14.86	4 310	6280	1.80
poly(BBrMPO)	0.996	7.78	2 470	-	-
poly(BBrMPM)	0.997	25.31	8 400	8 309	1.69
poly(CPC)	0.990	5.65	770	-	-
poly(CPC)	0.999	53.93	7 150	-	-

a. GPC values in THF, compared to monodisperse PS Standards
b. After reacting at 135°C instead of 120°C
c. Multifunctional (f > 2) polymer obtained after substituting approximately 1 mol% of the initial BBrMPdiol with glycerol.

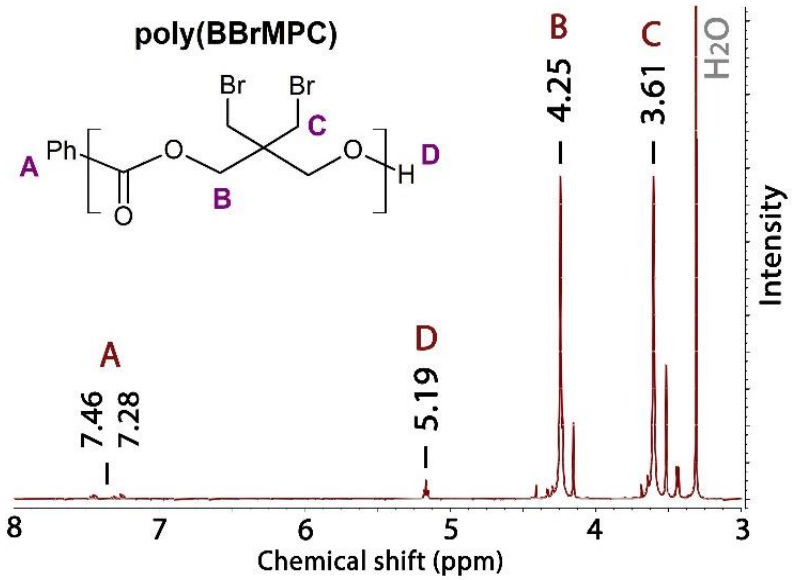

Figure 5.4. Sample ^{1}H-NMR spectrum of poly(BBrMPC) in DMSO-d_6.

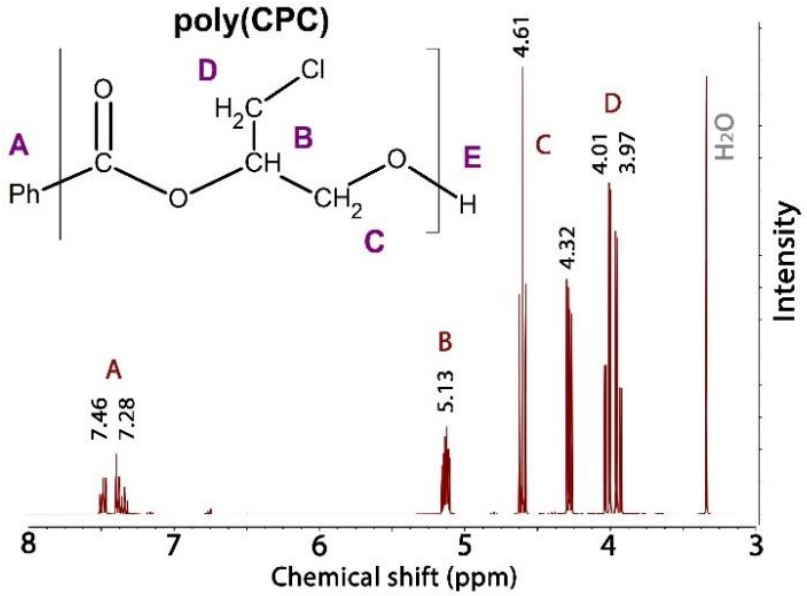

Figure 5.5. Sample ^{1}H-NMR spectrum of poly(CPC) in DMSO-d_6.

5.4.2 Molecular weight determination

The number-average molecular weight ($\overline{Mn}$) of each polymer was estimated by GPC (compared to PS standards), and calculated from H^1-NMR spectrometry using the relative signal method between end-chain groups and the repeat unit, assuming for linear chains (see figures 5.4 and 5.5). Table 5.1 lists the values of M_n for a sample of polyesters of BBrMPdiol and 3-CPdiol: their molecular weights were found to be limited to the range of 10^3 – 10^4 g/mol. The values measured fell short of the theoretical maximum degrees of polymerization estimated from Flory's theory [10], possibly due to the volatility of the monomers under vacuum at high temperature [84] and from the thermal decomposition of a fraction of the monomers present. We suggest that higher molecular weights can be obtained by altering the monomer feed ratios (with r > 1 for volatile monomers) and fine-tuning reaction conditions, but no further investigations on this topic have been completed due to the physical limitations of the reaction vessel, mechanical mixer and vacuum pump used in this study.

In the case of poly(3-chloropropane-1,2-diyl carbonate), the viscosity of the product remains very low due to the presence of both S- and R- isomers of 3-chloropropanediol, allowing the reaction to take place using only magnetic stirring. While this helps the polycondensation proceed to higher

conversion without viscosity becoming problematic, the molecular weight of the polyesters prepared fell shorter of their predicted theoretical maximum values due to similar boiling points of 3-chloropropanediol and of phenol under vacuum. A part of the diol monomer was distilled off along with the phenol by-product, causing the initial monomer ratio to be altered and reducing the maximum weight attainable. We suggest that higher molecular weights may be obtainable if the volatility of 3-chloropropanediol and phenol mixtures under vacuum is studied in detail so the loss of the volatile monomer can be balanced with a more precisely controlled feed, or by using a well-controlled distillation apparatus to only remove the phenol by-product from the reacting mixture and keep the diol monomer under reflux conditions.

5.4.3 Azidation of halomethyl polyesters

The reversible nature of ester bonds along the backbone of the polyester makes the presence of sodium azide (a mild base) in a polar solvent at elevated temperatures enough to cause a considerable decrease in chain length. As a result, azidation reactions of poly(BBrMPC) attempted in either DMSO or DMF with a variety of inorganic azides (see Figure 5.6) caused the depolymerization of the sample, confirmed by the continuous generation of gas over the course of the reaction as a result of the decomposition of carbonate groups. The resulting samples were azido polyesters of greatly reduced molecular weight, along with small amounts of 2,2'-bisazidomethyl-

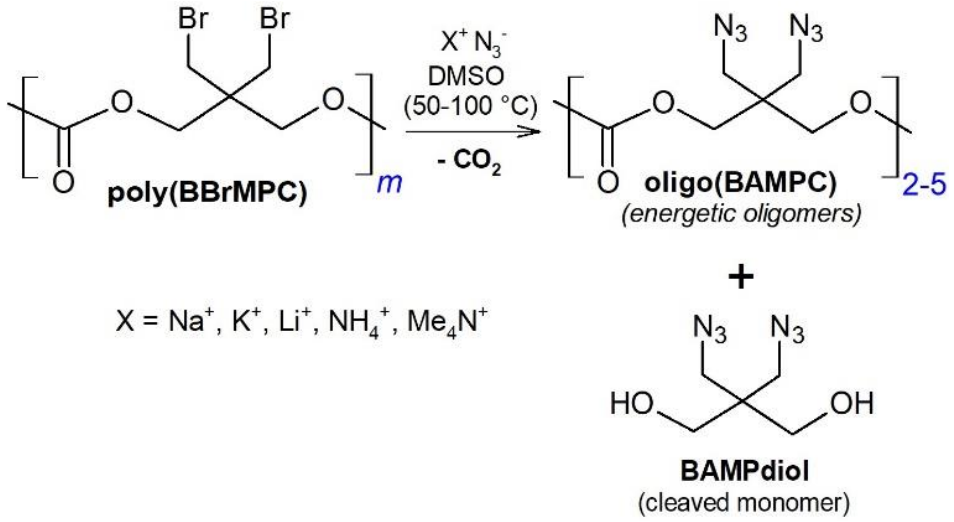

Figure 5.6. Azidation of poly(BBrMPC) in DMSO, leading to oligomers of poly(BAMPC) and BAMPdiol.

1,3-propanediol (BAMPdiol) as a depolymerization by-product. While any considerable reduction in molecular weight should be avoided to preserve optimal mechanical properties of the polyesters, the presence of any measurable amount of BAMPdiol in the mixture is problematic due to the low expected stability of the diazide-diol: low molecular weight azides are typically avoided because of their high sensitivities to mechanical stimuli (shock and friction), and their expected high toxicity.

To mitigate issues related to interactions between the azide salts and carbonate groups and preserve as much of the initial molecular weight as possible, a range of conditions, solvents, and azide sources were investigated to find a gentler way to conduct the azidation of halomethyl polyesters over a practical time period (< 48 hours). Our most successful approach was to use the less-polar cyclohexanone as a solvent, and to add tetraethyl ammonium bromide (TEABr) as a phase-transfer catalyst. This method does not preserve the molecular weight entirely, but the extent of the improvement is evidenced by minimally noticeable CO_2 gas generation during the reaction, very low (<100 ppm) contamination by BAMPdiol per H^1-NMR, and a large improvement in reaction yield (see table 5.2). The NMR- and GPC-measured molecular weights still indicate chain cleavage, but to a lesser extent: the degree of polymerization of polyesters reacted in the presence of TEABr was limited to $\overline{X_n} \approx 10$. The azidation of poly(BBrMPC) was also found to take place in refluxing tetrahydrofuran and 2-butanone with near-complete substitution of bromide only attained after much longer periods (> 240 hours), The use of either cyclopentanone as a solvent or

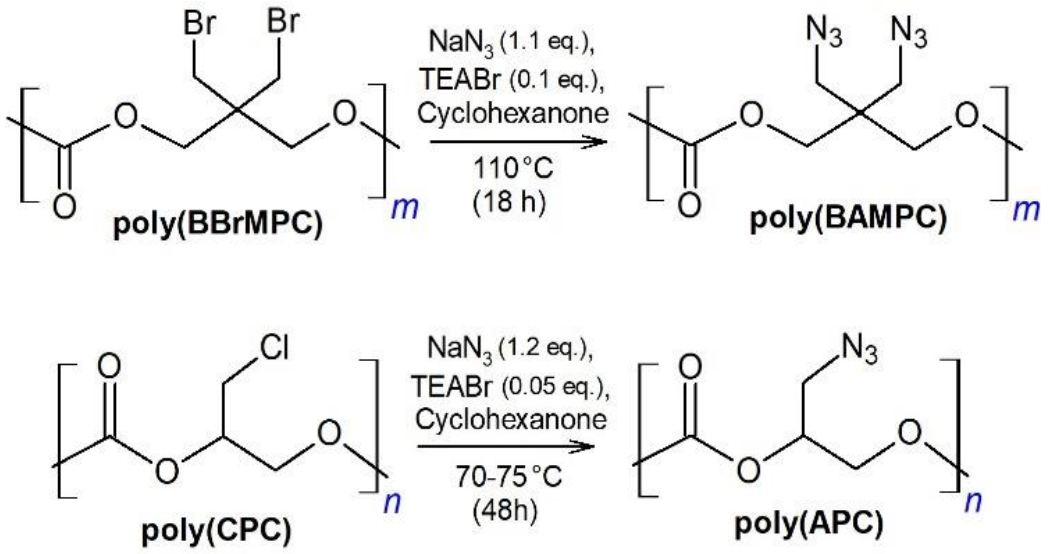

Figure 5.7 Azidation of poly(BAMPC) and poly(APC) in cyclohexanone.

tetrabutyl ammonium bromide (TBABr) as a catalyst both caused more unwanted reactions to take place, reducing the reaction yield and causing more contamination of the resulting polymer.

In the case of the azidation of the oxalate polyester, poly(BBrMPO), no combination of solvent, phase-transfer catalyst and inorganic azide was found to allow the complete the substitution of bromine groups for azides while adequately preserving the molecular weight of the starting material. This difficulty may be explained by the particular properties of the halomethyl polyoxalate poly(BBrMPO), a semi-crystalline polymer insoluble in most organic solvents. The method reported can be used to prepare fully substituted oligomers of poly(BAMPO) in cyclohexanone, but causes its contamination by BAMPdiol, a depolymerization byproduct difficult to remove from the polymer which may increase its sensitivity and hygroscopicity. For these reasons, no further efforts were made to synthesize and study azidomethyl polyesters of oxalic acid.

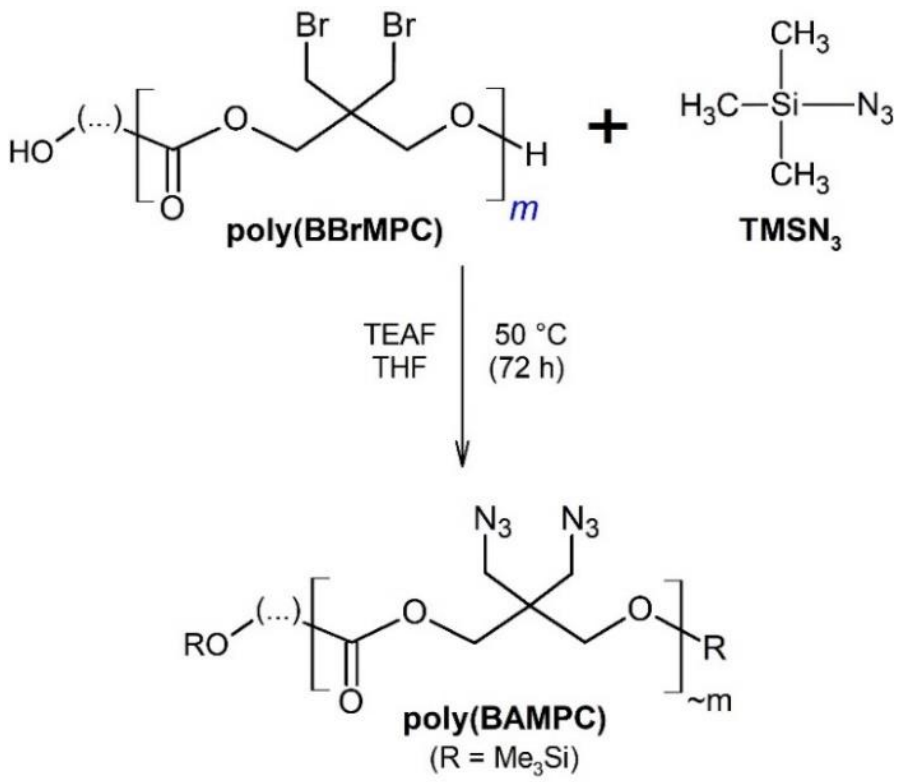

Figure 5.8. Azidation of poly(BBrMPC) using $TMSN_3$ as a neutral azide source.

Table 5.2 Azidation products of halomethyl polyesters

Polymer	React. yield, %	$\overline{X_n}$ (NMR)	$\overline{M}_n$ (NMR) *g mol*$^{-1}$	Expected $\overline{X_n}$ [a]	$\overline{M}_n$ [b] (GPC) *g mol*$^{-1}$	PDI (GPC)
poly(BAMPC)	96.0	9.82	2080	16.42	1 041	1.62
poly(BAMPC)	92.2	9.91	2100	24.76	1 293	1.93
poly(BAMPC)	94.9	10.51	2230	35.28	1 336	1.55
poly(BAMPC)[c]	65.5	8.63	1830	20.64	959	1.56
poly(BAMPC)[d]	58.9	5.48	1160	24.76	713	1.73
poly(BAMPO)	54.3	~3	~740	7.78	-	-
poly(BAMPM)	85.1	8.37	2190	25.31	700	1.88
poly(APC)	84.8	5.05	720	5.65	-	-
poly(APC)	80.2	9.11	1290	13.32	-	-

a - Expected $\overline{X_n}$ according to the precursor polymer
b - GPC values in comparison with monodisperse PS standards
c. Reaction completed in DMSO (w/ TEABr, 96 h @ 65 °C)
d. Reaction completed in DMSO (96h @ 65 °C)

Another viable reaction pathway for the azidation of halogenated polyesters makes use of trimethylsilyl azide ($TMSN_3$) as a less-polar azide source and tetraethylammonium fluoride (TEAF) as a phase-transfer catalyst in refluxing tetrahydrofuran, a method adapted from [85]. The presence of TEAF as a catalyst allows the azidation to take place under milder conditions with $TMSN_3$ as a neutral azide source, yielding poly(BAMPC). This approach has two disadvantages: the presence of unprotected hydroxyl chain ends causes part of the trimethylsilyl azide to hydrolyze, forming silane end groups which are no longer usable for post-polymerization modifications (see figure 5.8). Additional considerations related to the protection/deprotection of hydroxyl groups and to the hazards associated with preparing and using any amount of $TMSN_3$ (which hydrolyzes to form the toxic and potentially explosive hydrazoic acid) [86] make the former method (TEABr/NaN_3) more preferable for the azidation of any halogenated polyesters until a more reliable pathway can be identified to conduct the azidation without causing their depolymerization.

5.4.4 Thermal behavior of azido-polyesters

Analysis of the thermal behavior of the azide polyesters by differential scanning calorimetry (DSC) revealed their glass transition temperatures and decomposition behavior, and the enthalpy of combustion was calculated from oxygen bomb calorimetry. The azidomethyl polyesters studied show thermal decomposition onset temperatures slightly above 200°C and decomposition energies in the range of 1150 - 1910 J/g; similar values are found for other azidomethyl polymers like GAP and poly(BAMO) (see table 5.3).

The glass transition temperatures of azidomethyl polyesters vary according to the nature of the carboxylic acid used in their preparation, as well as the degree of polymerization of the resulting polymer: the most elevated glass transition temperature measured (T_g : -34 °C) was found for oligo(BAMPO), suggesting the rigid structure of oxalic acid strongly influences polymer chain relaxation despite the low molecular weight of the sample prepared. On the other hand, the glass transition temperatures of azidomethyl polycarbonates are the lowest reported, with T_g = -46 °C for poly(BAMPC) and T_g = -55 °C for poly(APC).

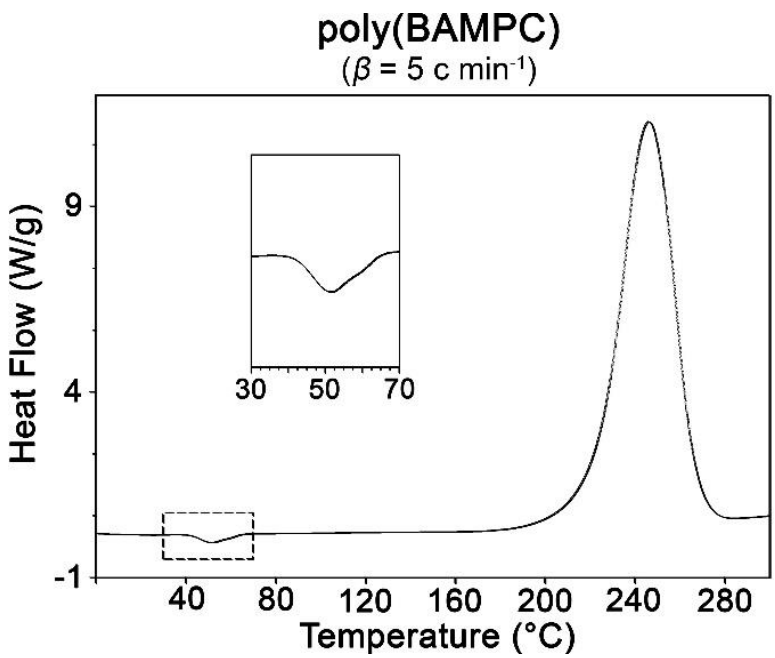

Figure 5.9. DSC thermogram showing the melt and decomposition behavior of poly(2,2‘-bisazidomethyl-1,3-propyl carbonate), poly(BAMPC).

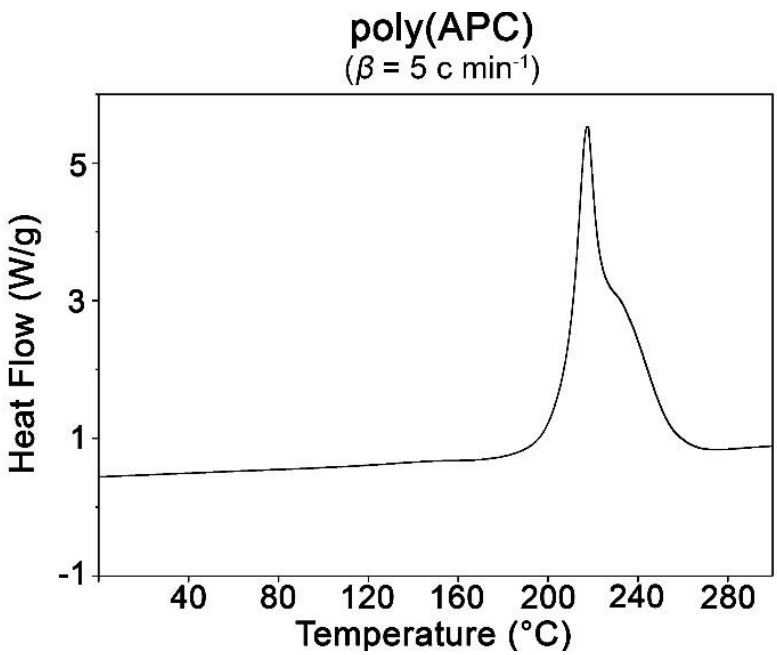

Figure 5.10. DSC thermogram showing the decomposition behavior of poly(3-azidopropane-1,2-diyl carbonate), poly(APC)

Table 5.3 Thermal properties of azido polyesters compared to glycidyl azide polymers and poly(3,3‘-bisazidomethyl oxetane)

Polymer	T_g °C	T_m (onset) °C	T_{dec} (onset) °C	T_{dec} (max.) °C	$E_{dec.}$ $J\ g^{-1}$	ΔU_c $J\ g^{-1}$
poly(BAMPC)	-46	41	208	231	1 910	21 300
oligo(BAMPO)	-34	-	205	232	1 320	-
poly(BAMPM)	-39	-	205	232	1 150	21 050
poly(APC)	-55	-	207	217	1 380	21 200
GAP	-59	-	213	245	2 400	-
poly(BAMO)	-36	~80	-	246	-	-

The transition behavior of poly(BAMPC) shows its crystalline phase has a melting onset temperature of around 40 - 42°C, and melting peak temperature of 50 °C. The average energy of fusion for a sample recrystallized at room temperature was 21.3 J/g. The slow crystallization kinetics and low transition temperatures of this polyester may allow a good range of molecular weights to be used for cast-curing applications: the constant-shear viscosity of poly(BAMPC) samples of short to moderate chain length is in the same range as glycidyl azide polymers (GAP)

at working temperatures (see figure 5.11), and may allow a range of molecular weights to be used in energetic resin mixtures.

