



HAL
open science

Synthèse et Caractérisation de POSS (Polyhedral Oligomeric SilSesquioxane) greffé POE. Application aux Systèmes Epoxy-Amine à base Aqueuse

Thi Bich Viet Nguyen

► **To cite this version:**

Thi Bich Viet Nguyen. Synthèse et Caractérisation de POSS (Polyhedral Oligomeric SilSesquioxane) greffé POE. Application aux Systèmes Epoxy-Amine à base Aqueuse. Chimie. Université du Sud Toulon Var, 2010. Français. NNT: . tel-00617530

HAL Id: tel-00617530

<https://theses.hal.science/tel-00617530>

Submitted on 29 Aug 2011

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

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

ACADEMIE DE NICE
UNIVERSITE DU SUD TOULON VAR

THÈSE

Présentée à l'Université du Sud Toulon-Var pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

En Chimie et Physico-Chimie des Polymères



**Synthèse et Caractérisation de POSS (Polyhedral
Oligomeric SilSesquioxane) greffé POE.
Application aux Systèmes Epoxy-Amine à base Aqueuse**

Par

Thi Bich Viet NGUYEN

Soutenue le 17 Décembre 2010 devant un jury composé de :

Mr Nicolas SBIRRAZZUOLI <i>Professeur, Université de Nice-Sophia Antipolis</i>	Président
Mme Elodie BOURGEAT-LAMI <i>Directeur de recherche, Laboratoire LCPP – CNRS Lyon</i>	Rapporteur
Mme Jocelyne GALY <i>Directeur de recherche, Laboratoire IMP/LMM – INSA Lyon</i>	Rapporteur
Mr André MARGAILLAN <i>Professeur, Université du Sud Toulon-Var</i>	Directeur de thèse
Mr François-Xavier PERRIN <i>Maître de Conférences, HDR, Université du Sud Toulon-Var</i>	Examineur
Mme TRAN Thi My Linh <i>Professeur, Université des Sciences de Hanoi</i>	Invitée

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM) en collaboration avec la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences Naturelles de Hanoi.

Je tiens tout d'abord à remercier les professeurs Jean-Louis Vernet et André Margailan qui m'ont respectivement permis de commencer et de continuer cette thèse dans leur laboratoire, et qui m'ont toujours encouragée et soutenue au long de ces années. Qu'ils soient assurés de toute ma reconnaissance.

J'exprime également toute ma gratitude au Dr. François-Xavier Perrin, qui me suit avec patience et enthousiasme tout au long de cette thèse, et qui a substantiellement marqué ce travail sur le plan scientifique. Outre les nombreux conseils pertinents et stimulants qu'il m'a prodigués avec générosité, je le remercie pour sa disponibilité, en particulier pour ces derniers temps, qui m'a permis de bénéficier pleinement de ses connaissances, de sa rigueur et de sa gentillesse.

J'aimerais par ailleurs souligner la contribution précieuse de Madame le Professeur TRAN thi My Linh, responsable du laboratoire d'accueil à Hanoi. Je la remercie vivement pour son accueil chaleureux, son soutien et ses nombreux conseils pendant mes différents déplacements à Hanoi.

Je suis très honorée que Mesdames les directeurs de recherche Elodie Bourgeat-Lami et Jocelyne Galy aient accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur Nicolas Sbirrazzuoli d'avoir accepté d'être Président de mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements vont également à l'ensemble des membres du laboratoire MAPIEM avec qui il m'a été très agréable de travailler, de discuter et de partager les moments de détente. Je voudrais remercier tout particulièrement Catherine Branger pour son co-encadrement pendant quelque temps au début de cette thèse, Brigitte Gedoux et Brigitte Tanguy pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur dévouement tout au long de ces années.

Je ne saurais terminer sans exprimer tous mes sentiments à mes parents et beaux-parents, à mon mari, à mon fils et à mon grand frère, à qui je dédicace ce travail. Sans leur soutien et leur encouragement à tout instant, je n'aurais jamais pu atteindre ce but.

Avant-propos

Cet ouvrage est composé de six chapitres. Pour chacun d'entre eux, vous trouverez au début, un sommaire et à la fin les références bibliographiques. La numérotation des figures, schémas, tableaux et équations est propre à chaque chapitre.

Bonne lecture !

Liste des principales abréviations

Seules les abréviations et acronymes utilisés régulièrement au cours du document sont répertoriés ici. Le choix de garder quelques acronymes « anglophones », notamment pour les techniques de caractérisation, est délibéré et vise à éviter toute confusion.

Produits chimiques (monomères, polymères, solvants...)

OE	Oxyde d'éthylène
PEG	Polyéthylène glycol
POE5K, 2K, 750, 350	Poly(oxyde d'éthylène) de masse molaire 5000, 2000, 750 et 350 g.mol ⁻¹ respectivement.
MPEG	Polyéthylène glycol monométhyléther
POSS	Polysilsesquioxanes polyédriques (<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i>), (RSiO _{1,5}) _n
T ₈ ^H	Hydridosilsesquioxane, [Si ₈ O ₁₂ H ₈]
Q ₈ M ₈ ^H	Octakis(hydrodimethylsiloxyl)octasilsesquioxane, [Si ₈ O ₁₂](OSi(CH ₃) ₂ H) ₈ ;
Les lettres M, D, T, Q utilisées dans les formules désignent les cubes silsesquioxane dont l'atome Si est lié à 1, 2, 3, 4 liaisons O-Si respectivement.	
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE	[Si ₈ O ₁₂](OSi(CH ₃) ₂ H) ₇ (OSi(CH ₃) ₂ -POE)
R ₇ T ₇ X	[Si ₈ O ₁₂ R ₇ X] où R : groupement alkyle, X : H, halogène (Cl, I), amine (NH ₂)
R ₇ Q ₈ M ₈ -POE	[Si ₈ O ₁₂](OSi(CH ₃) ₂ R) ₇ (OSi(CH ₃) ₂ -POE) où R : groupement alkyle
DPH	Diphényl hexatriène
DGEBA	époxy Di-Glycidyl Ether de Bisphenol A
Jeffamine T403	Polyoxypropylène triamine
Tergitol NP40	nonylphénol polyéthoxylate
TsO-POE	Tosylate de POE

Techniques d'analyse

ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
GPC	Chromatographie par Perméation de Gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>)
WAXD	Diffraction de rayons X aux grands angles (<i>Wide Angle X-ray Diffraction</i>)
RMN	Spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire
IRTF	Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier
UV-Vis	Spectroscopie ultraviolet-visible

Paramètres physiques et nomenclatures diverses

CMC	Concentration Micellaire Critique
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
I_p	Indice de polymolécularité
T_g	Température de transition vitreuse (<i>Glass-transition temperature</i>)
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ΔH_f	Enthalpie de fusion
X_c	Taux de cristallinité
HLB	Balance hydrophile/hydrophobe
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
η_{sp}	Viscosité spécifique
η_{red}	Viscosité réduite
R_v	Rayon hydrodynamique viscosimétrique

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES POSS AMPHIPHILES.....	5
I.1 Généralités sur les POSS.....	7
I.1.1 Structure des POSS	7
I.1.2 Intérêt des POSS.....	9
I.1.3 Synthèse des POSS	10
I.1.3.1 Stratégies de synthèse	10
I.1.3.2 Synthèse des POSS précurseurs.....	12
I.1.4 POSS dans les chaînes polymère linéaires	14
I.2 POSS amphiphiles.....	15
I.2.1 Synthèse de POSS amphiphiles	15
I.2.1.1 La voie polymérisation in situ.....	15
I.2.1.2 La voie greffage sur polymère préformé.....	18
I.2.1.2.1 POSS amphiphiles monosubstitués	18
I.2.1.2.2 POSS amphiphiles multisubstitués.....	21
I.2.2 Propriétés des POSS-POE amphiphiles	23
I.2.2.1 Organisation des POSS-POE	23
I.2.2.2 Propriétés thermiques.....	24
I.2.2.3 Comportement dans l'eau des POSS POE amphiphiles.....	25
Références.....	28
CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE POSS AMPHIPHILES A BASE DE POE	33
II.1 Introduction.....	35
II.2 Synthèse de POSS amphiphiles par voie « corner-capping »	37
II.2.1 Synthèse de POSS précurseurs	38
II.2.1.1 Synthèse de trisilanol	38
II.2.1.2 Synthèse de POSS halogénés.....	41
II.2.1.2.1 Synthèse de POSS-Cl.....	41
II.2.1.2.2 Synthèse de POSS-I.....	42

II.2.1.3	Synthèse de POSS-NH ₂	43
II.2.1.4	Synthèse de POSS-H.....	45
II.2.2	Synthèse de (Cy-pentyle) ₇ T ₈ -POE.....	46
II.2.2.1	Greffage par réaction Williamson via POSS halogénés.....	46
II.2.2.1.1	Réaction modèle	46
II.2.2.1.2	Greffage de POE sur le POSS chloré.....	48
II.2.2.1.3	Greffage de POE sur le POSS iodé.....	49
II.2.2.2	Greffage de POE sur le POSS aminé.....	51
II.2.2.2.1	Synthèse de tosylate de POE.....	51
II.2.2.2.2	Greffage du POE sur le POSS à partir du tosylate.....	52
II.2.2.3	Greffage de POE par réaction d'hydrosilylation du POSS-H	53
II.2.3	Résumé et discussion.....	55
II.3	Synthèse de POSS amphiphiles par voie « hydrosilylation ».....	56
II.3.1	Synthèse de Q ₈ M ₈ ^H	56
II.3.2	Synthèse d'allyle-POE.....	58
II.3.3	Synthèse de série Q ₈ M ₈ H ₇ -POE	59
II.3.4	Synthèse de série R ₇ -Q ₈ M ₈ -POE	65
	Références.....	73
CHAPITRE III : MORPHOLOGIE ET PROPRIETES THERMIQUES DES POSS-POE AMPHIPHILES		75
III.1	Transitions thermiques des POSS-POE.....	77
III.1.1	Allyle-POE	79
III.1.2	POSS-POE.....	80
II.1.2.1	Effet de la longueur des chaînes POE.....	82
II.1.2.2	Effet des groupements alkyle	83
III.2	Etude WAXD des POSS-POE	85
III.3	Dégradation thermique des POSS-POE	88
III.3.1	Dégradation sous atmosphère inerte.....	90
II.3.1.1	Effet de la longueur de chaîne POE.....	91
II.3.1.2	Effet des groupements alkyles	92

III.3.2	Dégradation sous air	93
	Références	96
CHAPITRE IV : COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX DES POSS		
	AMPHIPHILES	99
IV.1	La balance hydrophile/hydrophobe (HLB)	101
IV.2	Viscosité des solutions aqueuses diluées de POSS-POE.....	102
IV.2.1	Rappel sur la viscosité	102
IV.2.2	Etude viscosimétrique des POSS-POE en solution aqueuse diluée	103
IV.3	Agrégation des POSS-POE	112
IV.3.1	Détermination de CMC par mesures spectrométriques UV-Vis.....	112
IV.3.2	Effet des groupements hydrophobes.....	115
IV.3.3	Influence de la longueur de la chaîne POE.....	116
	Références	120
CHAPITRE V : APPLICATION DES POSS-POE AUX SYSTEMES EPOXY-		
AMINE A BASE AQUEUSE		
	123	
V.1	Présentation du système modèle époxy-amine	125
V.2	Emulsification des systèmes époxy	126
V.2.1	Observation au microscope optique – Distribution de taille des gouttelettes	128
V.2.2	Stabilité dans le temps	131
V.3	Formation et caractérisation des réseaux époxy-amine à base aqueuse	135
V.3.1	Formation des films libres	135
V.3.2	Caractérisation des films libres.....	138
V.3.2.1	Détermination du taux de conversion par IRTF.....	139
V.3.2.2	Propriété de surface.....	140
V.3.2.3	Transitions thermiques.....	142

V.3.2.4	Stabilité thermique	145
V.3.2.4.1	Sous atmosphère inerte (azote)	145
V.3.2.4.2	Sous atmosphère oxydante (air).....	149
Références		152
CHAPITRE VI : PARTIE EXPERIMENTALE		153
VI.1 Synthèse des POSS amphiphiles à base de POE – Chapitre II		157
VI.1.1	Techniques de caractérisation.....	157
VI.1.1.1	Spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	157
VI.1.1.2	Analyse élémentaire (AE).....	157
VI.1.1.3	Chromatographie par Perméation de Gel (GPC)	157
VI.1.1.4	Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	158
VI.1.1.5	Matériels	158
VI.1.2	Synthèse de POSS amphiphiles par voie « corner-capping »	159
VI.1.2.1	Synthèse de POSS précurseurs	159
VI.1.2.1.1	Synthèse du trisilanol (c-C ₃ H ₉) ₇ Si ₇ O ₉ (OH) ₃	159
VI.1.2.1.2	Synthèse des POSS halogénés	159
VI.1.2.1.3	Synthèse du POSS-NH ₂	160
VI.1.2.1.4	Synthèse du POSS-H	161
VI.1.2.2	Greffage de chaîne POE sur le cube POSS.....	161
VI.1.2.2.1	Greffage par réaction Williamson via un POSS halogéné	161
VI.1.2.2.2	Greffage via un POSS-NH ₂	162
VI.1.2.2.3	Hydrosilylation via POSS-H.....	163
VI.1.3	Synthèse de POSS amphiphiles par voie hydrosilylation.....	163
VI.1.3.1	Synthèse de Q ₈ M ₈ ^H	163
VI.1.3.2	Synthèse d'allyle-POE (POE 350, 750, 2K et 5K)	164
VI.1.3.3	Synthèse de Q ₈ M ₈ H ₇ -POE (POE 350, 750, 2K et 5K).....	165
VI.1.3.4	Synthèse de série R ₇ -POSS-POE (R= n-pentyle, i-pentyle, n-hexyle, i-hexyle, n-heptyle, n-octyle).....	166
VI.1.4	Caractéristiques des MPEG utilisés	170
VI.1.5	Résultats d'analyse élémentaire des POSS-POE	171

VI.2 Morphologie et propriétés thermiques des POSS-POE amphiphiles-	
Chapitre III.....	172
VI.2.1 Analyse de Diffraction des Rayons X aux grands angles (WAXD)	172
VI.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	172
VI.2.3 Analyse thermo gravimétrique (ATG).....	173
VI.3 Comportement en milieu aqueux des POSS-POE amphiphiles – Chapitre IV	
.....	177
CONCLUSION GENERALE.....	199

Introduction générale

Dans la lutte contre la formation excessive d’ozone troposphérique (mauvais ozone) ainsi que les effets indésirables des COV (Composés Organiques Volatils) sur la santé, les Etats membres de l’Union Européen ont établi le 11 mars 1999 la Directive 1999/13/CE, obligeant tous les secteurs qui utilisent des solvants de réduire les émissions de COV dans l’atmosphère. Dans le domaine des revêtements, les peintures conventionnelles contiennent un taux élevé de solvant organique (de l’ordre de 60%) et sont des sources de rejets de COV importantes. Une peinture conventionnelle est généralement composée de résines, solvants, pigments, charges et additifs. La toxicité spécifique des peintures en phase solvant est surtout liée à la présence de fortes quantités de solvants organiques, responsables essentiellement d’une neurotoxicité centrale et périphérique, de dermatoses et de toxicité hépato-rénale. En outre, en raison de leur inflammabilité et de leur explosivité, des mesures de prévention et de protection s’imposent lors de leur stockage et de leur manipulation.

Une des solutions de réduction à la source des émissions de COV sera donc d’utiliser des peintures contenant moins ou pas de solvants. Pour cette raison, les peintures en phase aqueuse sont développées et largement utilisées comme alternatives pour remplacer les peintures à solvants. Leur production a augmenté de façon importante à partir des années 1970.

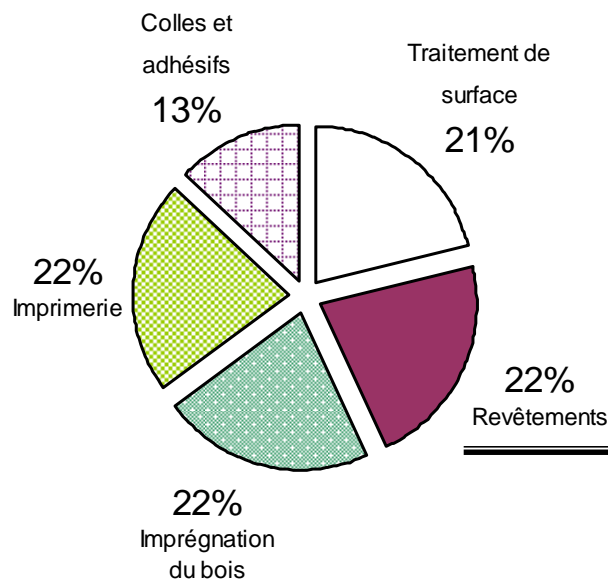


Figure 1. Répartition des émissions de solvants par secteur d’activité industrielle (source CITEPA 1995)

Les peintures en phase aqueuse peuvent être hydrodiluable ou hydrosoluble. Les peintures hydrodilubles contiennent en général des tensioactifs (agent dispersant, agent mouillant, etc.) qui ont souvent des effets négatifs sur les performances des systèmes réticulés. Ils peuvent par exemple

- ✚ avoir un effet sur l'interdiffusion des chaînes polymères,
- ✚ migrer à l'interface film-substrat et provoquer ainsi une perte d'adhérence,
- ✚ limiter la déformation des particules, provoquant ainsi la formation de vides qui augmentent la sensibilité à l'eau du revêtement,
- ✚ augmenter le collant et diminuer la brillance en migrant à l'interface air-film

Les oligosilsesquioxanes polyédriques, connus sous l'abréviation POSS pour **Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane**, sont constitués d'un cœur inorganique tridimensionnel parfaitement défini composé de silicium et d'oxygène ($\text{SiO}_{1,5}$) et de groupements organiques périphériques réactifs ou non réactifs. Ces objets dont la taille est de l'ordre du nm, présentent l'avantage d'avoir une structure organique facilement modulable selon la propriété visée. La problématique liée à l'incorporation de ces clusters dans un polymère concerne essentiellement la compréhension de la relation entre la structure organique du POSS, sa nanostructuration au sein du matériau et les propriétés thermiques, mécaniques, etc. du polymère modifié. L'incorporation de dérivés POSS dans les matériaux polymères peut conduire à améliorer leurs propriétés, telles que, les propriétés mécaniques, l'inertie chimique ou la stabilité thermique et notamment la tenue au feu. Ces améliorations ont été constatées avec une large gamme de systèmes thermoplastiques et thermodurcissables [1].

Bien que les études des dérivés de POSS soient de plus en plus abondantes, peu d'études se sont portées sur des structures POSS à propriétés amphiphiles. Dans ce travail nous allons nous orienter vers la synthèse des POSS-POE amphiphiles susceptibles de jouer le rôle d'émulsifiant de systèmes époxy-amine à base aqueuse. Les propriétés des films réticulés obtenus seront comparées aux propriétés d'un système époxy-amine modèle préparé à partir d'un tensioactif non ionique conventionnel nonylphénoxy polyéthoxyéthanol.

[1] T.S. Haddad, R. Stapleton, H.G. Jeon, P.T. Mather, J.D. Lichtenhan, S. Phillips *Polym. Prepr.* **1999**, *40*, 496-497

Le premier chapitre portera sur une étude bibliographique des POSS amphiphiles portant sur les méthodes de synthèse de ces structures ainsi que sur leurs propriétés thermiques et leur comportement en milieu aqueux.

Dans un deuxième chapitre, nous exposerons les résultats obtenus relatifs à la synthèse des POSS-POE amphiphiles.

Le troisième chapitre décrit la morphologie et les propriétés thermiques des produits à l'état solide à savoir les transitions thermiques en DSC et la stabilité thermique en ATG sous atmosphère inerte et oxydante.

Dans le quatrième chapitre, notre intérêt se portera sur le comportement en solution aqueuse des POSS-POE par des études de viscosimétrie et de détermination de CMC (concentration micellaire critique) en spectrométrie UV-Vis.

Le cinquième chapitre visera à étudier l'incorporation des POSS-POE en tant qu'émulsifiant dans les systèmes époxy via une étude granulométrique des émulsions époxy puis une étude des réseaux époxy-amine réticulés. La première partie concernera l'élaboration et l'observation au microscope optique de ces émulsions. La seconde partie sera centrée sur la caractérisation des films libres réalisés à partir de ces émulsions.

Le dernier chapitre sera consacré à la partie expérimentale. L'ensemble des protocoles expérimentaux utilisés dans les Chapitres 2, 3, 4 et 5 de la Thèse sera décrit. Des résultats complémentaires seront également présentés dans ce dernier chapitre.

Chapitre I

Etat de l'art sur les POSS amphiphiles

Sommaire

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES POSS AMPHIPHILES	5
I.1 Généralités sur les POSS	7
I.1.1 Structure des POSS.....	7
I.1.2 Intérêt des POSS	9
I.1.3 Synthèse des POSS	10
I.1.3.1 Stratégies de synthèse.....	10
I.1.3.2 Synthèse des POSS précurseurs	12
I.1.4 POSS dans les chaînes polymère linéaires	14
I.2 POSS amphiphiles	15
I.2.1 Synthèse de POSS amphiphiles	15
I.2.1.1 La voie polymérisation in situ	15
I.2.1.2 La voie greffage sur polymère préformé	18
I.2.1.2.1 POSS amphiphiles monosubstitués.....	18
I.2.1.2.2 POSS amphiphiles multisubstitués	21
I.2.2 Propriétés des POSS-POE amphiphiles.....	23
I.2.2.1 Organisation des POSS-POE.....	23
I.2.2.2 Propriétés thermiques	24
I.2.2.3 Comportement dans l'eau des POSS POE amphiphiles.....	25
Références	28

I.1 Généralités sur les POSS

I.1.1 Structure des POSS

Le terme polysilsesquioxane ou oligosilsesquioxane se réfère à des composés de formule $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, où R est un hydrogène ou un groupement carboné. Les oligosilsesquioxanes se présentent sous la forme de structures aléatoires, bidimensionnelles dites « échelle », ou « cage » totalement ou partiellement condensées (figure I-1) [1,2].

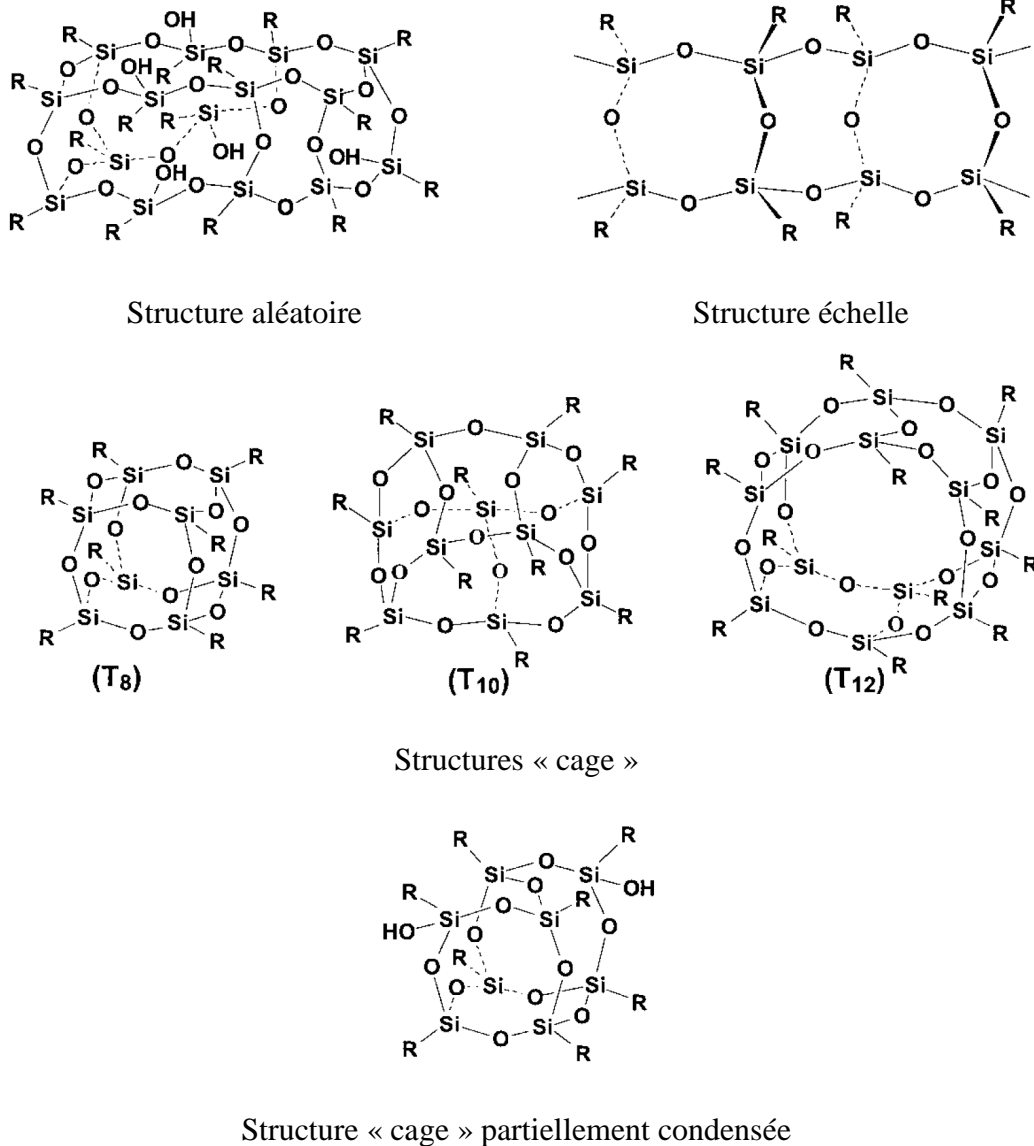


Figure I-1. Structure des oligosilsesquioxanes d'après Li [1]

Les oligosilsesquioxanes possédant l'architecture "cage" avec n (pair) = 6-18 sont connus sous l'abréviation POSS pour **Polyhedral Oligomeric SilSesquioxane**. Les POSS sont constitués d'un cœur inorganique tridimensionnel parfaitement défini composé de silicium et d'oxygène ($\text{SiO}_{1,5}$). Les atomes de silicium occupent les sommets du polyèdre tandis que les atomes d'oxygène se trouvent au milieu de chaque arête. Le cœur inorganique est couvert par des substituants organiques liés de façon covalente aux atomes de silicium. [1].

Les cages POSS sont désignées en précisant le type (M, D, T ou Q pour un Si lié à un, deux, trois ou quatre atomes d'oxygène) et le nombre d'atome de silicium de la cage centrale. Ainsi, un POSS constitué de n atomes de silicium de type T est désigné T_n . Par exemple, les POSS dont les huit atomes de silicium sont liés à des atomes d'hydrogène ou des groupements diméthylsilyle sont souvent notés T_8^H et $Q_8M_8^H$ respectivement (figure I-2).

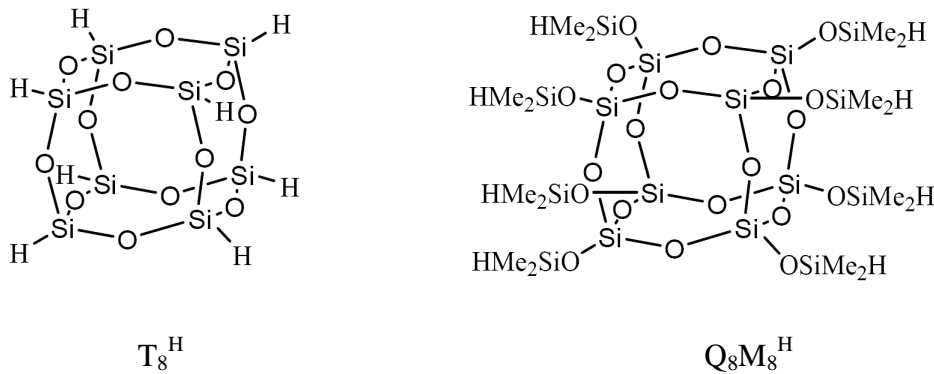


Figure I-2. Structures T_8^H et $Q_8M_8^H$

Les POSS dérivés des cages T_8 et Q_8 sont les plus étudiés car ils sont facilement synthétisés. Avec des tailles de 1 à 3 nm de diamètre, ces POSS peuvent être considérés comme les plus petites particules de silice. Toutefois, contrairement aux charges de silice conventionnelles, chaque molécule POSS contient des substituants organiques sur sa surface extérieure (figure I-3) qui rendent la nanostructure POSS compatibles avec les polymères, les systèmes biologiques, ou des surfaces. Ces groupements peuvent être inertes ou réactifs. Par exemple, des POSS monofonctionnels de formule R_7T_8X avec R = éthyle, isobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou phényle et X = alcool, vinyle, époxy, polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle) ou polynorbornène ont été étudiés [3-12].

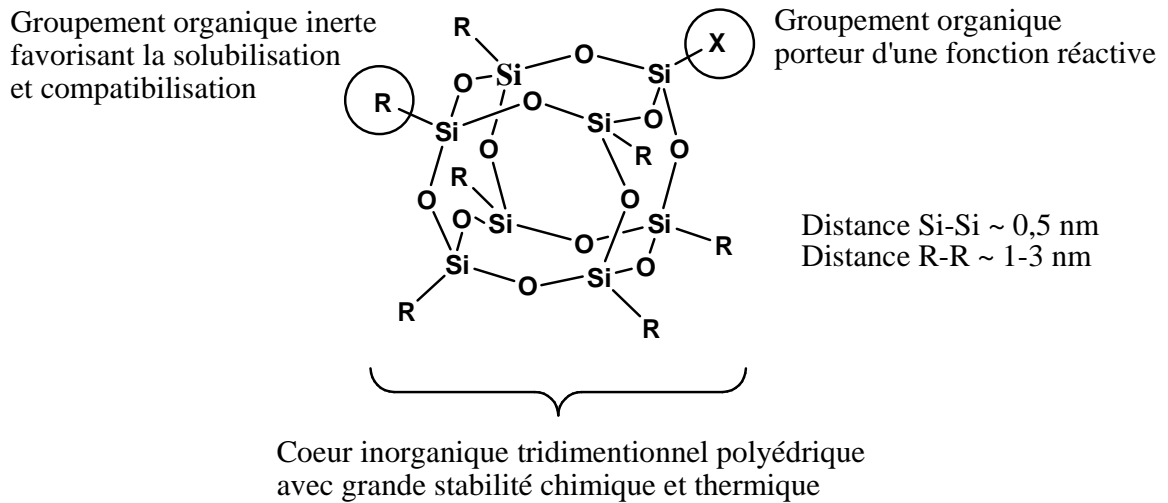


Figure I-3. Structure POSS de formule R_7T_8X

Selon le nombre de substituants réactifs, les POSS peuvent être classés en trois catégories [13]:

- **POSS non fonctionnel** ou « *silice moléculaire* » : tous les groupements organiques sont inertes.
- **POSS monofonctionnel** : sept groupements inertes et une seule fonction réactive ou polymérisable.
- **POSS multifonctionnel** : le nombre de fonctions réactives varie entre 2 et 8. Le plus souvent, les 8 atomes de silicium sont liés à des groupements réactifs. Dans ce cas, on parle d'un « OctaPOSS ». Les POSS de fonctionnalité intermédiaire (de 2 à 7) sont plus rares [14-17].

I.1.2 Intérêt des POSS

Les particularités des POSS illustrées ci-après font qu'ils attirent de plus en plus l'attention, non seulement dans la recherche fondamentale mais aussi dans de nombreux domaines d'applications [18-28].

- Les POSS ont une taille nanométrique et une structure isotrope.
- Les POSS ont un caractère hybride organique/inorganique intrinsèque et associent les caractéristiques de la cage inorganique et des substituants

organiques autour de la cage. La cage inorganique possède une excellente inertie thermique et chimique. Seules des conditions agressives, comme un traitement à l'acide fluorhydrique, peuvent briser ces liaisons et détruire l'édifice inorganique [29,30]. De plus, grâce à sa géométrie fermée, le cœur inorganique est d'une grande rigidité. Concernant la partie organique, elle sert à compatibiliser le cœur inorganique avec le milieu organique environnant. Cette capacité intrinsèque à développer des interactions favorables avec un milieu organique (polymère, solvant) est un énorme avantage par rapport aux nanocharges conventionnelles qui nécessitent un traitement de surface pour les rendre organophiles.

- Il est facile de générer une grande variété d'architectures POSS-polymère en modulant la fonctionnalité et la nature des substituants organiques du POSS [31].

L'utilisation de produits à base de POSS, de plus en plus demandée ces dernières années, a incité un groupe industriel (Edwards Air Force Base, USA) à développer un procédé à grande échelle afin de produire les POSS monomères et les POSS réactifs [25-28]. Le succès a été immédiat et a permis à ce groupe de commercialiser depuis quelques années les POSS fonctionnels via la Compagnie Hybrid Plastics (<http://www.hybridplastics.com/>).

I.1.3 Synthèse des POSS

I.1.3.1 Stratégies de synthèse

Bien que les POSS aient été découverts il y a plus de soixante ans (en 1946 par Scott [32]), les difficultés de synthèse ont empêché le développement de ces clusters jusqu'au début des années 1990. Leur émergence est ensuite survenue grâce aux travaux de trois groupes: le groupe de Feher [4,29,33-47] à l'Université de Californie-Irvine, le groupe de Lichtenhan [5,6,12,14,48-50] à l'Air Force Research Laboratory et le groupe de Agaskar à Virginia Polytechnic Institute and State University [51-54]. Feher et Agaskar ont développé de nombreuses méthodes de synthèse et de modification chimique de structure POSS alors que Lichtenhan est le pionnier dans l'utilisation des POSS pour des applications liées aux polymères.

Ces nombreuses réactions, reportées dans les articles de Voronkov [55], de Marcolli [56], de Feher [47], de Li [1] et très récemment de Cordes [57], peuvent être divisées en trois voies de synthèse schématisées dans la figure I-4.

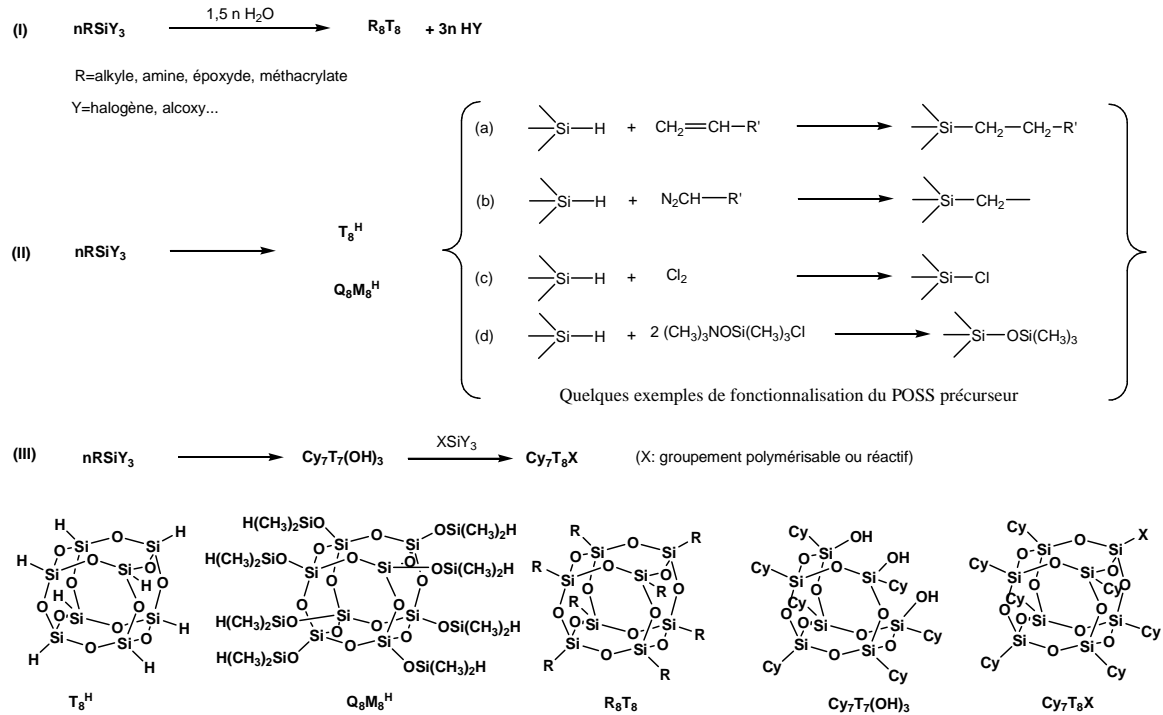


Figure I-4. Principales voies de synthèse des POSS T_8

La première stratégie est une méthode directe qui consiste à former le cœur inorganique tridimensionnel en se servant de la réaction d'hydrolyse/condensation de RSiY_3 où R est un hydrogène ou un groupement organique stable (méthyle, phényle, ou vinyle par exemple) et Y est un substituant réactif (halogène, OH ou OR) [1,2]. Les POSS obtenus via cette voie possèdent huit substituants identiques. Il est également possible de réaliser une réaction de co-hydrolyse/condensation de deux composés de la même famille mais contenant des substituants différents (RSiY_3 et $\text{R}'\text{SiY}_3$, avec $\text{R} \neq \text{R}'$) [56]. Cependant, cette méthode conduit souvent à un mélange de produits de différentes fonctionnalités et qu'il est difficile de purifier.

La seconde voie est une méthode en deux étapes. Elle consiste tout d'abord à préparer des POSS précurseurs de type T_8 , Q_8M_8 , puis à les fonctionnaliser sans modifier la cage inorganique. Les POSS précurseurs sont essentiellement des POSS porteurs de fonctions silane (Si-H) et l'anion silicate ($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$). A partir de ces sites réactifs, des groupements organiques peuvent être attachés aux sommets de la cage via des réactions

d'hydrosilylation ou de condensation. Cette stratégie est souvent choisie pour la synthèse des POSS multifonctionnels. La synthèse de POSS monofonctionnel par cette voie est également possible en jouant sur le rapport des réactifs.

La dernière voie, développée par Feher et ses collaborateurs, consiste à fermer la cage non totalement condensée de type $R_7Si_7O_9(OH)_3$ par une réaction « *corner-capping* » (fermeture des sommets, en français). Cette stratégie permet donc de synthétiser sélectivement des POSS monofonctionnels. Cependant, son application reste limitée car la synthèse de silsesquioxanes non totalement condensés est très longue et non sélective et n'est efficace qu'avec un nombre restreint de substituants organiques (cyclopentyle, cyclohexyle, iso-butyle et phényle) [57].

I.1.3.2 Synthèse des POSS précurseurs

Synthèse de T_8^H

A la fin des années 60, Frye et Collins [70] furent les premiers à synthétiser le POSS T_8^H avec un rendement significatif (13%) en réalisant l'hydrolyse/condensation du triméthoxysilane dans un mélange de cyclohexane, acide acétique et acide chlorhydrique concentré.

Le rendement a été sensiblement amélioré par Agaskar [53] à la fin des années 80. La synthèse a été réalisée en milieu biphasique en mélangeant une solution à base de méthanol, d'acide chlorhydrique et de chlorure de fer (III) à une solution de trichlorosilane dans un mélange toluène/hexane. Il en résulte un mélange de cages T_8^H/T_{10}^H avec un rendement de 27 %. Le lavage du mélange à l'hexane permet d'obtenir la cage T_8^H pur avec un rendement proche de 18% (figure I-5).

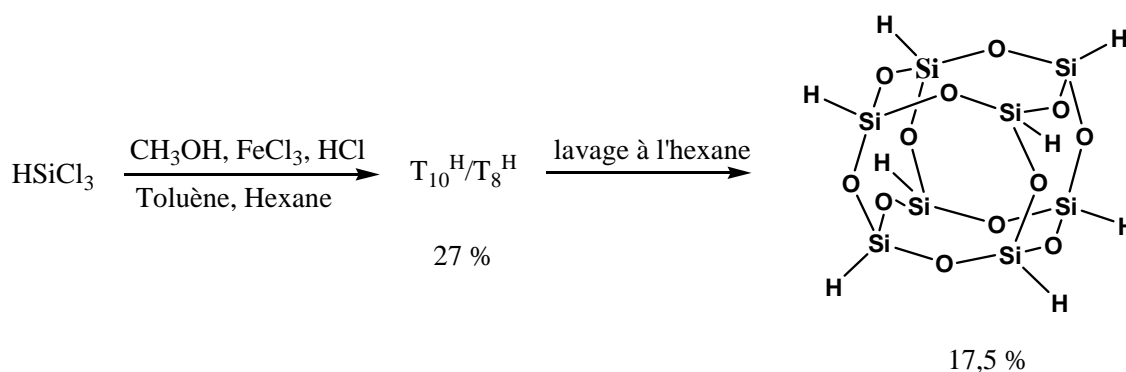


Figure I-5. Méthode de synthèse de POSS T_8^H selon Agaskar [53]

Synthèse de $Q_8M_8^H$

La synthèse de POSS $Q_8M_8^H$ est réalisée en deux étapes [59,60]. La première étape consiste à préparer l'anion silicate $Si_8O_{20}^{8-} (^+NR_4)_8$ à partir de l'hydrolyse/condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) dans un mélange de méthanol, eau, et d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) [59]. La réaction entre l'anion silicate et un excès de diméthylchlorosilane dans l'hexane conduit à la formation de $Q_8M_8^H$ avec un rendement de 85% avant purification (figure I-6).

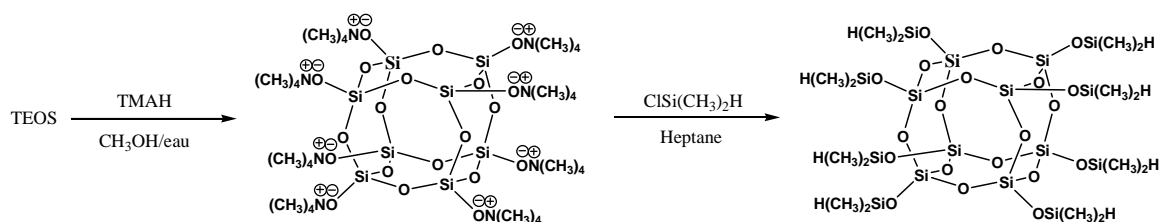


Figure I-6. Méthode de synthèse de $Q_8M_8^H$ (d'après [60])

Par rapport au POSS T_8^H , les sites réactifs Si-H du POSS $Q_8M_8^H$ ne sont pas liés directement à la cage mais par l'intermédiaire d'un espaceur $-Si(CH_3)_2-$.

Synthèse de $R_7T_7(OH)_3$

La synthèse de (Cyclohexyle) $_7T_7(OH)_3$, reportée pour la première fois par Brown et Vogt en 1965 [61], a été réalisée à partir de l'hydrolyse/condensation du cyclohexyltrichlorosilane dans un mélange eau/acétone à température ambiante. Après 4 mois, un mélange 2/3 (Cyclohexyle) $_7T_7(OH)_3$ et 1/3 (Cyclohexyle) $_6T_6$ a été obtenu avec un rendement de 21%. Lorsque la réaction est prolongée pendant 19 mois, le rendement est de 65% avec une proportion (Cyclohexyle) $_7T_7(OH)_3$ / (Cyclohexyle) $_6T_6$ de 10/1.

Feher et ses collaborateurs [34,37] ont optimisé la synthèse de $R_7T_7(OH)_3$ avec R =cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle. La réaction est plus rapide mais on observe une plus grande proportion de produits non désirés. Ainsi, après 12 semaines de réaction, les auteurs obtiennent un mélange de précipités constitué de 45% de $Cy_7T_7(OH)_3$, 40% d'hexamère et 15% d'octamère disilanol (figure I-7). Plusieurs étapes d'extraction et de

reprécipitation dans différents solvants ont été nécessaires pour isoler le POSS trisilanol pur avec un rendement de 8%.

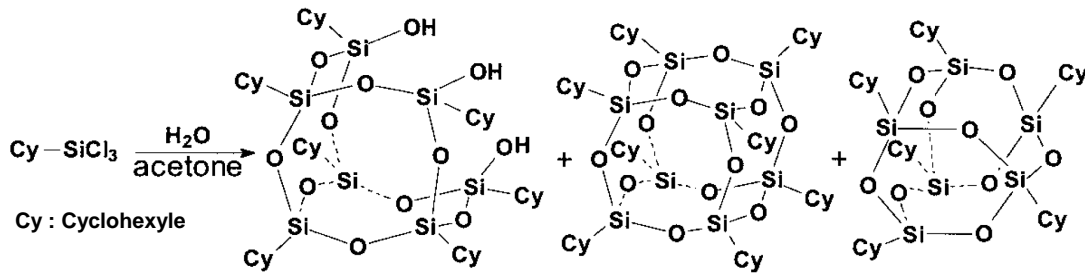


Figure I-7. Méthode de synthèse de R₇T₇(OH)₃ selon Feher [34]

Plus tard, ces auteurs ont reporté la possibilité de transformer un POSS complètement condensé en R₇T₇(OH)₃ [4,29,30]. En particulier, les POSS (cyclohexyle)₇T₇(OH)₃ et (isobutyle)₇T₇(OH)₃ ont été obtenus par un traitement à l'hydroxyde de tétraéthyle ammonium des POSS complètement condensés correspondants [4].

Plus récemment, Pescarmona et ses collaborateurs [62] ont pu synthétiser le R₇T₇(OH)₃ où R=cyclopentyle avec une bonne sélectivité et un rendement de 64% en effectuant la réaction d'hydrolyse-condensation dans l'acétonitrile. Quand R=cyclohexyle, un mélange de différents produits a été obtenu (79%) avec une faible sélectivité du produit désiré. Les auteurs expliquent cette faible sélectivité par une solubilité plus grande du (cyclohexyle)₇T₇(OH)₃ par rapport au (cyclopentyle)₇T₇(OH)₃ dans l'acétonitrile.

I.1.4 POSS dans les chaînes polymère linéaires

La grande variété des POSS disponibles en terme de fonctionnalité et de nature des substituants réactifs a permis d'élaborer un grand nombre de structures hybrides organique-inorganique. La figure I-8 représente les architectures POSS-polymère linéaire accessibles. Les cages POSS sont incorporées soit par copolymérisation [63-67] soit par greffage sur la chaîne polymère préformée [68,69].

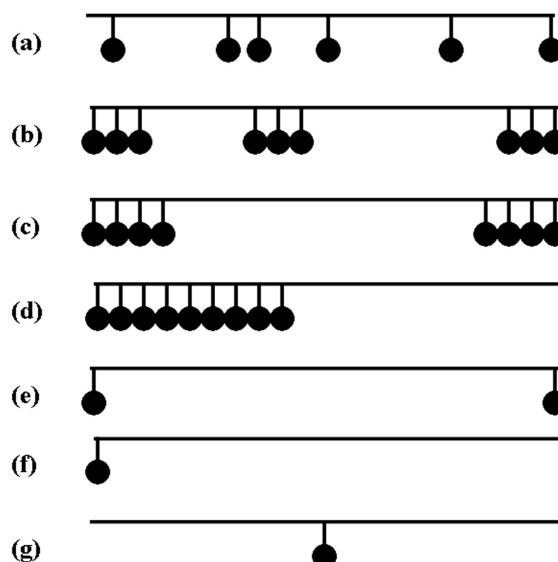


Figure I-8. Représentation schématisée des architectures moléculaires de chaînes polymère linéaires incorporant des cages POSS. (a) aléatoire; (b) en bloc aléatoire; (c) tri-bloc; (d) di-bloc; (e) téléchélique; (f) héli-téléchélique et (g) téléchélique centré. La ligne droite et les cercles pleins représentent la chaîne polymère et les molécules POSS, respectivement [70].

I.2 POSS amphiphiles

I.2.1 Synthèse de POSS amphiphiles

Seuls quelques exemples de POSS amphiphiles à chaînes polymères hydrophiles tels que le polyalcool [69], le polyacide [71] ou le poly(oxyde d'éthylène) (POE) [68,72-77] ont été décrits dans la littérature. Les structures POSS amphiphiles ont été préparées par polymérisation in situ ou par greffage de cages POSS sur des chaînes polymères préformées.

I.2.1.1 La voie polymérisation in situ

Des structures POSS amphiphiles peuvent être préparées par croissance de chaînes polymères à partir d'un POSS-amorceur ou par croissance d'une chaîne polymère à groupements latéraux POSS à partir d'un macro-amorceur PEG.

Ainsi, Zhang et ses collaborateurs [71] ont synthétisé des POSS-poly(acide acrylique) à partir d'un POSS comportant un groupement thiocarbonylthio pouvant être utilisé

comme agent de transfert de chaîne dans la polymérisation radicalaire contrôlé par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT). L'agent de transfert lié à la cage POSS est utilisé pour contrôler la polymérisation radicalaire de l'acrylate de *tert*-butyle (tBA). La dernière étape consiste à hydrolyser la fonction *tert*-butyle du POSS-PtBA par l'acide trifluoroacétique (TFA) afin d'obtenir un POSS amphiphile à chaîne hydrophile poly(acide acrylique).

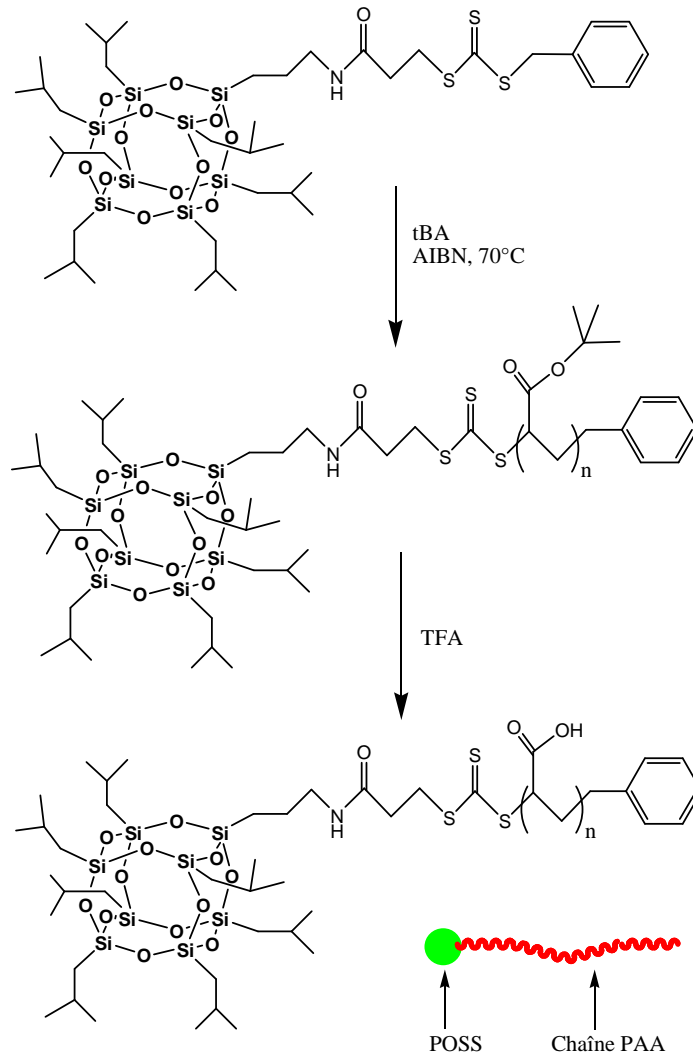


Figure I-9. Synthèse de POSS amphiphile à chaîne poly(acide acrylique) (d'après [71])

Un autre exemple concerne la synthèse de POSS amphiphiles PEG5K-b-P(MA-POSS) et P(MA-POSS)-b-PEG10K-b-P(MA-POSS) par Hussain et ses collaborateurs [72] (figure I-10). Ces structures di et tri-blocs sont obtenues par polymérisation par transfert d'atome (ATRP) du méthacrylate d'isobutyl-POSS ((*i*-butyle)₇T₈-MA) en utilisant un macro-amorceur PEG respectivement mono et di-fonctionnel. Les auteurs ont montré que

le copolymère tribloc se structure en micelles fleur dans l'eau. A une concentration de 8,8 % en masse le copolymère tribloc ou son mélange avec le copolymère dibloc conduit à la formation d'un gel (figure I-11).

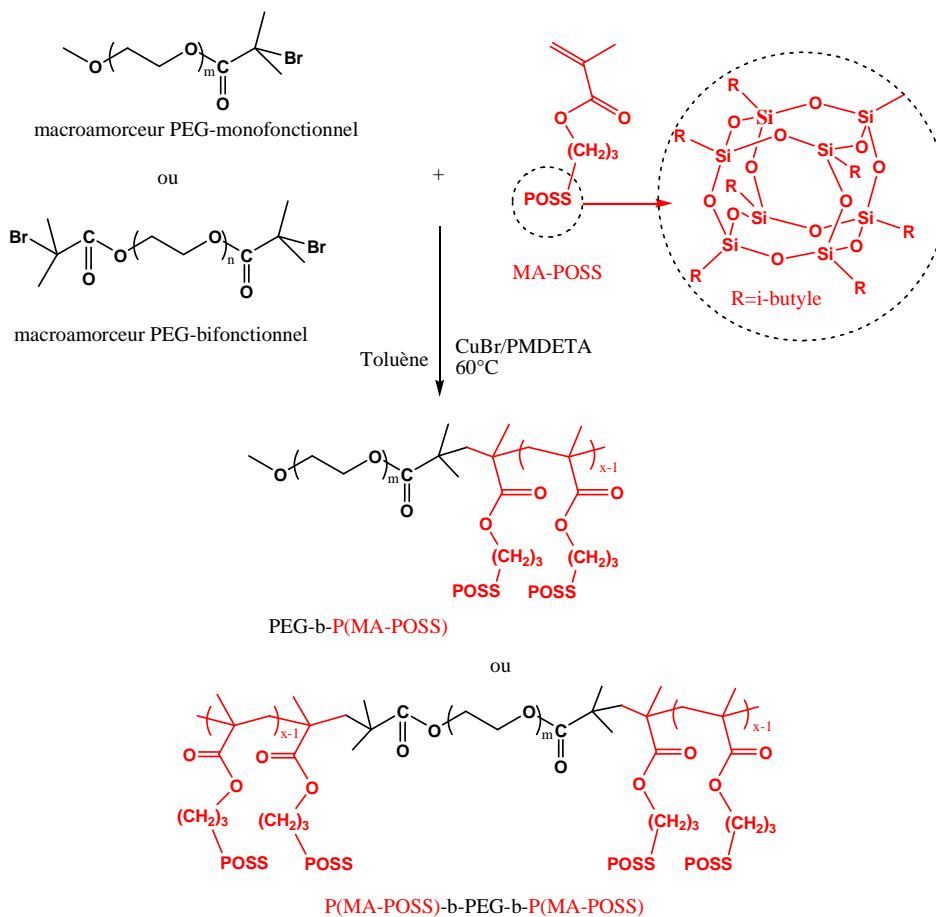


Figure I-10. Synthèse de copolymère à blocs PEG-b-P(MA-POSS) et P(MA-POSS)-b-PEG-b-P(MA-POSS) par ATRP (d'après [72])

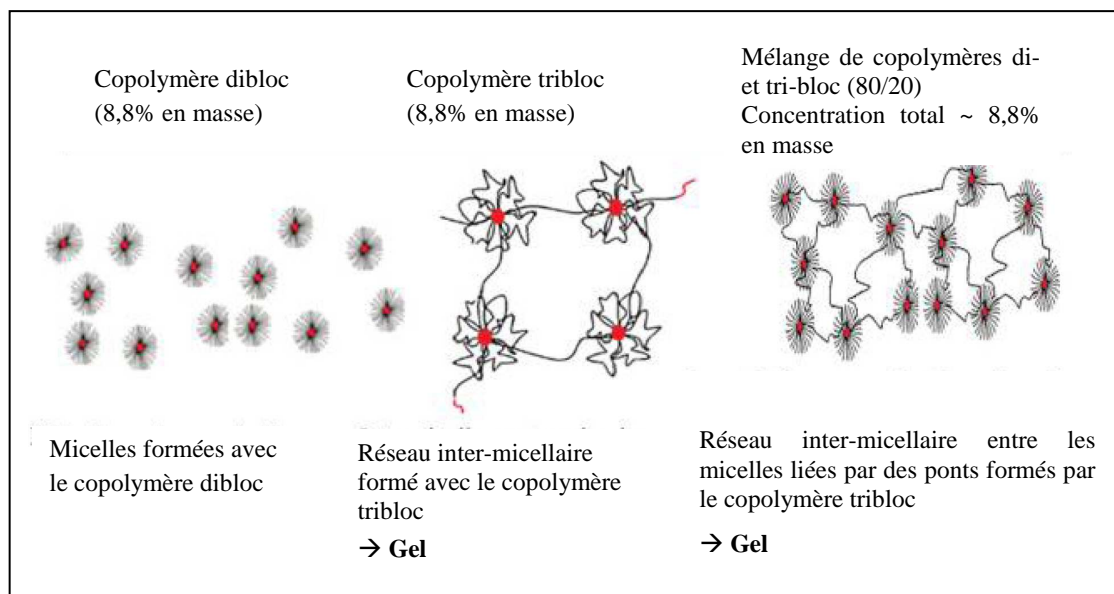


Figure I-11. Présentation des comportements en milieu aqueux des POSS amphiphiles di- et tri-bloc: P(MA-POSS)-POE, P(MA-POSS)-POE-P(MA-POSS) et leur mélange (d'après [72])

1.2.1.2 La voie greffage sur polymère préformé

1.2.1.2.1 POSS amphiphiles monosubstitués

Des nanoparticules de type cœur-écorce destinées à des applications médicales (structures à libération contrôlée de médicaments) ont été préparées par Sheikh et ses collaborateurs [69]. Le greffage des POSS a été réalisé par réaction entre les fonctions alcool du PVA et la fonction isocyanate d'un POSS de formule R_7T_8X (avec R =cyclohexyle, X =isocyanatopropyldimethylsilyle) (figure I-12). La structure amphiphile obtenue est ensuite solubilisée dans le DMSO et dialysé dans l'eau afin de former les nanoparticules cœur-écorce (figure I-13).

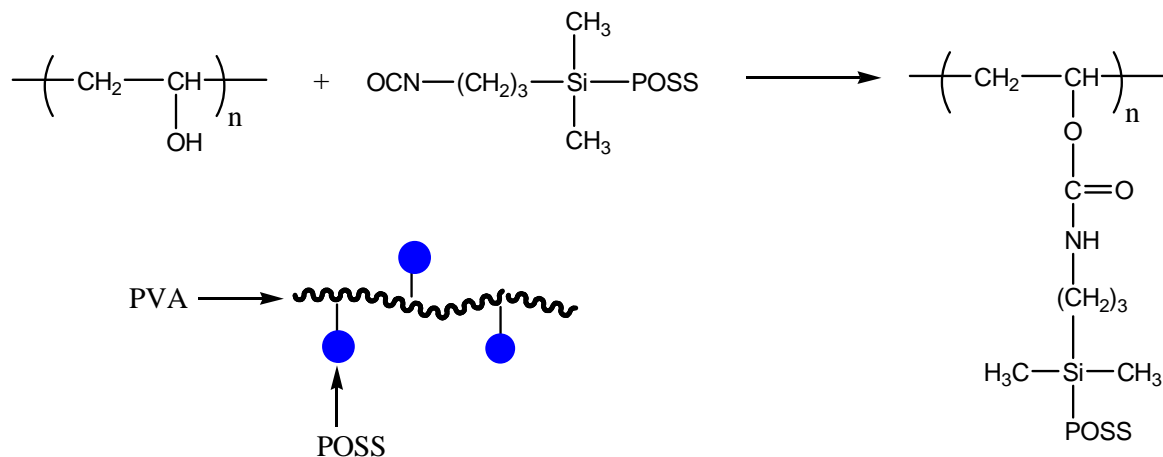


Figure I-12. Synthèse de PVA-g-POSS

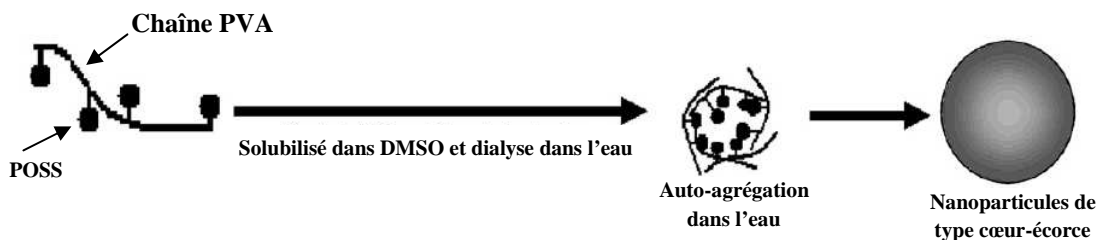


Figure I-13. Nanoparticules cœur-écorce à base de POSS-g-PVA (d'après [69])

Knischka et ses collaborateurs [77] ont synthétisé des POSS amphiphiles monofonctionnels (éthyle)₇T₈-POE (figure I-14) par hydrosilylation de l'allyle-POE par T₈^H puis conversion des sept autres groupements Si-H en Si-CH₂CH₃. Pour éviter la multifonctionnalisation, les auteurs utilisent un large excès de POSS (rapport Si-H/vinyle=32/1).

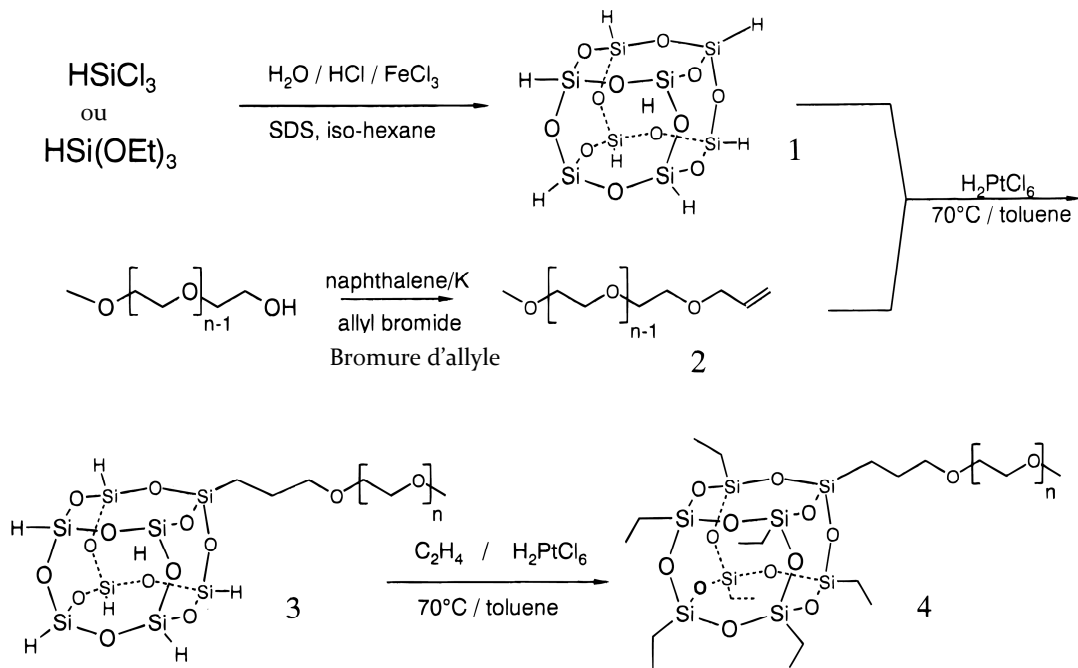


Figure I-14. Synthèse de (éthyle)₇T₈-POE (d'après [77])

Kim et Mather [68] ont synthétisé les POSS amphiphiles de type (Cy-pentyle)₇T₈-POE-(Cy-pentyle)₇T₈ (figure I-15) par couplage entre les fonctions alcool terminales d'un PEG et les fonctions isocyanate d'un POSS monofonctionnel (voir la représentation de la structure dans la figure I-8, (e)). Le caractère hydrophile de la structure amphiphile tribloc ABA obtenue est modulé en faisant varier la masse molaire de la chaîne PEG entre 1000 et 10000 g/mol.