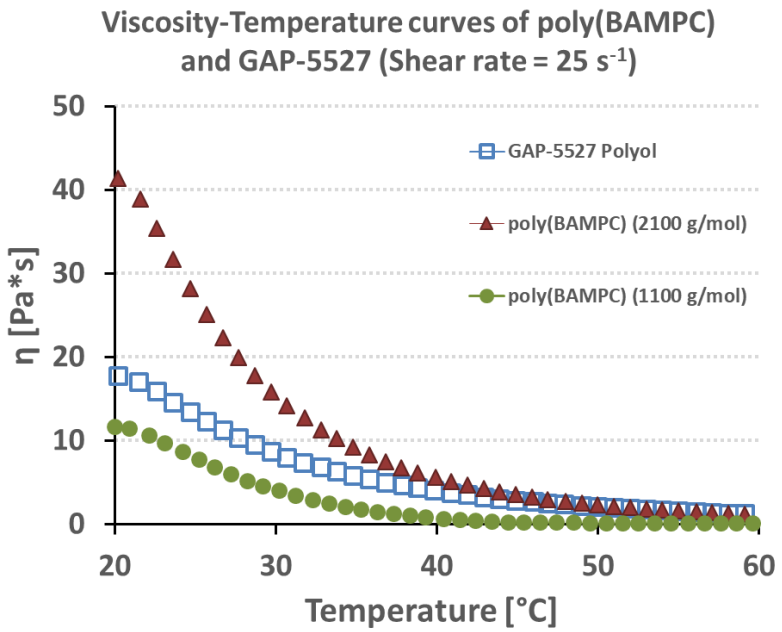

Figure 5.11. Influence of temperature on constant-shear viscosity of poly(BAMPC) of two different molecular weights and GAP-5527 Polyol.

5.5 Conclusion

We report the preparation of halido-polycarbonates via bulk transesterification of diols using the neutral Lanthanum (III) acetylacetonate as a catalyst, reproducibly affording halide precursors of azido-polycarbonates in good yields. The azidation reaction proposed in cyclohexanone helps mitigate the chain cleavage typical for polyesters, allowing the reliable preparation of moderate-weight azido polycarbonates in good yields. The resulting energetic polymers were characterized, and results suggest poly(BAMPC) may be a viable candidate as an energetic castable binder similar to GAP: the curing and mechanical properties of poly(BAMPC) resins are the subject of ongoing research in our group. The use of alternative halogenated diols as polymer precursors may afford a viable reaction pathway to various other azido-polycarbonates with desirable thermoplastic properties.

5.6 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC / CRSNG).

CHAPITRE 6 ARTICLE 3: THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TRIAZOLE CROSS-LINKED GLYCIDYL AZIDE (GAP) AND AZIDO POLYCARBONATE NETWORKS

Jean-Christophe St-Charles and Charles Dubois

Cet article est en attente de publication dans Propellants, explosives, pyrotechnics (Soumis en date de février 2020). La contribution apportée est la documentation des propriétés mécaniques et thermiques de réseaux hautement réticulés de GAP et de poly(BAMPC), des données également utiles à la comparaison des avantages et inconvénients associés à trois dialcynes. Cet article confirme l'utilité des dialkynes et du poly(BAMPC) synthétisés en effectuant la comparaison des propriétés mécaniques de chaque réseau formé.

6.1 Abstract

Highly cross-linked energetic polymer networks formed by the 1,3-dipolar cycloaddition reaction between dialkyne curing agents and glycidyl azide polymers (GAP) and poly(2,2-[bisazidomethyl]propane-1,3-diyl carbonate) (poly[BAMPC]) were studied. The dialkynes used include bis(propargyl)ether (BPE), bis(propargyl)malonate (BPM) and 4,4'-diacyanohepta-1,6-diyne (DCHD), three compounds previously studied as curing agents for glycidyl azide pre-polymers. Results indicate that the nature of the dialkynes used to form cross-linked networks holds an important influence especially at high curing ratios and that specific requirements of the targeted application such as glass transition temperature, energetic content and tensile strength need to be considered before halting the selection to a single dialkyne. The tensile properties of GAP-DCHD and poly(BAMPC)-DCHD mixtures are especially promising for future use, considering DCHD as a slightly more energetic alternative to BPM that favours the formation of rigid networks from a lower molar ratio than either BPE or BPM.

6.2 Introduction

Energetic polymers find use as binders in various composite propellant and explosive formulations, where the traditionally inert hydrocarbon-based binders can be substituted by polymers bearing energetic functional groups like azides ($-N_3$), nitrates ($-NO_2$, $-ONO_2$), or nitrogen heterocycles (triazoles, tetrazoles, etc.). These energetic groups contribute positively to the decomposition energy of the mixture, increasing its performance in the desired application. The most common energetic pre-polymers are hydroxyl-terminated synthetic resins that are typically cured using multifunctional ($f \geq 2$) isocyanates to form polyurethane networks [4], but a number of issues linked to isocyanates including sensitivity to moisture and chemical incompatibility with oxidizers has encouraged the use of alternative curing methods [59]. For energetic polymers bearing azide ($-N_3$) groups, an alternative is to use the 1,3-dipolar cycloaddition, a "click" reaction (see figure 6.1) between polymer-bound azides and various terminal alkynes, many of which have been reported in the literature [59-61, 87, 88].

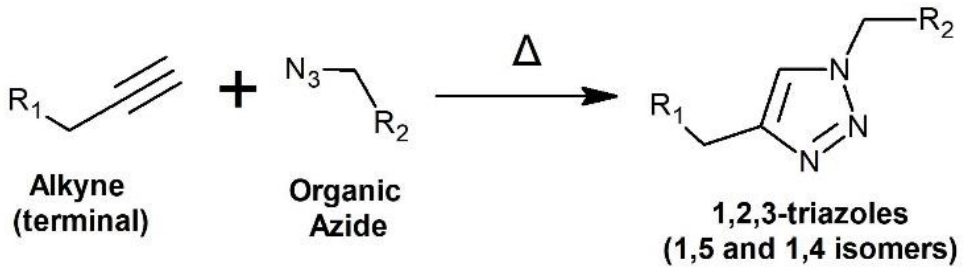

Figure 6.1. General reaction scheme for the thermally activated alkyne-azide 1,3-dipolar cycloaddition to 1,2,3-triazoles.

The result of the reaction between azido polymers and dialkynes is a cured polymeric network with bis-triazole bridging units distributed in a random fashion along the chains. Resins cured in this fashion can show improved mechanical properties and burning characteristics compared to similar polyurethane-cured networks [7, 39], but at the cost of reduced elasticity and increased glass-transition temperatures (T_g). The properties of triazole-bridged networks can be assumed to vary with the concentration of bridging units, the length of the pre-polymer chains, as well as with the nature of the dialkynes used as bridging units. However, the range and rate of change of the properties of triazole cross-linked networks have not been widely studied, mostly because

published works have focused on the study of elastomeric GAP networks cured at low cross-link densities, serving as energetic binders able to incorporate high loads of particulate solids [7].

The recent introduction of dialkyne curing agents with lighter molecular structures or mild energetic properties [89] creates an opportunity to study the properties of triazole cross-linked networks with improved energetic content. For the purpose of this study, three previously studied dialkynes were employed as curing agents for commercial glycidyl azide polymers and one azido-polyester (see figure 6.2), and the properties of cured mixtures of equal molar ratios are reported. The three dialkyne compounds studied are bis-propargyl malonate (BPM), bis-propargyl ether (BPE) and 4,4'-dicyanohepta-1,6-diyne (DCHD), selected for their low molecular weight and for the slight contribution of DCHD to the energetic content of the mixture ($E_{dec} \approx 800$ J/g). The azido polyester, poly(2,2'- bisazidomethyl- 1,3- propanediyl carbonate), poly(BAMPC), was reported in a previous study [90] as a liquid azide pre-polymer with properties similar to glycidyl azide polymer (GAP): parameters of its curing reactions and mechanical properties are studied for the first time.

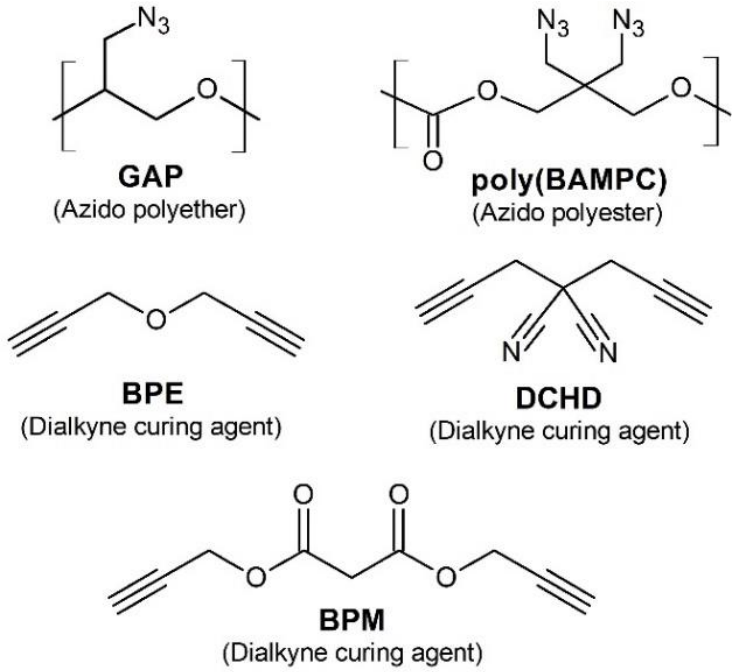

Figure 6.2. Azide polymers and dialkynes studied.

6.3 Experimental Section

6.3.1 Materials and Instrumentation

Starting materials were purchased from Fisher Scientific and Sigma-Aldrich and used without further purification unless specified. GAP samples were originally produced by 3M as *GAP-0700 plasticizer* and *GAP-5527 polyol*, and were supplied by General Dynamics Ordnance and Tactical Systems Canada (Salaberry-de-Valleyfield, Canada).

Differential scanning calorimetry (DSC) tests were conducted on a TA Instruments Q2000, using hermetic aluminum pans heated at 5 $°C\ min^{-1}$ under a nitrogen flow rate of 50mL/min. Densities of cured mixtures were measured in a Micromeritics AccuPyc II-1340 gas pycnometer. Measurement of glass transition temperatures was completed by dynamic mechanical analysis (DMA) on a TA DMA-850 at a heating rate of 3 $°C\ min^{-1}$. Tensile testing was completed on sets of a minimum of three ASTM-D638 "type V" specimens (3 x 3 x 25 mm, see figure 3) using a INSTRON 3365 series tensile testing system at a single deformation rate of 5 $mm\ min^{-1}$. Surface hardness were measured with round-point (Shore A) and needle-point (Shore D) durometers on cured samples of a minimum thickness of 5 mm.

6.3.2 Synthesis of poly(BAMPC) and dialkyne curing agents

The preparation methods used to synthesize every component studied were previously reported and are summarized below:

Preparation of azido polycarbonate: a poly(BAMPC) sample was obtained via the bulk polymerization of 2,2'- bisbromomethyl propane-1.3-diol with diphenyl carbonate in the presence of a pH-neutral catalyst to yield the halogenated polycarbonate precursor poly(BBrMPC). Subsequent azidation in cyclohexanone in the presence of tetraethylammonium bromide yields the azido polycarbonate in good yield [90]. The molecular weight of the poly(BAMPC) used was estimated by H^1-NMR to be 2100 g/mol (PDI_{GPC} = 1.93).

<u>Poly(2,2'-bisazidomethyl-1,3-propanediyl carbonate)</u> [poly(BAMPC)], $(C_6H_8N_6O_3)_n$; FTIR: 2097 cm^{-1} (s, C-N_3), 1747 cm^{-1} (s, C=O), 1232 cm^{-1} (s, C-O), 1181-1135 cm^{-1} (s, O-C-O); ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 3.51 (s, 4H, -CH_2-N_3), 4.11 (s, 4H, -CH_2-OC), 5.05 (t, -OH) ; ρ = 1.31 g/mL

Bis-propargyl ether: BPE was synthesized via a solventless Williamson ether synthesis procedure [89] using propargyl alcohol (1.10 equiv.) and freshly distilled propargyl bromide (1.00 equiv.), with the slow addition of sodium hydroxide (1.20 equiv.) at 60 °C. The resulting mixture is diluted in ether, washed with water and redistilled to yield almost pure BPE (yield: 91%). **Warning:** BPE is a volatile alkyne ether with a very strong, unpleasant odor. We recommend using additional precaution when working with this compound to limit user exposition by using adequate safety measures and PPE.

Bis-propargyl ether [BPE], (C_6H_6O Mw=94.11 g mol^{-1}); b.p. 70-72°C; δ ^{1}H NMR: 4.21 (s, -CH_2-); 3.48 (s, -C≡C-H); δ ^{13}C NMR: 56.6 (s, -CH_2-), 78.2 (s, -C≡C-H), 79.8 (s, R-C≡C); ρ = 0.917 g mL^{-1}.

Bis-propargyl malonate: BPM was synthesized by esterification of malonic acid (1.00 equiv.) with propargyl alcohol (4.00 equiv.), using p-toluenesulfonic acid as a catalyst in toluene. The water by-product was distilled off through a dean-stark apparatus until no more could be isolated: the resulting solution was washed, concentrated under vacuum, recrystallized from hexane and isopropanol before use (yield: 71%).

Bis-propargyl malonate [BPM], ($C_9H_8O_4$ Mw=180.16 g mol^{-1}); m.p. 35-36 °C; δ ^{1}H NMR: 4.71 (s, -CH_2-), 3.64 (s, -C≡C-H), 3.50 (s, CO-CH_2-CO); δ ^{13}C NMR: 40.8 (s, CO-CH_2-CO), 53.2 (s, -CH_2-), 78.2 (s, -C≡C-H), 78.5 (s, R-C≡C), 166.0 (R-COOR); ρ = 1.296 g cm^{-3}.

4,4'-dicyanohepta-1,6-diyne: DCHD was synthesized by the dropwise addition of freshly distilled propargyl bromide (2.50 equiv.) to a chilled (0 °C) suspension of malononitrile (1.00 equiv.) and potassium carbonate (2.50 equiv.) in DMF under inert atmosphere. After slowly warming back to room temperature (6 hours), the mixture was diluted with toluene, washed with water, and recrystallized from hexane/chloroform (yield: 74%).

4,4'-Dicyanohepta-1,6-diyne [DCHD], ($C_9H_6N_2$ Mw = 142.16 g mol^{-1}); m.p. 71-72°C; δ ^{1}H NMR: 3.34 (brs, -C≡C-H), 3.22 (s, -CH_2-); δ ^{13}C NMR: 26.5 (s, -CH_2-), 37.8 (s, R_4C), 76.6 (s, -C≡C-H), 77.2 (s, R-C≡C), 115.0 (s, CN); ρ = 1.162 g cm^{-3}; dU_{det} = 4733 kJ mol^{-1}; E_{dec} (DSC) ≈ 800 J g^{-1}; $T_{dec,onset}$ (DSC) = 233 °C.

6.3.3 Preparation of test samples

Curing mixtures were prepared in small amounts, by stirring an azide polymer with a curing agent at room temperature until a homogeneous mixture was obtained, then pre-curing for 2 hours at 50-52 °C and stirring again every 30 minutes. The mixtures were poured into pre-heated silicone molds and the curing reaction completed at 65 °C over 48 hours or until surface hardness no longer increased. Most samples produced this way were found to be free of visible voids, any samples with visible imperfections were discarded before mechanical testing.

Warning: the curing reaction of azido polymers with dialkynes is exothermic ($E_{rx} \approx 500$ kJ/mol) and the size of the pre-curing sample has to be small enough to avoid excessive self-heating which could lead to the violent decomposition of the energetic mixture. We recommend completing simulations with any available kinetics data and physical properties [89] to estimate the maximum allowable curing temperature for the desired mixture volume prior to attempting any curing reaction with more than a few grams of energetic materials. The risk of runaway reactions increases at high concentrations of curing agent or if degassing at high temperature under vacuum is necessary.

6.3.4 Swelling tests and soluble content

Swelling experiments were performed by soaking small samples (0.3 – 0.5 g) of cured resins in THF at 40 °C for 48 hours, renewing the solvent after 24 hours. The samples were weighed before swelling (w_i), after swelling (w_s), and after subsequent drying at 50 °C for 10 days under a continuous air flow (w_d). The soluble content in all networks was calculated from the relative difference between the weight of each initial sample and after swelling and drying, and the swelling ratio Q was calculated from equation 1:

$$Q = 1 + (w_s/w_d \ - 1)\ \rho_{solv}/\rho_{polym} \qquad (1)$$

The solubility parameter (δ) of the azide pre-polymer is an experimentally measured parameter that is required to estimate the polymer-solvent interaction parameter (χ), an important parameter in the calculation of average chain length between cross-links in the polymer network ($\overline{M_c}$) by Flory-Rehner's theory [61, 91]: the value of the solubility parameter for different polymers can be obtained via vapor pressure osmometry or estimated from swelling different cured networks in a series of different solvents, then extrapolating to find the value for the pre-polymer (a reported

value for GAP is δ_{GAP} = 22.03 MPa^{½}) [61]. However, the approximation of the solubility parameter by extrapolation is better suited for the study of networks with low cross-link densities, since the solubility parameter of highly cross-linked networks shifts with the appearance of a large fraction of triazole bridging groups. Combined with the more difficult measurement of small swelling ratios in highly cross-linked networks, the extrapolation of solubility parameters becomes far less precise and prevents the accurate calculation of $\overline{M_c}$ without large deviations from expected values. Since no osmometry apparatus was available to conduct more precise measurements of solubility parameters for highly cross-linked polyazide-triazole networks, only the swelling results are reported for the purpose of comparison.

6.4 Results and Discussion

6.4.1 Physical and Mechanical properties of triazole cross-linked GAP networks

The physical properties of networks formed from GAP-dialkyne mixtures of various alkyne/azide ratios are reported in Table 6.1. The molar basis for each mixture is conveyed in terms of alkyne/azide (-C≡CH/N_3) ratio, calculated from the molecular weight of the curing agent and of the polymer's repeat unit. The properties of mixtures closer to the gel point of each polymer were not studied in detail because the elasticity of these networks is usually poorer than equivalent GAP-polyurethane networks, due the randomly distributed bis-1,2,3-triazole cross-links forming "elastically ineffective" loops and chain ends (see figure 4) that lead to a reduction of tensile strength and maximum possible strain of the cured material [61]. The benefits of dialkynes as curing agents become more evident as the -C≡CH/N_3 ratio increases, where higher cross-link densities lead to near-exponential increase of the tensile strengths of cured networks. Rigid

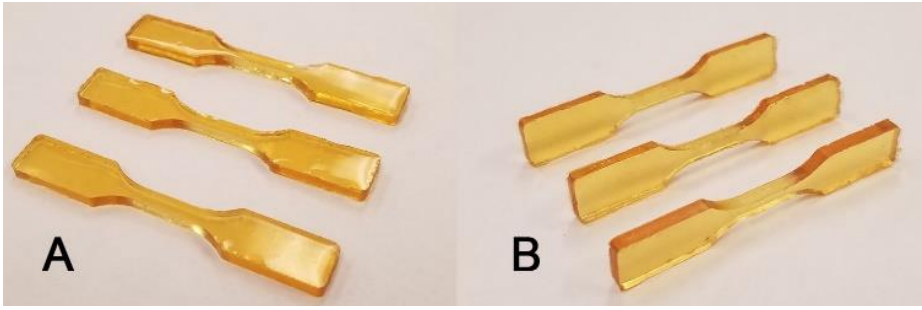

Figure 6.3. Examples of ASTM-D638 "type V" specimens used for tensile testing: **A.** GAP-700/DCHD (r = 0.50) **B.** GAP-5527/BPM (r = 0.50).

Table 6.1 Physical properties of triazole cross-linked GAP networks

GAP-Dialkyne pair	C≡CH /N_3 ratio, *r*	Dialkyne content	Nitrogen (calc.)	GAP *700 – Plasticizer*			GAP *5527 – Polyol*		
				Cured density	Swelling ratio[a], *Q*	Soluble fraction[a]	Cured density	Swelling ratio[a], *Q*	Soluble fraction[a]
		%wt (mix.)	*%wt*	*g cm^{-1}*		*%wt*	*g cm^{-1}*		*%wt*
GAP-BPE	0.20	8.7	38.7	1.313	4.67	42.3	1.335	2.33	5.3
GAP-BPE	0.30	12.5	37.1	1.323	2.72	16.8	1.342	2.07	4.2
GAP-BPE	0.40	16.0	35.6	1.332	2.24	7.4	1.351	1.89	2.4
GAP-BPE	0.50	19.2	34.3	1.340	1.91	1.3	1.361	1.67	< 0.5
GAP-BPM	0.20	15.4	35.9	1.327	4.50	36.6	1.336	2.13	3.2
GAP-BPM	0.30	21.4	33.3	1.338	2.52	14.2	1.353	1.97	0.9
GAP-BPM	0.40	26.7	31.1	1.348	2.10	5.3	1.367	1.75	< 0.5
GAP-BPM	0.50	31.2	29.2	1.357	1.92	1.8	1.376	1.68	< 0.5
GAP-DCHD	0.20	12.5	39.6	1.302	5.06	40.2	1.317	2.11	2.8
GAP-DCHD	0.30	17.7	38.4	1.308	2.56	15.2	1.323	2.00	1.6
GAP-DCHD	0.40	22.3	37.3	1.313	2.18	5.7	1.330	1.86	< 0.5
GAP-DCHD	0.50	26.4	36.4	1.317	1.96	< 0.5	1.337	1.71	< 0.5

a. Values measured after swelling in THF for 48 hours at 40 °C, then drying for 10 days at 50 °C under continuous air flow.

networks may be less useful than elastomeric networks in the preparation of solid composite propellants due to the limited amounts of solids they can incorporate effectively [92], but their properties are of interest for applications where structural strength is critical.

Table 6.2 lists the tensile and surface hardness properties of sampled mixtures, and figures 6.5 and 6.6 respectively display the evolution of tensile moduli and tensile strength of the different GAP networks on a dialkyne-mass basis. After forming very soft gels at low concentrations of any curing agent, each cross-linked network becomes elastomeric around r ≈ 0.20 and further gains rigidity as its curing ratio increases, until becoming a very rigid and brittle solid around r = 0.50 – 0.60. For comparison, the tensile moduli of GAP-polyurethane networks are typically limited to the range of 0.1 to 10 MPa, with their maximum elongation often exceeding 100% [7, 93]; the properties reported in Table 6.2 confirm that wider ranges of tensile moduli and tensile strengths may be achieved with each dialkyne curing agent at the cost of reduced maximum elongation. It should be noted that a direct comparison of the maximum strain of dialkyne-cured elastomeric networks and of GAP-polyurethane networks was not intended in this study, due to the fact that a single

deformation rate (5 *mm min*$^{-1}$) was used to allow the comparison of all reported values on a common basis conforming to ASTM standard D-638 [94]. Therefore, the tensile properties reported for the softest specimens may be under-estimated and prone to more variation because elastomeric networks are typically tested at considerably higher deformation rates (50 to 500 *mm min*$^{-1}$).

Table 6.2 Surface and tensile properties of triazole cross-linked GAP networks

Mixture[a]	-C≡CH/N_3 ratio, *r*	Dialkyne content	Surface Hardness *Shore A*	Surface Hardness *Shore D*	Elastic Modulus (E)	Max. Tensile Stress (σ_{max})	Tensile Stress at break (σ_b)	Maximum strain (ε_{max})
		%wt			*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*
0700-BPE	0.20	8.7	30	<5	0.24	0.18	0.04	35
0700-BPE	0.30	12.5	52	11	2.93	0.86	0.84	37
0700-BPE	0.40	16.0	65	19	4.92	0.96	0.95	27
0700-BPE	0.50	19.2	71	34	39.2	6.31	6.17	48
0700-BPM	0.20	15.4	26	<5	0.21	0.08	0.08	55
0700-BPM	0.30	21.4	47	6	2.20	0.44	0.42	26
0700-BPM	0.40	26.7	66	21	7.14	1.35	1.32	23
0700-BPM	0.50	31.2	80	39	16.4	4.27	4.08	49
0700-DCHD	0.20	12.5	18	<5	0.24	0.05	0.03	91
0700-DCHD	0.30	17.7	49	10	2.06	0.59	0.54	41
0700-DCHD	0.40	22.3	83	38	10.6	2.62	2.53	55
0700-DCHD	0.50	26.4	88	61	975	32.2	26.3	18
5527-BPE	0.20	8.7	53	12	11.8	1.70	1.68	17
5527-BPE	0.30	12.5	84	51	31.1	4.81	4.80	19
5527-BPE	0.40	16.0	88	59	197	23.3	23.1	13
5527-BPE	0.50	19.2	94	73	1 840	78.5	78.3	8.7
5527-BPM	0.20	15.4	75	20	9.32	1.09	1.04	13
5527-BPM	0.30	21.4	80	29	21.8	3.07	3.01	18
5527-BPM	0.40	26.7	87	54	140	21.0	16.9	38
5527-BPM	0.50	31.2	>95	81	1 890	61.5	46.2	11
5527-DCHD	0.20	12.5	77	21	8.85	1.78	1.76	23
5527-DCHD	0.30	17.7	88	59	24.1	7.67	4.88	39
5527-DCHD	0.40	22.3	94	71	978	33.2	27.0	22
5527-DCHD	0.50	26.4	>95	86	2 350	88.2	86.5	8.3

a. Mixtures marked 700 were made using GAP-*700 Plasticizer*, those marked 5527 were made using GAP-*5527 Polyol*

Based on the different properties of the curing agents used, each network's mechanical properties change over a different range of dialkyne weight content, allowing lighter dialkynes to increase the mechanical properties with less dilution of the GAP pre-polymer. Data reported of cured networks obtained with low molecular weight GAP-*700 Plasticizer* reveals the effects of the structure of shorter polymer chains on the properties of highly cross-linked energetic polymer networks: Figure 6.7 compares the tensile strength of GAP networks formed with pre-polymers of two different molecular weights and two dialkynes in the same mass basis, showing very different tensile properties. The low molecular weight pre-polymer allows samples to remain ductile over a wider range of curing ratios, significantly improving the maximum strain before break when compared to samples prepared from the higher molecular weight GAP pre-polymer (see table 6.2). We suggest that using mixtures of different pre-polymers may help tailor the mechanical properties of any desired cured products, with the low molecular weight pre-polymer possibly extending the

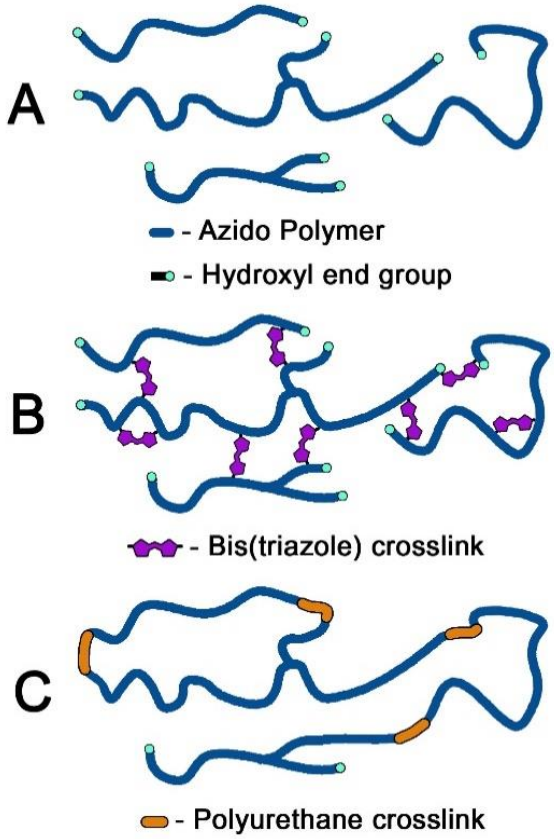

Figure 6.4. Structural representation of: **A.** Azido pre-polymer chains **B.** Bis(triazole) cross-linked network **C.** Isocyanate-cured network.

maximum possible elongation and improving flexibility of mixtures at higher curing ratios, while the higher molecular weight pre-polymer may improve the tensile strength of the resulting network.

The nature of the dialkyne used appears to have a strong effect on the properties of cured networks once the concentration of bridging groups becomes high enough to take influence over the structure of the pre-polymer chains: a positive difference of nearly one order of magnitude in the tensile modulus of cured GAP-DCHD networks was consistently measured in at least two networks cured with high equimolar amounts of either BPE or BPM (GAP5527 at r = 0.40, and GAP700 at r = 0.50), and networks cured using low molecular weight GAP became more rigid from lower curing ratios, especially compared to GAP-BPM mixtures (see figure 6.7). On the other hand, the tensile properties of GAP-BPE and GAP-BPM networks were not found to be significantly different for equal molar ratios, despite the large difference in their molecular weights and the length of the resulting bis(triazole) bridging groups.

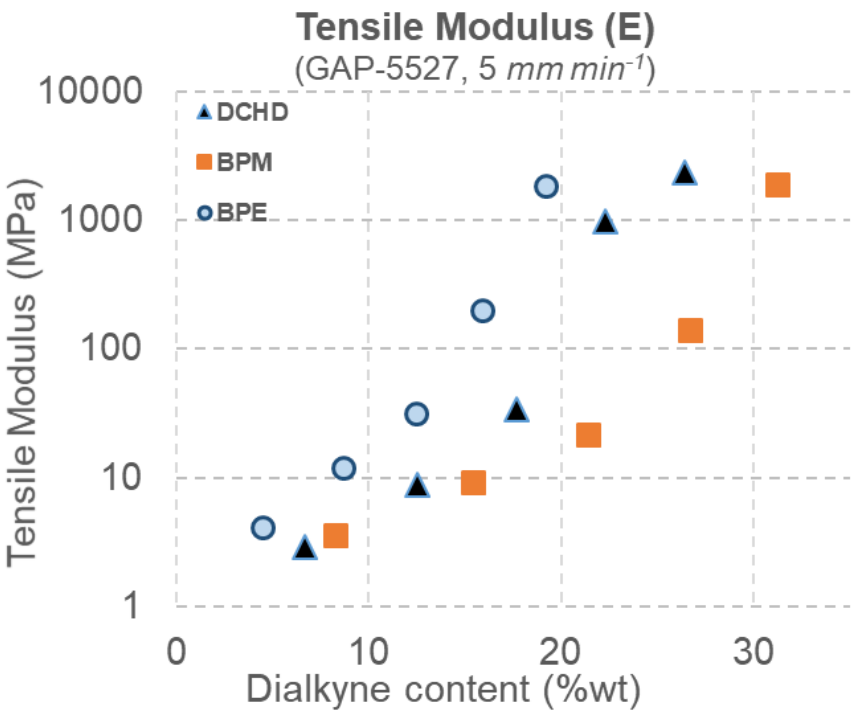

Figure 6.5. Tensile moduli of GAP-5527 networks cross-linked with three different dialkynes.

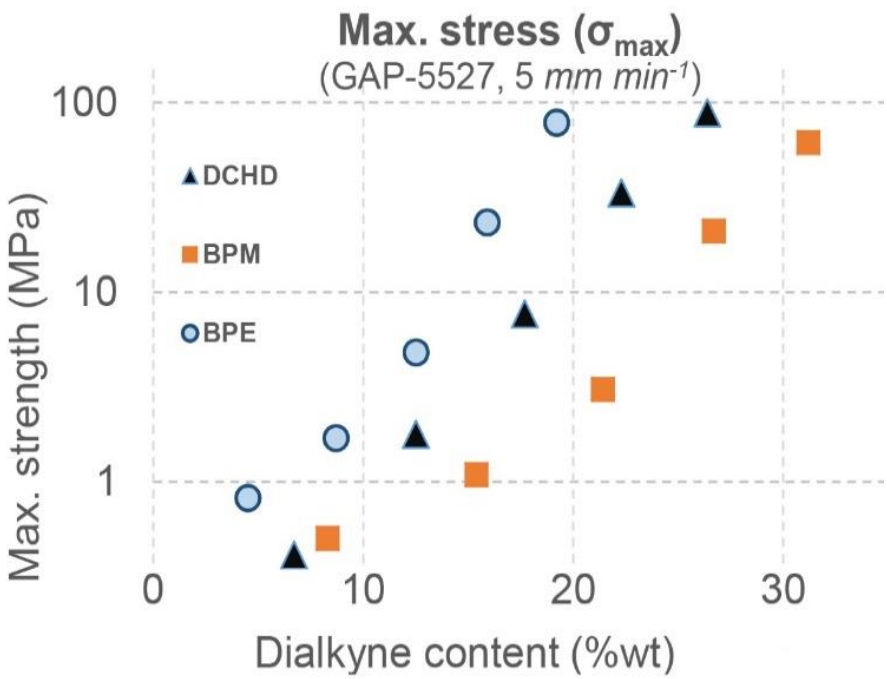

Figure 6.7. Maximum tensile stress of GAP-5527 networks cross-linked with three different dialkynes.

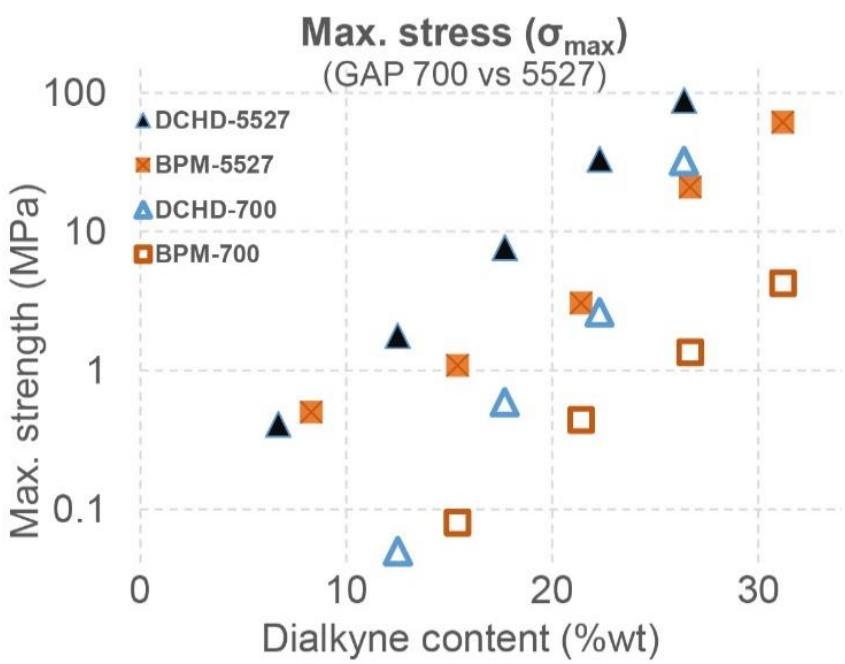

Figure 6.6. Maximum tensile stress of GAP-700 and GAP-5527 networks cross-linked with BPM and DCHD (deformation rate = 5 mm min^{-1}).

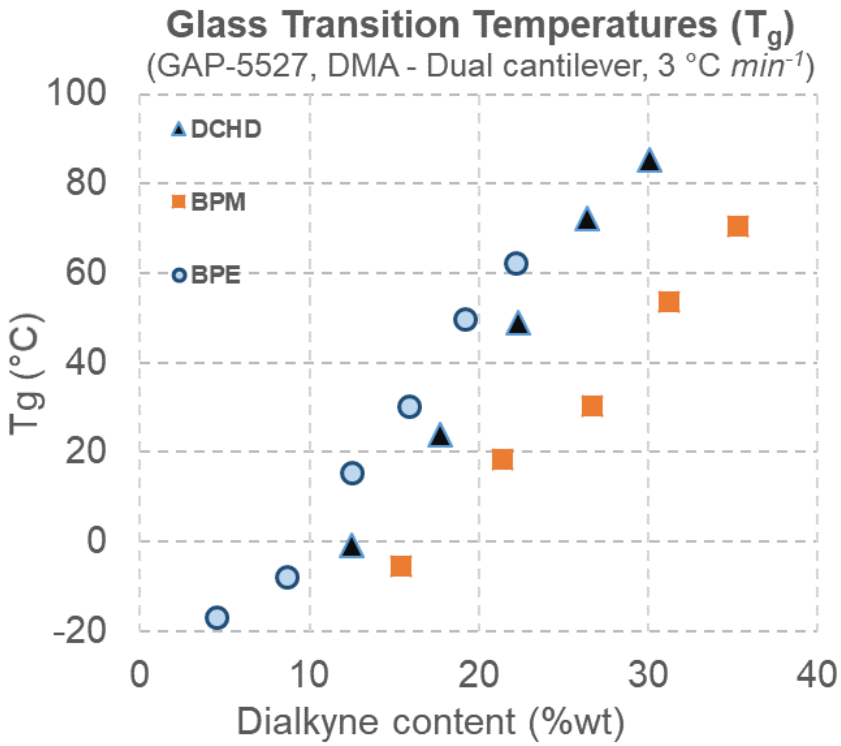

Figure 6.8. Glass transition temperatures of triazole cross-linked GAP-5527 networks.

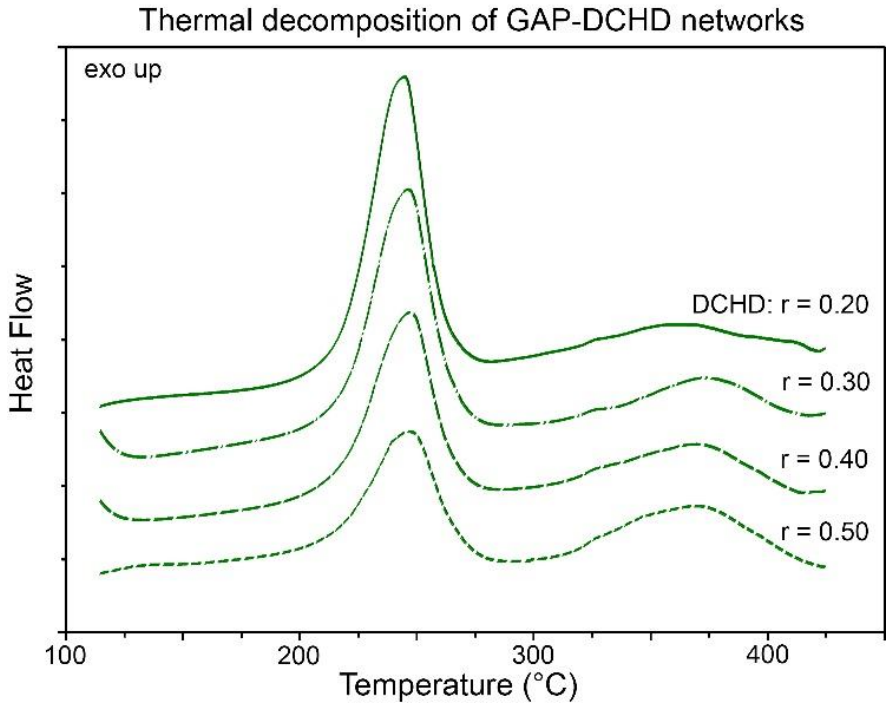

Figure 6.9. DSC Traces of GAP-DCHD networks of various cure ratios (Heating rate 5 °C min^{-1}).

6.4.2 Thermal properties of triazole cross-linked GAP networks

Thermal properties of cured GAP-dialkyne mixtures are reported in table 6.3. The glass transition temperatures (T_g) were measured by dynamic mechanical analysis for small strain amplitudes at a uniform heating rate of 3 °C min^{-1}, and the T_g is reported as the temperature for which the loss modulus (G'') is maximal. The shift from glycidyl azide-dominant networks to hybrid glycidyl azide/triazole networks causes a steady increase in the T_g coinciding with the disappearance of elastomeric behavior in cured networks as cross-linking densities increase (see figure 6.8). However, the glass transition temperatures of GAP-BPE and GAP-BPM networks are systematically lower than those of GAP-DCHD networks when compared on a molar basis. A similar difference was observed in the tensile properties of the same networks, suggesting that the difference may be linked to the compact and polar nature of the dicyanomethylene bridging group having a strong influence on the behavior of DCHD-cured polymer networks.

The decomposition behavior of the same cured resins was studied in differential scanning calorimetry (DSC) at a uniform heating rate of 5 °C min^{-1} using hermetic aluminum pans. The

Table 6.3 Thermal properties of triazole cross-linked GAP 5527 networks

Mixture	C≡CH/N_3 ratio, *r*	Dialkyne content *%wt*	T_g (DMA) . *°C*	$T_{dec\ 1}$ (onset) *°C*	$T_{dec\ 1}$ (max) *°C*	$E_{dec\ 1}$ *J g^{-1}*	$T_{dec\ 2}$ (onset) *°C*	$T_{dec\ 2}$ (max) *°C*	$E_{dec\ 2}$ *J g^{-1}*	E_{dec} (total) *J g^{-1}*
5527-BPE	0.20	8.7	-7.9	219	246	1 880	322	361	340	2 220
5527-BPE	0.30	12.5	17.4	219	244	1 640	321	362	480	2 120
5527-BPE	0.40	16.0	30.1	217	245	1 380	324	365	670	2 050
5527-BPE	0.50	19.2	49.6	217	248	1 070	329	365	950	2 020
5527-BPM	0.20	15.4	-5.5	215	245	1 710	312	368	310	2 020
5527-BPM	0.30	21.4	15.3	214	245	1 400	313	365	390	1 790
5527-BPM	0.40	26.7	30.3	214	246	1 150	314	369	460	1 610
5527-BPM	0.50	31.2	53.5	214	242	780	310	372	710	1 490
5527-DCHD	0.20	12.5	-0.7	218	245	1 760	311	366	320	2 170
5527-DCHD	0.30	17.7	23.9	218	247	1 550	312	373	460	2 010
5527-DCHD	0.40	22.3	49.0	217	247	1 280	309	370	610	1 890
5527-DCHD	0.50	26.4	72.1	215	247	1 050	312	371	780	1 830

decomposition behavior of triazole-cured GAP is consistent for all three curing agents: the decomposition exotherm associated with the degradation of azide moieties (onset: 214 - 219 °C, maximum: 242 –248 °C) decreases as the concentration of 1,2,3-triazole groups increases, while energy of the second exothermic peak associated with the degradation of triazole heterocycles (onset: 310 - 329 °C, max: 361 - 373 °C) increases in proportion (see figure 6.9 for example decomposition curves of GAP-DCHD). The total energy of decomposition for each sample decreases as the energetic content of GAP is diluted by the curing agent, with the total energies for GAP-BPE and GAP-DCHD mixtures being noticeably higher than those of GAP-BPM mixtures of equivalent curing ratios (*r*).

6.4.3 Physical and mechanical properties of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks

A summary evaluation of the physical and mechanical properties of cured poly(BAMPC) mixtures was completed for only two dialkynes and a smaller sample pool to limit the amount of material to be synthesized to complete the specimens. Table 6.4 lists the composition of the mixtures tested, their swelling ratios (Q) in THF. soluble fraction, and cured densities. The nitrogen content of poly(BAMPC) cured with either BPM or DCHD is slightly lower than that of equivalent GAP networks due to the also slightly lower nitrogen content of the starting polymer. The measured densities of poly(BAMPC)-triazole networks (1.37 – 1.40 g cm^{-1}) are significantly higher than those of GAP-triazole networks and may improve the potential energy density of the energetic polyester networks. Measured swelling ratios (Q) and soluble fractions for each network after extraction in THF are close to the values reported for triazole-cured GAP, with the most cross-linked networks displaying very similar swelling ratios at r = 0.50 in comparison to GAP-5527. While the swelling ratios could not be linked directly to the degree of cross-linking of the polymer networks, lower or equivalent swelling ratios suggest that curing poly(BAMPC) networks with either BPM or DCHD does not lead to a more significant presence of closed loops or ineffective branching than was observed in the case of GAP-dialkyne mixtures.