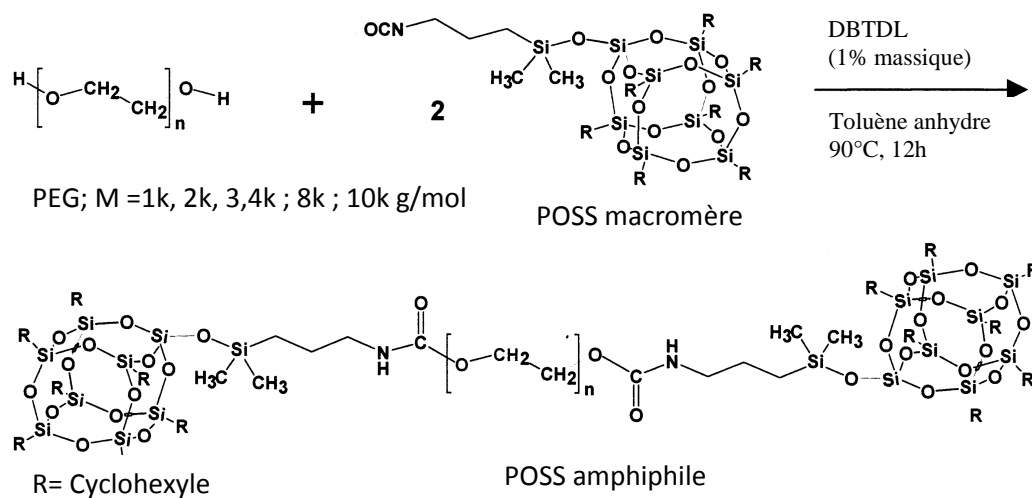


Figure I-15. Synthèse du tribloc POSS-POE-POSS (d'après [68])

1.2.1.2.2 POSS amphiphiles multisubstitués

Les POSS de fonctionnalité intermédiaire, comprise entre 2 et 7, sont en général préparés à partir d'un POSS précurseur T_8^H ou $Q_8M_8^H$ avec n équivalents SiH (n compris entre 2 et 7) de la molécule porteuse du substituant souhaité. Cependant, cette stratégie ne permet pas de contrôler le nombre et la position exacte des fonctions introduites dans la cage [16,17].

Maitra et ses collaborateurs [78] ont réalisé l'hydrosilylation du $Q_8M_8^H$ avec un excès d'allyle-POE (nombre de motifs de l'oxyde d'éthylène de 2 à 12) en présence du catalyseur de Karstedt (figure I-16). Les produits obtenus, $POSS-(POE)_8$, sont liquides à température ambiante et ont une structure en étoile à branches POE et à cœur inorganique.

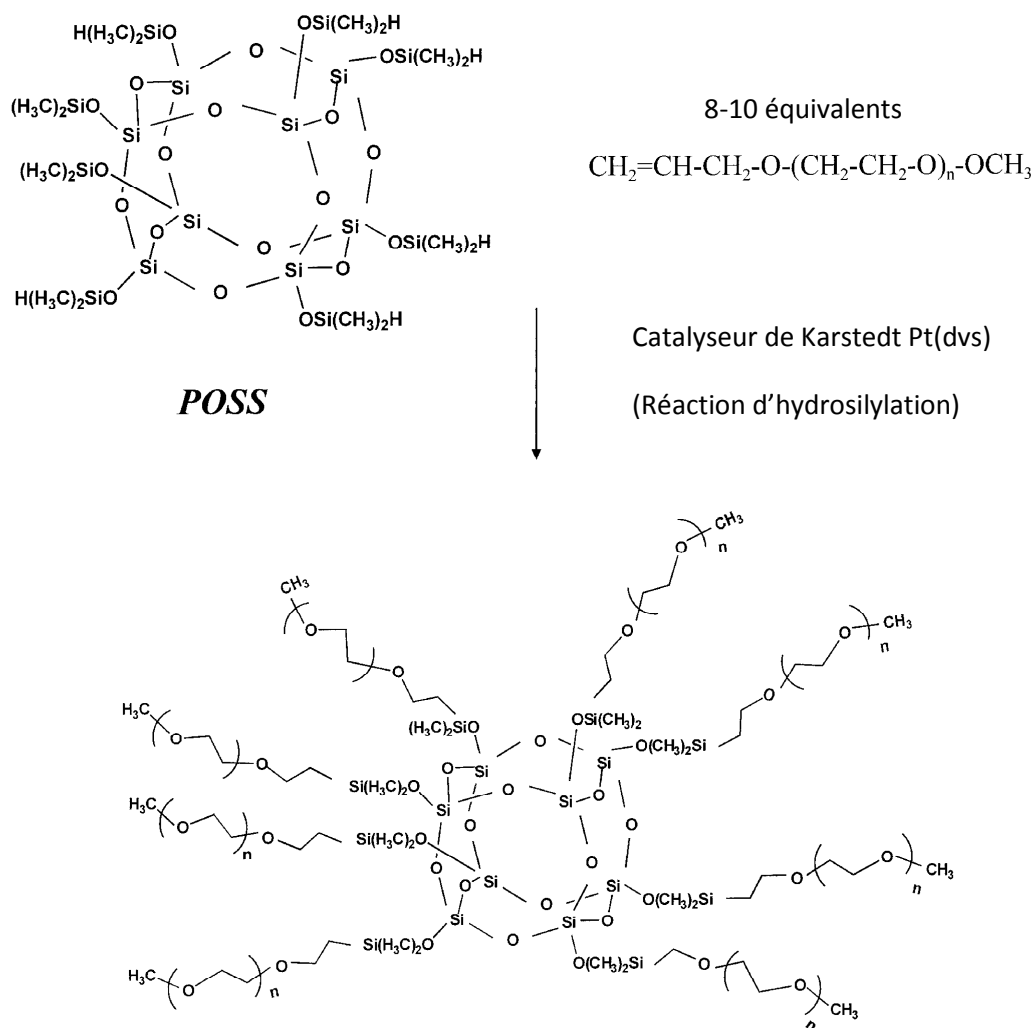


Figure I-16. Synthèse de $Q_8M_8-(POE)_8$ d'après [78].

Markovic et ses collaborateurs [76] ont également préparé des POSS amphiphiles multifonctionnels en étoile constitués d'un cœur T_8 ou Q_8M_8 et de huit bras POE de longueur variable autour de la cage (figure I-17). Ces POSS-POE ont été synthétisés par hydrosilylation de l'allyle-POE par T_8^H ou $Q_8M_8^H$. Les rendements obtenus sont compris entre 70 et 90% selon la longueur de la chaîne POE. Les mêmes auteurs ont montré que la cage POSS induit une augmentation de la T_g du POE. De plus, l'étude de la diffraction de rayons X aux grands angles [79] a mis en évidence que les POSS-multiPOE sont amorphes même si la présence de quelques petites régions désordonnées des cristaux POSS a pu être identifiée.

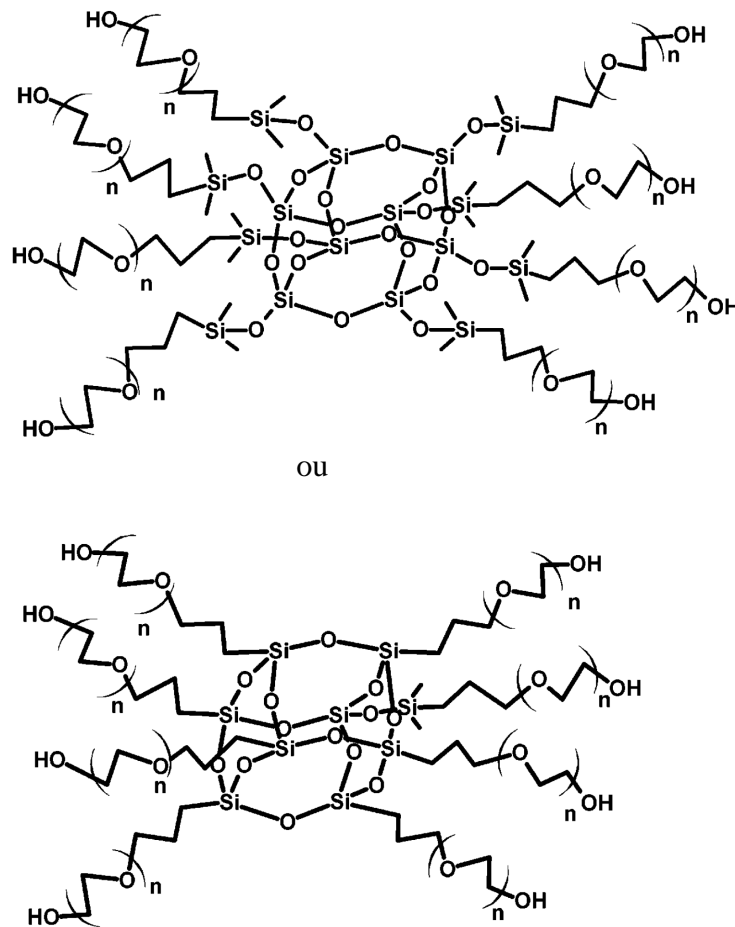


Figure I-17. POSS amphiphiles multifonctionnels de type $T_8-(POE)_8$ et $Q_8M_8-(POE)_8$ (d'après [76])

1.2.2 Propriétés des POSS-POE amphiphiles

Les POSS amphiphiles combinent une cage POSS hydrophobe et une ou plusieurs chaînes polymères à caractère hydrophile. L'association de ces deux parties de nature complètement différente peut engendrer des comportements particuliers de l'ensemble moléculaire vis-à-vis de chaque composant de départ que ce soit à l'état solide ou en solution. Dans cette étude, nous porterons l'intérêt sur les propriétés thermiques et le comportement en solution aqueuse des POSS-POE amphiphiles.

1.2.2.1 Organisation des POSS-POE

De nombreuses structures POSS cristallisent selon une maille rhomboédrique ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$) tels que $Q_8M_8^H$, (cyclohexyle) $_8Q_8M_8$... [2,80-83]. Ce type de maille primitive équivaut à une maille hexagonale ($a=b\neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) si bien que dans la littérature on trouve les deux descriptions pour interpréter la structure cristalline de ce type de POSS [80-82].

En fonction de la nature, de la structure et de la taille des ligands organiques, les POSS peuvent adopter une structure cristalline différente du système cristallin rhomboédrique (ou hexagonal). Par exemple, le (phényle) $_8$ -POSS et le (*n*-butyle) $_8$ -POSS s'organisent selon une maille triclinique [80-82].

Les POE sont à l'état solide des polymères semi-cristallins qui contiennent à la fois des régions amorphes et cristallines en proportions variées selon leurs conditions de synthèse et leur histoire thermique [84-90]. Le POE cristallise selon une maille élémentaire monoclinique constituée de 28 unités CH_2CH_2O [86] appartenant à quatre chaînes POE qui adoptent une conformation hélicoïdale de type 7/2. Les hélices, parallèles les unes par rapport aux autres, sont dirigées suivant l'axe *c* de la maille élémentaire [84,86,89,91,92]. Les chaînes POE s'organisent entre elles pour former des lamelles et peuvent être complètement étirées ou repliées selon la masse molaire du POE [90]. Les chaînes repliées sont considérées comme métastables. Les lamelles sont arrangées en structures sphériques avec des branches radiales fines, appelées sphérolites [86,88]. Les propriétés physiques de ces polymères sont étroitement liées à l'épaisseur à la distribution des lamelles, à la cristallinité et à la taille des sphérolites.

Les études relatives à la structure cristalline des POSS-POE amphiphiles sont, à ce jour, peu nombreuses. Kim et Mather [73] ont récemment effectué des analyses de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXD) sur les POSS téléchéliques (POSS-POE-POSS) avec une longueur de chaîne POE variant entre 1000 et 10000 g/mol. Ces structures à POSS téléchéliques présentent la même structure cristalline que leurs homopolymères constitutifs. Cependant, les cages POSS perturbent fortement la cristallisation des POE de faibles masses molaires (1000 g/mol) et la cristallisation de POSS est inhibée quand la taille de POE est grande.

1.2.2.2 Propriétés thermiques

Le comportement thermique des POSS-POE en étoile $[Q_8M_8-(POE)_8]$ [76,78,93,94] et tribloc POSS-POE-POSS [68,73] a été récemment étudié.

Les propriétés thermiques des POSS-POE amphiphiles octafonctionnels $Q_8M_8-(POE)_8$ synthétisés par Maitra et Wunder (nombre d'unités OE = 2 à 12) [78] et $Q_8M_8-(PEG)_8$ et $T_8-(PEG)_8$ (nombre d'unités OE = 2 à 6) synthétisés par Markovic et ses collaborateurs [76] ont été étudiées. Dans les deux études, la présence des cages POSS conduit à une augmentation de la température de transition vitreuse T_g par rapport aux allyle-POE homologues. L'absence de cristallinité de $Q_8M_8-(POE)_8$ (nombre d'unités OE = 4 ou 6), montre que la cage POSS perturbe l'organisation des chaînes POE de faible masse molaire. L'augmentation de la longueur de la chaîne POE (nombre d'unités OE > 8) permet de diminuer l'effet de la cage POSS sur la cristallisation des chaînes POE.

Mya et ses collaborateurs [94] ont étudié la même structure en étoile $Q_8M_8-(POE)_8$ mais avec huit chaînes POE de masse molaire plus élevées (2000 g.mol⁻¹ soit 45 unités OE). Les cages POSS ont là encore une influence sur la T_g des chaînes POE (augmentation de -34° à -25°C) et sur la température de cristallisation T_c (diminution de 34° à 28°C). Les effets des cages sont tout de même moins prononcés que dans les structures homologues à chaînes POE plus courtes. Une étude sur la cinétique de cristallisation non-isotherme du POE a révélé un mécanisme de cristallisation contrôlé par la diffusion et la nucléation dans les cas des POSS POE alors que la cinétique de cristallisation d'un homopolymère POE n'est contrôlée que par la nucléation.

Mather et Kim [68] ont analysé les structures amphiphiles POSS-POE-POSS avec un bloc central POE1K ; 2K ; 3,4K ; 8K et 10K, correspondant à des teneurs massiques en POSS de 68,1 ; 52,7 ; 40,7 ; 23,6 et 19,8 %. Ils ont observé deux tendances de comportement selon la balance hydrophile/hydrophobe de la structure. Les structures à bloc central POE1K et 2K sont amorphes. Dans ce cas, la proportion importante de POSS inhibe la cristallisation des chaînes POE. Les structures à bloc central POE3,4K ; 8K et 10K, cristallisent mais l'encombrement des blocs POSS limite les interactions inter et/ou intra-moléculaires des chaînes POE. Cela se traduit par une diminution de la température et de l'enthalpie de fusion.

La dégradation thermique des matériaux hybrides POSS-POE et des POE homologues a été récemment étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) [68,76,93]. Mather et Kim [68] ont révélé que les PEG se décomposent en une seule étape alors que les POSS-POE présentent deux étapes de dégradation bien distinctes. La première décomposition est attribuée à la fraction POE et la seconde, à plus haute température, à la fraction POSS. Dans le cas des structures en étoile $Q_8M_8-(POE)_8$ (avec un nombre d'unités OE =2, 3, 4, 6) [76]. La première décomposition (liée à la fraction POE) a lieu à une température plus basse comparée aux POE. Ces deux températures augmentent avec la masse molaire du POE.

1.2.2.3 Comportement dans l'eau des POSS POE amphiphiles

En solution très diluée, les molécules amphiphiles sont dispersés les unes par rapport aux autres, et une augmentation de la concentration ou de la température peut provoquer une association sous forme d'entités plurimoléculaires encore appelées « micelles » par analogie aux tensioactifs classiques. La concentration à partir de laquelle se forme ces agrégats est généralement appelée concentration micellaire critique (CMC). Selon la concentration du tensioactif en solution, plusieurs formes organisées peuvent apparaître : micelles sphériques, vésicules, micelles cylindriques, phases cubiques, phases lamellaires (bicouches). La taille des micelles et les distances intermicellaires sont à l'échelle du nanomètre [95].

En s'associant en solution, les polymères amphiphiles ont la capacité à modifier la rhéologie et/ou la tension de surface/interface des liquides. Ils sont notamment utilisés comme émulsifiant ou modificateur rhéologique (agent épaississant) dans les

formulations à l'eau appliquées dans de nombreux domaines industriels (peintures, récupération du pétrole, cosmétique, alimentaire) [96,97]. Les polymères associatifs non ioniques les plus étudiés sont à base de poly(oxyde d'éthylène) comme bloc hydrophile : on peut citer comme exemple les copolymères à blocs POE-PPO-POE, commercialisés sous le nom de Pluronic ou Poloxamer [98-103], les tensioactifs de type poly(oxyde d'éthylène) alkyl éther CiEj [104-108] ou autres [109-112]. Si le comportement associatif en milieu aqueux de ces composés fait l'objet de nombreuses études [98-112], ce n'est pas le cas des POSS-POE amphiphiles qui ont été jusqu'à présent très peu étudiés [74,77]. A partir d'observations en microscopie électronique à transmission (MET) et en AFM, Knischka et ses collaborateurs [77] ont mis en évidence l'organisation en micelles et en vésicules des copolymères diblocs amphiphiles T₈H₇-POE et (éthyle)₇T₈-POE (M_{POE} = 750 g.mol⁻¹) en solution aqueuse. Suite à des mesures de tension de surface à différentes concentrations, des valeurs de CMC de 4 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ et de 60 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ ont pu être déterminées pour (éthyle)₇T₈-POE et pour T₈H₇-POE, respectivement. La valeur de CMC plus élevée pour T₈H₇-POE est expliquée par une diminution de la taille de cage ainsi que de son hydrophobie.

Les structures à trois blocs POSS-POE-POSS ont été étudiées en solution diluée dans le THF et dans des mélanges THF/eau afin d'évaluer l'effet de la polarité du solvant sur le comportement associatif de ces amphiphiles [74]. En régime dilué dans le THF (C < 1g/dL) et à température ambiante, une évolution linéaire de la viscosité réduite (η_{sp}/C) en fonction de la concentration a été constatée. Ce résultat est caractéristique d'un comportement non associatif des chaînes polymères dans le THF. Les pelotes macromoléculaires des POSS-POE-POE apparaissent plus compactes que celles de l'homopolymère PEG. Les auteurs ont observé une évolution linéaire de la viscosité intrinsèque, $[\eta]$, avec la masse molaire pour les homopolymères PEG alors qu'une évolution bi-linéaire avec un point d'inflexion à une masse moléculaire de 6000 Da a été observée avec les POSS-POE-POSS. Ces résultats suggèrent une transition conformationnelle lorsque la masse molaire du bloc central POE atteint 6000 Da.. L'étude viscosimétrique sur le PEG10K et la structure téléchélique correspondante POSS-POE10K-POSS dans des mélanges THF/eau à différentes proportions a mis en évidence l'effet de la polarité du solvant sur la viscosité des solutions. L'eau est un solvant sélectif pour les segments POE mais un non-solvant pour les segments POSS. En régime très dilué (C < 0,2 g/dL), les auteurs ont observé une remontée impressionnante de la courbe

η_{sp}/C vs. C dès l'ajout de 5% d'eau. Ces résultats sont supposés résulter de la formation d'agrégats micellaires, plus compacts que les chaînes unimoléculaires, dans cette gamme de concentration. Ces auteurs n'ont cependant pas vérifié la formation d'agrégats micellaires par des mesures directes (observations en microscopie par exemple) ou indirectes (mesures de tension de surface ou de fluorescence par exemple).

Références

- [1] G. Li, L. Wang, H. Ni, C. U. Pittman *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11*(3), 123-154
- [2] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409-1430
- [3] W. Zhang, B. X. Fu, Y. Seo, E. Schrag, B. Hsiao, P. T. Mather, N. L. Yang, D. Xu, H. Ade, M. Rafailovich, J. Sokolov *Macromolecules* **2002**, *35*, 8029-8038
- [4] F. J. Feher, R. Terroba, J. W. Ziller *Chem. Commun.* **1999**, 2309-2310
- [5] J. J. Schwab, J. D. Lichtenhan *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 707-713
- [6] B. X. Fu, B. S. Hsiao, S. Pagola, P. Stephens, H. White, M. Rafailovich, J. Sokolov, P. T. Mather, H. G. Jeon, S. Phillips, J. Lichtenhan, J. Schwab *Polymer* **2001**, *42*, 599-611
- [7] B. X. Fu, M. Namani, A. Lee *Polymer* **2003**, *44*, 7739-7747
- [8] A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, and R. Mulhaupt, *Macromolecules* **1997**, *30*(10), 2818-2824
- [9] T. S. Haddad, B. D. Viers, S. H. Phillips *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2001**, *11*, 155-164
- [10] F. Gao, Y. H. Tong, S. R. Schrick, B. M. Culbertson *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 355-360
- [11] P. T. Mather, H. G. Jeon, A. Romo-Uribe, *Macromolecules* **1999**, *32*(4), 1194-1203
- [12] A. Lee, J. D. Lichtenhan *Macromolecules* **1998**, *31*, 4970-4974
- [13] S. Bizet, Thèse de doctorat, INSA Lyon 2004
- [14] J. D. Lichtenhan, Q. V. Ngo, J. A. Carter, J. W. Gilman, F. J. Feher *Macromolecules* **1993**, *26*, 2141-2142
- [15] G. S. Constable, A. J. Lesser, E. B. Coughlin *Macromolecules* **2004**, *37*, 1276-1282
- [16] A. Sellinger, R. M. Laine *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1592-1593
- [17] A. Sellinger, R. M. Laine *Macromolecules* **1996**, *29*, 2327-2330
- [18] M.J. Abad, L. Barral, D.P. Fasce, R.J. Williams *Macromolecules* **2003**, *36*, 3128-3135
- [19] L. Barral, F.J. Diez, S.G. Garabal, J. Lopez, B.R. Montero Montes, C. Ramirez *Eur. Polym. J.* 2005, *41*, 1662-1666
- [20] J. Choi, S.G. Kim, R.M. Laine *Macromolecules* **2004**, *37*, 99-109

- [21] Y. Liu, S. Zheng, K. Nie *Polymer* **2005**, *46*, 12016-12025
- [22] E.T. Kopesky, G.H. McKinley, R.E. Cohen *Polymer* **2006**, *47*, 299-309
- [23] J.D. Lichtenhan, C.J. Noel, A.G. Bolf, P.N. Ruth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1996**, *435*, 3-11
- [24] Z. Zhang, A. Gu, G. Liang, P. Ren, J. Xie, X. Wang *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1986-1993
- [25] J. D. Lichtenhan, J. J. Schwab, F. J. Feher, and D. Soulivong, U.S. Patent 5942638, **1999**
- [26] A. Voigt, R. Murugavel, H.W. Roesky *Organometallics* **1996**, *15*, 5097-5101
- [27] F. J. Feher, K. J. Weller, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 880-882
- [28] M.W. Ellsworth, D. L. Gin, *Polym. News* **1999**, *24*, 331-341
- [29] F. J. Feher, D. Soulivong, A. G. Eklund *Chem. Commun.* **1998**, 399-400
- [30] F. J. Feher, D. Soulivong, G. T. Lewis *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11323-11324
- [31] M. Ikeda, H. Saito *Reactive & Functional Polymers* **2007**, *67*, 1148-1156
- [32] D. W. Scott *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 356
- [33] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7288-7289
- [34] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741-1748
- [35] F. J. Feher, R. L. Blanski *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1614-1616
- [36] F. J. Feher, D. A. Newman *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1931-1936
- [37] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. Weller *Organometallics* **1991**, *10*, 2526-2528
- [38] F. J. Feher, S. H. Phillips, J. W. Ziller *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3397-3398
- [39] F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Knauer *J. Chem. Commun.* **1998**, 2393-2394
- [40] F. J. Feher, D. Soulivong, F. Nguyen, J. W. Ziller *Angew. Chem. Int. Edit.* **1998**, *37*, 2663-2666
- [41] F. J. Feher, K. D. Wyndham, M. A. Scialdone, Y. Hamuro *Chem. Commun.* **1998**, 1469-1470
- [42] F. J. Feher, D. Soulivong, F. Nguyen *Chem. Commun.* **1998**, 1279-1280
- [43] F. J. Feher, K. D. Wyndham *Chem. Commun.* **1998**, 323-324
- [44] F. J. Feher, R. Terroba, J. W. Ziller *Chem. Commun.* **1999**, 2153-2154
- [45] F. J. Feher, F. Nguyen, D. Soulivong, J. W. Ziller *Chem. Commun.* **1999**, 1705-1706

- [46] F. J. Feher, K. D. Wyndham, D. Soulivong, F. Nguyen *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1491–1497
- [47] F. J. Feher, R. Terroba, R. Jin, K. D. Wyndham, S. Lucke *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 82, 301
- [48] J. D. Lichtenhan *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 115-130
- [49] J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr *Macromolecules* **1995**, 28, 8435-8437
- [50] T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan *Macromolecules* **1996**, 29, 7302-7304
- [51] P. A. Agaskar, V. W. Day, W. G. Klemperer *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5554-5556
- [52] P. A. Agaskar *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1603
- [53] P. A. Agaskar *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2707-2708
- [54] P. A. Agaskar, W. G. Klemperer *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 355-364
- [55] M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'yev *Topics Curr. Chem.* **1982**, 102, 199
- [56] C. Marcolli, G. Calzaferri *Appl. Organometal. Chem.* **1999**, 13, 213–226
- [57] D.B. Cordes, P.D. Lickiss, F. Rataboul *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2081-2173
- [58] C. L. Frye, W. T. Collins *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5586-5588
- [59] I. Hasegawa, S. Motojima *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 373-380
- [60] M. Moran, C. M. Casado, I. Cuadrado, J. Losada *Organometallics* **1993**, 12 (11), 4327–4333
- [61] J. F. Brown, L. H. Vogt *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (19), 4313–4317
- [62] P. P. Pescarmona, J. C. van der Waal, T. Maschmeyer *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 978-983
- [63] R. X. Chen, W. Feng, S. P. Zhu, G. Botton, B. Ong, Y. L. Wu *Polymer* **2006**, 47, 1119–1123
- [64] J. Pyun, K. Matyjaszewski, J. Wu, G. M. Kim, S. B. Chun, P. T. Mather *Polymer* **2003**, 44, 2739–2750
- [65] J. Pyun, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, 33, 217–220
- [66] N. C. Escude, E. Y. X. Chen *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5743–5753
- [67] T. Hirai, M. Leolukman, S. Jin, R. Goseki, Y. Ishida, M. A. Kakimoto, T. Hayakawa, M. Ree, P. Gopalan *Macromolecules* **2009**, 42, 8835–8843
- [68] B. S. Kim, P. T. Mather *Macromolecules* **2002**, 35, 8378–8384
- [69] F. A. Sheikh, N. A.M. Barakat, B. S. Kim, S. Aryal, M. S. Khil, H. Y. Kim *Mater. Sci. En. C* **2009**, 29, 869–876
- [70] J. Wu, P.T. Mather *Polymer Reviews* **2009**, 49, 25–63

- [71] W. Zhang, B. Fang, A. Walther, A. H. E. Müller *Macromolecules* **2009**, *42*, 2563–2569
- [72] H. Hussain, B. H. Tan, G. L. Seah, Y. Liu, C. B. He, T. P. Davis *Langmuir* **2010**, *26*(14), 11763–11773
- [73] B. S. Kim, P. T. Mather *Macromolecules* **2006**, *39*, 9253–9260
- [74] B. S. Kim, P. T. Mather *Polymer* **2006**, *47*, 6202–6207
- [75] W. Lee, S. L. Ni, J. J. Deng, B. S. Kim, S. K. Satija, P. T. Mather, A. R. Esker *Macromolecules* **2007**, *40*, 682–688
- [76] E. Markovic, M. Ginic-Markovic, S. Clarke, J. Matisons, M. Hussain, G. P. Simon *Macromolecules* **2007**, *40*, 2694–2701
- [77] R. Knischka, F. Dietsche, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mulhaupt, P.J. Lutz *Langmuir* **1999**, *15*, 4752–4756
- [78] P. Maitra, S. L. Wunder *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4494–4497
- [79] E. Markovic, J. Matisons, M. Hussain, G. P. Simon *Macromolecules* **2007**, *40*, 4530–4534
- [80] K. Larsson, *Arkiv för kemi*, **1960**, *16*, 203–208
- [81] K. Larsson, *Arkiv för kemi*, **1960**, *16*, 209–214
- [82] K. Larsson, *Arkiv för kemi*, **1960**, *16*, 215–219
- [83] A. Provasas, M. Luft, J.C. MU, A.H. White, J.G. Matisons, B.W. Skelton, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *565*, 159–164
- [84] J.P. Arlie, P.A. Spegt, A.E. Skoulios *Makromol. Chem.* **1966**, *99*, 160–1974
- [85] D.R. Beech, C. Booth, V. Dogson, I.H. Hillier *J. Polym. Sci. Part A-2* **1972**, *10*, 1555–1964
- [86] F.E. Bailey, J.V. Koleske *Polyethylene oxide*, Acad. Press, New York, USA, **1976**
- [87] Yu K. Godovsky, G.L. Slonimsky, N.M. Garbar *J. Polym. Sci. Part C* **1972**, *38*, 1–21
- [88] M. Mihailov, E. Nedkov, I.Goshev *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* **1978**, *15*, 313–328
- [89] A.J. Kovacs, A.Gonthier, C. Straupe *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1975**, *50*, 283–325
- [90] C.P. Buckley, A.J. Kovacs, *Coll. Polym. Sci.* **1976**, *254*, 695–715
- [91] Y. Takahashi, H. Tadokoro *Macromolecules* **1973**, *6*, 672–675
- [92] Y.W. Choi, J. Park, Y. Park, K. Kim, Y. Lee, D. Sohn *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12959–12963

- [93] P. Maitra, J. Ding, H. Huan, S.L. Wunder, *Langmuir* **2003**, *19*, 8994-9004
- [94] K.Y. Mya, K.P. Pramoda, C.B. He, *Polymer* **2006**, *47*, 5035-5043
- [95] G. Hurtrez, Thèse de doctorat, Université de Mulhouse, **1992**
- [96] J.E. Glass *Water-soluble Polymers: Beauty with Performance* , Advances in Chemistry series, vol.213, ACS, Washington DC, **1986**
- [97] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg *Surfactants and Polymers in aqueous solution*, Wiley, **1998**
- [98] P. Alexandridis, J.F. Holzwarth, T.A. Hatton *Macromolecules* **1994**, *27*, 2414-2425
- [99] P. Alexandridis, T.A. Hatton *Colloids and Surfaces A: Phys Eng Aspects* **1995**, *96*, 1-46
- [100] Z. Zhou, B. Chu *Macromolecules* **1994**, *27*, 2025-2033
- [101] B. Chu *Langmuir* **1995**, *11*, 414-421
- [102] M. Almgren, W. Brown, S. Hvidt *Colloid Polym Sci* **1995**, *273*, 2-15
- [103] V. Istratov, H. Kautz, Y.K. Kim, R. Schubert, H. Frey *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4017-4024
- [104] A.P. Mast, R.K. Prud'homme, J.E. Glass *Langmuir* **1993**, *9*, 708-715
- [105] C. Stubenrauch, M. Nydén, G.H. Findenegg, B. Lindman *J Phys Chem* **1996**, *100*, 17028-17033
- [106] M. Lesemann, K. Thirumoorthy, Y.J. Kim, J. Jonas, M.E. Paulaitis *Langmuir* **1998**, *14*, 5339-5341
- [107] Y. Li, J. Reeve, Y. Wang, R.K. Thomas, J. Wang, H. Yan *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 16070-16074
- [108] Md.N. Islam, T. Kato *Langmuir* **2003**, *19*, 7201-7205
- [109] E. Alami, M. Almgren, W. Brown, J. François *Macromolecules* **1996**, *29*, 2229-2243
- [110] J.H. Mu, G.Z. Li, W.C. Zhang, Z.W. Wang *Colloids and Surfaces A: Phys Eng Aspects* **2001**, *194*, 1-6
- [111] J. Desbrieres *Polymer* **2004**, *45*, 3285-3295
- [112] S.K. Ghosh, P.K. Khatua, S.C. Bhattacharya *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 623-631

Chapitre II

Synthèse de POSS amphiphiles à base de POE

Sommaire

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE POSS AMPHIPHILES A BASE DE POE.....	33
II.1 Introduction	35
II.2 Synthèse de POSS amphiphiles par voie « corner-capping ».....	37
II.2.1 Synthèse de POSS précurseurs	38
II.2.1.1 Synthèse de trisilanol.....	38
II.2.1.2 Synthèse de POSS halogénés	41
II.2.1.2.1 Synthèse de POSS-Cl	41
II.2.1.2.2 Synthèse de POSS-I.....	42
II.2.1.3 Synthèse de POSS-NH ₂	43
II.2.1.4 Synthèse de POSS-H.....	45
II.2.2 Synthèse de (Cy-pentyle) ₇ T ₈ -POE.....	46
II.2.2.1 Greffage par réaction Williamson via POSS halogénés.....	46
II.2.2.1.1 Réaction modèle	46
II.2.2.1.2 Greffage de POE sur le POSS chloré.....	48
II.2.2.1.3 Greffage de POE sur le POSS iodé.....	49
II.2.2.2 Greffage de POE sur le POSS aminé	51
II.2.2.2.1 Synthèse de tosylate de POE	51
II.2.2.2.2 Greffage du POE sur le POSS à partir du tosylate.....	52
II.2.2.3 Greffage de POE par réaction d'hydrosilylation du POSS-H	53
II.2.3 Résumé et discussion	55
II.3 Synthèse de POSS amphiphiles par voie « hydrosilylation »	56
II.3.1 Synthèse de Q ₈ M ₈ ^H	56
II.3.2 Synthèse d'allyle-POE.....	58
II.3.3 Synthèse de série Q ₈ M ₈ H ₇ -POE.....	59
II.3.4 Synthèse de série R ₇ -Q ₈ M ₈ -POE.....	65
Références	73

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse de deux familles de POSS amphiphiles : R_7T_8 -POE et $R_7Q_8M_8$ -POE (schéma II-1).

La première famille, R_7T_8 -POE, est un polyhédrique silsesquioxane possédant une forme intermédiaire entre d'un cube et d'une sphère dans lequel chaque atome de Si est lié à trois atomes d'oxygène (désigné par la lettre T). Il comporte une chaîne POE et sept groupements cycloalkyles (cyclopentyle ou cyclohexyle).

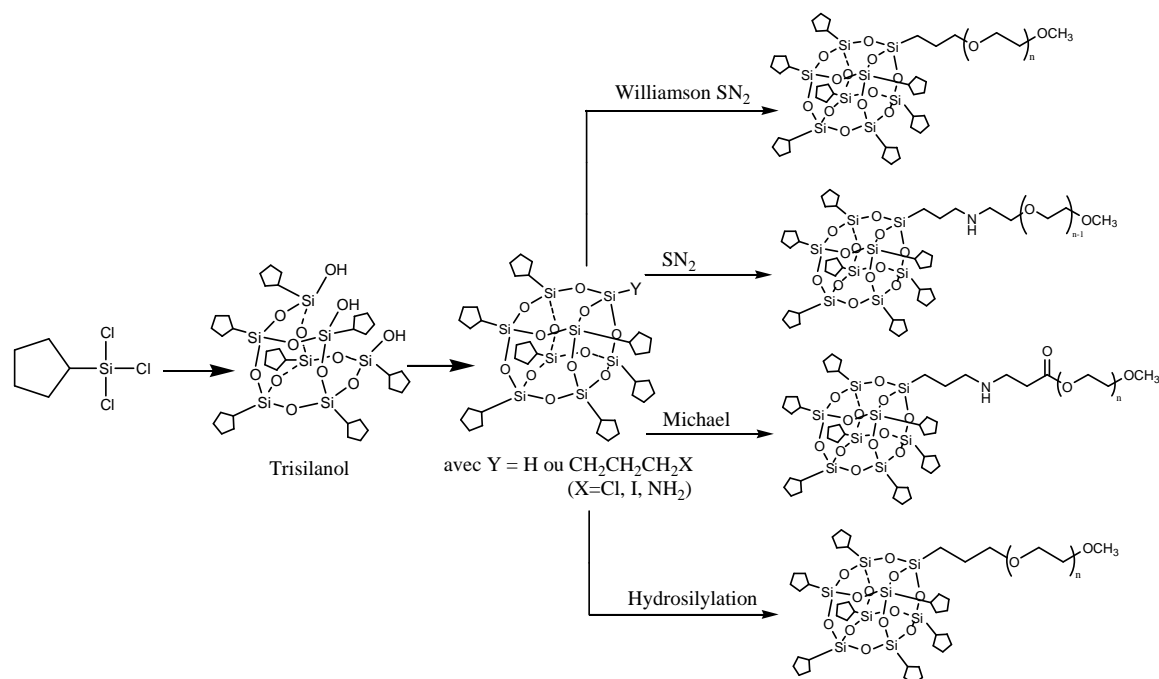
La deuxième famille, $R_7Q_8M_8$ -POE, est un cube silsesquioxane. Dans cette structure, chaque atome de Si formant du cube est connecté avec quatre atomes d'oxygène (désigné par la lettre Q) et huit autres Si sont liés au cube via des ponts d'oxygène (O-Si). Ces derniers sont désignés par la lettre M. Pour ces POSS, la chaîne POE n'est pas lié directement au cube mais par l'intermédiaire d'un bras O-Si(CH₃)₂.

Concernant la synthèse de ces POSS amphiphiles, deux stratégies présentées dans le schéma II-1 sont envisagées:

(1) Pour les POSS de structure R_7T_8 -POE : la voie dite « *corner-capping* » sera utilisée. Elle consiste à transformer le trisilanol (POSS incomplètement condensé) en POSS monofonctionnel de type R_7T_8X (X : halogènes, amine ou hydrogène) puis les utiliser pour le greffage de chaîne POE via le groupement fonctionnel.

(2) Pour les POSS de structure $R_7Q_8M_8$ -POE : la voie dite « *hydrosilylation* » sera appliquée. Elle repose sur la réaction d'hydrosilylation d'un cube complètement condensé de type $Q_8M_8^H$ avec un allyle-POE et des alcènes.

(A) Voie « corner-capping »



(B) Voie « hydrosilylation »

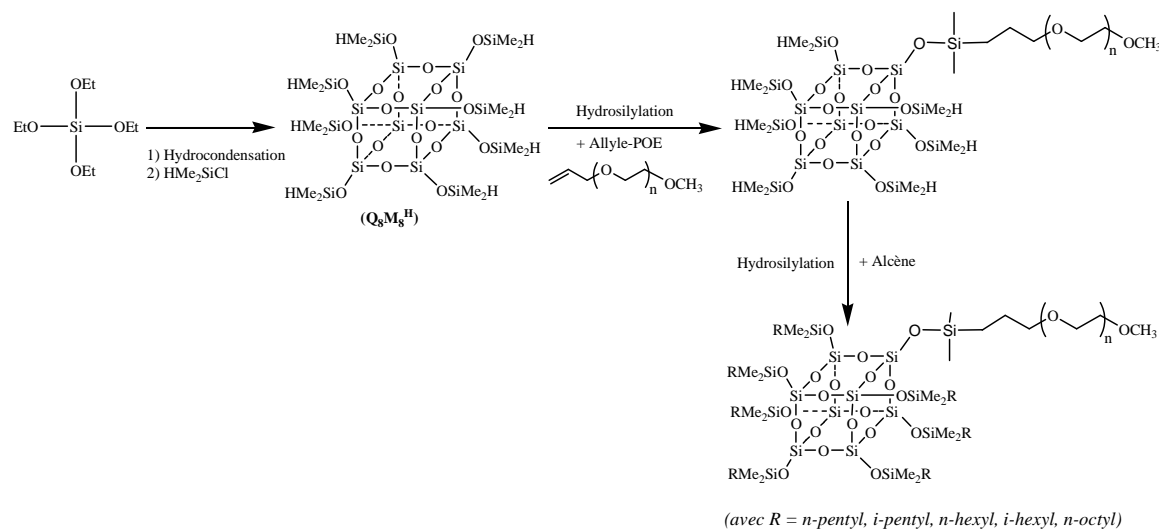


Schéma II-1. Différentes stratégies de synthèse des POSS amphiphiles à base de POE

La voie « corner-capping » conduit à des précurseurs POSS halogénés (Cl, I), aminé ou hydrogéné (Si-H). A partir des POSS halogénés (Cl ou I), le greffage du POE est envisagé selon une réaction de type Williamson. Le chlore et l'iode seront utilisés en tant que groupes partants afin de comparer leur réactivité. La synthèse de précurseur aminé, le (Cy-pentyle)₇T₈(NH₂-propyle), sera également réalisée afin d'envisager son greffage avec

le POE soit par une réaction d'addition de type Michael avec un acrylate de POE soit par une réaction de type SN_2 avec un tosylate de POE. Une autre possibilité consistant en une « hydrosilylation » entre un POSS-H (le $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_8\text{H}$) et un allyle-POE est aussi prévue afin de préparer un POSS-monoPOE.

L'intérêt principal de cette voie « corner-capping » consiste en la préparation des POSS monofonctionnels (un seul site actif sur le POSS) qui permettent ensuite d'envisager la synthèse des POSS-monoPOE en tout évitant l'obtention des produits POSS-di-, tri- ou multi-POE. Cependant, cette voie est limitée aux quelques grands substituants R (cyclopentyle, cyclohexyle). Et par conséquent, le caractère hydrophobe du POSS n'est plus modifiable.

La seconde stratégie consiste à greffer le POE sur un cube complètement fermé de type $Q_8M_8^H$ par une réaction de type « hydrosilylation » entre le groupement Si-H du POSS (8 Si-H) et la double liaison ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) de l'alcène-POE employé. Afin de conférer au produit final le caractère amphiphile, deux hydrosilylations successives, comme montré dans le schéma ci-dessus, permettent d'attacher tout d'abord la chaîne de POE (caractère hydrophile) puis les groupements alkyles (caractère hydrophobes) au cube POSS.

L'intérêt principal de cette voie repose sur le contrôle du caractère amphiphile du produit final en faisant varier facilement la balance hydrophile/hydrophobe par modification soit du groupement hydrophobe R, soit la longueur de chaîne POE ou encore les deux paramètres. Par contre, il risque d'obtenir des produits di-, tri- ou multi-substitution lors de l'étape de greffage de POE car le cube $Q_8M_8^H$ possède huit Si-H identiques.

II.2 Synthèse de POSS amphiphiles par voie « corner-capping »

La première étape consiste en la synthèse d'un sphère incomplètement condensé $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_7(\text{OH})_3$. Pour cela, les différents précurseurs réactifs tels que le $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_8(\text{Cl-propyle})$, le $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_8(\text{I-propyle})$, le $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_8(\text{NH}_2\text{-propyle})$ et le $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_8\text{H}$ sont préparés. Ces précurseurs sont ensuite utilisés pour le greffage d'une chaîne POE. Dans cette partie, un POE de masse molaire de 350 g/mol est employé.

II.2.1 Synthèse de POSS précurseurs

II.2.1.1 Synthèse de trisilanol

Le trisilanol (Cy-pentyle)₇T₇(OH)₃ avec sept groupements cyclopentyle (R) est synthétisé à partir d'un cyclopentyltrichlorosilane selon le schéma suivant [1, 2]. Le produit est obtenu avec un rendement de 78%.

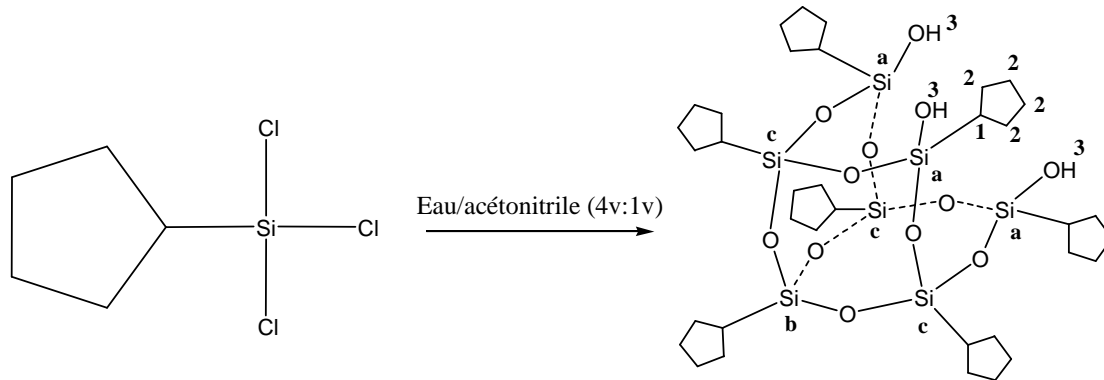
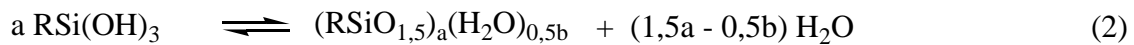
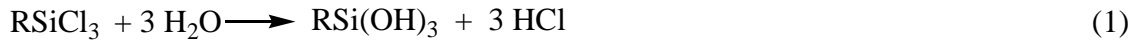


Schéma II-2. Synthèse de trisilanol (Cy-pentyle)₇T₇(OH)₃

Le mécanisme de la formation du produit a été étudié par Brown et Vogt en se basant sur les réactions d'hydrolyse-condensation selon les équations suivantes:



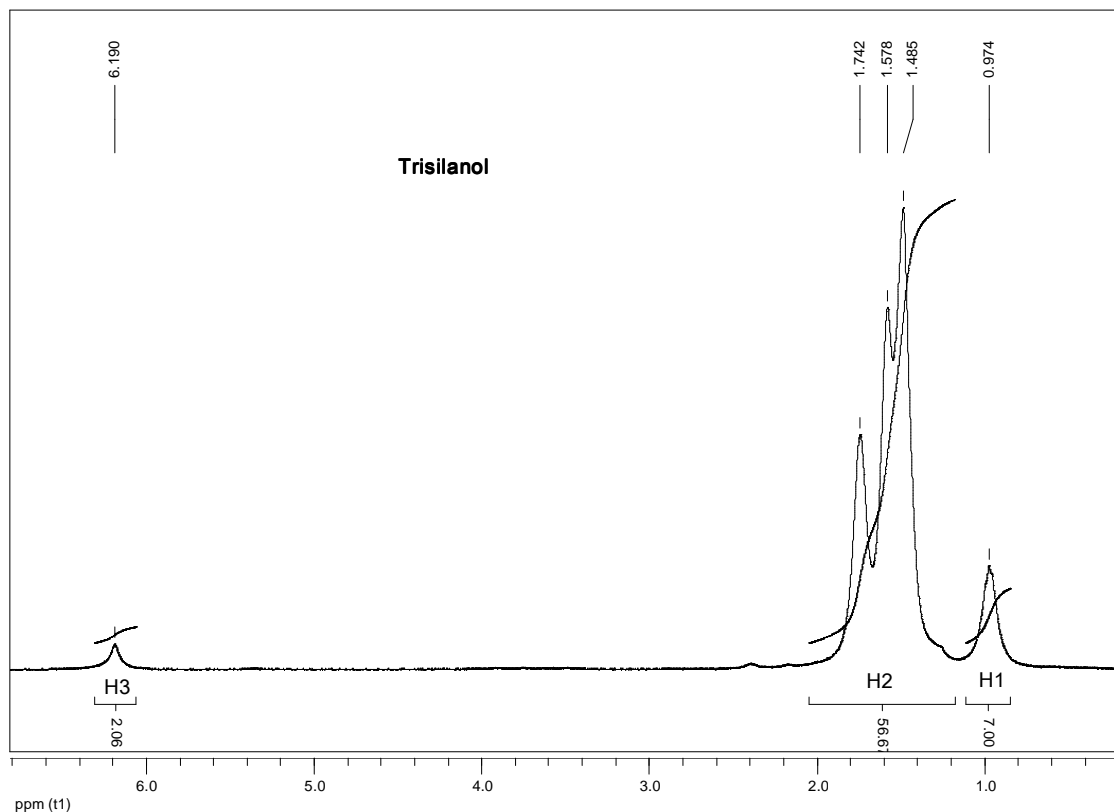


Figure II-1. RMN ^1H du $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_7(\text{OH})_3$ dans CDCl_3

Le spectre RMN ^1H (figure II-1) permet de confirmer l'obtention du produit attendu avec la présence des protons CH et CH_2 du cyclopentyle (H1 à 0,98 ppm, H2 à 1,45-1,80 ppm) et OH (H3 à 6,1 ppm). Toutefois, la comparaison de l'intégration des protons OH aux autres protons du cyclopentyle révèle la présence de moins de 3 groupements OH par POSS. Ceci peut être expliqué par la tendance du trisilanol à former un dimère stable dans lequel les fonctions OH sont impliquées dans des liaisons hydrogènes [3,4]. Ce composé existe sous forme dimérique à l'état solide et dans des solvants relativement non polaires comme CHCl_3 , CS_2 et sous forme monomérique dans des solvants comme un mélange pyridine/ CS_2 . Ces liaisons hydrogènes contribuent à masquer partiellement ces protons (intégrale du pic OH inférieure à 3).

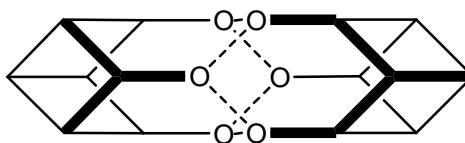


Schéma II-3. Formation d'un dimère du composé $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_7(\text{OH})_3$ [3,4]

La RMN ^{13}C (figure II-2) enregistré dans le mélange 25% v/v de pyridine/ CDCl_3 montre les carbones CH (21,4 - 22,8 ppm) et CH_2 (26,9 – 27,3 ppm) de cyclopentyle avec un rapport de 1: 4.

La structure chimique du trisilanol est également confirmée par analyse RMN ^{29}Si (pyridine/chloroform-d) avec la mise en évidence de trois signaux singulets (-55,97 ; -64,2 et -65,55 ppm) en proportion $\text{Si}_a : \text{Si}_b : \text{Si}_c = 3 : 1 : 3$ (figure II-2). Les produits intermédiaires des réactions d'hydrolyse-condensation sont observés en petite quantité à -62,76, -55,33 et -55,09 ppm. Ces produits peuvent être éliminés simplement par un lavage à l'acétone.

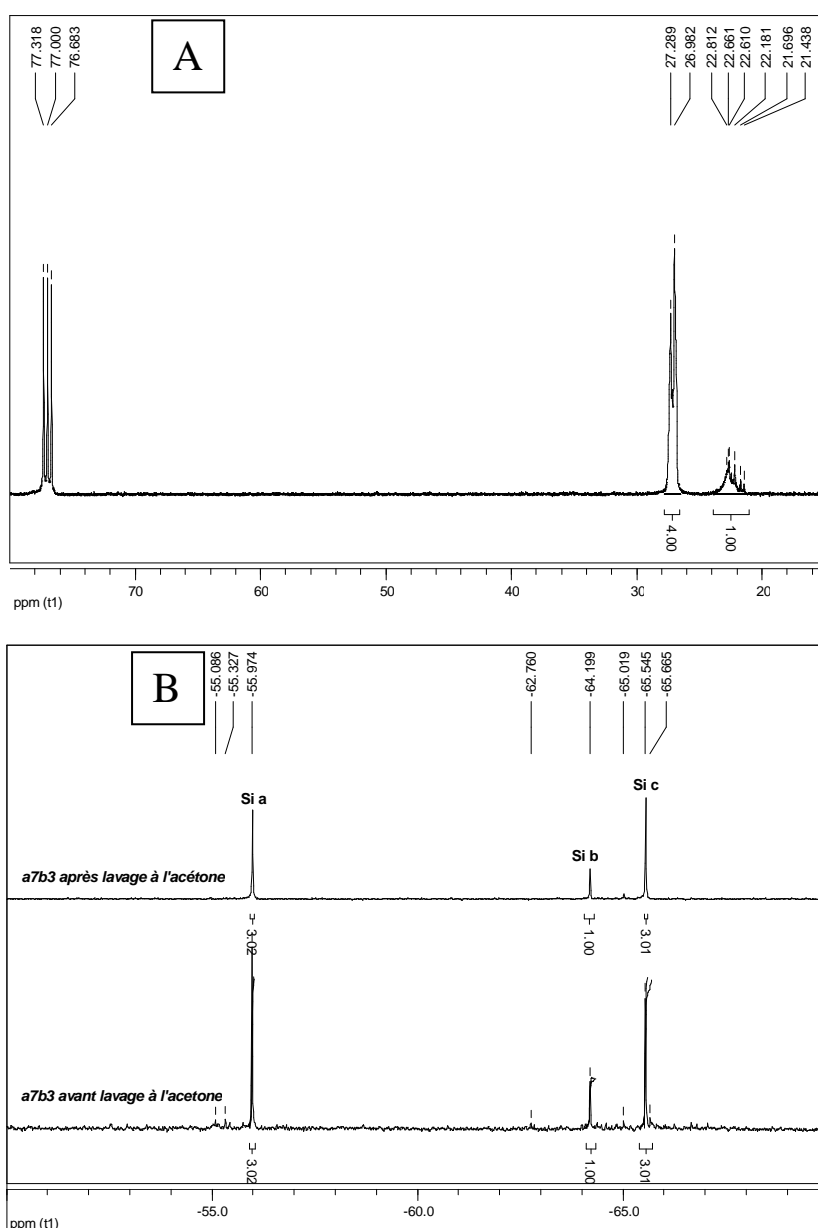


Figure II-2. RMN ^{13}C (A) et ^{29}Si (B) du $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_7(\text{OH})_3$ dans le mélange pyridine/chloroform

II.2.1.2 Synthèse de POSS halogénés

Dans cette partie, la synthèse des POSS halogénés (Cl et I), à savoir le (Cy-pentyle)₇T₈(Cl-propyle) désigné POSS-Cl et le (Cy-pentyle)₇T₈(I-propyle) désigné POSS-I, sera réalisée. Ces deux POSS se différencient par l'atome halogéné.

II.2.1.2.1 Synthèse de POSS-Cl

Le (Cy-pentyle)₇T₈(Cl-propyle) ou POSS-Cl est préparé en faisant réagir le trisilanol précédemment synthétisé avec un trichlorosilane selon le schéma suivant [5] :

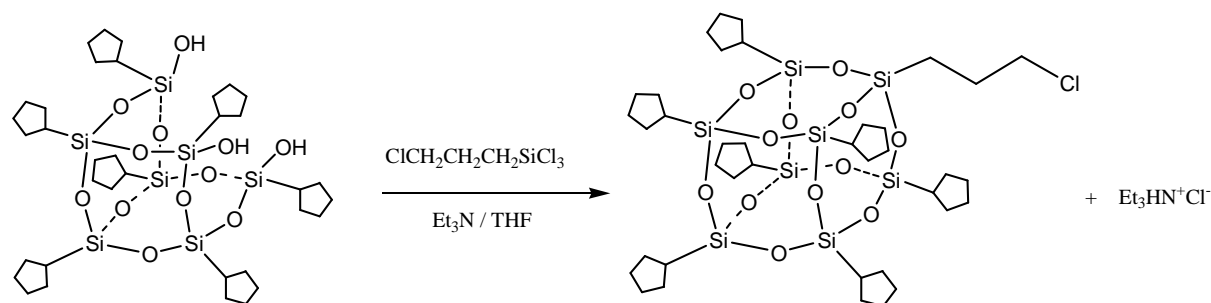


Schéma II-4. Synthèse de POSS-Cl

L'utilisation de triéthylamine permet de capturer l'acide chlorhydrique en formant le sel Et₃NH⁺Cl⁻ (précipité blanc formé au cours de la réaction) et par conséquent de déplacer l'équilibre de la réaction vers le sens de formation du produit désiré.

Le résultat en RMN ¹H (figure II-3) confirme la fermeture du trisilanol par la disparition du signal à 6,1 ppm (OH) et l'apparition d'un pic à 0,7 ppm attribué au Si-CH₂ formé. Ce dernier est très différent par rapport au signal correspondant du réactif (Cl₃Si-CH₂-) qui apparaît à 1,3 ppm. Le rendement de cette synthèse est de 68 %.

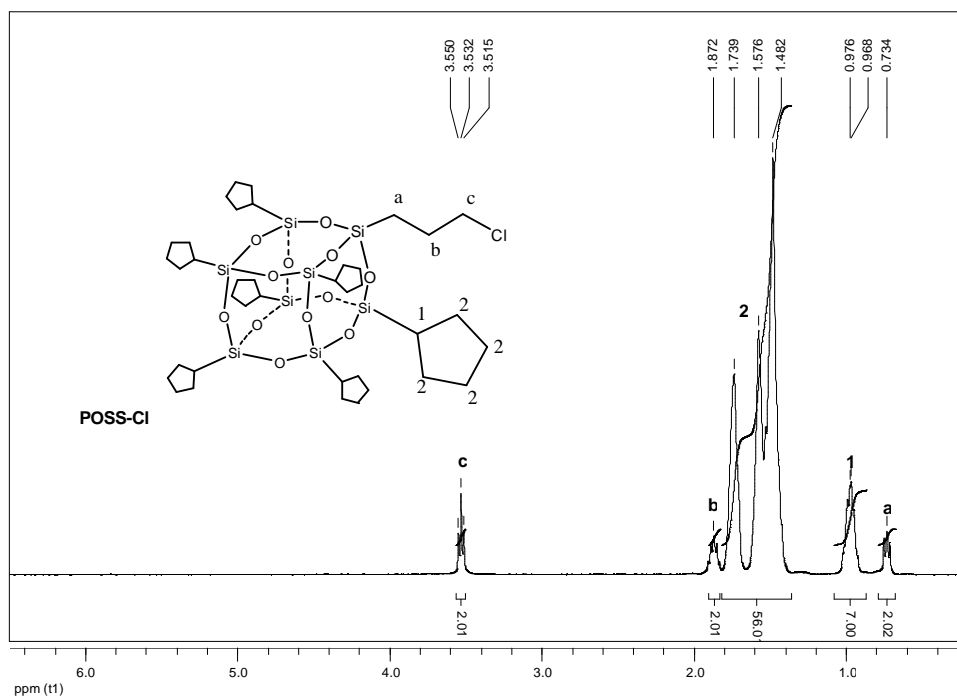


Figure II-3. RMN ^1H de POSS-Cl

II.2.1.2.2 Synthèse de POSS-I

La synthèse du (Cy-pentyle) $_7\text{T}_8$ (I-propyle) ou POSS-I consiste à substituer le chlore du (Cy-pentyle) $_7\text{T}_8$ (Cl-propyle) par l'iode selon le schéma ci-dessous [5]. Pour obtenir une substitution totale, la procédure de synthèse est répétée trois fois tout en mettant l'iodure de sodium en excès par rapport au (Cy-pentyle) $_7\text{T}_8$ (Cl-propyle). Cela permet d'éviter de travailler en fort excès de NaI ce qui conduirait à utiliser un volume très important de solvant.

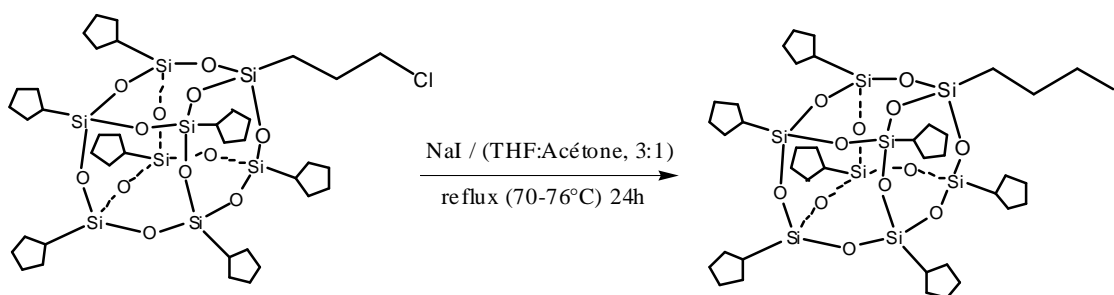


Schéma II-5. Synthèse de POSS-I

La superposition des spectres RMN ^1H (figure II-4) montre l'évolution de la substitution de Cl par I en fonction du nombre de cycle de substitution. En effet, le signal de $\text{CH}_2\text{-Cl}$ à 3,5 ppm a diminué de la première à la deuxième réaction, puis disparu après le troisième cycle de substitution, preuve d'une substitution complète de Cl par I. En parallèle, le signal de $\text{CH}_2\text{-I}$ (H_c) à 3,2 ppm apparaît et augmente. Le rendement global (après trois cycles de substitution) de cette synthèse est de l'ordre de 60 %.