Results of surface hardness and tensile testing of cured poly(BAMPC) samples are reported in Table 6.5. Their properties indicate that cross-linked poly(BAMPC) networks display a steeper transition in their tensile behaviour and surface hardness as the curing ratio increases. The more sudden increase in mechanical properties indicates that dialkynes are effective curing agents for poly(BAMPC) networks. When compared with triazole cross-linked GAP of similar mass proportions, poly(BAMPC) networks show high maximum elongations and tensile strength at low curing ratios (r = 0.30) with average elongation values of 129% for poly(BAMPC)-BPM and 87% for poly(BAMPC)-DCHD. This difference in elongation at break may be explained in part by the higher polydispersity index (PDI_{GPC} = 1.93) of the azido polycarbonate sample obtained, supposing again that a broad distribution of pre-polymer molecular weights may be a way to help improve flexibility in the cross-linked network.

Table 6.4. Physical properties of triazole cross-linked poly(BAMPC)

Dialkyne (curing ratio)	Dialkyne content	N (calc.)	Cured density	Swelling ratio[a)],	Sol. frac.
	%wt	*%wt*	*g cm^{-1}*	*Q*	*%wt*
BPM (0.30)	20.3	31.6	1.391	2.23	15.2
BPM (0.40)	25.4	29.6	1.397	1.91	3.3
BPM (0.50)	29.8	27.8	1.402	1.71	< 0.5
DCHD (0.30)	16.7	36.3	1.365	2.48	17.7
DCHD (0.40)	21.1	35.4	1.374	1.95	5.8
DCHD (0.50)	25.1	34.6	1.379	1.70	0.6

a) Swelling ratio in THF (after 48 hours @ 40 °C)

Table 6.5 Surface and tensile properties of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks

Mixture	C≡CH/N_3 ratio, *r*	Dialkyne content	Surface Hardness	Surface Hardness	Elastic Modulus (E)	Maximum Tensile Stress (σ_{max})	Tensile Stress at break (σ_b)	Maximum strain (ε_{max})
		%wt	*Shore A*	*Shore D*	*MPa*	*MPa*	*MPa*	*%*
p(BAMPC)-BPM	0.30	20.3	83	46	47.3	12.2	12.1	129.0
p(BAMPC)-BPM	0.40	25.4	89	61	1 760	64.0	42.2	12.5
p(BAMPC)-BPM	0.50	29.8	>95	74	2 150	92.8	92.3	10.9
p(BAMPC)-DCHD	0.30	16.7	88	55	103	15.6	15.6	87.2
p(BAMPC)-DCHD	0.40	21.1	92	68	2 400	77.0	76.9	7.6
p(BAMPC)-DCHD	0.50	25.1	>95	76	3 290	84.4	83.1	4.9

6.4.4 Thermal properties of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks

As a safety precaution, the first property studied of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks was the Kissinger activation energy [74] of the curing process between the selected dialkynes and the new energetic polyester due to the exothermic nature of the cycloaddition reaction. If the apparent activation energy of the reaction of a dialkyne with a new azido polymer is significantly lower than other reported values [89], the pot life of the mixture may be affected and additional security measures should be considered before pre-curing any more of the materials as to avoid any danger of runaway reactions leading to decomposition of the energetic mixture. The activation energy values found for poly(BAMPC) (r = 0.30, E_a = 73.6 – 76.8 kJ mol^{-1}) were similar to values previously found for GAP-dialkyne mixtures of similar proportions (E_a = 71 – 79 kJ mol^{-1}), suggesting that a curing procedure similar to GAP may be adopted to cure small amounts (< 5 g) of the new polymer.

Thermal decomposition of the cross-linked poly(BAMPC) was studied in DSC (see table 6.6), revealing a distinct behaviour from what was observed in GAP networks: a new decomposition peak overlapping the decomposition of azidomethyl groups of poly(BAMPC) is now present

(onset: ~197 °C, maximum: ~214 °C) and becomes dominant as the curing ratio increases (see figure 6.11). We suspect this double peak is a result of the simultaneous decomposition of closely adjacent azidomethyl and triazolyl groups along the poly(BAMPC) chains. A last decomposition peak (onset: 340 - 350 °C, maximum: 380 - 390 °C) is also present in poly(BAMPC)-BPM and poly(BAMPC)-DCHD networks but in a much smaller proportion compared to the first. This last smaller exotherm may be due to the decomposition of the few polymer repeat units where both azidomethyl groups have reacted to form triazole cross-links, making it more thermally stable. The importance of this last peak is much smaller for poly(BAMPC)-DCHD networks and its amplitude does not appear to correlate directly with the curing ratio of DCHD used in the preparation of the polymer network.

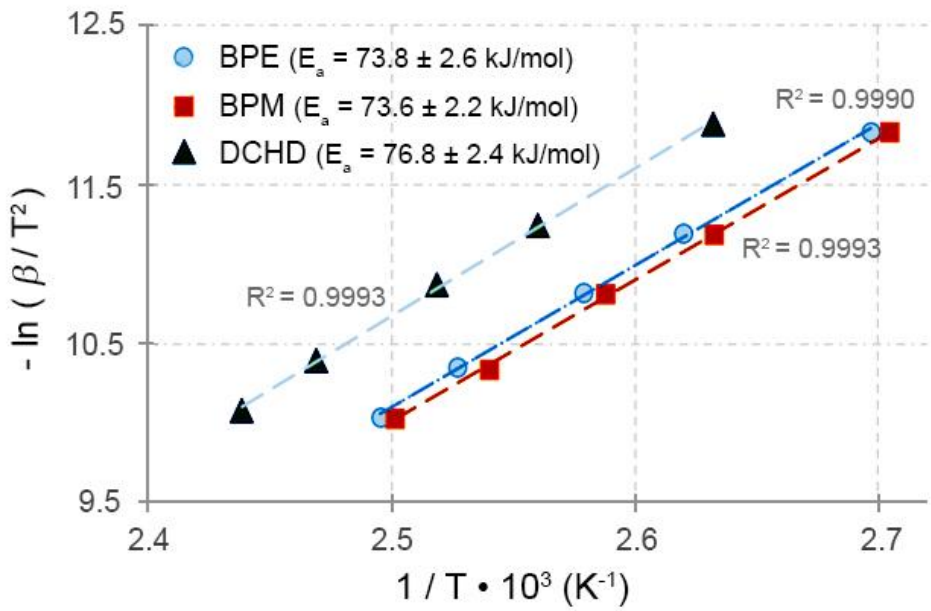

Figure 6.10. Kissinger plot used in the determination of activation energies of three poly(BAMPC)-dialkyne mixtures (r =0.30).

Table 6.6 Thermal properties of triazole cross-linked poly(BAMPC) networks

Mixture	-C≡CH/N_3 ratio, *r*	Dialkyne content	E_a (Kissinger)	T_g (DMA)	$T_{dec\ 1+2}$ (onset)	$T_{dec\ 1+2}$ (max)	$E_{dec\ 1+2}$	$T_{dec\ 3}$ (onset)	$T_{dec\ 3}$ (max)	E_{dec} (total)
		%wt	*kJ mol*$^{-1}$	*°C*	*°C*	*°C*	*J g*$^{-1}$	*°C*	*°C*	*J g*$^{-1}$
p(BAMPC)-BPM	0.30	20.3	73.6 ± 2.2	34.8	199	230	1 440	341	384	1 530
p(BAMPC)-BPM	0.40	25.4	-	49.3	198	214	1 260	335	385	1 370
p(BAMPC)-BPM	0.50	29.8	-	65.3	199	213	1 140	340	379	1 290
p(BAMPC)-DCHD	0.30	16.7	76.8 ± 2.4	42.2	197	234	1 510	353	392	1 580
p(BAMPC)-DCHD	0.40	21.1	-	69.0	197	220	1 390	353	389	1 440
p(BAMPC)-DCHD	0.50	25.1	-	85.5	196	216	1 310	348	384	1 370

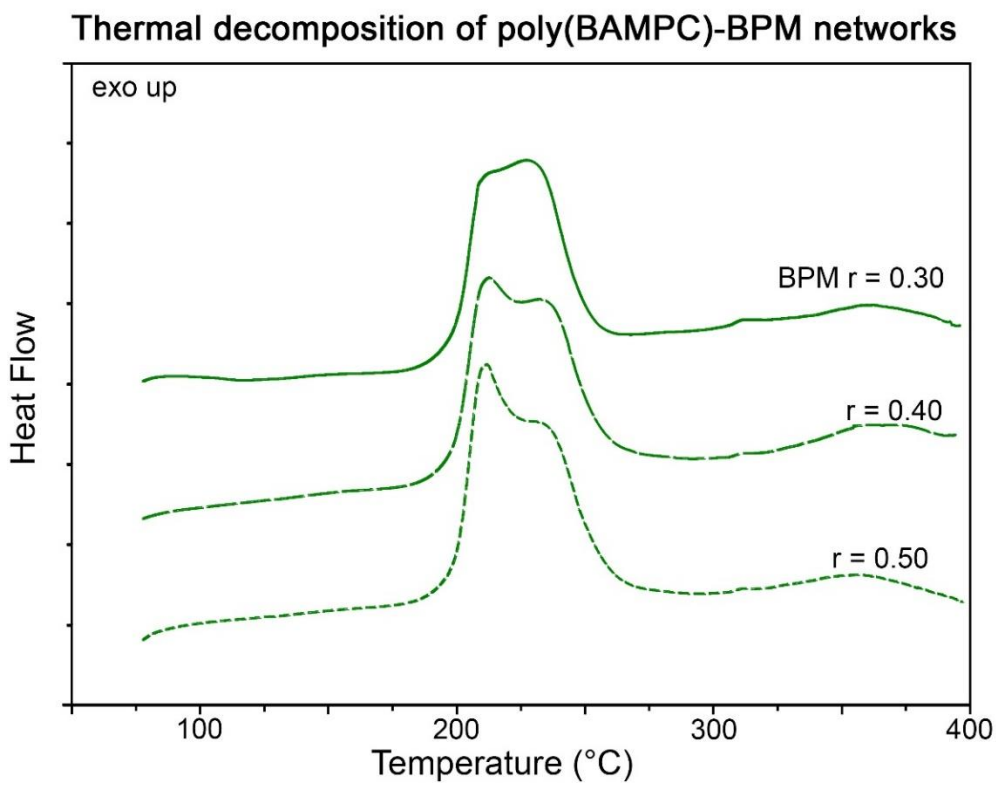

Figure 6.11. DSC Traces showing the decomposition of poly(BAMPC)-BPM networks of various cure ratios (Heating rate of 5 *°C min*$^{-1}$).

The glass transition temperatures of cross-linked poly(BAMPC) networks are also reported in table 6.6: the range of values measured is slightly more elevated than values found for GAP networks cured in similar proportion. The high glass transition temperatures and high rigidity shown by poly(BAMPC)-DCHD and GAP-DCHD networks suggest that DCHD may be promising dialkyne curing agent in applications where elevated heat deflection temperatures (HDT) are required.

6.5 Conclusion

Two pre-polymers containing azidomethyl groups were successfully cured with multiple dialkynes, forming triazole cross-linked networks of varying properties. Physical, mechanical and thermal properties are reported and indicate that the cured networks may be adapted to fulfil a range of functions depending on the requirements of specific applications. Light dialkynes such as DCHD and BPE can be used to prepare highly cross-linked azido/triazole polymer networks with an appreciable energetic content and high rigidity, properties desirable for the preparation of combustible ordnance casings or other various combustible parts with structural strength requirements. The tensile properties of energetic polymer networks formed with the azido polyester poly(BAMPC) indicate that it stands as a viable energetic polymer candidate for use in such applications.

Future efforts will be made to study the burning behaviour of cross-linked GAP and poly(BAMPC) in more detail, either in a closed vessel or in a strand burner apparatus to compare with other energetic polymers used to build combustible structural parts (i.e. felted fibers, celluloid, GAP-polyurethane). We suspect the nature of pre-polymers and dialkynes used will have a significant effect on the burning rate of each network, and the advantageous energetic content of triazole cross-linked networks may allow them to be used in a wide variety of applications. In addition, recent developments in photo-activated cycloaddition reactions indicate that azido polymers may be cured by dialkynes under blue light [95], opening a very promising avenue into the additive manufacturing of energetic materials and renewing our interest in triazole cross-linked azido polymers.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC / CRSNG).

CHAPITRE 7 RÉSULTATS ADDITIONNELS

Le chapitre suivant décrit les travaux effectués au laboratoire qui n'ont pas été abordés dans les articles publiés, incluant l'optimisation de la réaction d'azoturation du polycarbonate halogéné poly(BBrMPC). La synthèse de polymères par cycloaddition et la préparation d'un nouveau polyélectrolyte de poly(5-vinyltétrazole) sont aussi décrits aux sections 7.2.4 et 7.2.5.

7.1 Azoturation du poly(BBrMPC) :

L'azoturation de polymères halogénés se fait généralement dans un solvant polaire aprotique (ex : DMF, DMSO) à des températures assez élevées pour permettre la substitution des halogènes par des azotures dans un temps raisonnable. La structure du polymère modifié et la nature des halogènes présents peuvent rendre cette substitution plus ou moins facile : le polyépichlorohydrine (PECH) est par exemple azoturé aisément dans du DMSO à des températures avoisinant 95°C [96], alors que l'azoturation du précurseur du poly(BAMO) est plus difficile et nécessite une température plus élevée et des temps de réaction plus longs (voir [97]).

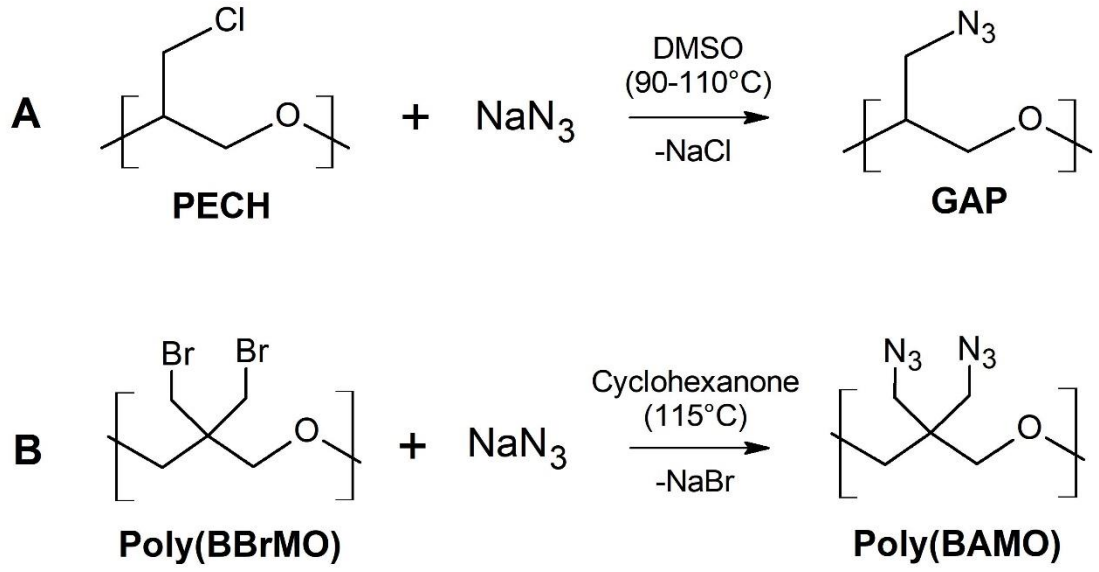

Figure 7.1. Azoturation de polymères halogénés. **A.** Polyépichlorohydrine en GAP. **B.** Poly[bis(bromométhyl)oxétane] en poly(BAMO).

Le polycarbonate énergétique souhaité, le poly(BAMPC), possède une structure similaire au poly(BAMO) et son azoturation est également plus difficile que celle du GAP ou du poly(APC).

Quand le précurseur poly(BBrMPC) est solubilisé dans du DMF ou du DMSO et l'azoture de sodium est utilisé pour en faire l'azoturation, les conditions de réaction nécessaires pour obtenir l'azoturation complète (typiquement 120°C pendant 12 heures) entraînent une dépolymérisation importante du polymère de départ, de laquelle résulte un poids moléculaire très bas ($n \approx 2$-3) et une forte contamination par le monomère azoturé (BAMPdiol). Il est possible de compléter une réaction de substitution dans des conditions plus modérées et sur un intervalle de temps plus long (65°C, 96 heures), pour obtenir des oligomères de poids moléculaires légèrement supérieurs ($n \approx 4$-5) mais encore légèrement contaminés par le BAMPdiol.

Des oligomères sont moins facilement utilisables comme prépolymères pour former des réseaux réticulés, car l'évolution des propriétés mécaniques de ces réseaux dépend de la longueur des chaînes liées par l'agent réticulant : des chaînes courtes se gélifient à un taux de réticulation plus haut pour former un solide mou, qui devient rapidement rigide et fragile à mesure que le taux de réticulation augmente. Le poids moléculaire souhaitable pour un prépolymère dépend de sa structure et de sa viscosité : il doit être assez élevé pour permettre au solide formé d'être ductile à des bas taux de réticulation, mais demeurer assez bas pour avoir une viscosité propice au mélange avec d'autres ingrédients à des températures modérées. Afin de conserver une bonne élasticité du solide final et éviter l'utilisation de quantités trop importantes d'agents réticulants, il est préférable d'avoir un pré-polymère azoturé de poids moléculaire intermédiaire, soit entre 1000 et 5000 g/mol. Les modifications décrites plus bas ont été effectuées sur le protocole d'azoturation original du polymère précurseur dans le but de développer une méthode permettant d'obtenir un pré-polymère dont le poids moléculaire se situe dans cet intervalle.

Ajout d'un sel inorganique pour diminuer le pH du milieu réactif : Les esters sont typiquement sensibles aux bases fortes, mais aussi aux bases faibles à haute température, et c'est pourquoi on peut suspecter l'azoture de sodium (NaN_3) de causer le clivage des chaînes observé lors de l'azoturation du poly(BBrMPC) dans des conditions modérées. Un sel inorganique acide (NH_4Cl, NH_4Br) ne participant pas à la réaction de substitution a été ajouté (0.1 à 1.5 éq.) au milieu réactif, pour diminuer la vitesse à laquelle ces liens esters sont brisés lors de la réaction ; l'effet observé n'est pas toutefois celui désiré, car la présence du sel acide diminuait l'activité de l'azoture de sodium dans le mélange en formant de l'azoture d'ammonium, un sel moins réactif que l'azoture de sodium. Les échantillons analysés n'étaient encore que partiellement substitués (environ 95%) après 48 heures de réaction à 100 °C, mais le poids moléculaire des échantillons était légèrement

supérieur par rapport à la méthode sans sel (n ≈ 4-6). La présence de bromes résiduels sur le polymère est un problème considérable, car les halogènes agissent comme inhibiteurs de combustion lors de la décomposition du polymère, diminuant fortement l'énergie dégagée.

Afin de contourner les problèmes associés aux interactions entre l'azoture de sodium et le polyester, d'autres sources d'azotures ont été considérées. Les sources alternatives sont toutefois limitées par la réactivité et la toxicité (parfois extrêmes) des azotures inorganiques ; l'azoture de sodium est considéré comme la source d'azotures la plus stable et la plus économique, avec une toxicité élevée mais gérable. L'acide hydrazoïque (HN_3) et plusieurs sels métalliques d'azotures (AgN_3, CuN_3, PbN_3 etc.) sont des explosifs sensibles dont la manipulation n'est pas possible sans dilution, en plus de présenter des risques toxicologiques importants (limite d'exposition admissible < 0.5 ppm).

Azoture d'ammonium (par methathèse) : l'azoture d'ammonium (NH_4N_3) a été considéré comme source alternative d'azotures, car c'est un sel inorganique léger beaucoup moins sensible que les azotures métalliques dont la préparation peut se faire à partir de l'azoture de sodium. L'azoture d'ammonium demeure un solide toxique potentiellement explosif dont la tension de vapeur est assez élevée pour en causer la sublimation à température pièce [98]. Ce sel est préparé en mélangeant une petite quantité d'azoture de sodium (1.000 g, 1.5 éq.) avec du bromure d'ammonium (1.004 g, 1.0 éq.) dans un mélange eau/méthanol (25mL) à température pièce pendant 24 heures. Le mélange de sels est alors précipité en diluant avec de l'acétone (50mL) et les sels solides sont filtrés, rincés à l'acétone et séchés à l'air pendant 24 heures. Le mélange de sels est alors déposé au fond d'un tube muni d'une trappe à sublimation de style « cold finger » dont l'extrémité inférieure est chauffée à 45°C, et un vide léger est appliqué dans le système pour permettre la sublimation du produit pendant une période de 48 à 96 heures. De l'azoture d'ammonium pur (0.218 g, 36%) est récolté sur la paroi du « cold finger » à l'aide d'une spatule en teflon. **Mise en garde importante:** l'azoture d'ammonium est un sel explosif considéré insensible [98] qui nécessite toujours des précautions additionnelles pour éviter tout risque de décomposition inattendue. Il est recommandé que sa synthèse soit strictement limitée aux quantités minimales nécessaires.

Lors de substitution du poly(BBrMPC) par l'azoture d'ammonium, la température de réaction a été diminuée pour éviter la sublimation trop importante du NH_4N_3 lors de la réaction de substitution.

Les synthèses de poly(BAMPC) effectuées avec ce sel ont pris place à des températures modérées sur des périodes de temps plus longues (70°C, 72-96h) pour permettre de synthétiser du poly(BAMPC) complètement substitué dont le poids moléculaire était d'environ 1500 g/mol. Cette voie de réaction a été écartée par la suite car elle ne satisfait pas les exigences de mise à l'échelle du procédé (l'azoture d'ammonium demeure un composé explosif) et parce que la toxicité du NH_4N_3 dépasse possiblement celle de l'azoture de sodium en raison de sa tendance à se sublimer.

Azotures d'ammonium quaternaire (par méthathèse) : les sels d'ammonium quaternaires sont des composés utiles à une multitude de synthèses, comme catalyseurs de transfert de phase et comme compatibilisants, y compris dans l'azoturation de polymères énergétiques [97]. L'idée d'utiliser ces composés relève du fait que les azotures de tétra alkyl ammonium ne sont pas des explosifs (contrairement à d'autres azotures inorganiques) et parce que l'affinité entre les alkyls et le polymère pourraient permettre à la réaction de prendre place à des températures moins élevées. La synthèse de plusieurs de ces composés est recensée dans la littérature [99], mais leur utilisation est limitée à quelques applications très précises et ils sont rarement disponibles commercialement. Les trois azotures d'ammonium quaternaires synthétisés sont l'azoture de tétraméthylammonium (TMAA), l'azoture de tétraéthylammonium (TEAA), et l'azoture de tétrabutylammonium (TBAA) tous obtenus selon le schéma général de préparation illustré à la Figure 7.2.

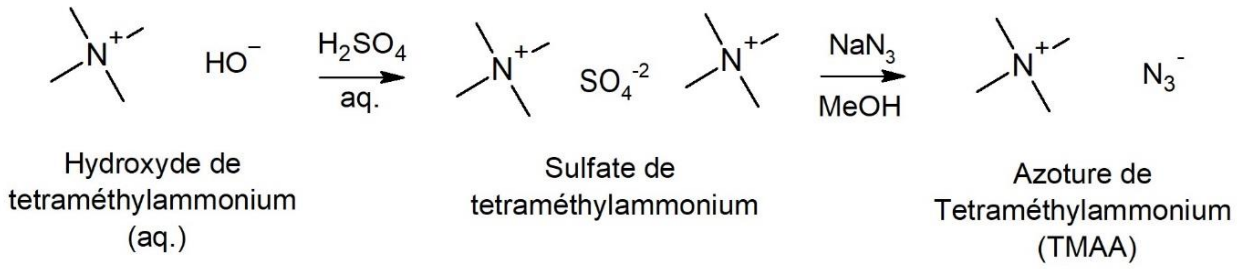

Figure 7.2. Synthèse d'un azoture de tétraalkylammonium (TMAA).

Une fois ces composés préparés selon les protocoles recensés [99], ils ont été utilisés pour faire l'azoturation du poly(BBrMPC) dans différentes conditions. Les trois azotures semblent avoir une réactivité comparable pour la substitution, mais les échantillons de poly(BAMPC) produits avec le TEAA avaient des poids moléculaires supérieurs ($n \approx 8$-10 vs $n \approx 5$-7) à ceux azoturés par le TMAA ou le TBAA. Ces sels de tétrabutylammonium sont probablement plus réactifs envers les liens polycarbonates et causent une dépolymérisation plus rapide dans le DMF, DMSO et le

cyclohexanone. Cette observation a donc encouragé l'utilisation de sels de tétraéthylammonium pour l'azoturation de polyesters.

Azoture de triméthylsilyle ($TMSN_3$) : l'utilisation de sources d'azotures où le groupement $-N_3$ est fixé par une liaison covalente permet d'obtenir des azotures organiques sans nécessiter d'espèces ioniques pouvant interagir nuisiblement avec d'autres groupements fonctionnels. Quelques sources d'azotures neutres sont recensées dans la littérature, mais la complexité de leur synthèse et leur réactivité en font des composés difficiles à utiliser à une échelle technique [86, 100]. Le composé neutre le plus souvent utilisé est l'azoture de triméthylsilyle, $(CH_3)_3SiN_3$, synthétisable en une étape à partir du chlorure de triméthylsilyle et de l'azoture de sodium. Cet azoture est toutefois très sensible à l'humidité et s'hydrolyse rapidement pour former de l'acide hydrazoïque (HN_3), un explosif volatile et toxique (voir Figure 7.3).

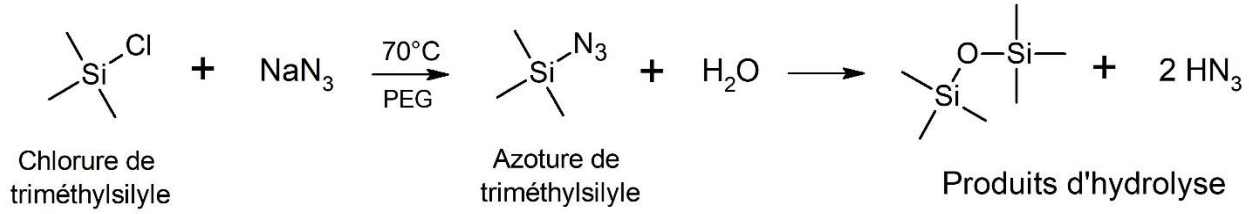

Figure 7.3. Réaction de synthèse et d'hydrolyse du $TMSN_3$

Une petite quantité d'azoture de triméthylsilyle ($TMSN_3$) d'un grade technique (95%) a été commandée d'une source commerciale (Sigma-Aldrich) pour servir à l'azoturation du poly(BBrMPC) en présence de fluorure de tétraéthylammonium (TEAF) dans du THF sous reflux, une procédure recensée dans la littérature [85]. Cette nouvelle procédure donne un rendement quasi-quantitatif et permet la substitution complète du brome par des azotures à une température modérée ($T_{éb}$ = 66°C). La présence d'humidité dans le milieu réactif diminue cependant la reproductibilité de la réaction, car une partie du réactif est perdue sous forme de HN_3 gazeux ($T_{éb}$ = 37°C) et l'hexaméthyldisiloxane ($T_{éb}$ = 101°C) produit par l'hydrolyse est difficile à extraire du polymère énergétique produit. Étant donné les risques associés à la production et à l'utilisation du $TMSN_3$ en quantités importantes et la difficulté de maintenir des conditions complètement anhydres au laboratoire, cette procédure a seulement été présentée comme alternative possible à la substitution par le NaN_3/TEABr dans le cyclohexanone (voir section 5.4.3).

Chemin de synthèse alternatif : La dépolymérisation partielle du poly(BAMPC) peut être complètement évitée si le monomère azoturé (BAMPdiol) peut être polymérisé sans nécessiter un vacuum important à haute température, une condition sous laquelle plusieurs composés azoturés risquent une décomposition exothermique [101]. Des conditions de polymérisation plus convenables sont possibles si un diester carbonique d'alcool léger, par exemple le diméthyl carbonate (DMC), est utilisé pour la polymérisation. Les catalyseurs typiquement utilisés pour la transestérification du DMC sont cependant des bases fortes (LiOH, NaOH, KOH) [102], incompatibles avec le BAMPdiol car ils causent une fermeture de cycle du BAMPdiol semblable à celle observée pour le BBrMPDiol (voir Figure 1.1).

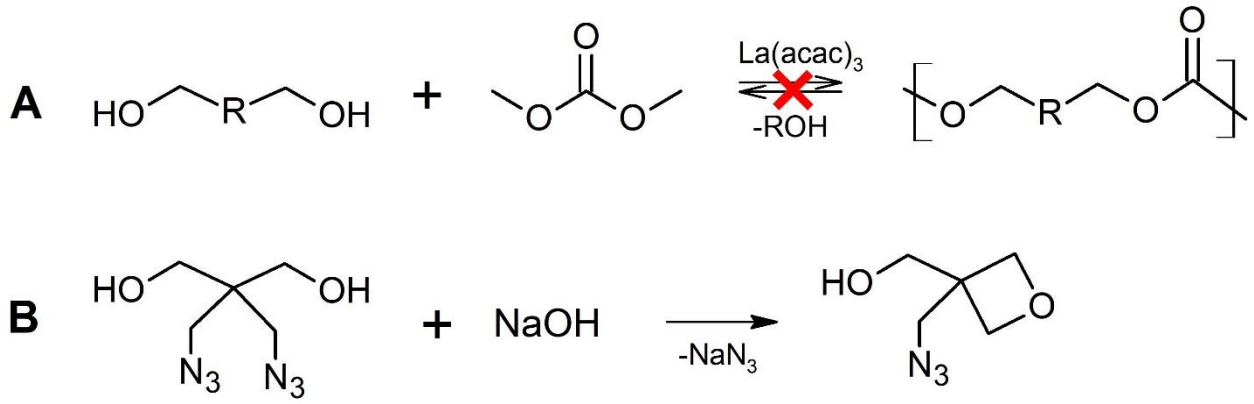

Figure 7.4. A. Polymérisation par transesterification du DMC impossible par le La(acac)$_3$ **B.** Cyclisation du BAMPdiol si mis en présence d'une base forte.

Des essais effectués au laboratoire ont démontré que le catalyseur neutre utilisé pour la transestérification du poly(BBrMPC) ne permet pas non plus au DMC de réagir avec le BAMPdiol. D'autres catalyseurs neutres ou enzymatiques [103] peuvent peut-être permettre à la polymérisation de prendre place, mais la compatibilité de nouveaux catalyseurs avec le BAMPdiol est difficile à prédire et le développement de cette voie de synthèse n'a pas été complété dans le cadre de ce projet.

7.2 Autres polymères énergétiques synthétisés

7.2.1 Copolymères du poly(BAMPC)

Les polymères téléchéliques sont des polymères dont les bouts de chaînes permettent une polymérisation ultérieure pour la réticulation ou l'augmentation du poids moléculaire. La polycondensation par transesterification permet de contrôler la nature des bouts de chaînes du poly(BBrMPC) et du poly(BAMPC), pour y retrouver des groupements hydroxyles dans le but d'en faire des polymères ou pré-polymères téléchéliques. Des copolymères blocs peuvent être obtenus à partir de ces polymères par plusieurs mécanismes, dont la réaction par étapes avec des diisocyanates et d'autres pré-polymères terminés en hydroxyles, ou par polymérisation cationique de monomères cycliques à partir du bout de chaîne [56]. La polymérisation cationique est particulièrement intéressante pour la préparation de polymères énergétiques car des monomères énergétiques (ou précurseurs) peuvent être liés directement aux bouts de chaînes, sans dilution attribuable à des isocyanates ou autres réticulants inertes. Une voie de synthèse étudiée pour obtenir des copolymères du poly(BAMPC) est illustrée à la Figure 7.5 et les résultats sommaires sont énoncés plus bas.

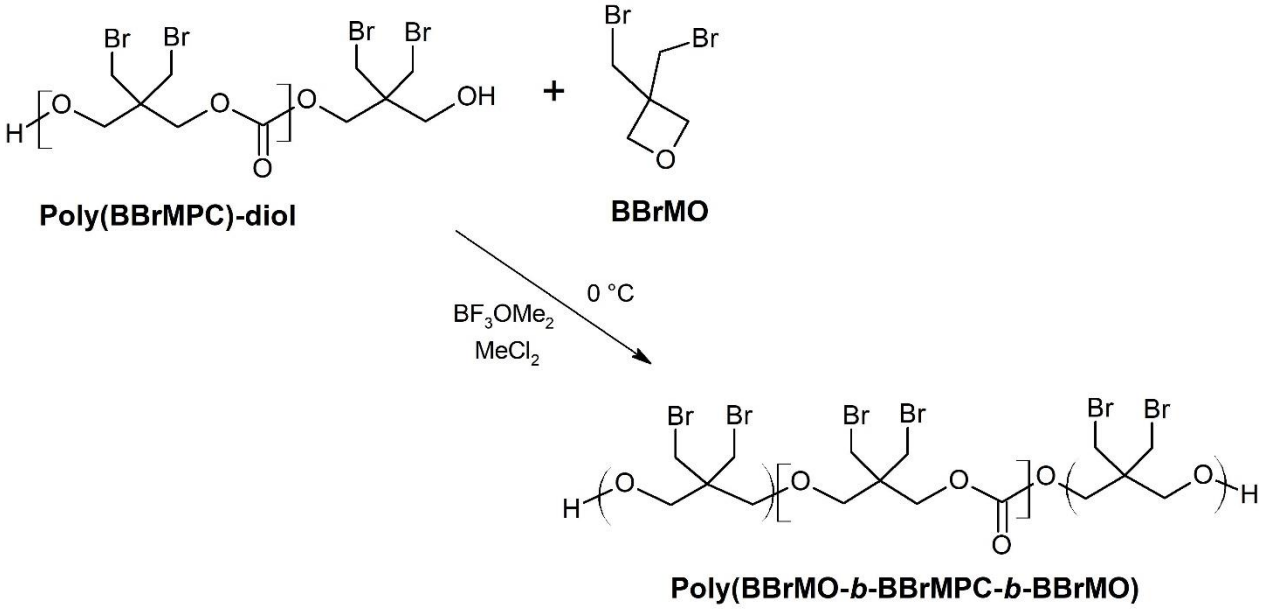

Figure 7.5. Synthèse de copolymères blocs du poly(BBrMPC) par polymérsation cationique du BBrMO.

La copolymérisation a été réalisée en greffant des chaînes de poly(BCMO) et de poly(BBrMO) par polymérisation cationique des oxétanes respectifs dans du dichlorométhane, en présence d'un complexe initiateur d'éthérate de trifluorure de bore (BF_3OMe_2), suivi de l'azoturation du copolymère obtenu dans une seconde étape (protocole adapté de [56]). Le rendement total élevé de la réaction (78% de la masse théorique) indique qu'une fraction importante de l'oxétane est apparemment greffée au poly(BBrMPC), mais la solubilité limitée des polyoxétanes halogénés dans la majorité des solvants organiques limite les analyses possibles et seuls des copolymères majoritairement formés de poly(BBrMPC) sont détectés dans les spectres de résonance magnétique (^{1}H-RMN) (un exemple est donné à la Figure 7.6).

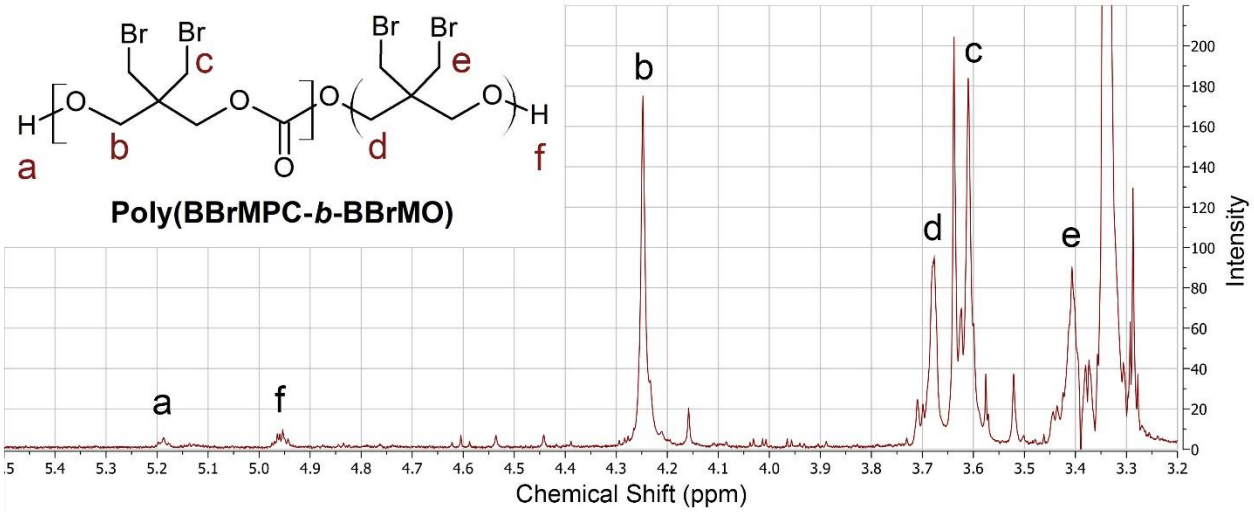

Figure 7.6. Exemple de spectre RMN (^{1}H) d'un copolymère-bloc (BBrMPC-BCMO).

L'azoturation des copolymères de poly(BBrMPC-b-BXMO) est cependant difficile, car le poly(BCMO) et le poly(BBrMO) sont beaucoup moins réactifs que le polyester et la substitution complète des halogènes par des azotures nécessite un temps plus long à une température plus élevée (120°C, >24 heures), causant une dépolymérisation importante du polyester (rendement de l'azoturation : 41%). Les copolymères de poly(BBrMPC-b-BBrMO) ont pu être azoturés dans des conditions modérées (110°C, 24 heures) mais encore insuffisantes pour effectuer la substitution complète du brome par des azotures sans assister à une dépolymérisation importante des chaînes du polycarbonate (rendements de 44 - 67%). L'optimisation de cette réaction d'azoturation n'a pu être complétée dans le cadre de ce projet, d'une part parce que les oxétanes halogénés utilisés dans la synthèse du copolymère sont dispendieux, et d'autre part parce que la réaction de polyaddition

est très sensible à toute trace d'humidité, ce qui limitait la reproductibilité de l'étape de copolymérisation au laboratoire. La voie de réaction alternative consistant à greffer par polymérisation du bis(azidométhyl)oxétane (BAMO) directement sur le poly(BAMPC) a été tentée en évitant l'utilisation du BAMO pur en raison de sa sensibilité[1] ; le BAMO synthétisé (120°C, 48H, DMSO) a été gardé en solvant (~5% dans $MeCl_2$) après sa purification (extraction, séchage) pour fournir une solution anhydre diluée de BAMO compatible à la copolymérisation. Les oligomères isolés au terme des réactions de polymérisation indiquent que les conditions de polymérisation ne sont pas adéquates, ou encore que le contrôle de l'humidité dans le milieu réactif demeure problématique. Cette voie de synthèse doit être réévaluée, car la méthode développée ne permet pas d'obtenir des copolymères de manière reproductible et la nécessité de purifier deux composés azoturés pour les utiliser dans un milieu réactif en présence de solvants organiques chlorés n'est pas une pratique recommandable au-delà de l'échelle de quelques grammes [104]. La préparation de copolymères de poly(BAMPC-b-BAMO) demeure souhaitable, car il est probable qu'un copolymère de poids moléculaire élevé formé de ces blocs semi-cristallins démontre des propriétés thermoplastiques intermédiaires au poly(BAMPC) (T_m = 41 - 50 °C) et au poly(BAMO) (T_m = 65 - 80 °C), ce qui est très désirable dans l'optique du développement de polymères énergétiques thermoplastiques.

7.2.2 Synthèse de polyesters nitrés

Le poly(BBrMPC) peut également être modifié par d'autres groupements nucléophiles pour obtenir d'autres polycarbonates énergétiques. Il est possible d'utiliser le nitrite de sodium ($NaNO_2$) pour effectuer la nitrosation du poly(BBrMPC) dans des conditions modérées, tel qu'illustré à la figure 7.7, mais cette réaction cause aussi une dépolymérisation partielle du polyester (le nitrite de sodium est aussi une base faible, $pK_b \approx 5$). Les échantillons obtenus par cette méthode étaient des oligomères énergétiques (rendement de 37 - 48%) qui pourraient avoir des propriétés intéressantes si cette réaction est également optimisée, ce qui n'a pu être complété dans le cadre de ce projet. Les pistes d'améliorations possibles incluent effectuer la réaction en présence d'un acide minéral

---

[1] Les composés organiques azoturés, surtout ceux dont le rapport N_3/C dépasse 0.3, sont généralement considérés sensibles à la friction et à l'impact et nécessitent des précautions particulières si leur isolation est nécessaire.

fort (HCl ou H_2SO_4) pour compléter une nitrosation par l'acide nitreux (HNO_2) dans des conditions plus compatibles avec le polyester, ou encore effectuer la polymérisation directement avec le bis-2,2'-bis(nitrométhyl)propane-1,3-diol ou avec le 2,2'-dinitro-1,3-propanediol à condition que ces composés soient stables dans les conditions nécessaires à la polymérisation.

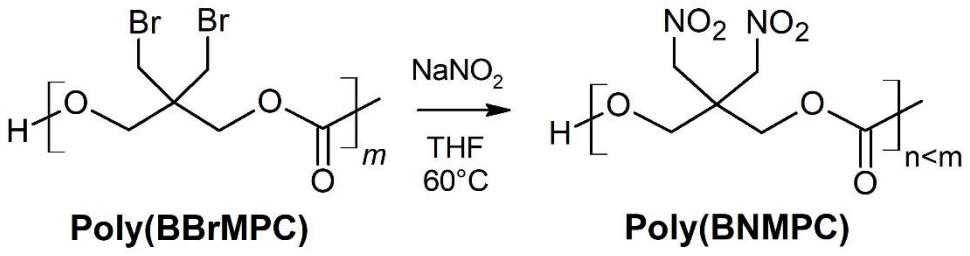

Figure 7.7. Synthèse d'oligomères nitrés à partir du poly(BBrMPC).

7.2.3 Préparation du 1,4-dichloro-2,3-butanediol

Les polymères obtenus à partir de la polymérisation du 3-chloro-1,2-propanediol sont difficiles à reproduire au laboratoire, en raison de la volatilité de ce monomère dans les conditions de transestérification, qui encourage l'utilisation d'autres diols halogénés moins volatiles comme le 1,4-dichloro-2,3-butanediol. Ce diol n'est pas disponible commercialement, mais sa synthèse en partant du 1,4-dichloro-2-butène est documentée [105] et la polymérisation cationique de l'époxyde (intermédiaire) permet également la synthèse de polymères énergétiques, tel que démontré à la Figure 7.8 [106].

La réaction de synthèse du 1,4-dichlorobutanediol a été tentée en utilisant du *m*-CPBA purifié (>90%), en remplacement de l'acide péroxyacétique, pour effectuer l'époxydation du 1,4-dichloro-2-butène dans des conditions moins hasardeuses que celles prévues par le protocole original. Toutefois, le rendement global obtenu pour la synthèse par m-CPBA, incluant la purification, est trop faible (20%, $n_{D,30}$ = 1.4739, $n_{D,ref}$=1.4743 [105]) pour envisager sa mise à l'échelle au-delà de quelques grammes car le coût d'achat du 1,4-dichloro-2-butène est beaucoup plus élevé que celui d'autres précurseurs comme le 2,2'-bisbromométhyl-1,3-propanediol. L'hydrolyse du 1,4-dichloro-2,3-epoxybutane a donc été abandonnée.