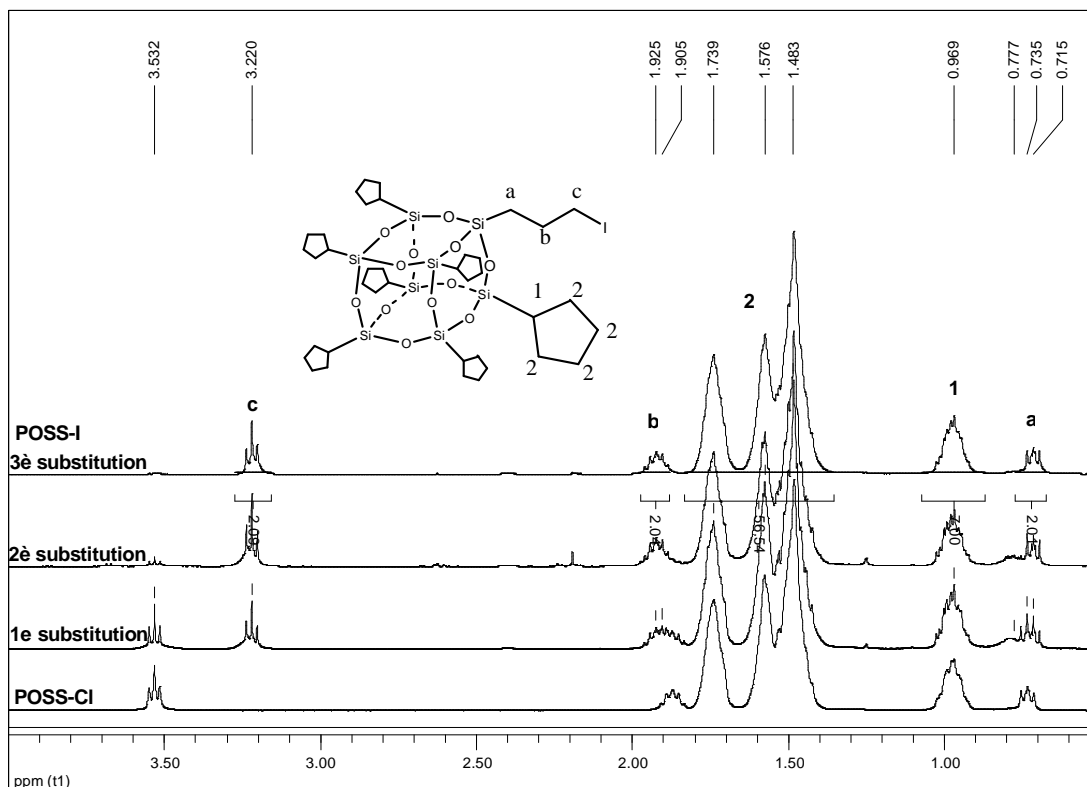


Figure II-4. Evolution de la substitution par RMN ^1H

II.2.1.3 Synthèse de POSS-NH₂

La synthèse de $(\text{Cy-pentyle})_7\text{T}_8(\text{NH}_2\text{-propyle})$, désigné POSS-NH₂, est effectuée par la réaction de fermeture du trisilanol avec un silane portant un groupement propylamine.

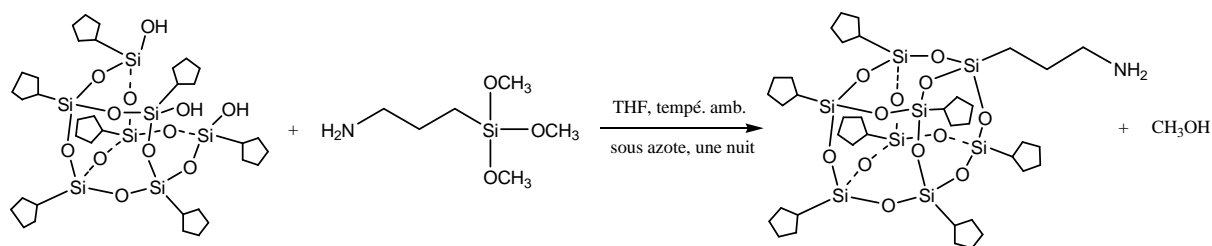


Schéma II-6. Synthèse de POSS-NH₂

L'analyse en RMN ¹H du produit purifié est réalisée dans un mélange de CF₃COOD/CDCl₃ afin de mettre en évidence les protons NH₂. La formation du POSS-NH₂ est confirmée par la disparition du signal à 6,1 ppm des OH (trisilanol) et l'apparition d'un pic à 0,84ppm correspondant au groupement CH₂-Si. Le rendement de cette synthèse est de 62 %.

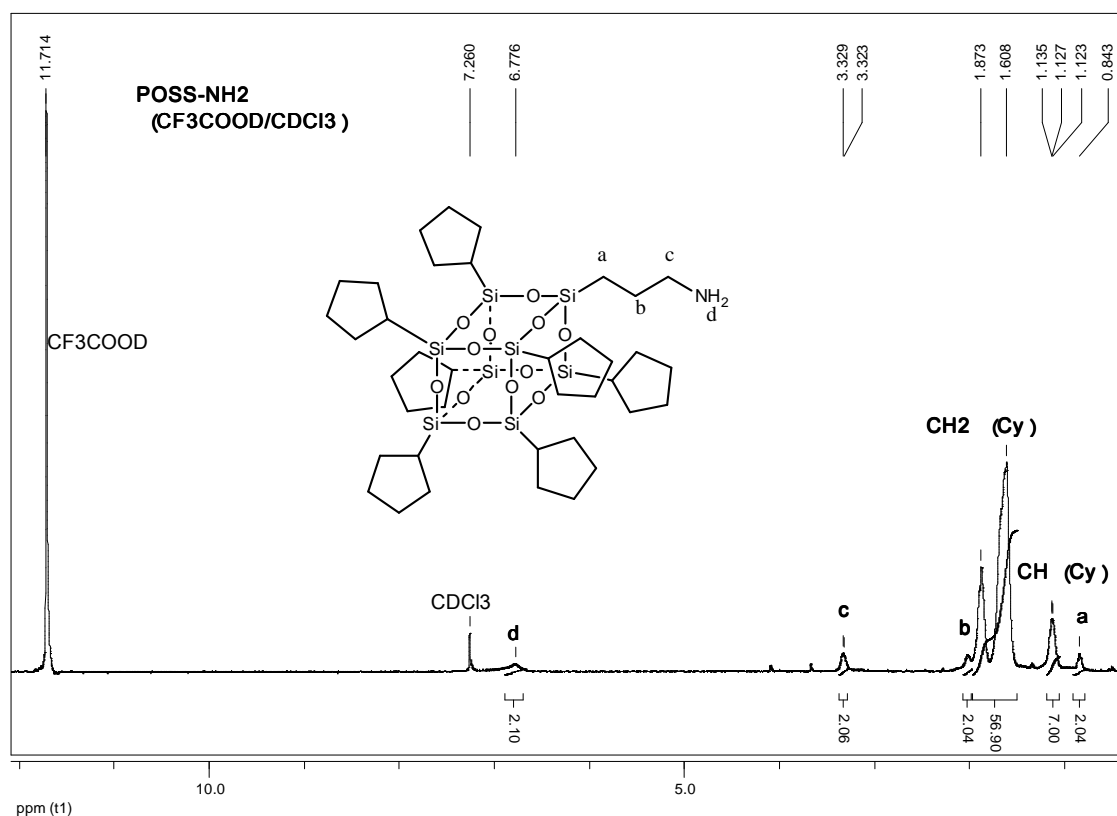


Figure II-5. RMN ¹H de POSS-NH₂

II.2.1.4 Synthèse de POSS-H

L'obtention du (Cy-pentyle)₇T₈H, désigné POSS-H, est effectuée par la fermeture de la sphère en faisant réagir le trisilanol avec le trichlorosilane selon la réaction représentée dans le schéma suivant:

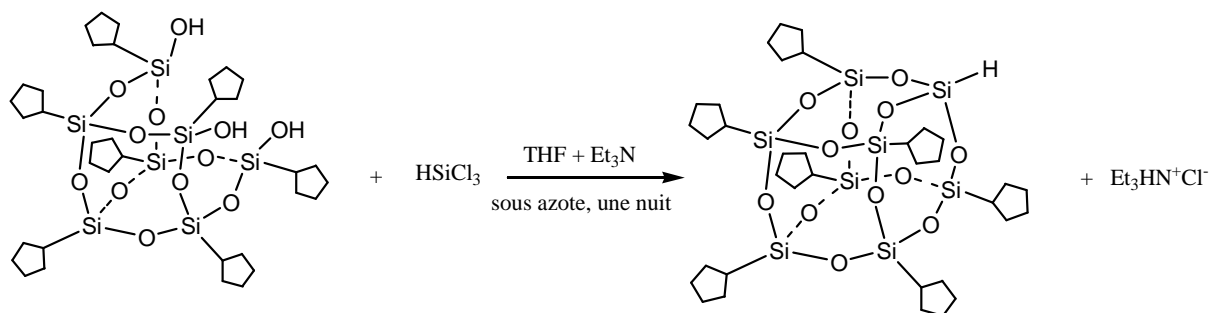


Schéma II-7. Synthèse de POSS-H

Dans cette réaction, le triéthylamine est utilisé pour catalyser la réaction en neutralisant l'acide HCl formé lors de la réaction. Cela se traduit par la formation d'un précipité blanc en cours de réaction. La structure fermée du produit avec sept groupements cyclopentyle et un groupement Si-H est confirmée en RMN ¹H par l'apparition du signal Si-H à 4,12 ppm et la disparition du pic à 6,1 ppm correspondant aux OH (trisilanol). Le produit final a été obtenu avec un rendement élevé de 95 %.

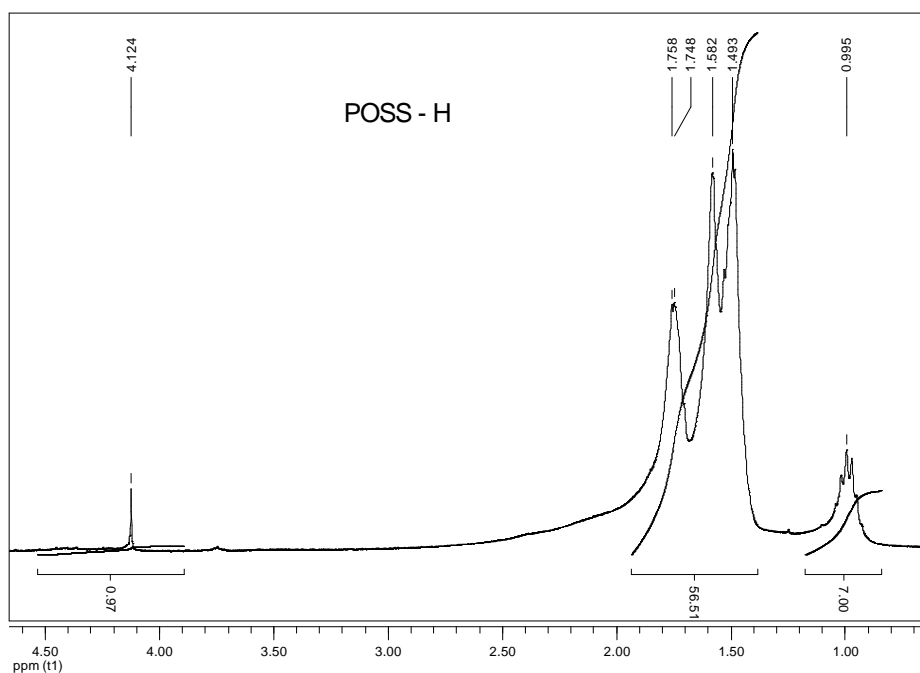


Figure II-6. RMN ¹H de (Cy-pentyle)₇T₈H

II.2.2 Synthèse de (Cy-pentyle)₇T₈-POE

Dans cette partie, la préparation des POSS-POE de type (Cy-pentyle)₇T₈-POE à partir des précurseurs précédemment préparés sera étudiée. Pour chaque POSS précurseur (halogéné, aminé ou hydrogéné), une méthode de greffage correspondant sera appliquée.

II.2.2.1 Greffage par réaction Williamson via POSS halogénés

II.2.2.1.1 Réaction modèle

Dans un premier temps, une molécule modèle de chloropropylphényle est utilisée afin d'optimiser les conditions de synthèse. Le greffage est effectué avec un POE de 350 g/mol terminé par une fonction OH. La réaction consiste à former un pont éther (réaction de Williamson) entre un halogénure et un alcool selon un mécanisme de type SN₂ :

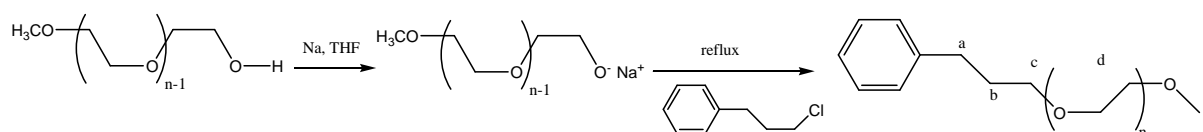


Schéma II-8. Synthèse de propylphényle-POE

Les analyses en RMN ¹H et ¹³C (figure II-7) des réactifs et du produit purifié ont permis de montrer le succès de la réaction. En effet, l'analyse en RMN ¹³C a permis de mettre en évidence la formation du produit désiré par la disparition du signal à 44,1 ppm correspondant aux protons du groupement -CH₂-Cl du chloropropylphényle. Par contre, la présence du signal à 61 ppm en petite quantité montre la présence de traces de POE en excès n'étant pas tout éliminée lors de la purification. Le rendement de la réaction est de 100% (avant purification).

II.2.2.1.2 Greffage de POE sur le POSS chloré

Les conditions opératoires appliquées pour la molécule modèle sont retenues pour le greffage de chaîne POE350 sur le POSS. La synthèse est réalisée selon le schéma ci-dessous:

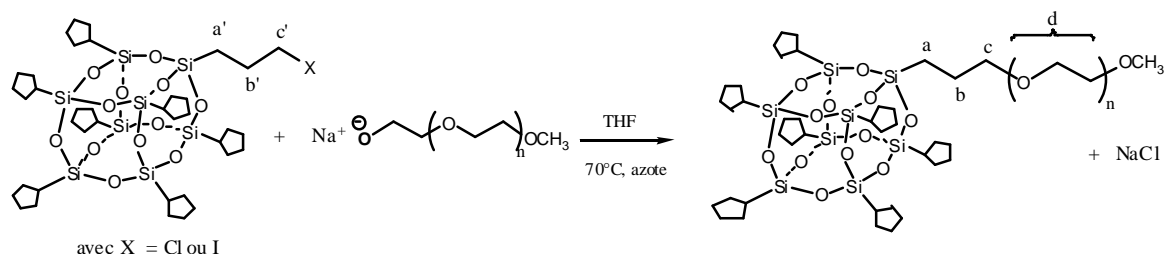
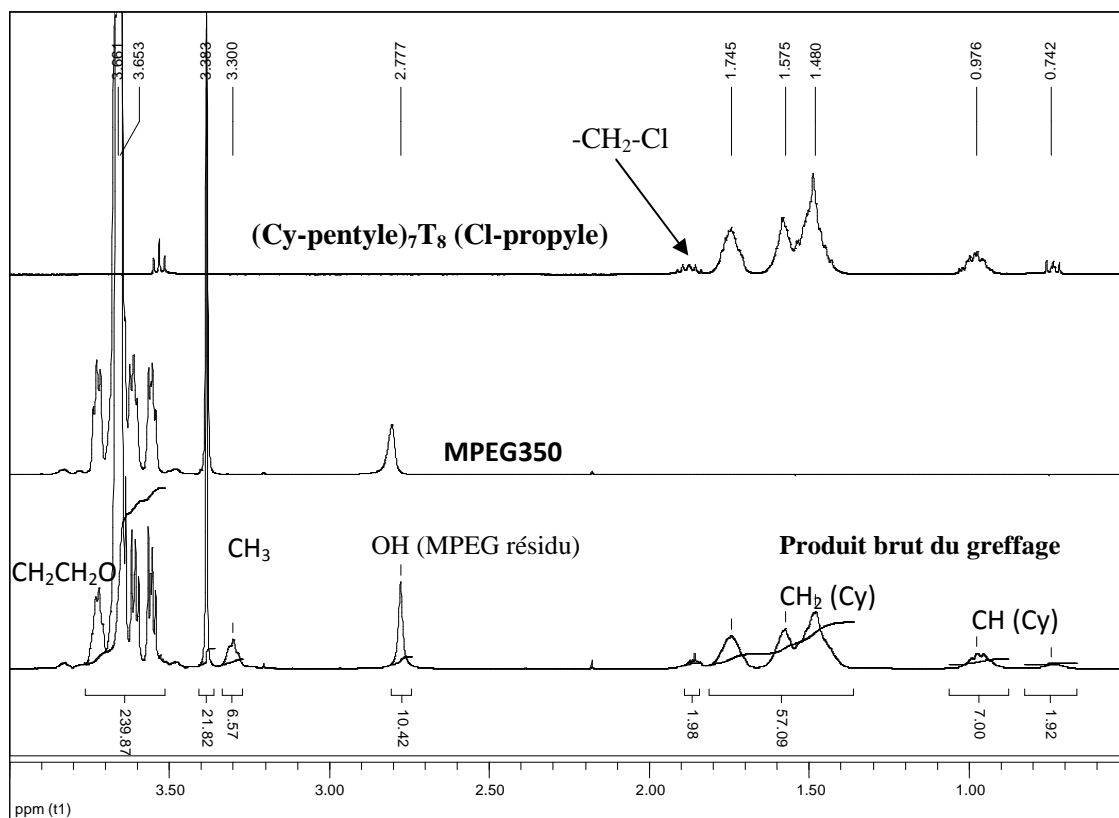


Schéma II-9. Synthèse de POSS-POE à partir de POSS-Cl

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C (figure II-8) ne mettent pas en évidence la formation du produit désiré car le signal du $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ (réactif) n'est pas évolué même après 48h de réaction.



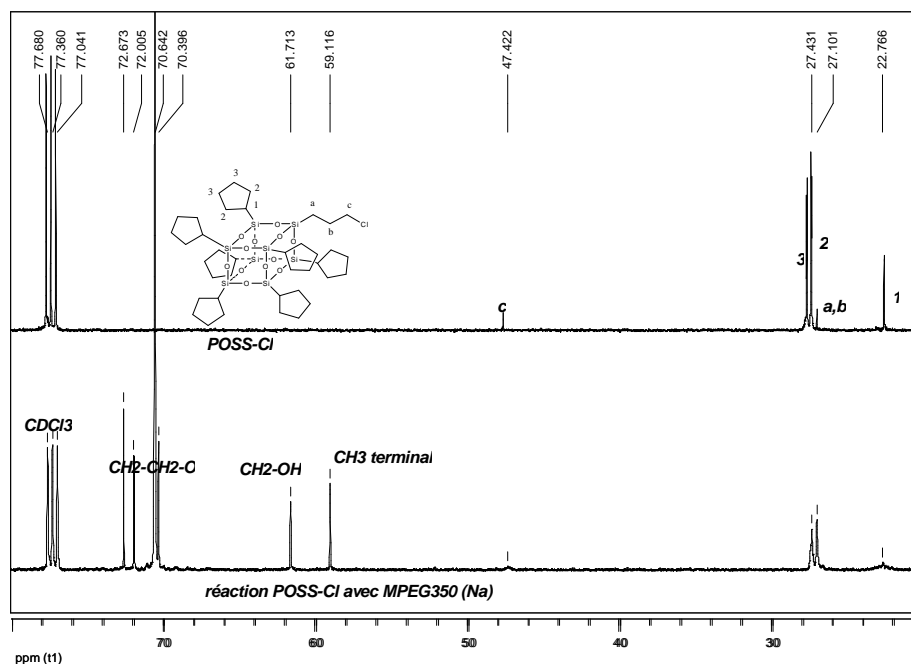


Figure II-8. RMN ^1H et ^{13}C du réactif et du produit obtenu par le greffage de POE sur le POSS-Cl

II.2.2.1.3 Greffage de POE sur le POSS iodé

Par rapport au POSS-Cl, le POSS-I possède un meilleur groupe partant. Dans ce cas, l'étape de formation d'alcoolate RO^- a été effectuée avec l'hydrure de sodium NaH au lieu de sodium métallique. Le greffage est réalisé sur un POE2K.

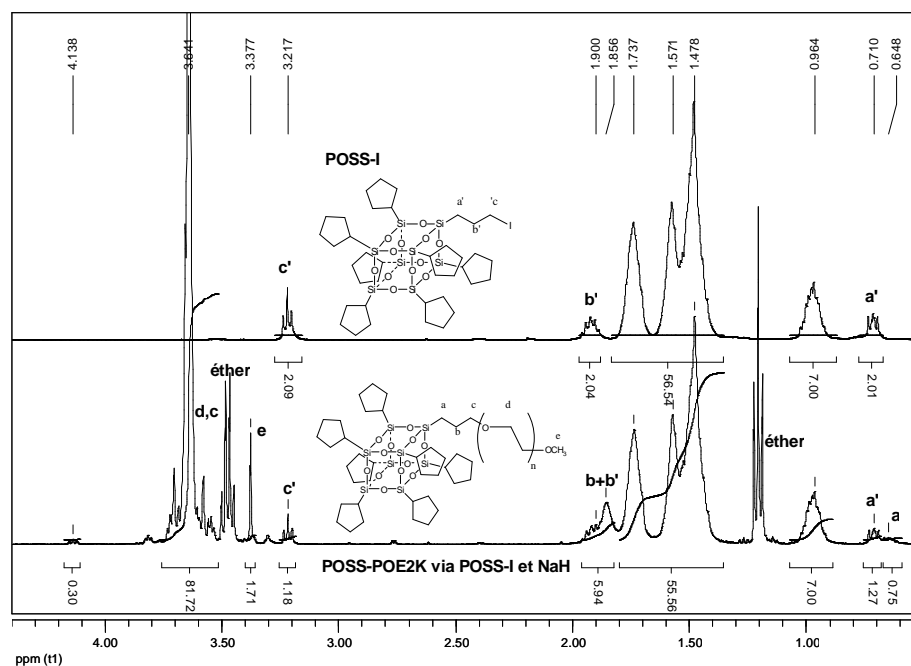


Figure II-9. RMN ^1H du réactif et du produit de greffage de POE sur le POSS-I

Le spectre RMN ^1H a montré la formation du POSS-POE par l'apparition d'un nouveau signal à 0,6 ppm (Ha) à proximité du signal Ha' à 0,7 ppm. Après précipitation dans l'éther pour éliminer l'excès de POE (rapport POE : POSS-I = 5 : 1), le précipité obtenu contient un mélange du POSS-I de départ et du produit POSS-POE. Le rendement de cette réaction (par des intégrations RMN) est de l'ordre de 40 %.

Dans le but d'améliorer le rendement de la réaction, nous avons varié des paramètres tels que la température et le solvant pour favoriser la réaction $\text{S}_\text{N}2$. Le choix du solvant reste très limité à cause de faible solubilité du réactif (POSS-I) dans des solvants courants. Il est soluble uniquement dans le THF, chloroforme et toluène. Un mélange THF/DMSO à raison de rapport volumique de 2:1 a été choisi car le DMSO est un bon solvant permettant de favoriser la réaction $\text{S}_\text{N}2$. Les différentes conditions opératoires sont données dans le tableau suivant.

Tableau II-1. Conditions opératoires pour le greffage de POE sur le POSS iodé

Solvant	THF	THF/DMSO	THF/DMSO
Température °C	70	70	100
Rapport de réactifs POE : POSS	10 :1	10 :1	10 :1
Rendement brut obtenu (%)	40	46	-
Remarques	-	-	Dégradation

Les résultats du Tableau II-1 ont montré que le changement des conditions expérimentales, telles que le solvant et le rapport POE/POSS, n'a pas assez amélioré le rendement de la réaction. Le rendement brut maximum (46 %) a été obtenu avec le mélange de solvant THF/DMSO. Cependant, le produit brut est un mélange du POSS-POE et le POE de départ qui est difficile à séparer. Une augmentation de la température de réaction à 100 °C conduit à la dégradation du POE (une couleur brune de plus en plus foncée et une résine formée sur les parois du ballon).

La difficulté de cette réaction lie clairement à l'encombrement stérique des groupements cyclopentyle autour du POSS, En effet, par rapport à la petite molécule

modèle ces groupements volumineux rendent aux chaînes POE2K déjà encombrées (45 motifs de $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) beaucoup moins accessible aux sites réactifs du POSS.

Compte tenu des résultats obtenus jusqu'à cet étape avec le POE2K, nous avons jugé à continuer cette voie de synthèse en diminuant la taille de chaîne POE pour rendre la molécule réactive plus accessible. Une chaîne POE de masse moléculaire 350g/mol a été choisie comme alternative et sera utilisée dans les prochaines études.

II.2.2.2 Greffage de POE sur le POSS aminé

Avant de greffer une chaîne POE350 sur le POSS-NH₂ par l'intermédiaire de la fonction amine, le POE350 est activé en le transformant en tosylate selon le schéma suivant :

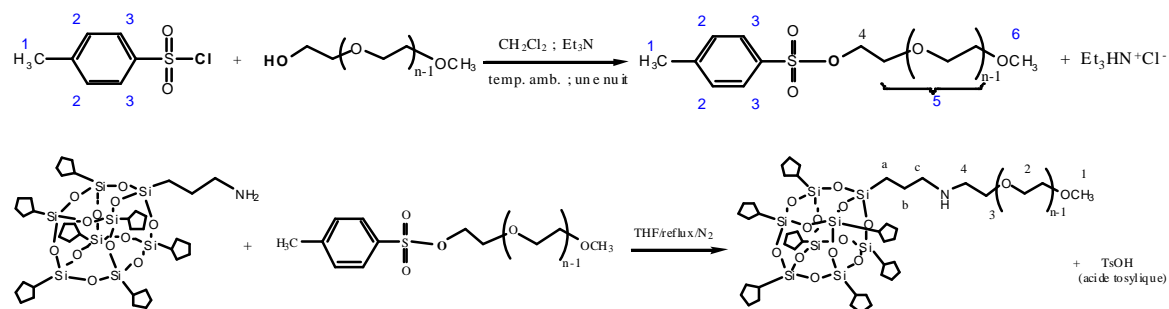


Schéma II-10. Activation du POE pour son greffage sur le POSS-NH₂

II.2.2.2.1 Synthèse de tosylate de POE

La synthèse de tosylate de POE est réalisée par deux procédures différentes mais nous obtenons un rendement similaire d'environ 85 % (voir partie expérimentale, cf. VI.1.2.2.2). La formation du tosylate de POE a été mise en évidence par les résultats de RMN ¹H et ¹³C (figure II-10) avec la disparition du pic à 2,1 ppm (ou 61 ppm en ¹³C) correspondant au CH₂ lié au groupement OH du POE et l'apparition du pic à 4,1 ppm (68,8 ppm en ¹³C) correspondant au CH₂ lié au tosylate.

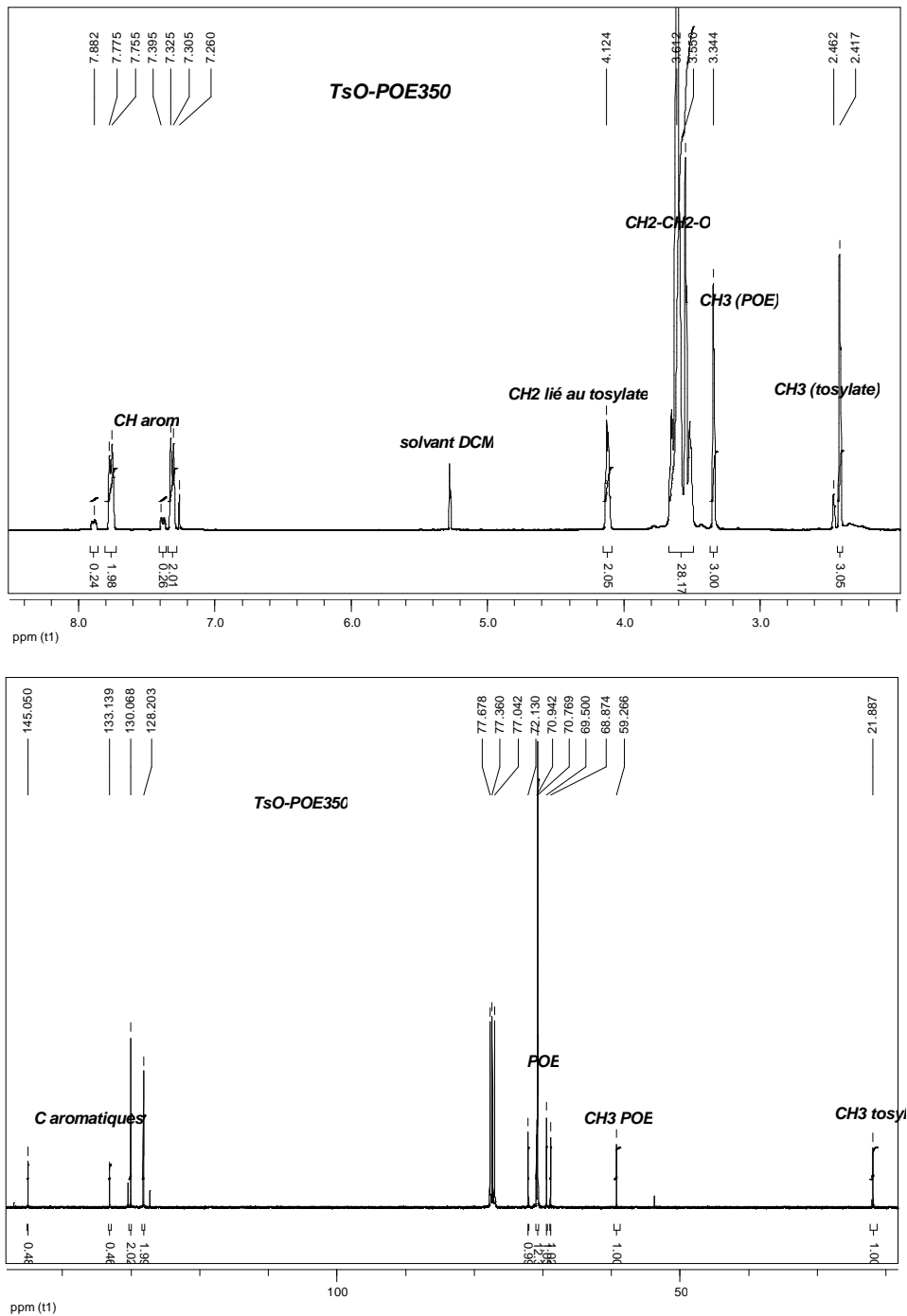


Figure II-10. RMN ^1H et ^{13}C de tosylate de POE

II.2.2.2.2 Greffage du POE sur le POSS à partir du tosylate

La réaction entre le POSS-NH₂ et le tosylate de POE350 a été effectuée dans le THF (solvant des deux réactifs). Après 24h de réaction, aucun signal lié au produit attendu n'a été observé sur le spectre RMN ^1H (figure II-11).

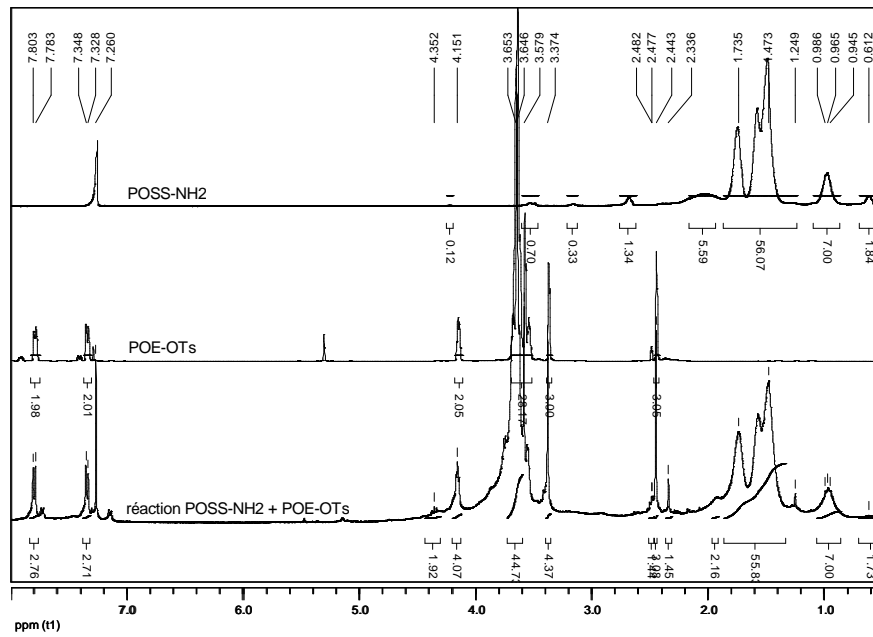


Figure II-11. RMN ^1H des réactifs et du produit après le greffage

II.2.2.3 Greffage de POE par réaction d'hydrosilylation du POSS-H

L'hydrosilylation catalysée par Pt(dvs) est effectuée dans toluène anhydre à 85-90°C sous atmosphère argon en utilisant le POSS-H ((Cy-pentyle) $_7\text{T}_8\text{H}$) et un allyle-POE350.

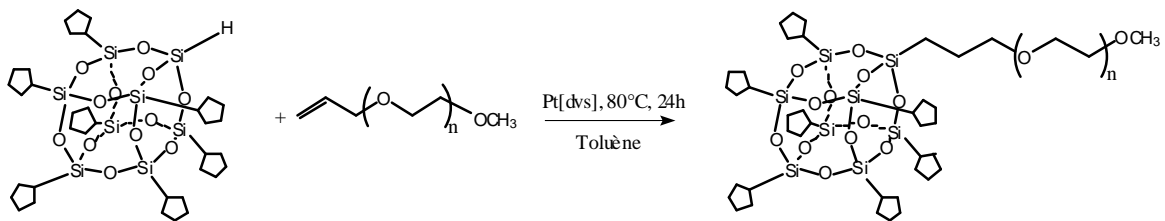


Schéma II-11. Greffage de POE sur POSS-H par l'hydrosilylation

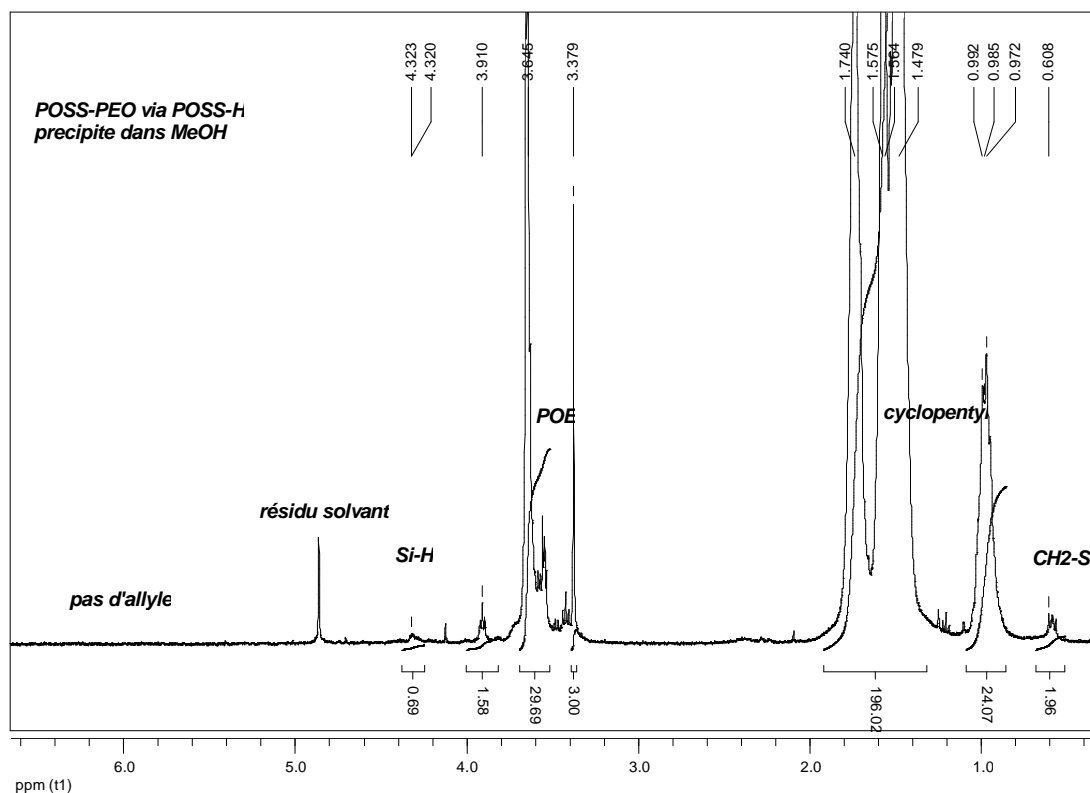


Figure II-12. RMN ^1H de produit obtenu à 48 h de réaction.

Le suivi en RMN ^1H de l'évolution de la réaction a montré la formation du produit attendu par l'apparition du pic à 0,6 ppm caractéristique aux protons $\text{CH}_2\text{-Si}$ et la diminution de l'intensité du pic de Si-H à 4,3 ppm au cours du temps. Par contre, la cinétique de la réaction est lente (tableau II-2). Au bout de 60 h, seulement 66 % de conversion a été obtenu. Une durée plus longue ne permet pas d'améliorer le rendement. De plus, il est très difficile de séparer le POSS-H et le POSS-POE vue leur structure semblable. On obtient donc un mélange de produits.

Tableau II-2 : Suivi cinétique de la réaction d'hydrosilylation (excès d'allyle-POE)

Durée	Conversion (%) *
8h	0
20h	~10
48h	~50
60h	~66

* Conversion = $(I_{\text{CH}_2\text{-Si}}/2) / [(I_{\text{CH}_2\text{-Si}}/2) + I_{\text{Si-H}}]$

II.2.3 Résumé et discussion

Dans cette partie, la synthèse des POSS précurseurs monofonctionnels par la voie « corner-capping » ainsi que leur greffage avec les chaînes POE a été étudiée. Différents POSS précurseurs monofonctionnels tels que POSS halogénés (Cl et I), aminé et hydrogéné ont été synthétisés avec des rendements compris entre 52 % et 95 %.

Comme indiqué dans l'introduction de cette partie, l'intérêt de cette méthode « corner-capping » est que le POSS précurseurs ayant un seul site actif pourrait conduire à des POSS-POE monosubstitué tout en évitant l'obtention d'un mélange des produits mono-, di- ou multi-substitué. Concernant l'étape de greffage du POE activé sur le POSS précurseur monofonctionnel, les résultats moins encourageants par rapport à l'étape précédente ont été observés. Avec le POSS-Cl, pas de réaction n'a été observée. Le remplacement du chlore par l'iode (POSS-I est plus réactif) a permis d'améliorer le rendement mais il reste faible (40 %) alors qu'une conversion totale été obtenu avec un petit composé modèle (le chloropropylphényle). L'utilisation d'un POSS-NH₂ dans le greffage avec le tosylate de POE a été également non efficace. Par contre, le POSS-H semble le meilleur précurseur de la série (Cy-pentyl)₇T₈X puisque qu'il permette d'obtenir un meilleur rendement de greffage de 66 %.

Ces résultats montrent clairement que l'encombrement stérique de sept groupements Cy-pentyle du POSS empêche les chaînes POE activées (elles mêmes encombrées) de se mettre en contact avec le site réactif du POSS. Un bras d'alkyle de trois carbone qui sépare le POSS du site actif n'est pas assez long afin d'éviter cette gêne stérique. Seul la fonction Si-H engagée dans une réaction d'hydrosilylation catalysée par le Pt(dvs) semble pouvoir surmonter à cette difficulté. Pourtant un temps de réaction très long est nécessaire, et ce pour une conversion non totale.

Dans le but de minimiser l'effet stérique comme décrit ci-dessus, une nouvelle stratégie de synthèse est envisagée en partant d'un POSS possédant huit fonctions Si-H (cube Q₈M₈^H possédant un bras -OSi(CH₃)₂H). Le greffage de la chaîne POE sera facilité en le réalisant dans un premier temps puis les fonctions Si-H restantes seront remplacées par des groupements alkyles afin de conférer au produit final le caractère amphiphile. Cette étude sera l'objet de la prochaine partie de ce chapitre.

II.3 Synthèse de POSS amphiphiles par voie « hydrosilylation »

Dans cette partie, la synthèse de POSS amphiphiles par voie « hydrosilylation » est étudiée. Cette synthèse est réalisée en trois étapes. La première étape consiste à synthétiser un cube précurseur complètement condensé de type $Q_8M_8^H$ possédant huit fonctions actifs Si-H (schéma II-1). A partir de ce précurseur, une réaction d'hydrosilylation entre une fonction Si-H et un allyle-POE sera effectuée afin d'obtenir un produit monosubstitué de structure $Q_8M_8H_7$ -POE. La dernière étape consiste à remplacer les sept fonctions Si-H restantes par des groupements hydrophobes (alkyles) en faisant réagir avec un alcène. La structure de POSS amphiphile obtenue est R_7 - Q_8M_8 -POE (voir schéma II-1 pour une structure plus détaillée).

La synthèse de quatre séries de R_7 - Q_8M_8 -POE est envisagée en partant des POE de différentes masses molaires : 350, 750, 2000 et 5000 g/mol. Pour chaque série, différents groupements R (n-pentyle, i-pentyle, n-hexyle, i-hexyle, n-octyle) sont greffés au cube POSS afin de conférer au produit final le caractère amphiphile et de le contrôler.

II.3.1 Synthèse de $Q_8M_8^H$

La formation du cube s'effectue par la réaction d'hydrocondensation du tétraéthoxy silane via deux étapes comme montré dans le schéma II-1 selon la méthode de Hasegawa et ses collaborateurs [6]. Le rendement global de la synthèse de $Q_8M_8^H$ est environ 85%.

La structure cube de $Q_8M_8^H$ a été confirmée par la RMN 1H (Figure II-13) avec la mise en évidence de deux signaux à 4,7 ppm (Si-H) et à 0,25 ppm (Si- CH_3) avec un rapport d'intégration de 1:6, ce qui est en bon accord avec la littérature [6-9].

Le spectre RMN ^{29}Si de $Q_8M_8^H$ a montré deux signaux à -108,67 ppm [Si (OSidu cube, s)] et à -1,39 ppm [Si(CH_3) $_2$ H, s]. D'après Hasegawa et ses collaborateurs [6], une diméthylsilylation incomplète de l'octanion $Si_8O_{20}^{8-}$ peut conduire à la formation des dérivés secondaires, $Si_8O_{20}[Si(CH_3)_2H]_{8-n}(H)_n$ qui se traduit par une coloration jaunâtre de produit. Ces dérivés peuvent être éliminés par lavage à l'acétonitrile. Dans des conditions de synthèse réalisées, le produit obtenu ne contient aucune trace de ces dérivés secondaires.

Le spectre IRTF montre des bandes caractéristiques d'absorption à 2143 cm^{-1} attribuées aux groupements Si-H et à 1070 cm^{-1} correspondant aux groupements Si- CH_3 , les vibrations d'allongement de Si-O sont observées à 1260 cm^{-1} .

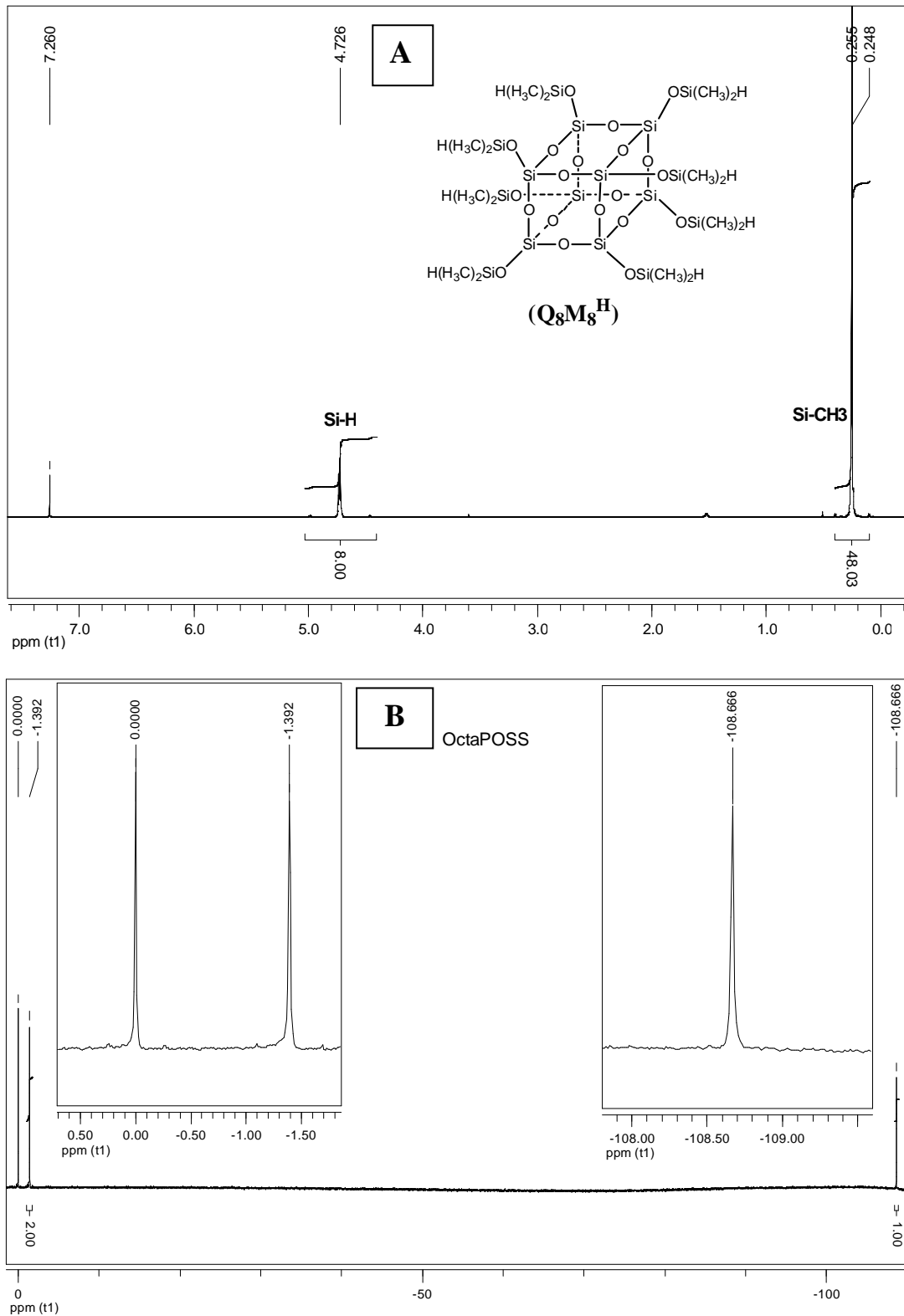


Figure II-13. Spectres RMN (CDCl_3) de $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$: (A) ^1H et (B) ^{29}Si

II.3.2 Synthèse d'allyle-POE

Les allyle-POE ($M_{\text{POE}} = 350, 750, 2000$ (désigné 2K) et 5000 (désigné 5K) g/mol) ont été synthétisés selon le schéma suivant [10-13]:

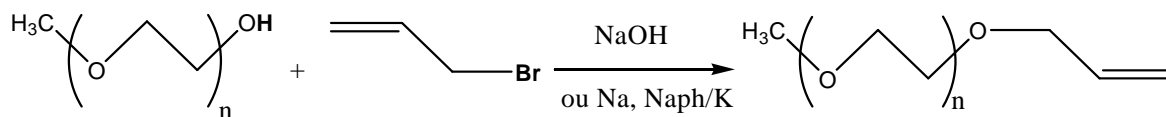
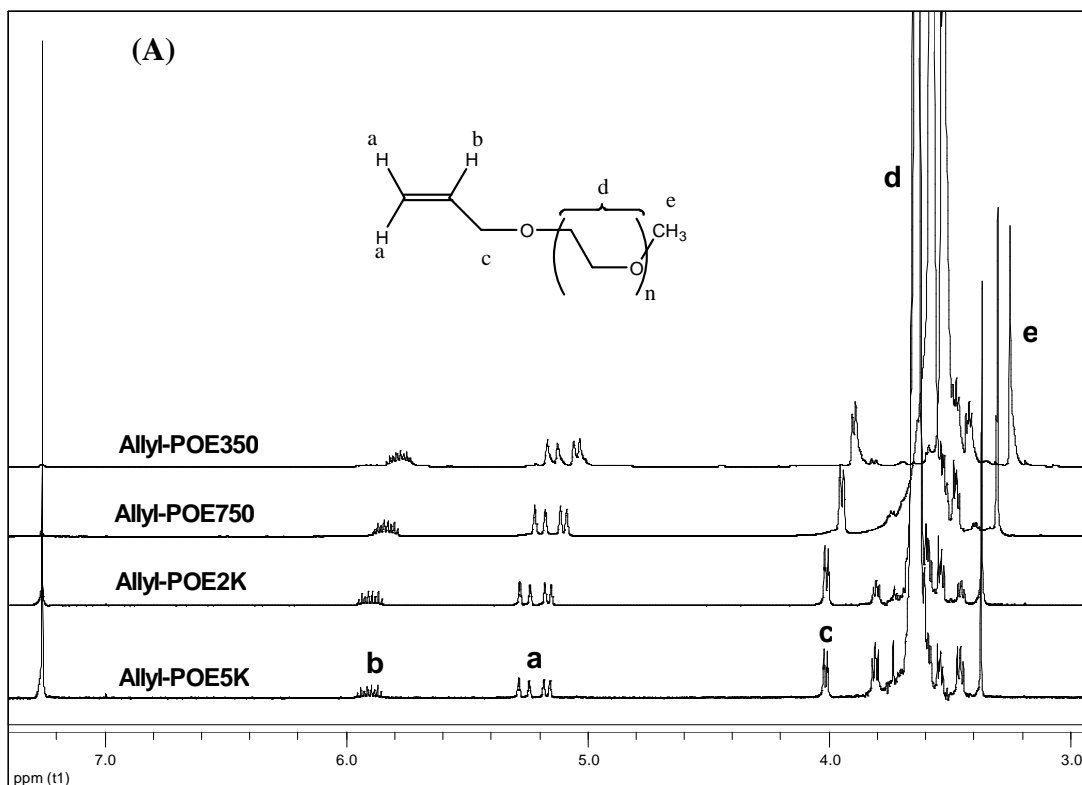


Schéma II-12. Synthèse d'allyl-POE

Le spectre RMN ^1H du produit obtenu (figure II-14) montre l'apparition des signaux multiplet $\text{CH}_2=\text{CH}-$ à 5,1-6,3 et 5,8-5,9 ppm. La disparition du groupement OH (signal vers 2,1 ppm) relatif au POE de départ est confirmée par RMN ^{13}C avec l'absence du pic $\text{CH}_2\text{-OH}$ à 61 ppm. De plus, l'absence du pic à 35 ppm ($\text{CH}_2\text{-Br}$) a confirmé l'absence du bromure d'allyle dans le produit final. Le rendement de ces synthèses est proche de 98%.



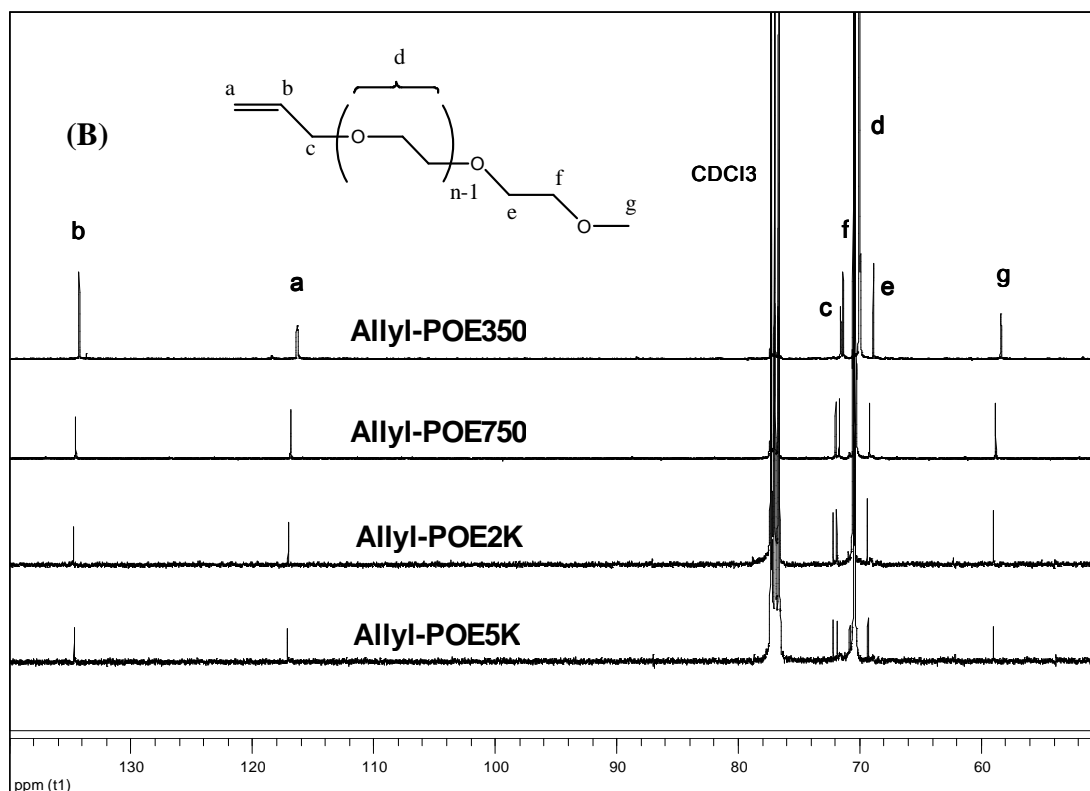


Figure II-14. Spectres RMN des allyle-POE (350, 750, 2000 et 5000 g.mol⁻¹) dans CDCl₃ : (A) ¹H et (B) ¹³C

II.3.3 Synthèse de série Q₈M₈H₇-POE

Le greffage de la chaîne POE sur le cube est basé sur la réaction d'hydrosilylation entre la liaison Si-H du POSS et la double liaison CH₂=CH-CH- du POE comme montré dans le schéma suivant :

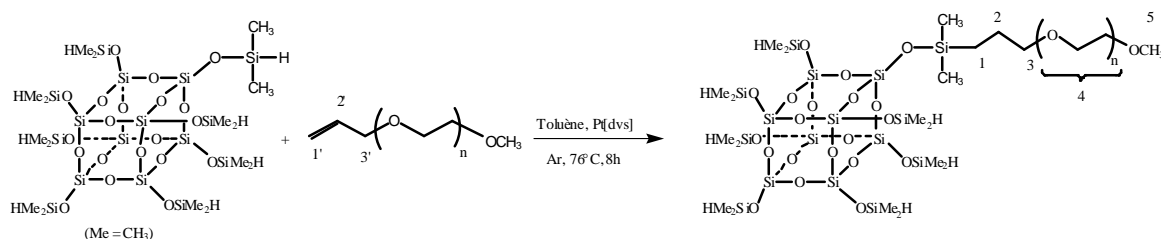


Schéma II-13. Réaction d'hydrosilylation entre le Q₈M₈^H et l'allyl-POE

Le but de cette synthèse est d'obtenir le produit monosubstitué, autrement dit, une seule chaîne POE sur le cube POSS. Comme le Q₈M₈^H possède huit groupements actifs

Si-H identiques, il est impérativement que ce réactif de départ soit en excès par rapport à l'allyle-POE afin de faciliter la mono-substitution. De plus, la quantité du catalyseur ou la température peuvent également l'influencer et/ou engendrer des réactions secondaires. Nous avons donc examiné les différentes conditions expérimentales afin d'optimiser la synthèse. Les conditions opératoires et les résultats sont résumés dans le tableau II-3.

Une étude préliminaire a montré qu'un excès de quatre fois du $Q_8M_8^H$ par rapport au allyle-POE (soit un rapport molaire $[Si-H]/[Allyle-POE] = 32/1$) est nécessaire afin d'assurer la mono-substitution. Il est à noter que l'utilisation en excès du $Q_8M_8^H$ n'est pas désavantageuse car une simple purification permet de le récupérer et de le réutiliser.

Le catalyseur utilisé dans cette réaction, appelé « catalyseur de Karstedt » est un complexe de platinedivinyltétraméthylsiloxane.

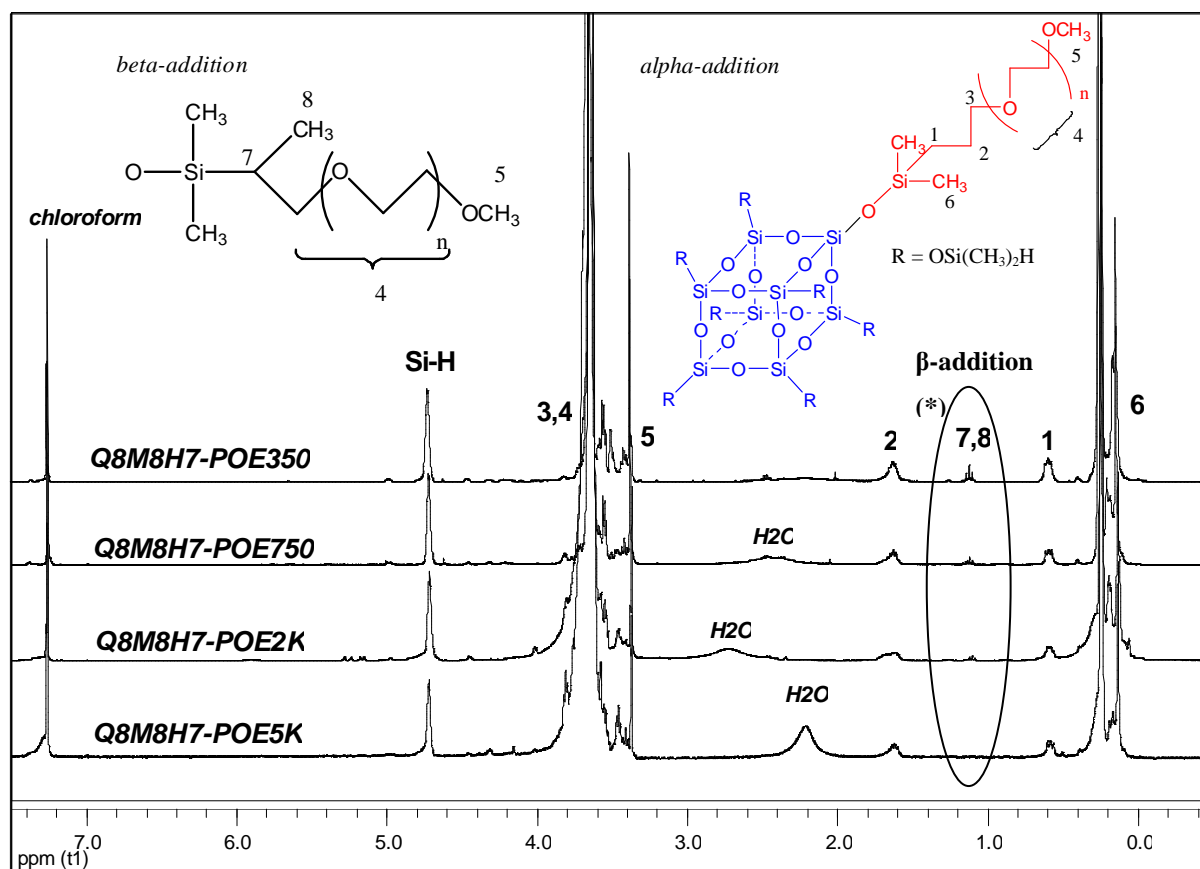


Figure II-15. Spectres RMN 1H ($CDCl_3$) des $Q_8M_8H_7$ -POE (350, 750, 2000 et 5000 $g.mol^{-1}$)

Tableau II-3. Conditions opératoires et résultats de synthèses des Q₈M₈H₇-POE

Résultats	Conditions opératoires				
	[POSS]/[POE] = 4/1 ([Si-H]/[Allyl-POE] = 32/1)				
	x=1,53x10 ⁻³ T=76°C	x=1,53x10 ⁻³ T=80°C	x=3x10 ⁻³ T=80°C	x=3x10 ⁻³ T=85°C	
Q ₈ M ₈ H ₇ - POE5K (n=113)	Temps (h)*	9	8		
	% β-addition	0	0		
	% isomère	0	0		NE
	Multi-substitution	Non	Non		
	Rendement (%)	83	84		
	Aspect	Solide blanc	Solide blanc		
Q ₈ M ₈ H ₇ - POE2K (n=45)	Temps (h)	8	7	4	1
	% β-addition	8	10	10	13
	% isomère	0	0	0	12
	Multi-substitution**	Non	Non	Oui	Oui
	Rendement (%)	82	81	81	79
	Aspect	Solide blanc	Solide blanc	Solide blanc	Solide blanc
Q ₈ M ₈ H ₇ - POE750 (n=16)	Temps (h)	7	6		
	% β-addition	10	12		
	% isomère	0	15		NE
	Multi-substitution	Non	Non		
	Rendement (%)	80	81		
	Aspect	Pâte	Pâte		
Q ₈ M ₈ H ₇ - POE350 (n=7)	Temps (h)	6	5		
	% β-addition	13	13		
	% isomère	0	18		NE
	Multi-substitution	Non	Non		
	Rendement (%)	79	80		
	Aspect	Liquide incolore	Liquide incolore		

Calcul du % β-addition : Soit x et y l'intégrale des signaux H7, H8 (CH-Si + CH₃CH-Si) et H1 (CH₂-Si) respectivement, nous avons : % β-addition = $\frac{x/4}{x/4 + y/2} \times 100$; x = [Pt]/[Si-H] avec [Pt] = catalyseur de

Karstedt ; n : nombre de motifs répétitifs ; NE : non étudié ; * le temps pour lequel le signal de la double liaison d'allyle est disparu ; ** si D_{substitution} > 1

L'analyse RMN ^1H (figure II-15) confirme le succès du greffage de POE sur le $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ par la présence du pic à 0,63 ppm caractéristique de la fonction Si-CH_2 (α -addition) et du pic à 1,1 ppm caractéristique de la fonction Si-CH (β -addition).

En comparant le rapport d'intégrale des signaux à 3,4 ppm ($\text{CH}_3\text{-O}$ du POE) et à 4,7 ppm (Si-H), le degré de substitution ($D_{\text{substitution}}$) peut être évalué comme suit :

$$D_{\text{substitution}} = \frac{I_{3,4\text{ppm}}/3}{I_{4,7\text{ppm}}/7} \text{ où } I_{3,4\text{ppm}} \text{ est l'intégrale du pic à 3,4 ppm. Une valeur de } D_{\text{substitution}}$$

égal à 1 correspond à une **mono-substitution**. Les résultats du tableau II-3 ont montré qu'avec un excès du $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ de départ de quatre fois (équivalent de 32 fois Si-H en excès), la mono-substitution est quasiment assurée pour la plupart des conditions employées ($<80^\circ\text{C}$, $[\text{Pt}]/[\text{Si-H}]=1,53 \times 10^{-3}$) et ce pour tous les POE étudiés quelque soit ses longueurs. La mono-substitution a été également confirmée par analyse élémentaire du produit purifié avec les pourcentages de C, H et Si mesurés très proches de ceux calculés (voir partie VI.1.3). Seule l'association simultanée d'un rapport $[\text{Pt}]/[\text{Si-H}]$ deux fois plus grande (3×10^{-3}) et d'une température élevée de 85°C conduit à un degré de substitution supérieur à 1 (considéré comme multi-substitution) malgré un temps de réaction très court (1 h).