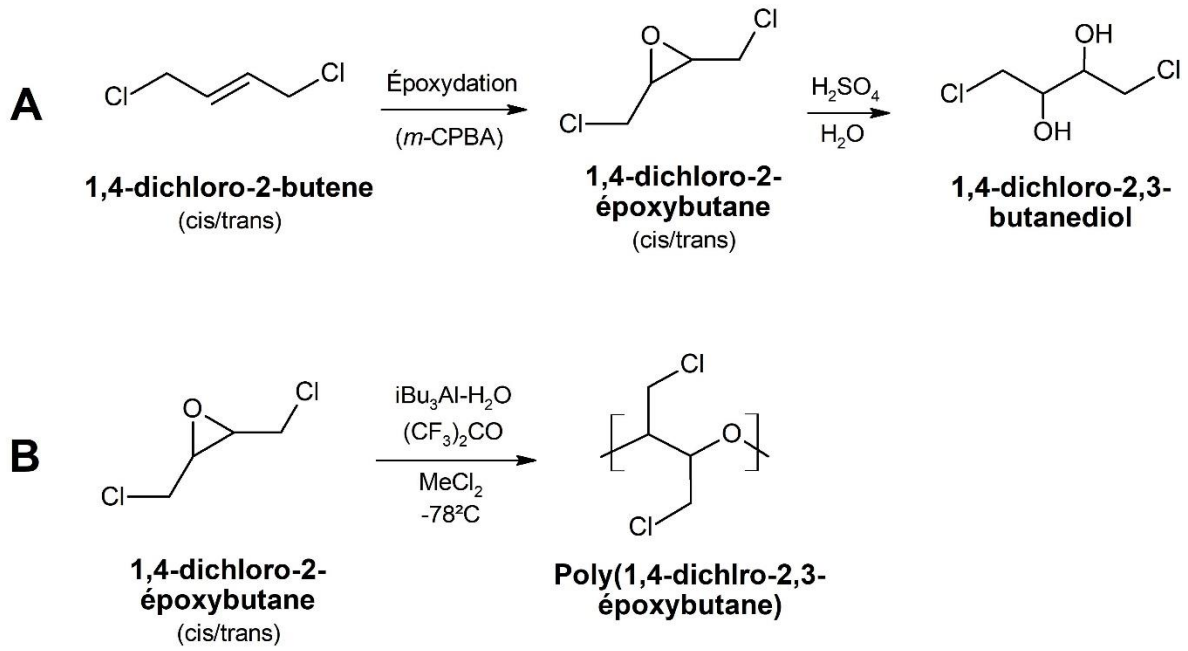

Figure 7.8. A. Synthèse du 1,4-dichloro-2,3-butanediol en deux étapes à partir du 1,4-dichloro-2-butène. **B.** Polymérisation cationique de l'époxyde intermédiaire.

7.2.4 Polymères par cycloaddition de 1,2,3-triazoles

Des polymères formés au moyen d'un mécanisme par étape utilisant la réaction de cycloaddition de 1,2,3-triazoles entre des dialcynes et des diazides ont été présentés lors d'un projet précédent [44] ; quelques essais ont été réalisés dans le but d'en continuer le développement. Les nouveaux polymères étudiés dans le cadre du présent projet sont illustrés à la Figure 7.9.

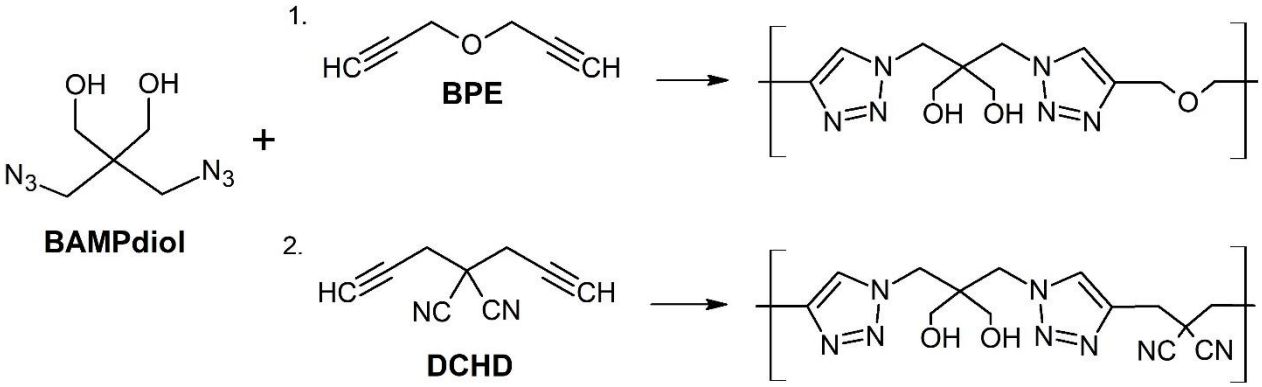

Figure 7.9. Polymérisation par cycloaddition entre le 2,2-bisazidométhyl-1,3-propanediol et deux dialcynes.

La pureté des monomères utilisés dans les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes est très importante, car la présence de monomères monofonctionnels ou d'impuretés rend difficile le calcul de quantités stœchiométriques de monomères nécessaires à la réaction, une condition nécessaire à l'obtention de polymères d'un poids moléculaire voulu. La purification de monomères organiques diazoturés en quantités dépassant quelques grammes est toutefois une opération qui comporte certains risques, en plus de ceux associés à l'exotherme de réaction pour la polymérisation par cycloaddition. Le protocole de synthèse revu pour la préparation de polymères par cycloaddition prévoit l'utilisation de diazotures organiques uniquement dilués dans un solvant organique polaire (DMSO, DMF ou cyclohexanone), ce qui insensibilise le diazoture et facilite le mélange et l'évacuation de la chaleur lors de la polymérisation (la Figure 7.10 illustre la préparation du BAMPdiol).

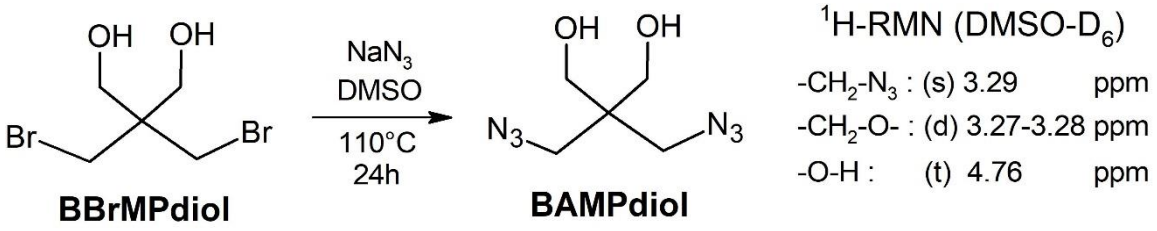

Figure 7.10. Azoturation du 2,2'-bisbromométhyl-1,3-propanediol.

Les polymères obtenus suite à la polymérisation par cycloaddition du BAMPdiol sont des polymères amorphes très visqueux à température pièce, dont la température de transition vitreuse mesurée en DSC varie entre 75 et 95 °C. Leur masse moléculaire théorique maximale est limitée par le ratio stœchiométrique des réactifs ; la masse moléculaire des échantillons obtenus demeure limitée et ces polymères n'ont pas de propriétés mécaniques adéquates pour être utilisés comme liants thermoplastiques, même après une longue période de polymérisation dans des conditions modérées (120 heures à 50°C). Ces pré-polymères peuvent tout de même participer à diverses réactions ultérieures, grâce à leurs différents groupements fonctionnels qui se retrouvent en bout de chaîne et aux groupements hydroxyles qui sont libres de réagir pour former de nouveaux groupements énergétiques.

La caractérisation complète des polymères formés par cycloaddition de triazoles n'a pas été complétée, d'une part parce que la synthèse et l'isolation de quantités précises de BAMPdiol est

difficile (des méthodes d'analyse plus appropriées doivent être mises en place) et d'autre part, parce que la sensibilité des oligomères contenant le BAMPdiol n'a pu être étudiée en détail. Les essais réalisés à petite échelle confirment que les pré-polymères formés par la réaction d'un excès de dialcyne peuvent servir de durcisseurs pour divers polymères azoturés. Les propriétés mécaniques et thermiques des quelques polymères réticulés n'ont pu être évaluées en détail, les quantités produites étant très petites (<1 gramme), mais il serait intéressant d'utiliser des oligo-dialcynes pour tenter d'améliorer le comportement élastomérique de réseaux réticulés de polymères azoturés en augmentant la distance moyenne entre les embranchements (*crosslinks*). L'utilisation d'oligomères énergétiques portant des alcynes terminaux serait alors à considérer, mais cette étude n'a pas été abordée car la nitration des oligomères formés par cycloaddition dépasse les contraintes fixées dans le cadre de ce projet.

7.2.5 Polyélectrolytes de PVT

Le poly(5-vinyltétrazole) (PVT) est un polymère énergétique qui peut être préparé à partir du polyacrylonitrile (PAN) [107] (voir Figure 7.11B), un polymère inerte disponible commercialement. Le PVT (T_g = 90 °C) est un polymère amorphe dont la structure est comparable à celle du polystyrène (T_g = 100 °C), mais sa température de décomposition (T_{dec} = 205°C) est plus basse que la température à laquelle il pourrait être mis en forme comme un thermoplastique. La

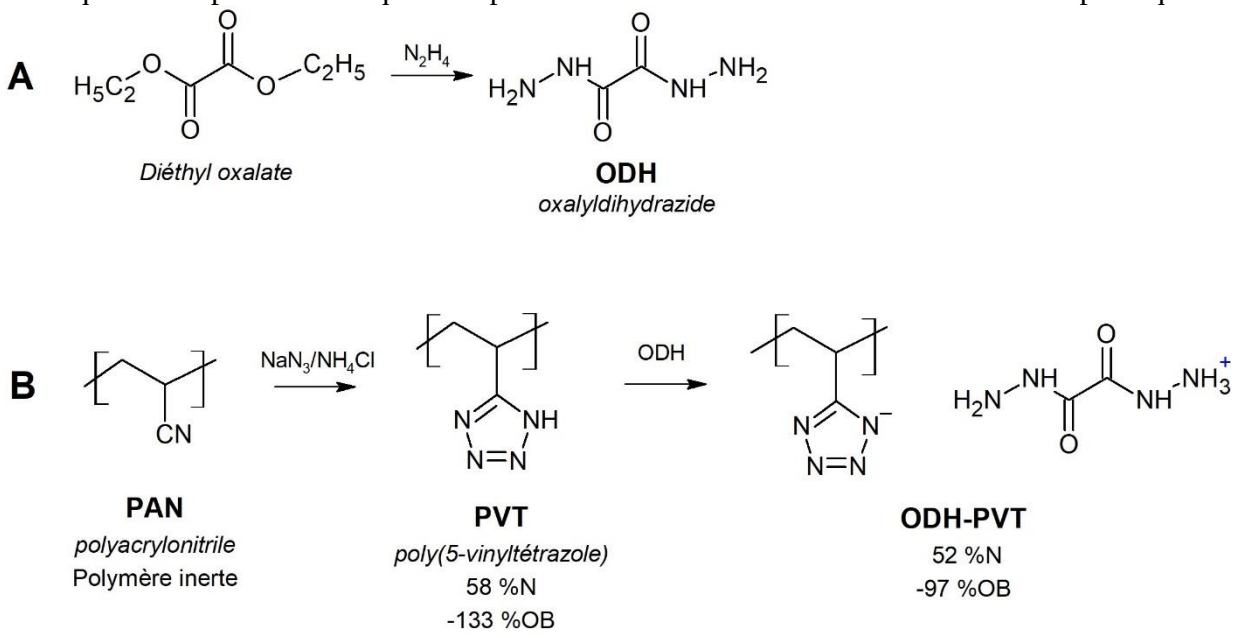

Figure 7.11. A. Synthèse de l'oxalyldihydrazide **B.** Synthèse du polyélectrolyte ODH-PVT à partir du polyacrylonitrile.

solubilité du PVT est limitée à des solvants polaires comme le DMF ou le DMSO, relativement difficiles à évaporer ($T_{éb}$ = 153 et 189 °C, respectivement), ce qui rend sa mise en forme laborieuse. Les propriétés mécaniques du PVT sont également limitées ; les échantillons préparés à partir de PAN de très haut poids moléculaire (> 150 000 g/mol) sont comparables à des thermoplastiques commerciaux rigides et fragiles.

Le projet précédent [44] a étudié la synthèse du PVT et des polyélectrolytes énergétiques obtenus en mettant des bases ou des acides forts en présence de ce polymère, permettant au cycle de tétrazole d'agir comme un acide faible (voir Figure 2.14). Les polyélectrolytes formés offrent des propriétés différentes de celles du PVT neutre, et ces propriétés dépendent fortement de la base ou de l'acide utilisé ainsi que de la concentration de l'électrolyte. Les résultats précédents ont identifié quelques bases et acides forts (ex : acide perchlorique) pouvant permettre la mise en forme de ces polyélectrolytes dans des solutions aqueuses concentrées et démontré l'utilisation de ces polymères énergétiques dans des formulations à base d'eau, comme des émulsions-gels ou pour la mise en forme de mousses énergétiques.

Les polyélectrolytes de PVT sont typiquement longs à préparer, premièrement parce que l'évaporation des solutions aqueuses s'effectue sur une longue période afin d'éviter toute décomposition du polymère énergétique, et secondement parce que plusieurs polyélectrolytes « mouillés » n'ont pas la tenue mécanique nécessaire pour conserver leur forme dans des conditions ambiantes avant l'évaporation d'une partie importante de l'eau (typiquement 10 à 25% du poids de l'échantillon). De nouveaux électrolytes ont été testés pour trouver une combinaison PVT-base ou PVT-acide possédant un comportement thermoplastique plus prononcé, afin de faciliter la mise en forme par extrusion ou le moulage d'échantillons à partir de ces solutions concentrées de polyélectrolytes. Une combinaison prometteuse identifiée est l'oxalyldihydrazinium de poly(5-vinyltétrazolate) (ODH-PVT) illustré à la Figure 7.11A, dont la base libre est obtenue en substituant un diester oxalique par du monohydrate d'hydrazine en solution organique [108].

La préparation des électrolytes de PVT est effectuée en ajoutant une quantité équimolaire d'une base libre (ex : ODH ou TAG [109]) à une suspension de poudre de PVT (96.09 g / mol d'unité répétitive) dans une petite quantité d'eau, puis en chauffant pour évaporer une partie de l'eau du mélange. La transition entre la solution concentrée visqueuse (>95°C, ~25-50% H_2O) et le polymère solide élastique (< 80°C, < 25% H_2O) est plus prononcée pour le polyélectrolyte ODH-

PVT que pour toutes les autres combinaisons étudiées, mais les informations récoltées ne permettent pas d'expliquer l'origine exacte de cette différence. Les ionomères et les polyélectrolytes énergétiques sont des matériaux qui n'ont été étudiés qu'empiriquement dans la littérature et les variables influençant leurs propriétés sont très nombreuses, portant l'investigation plus détaillée de ces propriétés au-delà des limites de ce projet. Les données importantes récoltées sur les polyélectrolytes de PVT produits sont présentées au tableau 7.1.

Tableau 7.1 Propriétés physiques et thermiques des polyélectrolytes de PVT étudiés.

	Formule chimique	Masse d'azote (%N)	Bilan d'oxygène	Densité (g cm^{-3})	T_g (DMA) (°C)	$T_{déc}$ (°C)
PVT	$(C_3H_4N_4)_n$	58 %	- 133 %	1.332	90	205
TAG-PVT	$(C_4H_{12}N_{10})_n$	70 %	- 112 %	1.414	6	188
Gua-PVT	$(C_4H_9N_7)_n$	63 %	- 129 %	1.648	-	280
NH_3OH-PVT	$(C_3H_7N_5O_1)_n$	54 %	- 105 %	1.364	-	-
ODH-PVT	$(C_5H_{10}N_8O_2)_n$	52 %	- 97 %	1.530	81	-
PVT-ClO_4	$(C_3H_5N_4O_4Cl)_n$	29 %	- 33 %	1.433	-36	182

Le comportement de transition plus avantageux du ODH-PVT et le contenu en azote riche du TAG-PVT représentent des développements intéressants pour l'utilisation de polyélectrolytes énergétiques, mais les réactions de synthèse du ODH et du TAG nécessitent l'utilisation d'hydrazine, un composé particulièrement toxique, corrosif et réactif. La mise à l'échelle de ces protocoles n'a pas été complétée car aucune autre voie de synthèse n'a été identifiée pour obtenir ces composés sans utiliser l'hydrazine ou un autre précurseur potentiellement dangereux.

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

8.1 Discussion sur les agents réticulants dialcynes

Les résultats des chapitres 4 et 6 démontrent que la synthèse de divers dialcynes, utilisables comme agents réticulants pour des polymères azoturés, est relativement simple et peut emprunter plusieurs voies de synthèse à partir de précurseurs commerciaux. La cinétique de réaction envers le GAP de tous les dialcynes synthétisés a été étudiée de manière comparative, pour établir si quelconque de ces composés présentait un risque d'emballement lors de la réticulation de polymères énergétiques. Tous les dialcynes étudiés démontrent un comportement apparent acceptable selon les tests de calorimétrie effectués ($E_a \approx 69$ à 89 kJ/mol)[2]. Le protocole de réticulation adopté est commun pour tous les mélanges étudiés et la température de réaction initiale fixée ne cause pas de problème tant que la taille de l'échantillon demeure assez petite pour permettre à la chaleur dégagée de se dissiper efficacement.

L'utilité du BPE, du BPM et du DCHD en tant que réticulants pour le GAP a donc été confirmée, de même que pour le poly(BAMPC) dans le cas du BPM et du DCHD. Les autres dialcynes synthétisés mais n'ayant pas été évalués en détail ne sont toutefois pas écartés de considérations futures et demeurent des dialcynes candidats à des applications spécifiques : le BPS peut être utilisé si un contenu énergétique ou une vitesse de brûlage modérés sont souhaités, tandis que le BPO sera avantageux si l'hydrolyse du polymère réticulé est souhaitable pour des raisons environnementales ou pour aider à la destruction/démilitarisation des produits formés. Tous les agents réticulants dialcynes développés partagent l'avantage d'être relativement plus légers que les autres dialcynes répertoriés dans la littérature, ce qui permet de former des réseaux fortement réticulés avec un contenu énergétique encore appréciable.

---

[2] La réaction de réticulation de polymère azoturés par des dialcynes est typiquement une réaction de 1er ordre où l'effet de la température est très important par rapport à l'influence des autres variables (voir tableaux 4.1 et 4.2). La valeur de l'énergie d'activation (E_a) dicte alors à quel point la cinétique de réaction est influencée par la température ; une énergie d'activation plus élevée pour un mélange de réactifs (>70 kJ/mol) indique que la vitesse de réaction est moins sensible aux changement de température, alors qu'une valeur faible (< 60 kJ/mol) indique que le mélange est peut-être trop sensible et le risque d'emballement est plus grand, donc que le mélange nécessite des précautions additionnelles.

L'objectif initial derrière la synthèse et l'utilisation de nouveaux dialcynes comme agents réticulants était de permettre à des polymères azoturés de remplir une plus grande gamme d'applications, en développant et en documentant des dialcynes différents de ceux déjà présents dans la littérature. Les dialcynes présentés répondent donc à cet objectif, en respectant également les contraintes de sécurité et d'industrialisation fixées au chapitre 3, et l'utilisation à plus grande échelle de ces composés est envisageable à condition de bien comprendre les risques associés à ces produits et à leurs précurseurs.

8.2 Discussion sur la synthèse de polymères inertes et énergétiques

Les travaux de synthèse de polymères énergétiques réalisés étaient menés sur plusieurs fronts pour permettre à un processus d'essai itératif de prendre place simultanément sur chaque front en tenant compte du temps nécessaire à la synthèse, la purification et la caractérisation des composés synthétisés. Cette approche a aidé à diminuer la quantité de précurseurs et d'intermédiaires nécessaires et a limité la quantité totale de matériaux énergétiques manipulés. Les paragraphes suivants brossent un portrait des avancées réalisées et des limites des méthodes proposées.

Polyesters halogénés:

Un procédé de polymérisation en masse sous vide a été développé pour permettre de synthétiser des polycarbonates halogénés sans utiliser les chlorures d'acyles toxiques utilisés dans la voie de synthèse originale [82]. Le nouveau procédé permet de contrôler le poids moléculaire des polymères produits avec un excellent rendement et les précurseurs et le catalyseur utilisés sont disponibles de plusieurs sources commerciales. Ce procédé est une alternative très avantageuse au procédé original qui rend possible la préparation du poly(BBrMPC) à l'échelle industrielle sans précurseurs excessivement toxiques à déclaration obligatoire comme le phosgène [110]. Ce polymère est un précurseur inerte, utile à la synthèse de polymères fonctionnels dont le poly(BAMPC) et qui a déjà servi comme ignifugeant dans des thermoplastiques commerciaux.

La voie de synthèse identifiée ouvre également la voie vers la synthèse d'autres polycarbonates halogénés, débutant par le poly(CPC). Ce polymère est cependant difficile à synthétiser de manière reproductible à l'échelle du laboratoire, car son précurseur (3-chloro-1,2-propanediol) est presque aussi volatile dans les conditions de polymérisation que le phénol ($T_{éb}$ = 213°C vs 182°C @ 1 atm.).

La cyclisation d'une partie du polymère obtenu est également probable si la température de réaction est trop élevée (illustré à la Figure 8.1).

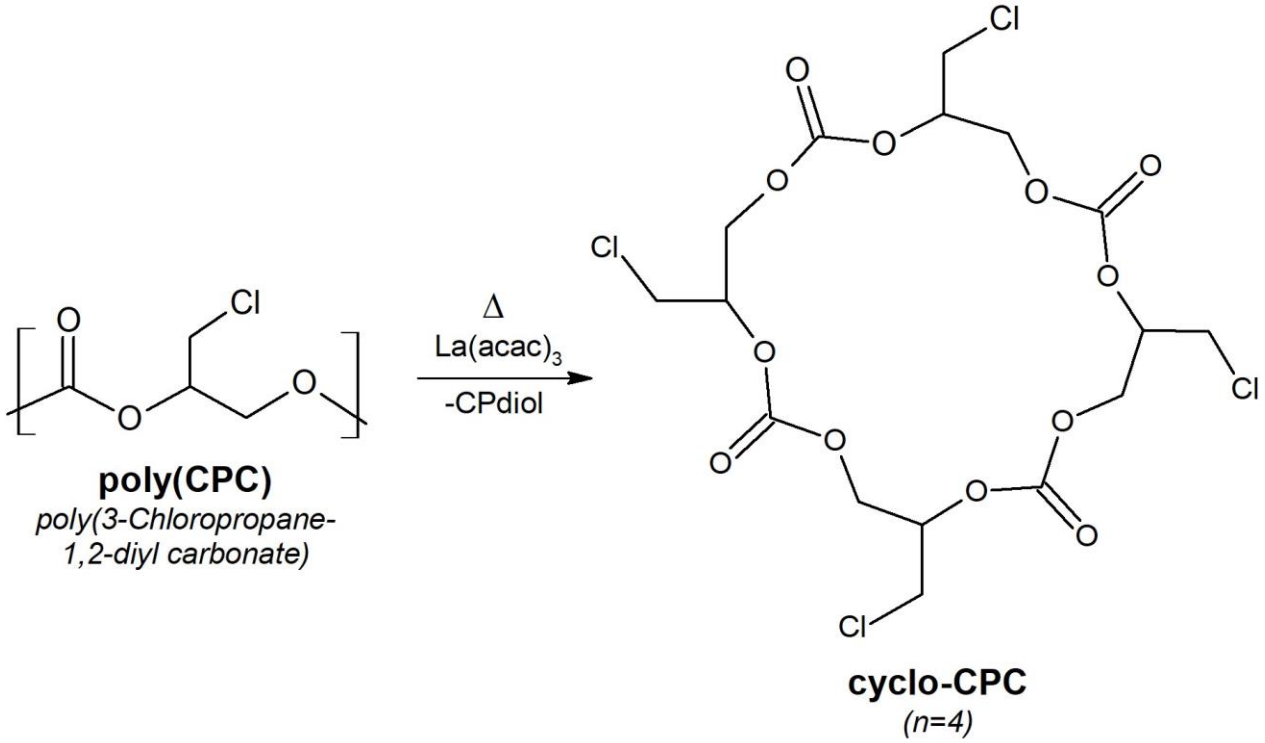

Figure 8.1. Exemple de cyclisation des chaînes de poly(CPC) si la température de polymérisation cause une vaporisation importante de 3-chloropropanediol.

Un système de distillation plus sophistiqué possédant un contrôle serré de la pression et de la température de polymérisation permettrait probablement d'atteindre des poids moléculaires plus élevés de manière reproductible. Le poly(CPC) demeure un précurseur intéressant de plusieurs polymères fonctionnels dont le p(APC). La polymérisation en masse d'autres polyesters halogénés a également été complétée ; le poly(BBrMPO) et le poly(BBrMPM) ont été préparés en masse pour élargir les comparaisons possibles avec leurs propriétés et les propriétés de leurs dérivés azoturés. Le poly(BBrMPO) obtenu est semi-cristallin mais dont le poids moléculaire est limité par l'instabilité commune aux esters d'oxalates, alors que le poly(BBrMPM) est un polymère amorphe visqueux qui peut être polymérisé jusqu'à un poids moléculaire élevé ou jusqu'à sa réticulation par élimination d'acide bromique (voir Figure 5.3). Ces deux polymères sont toutefois difficiles à purifier ; le BBrMPO est insoluble dans la majorité des solvants polaires organiques et le BBrMPM

est un polymère liquide qui doit être purifié avec une grande quantité de solvants (THF/CCl_3), un désavantage si on envisage un procédé de plus grande échelle.

Polyesters énergétiques :

La procédure développée pour l'azoturation du poly(BBrMPC) est sécuritaire, permet une substitution complète du brome par des azotures, offre un rendement excellent (approx. 95%) et conserve assez du poids moléculaire initial pour en faire un pré-polymère énergétique. L'utilisation du cyclohexanone comme solvant permet d'améliorer significativement le rendement par rapport à la synthèse classique dans le DMF (rendement de 50-60%), et le cyclohexanone est plus facile à évaporer lors de la purification du polymère énergétique. Les réactifs impliqués sont également tous disponibles commercialement, ce qui permet possiblement à ce procédé d'être industrialisé. L'inconvénient principal de cette voie de synthèse demeure le poids moléculaire limité des polymères azoturés produits, qui ne permet pas encore d'en faire des polymères liants thermoplastiques. Des voies de synthèse permettant l'azoturation complète du poly(BBrMPC) sans en causer la dépolymérisation sont probablement possibles, des pistes de solution suggérées sont par exemple : l'azoturation facilitée par micro-ondes [111], ou en utilisant des sources d'azotures supportées par des polymères (voir Figure 8.2) [112-114], ou encore en présence de CO_2 à haute pression dans un microréacteur. La complexité de toute synthèse d'azotures organiques par des

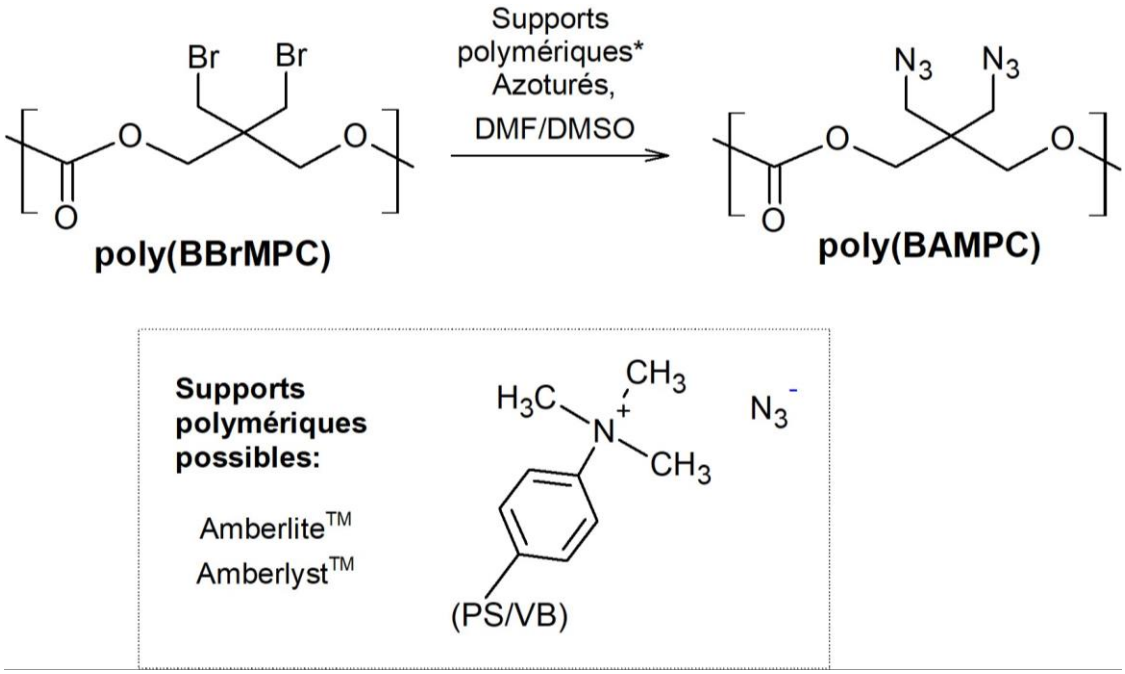

Figure 8.2. Azoturation du poly(BBrMPC) par une source d'azoture polymérique (travaux futurs).

voies non-conventionnelles dépasse cependant les contraintes fixées au chapitre 3, et c'est pourquoi l'étude du poly(BAMPC) s'est concentrée sur une méthode conventionnelle modifiée pour en produire de petites quantités avec un rendement amélioré.

La synthèse des autres polyesters azoturés n'a pas été étudiée de façon aussi détaillée que celle du poly(BAMPC) ; le poly(APC) était notamment difficile à obtenir en quantités suffisantes pour sa caractérisation car la mise à l'échelle de la polymérisation en masse du poly(CPC) nécessite un système de contrôle plus précis et des informations supplémentaires quant à la volatilité du monomère et du phénol sous vacuum (voir section 5.4.1). Il est suggéré que le poly(APC) de bas poids moléculaire puisse servir de plastifiant énergétique, à condition qu'il soit chimiquement compatible avec la présence d'autres polymères énergétiques, ce qui n'a pas été étudié. Le développement d'un procédé permettant de produire du poly(APC) de poids moléculaire plus grand n'a pas été priorisé, car des études récentes [80] ont identifié que la polymérisation anionique de l'azoture de glycidyle en présence de CO_2 est une voie possible pour la préparation de ce polymère (voir Figure 8.3).

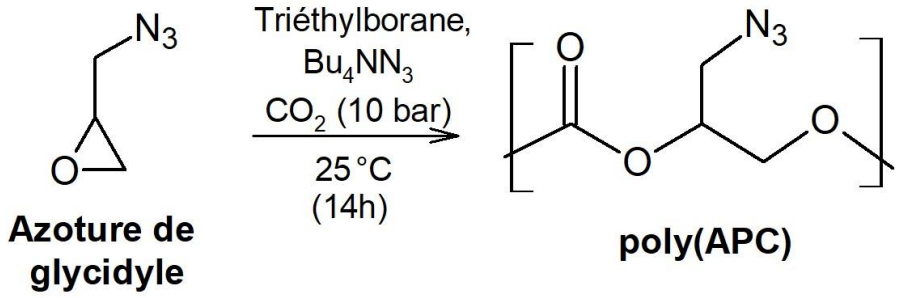

Figure 8.3. Copolymérisation anionique de l'azoture de glycidyle en présence de CO2 pour obenir le poly(APC)

Le développement d'une nouvelle voie de synthèse pour la préparation de polycarbonates azoturés est une contribution qui pourra également permettre le développement d'autres polycarbonates énergétiques par polymérisation en masse. La préparation de ces nouveaux polycarbonates énergétiques nécessite cependant des monomères fonctionnels ayant un point de fusion en dessous du point de décomposition du polymère visé, et ceux-ci doivent être stables dans les conditions de polymérisation prévues. Par exemple, des diols énergétiques nitrés ou porteurs d'hétérocycles azotés pourraient former des polycarbonates énergétiques avec des propriétés thermoplastiques intéressantes, à condition de demeurer stables dans des conditions de polymérisation semblables à

la synthèse du poly(BBrMPC). Des tests de stabilité sous vacuum (VST) peuvent guider le choix de monomères énergétiques potentiellement utilisables dans la synthèse de ces nouveaux polycarbonates.

8.3 Discussion concernant la réticulation de polymères azoturés par dialcynes

La réticulation de deux polymères azoturés par différents dialcynes a été documentée dans le but de raffiner la compréhension du comportement de ces durcisseurs sur les propriétés des réseaux polymériques formés. Cette étude a été réalisée principalement avec des réseaux modérément ou fortement réticulés par des dialkynes légers, de manière à étudier la limite des propriétés mécaniques utiles et le contenu énergétique de ces réseaux.

Les propriétés rapportées pour les réseaux réticulés de GAP indiquent que le BPE et le DCHD permettent d'atteindre des propriétés mécaniques équivalentes sinon supérieures à celles du BPM pour une fraction molaire équivalente. Les bas poids moléculaires du BPE (94 g/mol) et du DCHD (142 g/mol) aident donc à augmenter la part massique du GAP dans les réseaux formés, une condition souhaitable pour en maximiser le contenu énergétique. La nature des dialcynes étudiés est également importante puisque les températures de transition vitreuse de ces réseaux augmentent à peu près parallèlement, mais à des valeurs qui dépendent apparemment de la flexibilité des embranchements formés. D'autre part, les essais réalisés sur le poly(BAMPC) indiquent que l'augmentation des propriétés mécaniques dans ces réseaux débute à des taux de réticulation plus bas et qu'elle est plus prononcée que pour le GAP. Le nombre d'échantillons produits limite la portée des comparaisons possibles, mais les réseaux réticulés de poly(BAMPC) semblent à première vue avoir d'excellentes propriétés mécaniques si on les compare à des réseaux de GAP pour les mêmes dialcynes dans des proportions massiques semblables. Les énergies de décomposition mesurées en DSC pour les réseaux de poly(BAMPC) sont toutefois 15 à 20% plus petites, en raison du contenu énergétique plus modeste du poly(BAMPC) comparé à celui du GAP. Les propriétés mécaniques des polymères azoturés réticulés peuvent encore être améliorées en préparant des formulations tenant compte de l'effet de différents poids moléculaires sur les propriétés des réseaux ou en y ajoutant des plastifiants ou des charges énergétiques, selon les applications visées. L'utilisation de catalyseurs de cuivre (I) de forme ionique ou ligaturée n'a pas non plus été étudiée, même si ces catalyseurs auront probablement un effet sur les propriétés mécaniques des réseaux formés d'un seul énantiomère des groupements de 1,2,3-triazole. L'étude

de l'effet de ces catalyseurs pourrait être réalisée en parallèle à une étude de mise en forme par photopolymérisation ; le but ultime d'effectuer la réticulation des mêmes polymères azoturés par des mécanismes initiés par la lumière est de permettre leur mise en forme par des systèmes de stéréolithographie, un objectif très important dans le développement de méthodes d'impression 3D de polymères énergétiques.

8.4 Travaux futurs

Quelques sujets d'études demeurent inexplorés à la suite du travail réalisé, comme l'étude de la sensibilité aux stimuli (standardisée) des nouveaux composés synthétisés, qui s'impose comme premier sujet en importance. Les données concernant la sensibilité des composés énergétiques sont manquantes dans les études publiées car des équipements standardisés permettant la mesure précise de la sensibilité à l'impact, à la friction et aux décharges électrostatiques sont rares et nécessitent des installations qui n'étaient pas disponibles; des essais improvisés répliquant ces tests indiquent que les composés synthétisés ne sont pas sensibles à l'impact ou à la friction, mais ces résultats doivent être confirmés officiellement avant d'en synthétiser des quantités plus importantes.

La vitesse de brûlage des réseaux formés est un paramètre important qui n'a pu être étudié et qui pourra aider à déterminer dans quelles applications énergétiques les polymères azoturés réticulés par des dialcynes seront appelés à être utilisés. Ces réseaux sont déjà reconnus pour avoir des vitesses de brûlage distinctes de celles des réseaux réticulés par des polyuréthanes; il est logique d'assumer que les vitesses de brûlage dépendront aussi directement du taux de réticulation et de la nature du réticulant utilisé. Le comportement unique aux réseaux réticulés de poly(BAMPC) observé en DSC suggère que leurs mécanismes de décomposition diffèrent probablement de ceux des réseaux formés de GAP, ce qui leur confèrera possiblement un comportement unique sous pression. Si le terme exponentiel de la vitesse de brûlage linéaire (α, voir section 2.1.2) est plus petit que 1, le polymère pourra être utile dans la préparation de propulsifs ou de mélanges pyrotechniques, alors que si la valeur de α dépasse 1 ce matériel pourra servir à la formulation d'explosifs [3].

D'autre part, la compatibilité chimique des dialcynes et des azotures organiques envers d'autres composés énergétiques ou inertes varie également en fonction de leur nature chimique et leurs interactions peuvent être difficiles à prévoir. Ces informations sont nécessaires pour permettre l'introduction des polymères azoturés dans de nouvelles applications, mais le nombre de dialcynes

considérés augmente beaucoup la quantité d'échantillons à préparer et caractériser (incluant leur synthèse et leur mise en forme) et représente un travail important à moins de viser une application spécifique. Finalement, il est également recommandé d'effectuer des études sur l'impact environnemental et toxicologique des dialcynes et des polyazotures proposés avant d'en encourager la synthèse à plus grande échelle.

CHAPITRE 9 CONCLUSIONS

Ce projet de recherche a permis d'augmenter considérablement la maturité technologique des polymères azoturés réticulés, en introduisant de nouveaux dialcynes réticulants ainsi qu'une nouvelle voie de synthèse vers plusieurs polycarbonates halogénés et azoturés. Les polycarbonates azoturés présentés s'ajoutent au nombre limité de polymères énergétiques azoturés connus, avec l'avantage d'être synthétisables à partir de précurseurs commerciaux en seulement deux étapes. L'absence de composés très réactifs ou de monomères énergétiques dans le procédé proposé ouvre également la voie son utilisation à plus grande échelle, surtout en considérant d'une part la demande croissante pour des polymères énergétiques fonctionnels utilisables dans une variété d'applications et d'autre part, face au prix élevé (> $200/kg) du seul polymère azoturé disponible commercialement.

La documentation détaillée des propriétés thermiques et mécaniques de plusieurs réseaux fortement réticulés de polymères azoturés a également été complétée, pour des réseaux formés d'un nouveau polycarbonate en plus du polyazoture de glycidyle (*GAP*). L'étude et la publication de ces propriétés permettra de mieux catégoriser ces réseaux dont l'étude est typiquement limitée à des bas taux de réticulation, dans le but de permettre leur utilisation dans une plus grande variété d'applications spécialisées. Les données encore manquantes quant à la caractérisation complète de ces matériaux et les pistes proposées pour les travaux futurs sont énoncées à la section 8.4.

Finalement, on peut conclure que beaucoup de polymères énergétiques différents peuvent encore être développés grâce aux avancées récentes dans les domaines de la polymérisation, de la synthèse de matériaux énergétiques, mais aussi compte-tenu de la disponibilité commerciale de plusieurs précurseurs chimiques multifonctionnels. De nouveaux polymères énergétiques, ayant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes, pourront aider à combler la demande pour des polymères énergétiques fonctionnels et éventuellement permettre la mise en forme de composites entièrement formulés de matériaux énergétiques par des méthodes de mise en forme avancées comme la fabrication additive de thermoplastiques ou de résines photo-polymérisables.

RÉFÉRENCES

[1] T. M. Klapotke, *Chemistry of High-Energy Materials*, 2nd^{e} éd.: Walter de Gruyter, 2012.

[2] N. Kubota, *Propellants and Explosives: Thermochemical aspects of combustion*, 2nd^{e} éd.: Wiley-VCH, 2006.

[3] P. W. Cooper, *Explosives Engineering*: Wiley-VCH, 1996.

[4] H. G. Ang et S. Pisharath, *Energetic Polymers*: Wiley-VCH, 2012.

[5] D. Trache *et al.*, *Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion*, *Green Chemistry*, vol. 19, n°. 20, p. 4711-4736, 2017, 4711.

[6] A. Provatas, *Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations*, Weapons Systems Division (Australia), DSTO-TR-0966, 2000.

[7] T. Cheng, "Review of novel energetic polymers and binders - high energy propellant ingredients for the new space race," *Des Monomers Polym*, vol. 22, n°. 1, p. 54-65, 2019. [En ligne]. Disponible: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30863243

[8] L. J. Groven et M. J. Mezger, "Printed energetics: the path toward additive manufacturing of munitions," dans *Energetic materials: advanced processing technologies for next-generation materials*, M. J. Mezger, K. J. Tindle, M. Pantoya, L. J. Groven et D. Kalyon, Édit.: Taylor & Francis, 2017.

[9] S. Sevilia *et al.*, "Novel, Printable Energetic Polymers," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 304, n°. 6, 2019, 1900018.

[10] P. C. Painter et M. M. Coleman, *Fundamentals of Polymer Science*: CRC Press, 1997.

[11] E. Pasquinet, "New Polymers for Special Applications," dans *New polymers for special applications*, G. Ailton De Souza, Édit.: Intech, 2012, p. 366.

[12] J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives*: RSC Publishing, 2011.

[13] J. Lavoie, "Performance, Stability and Erosivity of Nitrogen-Rich Gun Propellants," Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, Canada, 2017.

[14] T. M. Klapötke et J. Stierstorfer, *High-Nitrogen Compounds for Use in Low-Erosivity Gun Propellants*, communication présentée à Army Science Conference, Orlando, FL, USA, 2008.

[15] I. A. Johnston, *Understanding and Predicting Gun Barrel Erosion*. Weapons Systems Division (Australia), DSTO-TR-1757, 2005.

[16] P. D. Oja et T. N. Earl. (1968) *High nitrogen polymers prepared by reacting aldehydes with aminoguanidines, tetrazoles, or triazoles*, US Pat. #3,375,230A.

[17] J. M. J. Massey, *Measurement of the Impetus, Covolume, and Burning Rate of Solid Propellants*, Warhead and Terminal Ballistics Laboratory, US NAVY, DTIC AD0412685, 1963.

[18] J.-P. Bac, dans *Technologie des propergols solides*, A. Davenas, Édit. Paris: Masson, 1989.

[19] M. Russell, *The Chemistry of Fireworks*: RSC Publishing, 2008.

[20] M. S. Kirshenbaum, L. Avrami et B. Strauss, *Sensitivity characterization of low vulnerability (LOVA) propellants*, Large Caliber Weapon Systems Laboratory, US Army ARDEC, 1983.

[21] T. L. Davis, *Chemistry of Powder and Explosives*: Angriff Pr., 1972.

[22] J. Taylor, "Improvements in the manufacture of Explosive Compounds," United Kingdom nº 11,407, 1846.

[23] J.-M. Michel, "Explosifs et poudre de guerre: la poudre sans fumée," dans *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*: Société Chmique de France, 2012.

[24] Ross Wood Millar, Norman Charles Paul et P. Golding, "Preparation of epoxy nitrates," United Kingdom nº. WO/1990/001029, 1990.

[25] F. M. Betzler *et al.*, "A new energetic binder: glycidyl nitramine polymer," *Central European Journal of Energetic Materials*, vol. 13, nº. 2, p. 11, 2016, 289.

[26] B. FLORCZAK *et al.*, "Study of the Effect of Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene (NHTPB) on the Properties of Heterogeneous Rocket Propellants," *Central European Journal of Energetic Materials*, vol. 12, nº. 4, p. 841-854, 2015.

[27] M. E. Colclough et N. C. Paul, "Nitrated Hydroxy-Terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties," dans *Nitration*, L. F. Albright, R. V. C. Carr et R. J. Scmitt, Édit., 1996.

[28] R. A. Strecker, *Stereoregular Polyvinyl Nitrate*, Large Caliber Weapon Systems Laboratory, US ARDEC, ARLCD-MR-80003, 1980.

[29] Rodney L. Willer, Alfred G. Stern et R. S. Day, *Isotactic poly(glydicyl nitrate) and synthesis thereof*, United States nº. 5,264,596, 1990.

[30] S. Maharrey *et al.*, "Thermal Decomposition Mechanisms in Poly-Glycidyl Nitrate (PGN) Prepolymer," D. o. o. M. a. U. S. D. o. Energy, Édit., éd. United States, 2006.

[31] A. J. Paraskos, M. A. Dewey et W. Edwards, "One pot procedure for poly (glycidyl nitrate) end modification," United States nº. 7,714,078 B2, 2006.

[32] J. D. Hunley, "The History of Solid-Propellant Rocketry: What We Do and Do Not Know," communication présentée à 35th Joint Propulsion Conference and Exhibit, Los Angeles, CA (USA), 1999.