Rendement et aspect du produit

Comme le $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ a été utilisé en très forte excès, la purification et la récupération du réactif de départ sont indispensables afin d'envisager sa réutilisation. Dépendant de la longueur de chaîne POE, deux procédures de purification ont été utilisées. Pour les $\text{Q}_8\text{M}_8\text{H}_7\text{-POE}$ comportant une longue chaîne POE (2000 et 5000), ils sont précipités dans du n-hexane. L'excès de $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ est récupéré à partir du filtrat (n-hexane) par évaporation du solvant et pourrait être réutilisé. Concernant les produits ayant une courte chaîne POE (350 et 750) et qui ne précipitent pas dans le n-hexane, une extraction liquide-liquide (plusieurs fois) (méthanol/hexane) permet de séparer le $\text{Q}_8\text{M}_8\text{H}_7\text{-POE}$ du $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ de départ. La phase hexane contient principalement le $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ n'ayant pas réagi et la phase méthanol ne contient que le produit désiré.

Quatre POSS-POE dont la longueur de chaîne POE varie entre 350 et 5000 g/mol ont été synthétisés avec des rendements massiques élevés (environ 80 %). Par contre, l'aspect du produit dépendre fortement de la longueur de chaîne POE. On obtient une huile

incolore pour le Q₈M₈H₇-POE350, une pâte visqueuse pour le Q₈M₈H₇-POE750 et un solide blanc pour le Q₈M₈H₇-POE2K et 5K.

Le temps de réaction nécessaire afin d'obtenir une conversion totale du groupement d'allyle (suivi en RMN ¹H) est d'environ 6-8 h. L'augmentation de la concentration en catalyseur et/ou température peut accélérer la réaction (tableau II-3) mais risque de favoriser les réactions secondaires telles que la multi-substitution, l'isomérisation ou encore la β-addition qui seront discutées ci-après.

Produits secondaires : β-addition et isomérisation d'allyle-POE

β-addition

La formation du produit de β-addition, -SiCH(CH₃)-, (addition Markovnikov) a été mise en évidence par les analyses en RMN ¹H (figure II-15) par la présence du signal à 1,1 ppm (Si-CH). Or, une proportion d'environ 10 % du produit de β-addition a été observée pour les allyle-POE dont la longueur de chaîne POE n'est pas assez longue (POE de 350, 750 et 2000 g/mol). La proportion de ce produit est diminuée avec l'augmentation de la longueur de chaîne POE. Et particulièrement dans le cas du POE5K, seul le produit d'α-addition (addition anti-Markovnikov) est obtenu.

La température semble influencer légèrement la proportion du produit de β-addition puisque que passer de 76°C à 80°C puis à 85°C n'augmente que 2% puis 5% respectivement. L'augmentation de la quantité du catalyseur de deux fois n'entraîne pas l'évolution de la proportion du produit de β-addition.

Knischka et ses collaborateurs [14] ont obtenu un résultat similaire sur la réaction d'hydrosilylation entre le T₈^H (comme le M₈Q₈^H mais sans bras -OSi(CH₃)₂-) et l'allyle-POE750. Ils ont observé qu'avec l'utilisation du catalyseur de Speier (H₂PtCl₆), 12 % de produit de β-addition ont été obtenus. La présence du produit secondaire de type β-addition dans la réaction d'hydrosilylation catalysée par les catalyseurs de Speier ou de Karstedt montre donc la limite du simple mécanisme de Chalk-Harrod [16,17], actuellement encore largement accepté pour expliquer le mécanisme de l'hydrosilylation en présence des catalyseurs à base de Pt. L'origine de la formation de ce produit secondaire est jusqu'à présent mal connu et à notre connaissance, il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle fiable permettant de l'expliquer.

Il est à préciser que malgré la présence de ce produit secondaire, aucun effet (ou effet négligeable) sur le caractère amphiphile du produit $Q_8M_8H_7$ -POE n'est présent [14].

Isomérisation d'allyle-POE

A partir d'une température de 80°C, l'isomérisation de l'allyle-POE est observée dans le cas de chaînes POE de faibles tailles (350 et 750). Cette isomérisation est confirmée en RMN 1H (figure II-16) par l'apparition des signaux à 5,9 et 6,2 ppm correspondant aux protons vinyliques du groupement $CH_3-CH=CH-$, résultat de l'isomérisation. Tableau II-3 montre également qu'à la même température de réaction, plus la chaîne est longue, plus l'isomérisation est difficile (à 80°C, 18% avec POE350, 15% avec POE750 et 0% avec POE2K et 5K). Intéressamment, un abaissement de température de seulement 4°C permet de supprimer cette réaction secondaire (aucune isomérisation n'est observée à 76 °C, et ce pour tous les quatre POE étudiés). La concentration en catalyseur ne semble pas affecter l'isomérisation.

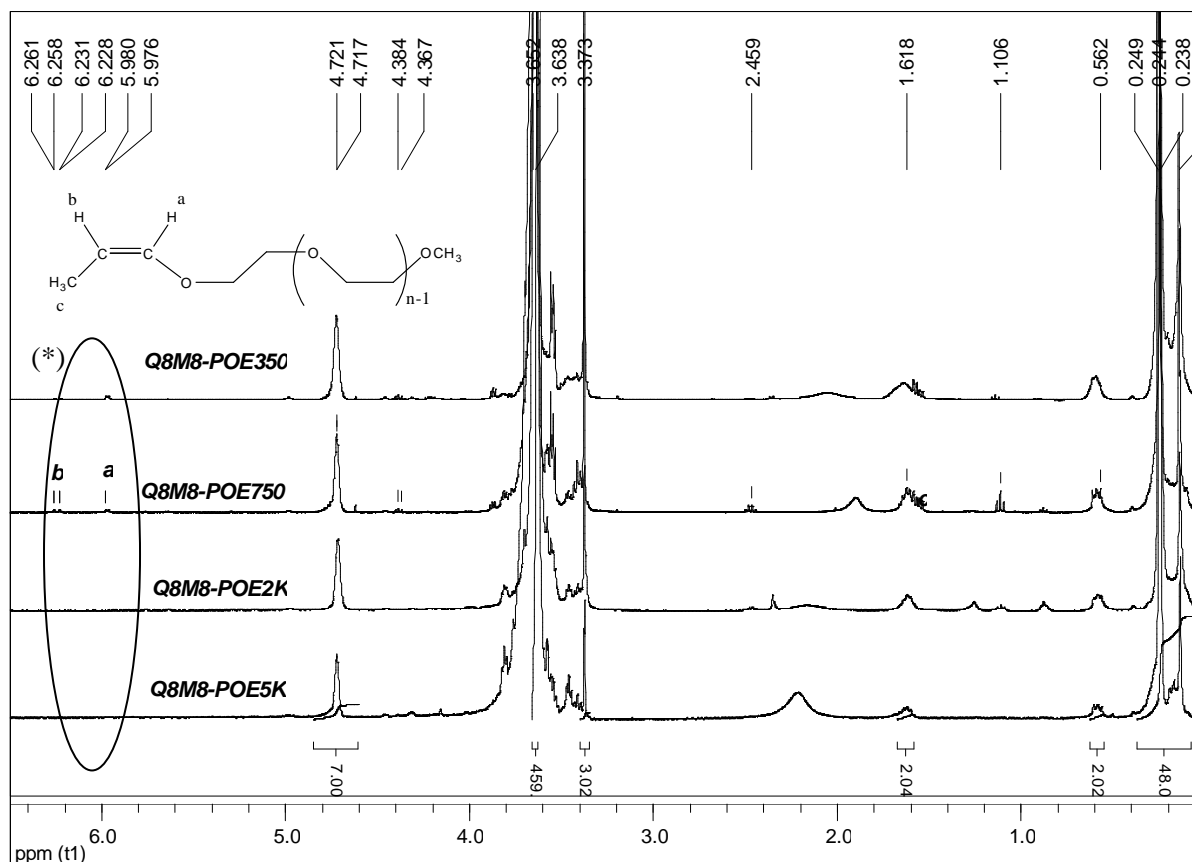


Figure II-16. Formation d'isomère à 80°C

Résumé

Les résultats obtenus pour différentes conditions opératoires réalisées nous permettent d'optimiser la synthèse de Q₈M₈H₇-POE. Les conditions optimales sont suivantes:

- ✓ [POSS]/[Allyle-POSS]=4/1 ou [Si-H]/[Allyle]=32/1
- ✓ T = 76°C
- ✓ [catalyseur Karstedt]/[Si-H] = 1,53x10⁻³
- ✓ Temps : 6-8 h

Ces conditions permettent d'obtenir les Q₈M₈H₇-POE avec :

- ✓ une mono-substitution
- ✓ une conversion totale de l'allyle-POE et un rendement massique élevé (> 80%)
- ✓ une absence d'isomères de l'allyle-POE
- ✓ une faible proportion de produit de β-addition

II.3.4 Synthèse de série R₇-Q₈M₈-POE

L'obtention des produits mono-substitués (Q₈M₈H₇-POE) contenant sept fonctions actives Si-H nous permet d'envisager la préparation des POSS amphiphiles ayant des groupements hydrophobes autour du cube silsesquioxane. La balance hydrophile-hydrophobe (HLB) de ces produits pourrait être contrôlée par la taille des substituants hydrophobes. Dans ce travail, les substituants hydrophobes envisagés sont des chaînes alkyles linéaires ou ramifiés de différentes longueurs (R= n-pentyle (C5), i-pentyle (C5b), n-hexyle (C6), i-hexyle (C6b), n-octyle (C8)).

Le greffage des chaînes alkyles sur le cube silsesquioxane est effectué par la réaction d'hydrosilylation entre les fonctions Si-H et les alcènes. Ces derniers sont introduits en excès dans la solution de toluène contenant le Q₈M₈H₇-POE sous atmosphère d'argon, selon deux protocoles différents. Pour les alcènes liquides (C5, C6, C6b, C8), un excès de l'alcène est ajouté, suivi par l'ajout du catalyseur de Karstedt. Le mélange est ensuite porté à 80°C pendant 16h. En cas de l'alcène gazeux (C5b), la solution contenant le Q₈M₈H₇-POE et le catalyseur est préchauffé jusqu'à 60°C, puis l'atmosphère d'argon est

remplacée par l'atmosphère de l'alcène. Une température plus élevée est déconseillée en raison de décomposition possible du POE à haute température, surtout pour une durée importante. L'utilisation du toluène est nécessaire afin de bien solubiliser le $Q_8M_8^H$ -POE de départ. La synthèse des $R_7-Q_8M_8$ -POE est schématisée comme suit :

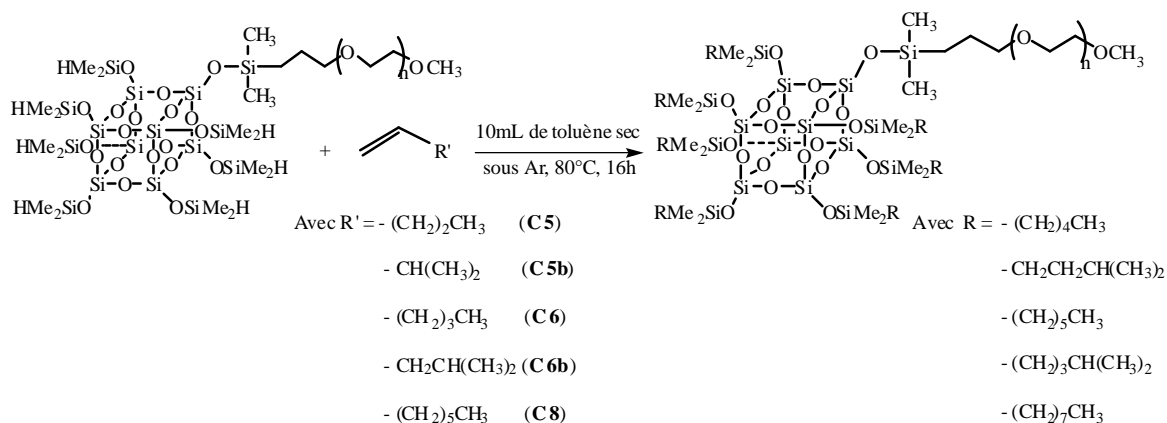


Schéma II-14. Synthèse de $R_7-Q_8M_8$ -POE par la réaction d'hydrosilylation

Le suivi en RMN 1H de la diminution du signal à 4,7 ppm correspondant aux Si-H est présenté dans la figure II-17. La conversion totale (disparition du signal Si-H) est obtenue au bout de 16h de réaction. Dans le produit final, la présence de sept groupements alkyles autour du cube est prouvée par le rapport d'intégrale des signaux à 0,87 et 1,25 ppm caractéristiques des groupements CH_3 et CH_2 respectivement, par rapport au signal à 3,37 ppm du groupement $-OCH_3$ terminal du POE.

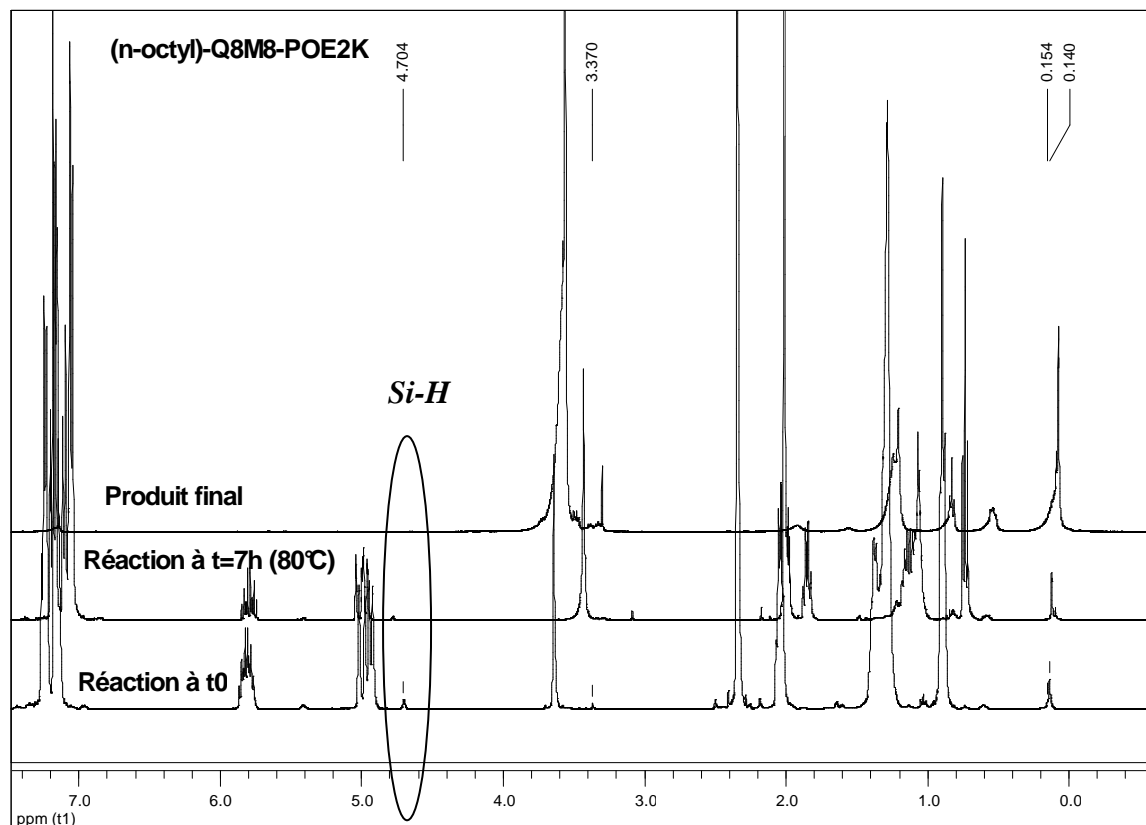


Figure II-17. Suivi de la réaction d’hydrosilylation par RMN ^1H , le cas du (n-octyle) $_7$ -Q $_8$ M $_8$ -POE5K

Les produits comportant des groupements alkyles linéaires (n-pentyle, n-hexyle, n-octyle) ont donné les mêmes caractéristiques en RMN ^1H car leur structure chimique ne diffère qu’en nombre de groupement méthylène $-\text{CH}_2-$ et de groupement éthylène oxyde $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. Un exemple des spectres RMN ^1H et ^{13}C est donné en figure II-18 pour démontrer la structure chimique de la série des (n-octyle) $_7$ -Q $_8$ M $_8$ -POE obtenus avec les chaînes POE350, 750, 2000 et 5000 g.mol $^{-1}$. L’attribution des signaux ainsi que leur intégrale pour l’ensemble des produits synthétisés sont présentées dans la partie VI.1.3.

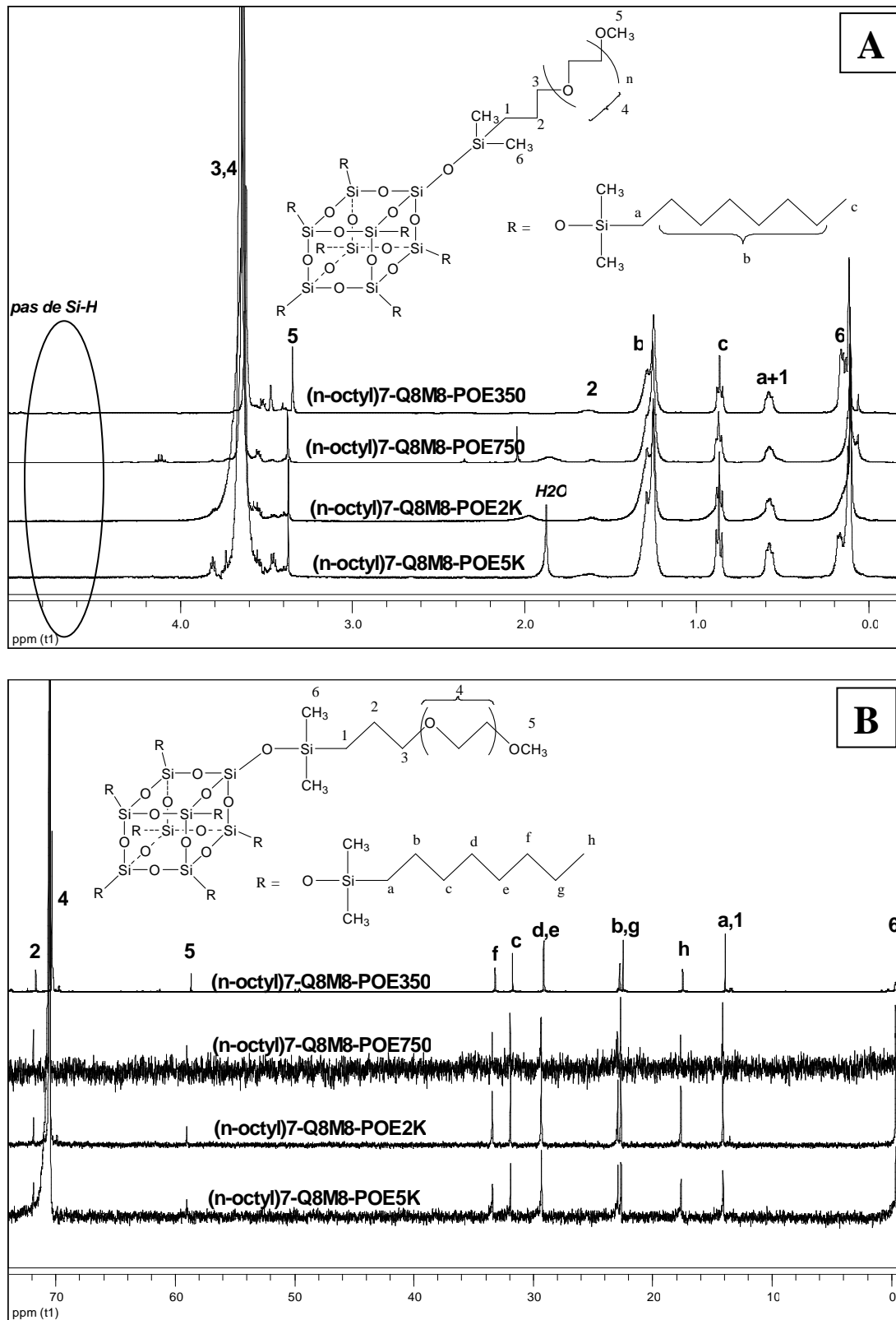


Figure II-18. Spectres RMN de (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE : (A) ¹H et (B) ¹³C

Les spectres IRTF (figure II-19) confirment également que dans le produit obtenu ((n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K en exemple), tous les Si-H ont été remplacés par des chaînes alkyles avec l'absence de bande caractéristique vers 2143 cm⁻¹ des fonctions Si-H et l'apparition de deux bandes intenses caractéristiques des CH₂ et CH₃ vers 2884 et 2930 cm⁻¹ respectivement.

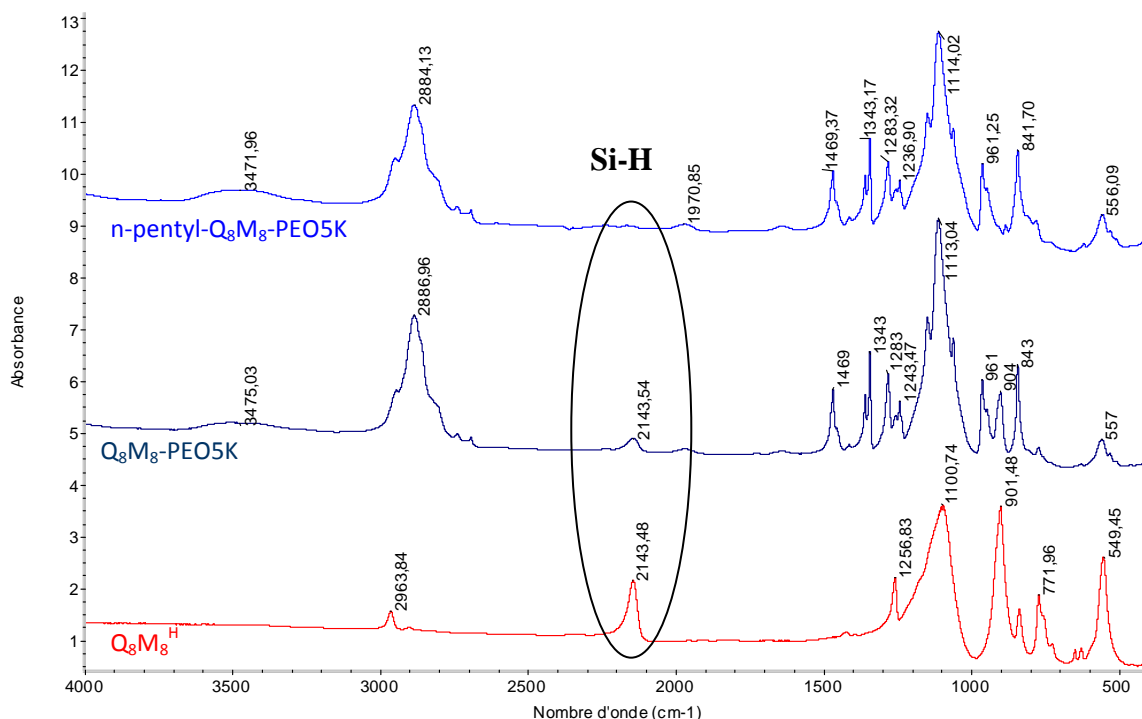


Figure II-19. Superposition des spectres IR-TF

Les séries R₇-Q₈M₈-POE avec des groupements alkyles ramifiés (i-pentyle, i-hexyle) sont obtenues de la même façon. Les spectres RMN ¹H (figure II-20) a montré un signal à 1,53 ppm attribué aux protons CH et un signal à 0,86 ppm attribué aux protons CH₃ des chaînes ramifiées dont l'intensité est six fois plus grande que celle du CH.

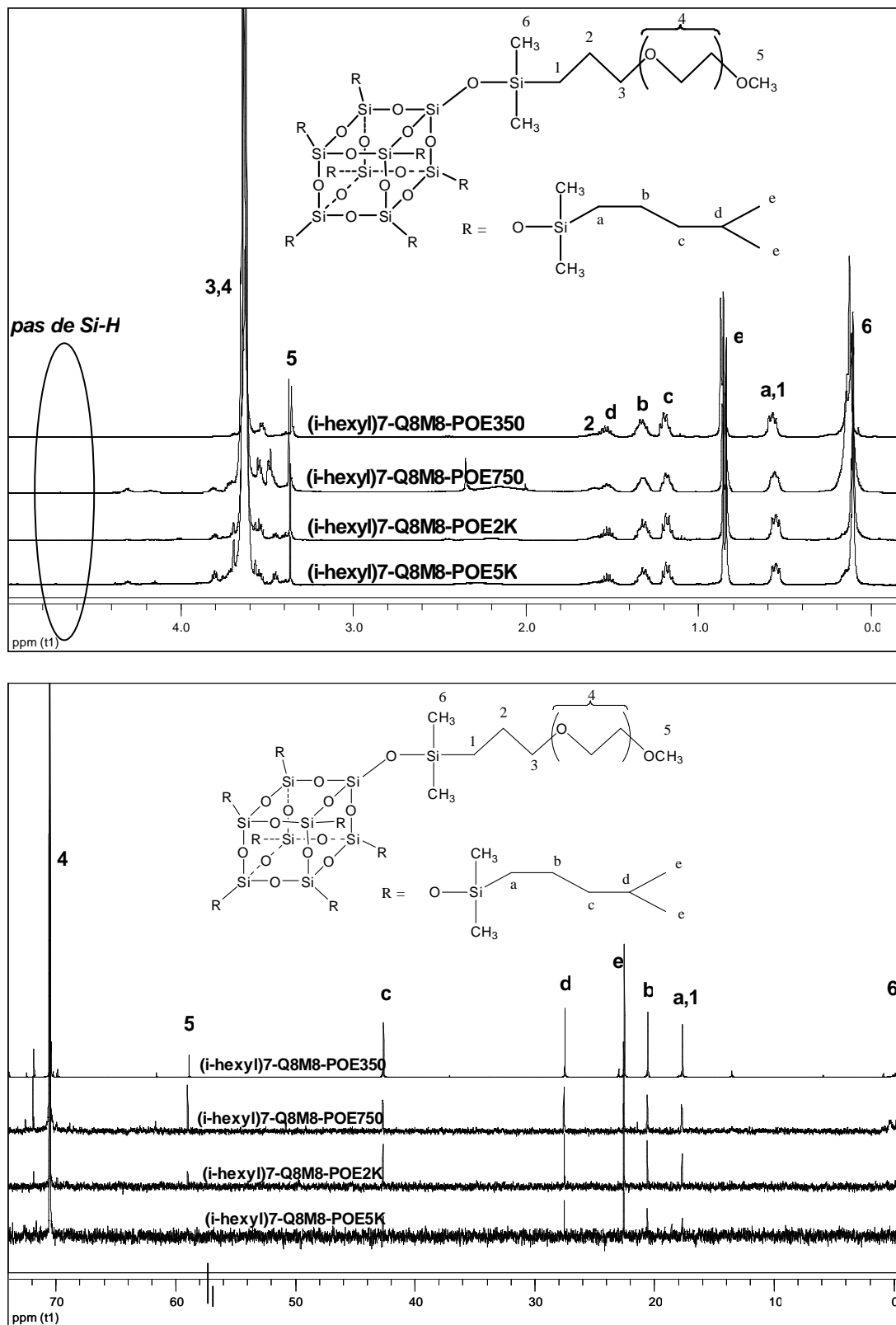


Figure II-20. Spectres RMN de (i-hexyle)₇-Q₈M₈-POE : (A) ¹H et (B) ¹³C

Au cours de la réaction d'hydrosilylation, une coloration a été observée, le mélange réactionnel est devenu marron. Cette coloration est peut-être due au catalyseur platine car nous n'avons observé aucun signal parasite en RMN ¹H. La décoloration du produit est possible avec du charbon actif (le produit brut a été mis en solution avec du méthanol). Une solution limpide est obtenue après filtration à travers d'une couche de célite.

A partir de cette solution limpide, deux procédures de récupération ont été utilisées pour obtenir le produit pur. Les R₇-Q₈M₈-POE 2K, 5K sont obtenus par une précipitation dans le n-hexane. Par contre, les R₇-Q₈M₈-POE 350 et 750 sont obtenus après évaporation du méthanol. Les produits R₇-Q₈M₈-POE350 sont des liquides visqueux tandis que les R₇-Q₈M₈-POE750 ont un aspect de paraffine et les R₇-Q₈M₈-POE2K, 5K sont des solides blancs. Pour chaque précurseur Q₈M₈H₇-POE dont la taille de POE est fixe, différents groupements alkyles sont greffés sur le cube silsesquioxane. Les rendements massiques obtenus après purification sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II-4. Rendements massiques de différents R₇-Q₈M₈-POE

R	Rendement (%)			
	R ₇ -Q ₈ M ₈ - POE350	R ₇ -Q ₈ M ₈ - POE750	R ₇ -Q ₈ M ₈ - POE2K	R ₇ -Q ₈ M ₈ - POE5K
n-pentyle	-	-	95	95
i-pentyle	-	-	91	88
n-hexyle	94	93	90	90
i-hexyle	91	89	88	87
n-octyle	90	90	87	84

On constate que le rendement des synthèses varie selon la longueur des chaînes POE et des groupements alkyles. Pour la même longueur des chaînes POE, le rendement des synthèses diminue avec l'augmentation du nombre de carbone et avec la ramification des alcènes. Le rendement le plus important a été obtenu est avec le pent-1-ène (95%).

Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse des POSS-POE amphiphiles, par deux voies différentes, à savoir la voie « *corner-capping* » et la voie « *hydrosilylation* ».

La voie « *corner-capping* » a été utilisée pour la synthèse des (Cy-pentyle)₇T₈-POE à partir des POSS précurseurs de type (Cy-pentyle)₇T₈X (X= Cl, I, NH₂, H). Les résultats ont montré que seuls les POSS précurseur possédant des groupements réactifs Si-I et Si-H permettent de greffer la chaîne POE. Les rendements de greffage de l'ordre ne sont que de l'ordre de 40% en produit brut.

Une autre famille de POSS-POE amphiphiles, type R₇-Q₈M₈-POE, a été synthétisée par hydrosilylation de l'octa(diméthylsiloxo)-octasilésquioxane (Q₈M₈^H) en deux étapes. Des rendements élevés ont été obtenus pour seize produits qui peuvent être divisés en cinq séries de POSS POE, selon la nature des groupements hydrophobes :

- ✓ Série (n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE 2K, 5K
- ✓ Série (i-pentyle)₇- Q₈M₈-POE 2K, 5K
- ✓ Série (n-hexyle)₇- Q₈M₈-POE 350, 750, 2K, 5K
- ✓ Série (i-hexyle)₇- Q₈M₈-POE 350, 750, 2K, 5K
- ✓ Série (n-octyle)₇- Q₈M₈-POE 350, 750, 2K, 5K

Ces POSS-POE amphiphiles dont la balance HLB est modulable (par le choix du groupement alkyle et la longueur de chaîne POE) nous permettra de sélectionner les meilleurs candidats pour des applications en tant qu'émulsifiant après les avoir caractérisés (propriétés physico-chimiques et en solution).

Enfin, pour des raisons de grand rendement et de facilité des synthèses, la deuxième voie de synthèse, à savoir l'hydrosilylation, est retenue pour la préparation des POSS-POE amphiphiles pour des finalités d'émulsification.

Références

- [1] [1] P. P. Pescarmona, J. C. van der Waal, T. Maschmeyer *Eur. J. Inor. Chem.* **2004**, 978-983
- [2] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller, J. W. Ziller *Organometallics* **1991**, 10(7), 2526-2528
- [3] J. F. Brown, L. H. Vogt *J. Am. Chem. Soc* **1965**, 87(19), 4313-4317
- [4] F. J. Feher *J. Am. Chem. Soc* **1986**, 108(13), 3850-3852]
- [5] K. M. Kim, D. K. Keum, Y. Chujo *Macromolecules* **2003**, 36(3), 867-875
- [6] I. Hasegawa, K. Ino, H. Ohnishi *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, 17, 287-290
- [7] A. Provatas, M. Luft, J. C. Mu, A. H. White, J. G. Matison, B. W. Skelton *J. Organometal. Chem.* **1998**, 565, 159-164
- [8] D. Holzinger, G. Kickelbick *J. Polym. Sci Part A : Polym. Chem.* **2002**, 40, 3858-3872
- [9] I. Hasegawa, S. Motojima *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 373-380
- [10] E. Markovic, M. Ginic-Markovic, C. Stephen, J. Matison, M. Hussain, G. Simon *Macromolecules* **2007**, 40, 2694-2701
- [11] P. Kurian, S. Zschoche, J. P. Kennedy *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2000**, 38, 3200-3209
- [12] L. Lestel, H. Cheradame, S. Boileau *Polymer* **1990**, 31, 1154-1158
- [13] P. Maitra, S. L. Wunder *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4494-4497
- [14] R. Knischka, F. Dietsche, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, P. J. Lutz *Langmuir* **1999**, 15, 4752-4756
- [15] S. Putzien, O. Nuyken, F.E. Kühn *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 687-713
- [16] A. J. Chalk, J. F. Harrod *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16-21

Chapitre III

Morphologie et propriétés thermiques des POSS-POE amphiphiles

Sommaire

CHAPITRE III : MORPHOLOGIE ET PROPRIETES THERMIQUES DES POSS-POE AMPHIPHILES	75
III.1 Transitions thermiques des POSS-POE.....	77
III.1.1 Allyle-POE.....	79
III.1.2 POSS-POE	80
II.1.2.1 Effet de la longueur des chaînes POE	82
II.1.2.2 Effet des groupements alkyle	83
III.2 Etude WAXD des POSS-POE.....	85
III.3 Dégradation thermique des POSS-POE.....	88
III.3.1 Dégradation sous atmosphère inerte	90
II.3.1.1 Effet de la longueur de chaîne POE	91
II.3.1.2 Effet des groupements alkyles.....	92
III.3.2 Dégradation sous air	93
Références	96

Ce chapitre consiste à étudier la morphologie et les comportements thermiques des POSS-POE. Il s'agit de différents POSS amphiphiles monofonctionnels de type $R_7Q_8M_8$ -POE avec R étant d'un groupement alkyle linéaire ou branché (de 5 à 8 carbones).

Dans un premier temps, les transitions thermiques seront identifiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), puis l'organisation structurale des POSS-POE amphiphiles sera étudiée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD). Enfin, la dégradation thermique sera examinée par analyse thermogravimétrique (ATG). L'influence de la longueur de la chaîne POE et de la nature des groupements alkyles sur les propriétés thermiques des POSS-POE sera discutée dans chaque partie.

III.1 Transitions thermiques des POSS-POE

Dans le chapitre précédent, des POSS substitués par une chaîne POE de formule générale $R_7Q_8M_8$ -POE ont été synthétisés. Selon la longueur de la chaîne POE, les POSS-POE peuvent être divisés en quatre séries :

- ✓ Série $R_7Q_8M_8$ -POE350 (R= n-hexyle, i-hexyle, n-octyle)
- ✓ Série $R_7Q_8M_8$ -POE750 (R= n-hexyle, i-hexyle, n-octyle)
- ✓ Série $R_7Q_8M_8$ -POE2K (R= n-pentyle, i-pentyle, n-hexyle, i-hexyle, n-octyle)
- ✓ Série $R_7Q_8M_8$ -POE5K (R= n-pentyle, i-pentyle, n-hexyle, i-hexyle, n-octyle)

Les résultats d'analyse thermique en DSC pour les POSS-POE synthétisés sont résumés dans le tableau III-1.

Tableau III-1. Caractérisation thermique des POSS-POE

	%POSS	T _g (°C)	T _f (°C)	H _f (kJ/mol)	T _c (°C)	H _c (kJ/mol)	X _c (%)	Surfusion (°C)
R₇Q₈M₈-POE5K								
MPEG5K	0	-	63,0	919	44,8	917	92,8	18,2
Allyle-POE	0	-	62,5	907	43,2	884	90,9	19,3
Q ₈ M ₈ -POE	16,8	-	56,4	758	31,1	745	63,2	25,3
R=n-pentyle	23,0	-	57,7	813	37,0	812	63,6	20,7
R=n-hexyle	24,2	-	57,6	831	37,0	829	63,1	20,6
R=n-octyle	26,3	-	57,0	855	32,9	852	63,1	24,1
R=i-pentyle	23,0	-	56,4	779	36,5	757	60,1	19,9
R=i-hexyle	24,2	-	55,1	794	34,0	839	60,3	21,1
R₇Q₈M₈-POE2K								
MPEG2K	0	-	53,3	357	32,1	346	90,3	21,2
Allyle-POE	0,0	-	55,0	326	30,0	317	88,1	25,0
Q ₈ M ₈ -POE	33,3	-	47,8	285	18,4	280	47,1	29,4
R=n-pentyle	42,5	-	51,5	368	26,7	363	49,7	24,8
R=n-hexyle	44,0	-	50,4	347	25,4	346	48,2	25,0
R=n-octyle	46,9	-	49,6	346	25,1	346	45,5	24,5
R=i-pentyle	42,5	-	47,3	345	18,7	336	49,1	28,6
R=i-hexyle	44,0	-	47,1	317	17,4	314	43,9	29,7
R₇Q₈M₈-POE750								
MPEG750	0	-65,1	34,1	95	4,1	90	63,6	30,0
Allyle-POE750	0	-63,9	33,8	84	-0,6	81	53,5	34,4
R=n-hexyle	67,5	-55,4	31,1	104	-30,0	101	21,9	61,1
R=n-octyle	69,5	-47,0	32,7	118	-24,7	116	23,1	57,4
R=i-hexyle	67,5	-40,4	34,2	116	-17,6	115	24,5	51,8
R₇Q₈M₈-POE350								
MPEG350	0	-90,0	(-22,6°/-4°)	35,4	(-21°/-30°)	34,3	51,0	-
Allyle-POE350	0	-87,0	-3,8°	32,8	-16,0	37,4	42,4	12,2
R=n-hexyle	80,5	-83,0	-7,3 ^(*)	22,2	-44,2(**)	23,2	5,6 ^(*)	(**)
R=n-octyle	82,2	-75,5	-8,1 ^(*)	22,4	-45,4(**)	24,1	5,2 ^(*)	(**)
R=i-hexyle	80,5	-76,8	-4,0 ^(*)	31,9	-49,0(**)	36,1	8,1 ^(*)	(**)

(*) L'incertitude sur ces valeurs est élevée car les endothermes sont très étalés (la largeur à mi-hauteur est supérieure à 20°C)

(**) cristallisation froide : Ce phénomène n'est observé que pour des polymères dit amorphes et survient pendant la montée en température juste avant le pic de fusion

III.1.1 Allyle-POE

Le POE est un polymère semi-cristallin à l'état solide dont le taux de cristallinité dépend fortement des conditions de synthèse et de l'histoire thermique du polymère [1-7].

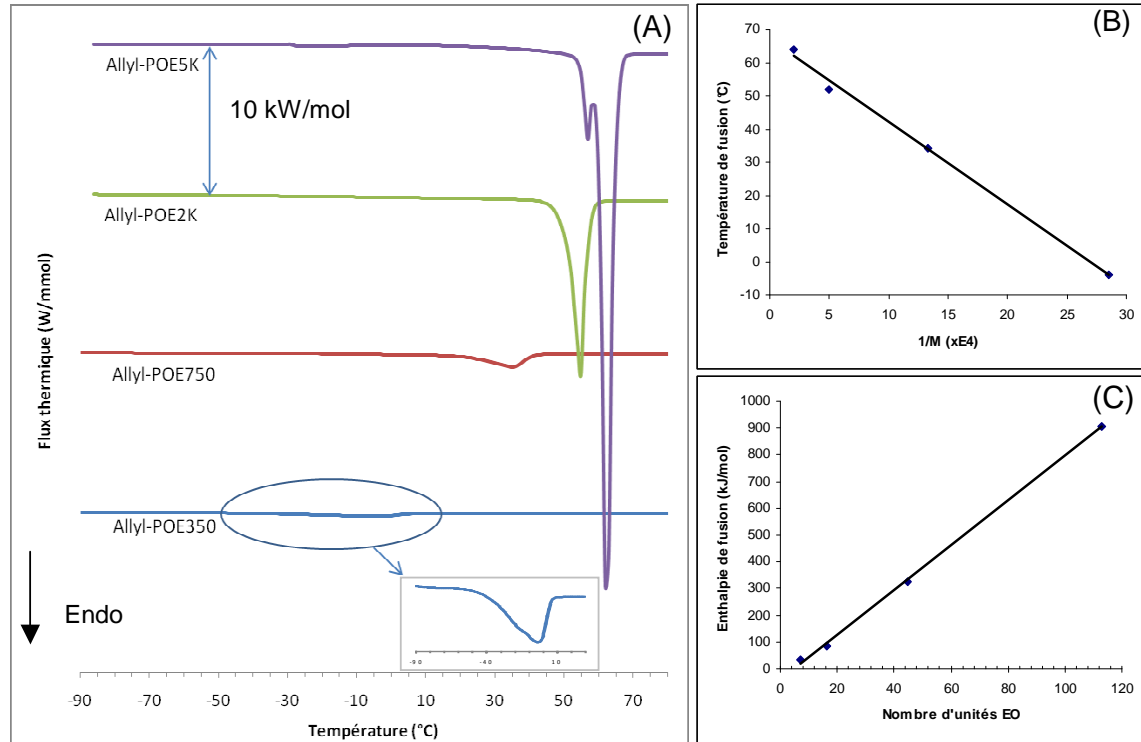


Figure III-1. Analyse DSC des allyle-POE. (A) Diagrammes DSC à 10°C/min, (B) Evolution de $T_f=f(1/M)$, (C) Evolution de $\Delta H_f=f(n)$, n : nombre d'unité EO

Les analyses en DSC des allyle-POE de départ sont présentées dans la figure III-1A. Pour les allyle-POE étudiés dans ce travail, un endotherme de fusion est observé. Les points de fusion (T_f) mesurés pour les allyle-POE5K, 2K, 750 et 350 sont de 63, 55, 34 et -4 °C, respectivement. Une relation linéaire entre T_f et l'inverse de la masse moléculaire est obtenue conformément aux données de la littérature [8] (figure III-1B). A partir des valeurs de l'enthalpie de fusion mesurées, le taux de cristallinité (X_c) des allyle-POE peut être estimé à partir de l'équation :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100\%$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion ($J.g^{-1}$) et ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion du POE 100% cristallin ($198 J.g^{-1}$) [7].

Les valeurs obtenues (tableau III-1) indiquent que le taux de cristallinité augmente avec la masse molaire du POE (de 42,4% pour un allyle-POE350 à 90,9% pour un allyle-POE5K). Le faible endotherme observé à une température plus basse que le pic principal avec l'allyle-POE5K est attribué à la fusion des cristaux avec des chaînes POE repliées alors que le pic principal est associé à la fusion des chaînes étendues [7]. Dans le cas de l'allyle-POE 350, l'épaule qui précède le pic principal est sans doute associé à la polydispersité du polymère [9]. Dans cette gamme de masses molaires, la relation entre l'enthalpie de fusion en kJ/mol et le nombre de segments oxyde d'éthylène est linéaire (figure III-1C) comme il l'a été observé dans la littérature [10].

Des valeurs de température de transition vitreuse (T_g), de -88 et -64 °C ont été observées pour des chaînes allyle-POE de masse moléculaire 350 et 750, respectivement. Ces valeurs sont très proches de celles des POE de même masse molaire reportées dans la littérature [11]. Par contre, aucune T_g n'est détectée dans le cas des allyle-POE2K et 5K en raison de leurs taux de cristallinité élevés.

III.1.2 POSS-POE

La caractérisation DSC de quatre séries POSS-POE5K, 2K, 750 et 350 est illustrée dans la figure III-2. Pour chaque série, l'influence des groupements alkyles a également étudiée.

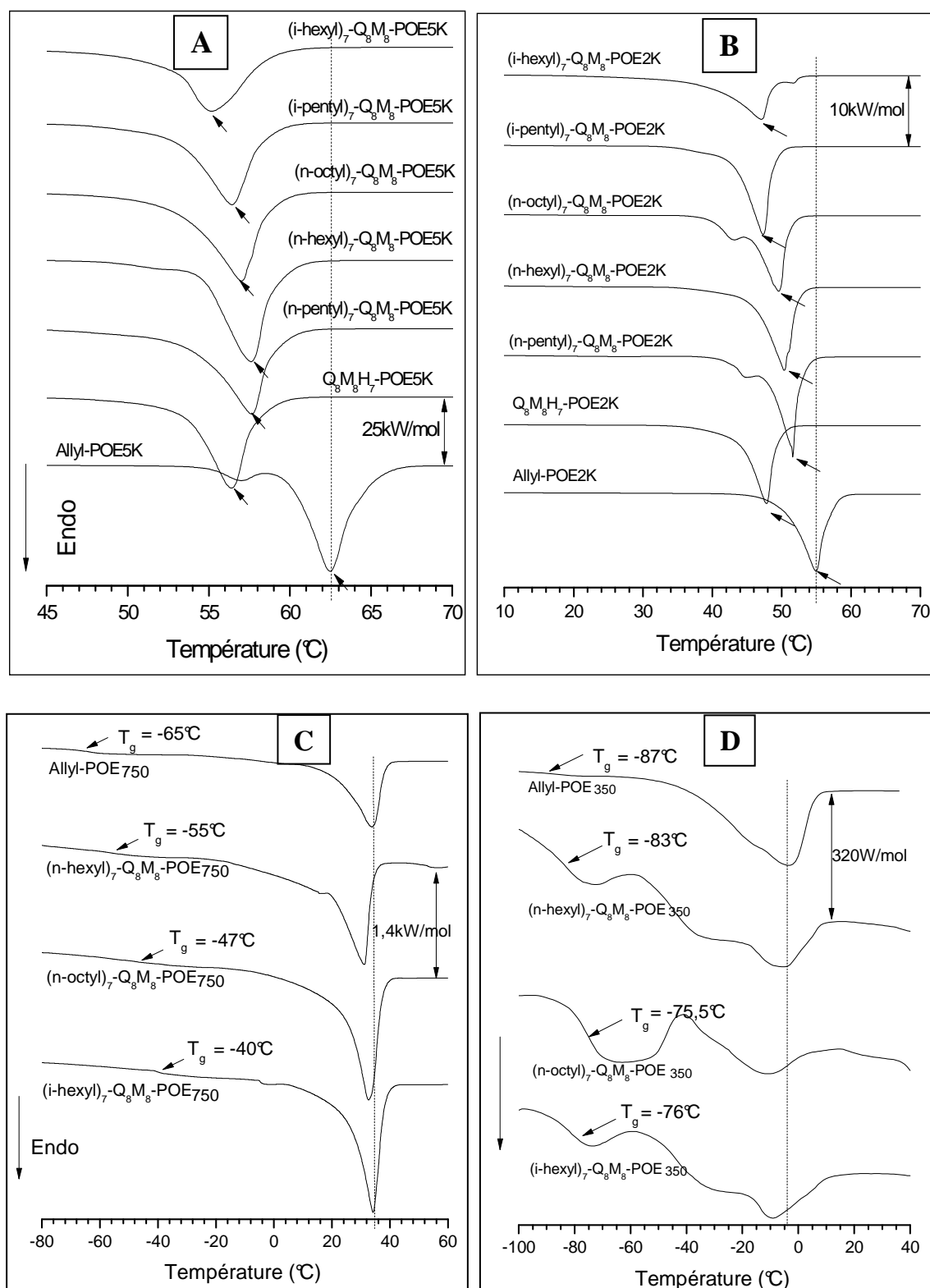


Figure III-2. Diagrammes DSC (à 10°C/min) des POSS-POE. (A) POE5K, (B) POE2K (les flèches indiquent le point de fusion des composés); (C) POE 750 et (D) POE 350 (les flèches indiquent la T_g). Les allyle-POE de départ sont inclus à titre comparatif

On constate que dans tous les cas, la cage POSS ne parvient pas à inhiber complètement la capacité des chaînes POE à cristalliser. On peut faire à ce stade un rapprochement avec les POSS téléchéliques étudiés par Mather et Kim [8]. Les auteurs ont observé qu'avec des POE de petites tailles (1K, 2K), les POSS-POE-POSS ne cristallisent pas et restent à l'état amorphe. L'effet des cages est donc dans ce cas plus important, comme la structure téléchélique pouvait le laisser supposer. De même, Markovic et ses collaborateurs [12] ont observé l'absence de cristallisation quand les POSS ($Q_8M_8^H$) sont attachés à huit chaînes POE oligomères (avec un nombre de motif $EO \leq 6$) alors que les oligo allyle-POE homologues sont semi-cristallins.

Dans le cas présent, la cage POSS conduit tout de même à une diminution de la température de fusion de 1 à 8 °C et à une augmentation de la surfusion. La T_g des segments POE de faibles masses molaires (POE 750 et POE 350) est bien présente sur la courbe DSC. L'incorporation du POSS dans les chaînes POE présente une influence significative sur la T_g des POSS-POE amphiphiles. Par rapport aux POE350 et 750, la T_g a augmenté de 4 à 12 °C pour la série POSS-POE350 et de 10 à 25 °C pour la série POSS-POE750, respectivement. Les cages POSS limitent donc la mobilité moléculaire des chaînes POE. Les mêmes effets ont été observés par Maitra et Wunder [13] et par Markovic et ses collaborateurs [12] dans le cas de POSS-(POE)₈ oligomères.

II.1.2.1 Effet de la longueur des chaînes POE

On constate que la gêne stérique occasionnée par les cages POSS sur la cristallisation des chaînes POE est plus marquée avec les chaînes POE de faibles masses molaires. En effet, avec le POE750, la cage POSS conduit à une augmentation de la surfusion de 15 à 30 °C. L'effet est encore plus spectaculaire avec le POE 350 puisque, dans ce cas, on observe un pic de cristallisation froide lors de la montée en température juste avant la fusion alors qu'aucune cristallisation n'est observée au refroidissement. L'effet des cages POSS sur la T_g des POE est plus important avec le POE750 (augmentation de la T_g de 8 à 23 °C) qu'avec le POE350 (augmentation de la T_g de 4 à 10 °C). Ce résultat peut sembler surprenant sachant que le % massique de POSS augmente lorsque la taille des chaînes POE diminue. Ce résultat est sans doute dû au comportement thermique particulier du POSS-POE350. En effet, lors de la chauffe, le POSS-POE350 est totalement amorphe alors que le POSS-POE750 est partiellement cristallisé. Les cages POSS étant exclues des

crystallites de POE, la concentration en POSS dans les zones amorphes est donc largement supérieure à la concentration nominale pour le POSS-POE750.

II.1.2.2 Effet des groupements alkyle

L'effet des groupements alkyles sur les propriétés thermiques apparaît mineur, comparé à l'effet de la cage POSS. La présence de groupements alkyles substitués sur la cage POSS tend à augmenter sensiblement la T_f et l'enthalpie de fusion et à diminuer la surfusion. Il semble donc que les groupements alkyles limitent les effets retardateurs de la cage POSS vis-à-vis de la cristallisation des chaînes POE. L'effet de la ramification des chaînes alkyle est également limité même si on note une diminution de la T_f (diminution de 1 à 5 °C comparé à leurs homologues linéaires) et de l'enthalpie de fusion (diminution de 3 à 10% comparé à leurs homologues linéaires) dans le cas de la structure à groupement alkyle ramifié avec les POSS-POE2K et POSS-POE5K.

L'effet des groupements alkyles sur la transition vitreuse des POSS-POE amphiphiles est plus marqué. L'influence de la nature et de la longueur des groupements alkyles sur la T_g est représentée dans la figure III-3.

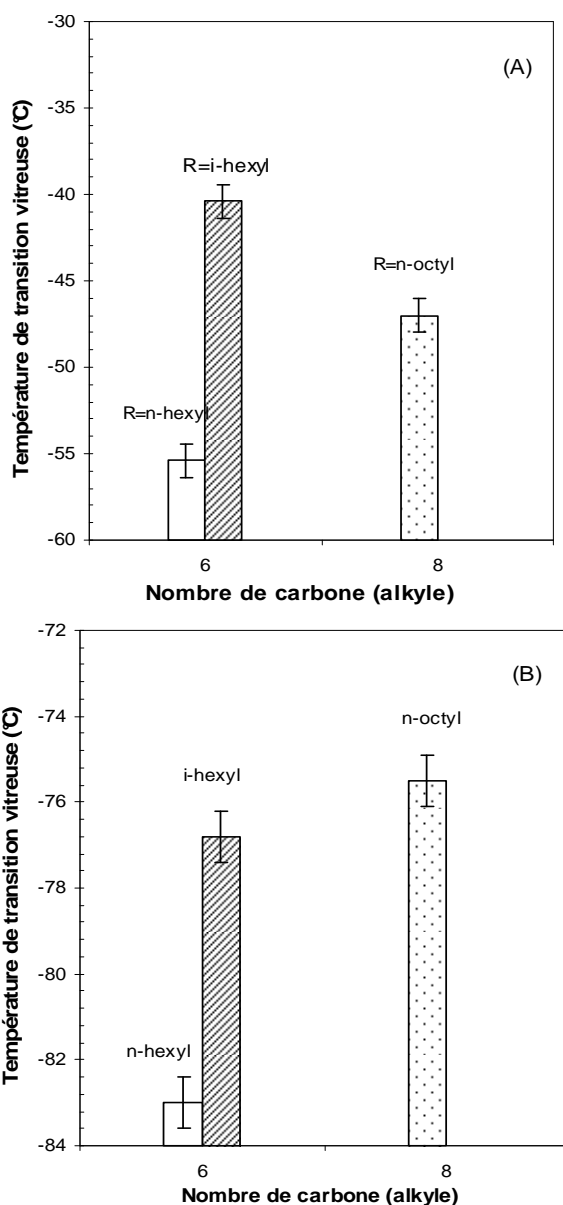


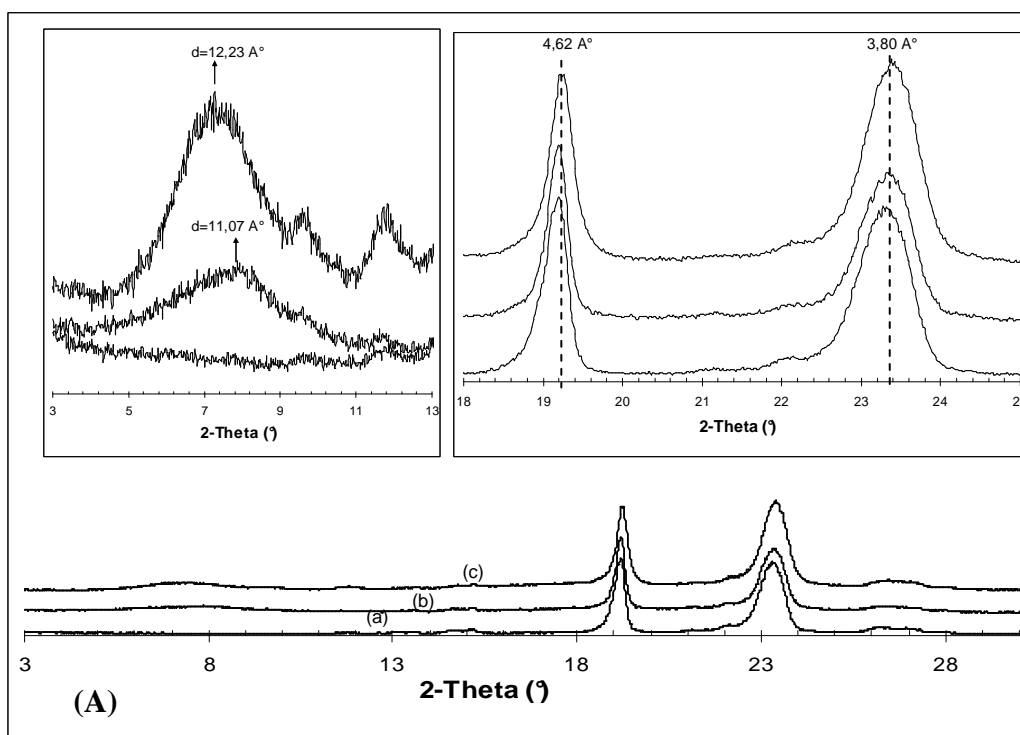
Figure III-3 Effet des groupements hydrophobes sur la température de transition vitreuse T_g : (A) $R_7Q_8M_8$ -POE750, (B) $R_7Q_8M_8$ -POE350 (les barres d'erreurs représentent l'incertitude de détermination de T_g selon la méthode mid-point (1°C))

La même tendance est observée pour les deux séries POSS-POE 350 et 750. L'augmentation du nombre de carbone ainsi que la ramification des groupements alkyles liés à la cage POSS conduit à une augmentation de la T_g du segment POE. Une augmentation de T_g d'environ 8°C est obtenue quand R passe de n-hexyle à n-octyle. Les POSS-POE possédant des alkyles branchés ont une T_g supérieure de 7 à 15 °C à leurs homologues linéaires.

III.2 Etude WAXD des POSS-POE

Pour mieux comprendre les résultats en analyse thermique en particulier en ce qui concerne l'organisation des chaînes POE et la structure semicristalline des POSS-POE amphiphiles, une étude de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXD) a été réalisée.

Dans cette étude les POSS-POE350 (liquide) et 750 (pâteux) ne sont pas caractérisés car l'appareil utilisé est conçu pour des échantillons en poudre. Les diffractogrammes des allyle-POE, Q₈M₈H₇-POE, R₇Q₈M₈-POE (R = n-pentyle) et Q₈M₈^H sont présentés dans la figure III-4.



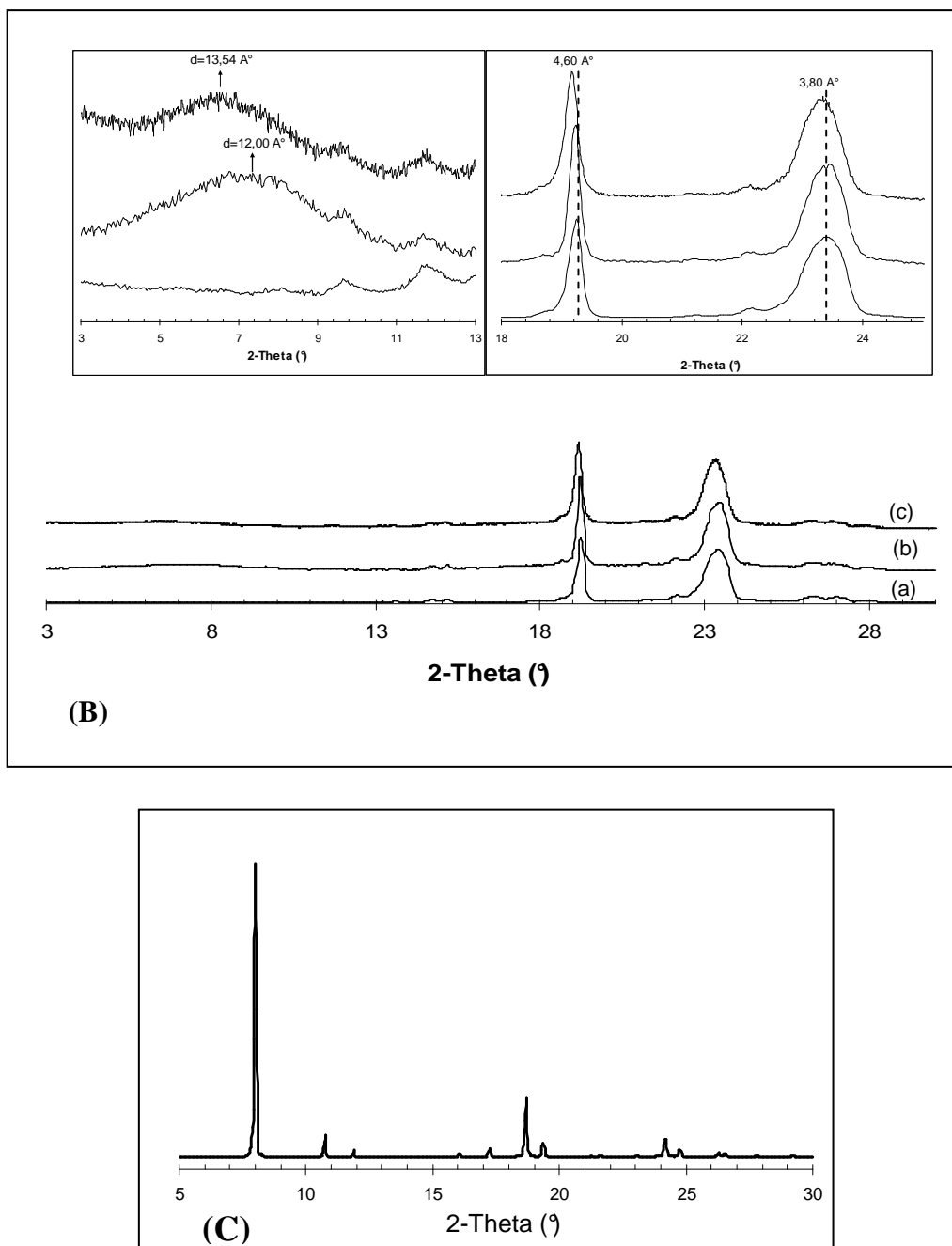


Figure III-4. Diffractogrammes WAXD de : (A) POE5K, (B) POE2K, (C) $Q_8M_8^H$ (dans (A) et (B) les figures insérées à gauche représentent un zoom sur les zones étudiées ; avec (a) allyle-POE, (b) $Q_8M_8H_7$ -POE et (c) (n-pentyle) $_7Q_8M_8$ -POE

Le diffractogramme du $Q_8M_8^H$ (C) montre des signaux intenses, étroits et symétriques à $2\theta = 8^\circ$; $10,76^\circ$; $11,84^\circ$ et $18,68^\circ$. Ces diffractions représentent des distances périodiques de 11,04 ; 8,21 ; 7,44 et 4,74 Å attribuées respectivement aux plans (101), (110), ($\bar{1}02$) et (113) d'une maille monoclinique (groupe d'espace R-3) [14].