[33] M. B. FRANKEL, L. R. GRANT et J. E. FLANAGAN, "Historical development of glycidyl azide polymer," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 8, nº. 3, p. 560-563, 1992.

[34] Y. M. Mohan, Y. Mani et K. M. Raju, "Synthesis of azido polymers as potential energetic propellant binders," *Designed Monomers and Polymers*, vol. 9, nº. 3, p. 201-236, 2012, 201.

[35] S. Brase *et al.*, "Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds," *Angewandte Chemie*, vol. 44, p. 5188-5240, aug 2005.

[36] T. Keicher et S. Löbbecke, "Lab-Scale Synthesis of Azido Compounds: Safety Measures and Analysis," dans *Organic Azides: Syntheses and Applications*, S. Bräse et K. Banert, Édit., 2009, p. 1-27.

[37] H. Lips et K. Menke, "FOX7/GAP Rocket propellants for a shoulder launched projectile," communication présentée à 27th International Symposium on Ballistics, Freiburg, Germany, 2013.

[38] M. D. Judge et P. Lessard, "An Advanced GAP/AN/TAGN Propellant. Part I: Ballistic Properties," *Propellants, Explosives and Pyrotechnics,* vol. 32, nº. 2, p. 175-181, 2007.

[39] A. P. Manzara, "Azido polymers having improved burn rate," États-Unis nº. 5,681,904, 1997.

[40] T. Keicher et F. W. Wasmann, "Polymers with High-Energy Substituents: Polyesters Containing Azidomethyl Groups," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics,* vol. 17, p. 3, 1992, 182.

[41] V. A. Hartdegen, "Energetic Polymers and Plasticizers Based on Organic Azides, Nitro Groups and Tetrazoles," Fakultät für Chemie und Pharmazie, Ludwig-Maximilians-Universität, Munich, 2016.

[42] B. Jorgensen, "Fluorescers and filters of unusual chemical composition for low-energy x-ray measurements," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films,* vol. 1, nº. 2, p. 894, 1983.

[43] R. Cotter et M. Matzner, *Ring-Forming Polymerizations*. New Jersey, USA: Union Carbide Corporation, 1969.

[44] J. St-Charles, "Synthèse de polymères thermoplastiques énergétiques riches en azote," Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, 2015.

[45] P. L. Golas et K. Matyjaszewski, "Marrying click chemistry with polymerization: expanding the scope of polymeric materials," *Chemical Society Review,* vol. 39, p. 1338-1354, aug 2009.

[46] M. G. Baldwin *et al.*, "1,3-Dipolar cycloaddition polymerization of compounds containing both azido and acetylene groups," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters,* vol. 5, nº. 9, p. 803-806, 1967.

[47] O. P. D et T. N. Earl, "High nitrogen polymers prepared by reacting aldehydes with aminoguanidines, tetrazoles, or triazoles," United States nº. 3,375,230A, 1968.

[48] F. H, L. G et P. J, "Solid composite propellant with autocondensation product of triaminoguanidinium azide as binder," United States nº. 3,844,855A, 1974.

[49] M. M. Krayushkin *et al.*, "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, p. 2301-2304, dec 1981.

[50] I. S. Vasil'chenko *et al.*, "Reaction of 3,4-diaminofurazan with carbonyl compounds and their metal complexes," *Chemistry of Heterocyclic Compounds,* vol. 22, nº. 5, p. 546-549, 1986.

[51] V. N. Kizhnyaev, F. A. Pokatilov et L. I. Vereshchagin, "Branched tetrazole-containing polymers," *Polymer Science Series A,* vol. 49, nº. 1, p. 28-34, 2007.

[52] A. Cohen *et al.*, "Novel nitrogen-rich energetic macromolecules based on 3,6-dihydrazinyl-1,2,4,5-tetrazine," *RSC Advances,* vol. 5, nº. 129, 2015.

[53] P. Golding *et al.*, "Energetic Polyphosphazenes," United States nº. 8,268,959 B2, 2005.

[54] J. Quinchon, J. Tranchant et M. Nicolas, *Les poudres, propergols et explosifs Tome 3 : les poudres pour armes*. Paris: Lavoisier - Technique et Documentation, 1986.

[55] D. M. Badgujar *et al.*, "New directions in the area of modern energetic polymers," *Combustion, Explosion and Shock Waves,* vol. 53, nº. 4, p. 17, 2017, 371.

[56] S. Pisharath et H. G. Ang, "Synthesis and thermal decomposition of GAP–Poly(BAMO) copolymer," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 92, nº. 7, p. 1365-1377, 2007.

[57] A. M. Kawamoto *et al.*, "Synthesis and characterization of GAP/BAMO copolymers applied at high energetic composite propellants," *Journal of Aerospace Technology and Management,* vol. 2, nº. 3, p. 307-322, 2010.

[58] M. Xu *et al.*, "Studies on PBFMO-b-PNMMO alternative block thermoplastic elastomers as potential binders for solid propellants," *RSC Advances,* vol. 9, nº. 51, p. 29765-29771, 2019, 29765.

[59] T. Keicher *et al.*, "Isocyanate-Free Curing of Glycidyl Azide Polymer (GAP) with Bis-Propargyl-Succinate (II)," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics,* vol. 34, nº. 3, p. 210-217, 2009.

[60] S. H. Sonawane *et al.*, "Synthesis of bis(propargyl) aromatic esters and ethers: a potential replacement for isocyanate based curators," *RSC Adv.,* vol. 6, nº. 10, p. 8495-8502, 2016.

[61] B. S. Min, Y. C. Park et J. C. Yoo, "A Study on the Triazole Crosslinked Polymeric Binder Based on Glycidyl Azide Polymer and Dipolarophile Curing Agents," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics,* vol. 37, nº. 1, p. 59-68, 2012, 59.

[62] C. Dubois *et al.*, "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.

[63] B. David T, "Formulation of UV curable resins utilized in vat photo polymerization for the additive manufacturing of gun propulsion charges in 3d printers," New Jersey Institute of Technology, 2017.

[64] T. R. Spence et C. F. Williams, "Energetic thermoplastic filaments for additive manufacturing and methods for their fabrication," 2018.

[65] Sahu, S. K. *et al.*, "Thermal and photodegradation of glycidyl azide polymers," *Polymer Degradation and Stability,* vol. 62, p. 6, 1998, 495.

[66] H. B. Song, "Triazole-based polymers via photo-initiated copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition," Department of Chemical and Biological Engineering, University of Colorado at Boulder,, 2018.

[67] B. J. Adzima *et al.*, "Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated Cu(II) reduction," *Nature Chemistry,* vol. 3, nº. 3, p. 256-59, Mar 2011.

[68] A. U. Shete, "Photopolymerization of Cu(I) catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) 'click'-based networks for new age materials," Materials Science and Engineering, University of Delaware, 2018.

[69] A. F. Tran-Van *et al.*, "Synthesis of substituted [8]cycloparaphenylenes by [2 + 2 + 2] cycloaddition," *Org Lett*, vol. 16, n°. 6, p. 1594-7, Mar 21 2014. [En ligne]. Disponible: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24597661

[70] R. J. Schmitt *et al.*, "Synthesis of New High Energy Density Matter (HEDM): Extra High Energy Oxidizers and Fuels," Air Force Research Laboratory, Air Force Materiel Command, 1998.

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

[72] Russell Reed et J. M. L. Chan, "Propellant Binders Cure Catalyst," États-Unis n°. 4,379,903, 1983.

[73] T. Keicher *et al.*, "Isocyanate-Free Curing of Glycidyl Azide Polymer (GAP) with Bis-Propargyl Succinate (II)," *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, vol. 34, p. 210-217, 2009.

[74] ASTM E698, *Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method*, 2016.

[75] ASTM E2890, *Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials by Differential Scanning Calorimetry Using the Kissinger Method*, 2012.

[76] ASTM E2070, *Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods*, 2013.

[77] K. T. Sullivan *et al.*, "Controlling Material Reactivity Using Architecture," *Adv Mater*, vol. 28, n°. 10, p. 1934-9, Mar 9 2016. [En ligne]. Disponible: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26669517

[78] C. Huang *et al.*, "Electrospray Deposition of Energetic Polymer Nanocomposites with High Mass Particle Loadings: A Prelude to 3D Printing of Rocket Motors," *Advanced Engineering Materials*, vol. 17, n°. 1, p. 7, 2014, 95.

[79] M. S. McClain, I. E. Gunduz et S. F. Son, "Additive manufacturing of ammonium perchlorate composite propellant with high solids loadings," *Proceedings of the combustion institute*, vol. 37, n°. 3, p. 8, 2019, 3135.

[80] S. K. Boopathi *et al.*, "Direct access to poly(glycidyl azide) and its copolymers through anionic (co-)polymerization of glycidyl azide," *Nature Communications*, vol. 10, n°. 1, 2019, 293.

[81] H. Miyake, K. Hayashi et S. Okamura, "Synthesis of condensation polyesters containing the bis(halomethyl) group," *Journal of Polymer Science Part A*, vol. 3, n°. 8, p. 11, 1965, 2731.

[82] D. L. Madigan, "Process for producing substantially linear carbonate polymer," DE, FR, IT, GB n°. EP0068804B1, 1983.

[83] V. N. Ignatov *et al.*, "New Catalysts for Bisphenol A Polycarbonate Melt Polymerisation, 2. Polymer Synthesis and Characterisation," *Macromolecular Chemistry and Physics,* vol. 202, n°. 9, p. 4, 2001, 1946.

[84] B. G. Woo, K. W. Choi et S. H. Lee, "Melt polymerization of bisphenol-A and diphenyl carbonate in a semibtach reactor," *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 80, n°. 8, p. 14, 2001, 1253.

[85] M. Ito *et al.*, "A simple and convenient synthesis of alkyl azides under mild conditions," *Synthesis,* vol. 4, p. 3, 1995, 376.

[86] J. Haase, "Large scale preparation and usage of azides," dans *Organic Azides*, S. Bräse et K. Banert, Édit. Chicester, UK: Wiley, 2010.

[87] S. Sonawane *et al.*, "Isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer with bis-propargylhydroquinone," *Propellants Explosives Pyrotechnics,* vol. 42, p. 8, 2016, 386.

[88] T. H. Hagen *et al.*, "Curing of glycidyl azide polymer (GAP) diol using isocyanate, isocyanate-free, synchronous dual, and sequential dual curing systems," *Propellants Explosives Pyrotechnics,* vol. 35, p. 11, 2010, 1.

[89] M. Araya, J. C. St-Charles et C. Dubois, "Investigations on non-isocyanate based reticulation of glycidyl azide pre-polymers," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics,* vol. 44, p. 7, 2019, 769.

[90] J. C. St-Charles et C. Dubois, "Preparation of azido polycarbonates via bulk polymerization of halogenated diols " *Propellants Explosives Pyrotechnics,* vol. 45, n°. 2, 2020.

[91] M. S. Eroğlu et O. Güven, "Characterization of network structure of poly(glycidyl azide) elastomers by swelling, solubility and mechanical measurements," *Polymer,* vol. 39, p. 4, 1998, 1173.

[92] E. Landsem *et al.*, "Isocyanate-free and dual curing of smokeless composite rocket propellant," *Propellants Explosives Pyrotechnics,* vol. 38, p. 12, 2013, 785.

[93] T. Jarosz *et al.*, "Glycidyl azide polymer and its derivatives-Versatile binders for explosives and pyrotechnics: Tutorial review of recent progress," *Molecules,* vol. 24, p. 45, 2019, 4475.

[94] ASTM D638, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics,* 2014.

[95] H. B. Song, A. Baranek et C. N. Bowman, "Kinetics of bulk photo-initiated copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC)," *Polymer chemistry,* vol. 7, p. 10, 2016, 603.

[96] S. Brochu et G. Ampleman, "Synthesis and Characterization of Glycidyl Azide Polymers Using Isotactic and Chiral Poly(epichlorohydrin)s," *Macromolecules,* vol. 29, n°. 17, p. 7, 1996, 5539.

[97] K. Guo *et al.*, "Synthesis of Poly(3,3-Bis-Azidomethyl Oxetane) via Direct Azidation of Poly(3,3-Bis-Bromo Oxetane)," *Propellants Explosives Pyrotechnics,* vol. 35, p. 2, 2010, 423.

[98] G. S. Yakovleva, R. K. Kurbangalina et L. N. Stesik, "Detonation properties of ammonium azide," *Combustion, Explosion and Shock Waves,* vol. 13, n°. 3, p. 3, 1977, 405.

[99] D. Schweitzer, "An Improved Synthesis of Tetramethylammonium Azide," *Croatica Chemica Acta,* vol. 74, n°. 2, p. 4, 2001, 415.

[100] M. Jafarzadeh, "Trimethylsilyl Azide (TMSN3): A Versatile Reagent in Organic Synthesis," *Synlett,* vol. 13, p. 2, 2007, 2144.

[101] C. Wentrup, "Flash Vacuum Pyrolysis of Azides, Triazoles, and Tetrazoles," *Chemical Reviews,* vol. 117, p. 62, 2017, 4562.

[102] J. H. Park *et al.*, "Preparation of High-Molecular-Weight Aliphatic Polycarbonates by Condensation Polymerization of Diols and Dimethyl Carbonate," *Macromolecules,* vol. 46, n°. 9, p. 3301-3308, 2013, 3301.

[103] A. Bornadel *et al.*, "Six-membered cyclic carbonates from trimethylolpropane: Lipase-mediated synthesis in a flow reactor and in silico evaluation of the reaction," *Biotechnology Progress,* vol. 33, n°. 2, p. 8, 2017, 375.

[104] N. P. Peet, "More On Sodium Azide (Letter to the editors)," *Chemical & Engineering news,* vol. 88, n°. 24, 2010, 4.

[105] P. S. Starcher, D. L. MacPeek et B. Phillips, "Process for the production of butadiene dioxide," United States n°. 2,861,064, 1958.

[106] E. J. Vanderberg, "Polymerization of epoxides," United States n°. 4,009,128, 1977.

[107] M.-R. Huang *et al.*, "Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile," *Reactive and Functional Polymers,* vol. 59, n°. 1, p. 53-61, 2004.

[108] D. Fischer, T. M. Klapötke et J. Stierstorfer, "Oxalylhydrazinium Nitrate and Dinitrate—Efficiency Meets Performance," *Journal of Energetic Materials,* vol. 32, n°. 1, p. 37-49, 2013.

[109] "Guanidine and Derivatives," dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.

[110] *Gouvernement du Canada: Chemical Weapons Convention Implementation Act (S.C. 1995, c. 25) - Loi de mise en œuvre de la Convention sur les armes chimiques (L.C. 1995, ch. 25), Tableau 3A.*

[111] A. D. Kshirsagar *et al.*, "Microwave-mediated synthesis of poly{[p-(azidomethyl)styrene]-co-(5-vinyltetrazole)} as an energetic polymer," *Chemistry of Heterocyclic Compounds,* vol. 53, n°. 10, p. 4, 2017, 1090.

[112] A. Hassner et M. Stern, "Synthesis of Alkyl Azides with a Polymeric Reagent," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,* vol. 25, n°. 5, p. 2, 1986, 478.

[113] M. Keshavarz *et al.*, "Macroporous polymer supported azide and nanocopper (I): efficient and reusable reagent and catalyst for multicomponent click synthesis of 1,4-disubstituted-1H-1,2,3-triazoles from benzyl halides," *Springer plus,* vol. 2, n°. 64, 2013.

[114] D. H. Drewry, D. M. Coe et S. Poon, "Solid-supported reagents in organic synthesis," *Med Res Rev.,* vol. 19, n°. 2, p. 52, 1999, 97.

ANNEXE A SPECTRES RMN ADDITIONNELS

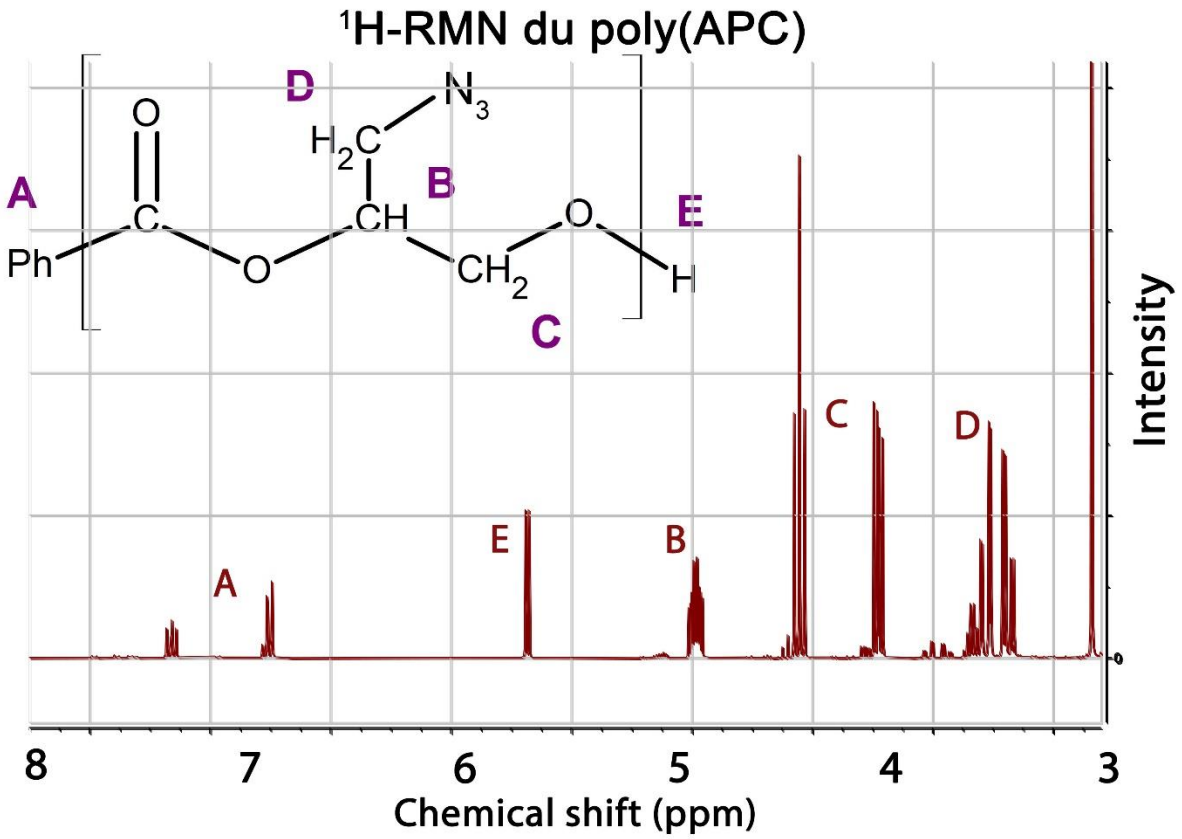

Figure 9.1. Exemple de specrre RMN (^{1}H) du poly(APC) dans le DMSO-d_6.

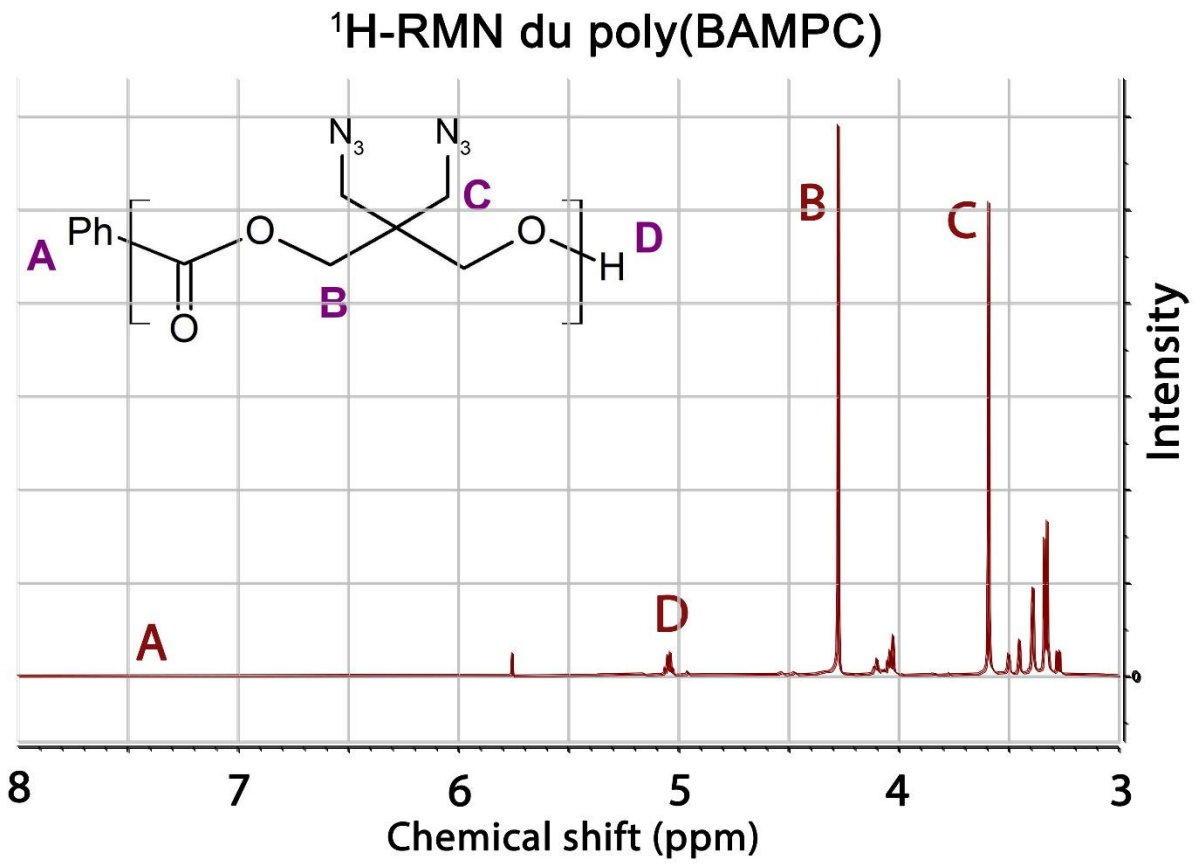

Figure 9.2. Exemple de spectre ^{1}H RMN du poly(BAMPC) dans le DMSO-d_6.