Les diffractogrammes (A) et (B) montrent tous deux pics intenses à $2\theta = 19^\circ$, 23° et un petit pic vers 26° correspondant à des distances périodiques de 4,7 Å, 3,9 Å et 3,5 Å respectivement. Ces pics de diffraction sont caractéristiques de chaînes POE cristallisées en hélice 7_2 avec un pas de l'hélice de 6 Å [15-17]. Ces pics de diffraction sont également présents sur les diagrammes WAXD de Q_8M_8 -POE et $R_7Q_8M_8$ -POE (b, c). Les chaînes POE cristallisent donc selon la même structure cristalline que dans le POE. Le pic de diffraction vers 19° est légèrement décalé vers les bas angles dans le cas des POSS-POE2K comparé au POE2K. Les cages POSS induisent donc une légère dilatation de la maille cristalline. Cette expansion augmente lorsque des substituants alkyles sont présents sur la cage. Une telle déviation n'est pas observée avec le POSS-POE5K. Ainsi, au-delà d'une certaine longueur de chaîne POE (comprise entre 2000 et 5000 g mol⁻¹), la cage POSS ne modifie plus les paramètres de maille de la chaîne POE. L'examen de la région des bas angles indique des pics de diffraction caractéristiques d'agrégats de POSS. Le pic de diffraction vers 7° peut être associé à une distance caractéristique de l'ordre de 1 nm correspondant à la distance intermoléculaire entre les unités POSS [18,19]. En considérant une conformation étirée de la chaîne pentyle, la distance intermoléculaire entre deux cubes (n-pentyle)₈Q₈M₈ interdigités et non-interdigités est de 9,99 Å et 19,8 Å (longueur de liaison Si-O = 1,64 Å ; angle de liaison Si-O-Si(CH₃)₂=140°; Si-C =1,90 Å; C-C=1,54 Å [20,21]). Les distances expérimentales obtenues indiquent un certain degré d'interdigitation entre les chaînes alkyle au sein des agrégats de POSS des POSS-POE. Les distances entre les cages apparaissent moins élevées dans le cas du POSS-POE5K que dans le cas du POSS-POE2K. De plus, les pics propres aux cages POSS apparaissent moins intenses et plus diffus dans le cas du POSS-POE2K comparé au POSS-POE5K. On peut en conclure que l'organisation des cages POSS est plus élevée dans le POSS-POE5K que dans le POSS-POE2K. Les pics de diffraction observés aux bas angles indiquent un ordre à courte distance entre les cages POSS au sein des structures amphiphiles. Cela confirme que les cages POSS sont bien exclues des lamelles cristallines de POE. Les POSS-POE amphiphiles présentent un comportement voisin des dérivés POE étudiés par Chen et ses collaborateurs [17]. Ces auteurs ont étudié la structure cristalline de chaînes POE se déployant de part et d'autre d'un noyau aromatique central (considéré comme un défaut de la structure). Ces auteurs ont mis en évidence que l'arrangement des chaînes POE dans la structure monoclinique n'a pas été détruit par les défauts structuraux. Les cycles aromatiques sont exclus des cristaux et se concentrent dans la zone amorphe interlamellaire.

III.3 Dégradation thermique des POSS-POE

Les POSS sont considérés comme des composés très stables thermiquement. Sous atmosphère azote et à température élevée, les POSS ont tendance à se sublimer ou à s'évaporer. Sous air et à température élevée, un résidu de silice est obtenu. Concernant la dégradation thermique des hybrides de type POSS-POE, seules quelques études ont été récemment publiées [8,12,13]. Mather et Kim [8] ont révélé que les PEG se décomposent en une seule étape alors que les POSS-POE se décomposent en deux étapes bien distinctes. La première décomposition est attribuée à la partie POE et la seconde à la partie POSS. L'étude sur les structures étoilées $Q_8M_8-(POE)_8$ (nombre d'OE = 2; 3; 4 et 6) de Markovic et ses collaborateurs [12] a montré que la première décomposition liée à la fraction POE a lieu à une température plus basse, comparée aux homopolymères. Ces auteurs ont trouvé des pourcentages en résidu SiO_2 proches des valeurs calculées.

Les matériaux hybrides POSS-POE synthétisés comportent deux composantes : une cage $R_7Q_8M_8$ (R=n-pentyle, i-pentyle, n-hexyle, i-hexyle et n-octyle) et une chaîne POE (350, 750, 2K et 5K). Les dégradations thermiques de ces POSS-POE amphiphiles ont été étudiées sous atmosphère inerte (azote) et sous atmosphère oxydative (air). Les résultats d'analyses thermogravimétriques sont regroupés dans le tableau III-2. Les thermogrammes ATG dans cette étude sont représentés sous forme de % de perte de masse, du signal dérivé de la perte de masse ou du flux thermique en fonction de la température.

Tableau III-2. Résultats obtenus en analyse thermogravimétrique des POSS-POE

Produits	Sous azote				Sous air		
	T _{Décomposition} (°C)		Perte de masse (%)		T _{onset} ^d Décomposition (°C) ^(*)	Perte de masse (%)	
	T _{max1}	T _{max2}	Exp.	Calc. ^(a)		Exp.	Calc. ^(b)
Allyle-POE5K	415		100	100	206	100	100
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	383	-	87,3	87,3	202	85,3	84,2
(n-pent) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	381	494	95,7	88,2	219	90	85,3
(i-pent) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	387	517	91,5	88,2	198	87,7	85,3
(n-hex) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	380	497	93,2	88,4	236	88,1	85,6
(i-hex) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	381	520	93,3	88,4	204	85,6	85,6
(n-oct) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	383	499	89,0	88,6	220	85,2	86,0
Allyle-POE 2K	414		100	100	203	100	100
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	390	-	77,8	74,8	223	77,9	68,6
(n-pent) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	389	495	89,2	78,3	236	79,3	72,9
(i-pent) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	398	500	78,0	78,3	225	79,7	72,9
(n-hex) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	401	511	83,7	78,9	236	81,5	73,7
(i-hex) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	405	517	87,0	78,9	216	75,4	73,7
(n-oct) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	399	520	80,0	80,0	230	78,1	75,0
Allyle-POE 750	410		100	100	227	100	100
(n-hex) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE750	411	509	79,0	67,9	252	73,3	59,9
(i-hex) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE750	411	511	76,0	67,9	204	67,7	59,9
(n-oct) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE750	412	512	72,4	70,3	237	67,8	63,0
Allyle-POE350	317 et 404		100	100	199	100	100
(n-hex) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE350	422	501	63,9	61,4	254	56,7	51,9
(i-hex) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE350	427	503	72,8	61,4	252	61,4	51,9
(n-oct) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE350	416	504	58,0	64,9	235	56,1	56,2

(*) la température de début de dégradation est prise à 5% de perte de masse

(**) Les températures de perte maximale de masse (T_{max}) ont été déterminées avec le signal de dérivé de masse en fonction de température (%/°C). ^(a) La perte de masse peut être calculée soit en supposant que toute la partie organique est éliminée ^(a) soit en considérant la silice comme résidu final ^(b). Ces deux méthodes ont été utilisées indifféremment dans les études de décomposition thermique des produits à base de silicium [12,22].

III.3.1 Dégradation sous atmosphère inerte

Le POSS $Q_8M_8^H$ se sublime presque complètement sous azote entre 185 et 300 °C (figure III-5). L'étude DSC a révélé l'absence de transition thermique avant cette sublimation. Ce résultat est cohérent avec les observations de la littérature [23,24].

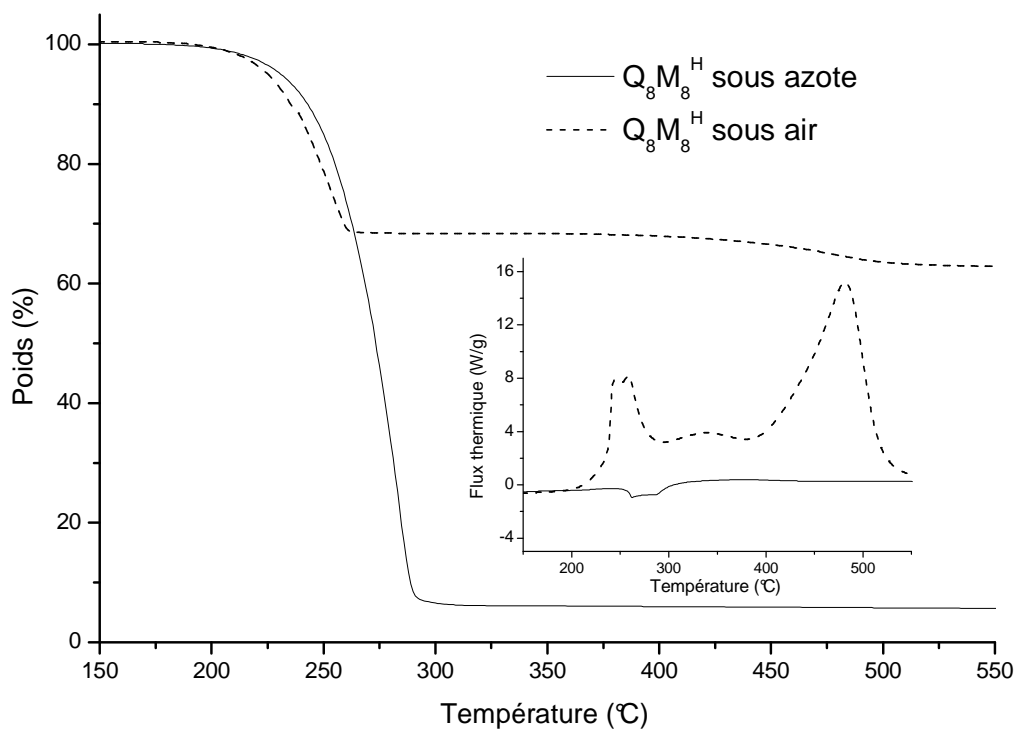


Figure III-5. Thermogrammes de $Q_8M_8^H$ sous azote (courbes en continu) et sous air (courbes pointillées)

Quant aux allyle-POE (ou MPEG), ils se décomposent totalement en une étape. La décomposition procède sans doute comme pour le POE, à savoir par dépolymérisation et formation de fragments volatiles issus d'une coupure primaire aléatoire de la chaîne principale [25]. Pour l'allyle-POE350, la courbe dérivée de la perte de masse (figure III-6A) est très étalée. Cela est sans doute dû à la polydispersité de ce polymère [26]. On constate un déplacement du maximum du signal dérivé vers les hautes températures lorsque la longueur de la chaîne POE augmente de 350 à 2000 g/mol. La stabilité thermique des allyle-POE augmente donc avec la longueur de la chaîne POE entre 350 et 2000 g/mol. Par contre, l'allyle-POE5K présente une stabilité thermique comparable à l'allyle-POE2K.

La dégradation thermique des POSS-POE se produit en deux étapes. L'importance relative de la seconde perte de masse augmente avec une diminution de la longueur de la chaîne POE. La première perte de masse peut donc être associée à la décomposition des chaînes POE et la seconde étape à la décomposition des substituants alkyles de la cage POSS.

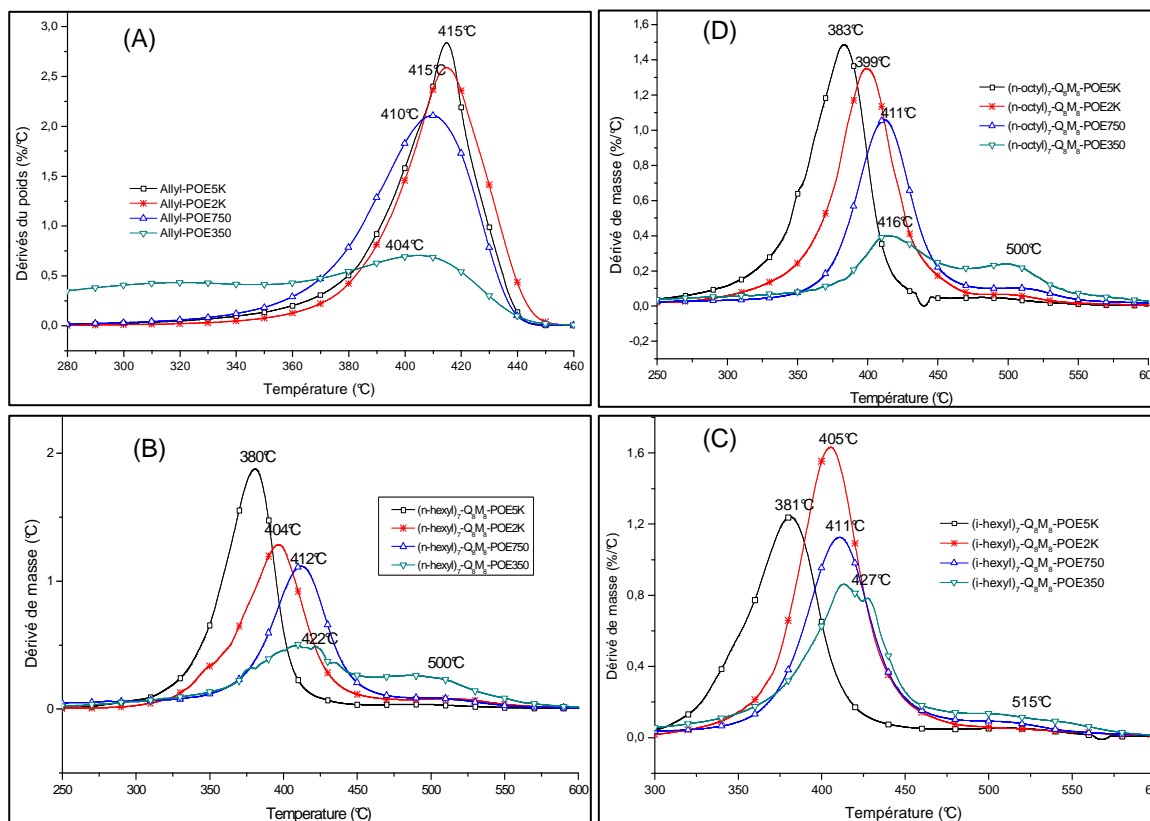


Figure III-6. Thermogrammes ATG (dérivés de masse en fonction de la température) des : (A) Allyle-POE et (B) (n-hexyle)₇-Q₈M₈-POE, (C) (i-hexyle)₇-Q₈M₈-POE, (D) (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE

II.3.1.1 Effet de la longueur de chaîne POE

Pour les POSS-POE étudiés, la température de dégradation de la partie POE diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne POE. Cette tendance est à l'opposé de celle observée avec les allyle-PEO (figure III-6).

Les pics associés à la première décomposition des POSS-POE2K et 5K sont déplacés vers les températures plus basses (écart d'environ 20°C) par rapport aux allyle-POE homologues. La décomposition des chaînes POE du POSS-POE750 se produit à une température identique à l'allyle-POE750. Au contraire, dans le cas des chaînes courtes du POSS-POE350, le pic de décomposition est déplacé vers les températures plus élevées.

Ces résultats nous suggèrent que les cubes $R_7Q_8M_8$ ont tendance à augmenter la stabilité thermique des chaînes oligomères POE de faible masse moléculaire (350 g/mol) mais ont un effet déstabilisant dans le cas des chaînes POE plus longues (> 350 g/mol).

II.3.1.2 Effet des groupements alkyles

Pour la dégradation thermique des $R_7Q_8M_8$ -POE, les pertes de masses mesurées sont toujours supérieures aux valeurs calculées. Ce résultat peut être relié à une évaporation partielle des dérivés POSS. La figure III-7 présente les thermogrammes des $R_7Q_8M_8$ -POE avec une chaîne POE5K. On constate que la perte de masse totale diminue avec l'augmentation du nombre de CH_2 des groupements alkyles. Une augmentation du nombre de CH_2 alkyle, i.e. de la masse moléculaire, conduit à une augmentation de la température de volatilisation des dérivés POSS. Les réactions de décomposition et de réarrangement deviennent ainsi plus compétitives, ce qui engendre une perte de masse totale moins élevée et un plus faible écart entre la quantité du résidu obtenue expérimentalement et celle calculée.

Enfin, on constate que le comportement thermique des POSS-POE à chaînes alkyles ramifiées est proche de celui de leurs homologues linéaires. Ces observations sont aussi valables pour les autres longueurs de chaînes POE étudiées (voir VI.2.3 pour les thermogrammes ATG des POSS-POE 2K, 750 et 350).

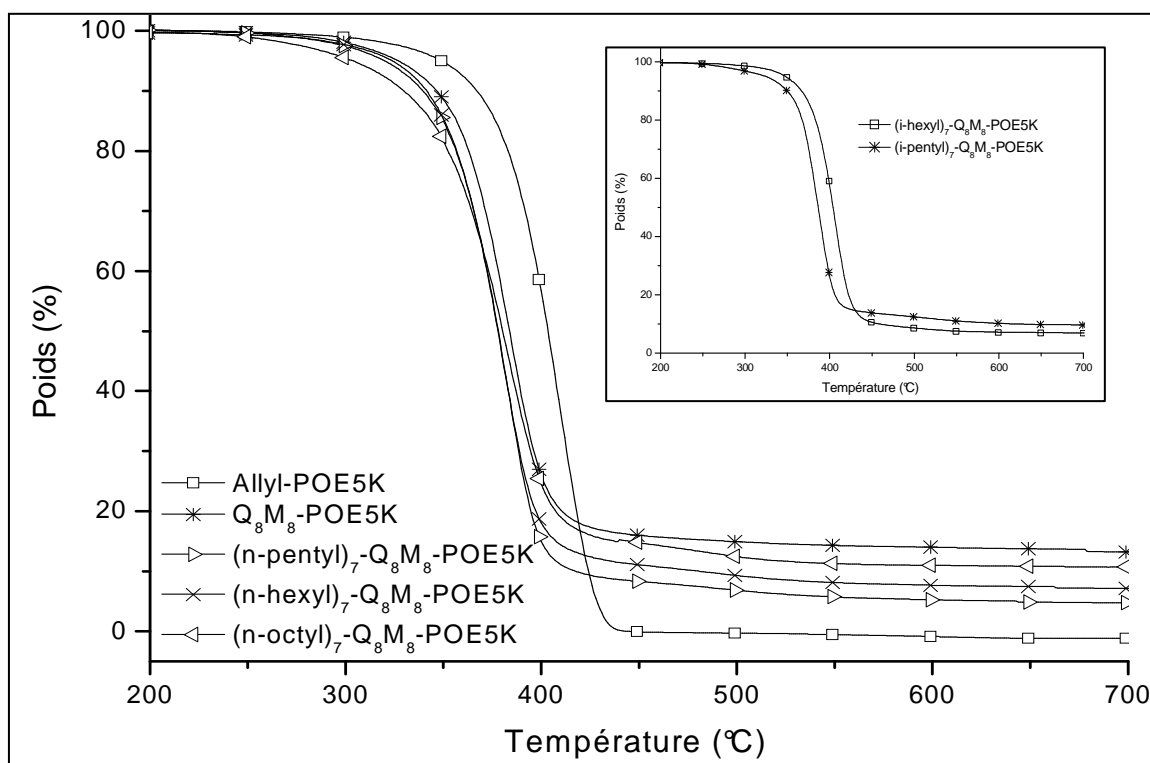


Figure III-7. Thermogrammes ATG des POSS-POE5K et de l'allyle-POE 5K

III.3.2 Dégradation sous air

La décomposition thermique de $Q_8M_8^H$ sous air présente deux pertes de masse associées à deux exothermes (figure III-5). La perte de masse de 32% observée entre 175 et 280°C est liée probablement à la perte des groupements $Si(CH_3)_2$ situés aux sommets de la cage. La seconde perte de 6,7% entre 365 et 800°C conduit à un résidu de silice. Le léger gain de masse de 0,5% observé vers 100°C a été attribué à une oxydation et réticulation partielle du matériau [26].

Les thermogrammes ATG des POSS-POE (figure III-8) mettent en évidence la complexité du processus de décomposition qui se produit en plusieurs étapes associées à des phénomènes exothermiques. La perte de masse totale sous air est plus faible que celle sous azote et légèrement plus élevée que les valeurs calculées en considérant une formation quantitative de SiO_2 (tableau III-2). Une évaporation partielle de dérivés POSS se produit donc au cours de la montée en température. Cette évaporation est cependant plus limitée que sous atmosphère inerte comme en témoignent les pertes de masse totales inférieures sous air. La décomposition des chaînes POE et alkyle procède par un

mécanisme radicalaire en chaîne d'oxydation [27]. La perte de masse totale ainsi que la température de début de dégradation diminuent lorsque la longueur des chaînes alkyle passe de 6 à 8 carbones. Par exemple, $T_{onset}^d = 254^\circ\text{C}$ pour (n-hexyle)₇Q₈M₈-POE350 et 235°C pour (n-octyle)₇Q₈M₈-POE350. Parmi les POSS-POE étudiés, il apparaît que les POSS-POE les plus stables correspondent à une longueur de chaîne en C6. On peut supposer que les POSS-POE à chaînes alkyle plus courtes conduisent à une évaporation plus importante alors que les POSS-POE à chaînes alkyle plus longues (en C8) sont moins stabilisés par la cage POSS vis-à-vis des réactions d'oxydation.

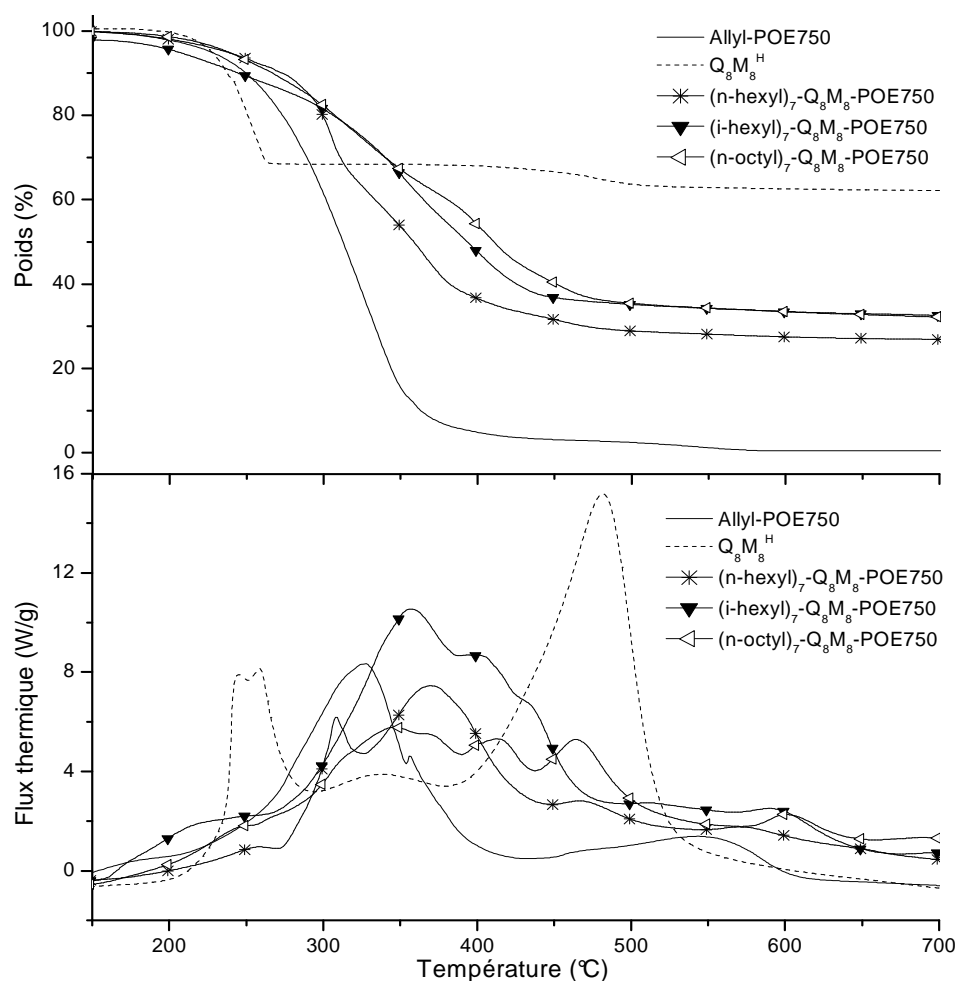


Figure III-8. Thermogrammes ATG sous air des POSS-POE 750, de l'allyle-POE750 et de Q₈M₈^H

Pour la série avec des groupements alkyles branchés, la température de début de dégradation est plus faible que celle des linéaires homologues. Par exemple, une température de début de dégradation (T_{onset}^d) observée pour (n-hexyle)₇Q₈M₈-POE350 est de 252°C alors que celle observée pour son homologue ramifié est de 232°C. On peut attribuer ce résultat au fait que les carbones tertiaires dans ces chaînes alkyles branchées sont plus sensibles à l'oxydation que les carbones secondaires dans les chaînes alkyles linéaires homologues.

Références

- [1] J.P. Arlie, P.A. Spegt, A.E. Skoulios *Makromol. Chem.* **1966**, 99, 160-174
- [2] D.R. Beech, C. Booth, V. Dogson, I.H. Hillier *J. Polym. Sci. Part A-2* **1972**, 10, 1555-1564
- [3] F.E. Bailey, J.V. Koleske *Polyethylene oxide*, Acad. Press, New York, USA, **1976**
- [4] Y. K. Godovsky, G.L. Slonimsky, N.M. Garbar *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1972**, 38, 1-21
- [5] M. Mihailov, E. Nedkov, I. Goshev *J. Macromol. Sci. Phys. B* **1978**, 15, 313-328
- [6] A.J. Kovacs, A. Gonthier, C. Straupe *J. Polym. Sci. Part C. Polym. Symp.* **1975**, 50, 283-325
- [7] C.P. Buckley, A.J. Kovacs *Coll. Polym. Sci.* **1976**, 254, 695-715
- [8] B.S. Kim, P.T. Mather, *Macromolecules* **2002**, 35, 8378-8384
- [9] F. Yang, F. Déjardin, Y. Frère, P. Gramain *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1209-1217
- [10] P.J. Sanchez-Soto, J.M. Ginés, M.J. Arias, Cs. Novak, A. Ruiz-Conde *J. Therm. Anal. Cal.* **2002**, 67, 189-197
- [11] J. Brandrup, E.H. Immergut *Polymer Handbook*, 2nd Edition, Wiley, 1975
- [12] E. Markovic, M.G. Markovic, S. Clarke, J. Matisons, M. Hussain, G.P. Simon, *Macromolecules* **2007**, 40, 2694-2701
- [13] P. Maitra, S.L. Wunder, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4494-4497
- [14] N. Auner, B. Ziemer, B. Herrschaft, W. Ziche, P. John, J. Weis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1087-1094
- [15] Y.W. Choi, J. Park, Y. Park, K. Kim, Y. Lee, D. Sohn *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 12959-12963
- [16] S. Tanaka, A. Ogura, T. Kaneko, Y. Murata, M. Akashi *Macromolecules* **2004**, 37, 1370-1377
- [17] E.Q. Chen, S.W. Lee, A. Zhang, B.S. Moon, P.S. Honigfort, I. Mann, H.M. Lin, F.W. Harris, S.Z.D. Cheng, B.S. Hsiao, F. Yeh *Polymer* **1999**, 40, 4543-4551
- [18] Y.C. Sheen, C.H. Lu, C.F. Huang, S.W. Kuo, F.C. Chang *Polymer* **2008**, 49, 4017-4024
- [19] J. Zhang, R. Xu, D. Yu *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 743-752
- [20] M.G. Voronkov, V.P. Mileshekevich, Y.A. Yuzhelevskii *Studies in Soviet science, The siloxane bond : Physical properties and chemical transformations* ; Eds. Pelum Publishing corporation: New York, **1978**

- [21] C. Eaborn *Organosilicon compounds*, Academic Press : New York, **1960**
- [22] Y.S. Ye, Y.C. Yen, W.Y. Chen, C.C. Cheng, F.C. Chang *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6296-6304
- [23] D.R. Carmo, L.S. Guinesi, N.L.D. Filho, N. R. Stradiotto *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *235*, 449-459
- [24] P. Maitra, J. Ding, H. Huang, S. Wunder *Langmuir* **2003**, *19*, 8994-9004
- [25] K. Pielichowski, K. Flejtuch *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *73*, 131-138
- [26] S.G. Yeates, H.H. Teo, R.H. Mobbs, C. Booth *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 1599-1963
- [27] A. Fina, D. Tabuani, A. Frache, E. Boccaleri, G. Cmino dans M. Le Bras, C. Wilkie, Bourbigot S. (Eds.), *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*, RSC, Cambridge, UK, **2005**, p. 202-220

Chapitre IV

Comportement en milieu aqueux des POSS amphiphiles

Sommaire

CHAPITRE IV : COMPORTEMENT EN MILIEU AQUEUX DES POSS AMPHIPHILES	99
IV.1 La balance hydrophile/hydrophobe (HLB).....	101
IV.2 Viscosité des solutions aqueuses diluées de POSS-POE	102
IV.2.1 Rappel sur la viscosité.....	102
IV.2.2 Etude viscosimétrique des POSS-POE en solution aqueuse diluée	103
IV.3 Agrégation des POSS-POE.....	112
IV.3.1 Détermination de CMC par mesures spectrométriques UV-Vis	112
IV.3.2 Effet des groupements hydrophobes	115
IV.3.3 Influence de la longueur de la chaîne POE	116
Références	120

Dans ce chapitre, le comportement en milieu aqueux des POSS-POE amphiphiles précédemment synthétisés est étudié. Leur balance hydrophile/hydrophobe (HLB) permettant de prédire leur comportement en tant que tensioactifs est tout d'abord déterminée. Puis, l'étude sur la viscosité, la concentration micellaire critique (CMC) et les facteurs pouvant influencer leur valeurs est réalisée. L'étude viscosimétrique permet de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la viscosité intrinsèque et la constante de Huggins, alors que la détermination de la CMC est effectuée par la spectrométrie UV-Vis. La compréhension du comportement associatif des POSS-POE en milieu aqueux permettra de déposer des paramètres nécessaires à leur utilisation en tant qu'émulsifiant dans le système époxy/eau.

IV.1 La balance hydrophile/hydrophobe (HLB)

La balance hydrophile/hydrophobe est déterminée selon la méthode de Griffin [1,2] dont la classification est présentée dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1. Comportement des tensioactifs en fonction de leur HLB selon Griffin.

HLB	Applications
3 – 6	Emulsifiant Eau/Huile (E/H)
7 – 9	Agent mouillant
8 – 18	Emulsifiant Huile/Eau (H/E)
13 – 15	Détergent
15 – 18	Agent solubilisant

Comme les POSS-POE font partie de la famille des tensioactifs non ioniques dont la partie hydrophile est constituée par une chaîne POE, leur valeur HLB a été calculée par l'équation suivante [1,2]:

$$HLB = E / 5$$

avec E : pourcentage massique de séquence hydrophile POE.

Les valeurs de HLB obtenues pour les POSS-POE sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau IV-2. Valeurs de HLB pour les différents POSS-POE.

POSS-POE avec R =	HLB			
	POE5K	POE2K	POE750	POE350
H	16,51	13,08	8,29	4,97
i-Hexyle, n-Hexyle	15,05	10,98	6,27	3,51
n-Pentyle, i-pentyle	15,28	11,28	6,88	4,12
Octyle	14,63	10,43	5,79	3,2

Parmi les quatre séries de POSS-POE étudiées, on distingue deux familles de tensioactif selon la classification de Griffin. Les séries POSS-POE5K et 2K possédant des HLB comprises entre 10 et 17 sont des émulsifiants H/E (huile dans eau). Les deux autres séries dont les chaînes POE sont plus courtes (POE750 et 350) appartiennent à la classe des émulsifiants E/H (eau dans huile). Comme l'application envisagée de ce travail concerne l'émulsification d'une résine époxy dans le milieu aqueux, seul le comportement dans l'eau de la série des POSS-POE5K et 2K sera étudiée. Les séries POSS-POE750 et 350 sont envisageables pour d'autres applications.

IV.2 Viscosité des solutions aqueuses diluées de POSS-POE

IV.2.1 Rappel sur la viscosité

Les dimensions des polymères sont non seulement accessibles à travers des expériences de diffusion mais aussi par des mesures de viscosité. La réponse des chaînes polymères à l'application de forces hydrodynamiques peut en effet renseigner sur leurs volumes et leurs dimension et donc indirectement sur leurs masses molaires [3]. Le principe de la viscosimétrie repose sur l'augmentation de la viscosité des solutions par rapport au solvant pur, à température constante. La viscosité des solutions macromoléculaires est déterminée en comparant le temps d'écoulement t , d'un volume

donné de solution à travers un capillaire au temps d'écoulement, t_0 , d'un volume égal de solvant pur.

A partir de la viscosité de la solution (η) et de la viscosité du solvant pur (η_0), il est possible de définir la *viscosité relative* ($\eta_r = \eta/\eta_0$), la *viscosité spécifique* ($\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$) ainsi que la *viscosité réduite* ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$). Pour des solutions suffisamment diluées, la densité de la solution est voisine de celle du solvant pur et la viscosité relative est donnée par le rapport t/t_0 .

La viscosité spécifique est une mesure de l'augmentation de viscosité que provoque l'addition d'un polymère. Quant à la viscosité réduite, elle caractérise la capacité propre à un polymère d'accroître la viscosité relative, ce qui est aussi qualifié de viscosité intrinsèque $[\eta]$ dans la limite des dilutions infinies $[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C \rightarrow 0}$. La viscosité intrinsèque a donc la dimension d'un volume spécifique (cm^3/g ou mL/g).

Pour des solutions diluées, la variation de la viscosité avec la concentration est exprimée par l'équation suivante : $\eta_{sp}/C = [\eta] + k_H [\eta]^2 C$ où k_H est le coefficient de Huggins. A partir de cette équation, nous pouvons expérimentalement déterminer la viscosité intrinsèque en représentant la viscosité réduite η_{sp}/C en fonction de la concentration (méthode de Huggins) [4]. Pour assurer une bonne fiabilité de la détermination, la méthode de Huggins est utilisée conjointement à la méthode de Fuoss-Mead [5] qui consiste à représenter sur le même graphe la viscosité inhérente qui est $\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/C$ en fonction de la concentration. Comme $[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \left(\frac{\ln \eta_r}{C} \right)_{C \rightarrow 0}$, la viscosité intrinsèque correspond à la valeur de l'ordonnée au point d'intersection des deux courbes.

IV.2.2 Etude viscosimétrique des POSS-POE en solution aqueuse diluée

L'étude viscosimétrique des POSS-POE5K et 2K est effectuée sur des solutions diluées ($C \leq 1 \text{ g/dL}$) à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelöhde. A partir des temps d'écoulement mesurés pour les POSS-POE5K et 2K, la viscosité réduite peut être calculée et tracée en fonction de la concentration. Les résultats sont regroupés dans la figure IV-1.

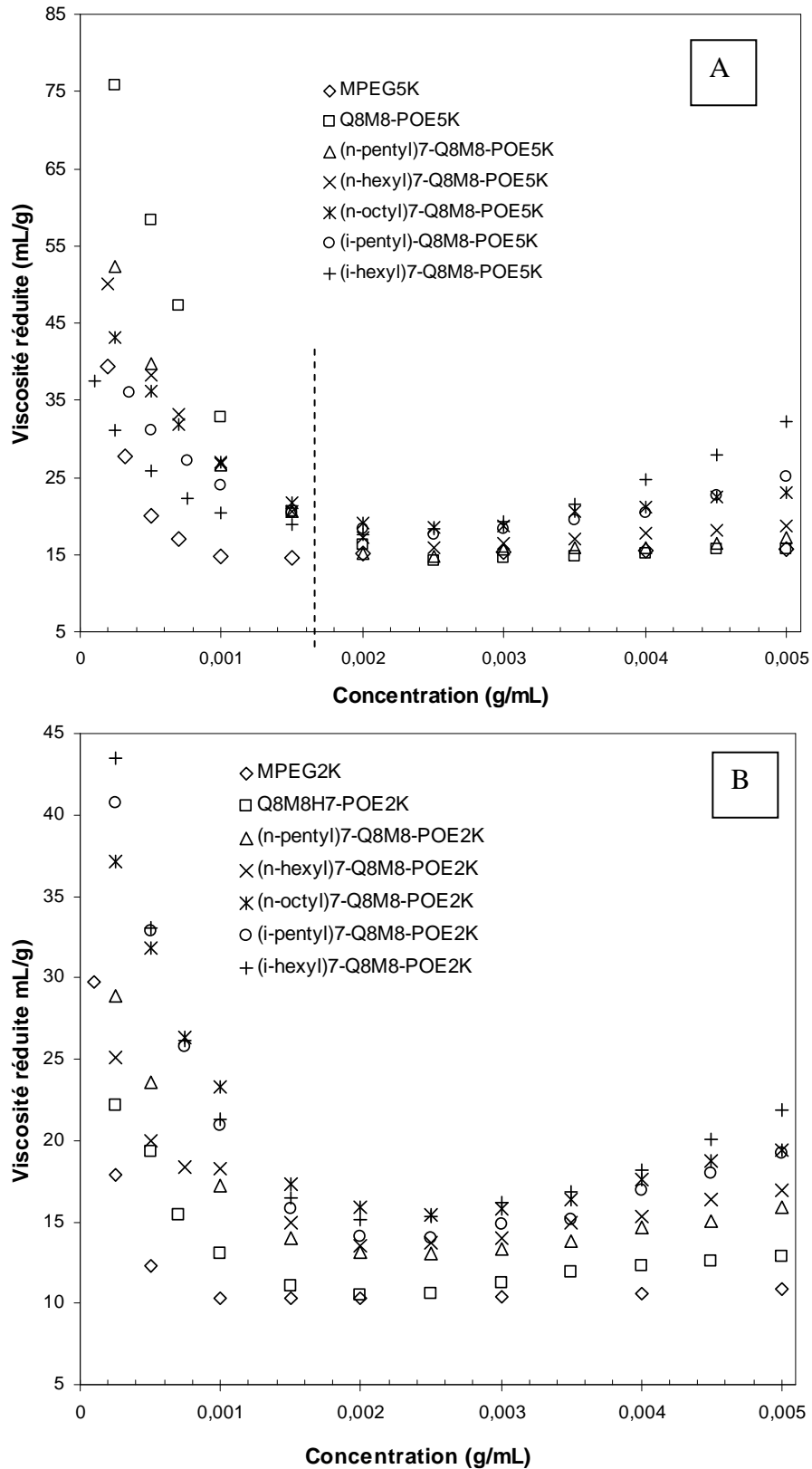


Figure IV-1. Variation de la viscosité réduite avec la concentration (A) POE5K et (B) POE2K

La figure IV-1 montre les évolutions de la viscosité réduite des solutions diluées ($C \leq 0,005$ g/mL) selon la concentration en polymères étudiés. Nous observons dans tous les cas une anomalie en régime très dilué ($C \leq 0,0015$ g/mL), à savoir une remontée dramatique de la viscosité réduite lors de la diminution de la concentration. Pour mieux connaître cette anomalie, il faut se référer aux nombreuses études effectuées sur le comportement viscosimétrique inhabituel des polymères neutres à faibles concentrations [6-9]. Ces auteurs ont mis en évidence une augmentation ou une chute brutale de la viscosité réduite η_{sp}/C avec la concentration, en régime très dilué. Ces anomalies sont en général attribuées à l'adsorption de polymères sur les parois du capillaire qui induit une diminution du diamètre effectif du capillaire, une diminution de la concentration en polymère dans la solution ainsi qu'une modification des propriétés de surface. Ces phénomènes sont complexes et ne sont pas encore totalement compris à ce jour. Nous nous sommes donc contentés de corriger les courbes obtenues en adoptant la méthode proposée par Yang et ses collaborateurs [9]. Cette méthode permet de s'affranchir des anomalies constatées en régime très dilué afin d'obtenir une relation linéaire de la viscosité réduite avec la concentration. En effet, si l'on remplace t_0 par t_0^* défini comme le temps d'écoulement du solvant pur dans des conditions idéales, la relation de Huggins peut être respectée même dans le régime très dilué. En pratique, ce t_0^* est obtenu en extrapolant les temps d'écoulement des solutions très diluées à concentration nulle.

La figure IV-2 montre un exemple de correction de t_0 par extrapolation des temps d'écoulement dans le cas de l'homopolymère MPEG5K. Les valeurs de viscosité réduite sont alors recalculées en utilisant t_0^* à la place de t_0 . On constate que la relation de Huggins est respectée comme le montre la figure IV-3.

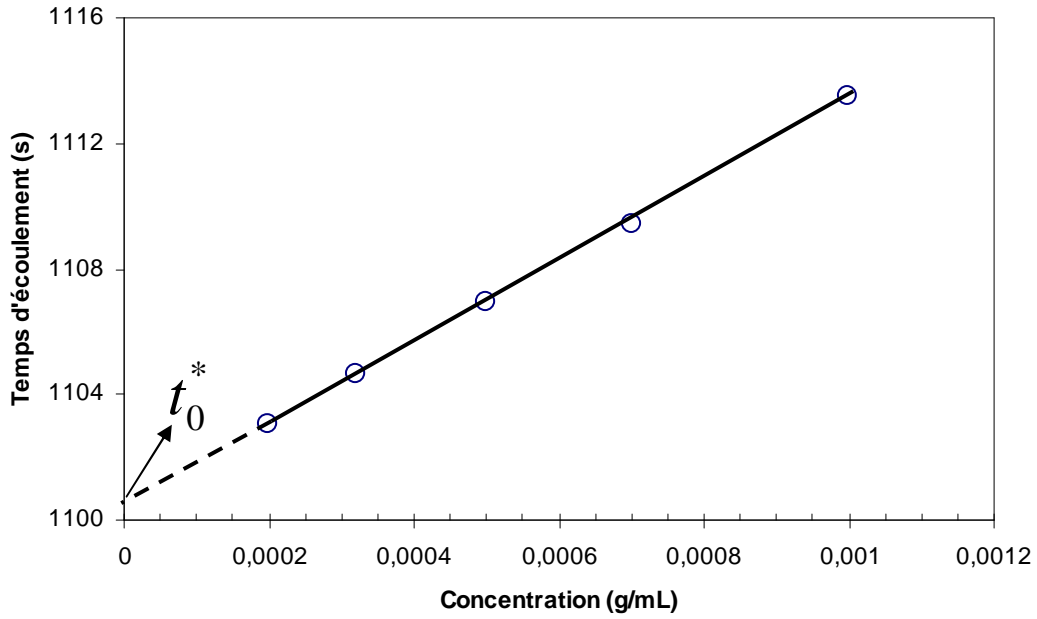
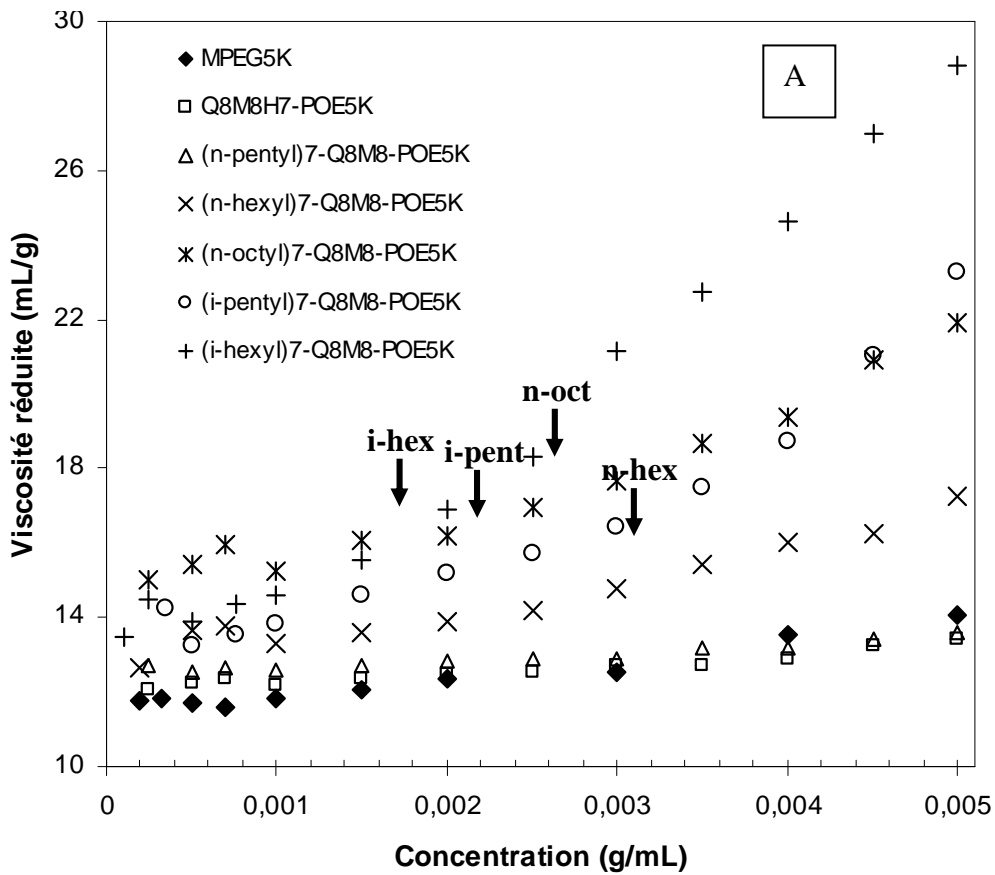


Figure IV-2. Correction du temps d'écoulement du solvant pur (eau) t_0 à partir des temps d'écoulement des concentrations très diluées. Exemple du MPEG5K.



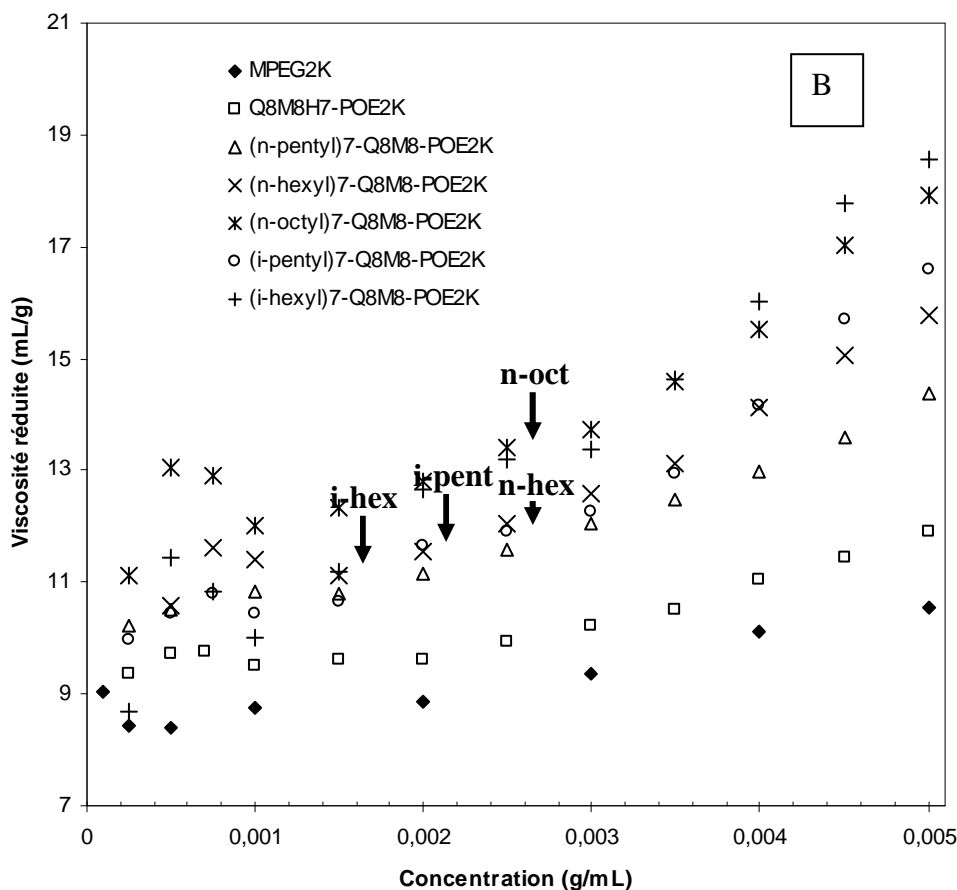


Figure IV-3. Variation de la viscosité réduite avec la concentration en polymère après correction pour (A) POSS-POE5K et (B) POSS-POE2K

Pour chaque série de POSS-POE (5K ou 2K) nous constatons que la viscosité réduite augmente plus rapidement avec la concentration dans le cas des structures à longues chaînes alkyles. De plus, l'augmentation est plus marquée dans le cas des chaînes alkyles ramifiées (i-pentyle, i-hexyle) par rapport à leur homologue linéaire (n-pentyle, n-hexyle).

De plus, la viscosité réduite des structures POSS-POE est systématiquement supérieure à celle des homopolymères POE.

Comme la relation de Huggins est respectée, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ peut être déterminée en traçant sur le même graphique la viscosité réduite η_{sp}/C et la viscosité inhérente $(\ln \eta_r)/C$ en fonction de la concentration comme l'illustre l'exemple de la figure IV-4.

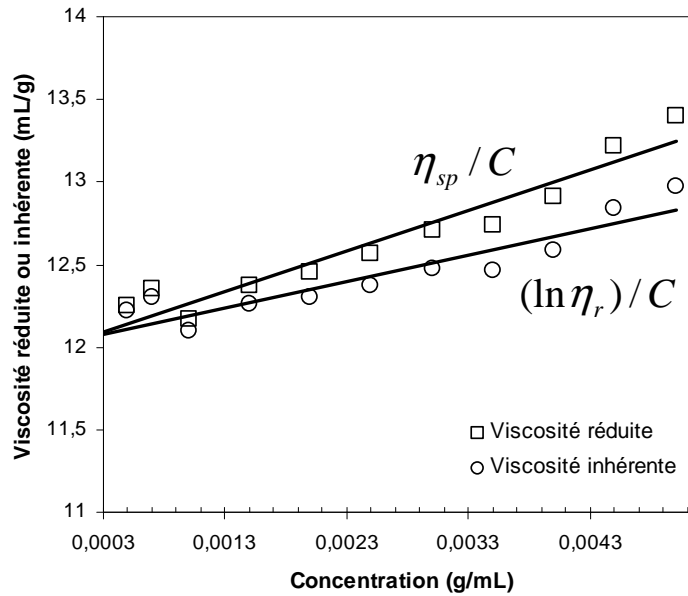


Figure IV-4. Extrapolation de η_{sp}/C et $(\ln \eta_r)/C$ à la concentration nulle pour déterminer $[\eta]$ (mL/g) : exemple de solutions de Q₈M₈H₇-POE5K

Dans le régime dilué et en considérant les pelotes moléculaires comme des sphères solides [10], le rayon hydrodynamique viscosimétrique R_v peut être calculé à partir de l'équation suivante: $[\eta] = 2,5 \frac{\phi}{\rho} = 2,5 \frac{4}{3} \pi \frac{R_v^3 N_A}{M}$ où ϕ est la fraction occupée par les sphères, ρ est la densité des sphères, R_v est le rayon hydrodynamique viscosimétrique, N_A est le nombre d'Avogadro ($= 6,022 \times 10^{23}$) et M est la masse molaire du polymère.

Les valeurs de $[\eta]$ et R_v obtenues pour les POSS-POE et les homopolymères MPEG sont présentées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3. Paramètres viscosimétriques déterminés après correction avec t_0^*

POSS-POE	$[\eta]$ (mL.g ⁻¹)	k_H	R_v (nm)	$[\eta]$ calc. (mL.g ⁻¹) ^(a)
<u>Avec POE 5000 g.mol⁻¹</u>				
MPEG5K	11,2	2,4	2,1	11,0
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	11,9	2,1	2,2	12,1
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	12,4	2,2	2,3	12,6
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	12,4	8,9	2,3	12,6
(n-hexyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	12,6	4,4	2,4	12,7
(i-hexyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	12,6	13,9	2,4	12,7
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	12,9	9,6	2,4	12,9
<u>Avec POE 2000 g.mol⁻¹</u>				
MPEG2K	7,7	9,2	1,3	7,0
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	8,4	8,9	1,6	8,6
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	9,4	10,5	1,7	9,3
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	9,4	11,3	1,7	9,3
(n-hexyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	9,6	11,1	1,8	9,4
(i-hexyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	9,2	17,9	1,7	9,4
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	10,3	11,5	1,9	9,7

^(a) Valeurs calculées pour des homopolymères POE de masse molaire équivalente selon la relation $[\eta] = 0,156 \times M^{0,5}$ (mL.g⁻¹) [11,12] (relation établie pour des POE de masse moléculaire de 200 à 8000 g.mol⁻¹, en milieux aqueux à 25°C)

Les résultats de $[\eta]$ du tableau IV-3 sont représentés dans la figure IV-5 afin de faciliter la lecture et l'interprétation.

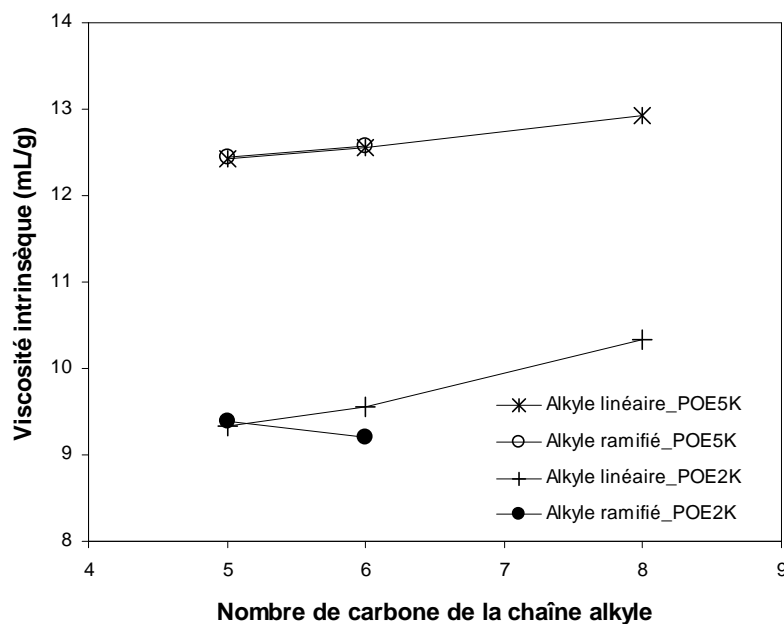


Figure IV-5. Evolution de la viscosité intrinsèque avec le nombre de C de la chaîne alkyle pour deux séries POSS-POE5K et POSS-POE2K

L'augmentation de la longueur de la chaîne POE induit une augmentation du rayon hydrodynamique et donc, de la viscosité intrinsèque. L'insertion d'une cage POSS à la chaîne POE ainsi qu'une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle linéaire conduisent à une augmentation de la viscosité intrinsèque et du volume hydrodynamique, et ce, pour les deux séries étudiées (POE5K et POE2K). Kim et ses collaborateurs [13] ont constaté une diminution de la viscosité intrinsèque pour des POSS-POE téléchéliques comportant une chaîne POE $> 8000 \text{ g.mol}^{-1}$, en solution dans le THF. Il est possible que ces résultats s'expliquent par des associations intramoléculaires entre cages POSS. Dans le cas présent d'un POSS-POE monosubstitué, de telles associations intramoléculaires ne sont pas possibles. Les données du tableau IV-3 indiquent que les valeurs de viscosité intrinsèque sont du même ordre voire sensiblement supérieures aux viscosités intrinsèques des homopolymères POE de masse molaire équivalente malgré la structure compacte et en étoile de la cage POSS. Ces résultats suggèrent que des associations intermoléculaires en dimère sont présentes avec les POSS-POE, même en milieu extrêmement dilué. Ces associations entre cages POSS sont sans doute favorisées lorsque la longueur des chaînes alkyles augmente. On peut d'ailleurs supposer que l'interdigitation des chaînes alkyles des cages POSS impliquées dans le dimère, augmente avec la longueur des chaînes alkyle linéaires. Les variations de viscosité intrinsèque sont

nettement plus marquées avec la chaîne POE2K qu’avec la chaîne POE5K, et donc avec le caractère hydrophobe du POSS-POE.

La ramification de la chaîne alkyle (figure IV-5) n’a en général pas d’effet significatif sur la viscosité intrinsèque. On peut cependant noter que la ramification conduit à des pelotes sensiblement plus compactes dans le cas des POSS-POE à HLB la plus faible (POE2K et chaîne iso-hexyle). Nous verrons dans le paragraphe suivant que les POSS-POE forment des micelles à des concentrations comprises entre $0,32 \times 10^{-3}$ et $0,79 \times 10^{-3}$ g/ml pour les POSS-POE2K et entre $0,93 \times 10^{-3}$ et $2,34 \times 10^{-3}$ g/ml pour les POSS-POE5K. Dans le cas des substituants n-hexyle, n-octyle, iso-pentyle et iso-hexyle, l’évolution de la viscosité réduite avec la concentration met en évidence une concentration critique (repérée par les flèches dans la figure IV-3) au-delà de laquelle la viscosité augmente plus rapidement. Cette augmentation de viscosité est sans doute liée à la formation d’agrégats intermoléculaires non micellaires et à un pontage entre chaînes (ou entre micelles). La capacité des POSS-POE à former ces agrégats augmente avec la taille de la chaîne alkyle et la ramification des chaînes. A cet égard, il est intéressant de comparer les valeurs de viscosité réduite des POSS-POE ramifiés avec leurs homologues linéaires (figure IV-6). On constate que la ramification des chaînes alkyle a un effet spectaculaire sur l’accroissement de viscosité observé aux concentrations élevées. Il est intéressant de souligner que les composés présentant l’augmentation de viscosité la plus importante sont les composés présentant la CMC la plus faible.

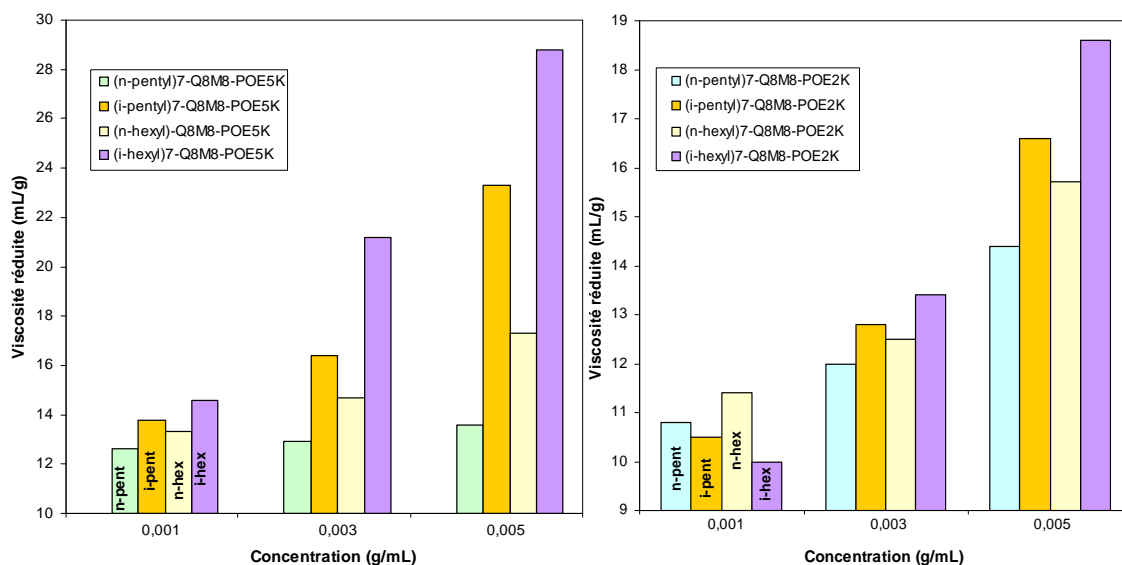


Figure IV-6. Effet de ramification des chaînes alkyles sur l’évolution de $\eta_{sp}/C = f(C)$ pour deux séries POSS-POE5K (A) et POSS-POE2K (B)

IV.3 Agrégation des POSS-POE

La concentration micellaire critique (CMC) d'un tensioactif est la concentration à laquelle les molécules de tensioactif commencent à s'organiser pour former des micelles. Ce paramètre peut être déterminé par des mesures de tension de surface [14,15], d'auto-diffusion (RMN) [15-20] et de solubilisation [21-30]. Cette dernière méthode, basée sur la capacité des micelles à solubiliser une quantité significative de composé hydrophobe, a été utilisée dans notre cas. La méthode consiste à introduire une infime quantité de 1,6-diphényle-1,3,5-hexatriène (DPH) dans des solutions de tensioactif de concentration connue. La solubilité du DPH est alors quantifiée par spectrométrie UV-Vis. Chattopadhyay et London [29] ont montré que la présence de ces molécules, à des quantités $<10^{-6}$ mol/l, n'avaient pas d'influence notable sur les propriétés tensioactives, c'est-à-dire sur la tension de surface et sur les valeurs de CMC.

La courbe d'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en tensioactif a en général une allure sigmoïdale et la première déviation de la courbe est associée à la formation d'agrégats micellaires.

IV.3.1 Détermination de CMC par mesures spectrométriques UV-Vis

Les spectres UV-Vis des solutions aqueuses de POSS-POE dans la gamme de concentration 0,25 - 5 g.L⁻¹ ont été obtenus à température ambiante. La figure IV-7 montre le spectre d'absorption UV-Vis caractéristique du DPH en solution dans le méthanol (a) et un exemple des spectres d'absorption UV-Vis obtenus dans le cas du système DPH/(i-hexyle)₇-Q₈M₈-POE2K/eau.

A faible concentration, les POSS-POE ne s'associent pas en solution aqueuse. La solubilité du DPH est alors limitée et, par conséquent, l'absorption UV-Vis due au DPH est faible. Lorsque la concentration en POSS-POE augmente jusqu'à une concentration critique, les micelles commencent à se former et le DPH est alors solubilisé dans le cœur hydrophobe. L'intensité des bandes d'absorption caractéristiques du DPH augmente alors fortement.

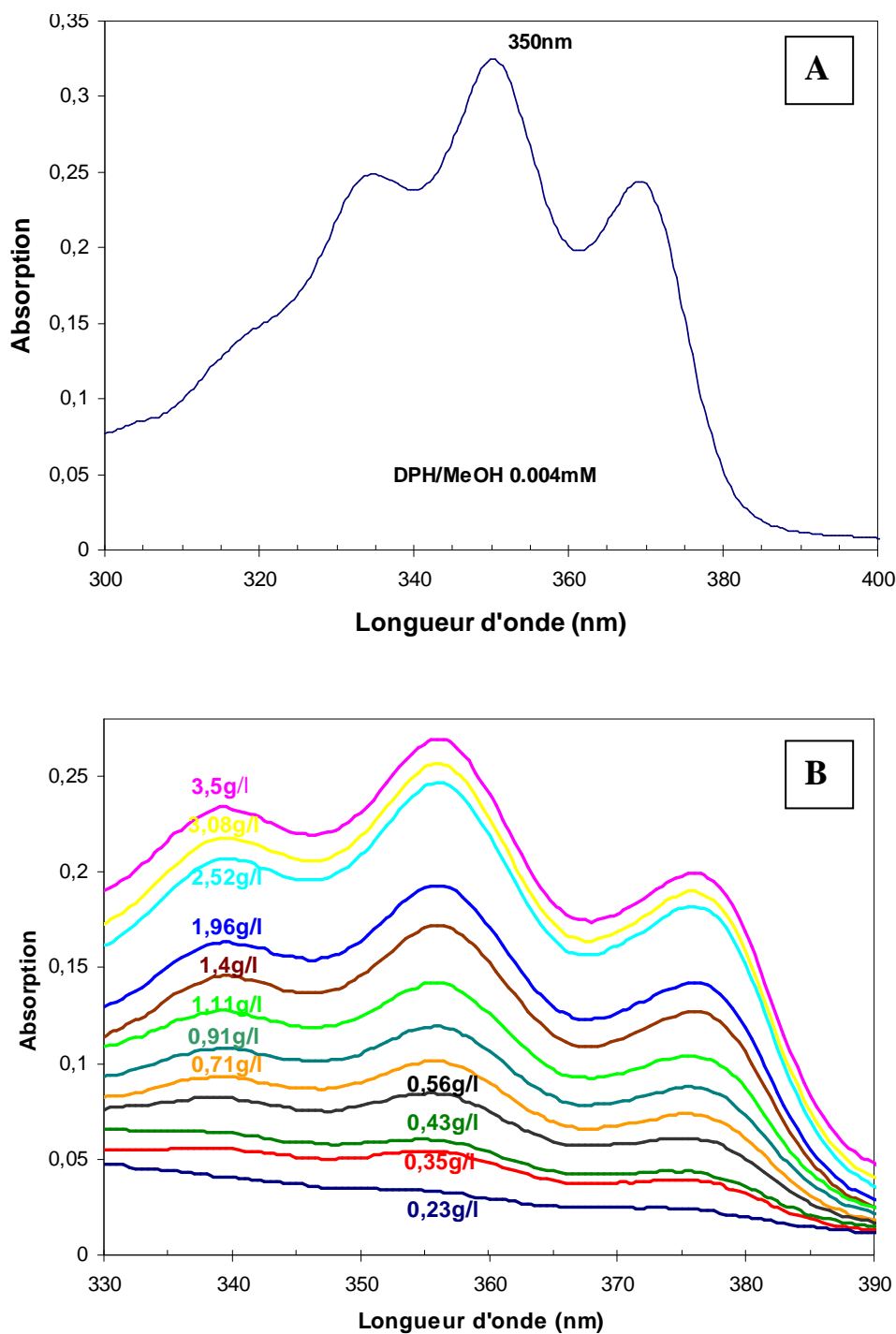


Figure IV-7. Spectres d'absorption UV-Vis des solutions : (A) DPH/MeOH 0,004 mM et (B) DPH/(i-hexyle)₇-Q₈M₈-POE2K/eau

L'aire de la bande d'absorption à $\lambda=356\text{nm}$ a été mesurée en prenant comme ligne de base le segment linéaire reliant les deux minima qui encadrent le maximum d'absorption.

Les résultats sont présentés sous forme des courbes Intensité =f(logC_{tensioactif}) dans la figure IV-8.

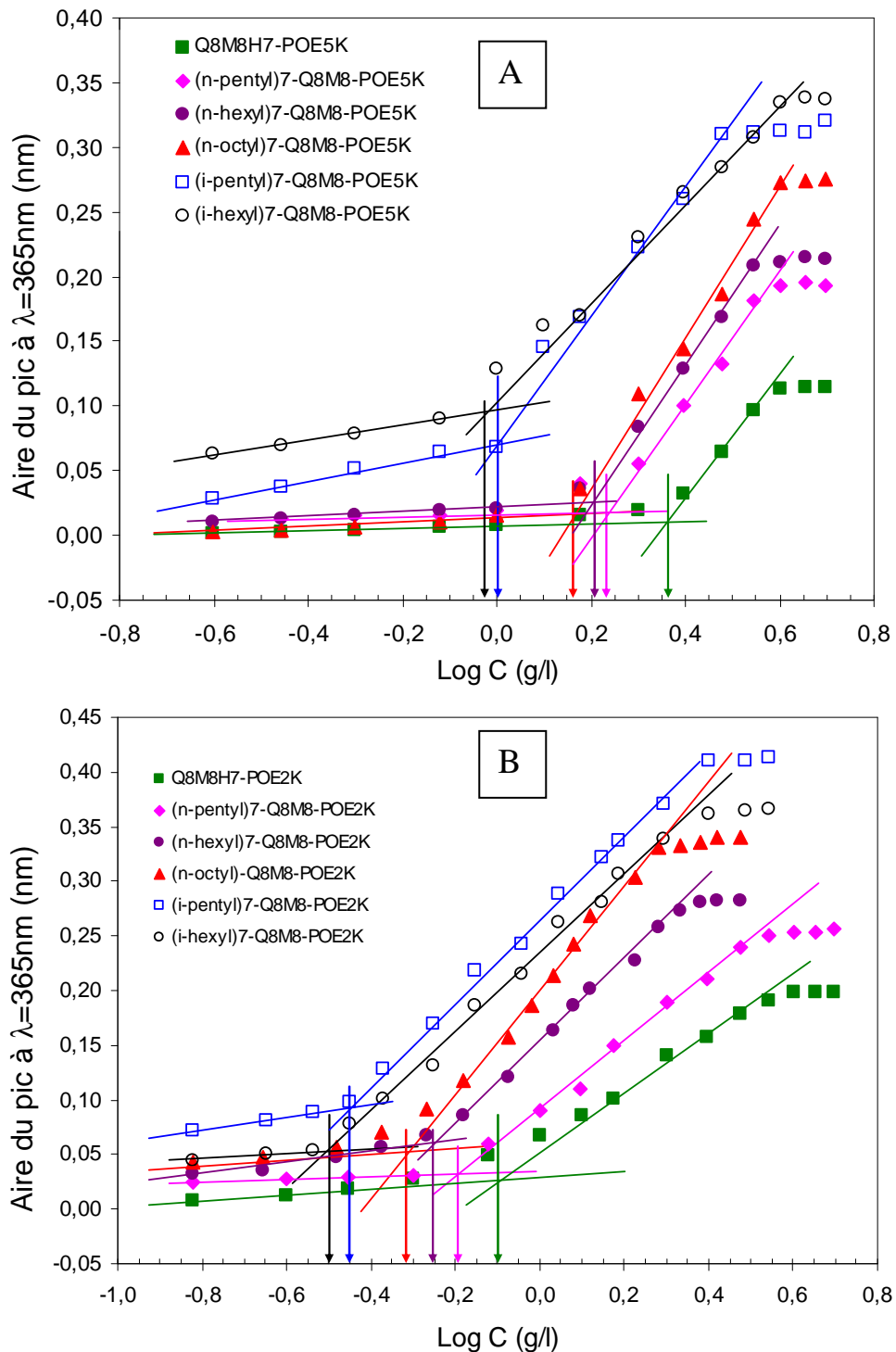


Figure IV-8. Effet de groupements hydrophobes, (A) Série POSS-POE5K et (B) Série POSS-POE2K. L'erreur sur l'aire mesurée est estimée à $\pm 0,02$

Tous les produits étudiés présentent une allure sigmoïdale caractéristique d'une association en micelles. Les valeurs de CMC obtenues pour différents POSS-POE sont regroupées dans le tableau IV-4. Les valeurs de CMC obtenues sont dans la gamme attendue pour les tensioactifs non ioniques de masse molaire élevée [11].

Tableau III-6: Valeurs de CMC obtenues pour les POSS-POE

Produits	CMC ($\times 10^4$ mol/L)					
	Si-H	n-pentyle	i-pentyle	n-hexyle	i-hexyle	n-octyle
POSS-POE5K	3,9	2,8	1,5	2,4	1,4	2,0
POSS-POE2K	2,6	1,9	1,0	1,5	0,9	1,3

IV.3.2 Effet des groupements hydrophobes

Pour chaque série de POSS-POE, les valeurs de CMC varient selon la longueur et la nature des groupements alkyles (linéaire ou ramifié) autour du cube POSS (figure IV-8). Pour un même type d'enchaînement (linéaire ou ramifié), l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée conduit à une diminution de la CMC. Les tensioactifs possédant des valeurs HLB plus faibles forment des micelles à des concentrations plus faibles. On peut supposer que cette évolution est liée à une augmentation des interactions hydrophobes intermoléculaires avec la longueur des chaînes alkyles. Les POSS-POE à chaînes alkyles ramifiées ont une CMC nettement plus faible que leurs homologues linéaires. Ces résultats suggèrent que la ramification des chaînes renforce les interactions intercages. Une étude WAXD de copolymères du polynorbornène incorporant différentes proportions de POSS substitués par des groupements cyclopentyle ou cyclohexyle a montré que le cyclopentyle POSS tendait à se structurer de façon cristalline au sein des agrégats contrairement au cyclohexyle POSS [31]. Ainsi, une modification mineure de la nature du groupement d'hydrophobe peut conduire à des effets spectaculaires sur la cohésion des cages POSS.

IV.3.3 Influence de la longueur de la chaîne POE

Comme l'illustre la figure IV-9 ainsi que les données du tableau IV-4, une augmentation de la longueur de la chaîne POE conduit à une augmentation de la CMC. La tendance observée est caractéristique des tensioactifs non ioniques à chaînes POE [21].

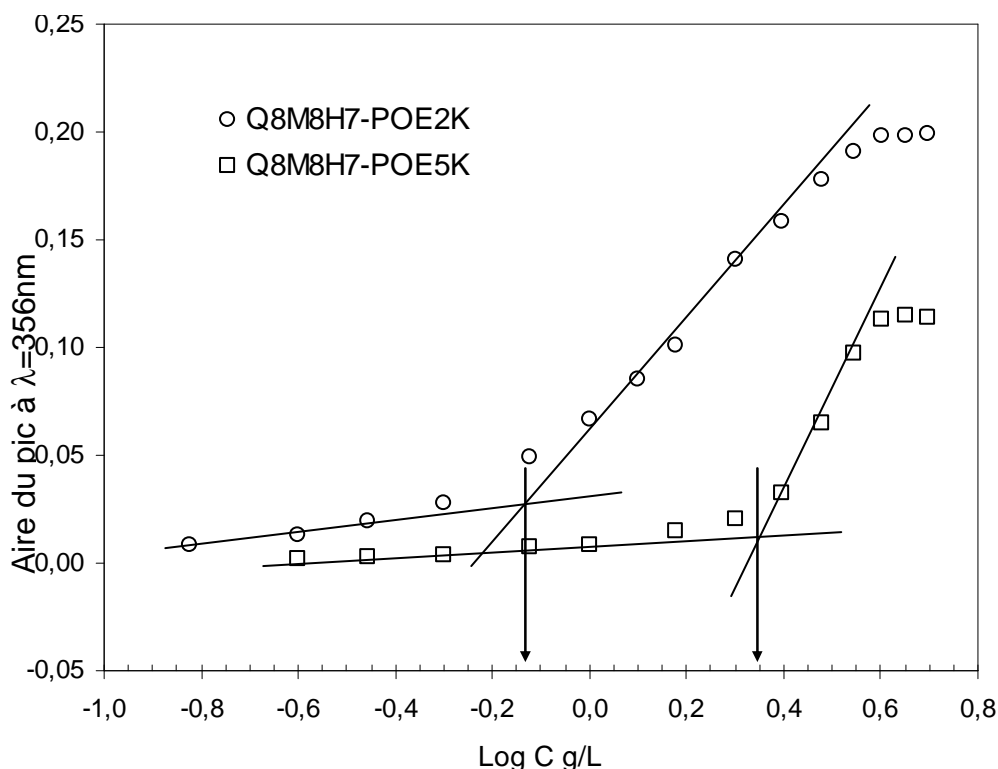


Figure IV-9. Effet de la longueur de la chaîne hydrophile POE

Le caractère amphiphile des POSS-POE peut donc être contrôlé en modifiant soit la longueur de la chaîne hydrophile POE soit la longueur et le type des segments hydrophobes de la cage POSS.

Le POSS-POE monosubstitué dérivé de la cage H_8T_8 (chaîne POE de 750 g.mol^{-1}) conduit à une CMC de $6,10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ [32]. $Q_8M_8H_7$ -POE2K présente une CMC plus faible ($2,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) alors que sa chaîne hydrophile est plus longue. Ce résultat peut être attribué au caractère hydrophobe des espaceurs diméthylsiloxo $-\text{SiMe}_2\text{O}-$. La figure IV-10 rapporte la variation de la CMC par unité de segment OE (oxyde d'éthylène), calculée pour les POSS-POE porteurs de substituants hydrophobes différents.

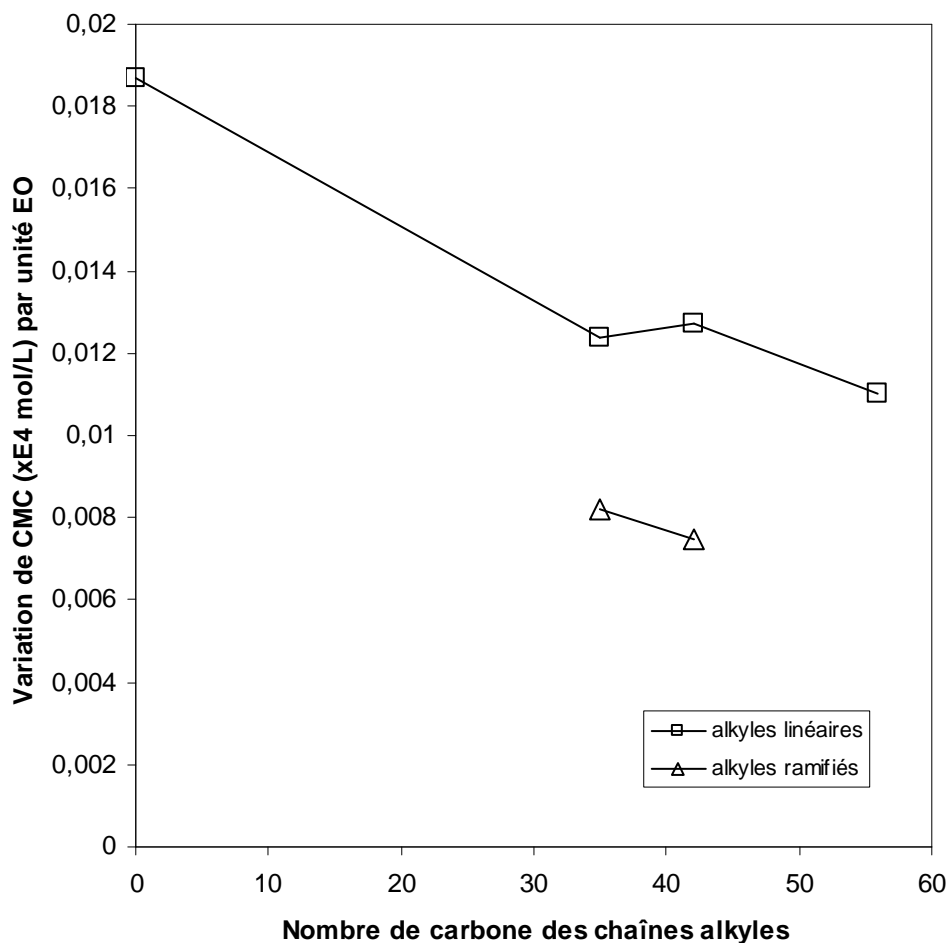


Figure IV-10. Variation de la CMC par unité de segment OE en fonction du nombre de carbone hydrophobes

La figure IV-10 montre que l'effet de la longueur de chaîne POE sur la valeur de la CMC diminue lorsque la longueur des chaînes hydrophobes augmente. La même tendance a été observée pour des alkyléthoxylates, C_iE_j et les alkylphényléthoxylates, $C_i\Phi E_j$ (voir discussion ci-dessous) où les lettres C_i et E_j désignent les chaînes alkyles et éthylène oxyde avec des nombres d'unité i et j respectivement ; Φ est l'abrégé du groupement phényle.

Dans le cas présent, il est intéressant de comparer les valeurs de CMC de POSS-POE à celles des tensioactifs non ioniques de faibles masses molaires alkyléthoxylates (C_iE_j) ou les alkylphényléthoxylate ($C_i\Phi E_j$). Seules des données relatives à des tensioactifs de petite taille, avec un nombre d'unités OE inférieur à 40, sont accessibles dans la littérature.

La figure IV-11 indique l'évolution de la CMC en fonction du nombre de carbone alkyle pour les tensioactifs $C_i\Phi E_j$ ($j=5$) [33,34] et C_iE_j avec $j=6$ [35] et $j=27$ [36] ainsi que pour les POSS-POE de notre étude. On constate que la sensibilité des valeurs de CMC envers le nombre d'unité OE est beaucoup plus marquée pour les structures alkyléthoxylates C_iE_j et alkylphényléthoxylates $C_i\Phi E_j$ que pour les POSS-POE.

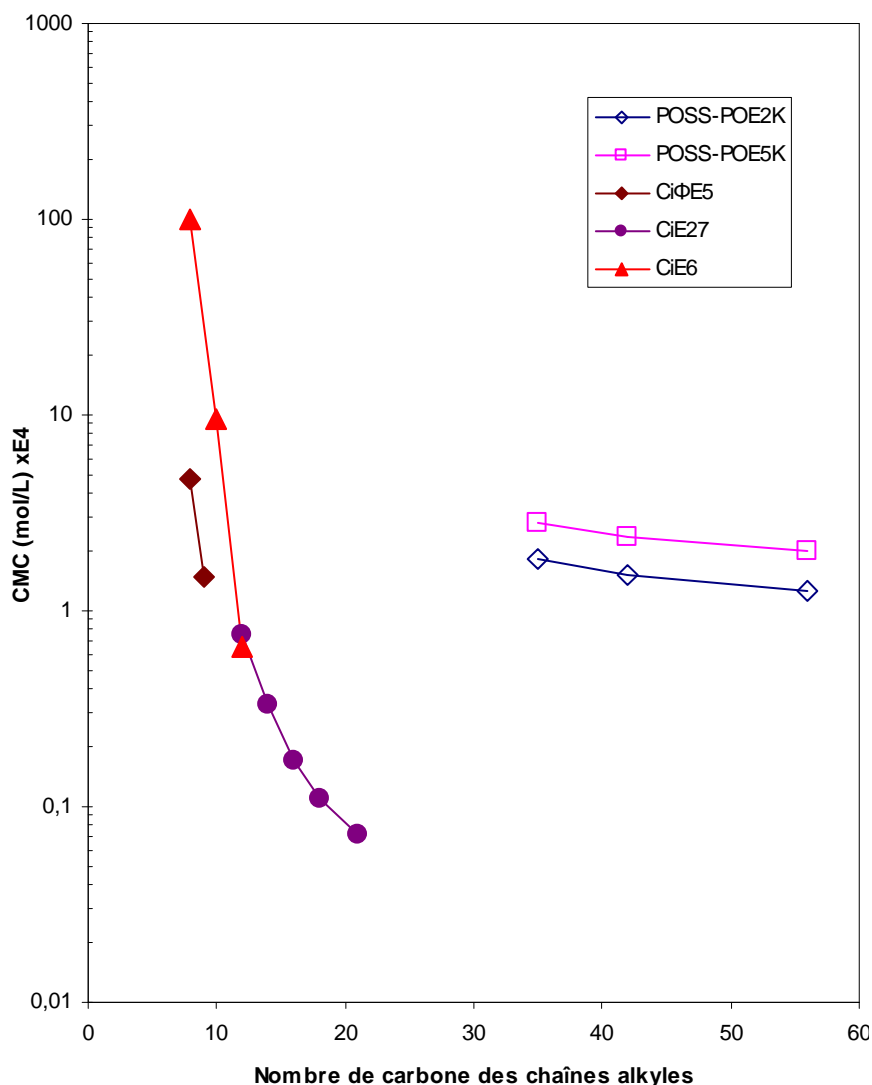


Figure IV-11. Evolution de la CMC avec le nombre de carbone des chaînes alkyles pour les POSS-POE, C_iE_j [35,36] et $C_i\Phi E_j$ [33,34]

En observant la courbe relative à C_iE_j , la valeur de la CMC apparaît plus sensible à la longueur de la chaîne alkyle pour les structures à courtes chaînes POE que pour les structures à longues chaînes POE. On peut donc supposer que les POSS-POE ont une valeur de CMC peu sensible à la longueur des substituants hydrophobes en raison du

nombre élevé de segments OE de la chaîne hydrophile. La distribution particulière des chaînes hydrophobes dans le cas des POSS-POE, à savoir une répartition en sept branches rayonnant à partir d'une cage centrale silsesquioxane, contribue sans doute également à l'évolution observée de la CMC.

En résumé, le comportement associatif en solution aqueuse diluée des POSS-POE amphiphiles (avec POE 2K et 5K) a été examiné. Il a été démontré que la viscosité intrinsèque de la solution de POSS-POE dépend de la longueur de chaîne POE ainsi que la longueur de groupements alkyles autour de la cage POSS. La ramification des chaînes alkyle ne présente pas d'effet significatif sur la viscosité intrinsèque mais a un effet spectaculaire sur l'accroissement de viscosité réduite observé aux concentrations élevées. Les valeurs de CMC obtenues (10^{-4} – 4×10^{-4} mol/L) pour les POSS-POE étudiés sont comparables à celles des surfactants non ioniques de masse molaire élevée. Une augmentation de la longueur de la chaîne POE conduit à une augmentation de la CMC ce qui est caractéristique des tensioactifs non ioniques à chaînes POE. Il est également à noter que l'augmentation du nombre de carbone du groupement alkyle conduit à une diminution de la CMC. Cette évolution est attribuée à une augmentation des interactions hydrophobes intermoléculaires avec la longueur des chaînes alkyle. De plus, les POSS-POE à chaînes alkyle ramifiées ont une CMC nettement plus faible que leurs homologues linéaires, ce qui suggère que la ramification des chaînes renforce les interactions intercages. Enfin, les POSS-POE amphiphiles conduisent à la formation des micelles à des concentrations très diluées, ce qui nous permet d'envisager de les utiliser en tant qu'émulsifiant dans des systèmes époxy/eau. Cette étude fait l'objet du cinquième chapitre de ce travail.

Références

- [1] William C. Griffin *Journal of the Society Cosmetic of Chemists*, Atlas Powder Company, Wilmington, Del., Chicago, **1949**
- [2] William C. Griffin *Journal of the Society Cosmetic of Chemists*, Atlas Powder Company, Wilmington, Del., New York, **1954**
- [3] M. Fontanille, Y. Gnanou *Chimie et physico-chimie des polymères* Dunod, Paris, **2002**
- [4] M.L. Huggins *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2716-2718
- [5] D.J. Mead, R.M. Fuoss *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 277-282
- [6] R. Cheng, Y. Yang, X. Yan *Polymer* **1999**, *40*, 3773-3779
- [7] J. Cai, R. Cheng, S. Bo *Polymer* **2005**, *46*, 10457-10465
- [8] Y. Pan, W. Fu, F. Xue, Y. Luo, J. Gu, R. Cheng *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 359-364
- [9] H. Yang, Y. Yan, P. Zhu, H. Li, Q. Zhu, C. Fan *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 329-340
- [10] P.E. Rouse *J. Chem. Phys.* 1953, *21*, 1272-1280
- [11] J. Brandrup et E.W. Immergut, *Polymer Handbook*, 2^e édition, Interscience, N.Y., **1975**
- [12] F.E. Bailey, J.V. Koleske, *Polyethylene Oxide*, Academic Press, **1976**
- [13] B.S. Kim, P.T. Mather, *Polymer* **2006**, *47*, 6202-6207
- [14] T.E. Gentle, S.A. Snow *Langmuir* 1995, *11*, 2905-2910
- [15] U.R.M. Kjellin, J. Reimer, P. Hansson *J. Colloid. Interface Sci.* 2003, *262*, 506-515
- [16] C. Stubenrauch, M. Nydén, G. Findenegg, B. Lindman *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17028-17033
- [17] M. Lesemann, K. Thirumoorthy, Y.J. Kim, J. Jonas, M.E. Paulaitis *Langmuir* **1998**, *14*, 5339-5341
- [18] B.O. Persson, T. Drakenberg, B. Lindman *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3011-3015
- [19] C. Corno, E. Platone, S. Ghelli *Colloid. Polym. Sci.* **1984**, *262*, 667-669
- [20] M. Jalali-Heravi, E. Kounouz *Quant. Struct. –Act. Relat.* **2000**, *19*, 135-141
- [21] P. Alexandridis, J.F. Holzwarth, T.A. Hatton *Macromolecules* **1994**, *27*, 2414-2425
- [22] J.H. Mu, G.Z. Li, W.C. Zhang, Z.W. Wang *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* **2001**, *194*, 1-6
- [23] G.S. Hartley *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 444-450
- [24] S. Ross, J.P. Olivier *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1671-1674

- [25] K.P. Ananthapadmanabhan, E.D. Goddard, N.J. Turro, P.L. Kuo *Langmuir* **1985**, *1*, 352-355
- [26] C. Kim, S.C. Lee, S.Y. Kang, I.C. Kwon, Y.H. Kim, S.Y. Jeong *Langmuir* **2000**, *16*, 4792-4797
- [27] Y. Lin, P. Alexandridis *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10845-10853
- [28] Y. Lin, P. Alexandridis *Langmuir* **2002**, *18*, 4220-4231
- [29] Chattopadhyay, E. London *Anal. Biochem.* **1984**, *139*, 408-412
- [30] D.A. Edwards, R.G. Luthy, Z. Liu *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 127-133
- [31] P.T. Mather, H.G. Jeon, A.R. Uribe, T.S. Haddad, J.D. Lichtenhan, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1194-1203
- [32] R. Knischka, F. Dietsche, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt *Langmuir* **1999**, *15*, 4752-4756
- [33] P. Somasundaran, T.W. Healy, D. W. Fuerstenau *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3562-3566
- [34] S.K. Ghosh, P.K. Khatua, S.C. Bhattacharya *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *275*, 623-631
- [35] G. Olofsson *Netsu Sokutei* **1992**, *19(2)*, 76-85
- [36] H.H. Teo, M.G. Styring, S.G. Yeates, C. Price, C. Booth *J. Colloid Interf. Sci.* **1986**, *114*, 416-424

Chapitre V

Application des POSS-POE aux systèmes époxy-amine à base aqueuse

Sommaire

CHAPITRE V : APPLICATION DES POSS-POE AUX SYSTEMES EPOXY-AMINE A BASE AQUEUSE	123
V.1 Présentation du système modèle époxy-amine.....	125
V.2 Emulsification des systèmes époxy.....	126
V.2.1 Observation au microscope optique – Distribution de taille des gouttelettes	128
V.2.2 Stabilité dans le temps	131
V.3 Formation et caractérisation des réseaux époxy-amine à base aqueuse	135
V.3.1 Formation des films libres	135
V.3.2 Caractérisation des films libres	138
V.3.2.1 Détermination du taux de conversion par IRTF	139
V.3.2.2 Propriété de surface	140
V.3.2.3 Transitions thermiques	142
V.3.2.4 Stabilité thermique	145
V.3.2.4.1 Sous atmosphère inerte (azote)	145
V.3.2.4.2 Sous atmosphère oxydante (air).....	149
Références	152

Après avoir étudié le comportement associatif des POSS-POE amphiphiles dans le chapitre précédent, il s'agit d'évaluer dans ce chapitre la capacité des POSS POE à émulsifier un prépolymère époxy de type DGEBA dans l'eau. Les résultats relatifs à la formation et à la caractérisation des films époxy-amine réticulés, obtenus à partir de ces émulsions, seront également présentés.

V.1 Présentation du système modèle époxy-amine

Nous avons choisi de travailler sur un système modèle époxy-amine bi-composants non pigmenté [1] constitué des éléments suivants :

- ✓ une résine DGEBA (Diglycidyléther du Bisphénol A) commercialisée sous le nom de Bakelite Reapox 164 (schéma V-1),
- ✓ un durcisseur polyoxypropylène triamine hydrosoluble commercialisé sous le nom Jeffamine T-403 par Huntsman (schéma V-1),
- ✓ un émulsifiant de type POSS-POE amphiphile (cf. chapitre II) ou de type poly(oxyéthylène) nonylphénol (Tergitol NP40),
- ✓ un agent mouillant de type organopolysiloxane modifié. Cet additif, couramment utilisé dans les formulations industrielles de peinture, permet d'améliorer la fluidité du mélange, l'étalement des systèmes de peinture et la résistance à la rayure. Il est commercialisé sous le nom d'Edaplan LA413 (Münzing Chemie GmbH). Il sera ajouté lors du mélange de l'émulsion avec le durcisseur à raison de 0,1% en masse. Cette faible quantité ne perturbe pas les cinétiques de polymérisation et de séchage [2].

D'autres caractéristiques importantes des différents constituants sont résumées dans le tableau V-1.

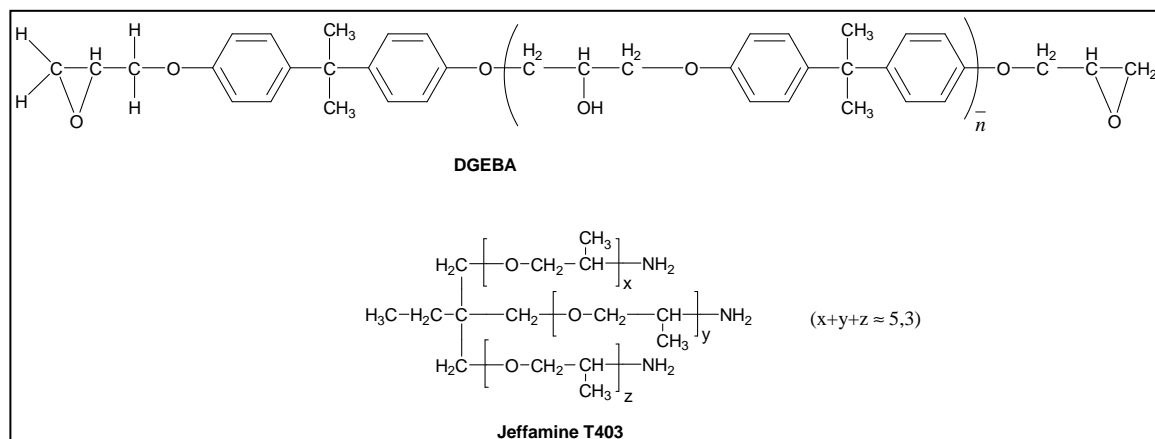


Schéma V-1. Structure chimique des réactifs

Tableau V-1. Caractéristiques des constituants du système époxy-amine à base aqueuse

Constituants	DGEBA	Jeffamine T403	Tergitol NP40	Edaplan LA413	POSS-POE
Rôle	réactif	réactif	émulsifiant	agent mouillant	émulsifiant
Paramètres	$ee=186,8^{(a)}$ $\bar{n} = 0,15$ $M_n = 380$ $(g.mol^{-1})$	$f_{moy} \sim 5,3$ $M_n = 432$ $(g.mol^{-1})$	$CMC = 0,23\%$ ou $1,16 \times 10^{-4} M$ $HLB=17,8$ $M_n= 1980 (g.mol^{-1})$	-	(b)

ee = équivalent époxy; f_{moy} : fonctionnalité moyenne

^(a) voir chapitre VI (cf. VI.4.1.1) pour la détermination de l'équivalent époxy

^(b) les caractéristiques tensioactives des POSS-POE ont été décrites dans le chapitre IV.

V.2 Emulsification des systèmes époxy

Notre étude s'intéresse à l'élaboration de films époxy-amine à partir des émulsions préparées en présence d'un tensioactif non ionique conventionnel ou de tensioactifs originaux de type POSS-POE.

Les émulsions époxy/eau sont classiquement préparées selon 3 méthodes :

- 🚧 Méthode d'émulsification directe : le prépolymère DGEBA est introduit progressivement dans l'eau qui contient un tensioactif adéquat permettant d'obtenir une émulsion de type H/E [3].

- ✚ Méthode d'émulsification indirecte : cette méthode est basée sur le phénomène d'inversion de phase qui est provoqué par un changement de la fraction volumique de la phase dispersée. Dans ce cas, l'eau est ajoutée progressivement sous agitation au prépolymère DGEBA en présence d'un tensioactif. L'inversion de phase se produit lorsque l'ajout de l'eau atteint un certain pourcentage. Le point d'inversion est généralement détecté par un changement de propriétés de l'émulsion telles que la conductivité ou la rhéologie [4].
- ✚ Méthode d'autoémulsification : cette méthode consiste à émulsionner une résine DGEBA modifiée, porteuse de groupements hydrophiles [5].

Dans cette étude, la méthode d'émulsification indirecte sera utilisée. Dans le cas des systèmes époxy-amine en émulsion, une taille de gouttelettes faible et une distribution étroite favorisent (i) la stabilité de l'émulsion [6] et (ii) un processus de réticulation homogène conduisant à de meilleures propriétés du film de peinture sec en terme de dureté et résistance chimique notamment [7,8].

Les paramètres principaux qui contrôlent la qualité des émulsions sont la concentration en tensioactif, la vitesse d'agitation et le temps de mélange.

L'émulsion de la DGEBA avec un tensioactif conventionnel de type Tergitol NP40 dans les proportions DGEBA/eau/Emulsifiant de 60/37/3 (% massique) conduit à une taille de gouttelettes de l'ordre de 2 μm . La quantité nécessaire de Tergitol NP40 pour atteindre la saturation de l'interface eau/époxy dans le cas de gouttelettes de 2 μm de diamètre est de l'ordre de 0,4 % (cf. VI.4.2 pour le calcul détaillé). La quantité de tensioactif introduite (3%) est donc d'environ 1 ordre de grandeur supérieur à la quantité minimale requise pour saturer l'interface. Des études sur les mêmes systèmes DGEBA/Tergitol NP40 ont révélé qu'au-delà de cette concentration, la taille des gouttelettes de l'émulsion reste quasi-constante [9].

Les émulsions seront systématiquement préparées dans les proportions suivantes :

- DGEBA : 60%
- Emulsifiant : 3%
- Eau : 37%

Les conditions de préparation des émulsions ont été déterminées à partir d'essais préliminaires avec le système DGEBA/Tergitol NP40 (variations de la vitesse d'agitation de 10000 à 18000 et du temps d'agitation de 10 min à 30 min). Les émulsions ont été préparées à une vitesse d'agitation de 18000 tr/min pendant 10 minutes. Le protocole de préparation des émulsions est détaillé dans la partie expérimentale (cf. VI.4.3.2).

Dans cette étude, l'effet émulsifiant des POSS-POE dans le système époxy sera étudié et comparé au système de référence qui utilise le tensioactif conventionnel de type Tergitol NP40. Les émulsions seront caractérisées par leur granulométrie et leur stabilité dans le temps.

Les émulsions ont été réalisées en présence des POSS-POE suivants :

- Q₈M₈-POE 5K,2K
- (n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE 5K,2K
- (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE 5K,2K
- (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE 5K,2K

Les POSS-POE retenus comportent des longueurs de chaîne POE et n-alkyle différentes, ainsi qu'un représentant à chaîne alkyle ramifiée i-pentyle comportant le même nombre de carbone que son homologue linéaire n-pentyle. Dans cette partie, le nom des tensioactifs sera utilisé pour désigner les émulsions correspondantes. L'émulsion de référence désigne l'émulsion réalisée avec le tensioactif conventionnel Tergitol NP40.

V.2.1 Observation au microscope optique – Distribution de taille des gouttelettes

L'étude de la distribution de la taille des gouttelettes d'époxy dans l'émulsion a été effectuée par traitement des images obtenues au microscope optique (cf.VI.4.2.2). Deux exemples d'émulsion avec (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K et Q₈M₈-POE5K sont donnés dans la figure V-1 pour illustrer l'évolution de la taille des gouttelettes dans le temps.

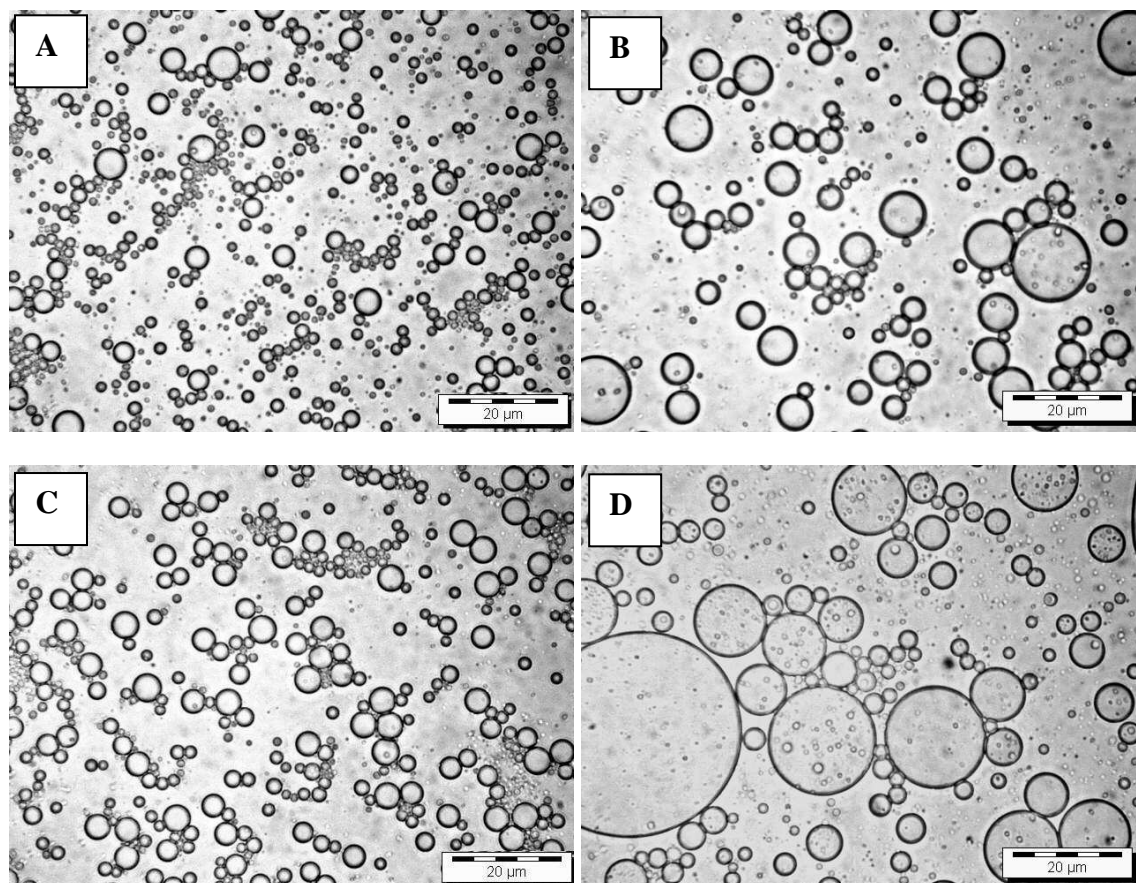


Figure V-1. Photo de l'émulsion avec (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K (A, B) et avec Q₈M₈-POE2K (C, D) au microscope optique (grossissement x1000) : (A), (C) juste après l'élaboration, (B), (D) 10 jours après l'élaboration

Le tableau V-2 regroupe les caractéristiques des différentes émulsions préparées. La distribution de taille des particules des émulsions est présentée en figure V-3. Par rapport à l'émulsion de référence, la taille moyenne des émulsions avec les POSS-POE est du même ordre de grandeur ce qui indique un effet émulsifiant comparable de ces derniers sur le système époxy comparé à un tensioactif non ionique conventionnel. Un examen plus approfondi de la figures V-4 (A et B) et des données du tableau V-2 montre que (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K et (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K conduisent à des tailles de gouttelette sensiblement plus petites que le Tergitol NP40. Par ailleurs, une ramification de la chaîne alkyle induit une diminution significative de la taille des gouttelettes. Les résultats de la figure V-2 indiquent que la taille des gouttelettes n'est pas reliée de façon monotone à la balance hydrophile/hydrophobe du tensioactif utilisé. En effet, la taille de gouttelettes diminue lorsque une chaîne POE2K est remplacée par une chaîne POE5K mais également lorsque la longueur du substituant hydrophobe augmente. Pour la série

étudiée, la qualité de la dispersion apparaît optimale avec les POSS-POE les plus volumineux.

Tableau IV-2. Caractéristique des émulsions

Tensioactifs	Diamètre (µm)			
	d_{moy}^a	$d_{5\%}^a$	$d_{90\%}^a$	d_{max}^a
Tergitol NP40	2,0	0,45	3,2	7,6
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	2,2	1,0	3,4	9,7
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	2,0	0,4	3,5	8,2
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	1,9	0,5	3,1	9,4
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	1,9	0,45	3,55	8,0
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	2,5	0,53	4,15	12,7
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	2,4	0,65	3,65	12,3
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	2,2	0,45	3,35	9,4
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	2,2	0,5	3,6	9,9

^a Les diamètres (µm) correspondent à la valeur moyenne, à une fréquence relative de 5% et de 90% et à la valeur maximale

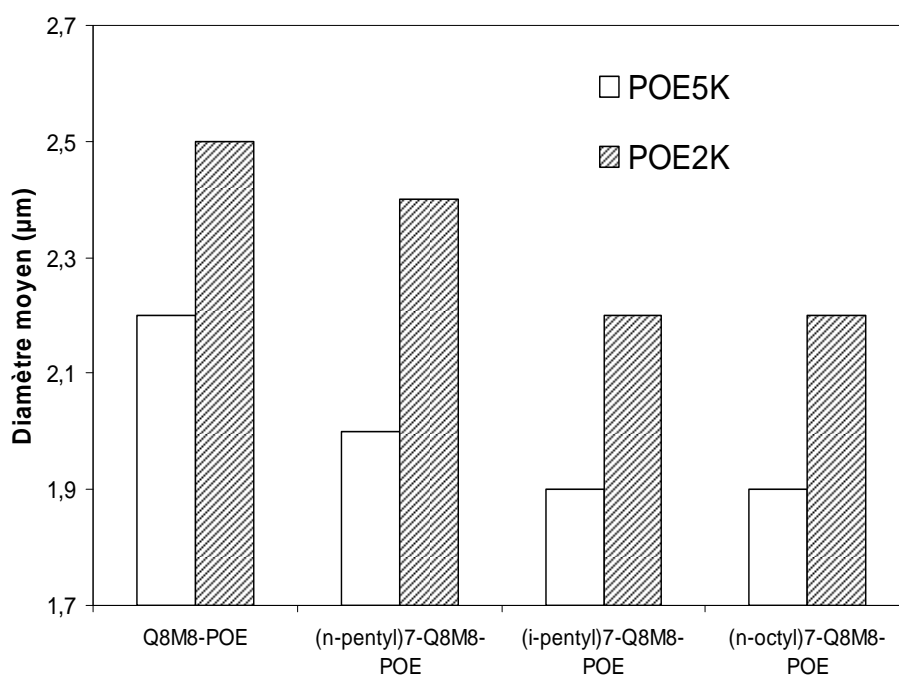


Figure V-2. Variation de taille moyenne en fonction du tensioactif utilisé

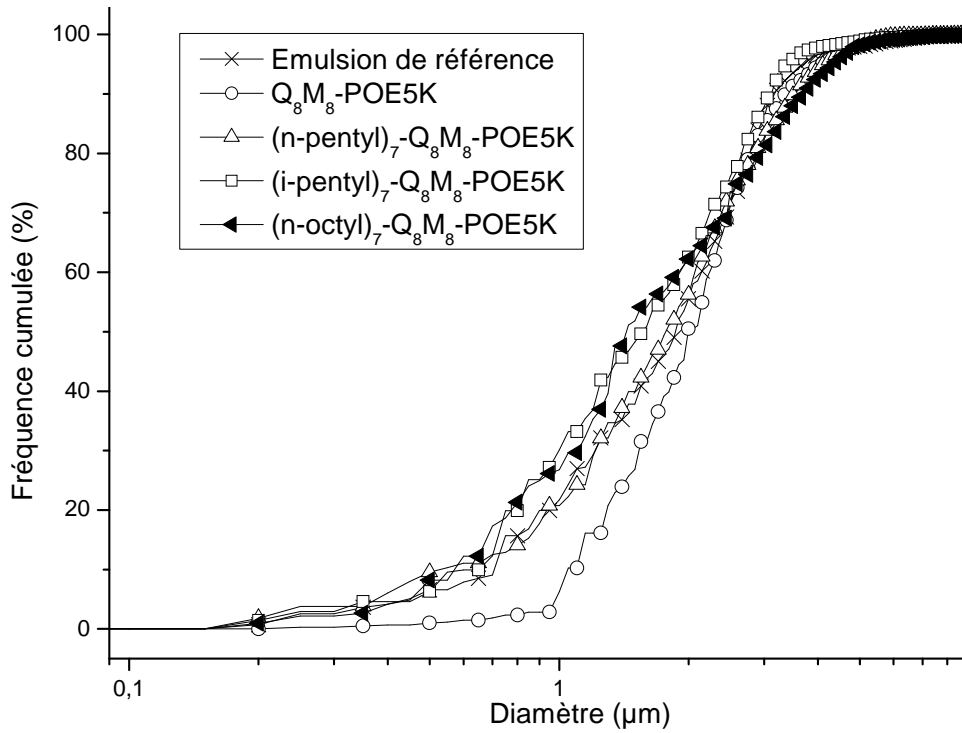


Figure V-3. Distribution de taille des gouttelettes des émulsions: Fréquence cumulée (%)

V.2.2 Stabilité dans le temps

Le mécanisme de déstabilisation des émulsions a été largement étudié [10-13]. Les principaux processus de déstabilisation des émulsions sont résumés dans le schéma V-2 [4,14].

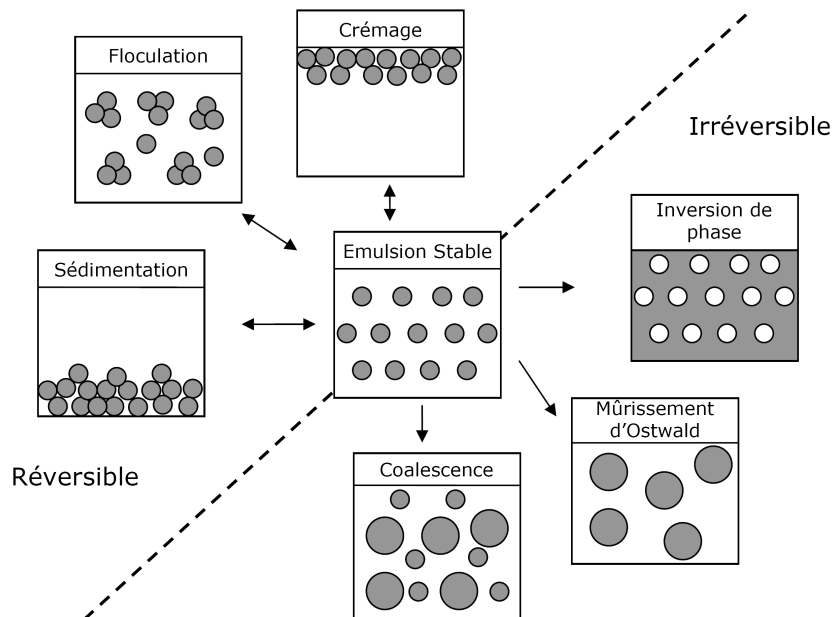


Schéma V-2. Processus de déstabilisation des émulsions [4]

Tableau V-3. Stabilité des émulsions dans le temps

Tensioactif	Déphasage au bout de (jours)	Diamètre moyen des gouttelettes (μm)				
		Juste après préparation	24h	48h	5 jours	10 jours
Tergitol NP40	5	2,0	2,1	2,2	3,2	4,8
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	4	2,2	2,3	2,5	3,3	4,9
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	4	2,0	2,1	2,3	3,2	4,9
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	5	1,9	2,0	2,1	3,0	4,6
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	5	1,9	2,1	2,2	3,2	4,8
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	2	2,5	2,8	3,3	4,5	6,8
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	2	2,4	2,6	3,3	4,1	6,4
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	3	2,2	2,5	3,0	3,8	5,2
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	3	2,2	2,4	2,8	3,6	5,4

Les émulsions sédimentent 2 à 5 jours après leur élaboration selon la nature du POSS-POE. Seules les émulsions à base du (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE 5K et du (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE 5K sédimentent après un temps comparable à l'émulsion référence. Les résultats concernant la distribution de taille selon l'âge des émulsions sont présentés sous forme des diagrammes de distribution et des histogrammes de fréquence cumulée (%) pour chaque émulsifiant étudié.

L'évolution de la taille moyenne des gouttelettes avec le temps est présentée dans le tableau V-3, la figure V-4 pour l'émulsion de référence et la figure V-5 pour l'émulsion avec le Q₈M₈-POE5K (les résultats des autres émulsions sont présentés dans le chapitre VI (cf. VI.4.2.2). Au vu des résultats, l'ensemble des émulsions apparaît stable pendant 24h. Au-delà, une augmentation de la taille des gouttelettes est observée.

Les émulsions les plus stables sont obtenues à partir du (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K alors que la stabilité des émulsions formées avec le (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K est comparable à l'émulsion référence. Les autres POSS-POE conduisent à des émulsions sensiblement moins stables que l'émulsion référence. On constate donc que les émulsions les plus stables sont également les émulsions à taille de gouttelette initiale les plus faibles.

Compte tenu des faibles différences de caractéristiques des différentes émulsions et afin de confirmer la qualité des émulsions élaborées à partir du (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K

et du (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K, ces deux émulsions ainsi que l'émulsion référence ont été préparées à nouveau et traitées selon le même protocole. Les résultats présentés à la figure V-6 confirment la bonne reproductibilité de la phase d'émulsification ainsi que les conclusions émises précédemment.

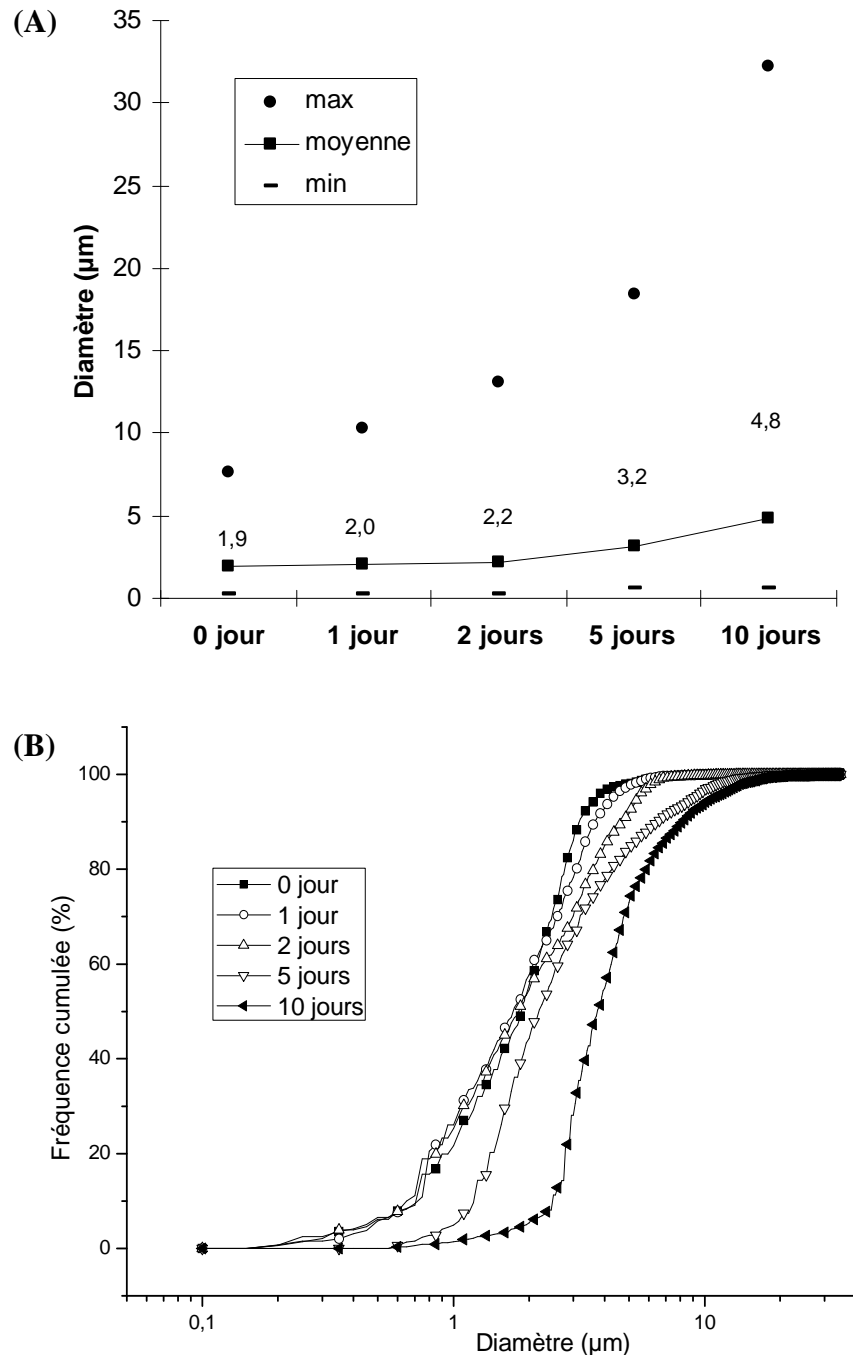


Figure V-4. Emulsion de référence : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

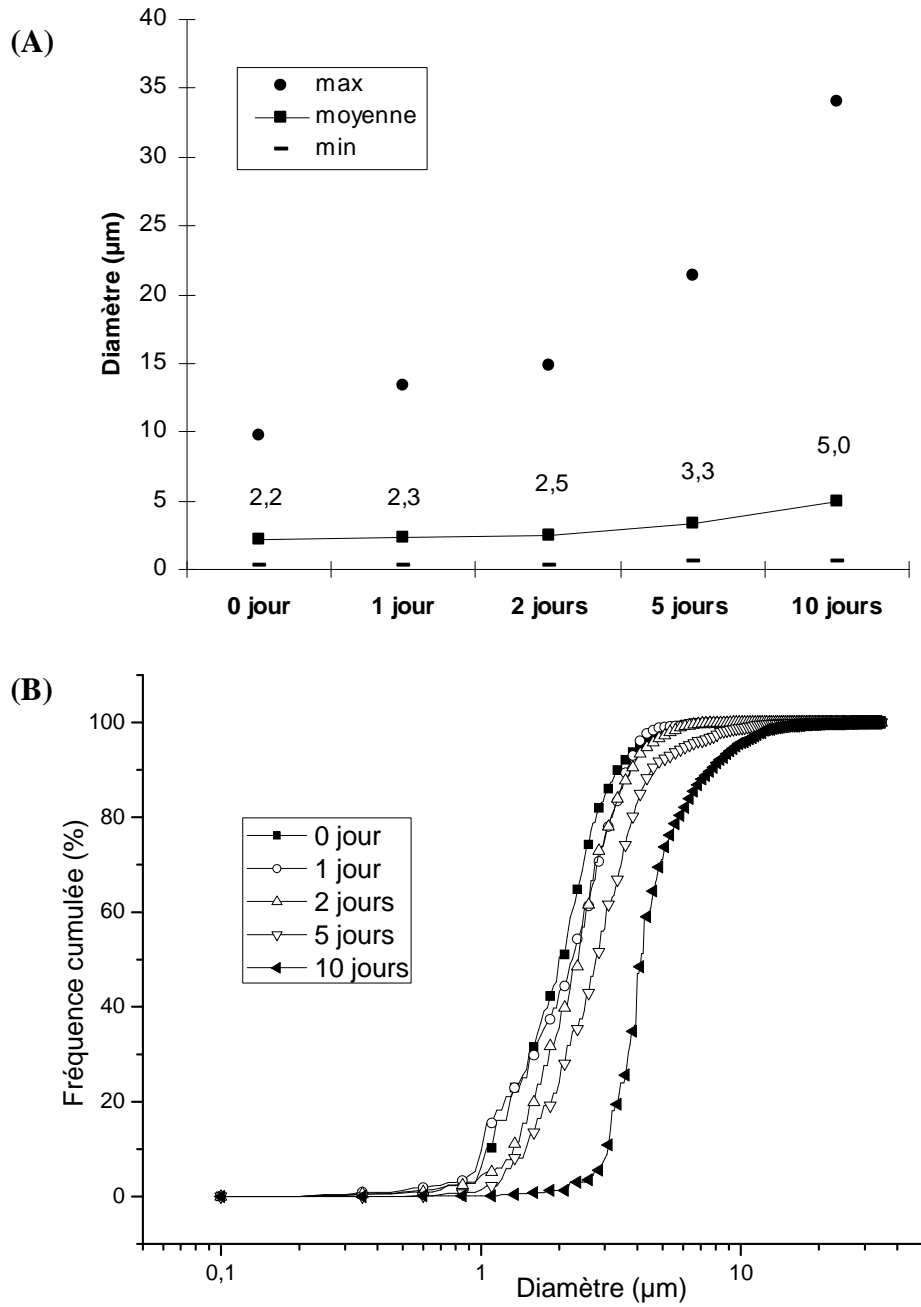


Figure V-5. Emulsion avec Q₈M₈-POE5K : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

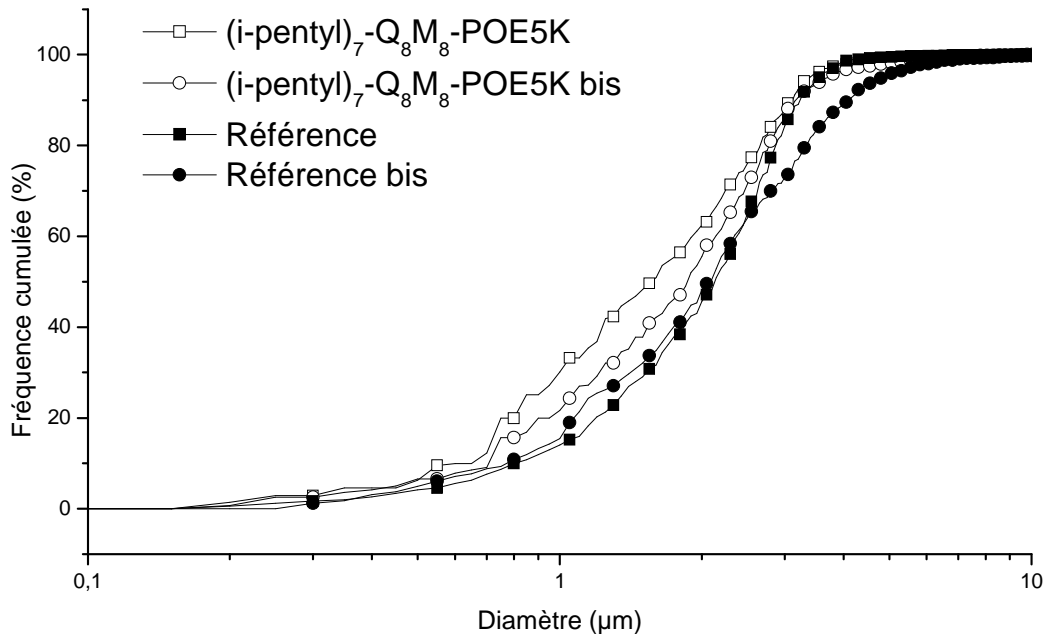


Figure V-6. Reproductibilité des résultats

V.3 Formation et caractérisation des réseaux époxy-amine à base aqueuse

V.3.1 Formation des films libres

Le rapport stœchiométrique r d'un mélange réactif époxy/amine est défini comme le rapport entre le nombre d' amino-hydrogène (N-H) du durcisseur amine et le nombre de groupe oxirane du monomère époxyde :

$$r = \frac{a}{e} = \frac{f_{amine} \cdot n_{amine}}{f_{époxyde} \cdot n_{époxyde}}$$

avec n_{amine} et $n_{époxyde}$ = nombre de mole de durcisseur amine et de prépolymère époxyde, f_{amine} et $f_{époxyde}$ = fonctionnalité respectivement de l'amine et de l'époxyde.

Pour un système époxy/amine, un rapport stœchiométrique ($r = 1$) est nécessaire afin d'obtenir une conversion maximale de la réaction de réticulation et ainsi une température de transition vitreuse T_g maximale du réseau final [15,16]. Dans cette étude, tous les essais ont été conduits avec le rapport $r=1$.

Un mélange de DGEBA/(n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K au rapport 95/5 est analysé en DSC pour vérifier la compatibilité du système DGEBA et POSS-POE. Le POSS POE est

solubilisé dans un minimum de chloroforme et la solution obtenue est alors ajoutée à la DGEBA. Un mélange homogène est obtenu après évaporation sous vide du solvant. Le thermogramme (figure V-7) ne montre qu'une seule T_g légèrement décalée vers les basses températures (de -14° à -19°C). L'absence d'endotherme de fusion confirme la bonne qualité de la dispersion du POSS-POE dans la DGEBA.

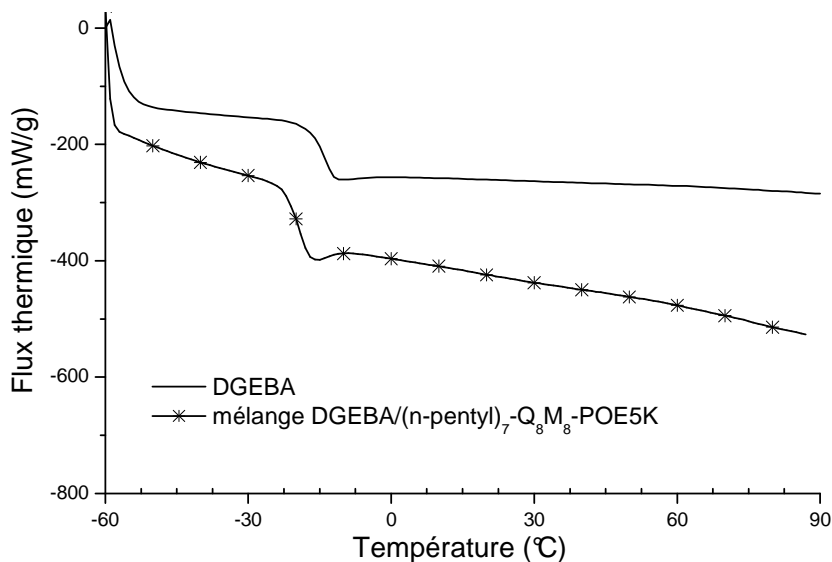


Figure V-7. Thermogrammes DSC de la DGEBA et du mélange DGEBA/(n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K

Les émulsions fraîchement préparées sont mélangées à la Jeffamine T403 et à l'Edaplan LA413 pour conduire à une émulsion réactive de composition massique suivante (cf. VI.4.3.2 pour la préparation):

- DGEBA : 48%
- T403 : 20%
- Eau : 29,5%
- Emulsifiant : 2,4%
- Agent mouillant Edaplan LA413 : 0,1%

L'application de cette émulsion sur un support non adhérent à l'aide d'un tire-film manuel permet d'obtenir des films libres à l'issue du traitement thermique suivant : séchage à température ambiante pendant 48 h suivi d'un post-traitement à 40°C , 60°C puis 80°C , avec un maintien de 2h pour chaque palier.

Les films présentent un aspect transparent (figure V-8) qui est évalué par des mesures optiques à 3 longueurs d'onde dans le visible. Les résultats du tableau V-4 confirment les observations visuelles. Même si les niveaux de transmittance des différents films POSS-POE sont proches, on constate que le film obtenu à partir du tensioactif (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K présente le degré de transparence le plus élevé de tous les films à base de POSS-POE. Cela pourrait résulter d'une meilleure dispersion des POSS-POE dans le réseau époxy amine dans le cas du (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K.

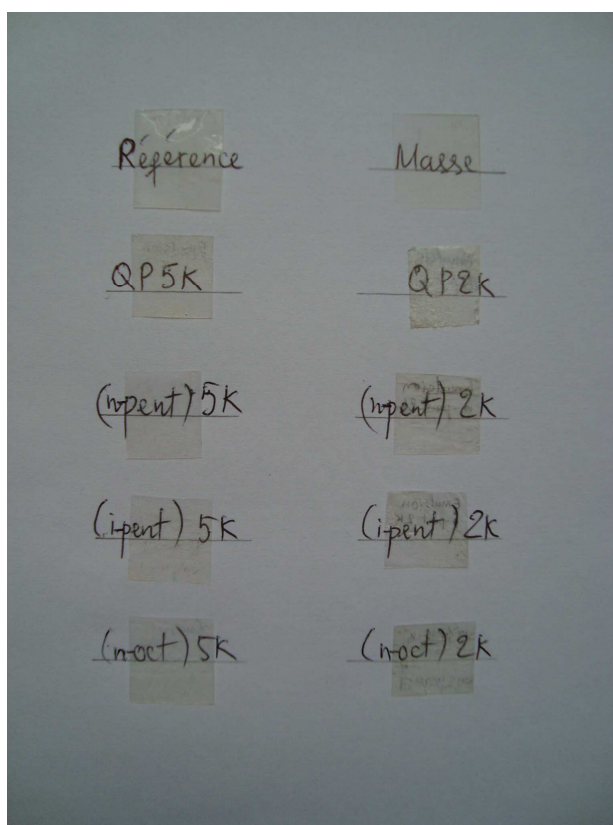


Figure V-8. Photos des films libres

Tableau V-4. Transmittance des films dans le visible

Films	Transmittance (%)		
	490 nm	530 nm	600 nm
Masse	87,3	90,5	95,8
Référence	87,1	90,7	96,0
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	85,8	89,7	94,4
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	86,0	90,0	95,6
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	85,8	89,9	95,5
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	86,7	90,4	95,7
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	81,9	86,5	93,9
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	82,3	87,4	94,5
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	85,9	89,6	95,6
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	84,9	88,9	95,1

V.3.2 Caractérisation des films libres

Dans cette partie, les propriétés des films libres réticulés à base de POSS-POE ont été comparées au système de référence préparé à l'aide du tensioactif Tergitol NP40 dans les mêmes conditions de cuisson. Les propriétés de ces systèmes à base eau seront également comparées à un système époxy/amine réticulé en masse (cf. VI.4.3 pour la préparation) désigné « système masse ».

Les films libres préparés à partir de POSS-POE et de Tergitol NP40 comme émulsifiant seront désignés par la suite « système POSS-POE » et « système référence », respectivement.

Les caractérisations réalisées consistent à déterminer les propriétés de surface par mesure de mouillabilité, les transitions thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte (N₂) et oxydante (air).

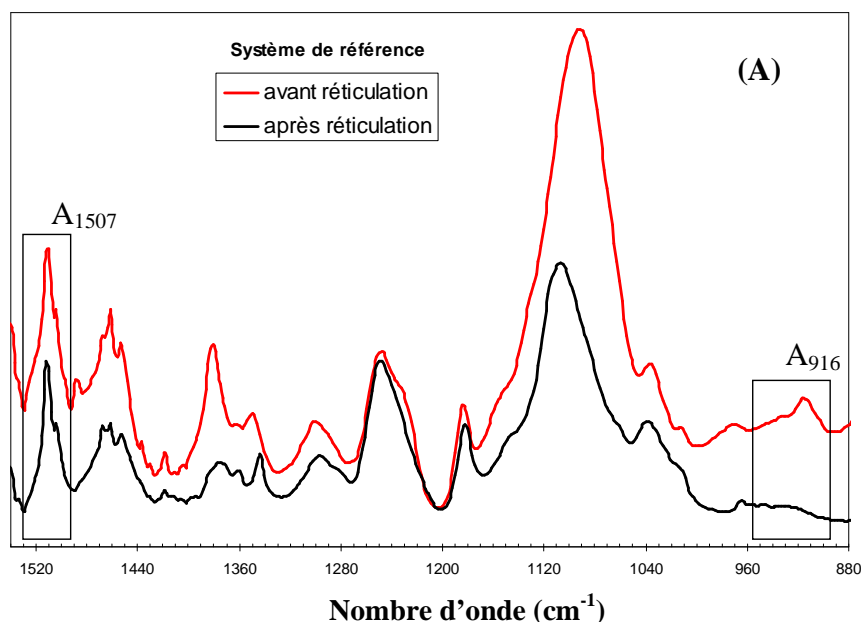
V.3.2.1 Détermination du taux de conversion par IRTF

Le taux de conversion final de la réaction époxy - amine peut être déterminé en IRTF

par la relation suivante $\alpha = 1 - \frac{\left(\frac{A_{916}}{A_{1507}}\right)_t}{\left(\frac{A_{916}}{A_{1507}}\right)_{t_0}}$

où A_{916} est l'absorbance de la bande caractéristique des groupements oxirane à 916 cm^{-1} , A_{1507} est l'absorbance de la bande à 1507 cm^{-1} caractéristique des cycles aromatiques

Les spectres IRTF du système référence et du système POSS-POE (n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K sont représentés dans la figure V-9 avant et après la post-cuisson des échantillons. On constate la forte diminution de l'absorbance à 916 cm^{-1} après cuisson. Il est difficile de déterminer le degré de conversion final par spectrométrie IRTF car l'erreur sur la mesure de A_{916} devient importante aux degrés de conversion élevés. On peut cependant souligner que le système POSS POE présente un degré de conversion final proche du système référence.



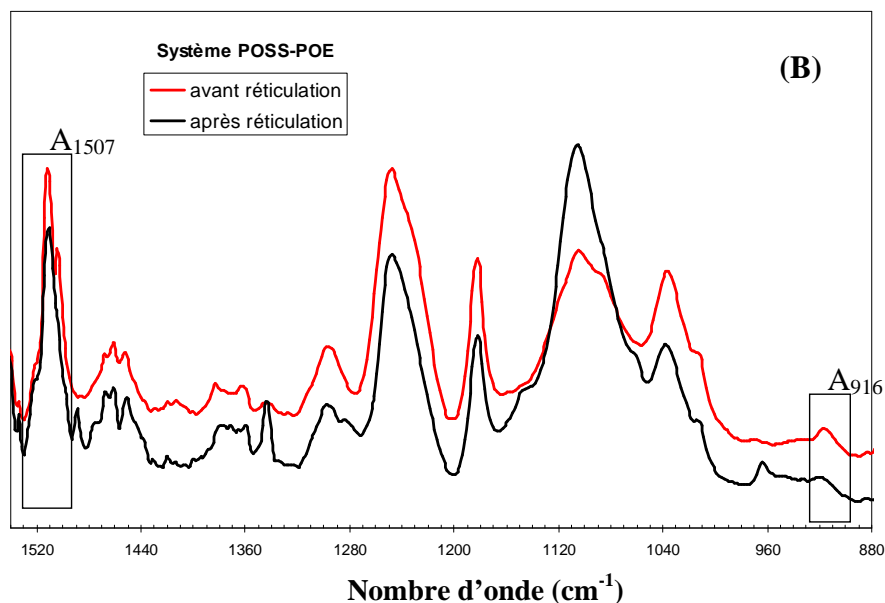


Figure V-9. Bandes d'absorption utilisées pour déterminer le taux de conversion α dans le cas du : (A) système référence, (B) système POSS-POE

V.3.2.2 Propriété de surface

Les tensioactifs non réactifs utilisés dans cette étude sont susceptibles de migrer aux interfaces au cours du séchage et modifier ainsi les propriétés d'adsorption, de mouillage, d'adhésion ou de frottement des surfaces concernées [16]. Les propriétés de surface du film côté air et côté substrat (PTFE) ont été déterminées par la méthode Owens – Wendt. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-5.

Les propriétés des surfaces côté air et côté substrat sont voisines pour le système masse. Au contraire, pour l'ensemble des films issus des systèmes à base eau, l'interface film-air présente un caractère hydrophile plus marqué que l'interface film-substrat. Ce résultat suggère la présence des molécules de tensioactif à la surface côté air [16]. Les systèmes POSS-POE présentent un caractère hydrophobe plus marqué de leur surface, comparé au système référence côté air, à l'exception des systèmes Q₈M₈H₇-POE5K et Q₈M₈H₇-POE2K qui ne présentent pas de groupements hydrophobes de type alkyle dans leur structure. Ce résultat peut s'expliquer par la structure en étoile des POSS-POE à 7 branches hydrophobes comparée à la structure linéaire à blocs du Tergitol NP40. Cette structure des POSS-POE permet sans doute d'augmenter la densité en groupements hydrophobes à l'interface film-air, comparé au Tergitol NP40. Le caractère hydrophile des surfaces côté air des émulsions POSS-POE augmente avec la longueur des chaînes

alkyle et diminue lorsque la taille de la chaîne augmente. Les propriétés de la surface côté air pour les systèmes POSS-POE sont donc contrôlées par la balance hydrophile-hydrophobe des POSS-POE. Ces observations confirment la migration des tensioactifs vers la surface libre du film lors du séchage et de la réticulation du système époxy amine. Le fait que les systèmes POSS-POE présentent une surface côté air plus hydrophile que le système masse suggère que l'orientation des groupements alkyle côté air n'est sans doute pas optimale. Les propriétés des surfaces côté substrat sont moins dépendantes de la nature des tensioactifs. Ce résultat important souligne l'absence de sédimentation des POSS-POE lors de la phase de séchage du film.

Tableau V-5. Angle de contact et énergie de surface déterminée pour les films libres de différents systèmes époxy-amine

	Echantillon (selon tensioactif utilisé)	θ_{Eau}	$\theta_{\text{iodométhane}}$	Energie de surface (mJ/m ²)		
		(écart-type < ±3) (°)	(écart-type < ±3) (°)	γ_s^D	γ_s^P	γ_s
Air	Système masse	80,5	20,3	45,3	2,4	47,7
	Système référence	52,7	24,4	36,6	17,9	54,4
	Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	49,8	28,3	35,6	20,1	55,5
	(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	56,2	23,8	37,6	15,4	53,0
	(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	57,6	23,3	38,1	14,4	52,5
	(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	61,7	22,6	39,3	11,6	51,0
	Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	50,6	26,2	35,4	19,7	55,1
	(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	65,7	21,2	40,8	9,1	49,9
	(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	66,8	21,6	41,0	8,5	49,5
	(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	68,1	23,1	40,8	8,0	48,8
Subs P T F E	Système masse	79,3	21,4	44,6	2,8	47,4
	Système référence	77,4	24,2	43,0	3,7	46,7
	Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	68,9	22,0	41,4	7,4	48,8
	(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	71,4	22,3	42,0	6,2	48,2
	(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	72,5	21,9	42,4	5,6	48,1
	(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	73,0	22,9	42,2	5,5	47,7
	Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	72,6	23,1	42,0	5,7	47,7
	(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	76,1	23,5	42,9	4,2	47,0
	(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	77,2	24,2	42,9	3,8	46,7
	(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	74,8	22,8	42,8	4,7	47,4

V.3.2.3 Transitions thermiques

Les thermogrammes DSC du système masse et du système référence sont représentés dans la figure V-10. Comparé au système masse, la transition vitreuse du système de référence a lieu sur une gamme de température plus étendue (environ 50°C contre 20°C pour le système masse) et présente une température de transition vitreuse T_g plus faible (52°C contre 91°C pour le système masse). Ces différences sont reliées au caractère hétérogène du système à base eau qui conduit à un taux de conversion plus faible et à un réseau plus hétérogène que le système masse.

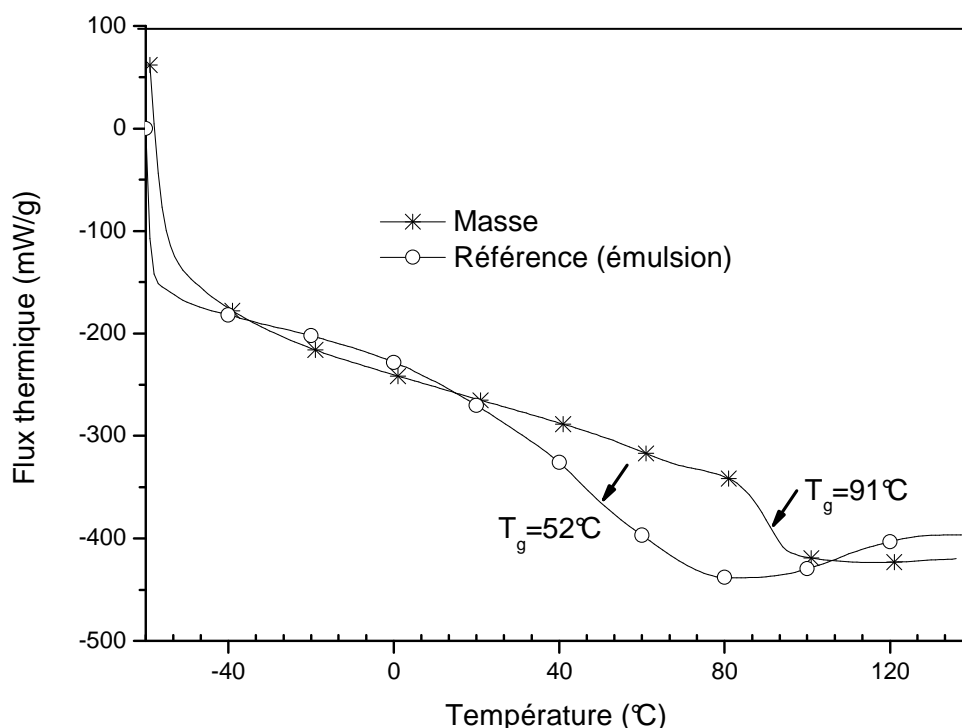


Figure V-10. Comportement thermique du système époxy de référence et du système masse

Les thermogrammes DSC des systèmes POSS-POE sont présentés en figure V-11. On constate que dans de nombreux cas, un endotherme se superpose au phénomène de transition vitreuse. La valeur des pics des endothermes est proche des points de fusion observés pour les POSS-POE (tableau V-6). On en conclut donc que les POSS-POE ont tendance à s'organiser en agrégats cristallins lors de la formation du film. Le % de chaînes POE cristallisées peut être déterminé à partir des enthalpies de fusion mesurées sur les thermogrammes DSC en tenant compte de la teneur en POSS-POE dans les films réticulés. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-6. On constate que le % de POE

crystallisé diminue lorsque la longueur des chaînes alkyle augmente pour les deux séries basées sur POE2K et POE5K. Dans tous les cas, le % de POE cristallisé dans le réseau est nettement inférieur au % de POE cristallisé dans les POSS-POE.

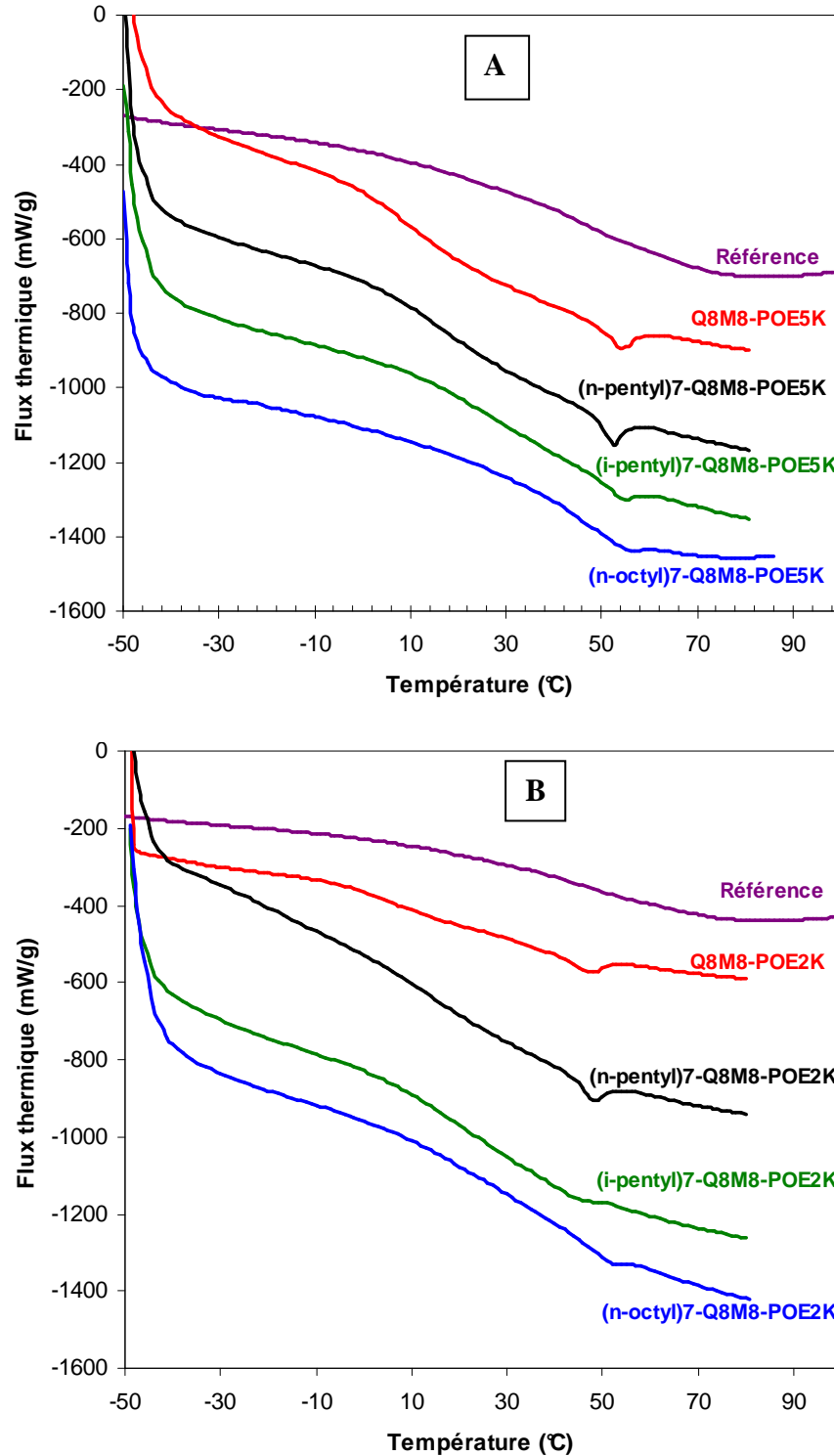


Figure V-11. Thermogrammes DSC des systèmes (A) POSS-POE5K et (B) POSS-POE2K

Tableau V-6. Transitions thermiques dans les systèmes réticulés et dans les tensioactifs POSS-POE

Echantillons	époxy amine réticulé			tensioactif	
	T _g (°C) ^(a)	T _f (°C)	% POE crist.	T _f (°C)	% POE crist.
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	15	54	13	56,4	63,2
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	18	53	13	57,7	63,6
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	30	54	6	56,4	60,1
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	40	^(b)	^(b)	57,0	63,1
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	8	47	20	47,8	47,1
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	13	48	16	51,5	49,7
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	17	^(b)	^(b)	47,3	49,1
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	20	^(b)	^(b)	49,6	45,2

^(a) En raison de la largeur importante de la transition vitreuse, l'incertitude sur la mesure de T_g est très élevée (de l'ordre de ±4°C) ; ^(b) endotherme négligeable

Les valeurs de T_g mesurées sur les systèmes POSS-POE sont systématiquement inférieures à la T_g du système référence. D'après les analyses IRTF précédentes, ces valeurs plus faibles de T_g des systèmes POSS-POE sont principalement associées à des tailles de gouttelettes de l'émulsion DGEBA/eau plus élevées qui conduisent à un taux de conversion plus faible du réseau final. On constate cependant que les systèmes à base de (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K et (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K, qui présentent des tailles de gouttelettes comparables au système référence, ont également une valeur de T_g et un taux de conversion inférieurs au système référence. Cela pourrait s'expliquer par un effet retardateur des POSS-POE localisés aux interfaces, sur la diffusion des chaînes amine au sein des gouttelettes de DGEBA ou à un effet plastifiant des POSS-POE. Pour la série des POSS-POE, on constate une bonne corrélation entre la taille des gouttelettes de l'émulsion et la valeur de T_g des systèmes réticulés (figure V-12).

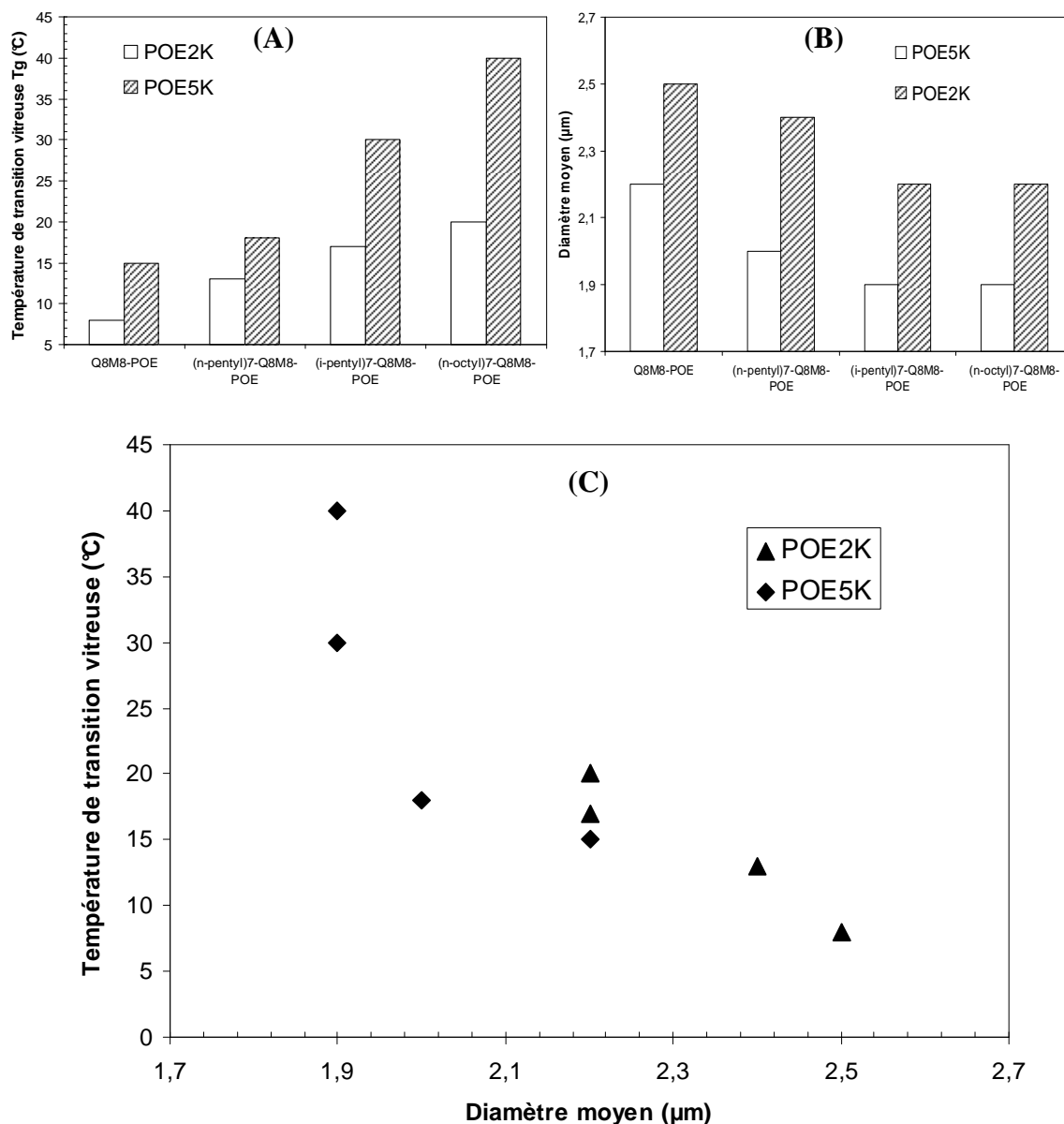


Figure V-12. (A) Valeurs de T_g obtenues pour différents systèmes POSS-POE ; (B) Taille moyenne des gouttelettes des émulsions; (C) Variation de T_g en fonction de la taille des gouttelettes des émulsions

V.3.2.4 Stabilité thermique

V.3.2.4.1 Sous atmosphère inerte (azote)

Les résultats de l'ATG sous azote des POSS-POE sont résumés dans le tableau V-7. Les thermogrammes sont présentés en figure V-13 (A pour les systèmes POSS-POE5K et B pour les systèmes POSS-POE2K) et figure V-14.

La stabilité des systèmes POSS-POE réticulés augmente avec la longueur des chaînes alkyles du tensioactif. Ainsi, les systèmes à base de (i-pentyle)₇- Q₈M₈-POE5K et (n-octyle)₇- Q₈M₈-POE5K présentent une valeur de T_{d5%} (température correspondant à une perte de masse de 5%) de 10 à 12 °C supérieure au système référence. Nous avons vu précédemment (cf. Chapitre 3) que l'évaporation des POSS-POE sous atmosphère inerte conduisait à un résidu à 800°C inférieur au % de résidu calculé (basé sur une conversion totale du POSS-POE en silice). Dans le cas des films réticulés, le % de résidu mesuré est soit proche soit largement supérieur au % de résidu calculé. Les pertes par évaporation des POSS-POE au sein des réseaux sont donc sans doute négligeables. Le comportement des systèmes à substituants n-octyle est révélateur : le % de résidu est plus de 3 fois supérieur au % de POSS-POE avant dégradation thermique. Le taux de cendre augmente donc fortement en présence de ce type de POSS-POE. La présence des POSS-POE à l'interface air film (mise en évidence par les mesures de mouillabilité) est susceptible de freiner le départ des résidus volatiles du réseau époxy amine. A ce stade, il est difficile de déterminer si la stabilité croissante des réseaux avec la longueur des chaînes alkyle du POSS est associée à la taille relative des gouttelettes des émulsions (impactant l'homogénéité du réseau et donc sa stabilité), à une distribution privilégiée des POSS-POE à longues chaînes alkyles à l'interface air film ou simplement à la stabilité intrinsèque relative des différents POSS-POE.

Les systèmes à base eau préparés avec les tensioactifs (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K et (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE2K présentent une stabilité thermique comparable au système masse en terme de température de début de dégradation et même supérieure en terme de vitesse maximale de dégradation et de taux de cendres.

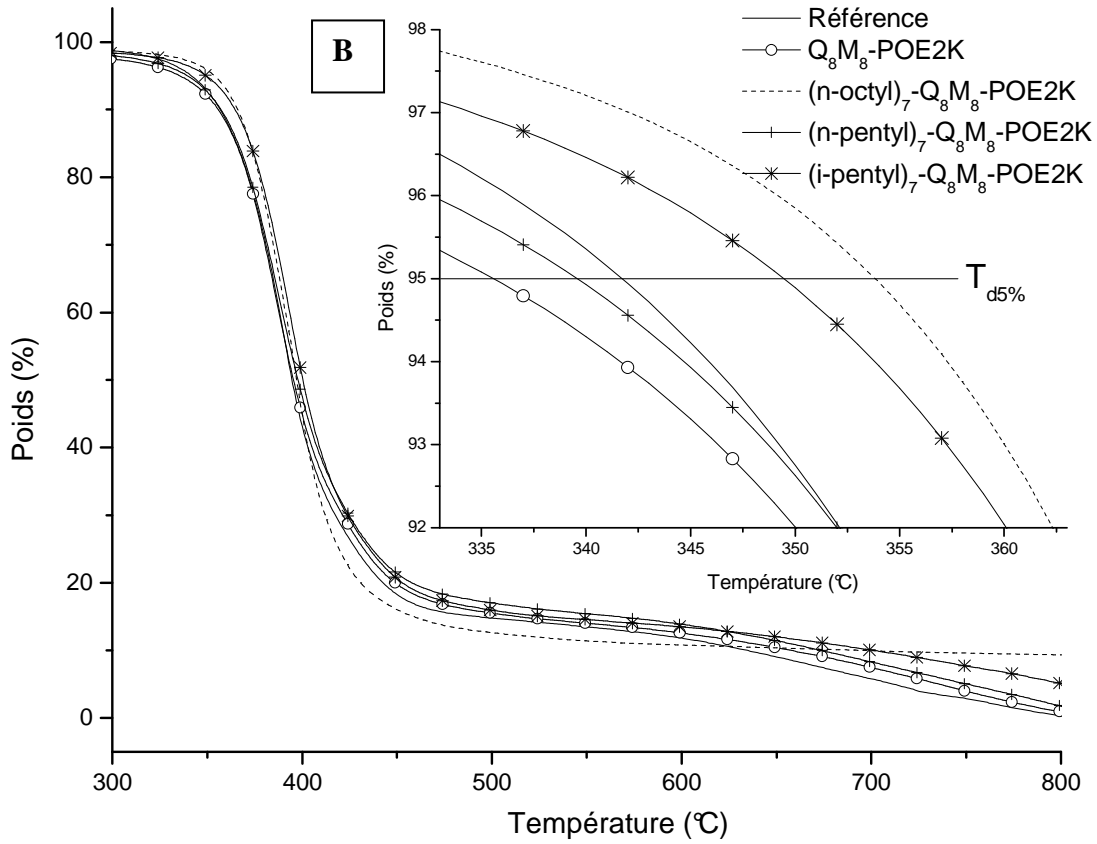
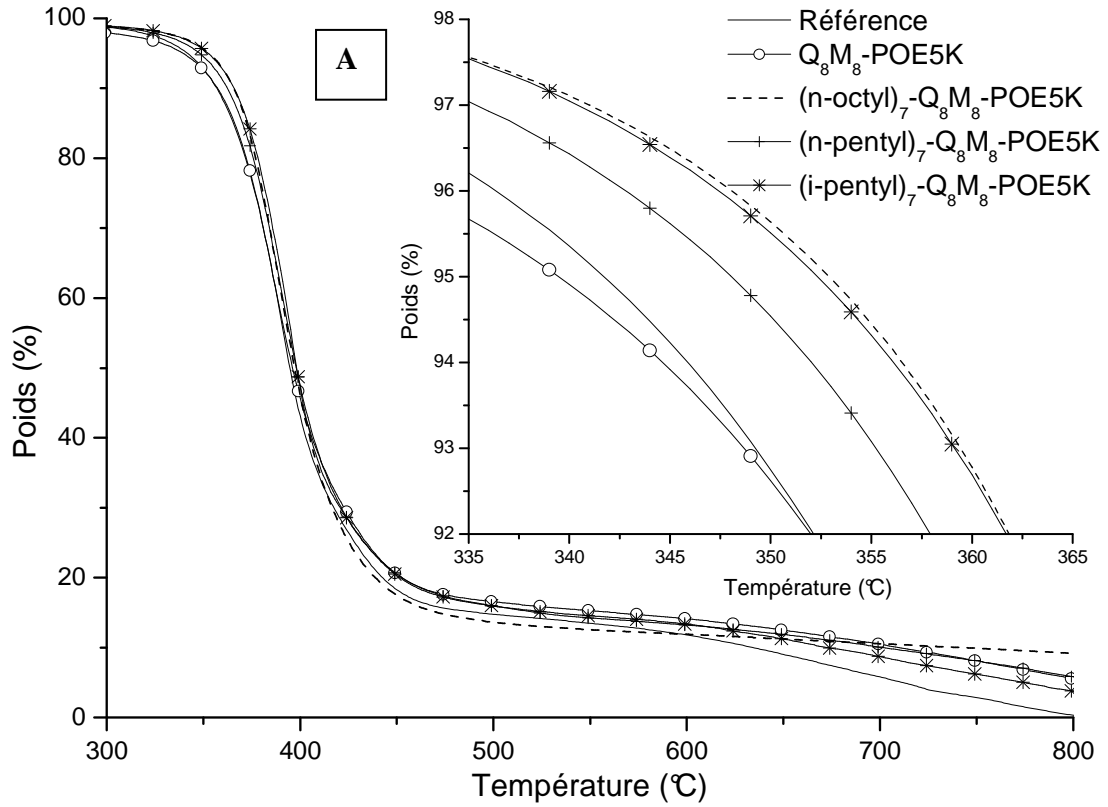


Figure V-13. Thermogrammes ATG sous azote des systèmes (A) POSS-POE5K et (B) POSS-POE2K

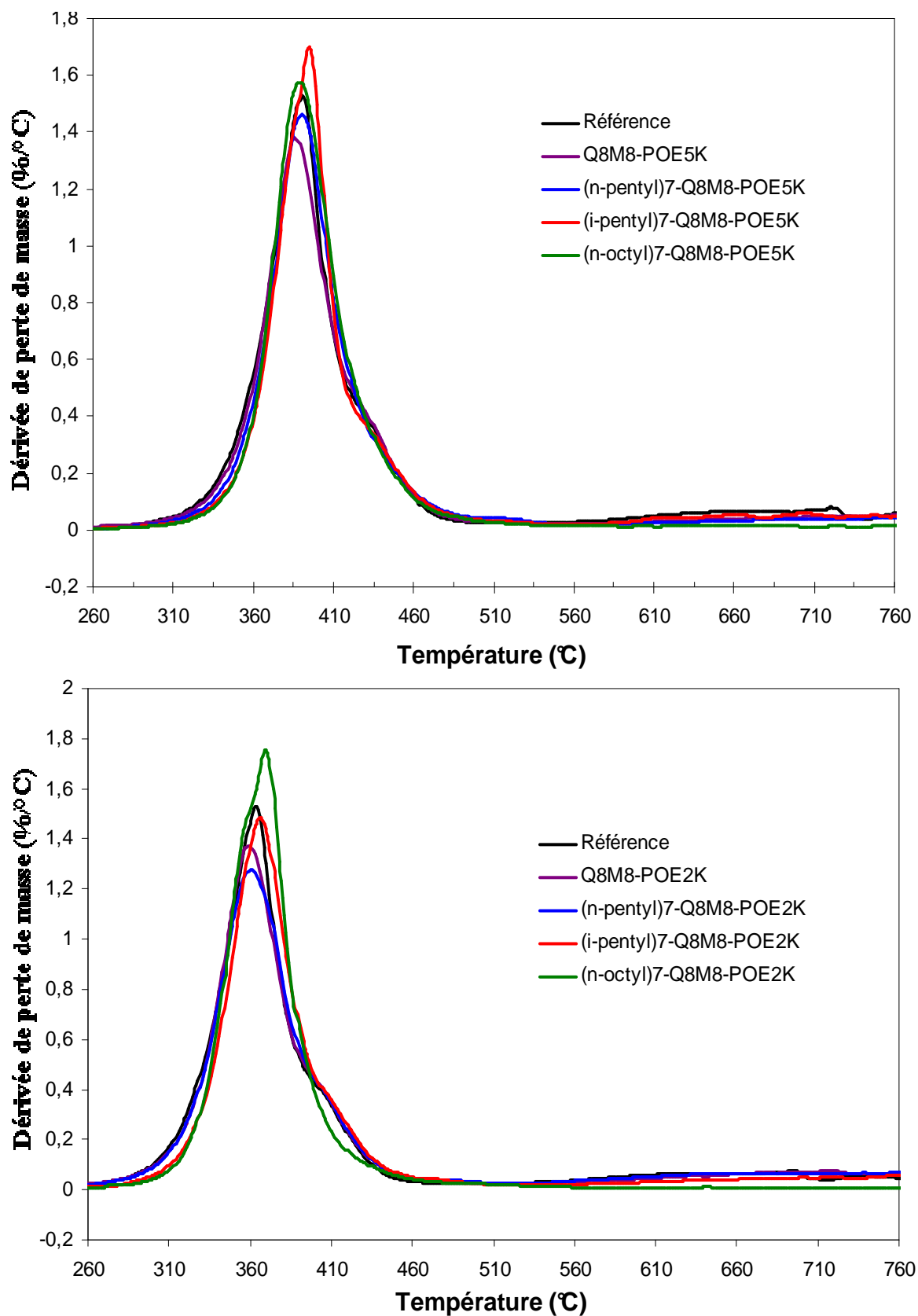


Figure V-14. Dérivé du signal de la perte de masse sous azote des systèmes (A) POSS-POE5K et (B) POSS-POE2K

Tableau V-7. Résultats ATG sous azote

Systèmes réticulés	% rés. calc.	% rés. 800°C	T _{d5%} ^a (°C)	T _{max} (°C)
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	1,12	1	336	386
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	0,97	1,8	339	387
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	0,97	5	349	393
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	0,89	8,2	353	397
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	0,57	5,5	339	386
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	0,52	5,8	348	390
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	0,52	3,8	352	395
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	0,5	9,1	353	391
Référence	0	0	342	390
Masse	0	0	357	392

^a Température correspondant à une perte de masse de 5%

V.3.2.4.2 Sous atmosphère oxydante (air)

Les résultats concernant la stabilité thermique sous air sont résumés dans le tableau V-8 et la figure V-15.

La décomposition des films réticulés se produit en deux étapes exothermiques. Selon le tableau IV-8, l'augmentation de la longueur de chaîne POE ainsi que celle des groupements alkyles des POSS-POE permet d'augmenter sensiblement la stabilité thermique des réseaux obtenus. Le % de résidu obtenu est dans ce cas proche ou légèrement supérieur au % de résidu calculé. Les cages POSS sont donc moins efficaces pour piéger des résidus carbonés de décomposition en atmosphère oxydante qu'en atmosphère non oxydante. On peut également souligner que le % de résidu est systématiquement supérieur avec les POSS-POE2K comparé à leur homologue basé sur le POE5K. Les POSS-POE à chaînes alkyles ramifiées conduisent à des réseaux sensiblement plus stables que leur homologue linéaire. Ce résultat va à l'encontre de la stabilité relative intrinsèque des POSS-POE à chaînes ramifiées et linéaires (voir chapitre III). Par ailleurs, nous avons vu précédemment dans ce chapitre que la ramification des

chaînes alkyles induisait une diminution de la taille des gouttelettes de l'émulsion. On peut donc supposer que les différences de stabilité constatées entre les différents systèmes POSS-POE en atmosphère oxydante sont plus liées à la structure même du réseau (taux de conversion, homogénéité...) qu'à la stabilité thermique intrinsèque différente des structures POSS-POE.

Parmi l'ensemble des films à base aqueuse, ceux formés à partir du (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K présentent la meilleure stabilité thermique. Ces films ont notamment une stabilité thermique supérieure aux films obtenus à partir d'un tensioactif conventionnel (Tergitol NP40).

Tableau V-8. Résultats ATG sous air

Systèmes réticulés	ATG sous air			
	% rés. calc.	% rés. 800°C	T _{d5%} ^a (°C)	T _{max1 et 2} (°C)
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE2K	1,12	1,1	291	384-563
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	0,97	1,6	295	386-563
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	0,97	2	303	385-565
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE2K	0,89	1,5	305	385-568
Q ₈ M ₈ H ₇ -POE5K	0,57	0,6	300	385-561
(n-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	0,52	0,54	305	384-563
(i-pentyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	0,52	0,84	309	385-567
(n-octyle) ₇ -Q ₈ M ₈ -POE5K	0,5	0,5	314	386-572
Référence	0	0	310	387-563
Masse	0	0	337	387-566

^a Température correspondant à une perte de masse de 5%

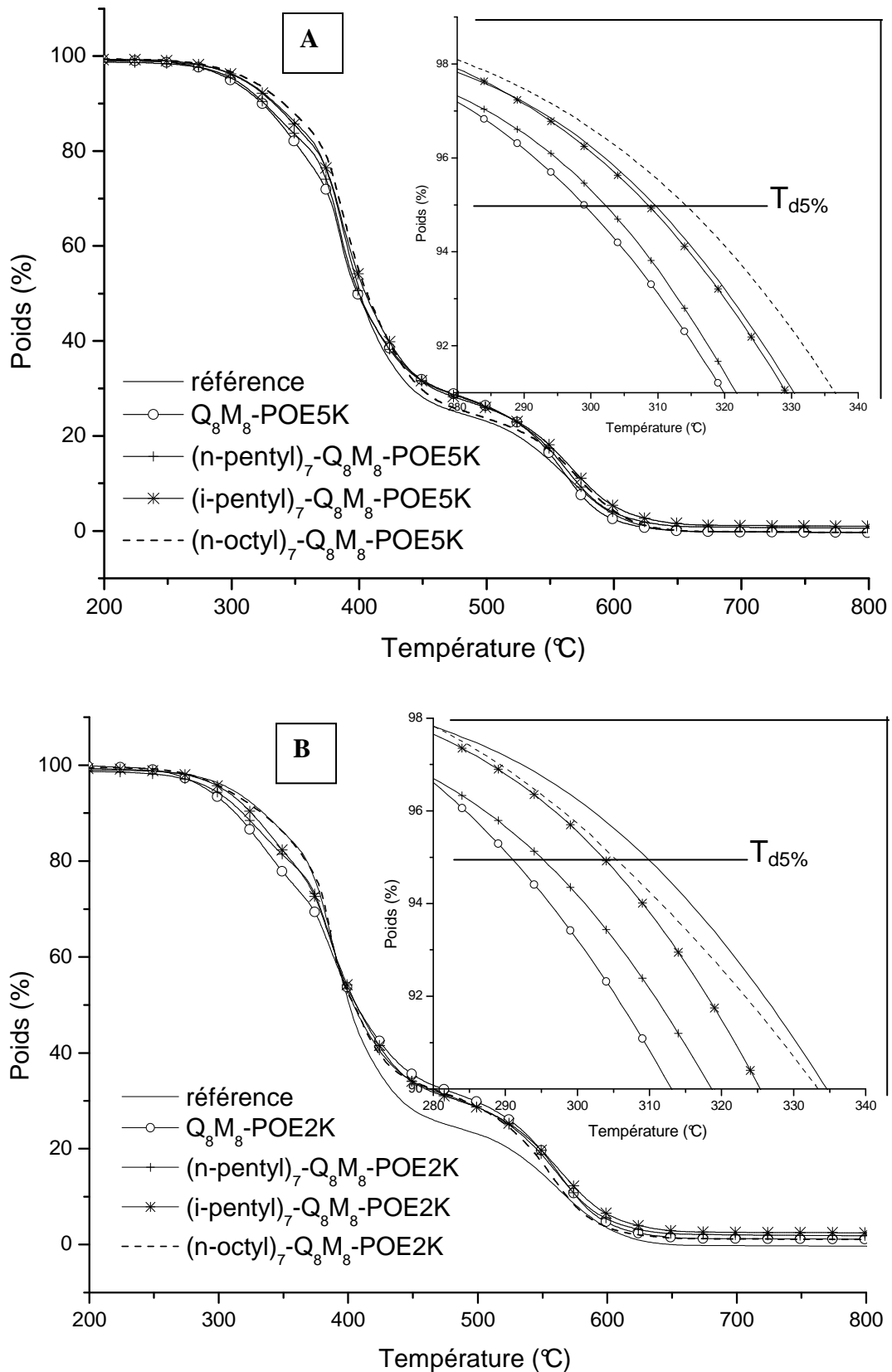


Figure V-15. Thermogrammes ATG sous air des systèmes: (A) POSS-POE5K et (B) POSS-POE2K

Références

- [1] D. Blanc, P. Laurent, J. Andrieu, J.F. Gérard, *Polym. Eng. Sci.* **1999**, 39, 2487-2497
- [2] H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins* **1967**, New York, McGraw-Hill
- [3] J.M. Bezemer, R. Radersma, D.W. Grijpma, *J. Controlled Release* **2000**, 67, 233-248
- [4] M.P. Rodriguez-Rojas, *Thèse de Doctorat*, Université de Los Andes, Vénézuéla, **2007**
- [5] E.H. Blidi Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, **1992**
- [6] P. Brochette, *Technique de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés* 1999 [J-2150]
- [7] A. Wegmann, *J. Coat. Technol.* **1993**, 65, 27-34
- [8] A. Wegmann, *Waterborne Coatings and Additives*, D.R. Karsa and W.D. Davies editors, RSC, UK, **1995**
- [9] D. Blanc, Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard, Lyon, **1997**
- [10] H.M. Princen, A.D. Kiss *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 112, 427-437
- [11] J. Bibette, F. Leal-Calderon, P. Poulin *Rep. Prog. Phys.* **1999**, 62, 969-1033
- [12] D. Langevin *Bull. Soc. Fr. Phys.* **1998**, 115, 9
- [13] P. Taylor *Colloids Surf. A* **1995**, 99, 175-185
- [14] B. Abismail, J.P. Canselier, A.M. Wilhelm *Ultrason. Sonochem.* 1999, 6, 75-83
- [15] C.J. Lin, J.P. Bell *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 1721-1733
- [16] N. Chaoui, *Thèse de Doctorat*, Université du Sud Toulon Var, **2008**

Chapitre VI

Partie Expérimentale

Sommaire

CHAPITRE VI : PARTIE EXPERIMENTALE.....	153
VI.1 Synthèse des POSS amphiphiles à base de POE – Chapitre II.....	157
VI.1.1 Techniques de caractérisation	157
VI.1.1.1 Spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	157
VI.1.1.2 Analyse élémentaire (AE)	157
VI.1.1.3 Chromatographie par Perméation de Gel (GPC).....	157
VI.1.1.4 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	158
VI.1.1.5 Matériels.....	158
VI.1.2 Synthèse de POSS amphiphiles par voie « corner-capping »	159
VI.1.2.1 Synthèse de POSS précurseurs.....	159
VI.1.2.1.1 Synthèse du trisilanol (c-C ₅ H ₉) ₇ Si ₇ O ₉ (OH) ₃	159
VI.1.2.1.2 Synthèse des POSS halogénés	159
VI.1.2.1.3 Synthèse du POSS-NH ₂	160
VI.1.2.1.4 Synthèse du POSS-H	161
VI.1.2.2 Greffage de chaîne POE sur le cube POSS	161
VI.1.2.2.1 Greffage par réaction Williamson via un POSS halogéné	161
VI.1.2.2.2 Greffage via un POSS-NH ₂	162
VI.1.2.2.3 Hydrosilylation via POSS-H.....	163
VI.1.3 Synthèse de POSS amphiphiles par voie hydrosilylation	163
VI.1.3.1 Synthèse de Q ₈ M ₈ ^H	163
VI.1.3.2 Synthèse d'allyle-POE (POE 350, 750, 2K et 5K).....	164
VI.1.3.3 Synthèse de Q ₈ M ₈ H ₇ -POE (POE 350, 750, 2K et 5K).....	165
VI.1.3.4 Synthèse de série R ₇ -POSS-POE (R= n-pentyle, i-pentyle, n-hexyle, i-hexyle, n-heptyle, n-octyle).....	166
VI.1.4 Caractéristiques des MPEG utilisés	170
VI.1.5 Résultats d'analyse élémentaire des POSS-POE	171
VI.2 Morphologie et propriétés thermiques des POSS-POE amphiphiles- Chapitre III.....	172
VI.2.1 Analyse de Diffraction des Rayons X aux grands angles (WAXD)	172
VI.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	172
VI.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	173

VI.3	Comportement en milieu aqueux des POSS-POE amphiphiles – Chapitre IV	177
VI.3.1	Mesures de viscosité	177
VI.3.2	Mesures spectrométriques UV-Vis.....	178
VI.4	Application aux systèmes époxy-amine – Chapitre V	179
VI.4.1	Caractérisation des réactifs (DGEBA, Jeffamine).....	179
VI.4.1.1	Caractérisation du DGEBA.....	179
VI.4.1.2	Caractérisation de la Jeffamine T403.....	182
VI.4.2	Caractérisation des émulsions de DGEBA dans l'eau.....	183
VI.4.2.1	Calcul de la quantité minimale de tensioactif requise pour saturer l'interface ..	183
VI.4.2.2	Observation des tailles de gouttelettes époxy en microscopie optique	183
VI.4.3	Elaboration des systèmes époxy-amine	193
VI.4.3.1	Préparation du système époxy-amine en masse :.....	193
VI.4.3.2	Préparation du système époxy-amine à base eau :.....	193
VI.4.4	Caractérisation des films réticulés	193
VI.4.4.1	Mesure des propriétés de surface	193
VI.4.4.2	Mesures de transmittance dans le visible	196
Références	Références	197

Ce chapitre comporte quatre parties, décrivant les protocoles expérimentaux utilisés et les résultats complémentaires obtenus dans les Chapitres 2, 3, 4, 5 de la Thèse. Des résultats complémentaires seront également présentés dans ce dernier chapitre.

VI.1 Synthèse des POSS amphiphiles à base de POE – Chapitre II

VI.1.1 Techniques de caractérisation

VI.1.1.1 Spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Brüker Avance 400 (400MHz). Le solvant deutéré utilisé est le chloroforme (CDCl_3). Les analyses RMN du silicium ^{29}Si sont réalisées à l'Université de Nice-Sophia Antipolis sur un spectromètre Brüker Avance 500 à 99,36MHz. Les lettres s, d, t, q et m désignent respectivement la présence de signaux sous la forme de singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet.

VI.1.1.2 Analyse élémentaire (AE)

Les analyses élémentaires (C, H, Si) ont été réalisées au Service Central d'Analyse (SCA) du CNRS à Vernaison (Lyon).

VI.1.1.3 Chromatographie par Perméation de Gel (GPC)

Les analyses GPC ont été effectuées à l'aide d'un système chromatographique équipé d'une pompe de type Waters 501, d'un réfractomètre différentiel RI410 et de trois colonnes de type Waters Styragel (HR0.5, HR1, HR3) montées en série. Le tétrahydrofurane (THF) est utilisé comme éluant à un débit de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La température des colonnes est fixée à 30°C . Les masses molaires moyennes et l'indice de polymolécularité sont déterminés par établissement d'une courbe d'étalonnage à l'aide d'étalons de polystyrène (masses molaires moyennes en masse comprises entre 350 à $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) fournis par Polymer Laboratories.

VI.1.1.4 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un spectromètre à Transformée de Fourier Nexus de ThermoNicolet Nicolet. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de nombre d'onde 4000 - 400 cm^{-1} en transmission (pastille KBr) et 4000 - 600 cm^{-1} en ATR (Réflexion Totale Atténuée-cristal Germanium). Les spectres sont obtenus par accumulation de 32 scans à une résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC 6.2 permet de collecter et de traiter les spectres.

VI.1.1.5 Matériels

Les solvants comme THF, n-pentane et le n-hexane sont séchés sur CaH_2 alors que le toluène est séché sur sodium métallique. Tous les solvants sont fraîchement distillés sous azote avant utilisation. Les alcènes (Aldrich, $\geq 95\%$) (sauf le 3-méthyle-1-butène gazeux) sont séchés sur sodium/benzophénone et distillés sous courant d'azote pour éliminer les traces d'eau avant toute utilisation.

Tous les silanes comme cyclopentyltrichlorosilane (Alfa Aesar), chloropropyltrichlorosilane (Fluorochem), aminopropyltriméthoxysilane (Fluka), trichlorosilane (Aldrich), chlorodiméthylsilane (Aldrich) et tetraéthoxysilane (Acros) ont une pureté $\geq 97\%$ et sont utilisés sans aucune purification.

D'autres réactifs, le chlorure de tosyloxy (Fluka, $\geq 99\%$), le chlorure d'acryloyloxy (Aldrich, 99%), l'iodure de sodium (Acros, $+99\%$), le tétraméthylammonium hydroxyde pentahydrate (Acros, 99%) et le bromure d'allyle (Aldrich, 99%) sont utilisés sans aucune purification.

Les polyéthylènes glycols MPEG de masses molaires de 350 (Aldrich), 750 (Acros), 2000 (Aldrich), et 5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fluka) sont séchés sous vide à 40-60°C pendant la nuit avant utilisation.

VI.1.2 Synthèse de POSS amphiphiles par voie « corner-capping »

VI.1.2.1 Synthèse de POSS précurseurs

VI.1.2.1.1 Synthèse du trisilanol ($c\text{-C}_5\text{H}_9$)₇Si₇O₉(OH)₃

On introduit goutte à goutte, $3,3 \times 10^{-2}$ mol de ($c\text{-C}_5\text{H}_9$)SiCl₃ 97% dans 150 mL d'un mélange acétonitrile/eau, 4/1 v/v. 37,5 mL d'eau déionisée sont lentement ajoutés. La solution est alors agitée vigoureusement à 50°C pendant 18h, puis au reflux à 90°C pendant 18h. Le précipité collant sur les parois du ballon est récupéré sur un fritté et dissous dans la pyridine (masse de pyridine égale à 20 fois la masse de précipité). Le produit est ensuite reprecipité dans un volume égal de HCl concentré glacé, filtré, lavé abondamment à l'eau puis séché sous vide à 45°C pendant la nuit. On récupère une poudre blanche fine, très hygroscopique qui est conservée dans un dessiccateur (rendement : 78%).

RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,98 (m, 7H, CH du $c\text{-C}_5\text{H}_9$), 1,45-1,80 (m, 56H, 4CH₂ du $c\text{-C}_5\text{H}_9$), 6,10 (s, 3H, OH). RMN ²⁹Si (CDCl₃) : δ (ppm) -55,97 (3Si, Si-OH) ; -64,2 (1Si, Si-O-Si-O-Si-OH) et -65,55 (3Si, Si-O-Si-OH)

VI.1.2.1.2 Synthèse des POSS halogénés

POSS-Cl

Le Trisilanol (3 mmol) et le triéthylamine (TEA, 12 mmol) sont dissous dans 35 mL de THF. La solution est refroidie à l'aide d'un bain de glace. Une solution de 3-chloropropyltrichlorosilane (3mmol) dans 15 mL de THF y est lentement ajoutée. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Après filtration pour enlever le sel insoluble, le filtrat est concentré puis précipité dans l'acétonitrile. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre blanche après filtration et séchage sous vide à température ambiante (rendement de 68%).

RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,73 [m, 2H, Si-CH₂-CH₂], 0,98 [m, 7H, CH du $c\text{-C}_5\text{H}_9$], 1,45-1,80 [m, 56H, 4CH₂ du $c\text{-C}_5\text{H}_9$], 1,87 [m, 2H, Si-CH₂-CH₂], 3,53 [2H, -CH₂-Cl].

POSS-I

Un mélange de (Cy-pentyle)₇T₈(Cl-propyle) (2 mmol) et iodure de sodium (78 mmol) est dissous dans 160 mL d'un mélange THF/acétone (3/1, v/v) sous atmosphère d'azote. La solution est chauffée à reflux pendant 24h, puis refroidie à température ambiante puis le solvant est évaporé sous vide. Durant la réaction, un précipité fin de chlorure de sodium s'est formé. Le mélange des solides blancs obtenus est solubilisé dans le dichlorométhane. La fraction insoluble (NaCl) est éliminée par filtration. Le produit brut obtenu par évaporation du solvant est séché sous vide. La réaction avec l'iodure de sodium est alors répétée sur ce produit. La procédure est répétée trois fois jusqu'à l'obtention d'un solide jaune. La substitution complète est confirmée par RMN ¹H (rendement : 60%).

RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,73 [m, 2H, Si-CH₂-CH₂], 0,98 [m, 7H, CH du c-C₅H₉], 1,45-1,80 [m, 56H, 4CH₂ du c-C₅H₉], 1,92 [m, 2H, Si-CH₂-CH₂], 3,22 [2H, -CH₂-I].

VI.1.2.1.3 Synthèse du POSS-NH₂

- Solution A (0,08g/mL): 3,5mmol (3,06g) de trisilanol dans 40mL de THF anhydre
- Solution B (0,5M) : 3,5mmol (0,65g) de silane dans 8mL de THF anhydre

Dans un tricol de 100mL muni d'un barreau magnétique, d'une arrivée d'argon et d'une ampoule à brome contenant la solution B, le ballon contenant la solution A est maintenu à 0°C sous agitation et sous atmosphère inerte. La solution B y est ajoutée goutte à goutte (pendant une période de 5min). La solution, trouble au départ, devient progressivement limpide. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. Le lendemain, la solution est concentrée en évaporant le solvant à l'évaporateur rotatif puis précipitée dans l'acétonitrile. Le produit est récupéré après filtration et séchage sous vide à température ambiante avec un rendement de 62%.

RMN ¹H (CF₃COOD/CDCl₃): δ (ppm) 0,82 [m, 2H, Si-CH₂-CH₂], 1,27 [m, 7H, CH du c-C₅H₉], 1,5-1,9 [m, 56H, 4CH₂ du c-C₅H₉], 2,02 [m, 2H, Si-CH₂-CH₂], 3,32 [2H, -CH₂-NH₂], 6,78 (m, 2H, NH₂).

VI.1.2.1.4 Synthèse du POSS-H

Le THF et la triéthylamine (TEA) sont séchés sur LiAlH_4 puis distillés juste avant utilisation. Dans un tricol de 100 mL, un mélange de trisilanol (2,58 mmol ; 2,258 g) et de TEA (8,25 mmol ; 834,9 mg) sont dissous dans 25 mL de THF. Le ballon est maintenu à 0°C avec un bain de glace. Une solution de 0,516 M de trichlorosilane (2,58 mmol, 349,46 mg dans 5 mL de THF) est préparée et maintenue au froid à l'aide d'un bain de glace afin d'éviter l'évaporation du trichlorosilanol. Cette solution est ajoutée goutte à goutte dans le tricol sous atmosphère inerte (Ar) puis le ballon est agitée à température ambiante pendant la nuit. Le mélange réactionnel est filtré pour enlever le sel solide ($\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$), évaporé jusqu'à 5 mL puis précipité dans l'acétonitrile. Le produit est obtenu après séchage sous vide à température ambiante avec un rendement de 95%.

RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 1,0 [m, 7H, **CH** du $\text{c-C}_5\text{H}_9$], 1,4-1,9 [m, 56H, 4**CH**₂ du $\text{c-C}_5\text{H}_9$], 4,12 [m, 1H, Si-**H**].

VI.1.2.2 *Greffage de chaîne POE sur le cube POSS*

VI.1.2.2.1 Greffage par réaction Williamson via un POSS halogéné

Préparation de l'alcoolate de POE. Dans un ballon tricol muni d'une arrivée d'azote et d'un réfrigérant, sont ajoutés 60 mg (1,5 mmol) de NaH anhydre (suspension 60% dans huile) et environ 2 ml de pentane sec. Le ballon est ensuite fermé et agité jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène, puis laissé décanter. A l'aide d'une pipette pasteur, la phase liquide est prélevée autant que possible. Ce lavage de NaH est répété deux fois. On ajoute alors 525 mg (1,5 mmol) de POE2K, avec 15 ml de DMF et 5 ml de THF. La solution est agitée pendant la nuit sous azote.

Réaction Williamson. Dans un autre ballon, sont introduits 1 mmol de $(\text{Cyclopentyle})_7\text{T}_8(\text{X-propyle})$ et 15 ml de THF sous balayage d'azote. A l'aide d'une seringue, la solution de l'alcoolate y est ajoutée lentement. Le ballon est porté à reflux pendant 48h. Le solvant est évaporé sous vide, le résidu obtenu est solubilisé dans le chloroforme puis lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et précipitée dans l'éther. Le solide obtenu est séché sous vide et analysé en RMN ^1H .

RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,65 [m, 2H, Si- CH_2 - CH_2], 0,96 [m, 7H, CH du c- C_5H_9], 1,40-1,80 [m, 56H, 4 CH_2 du c- C_5H_9], 1,90 [m, 2H, Si- CH_2 - CH_2], 3,34 [s, 3H, CH_3 -O du POE], 3,60 [s, ~81H, - CH_2 -O du POE].

VI.1.2.2.2 Greffage via un POSS-NH₂

Synthèse du tosylate de POE (TsO-POE)

Mode-opératoire avec pyridine : Dans un ballon de 100 ml, 3,3 mmol de POE350 sont solubilisés dans 10 ml de pyridine. 6,6 mmol (1,26 g) de chlorure de tosylate y sont ajoutés sous agitation à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité pendant 1h en suite le produit est extrait avec 25 ml d'eau et 3x50 mL d'éther. La phase organique est lavée avec une solution saturée de sulfate d'ammonium puis séchée sur Na_2SO_4 anhydre. Le solvant est évaporé et séché sous vide pour obtenir un liquide visqueux (rendement : 85%).

Mode-opératoire avec TEA: Dans un ballon tricol de 250 ml, sont introduits 780 mg (2 mmol) de POE350, 10 ml du dichlorométhane anhydre et 1,01 g (10 mmol) de TEA fraîchement distillés. Sous flux d'azote, 1,81 g (20 mmol) de chlorure d'acryloyle sont ajoutés goutte à goutte en refroidissant le mélange réactionnel avec un bain de glace. Une fois l'ajout terminé, le ballon est porté à température ambiante. Après 24h d'agitation, on observe la formation d'un précipité blanc. L'eau est ajoutée pour solubiliser le mélange réactionnel et le produit est extrait avec le chloroforme. La phase organique est lavée 2-3 fois à l'eau puis séchée sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant et séchage sous vide, on obtient un liquide visqueux avec un rendement de 80%.

RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 2,42 [s, 3H, CH_3 - C_6H_4 -], 3,34 [s, 3H, CH_3 -O du POE], 3,60 [s, ~28H, - CH_2 -O du POE], 4,12 [t, 2H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ - SO_3 - CH_2 -], 7,30 et 7,77 [m, 4H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -].

Réaction SN_2 entre POSS-NH₂ et TsO-POE

Une solution de TsO-POE350 (756 mg ; 1,5mmol) dans 10 ml de THF sec est lentement ajoutée dans un ballon contenant le POSS-NH₂ (1,914 g ; 2 mmol) et 20 ml de THF sec. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'au reflux (75°C) et agité sous atmosphère

d'azote pendant la nuit. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane suivi par une extraction liquide-liquide avec une solution saturée de Na₂CO₃. Un solide blanc est obtenu après évaporation du solvant. La formation du produit greffé n'est pas validée par RMN ¹H.

VI.1.2.2.3 Hydrosilylation via POSS-H

Une solution A est obtenue en solubilisant le POSS-H (1 mmol; 920 mg) dans 20 ml de toluène anhydre (concentration de 0,05 M). La solution B (0,012 M) contient 2 mmol (780 mg) d'allyl-POE350 et 80 ml de toluène anhydre. La solution A est lentement ajoutée à la solution B sous atmosphère d'argon. Le catalyseur Pt(dvs) 0,1 M (15 µl) y est additionné en une seule fois. Le mélange est chauffé jusqu'à 85 °C et l'évolution de la réaction est suivie en RMN ¹H (sur la diminution du signal Si-H). La solution est concentrée à l'évaporateur rotatif puis précipitée dans le méthanol pour éliminer l'allyle-POE n'ayant pas réagi. On obtient un solide blanc avec un rendement de 55%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,61 [m, 2H, Si-CH₂-], 0,96 [m, 7H, CH du c-C₅H₉], 1,40-1,80 [m, 56H, 4CH₂ du c-C₅H₉], 1,90 [m, 2H, Si-CH₂-CH₂], 3,34 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,60 [s, ~81H, -CH₂-O du POE].

VI.1.3 Synthèse de POSS amphiphiles par voie hydrosilylation

VI.1.3.1 Synthèse de Q₈M₈^H

1^{ère} étape : Synthèse de tétraméthylammonium silicate « octanion »

Dans un ballon de 100 mL, sont introduits 17,4g (95,05 mmol) de tétraméthylammonium hydroxyde pentahydrate, 41,15g (1,285 mol) de méthanol et 6,4g (0,355 mol) d'eau déionisée. Ce mélange est agité pendant dix minutes. On ajoute ensuite 20,2g (95,05 mmol) de tétraéthoxysilane. Le mélange est agité à température ambiante pendant la nuit. La solution incolore contenant les anions Si₈O₂₀ sera appelée par la suite solution A.

2^{ème} étape : Synthèse de Q₈M₈^H

Dans un ballon bicol muni d'une ampoule à brome contenant la solution A et d'une arrivée d'argon, on introduit le diméthylchlorosilane (37,53 g ; 380 mmol) et le n-hexane anhydre (500 mL) comme solvant. Le ballon est refroidi et maintenu à 0°C sous atmosphère d'argon. La solution A est ensuite ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel (3-5 s/goutte). Après 30 minutes d'agitation à 0°C et 30 minutes d'agitation à température ambiante, la phase hexane est séparée tandis que la phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec l'hexane. Les phases organiques collectées sont séchées sur MgSO₄ anhydre, puis évaporées pour obtenir un solide blanc. La synthèse de Q₈M₈^H en 2 étapes s'effectue avec un rendement global de 85%.

RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,25 [s, 48H, Si(CH₃)₂H] , 4,73 [s, 8H, Si(CH₃)₂H]. RMN ²⁹Si (CDCl₃): δ (ppm) -1,39 [s, 8Si, Si(CH₃)₂H], -108,67 [s, 8Si, O-Si-O du cube]. IR (KBr) 2964 cm⁻¹ (H-C-H), 2143 (Si-H), 1257 (Si-C), 1100 (Si-O), 549 (Si-O).

VI.1.3.2 Synthèse d'allyle-POE (POE 350, 750, 2K et 5K)

Dans un ballon bicol de 250 ml équipé d'un réfrigérant et d'une arrivée d'argon, sont introduits du bromure d'allyle (0,1 mol), POE (0,01 mol) et des granulés de NaOH (0,02 mol). Le ballon est porté au reflux (70°C) pendant 24 h sous agitation. Le mélange réactionnel est filtré, évaporé pour enlever le bromure non réagi et enfin séché sous vide.

Une extraction eau/chloroforme est effectuée pour éliminer le POE n'ayant pas réagi. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ anhydre, puis évaporée. Dans le cas des allyle-POE2K et 5K (solide), la phase chloroforme est précipitée dans l'éther diéthylique anhydre. Le précipité est filtré et séché sous vide à 60 °C pendant la nuit pour obtenir un solide blanc. Un liquide visqueux incolore (allyle-POE350) ou une pâte blanche (allyle-POE750) sont obtenus après évaporation du chloroforme et séchage sous vide. Le rendement de la synthèse est de l'ordre de 98%.

Allyle-POE350 : RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 3,25 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,53 [29H, -CH₂-CH₂-O du POE], 3,90 [d, 2H, CH₂=CH-CH₂-O], 5,10 [m, 2H, CH₂=CH-], 5,78 [m, 1H, CH₂=CH-]. RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) 58,4 [CH₃-O du POE], 68,9 [CH₂-CH₂-O-CH₃], 70,0 [-CH₂-CH₂-O du POE], 71,4 [CH₂-O-CH₃], 71,6 [CH₂=CH-CH₂], 116,3 [CH₂=CH-CH₂-], 134,3 [CH₂=CH-CH₂-].

Allyle-POE750 : RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 3,3 [s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 3,57 [69H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 3,95 [d, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O}$], 5,15 [m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$], 5,83 [m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) 58,8 [$\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 69,2 [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$], 70,3 [- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 71,7 [$\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$], 72,0 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$], 116,8 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$], 134,5 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$].

Allyle-POE2K : RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 3,37 [s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 3,63 [190H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 4,01 [d, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O}$], 5,21 [m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$], 5,90 [m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-}$]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) 59,0 [$\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 69,4 [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$], 70,5 [- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 71,9 [$\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$], 72,2 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$], 117,0 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$], 134,7 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$].

Allyle-POE5K : RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 3,37 [s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 3,63 [488H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 4,01 [d, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O}$], 5,23 [m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$], 5,91 [m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) 59,0 [$\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 69,3 [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$], 70,4 [- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 71,8 [$\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$], 72,2 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$], 117,1 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$], 134,7 [$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$].

VI.1.3.3 Synthèse de $\text{Q}_8\text{M}_8\text{H}_7\text{-POE}$ (POE 350, 750, 2K et 5K)

Dans un ballon bicol de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une arrivée d'argon, on dissout 2,4 g (2,4 mmol) de $\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$ dans 40 mL de toluène anhydre (solution A). Dans un autre ballon bicol muni d'une arrivée d'argon, on introduit 0,6 mmol d'allyle-POE et 50 mL de toluène anhydre (solution B). Une solution de Pt(dvs) 2 mM dans le toluène est préparée à partir de la solution 0,1M Pt(dvs)/xylène du produit commercial (Aldrich). A l'aide d'une seringue, la solution B est ajoutée lentement dans la solution A. On introduit ensuite 0,5 mL de la solution 2mM de Pt(dvs). Le mélange réactionnel est porté à 76 °C pendant 8 h. La disparition de l'allyle-POE de départ est confirmée par RMN ^1H . La solution est alors concentrée à l'évaporateur rotatif. Dans le cas des POE2K et 5K, le produit est obtenu après précipitation dans le n-hexane, filtration et séchage sous vide pendant quelques jours. Dans le cas des POE350 et 750, le produit est extrait avec le méthanol et lavé avec le n-hexane plusieurs fois. Après évaporation du méthanol, le liquide visqueux incolore obtenu est séché sous vide. Les produits sont obtenus avec un rendement supérieur à 80%.

Q₈M₈H₇-POE350 : RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,24 [48H, O-Si(CH₃)₂-], 0,58 [m, 2H, -Si-CH₂-, α-addition], 1,11 [m, O-Si(CH₃)₂-CH(CH₃)-CH₂-O, β-addition], 1,62 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-, α-addition], 3,37 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,64 [s, 30H, -CH₂-CH₂-O du POE], 4,72 [s, 7H, Si-H].

Q₈M₈H₇-POE750 : RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,24 [48H, O-Si(CH₃)₂-], 0,58 [m, 2H, -Si-CH₂-, α-addition], 1,10 [m, O-Si(CH₃)₂-CH(CH₃)-CH₂-O, β-addition], 1,62 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-, α-addition], 3,37 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,64 [69H, -CH₂-CH₂-O du POE], 4,71 [s, 7H, Si-H].

Q₈M₈H₇-POE2K : RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,24 [48H, O-Si(CH₃)₂-], 0,59 [m, 2H, -Si-CH₂-, α-addition], 1,10 [m, O-Si(CH₃)₂-CH(CH₃)-CH₂-O, β-addition], 1,62 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-, α-addition], 3,36 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,63 [191H, -CH₂-CH₂-O du POE], 4,71 [s, 7H, Si-H].

Q₈M₈H₇-POE5K : RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,24 [48H, O-Si(CH₃)₂-], 0,60 [m, 2H, -Si-CH₂-, α-addition], 1,62 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-, α-addition], 3,37 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,64 [486H, -CH₂-CH₂-O du POE], 4,72 [s, 7H, Si-H].

VI.1.3.4 Synthèse de série R₇-POSS-POE (R= n-pentyle, i-pentyle, n-hexyle, i-hexyle, n-heptyle, n-octyle)

Dans un ballon tricol de 100 mL muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'argon, sont introduits le Q₈M₈H₇-POE (0,49mmol), l'alcène (49mmol) (*), le toluène anhydre (10mL) puis le catalyseur Pt(dvs) (2 mM). Le rapport molaire Pt/Si-H est fixé à 5x10⁻⁵. Le mélange réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 16 h, sous argon. La disparition des Si-H est confirmée par RMN ¹H. Le produit brut obtenu après évaporation du solvant et du réactif est remis en solution avec du méthanol. Du charbon actif est ensuite ajouté à cette solution. Après environ 15 minutes d'agitation, la solution est filtrée sur célite pour obtenir un filtrat limpide. Dans le cas des POE2K et 5K, le produit pur est obtenu après précipitation dans le n-hexane, filtration et séchage sous vide pendant quelques jours. Dans le cas des POE350 et 750, le produit est récupéré après évaporation du méthanol. Le rendement dans tous les cas est supérieur à 85%.

(*)Le protocole utilisé est un peu différent pour l'alcène gazeux (3-méthyl-1-butène) : le Q₈M₈H₇-POE (0,49 mmol) est dissous dans environ 10mL de toluène anhydre sous argon.

Le catalyseur Pt(dvs) 2 mM y est ajouté. L'atmosphère d'argon est ensuite remplacée par l'atmosphère d'alcène. L'hydrosilylation complète est vérifiée par la RMN ^1H . Le traitement du mélange réactionnel est similaire au protocole décrit précédemment.

R₇-Q₈M₈-POE5K

(n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH_3)₂-], 0,58 [t, 16H, -Si- CH_2 -], 0,88 [t, 21H, CH_3 du pentyle], 1,31 [m, 42H, -Si- CH_2 -(CH_2)₃- CH_3], 1,60 [m, 2H, -Si- CH_2 - CH_2 -], 3,37 [s, 3H, CH_3 -O du POE], 3,63 [~490H, - CH_2 - CH_2 -O du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [Si(CH_3)₂], 14,0 [Si- CH_2], 17,6 [CH_3 du pentyle], 22,3 [-Si- CH_2 - CH_2 -], 22,5 [CH_2 - CH_3], 35,5 [-Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -], 59,0 [CH_3 -O du POE], 70,6 [- CH_2 - CH_2 -O du POE], 71,9 [CH_2 -O- CH_3].

(i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K : RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH_3)₂-], 0,56 [t, 16H, -Si- CH_2 -], 0,86 [d, 42H, CH_3 de l'i-pentyle], 1,21 [q, 14H, - CH_2 -CH-(CH_3)₂], 1,45 ppm [m, 7H, - CH -(CH_3)₂], 1,60 [m, 2H, -Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -O], 3,38 [s, 3H, CH_3 -O du POE], 3,64 [~190H, - CH_2 - CH_2 -O du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [Si(CH_3)₂], 15,0 [Si- CH_2], 22,1 [-CH-(CH_3)₂], 30,7 [- CH_2 -CH-(CH_3)₂], 31,8 [-CH-(CH_3)₂], 59,0 [CH_3 -O du POE], 70,5 [- CH_2 - CH_2 -O du POE], 71,9 [CH_2 -O- CH_3].

(n-hexyle)₇-Q₈M₈-POE5K: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH_3)₂-], 0,58 [t, 16H, -Si- CH_2 -], 0,88 [t, 21H, CH_3 du hexyle], 1,28 [m, 42H, -Si- CH_2 -(CH_2)₃- CH_3], 1,60 [m, 2H, -Si- CH_2 - CH_2 -], 3,38 [s, 3H, CH_3 -O du POE], 3,64 [~490H, - CH_2 - CH_2 -O du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [Si(CH_3)₂], 14,1 [Si- CH_2], 17,6 [CH_3 du n-hexyle], 22,6 [-Si- CH_2 - CH_2 -], 22,9 [CH_2 - CH_3], 31,6 [-Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -], 33,0 [CH_2 - CH_2 - CH_3], 59,0 [CH_3 -O du POE], 70,6 [- CH_2 - CH_2 -O du POE], 71,9 [CH_2 -O- CH_3].

(i-hexyle)₇-Q₈M₈-POE5K: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH_3)₂-], 0,55 [t, 16H, -Si- CH_2 -], 0,85 [d, 42H, CH_3 de l'i-hexyle], 1,18 [q, 14H, - CH_2 -CH-(CH_3)₂], 1,33 [m, 14H, Si- CH_2 - CH_2 -], 1,53 ppm [m, 7H, - CH -(CH_3)₂], 1,61 [m, 2H, -Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -O], 3,37 [s, 3H, CH_3 -O du POE], 3,63 [~490H, - CH_2 - CH_2 -O du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [Si(CH_3)₂], 17,7 [Si- CH_2], 20,6 [Si- CH_2 - CH_2 -], 22,6 [-CH-(CH_3)₂], 27,5 [-CH-(CH_3)₂], 42,7 [- CH_2 -CH-(CH_3)₂], 59,0 [CH_3 -O du POE], 70,5 [- CH_2 - CH_2 -O du POE], 71,3 [CH_2 -O- CH_3]

(n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, -Si(CH_3)₂-], 0,58 [m, 16H, -Si- CH_2 -], 0,87 [m, 21H, CH_3 de l'octyle], 1,25 [m, 84H, CH_2 -(CH_2)₆- CH_3], 1,62 [m, 2H, -Si- CH_2 - CH_2 - CH_2 -O], 3,37 [s, 3H, CH_3 -O du POE], 3,64 [490H, - CH_2 -

$\text{CH}_2\text{-O}$ du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 14,1 [Si-CH_2], 17,6 [CH_3 de l'octyle], 22,6 [$-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$], 22,9 [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$], 29,3 [$-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$], 31,9 [$\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$], 33,4 [$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$], 59,0 [$\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 70,5 [$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 71,9 [$\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$].

R₇-Q₈M₈-POE2K

(n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE2K: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH_3)₂-], 0,58 [m, 16H, O-Si(CH_3)₂- CH_2-], 0,87 (m, 21H, CH_3 du pentyle], 1,29 [m, 42H, -Si(CH_3)₂- CH_2 -(CH_2)₃- CH_3], 1,61 [m, 2H, O-Si(CH_3)₂- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$], 3,34 [s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 3,60 [\sim 190H, $-\text{CH}_2\text{-O}$ du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 14,0 [Si-CH_2], 17,6 [CH_3 du pentyle], 22,3 [$-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$], 22,5 [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$], 35,5 [$-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$], 59,0 [$\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 70,6 [$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 71,9 [$\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$].

(i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE2K: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH_3)₂-], 0,56 [t, 16H, -Si- CH_2-], 0,86 [d, 42H, CH_3 de l'i-pentyle], 1,20 [q, 14H, - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$], 1,44 ppm [m, 7H, - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1,59 [m, 2H, -Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$], 3,37 [s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 3,64 [\sim 190H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 15,0 [Si-CH_2], 22,1 [- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 30,7 [$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$], 31,8 [$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 59,0 [$\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 70,5 [$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 71,9 [$\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$].

(n-hexyle)₇Q₈M₈-POE2K: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,12 [48H, O-Si(CH_3)₂-], 0,56 [t, 16H, -Si- CH_2-], 0,87 [t, 21H, CH_3 du hexyle], 1,28 [m, 42H, -Si- CH_2 -(CH_2)₃- CH_3], 1,60 [m, 2H, -Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2-$], 3,37 [s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 3,64 [\sim 190H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 14,1 [Si-CH_2], 17,6 [CH_3 du n-hexyle], 22,6 [$-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$], 22,9 [$\text{CH}_2\text{-CH}_3$], 31,6 [$-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$], 33,0 [$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$], 59,0 [$\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 70,6 [$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 71,9 [$\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$].

(i-hexyle)₇Q₈M₈-POE2K: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH_3)₂-], 0,56 [t, 16H, -Si- CH_2-], 0,85 [d, 42H, CH_3 de l'i-hexyle], 1,18 [q, 14H, - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$], 1,33 [m, 14H, Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2-$], 1,53 ppm [m, 7H, - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1,60 [m, 2H, -Si- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$], 3,37 [s, 3H, $\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 3,63 [\sim 190H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 17,7 [Si-CH_2], 20,6 [$\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$], 22,6 [- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 27,5 [$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 42,7 [$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$], 59,0 [$\text{CH}_3\text{-O}$ du POE], 70,5 [$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ du POE], 71,9 [$\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$].

(n-octyle)₇Q₈M₈-POE2K: RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,11 [48H, -Si(CH₃)₂-], 0,58 [m, 16H, -Si-CH₂-], 0,87 [m, 21H, CH₃ de l'octyle], 1,25 [m, 84H, CH₂-(CH₂)₆-CH₃], 1,61 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-O], 3,37 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,64 [~190H, -CH₂-CH₂-O du POE]. RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) -0,4 [Si(CH₃)₂], 14,1 [Si-CH₂], 17,6 [CH₃ de l'octyle], 22,7 [-Si-CH₂-CH₂-], 22,9 [CH₂-CH₃], 29,3 [-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-CH₃], 31,9 [Si-CH₂-CH₂-CH₂-], 33,4 [-CH₂-CH₂-CH₃], 59,0 [CH₃-O du POE], 70,5 [-CH₂-CH₂-O du POE], 71,9 [CH₂-O-CH₃].

R₇-Q₈M₈-POE750

(n-hexyle)₇Q₈M₈-POE750: RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH₃)₂-], 0,58 [t, 16H, -Si-CH₂-], 0,88 [t, 21H, CH₃ du hexyle], 1,28 [m, 42H, -Si-CH₂-(CH₂)₃-CH₃], 1,61 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-], 3,37 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,64 [~70H, -CH₂-CH₂-O du POE]. RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) -0,4 [Si(CH₃)₂], 14,0 [Si-CH₂], 17,6 [CH₃ du n-hexyle], 22,5 [-Si-CH₂-CH₂-], 22,8 [CH₂-CH₃], 31,5 [-Si-CH₂-CH₂-CH₂-], 32,9 [CH₂-CH₂-CH₃], 58,9 [CH₃-O du POE], 70,5 [-CH₂-CH₂-O du POE], 71,9 [CH₂-O-CH₃].

(i-hexyle)₇Q₈M₈-POE750: RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,11 [48H, O-Si(CH₃)₂-], 0,58 [t, 16H, -Si-CH₂-], 0,85 [d, 42H, CH₃ de l'i-hexyle], 1,18 [q, 14H, -CH₂-CH-(CH₃)₂], 1,32 [m, 14H, Si-CH₂-CH₂-], 1,53 ppm [m, 7H, -CH-(CH₃)₂], 1,60 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-O], 3,38 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,64 [~70H, -CH₂-CH₂-O du POE]. RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) -0,4 [Si(CH₃)₂], 17,7 [Si-CH₂], 20,6 [Si-CH₂-CH₂-], 22,6 [-CH-(CH₃)₂], 27,6 [-CH-(CH₃)₂], 42,7 [-CH₂-CH-(CH₃)₂], 59,0 [CH₃-O du POE], 70,6 [-CH₂-CH₂-O du POE], 71,9 [CH₂-O-CH₃].

(n-octyle)₇Q₈M₈-POE750: RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,11 [48H, -Si(CH₃)₂-], 0,58 [m, 16H, -Si-CH₂-], 0,86 [m, 21H, CH₃ de l'octyle], 1,26 [m, 84H, CH₂-(CH₂)₆-CH₃], 1,61 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-O], 3,38 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,64 [~70H, -CH₂-CH₂-O du POE]. RMN ¹³C (CDCl₃): δ (ppm) -0,4 [Si(CH₃)₂], 14,1 [Si-CH₂], 17,7 [CH₃ de l'octyle], 22,7 [-Si-CH₂-CH₂-], 22,9 [CH₂-CH₃], 29,4 [-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-CH₃], 31,9 [Si-CH₂-CH₂-CH₂-], 33,5 [-CH₂-CH₂-CH₃], 59,0 [CH₃-O du POE], 70,5 [-CH₂-CH₂-O du POE], 71,9 [CH₂-O-CH₃].

R₇-Q₈M₈-POE350

(n-hexyle)₇Q₈M₈-POE350: RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,09 [48H, O-Si(CH₃)₂-], 0,56 [t, 16H, -Si-CH₂-], 0,85 [t, 21H, CH₃ du hexyle], 1,26 [m, 42H, -Si-CH₂-(CH₂)₃-CH₃], 1,59 [m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-], 3,34 [s, 3H, CH₃-O du POE], 3,62 [~70H, -CH₂-CH₂-

O du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,5 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 14,0 [$\text{Si}-\text{CH}_2$], 17,6 [CH_3 du n-hexyle], 22,5 [$-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$], 22,8 [CH_2-CH_3], 31,5 [$-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$], 32,9 [$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$], 58,9 [CH_3-O du POE], 70,5 [$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ du POE], 71,9 [$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$].

(i-hexyle) $_7\text{Q}_8\text{M}_8$ -POE350: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,09 [48H, O- $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$], 0,53 [t, 16H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$], 0,82 [d, 42H, CH_3 de l'i-hexyle], 1,16 [q, 14H, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1,29 [m, 14H, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$], 1,51 ppm [m, 7H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1,60 [m, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$], 3,34 [s, 3H, CH_3-O du POE], 3,61 [$\sim 30\text{H}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 17,7 [$\text{Si}-\text{CH}_2$], 20,5 [$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$], 22,5 [$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 27,5 [$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 42,6 [$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 58,9 [CH_3-O du POE], 70,5 [$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ du POE], 71,8 [$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$].

(n-octyle) $_7\text{Q}_8\text{M}_8$ -POE350: RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,11 [48H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$], 0,54 [m, 16H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$], 0,83 [m, 21H, CH_3 de l'octyle], 1,21 [m, 84H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$], 1,59 [m, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$], 3,32 [s, 3H, CH_3-O du POE], 3,59 [$\sim 30\text{H}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ du POE]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ (ppm) -0,6 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 13,8 [$\text{Si}-\text{CH}_2$], 17,4 [CH_3 de l'octyle], 22,4 [$-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$], 22,7 [CH_2-CH_3], 29,1 [$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$], 31,7 [$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$], 33,2 [$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$], 58,7 [CH_3-O du POE], 70,3 [$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ du POE], 71,7 [$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$].

VI.1.4 Caractéristiques des MPEG utilisés

Tableau VI-1. Caractéristiques des MPEG et allyle-POE

MPEG	MPEG5000 (Fluka)	MPEG2000 (Aldrich)	MPEG750 (Acros)	MPEG350 (Aldrich)
Pureté (%)	99,5	99,8	99,5	99,7
$M_{\text{mesurée}}$ (RMN)	5532 (n=125)	2122 (n=47,5)	780 (n=17)	362 (n=7,5)
$M_{\text{mesurée}}$ (GPC)	$M_n=5726$, $I_p=1,07$	$M_n=2145$, $I_p=1,04$	$M_n=848$, $I_p=1,13$	$M_n=433$, $I_p=1,21$
Allyle-POE	Allyle-POE5000	Allyle-POE2000	Allyle-POE750	Allyle-POE350
$M_{\text{mesurée}}$ (RMN)	5352 (n=120)	2080 (n=45,6)	828 (n=17,2)	402 (n=7,5)
$M_{\text{mesurée}}$ (GPC)	$M_n=5706$, $I_p=1,07$	$M_n=2202$, $I_p=1,05$	$M_n=822$, $I_p=1,14$	$M_n=552$, $I_p=1,18$

VI.1.5 Résultats d'analyse élémentaire des POSS-POE

L'analyse élémentaire a été réalisée pour les trois éléments C, H et Si sur trois types d'échantillon.

Q₈M₈H₇-POE5K, (nombre d'OE ≈ 113)

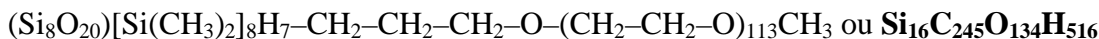


Tableau VI-2. Analyse élémentaire du Q₈M₈H₇-POE5K

Elément	Calculé 1(%)	Mesuré 1 (%)	Mesuré 2 (%)
Si	7,39	7,08	6,91
C	48,7	48,9	48,50
H	8,5	8,44	8,35

(n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K

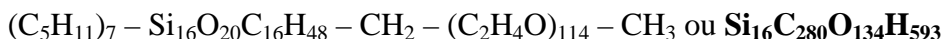


Tableau VI-3. Analyse élémentaire du (n-pentyle)₇-Q₈M₈H₇-POE5K

Elément	Calculé (%)	Mesuré 1 (%)	Mesuré 2 (%)
Si	6,5	6,43	6,04
C	53,0	53,14	53,55
H	9,2	8,84	9,01

(n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K



Tableau VI-4. Analyse élémentaire du (n-octyle)₇-Q₈M₈H₇-POE5K

Elément	Calculé (%)	Mesuré 1 (%)	Mesuré 2 (%)
Si	6,5	5,98	5,93
C	52,97	51,52	51,36
H	9,2	8,91	8,79

VI.2 Morphologie et propriétés thermiques des POSS-POE amphiphiles- Chapitre III

VI.2.1 Analyse de Diffraction des Rayons X aux grands angles (WAXD)

Les diffractogrammes de WAXD sont enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre Siemens[®] D5000. Une cathode de cuivre est utilisée comme source des rayons X ($\lambda_{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$). Le porte-échantillon utilisé est adapté à des échantillons en poudre. L'acquisition des diffractogrammes se fait dans une plage comprise entre 3 et 30° avec un pas de 0,02° et une durée de 4s par point d'acquisition. La loi de Bragg ($\lambda = 2d \sin\theta$) permettent d'attribuer à chacun des pics obtenus la distance réticulaire correspondante.

VI.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures DSC ont été effectuées sur un appareil DSC Q100 de TA Instruments sous atmosphère inerte (azote à 50 mL.min⁻¹). Pour chaque manipulation, deux capsules en aluminium avec des couvercles hermétiques sont utilisées. L'un, vide, est utilisé comme référence et l'autre est rempli de l'échantillon à analyser (5-10 mg). Deux rampes successives sont effectuées entre -90° à 90°C (pour les POSS-POE) ou entre -60° et 80°C (pour les films secs, chapitre V.2) à une vitesse de 10 K.min⁻¹. Les transitions thermiques des produits sont mesurées sur la seconde rampe.

La température de transition vitreuse T_g est déterminée au milieu de la transition, la valeur reportée est donc $T_{g \text{ midpoint}}$ comme montré dans la figure ci-dessous.

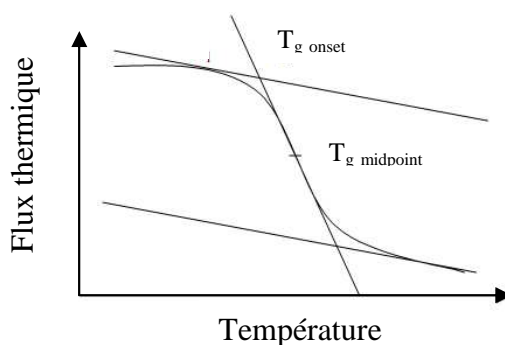


Figure VI-1. Détermination de la température de transition vitreuse T_g

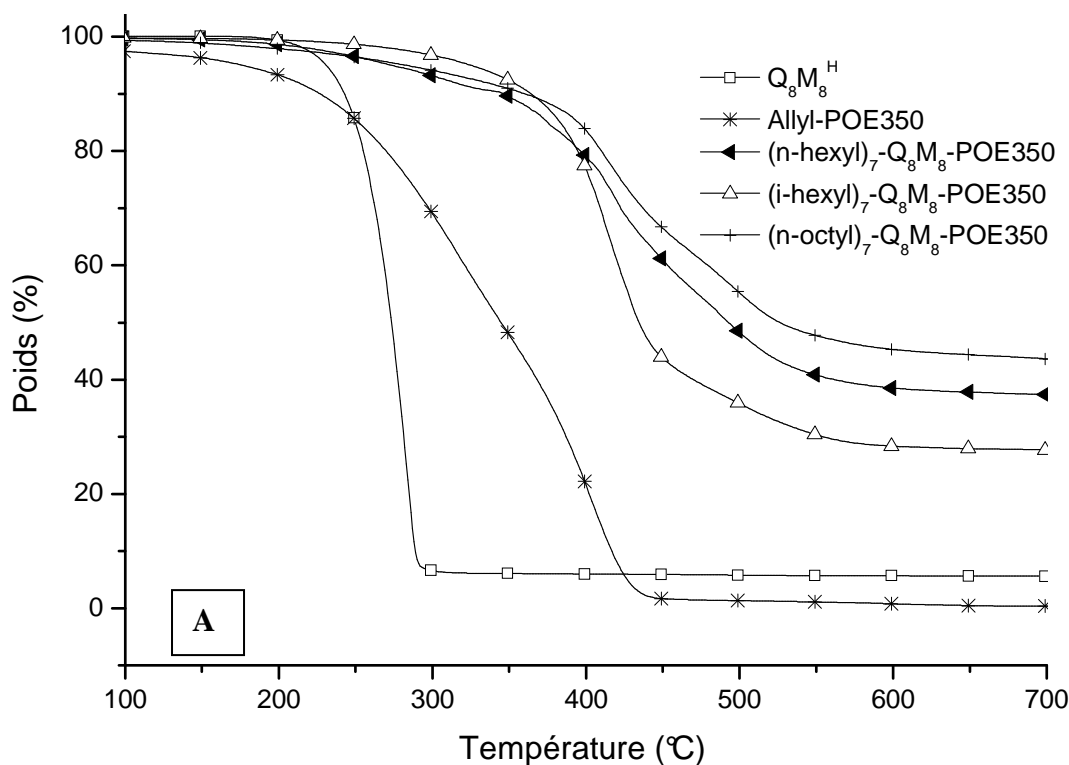
La température et l'enthalpie des transitions thermiques sont calibrées avec des étalons : indium, dodécane, plomb, chloroforme deutéré. L'incertitude des valeurs est de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ et de $\pm 4\%$ pour les mesures de température et d'enthalpie, respectivement.

VI.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. L'appareil utilisé est un TGA Q600 de TA Instruments couplé à une DSC. Les mesures sont réalisées sous flux d'air ou d'azote avec un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La masse de produit déposée dans le creuset en alumine est d'environ 10 mg. Les thermogrammes sont enregistrés sur une gamme de température de 30 à 900°C , à une vitesse de rampe de $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

La superposition des thermogrammes et la comparaison des températures à 5% de perte de masse initiale ($T_{d5\%}$) et des vitesses maximales de la dérivée du signal de perte de masse (T_{dmax}) permettent d'évaluer les propriétés thermiques des produits et des films.

Les résultats de stabilité thermique (ATG) sont présentés dans les figures VI-2 et VI-3.



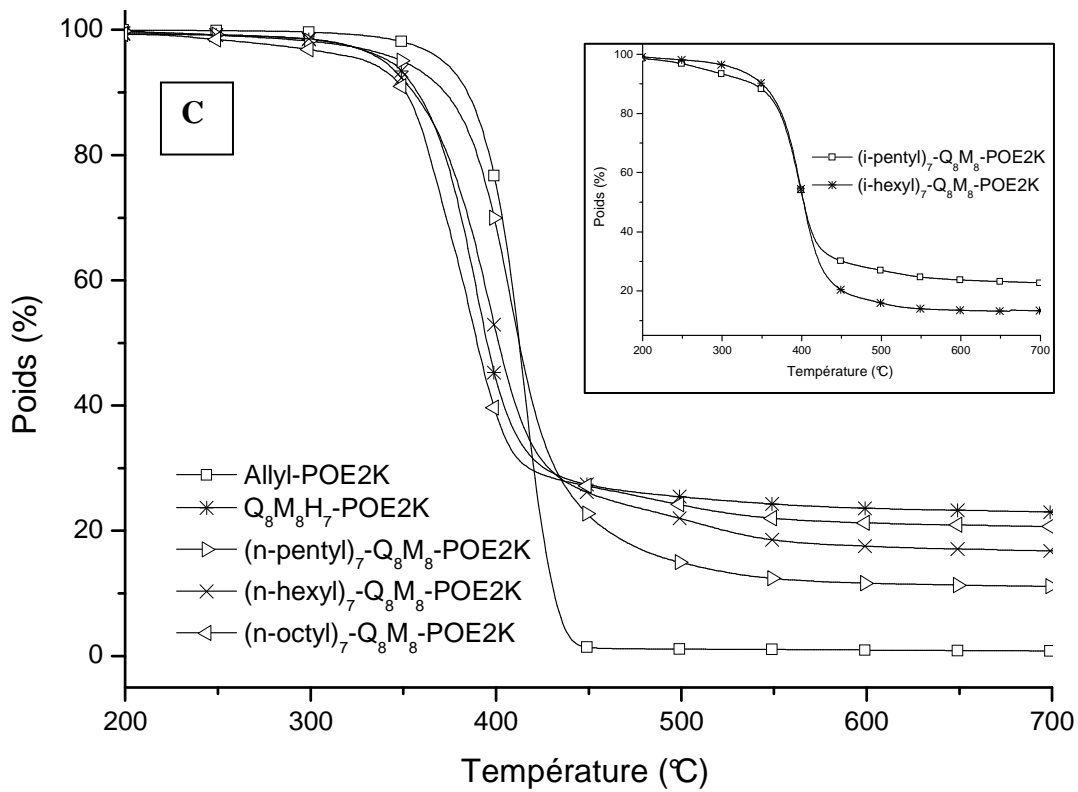
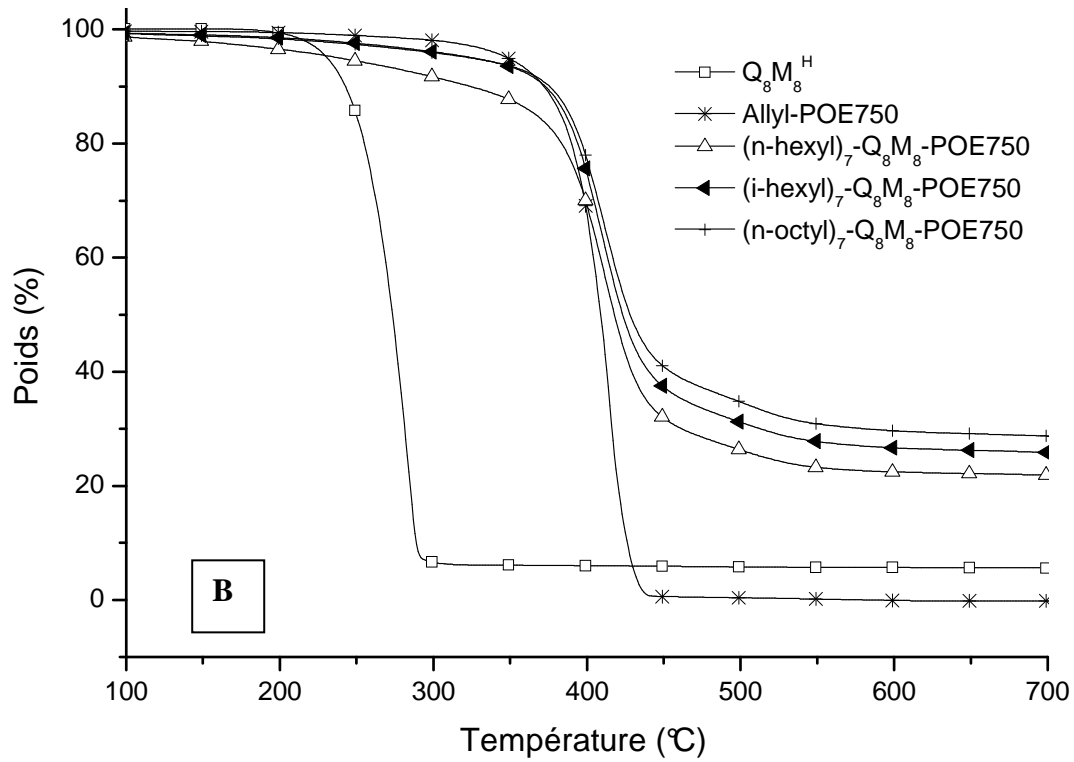
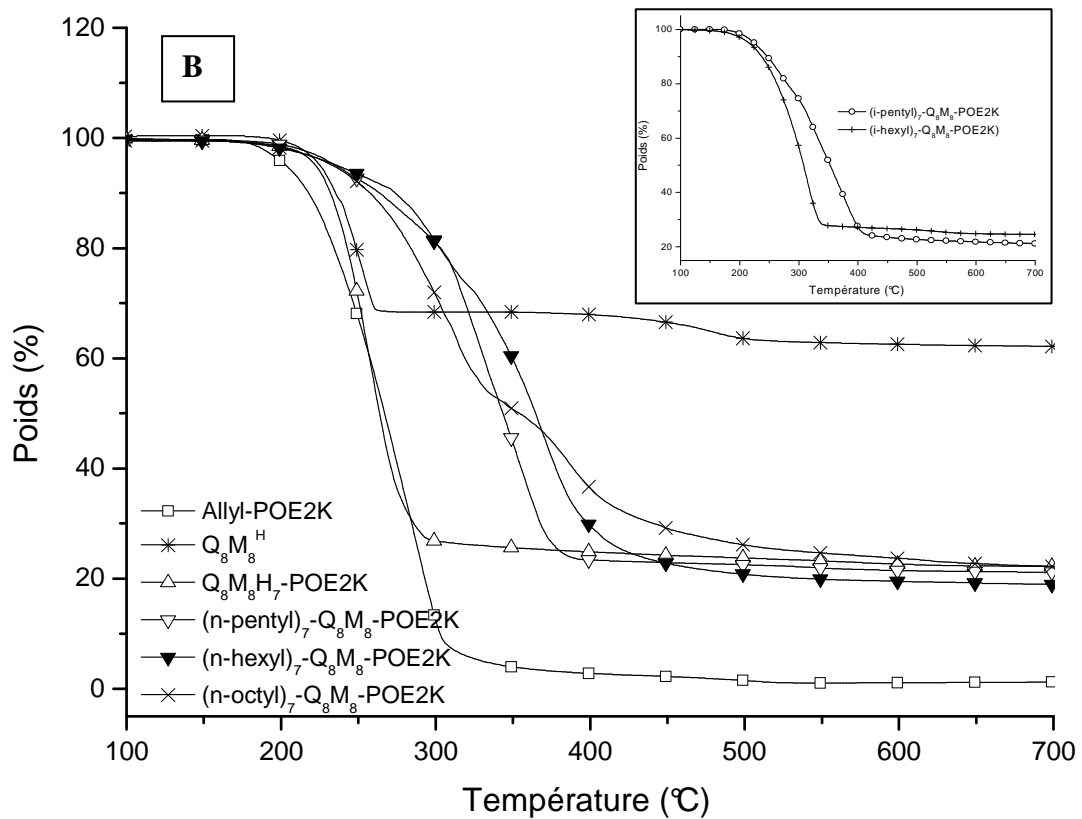
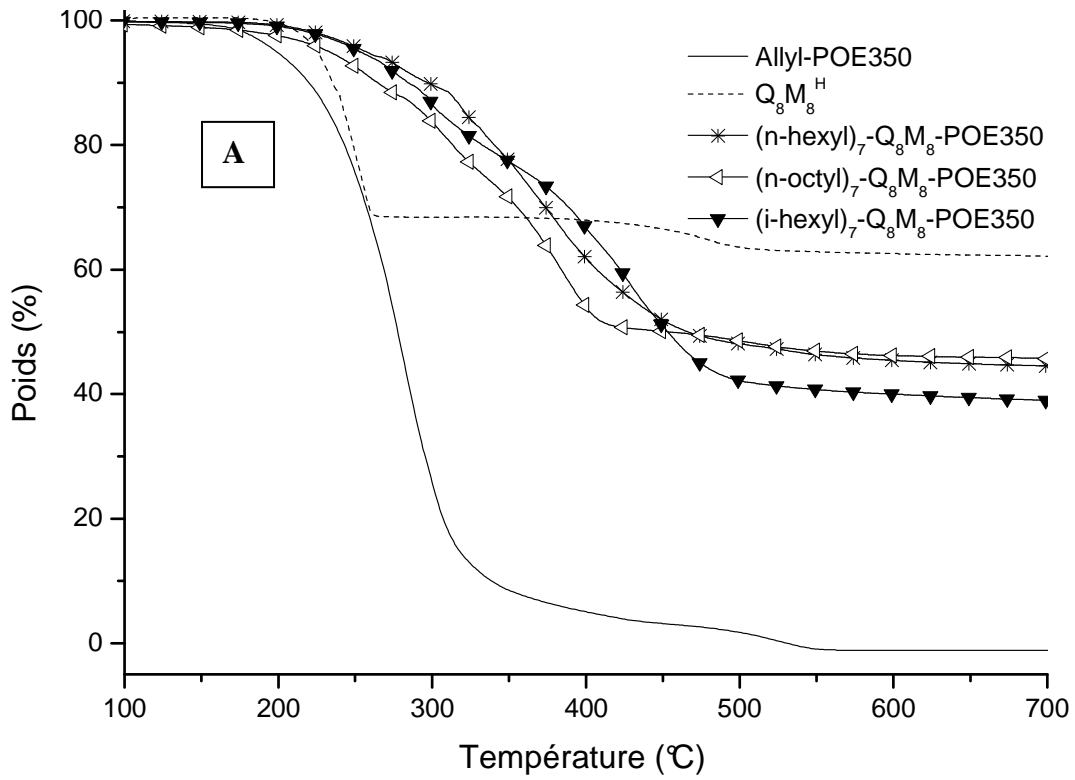


Figure VI-2. Thermogrammes ATG sous azote de $R_7-Q_8M_8-POE$ (les allyle-POE et $Q_8M_8^H$ sont inclus pour comparer) : (A) POE350, (B) POE750, (C) POE2K



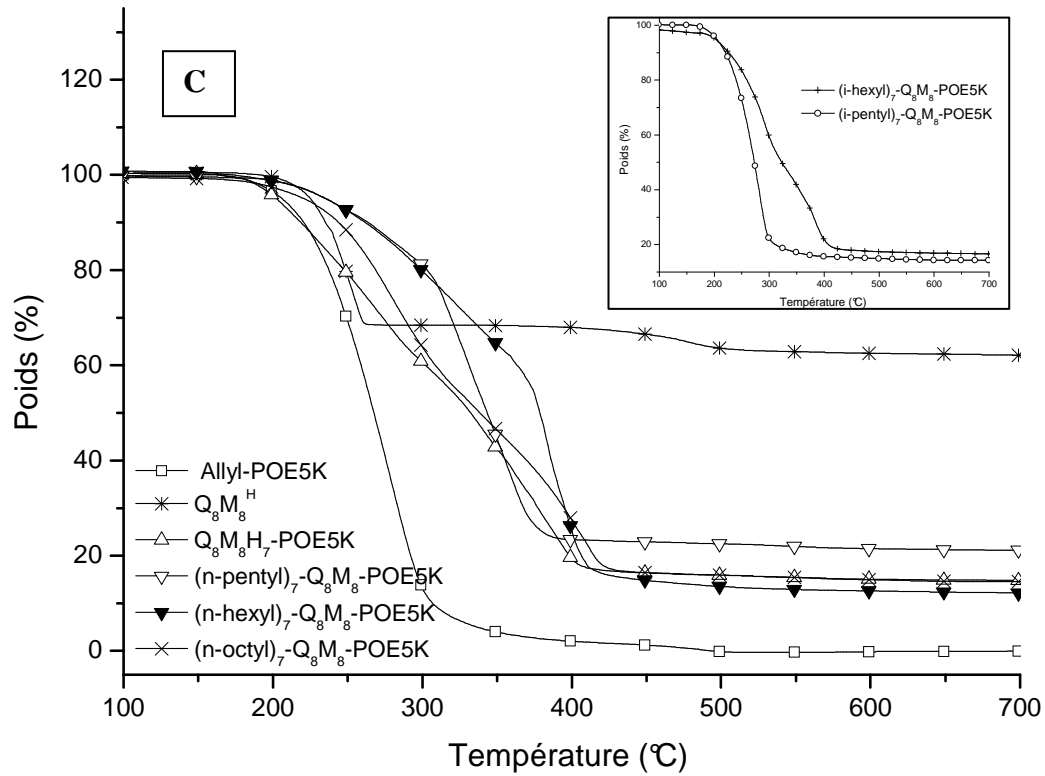


Figure VI-3. Thermogrammes ATG sous air de POSS-POE avec: (A) POE350, (B) POE2K, (C) POE5K

VI.3 Comportement en milieu aqueux des POSS-POE amphiphiles – Chapitre IV

VI.3.1 Mesures de viscosité

Un tube viscosimétrique capillaire Ubbelöhde N° 52500 / 0 (constante $k = 0.0008182 \text{ mm}^2/\text{s}^2$) a été utilisé. Les solutions aqueuses de POSS-POE5K et 2K ont été préparées avec de l'eau déionisée ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) par dilution d'une solution mère ($C = 5 \text{ g/l}$). La solution « mère » est préparée par la méthode de mise en solution directe, c'est-à-dire le POSS-POE est dissous dans l'eau sous agitation magnétique puis sous agitation aux ultrasons pendant une heure. Toutes les solutions servant à effectuer les mesures sont préalablement dépoussiérées par filtration sur un fritté de porosité grossière ($50 \mu\text{m}$). On s'assure d'autre part que le viscosimètre utilisé soit propre, en particulier au niveau du capillaire, et qu'aucune poussière ne s'introduise dans ce dernier lors des différentes manipulations de séchage, rinçage et dilution. L'eau déionisée est introduite dans le viscosimètre de façon à ce que le niveau soit situé entre les deux marques sur le réservoir du viscosimètre. Ce dernier est alors immergé dans un bain thermostaté à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Une attente de 30 minutes est nécessaire afin d'obtenir l'équilibre thermique avant les mesures. Trois ou quatre mesures du temps d'écoulement sont effectuées avec une reproductibilité de l'ordre du dixième de seconde. Le viscosimètre est ensuite séché par courant d'air ou rincé avec la solution à mesurer. La pertinence des mesures et du tube utilisé est effectué par une simple mesure de la viscosité cinématique de l'eau pure à 25°C . Le temps de passage mesuré est de 1094,4s. Le temps d'écoulement est suffisamment long ($> 100 \text{ sec}$) pour pouvoir négliger l'effet d'énergie cinétique, c'est-à-dire la dissipation d'une partie de la pression hydrostatique conférée par l'accélération de la colonne de liquide [1]. La viscosité cinématique est obtenue par l'équation $v = k.t$, où k est la constante du viscosimètre donnée par le fabricant. Pour le tube viscosimétrique capillaire Ubbelöhde N° 52500/0, $k = 0,0008182 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, la viscosité cinématique de l'eau calculée est : $0,0008182 \times 1094,4 = 0,8954 \text{ mm}^2/\text{s}$, ce qui est en bon accord avec la valeur attendue à 25°C selon la courbe $v = f(T)$ de l'eau (figure VI-4).

Les mesures suivantes sont effectuées selon le même protocole, en allant de la solution la plus diluée à la plus concentrée.

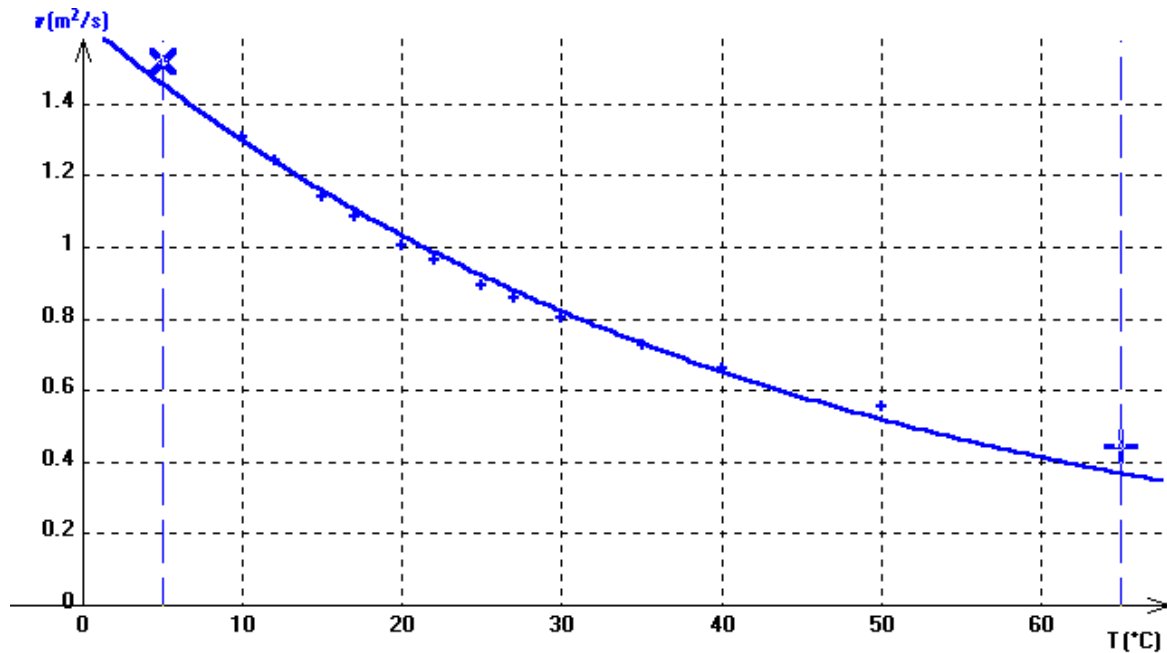


Figure VI-4. Variation de viscosité cinématique de l'eau pure avec la température $\nu = f(T)$ [2]

VI.3.2 Mesures spectrométriques UV-Vis

Les solutions aqueuses de POSS-POE sont préparées à partir d'une solution mère de concentration de 5 g.L^{-1} par dilutions successives.

25 μL d'une solution de DPH 0,4 mM dans le méthanol est ajoutée à 2,5mL de la solution aqueuse de tensioactif de telle sorte que les solutions finales contiennent 1% v/v de méthanol et 0,004 mM de DPH. On laisse les solutions au repos à l'abri de la lumière pendant environ 3h avant toute mesure spectrométrique.

Les solutions aqueuses de tensioactif étudiées contiennent environ 1% de méthanol qui à cette concentration n'influence pas la valeur de CMC [3]. Les échantillons à analyser sont placés dans une cuvette en quartz avec couvercle téflon. Les spectres d'absorption UV-Vis des échantillons POSS-POE/DPH/eau sont enregistrés à température ambiante dans une gamme de longueur d'onde 300-500 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis 2501PC Shimadzu.

VI.4 Application aux systèmes époxy-amine – Chapitre V

VI.4.1 Caractérisation des réactifs (DGEBA, Jeffamine)

VI.4.1.1 Caractérisation du DGEBA

L'équivalent époxy est défini comme le poids en grammes de résine qui contient un équivalent molaire de fonction époxyde. Il peut être déterminé à partir du spectre RMN ^1H du DGEBA (figure VI-5) en se basant sur la méthode de Garcia et Soares [4]. Cette méthode est simple et rapide et peut être utilisée comme alternative à la méthode de dosage conventionnel, même dans le cas de mélange complexe de résine époxy [5].

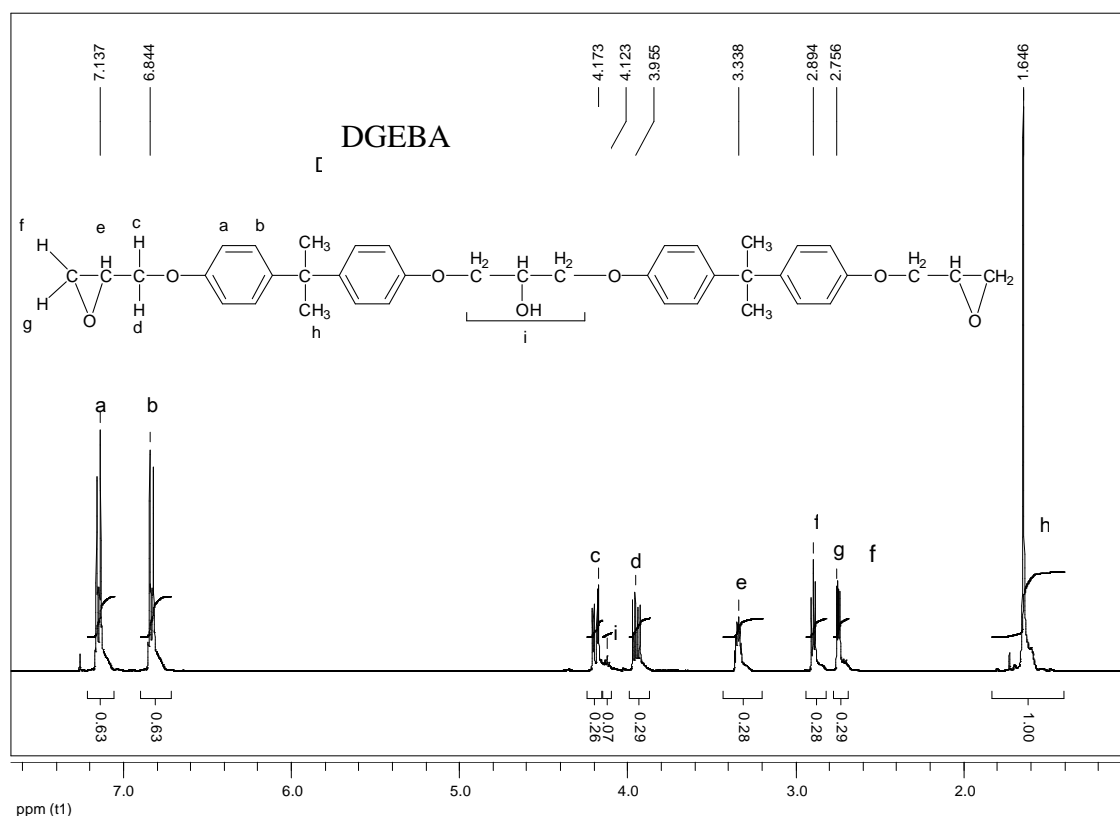


Figure VI-5. RMN ^1H de DGEBA (dans CDCl_3)

L'attribution des signaux de résonance des protons est basée sur les données issues de la littérature sur le même type de résine [4,6-9], le résultat est donné dans le tableau VI-5.

Tableau VI-5. Attribution des protons de la résine DGEBA (CDCl₃).

δ ppm	Proton	Quantités (moles)	Intégrale	Intégrale (x6)	
1,65	H _h	6x(n+1)	1,00	6,00	I ₃
2,76	H _g	2x	0,29	1,74	
2,89	H _f	2x	0,28	1,68	I ₂
3,34	H _e	2x	0,28	1,68	
3,96	H _d	-	0,29	1,74	
4,12	H _i	-	0,07	0,42	
4,17	H _c	-	0,26	1,56	
6,84	H _b	4x(n+1)	0,63	3,78	
7,14	H _a	4x(n+1)	0,63	3,78	I ₁

Nous avons des équations qui relient la masse moléculaire M_n , équivalent époxy ee et le degré de polymérisation n .

$$M_n = 284n + 340 \quad (a)$$

$$ee = 142n + 170 \quad (b)$$

ee peut donc être calculé à partir des intégrales I_1 , I_2 et I_3 correspondant respectivement aux protons aromatiques (H_a ; H_b), époxydes (H_e ; H_f ; H_g) et aux groupements méthyles (H_h).

En établissant les rapports d'intégrales, nous avons :

$$R_1 = \frac{I_1}{I_2} = \frac{4(n+1)}{3} \quad (c)$$

$$R_2 = \frac{I_3}{I_2} = n + 1 \quad (d)$$

L'équation (b) peut être réarrangée et exprimée en fonction des rapports R_1 et R_2 en utilisant les équations (c) et (d) :

$$ee = 96 R_1 + 14 R_2 + 28 \quad (e)$$

En remplaçant les valeurs du tableau 1 dans ces équations, l'équivalent époxy obtenu vaut $ee = 186,8$. Cette valeur est en bon accord avec celle donnée par le fournisseur (186 ± 4 g/équiv.).

Le degré de polymérisation moyen \bar{n} peut être calculé: $\bar{n} = 0,143$ (à partir de l'équation (a)) et $0,130$ (à partir de l'équation (b)). La faible valeur de \bar{n} obtenue est en accord avec la faible intensité du multiplet centré à $\delta = 4,1$ ppm (figure VI-6), attribué aux fragments aliphatiques des chaînes oligomères. Ces valeurs sont proches de la valeur $0,15$ indiquée par le fournisseur.

Le spectre infrarouge du prépolymère DGEBA présenté sur la figure 3 comporte les bandes caractéristiques du monomère DGEBA. Le tableau VI-6 récapitule l'attribution des différentes bandes d'absorption [4,10,11].

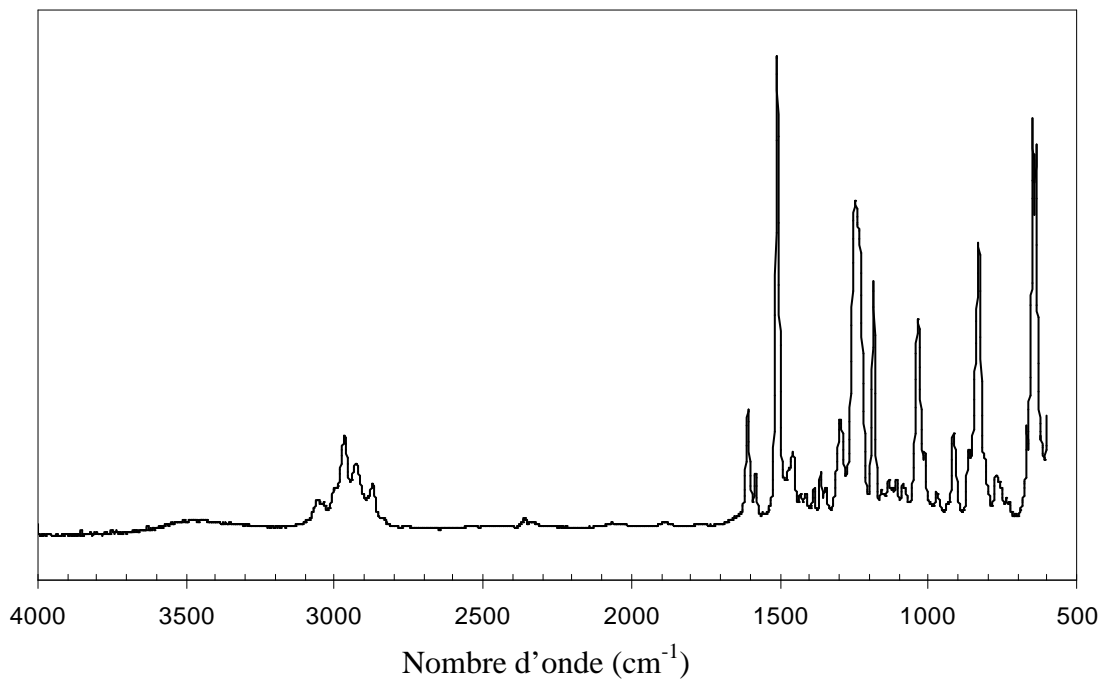


Figure VI-6. Spectre IRTF du prépolymère DGEBA (ATR)

Tableau VI-6. Bandes d'absorption IR des fonctions chimiques de la résine DGEBA

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de vibration
3491	v (O-H)	1358	δ _s (CH ₃ -C-CH ₃)
3067	v _{as} (C-H) aromatique	1291	γ (CH ₂)
2958	v _s (C-H) de CH ₃	1245	v _s (-C-O) de C ₆ H ₅ -O-
2922	v _{as} (C-H) de CH ₂	1183	v (C-O)
2869	v _s (C-H) de CH ₂	1034	v (C-O)
1607	v (C=C) de C ₆ H ₅ -O-	967	δ (C-O)
1506	v (C=C) de C ₆ H ₅ -O-	914	v (cycle oxirane)
1452	v (C=C) de C ₆ H ₅ -O-	830	γ (C-H) aromatique

VI.4.1.2 Caractérisation de la Jeffamine T403

Le spectre RMN ¹H du durcisseur Jeffamine T403 et l'attribution des signaux sont présentés en figure VI-7. Les indices de polymérisation des chaînes polyoxypropylène x, y, z sont tels que x+y+z ≈ 5,3. La masse molaire M_n de la Jeffamine T403 vaut donc 432 g.mol⁻¹. L'équivalent amine est défini comme la masse de l'amine correspondant à un équivalent molaire de fonction NH. Il est égal à M_n/6 = 72 g/équivalent.

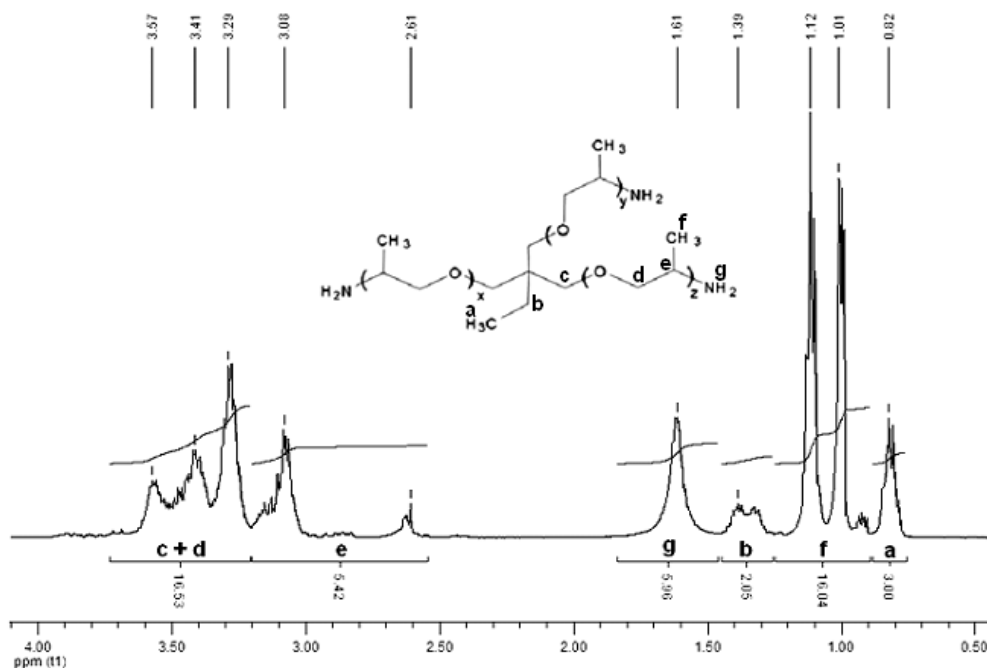


Figure VI-7. Spectre RMN ¹H du durcisseur Jeffamine T403 (CDCl₃).

A partir de l'équivalent époxy et amine, le ratio stoechiométrique de la formulation époxy/amine étudiée correspond à un rapport massique de 2,31g de DGEBA pour 1g de Jeffamine T403.

VI.4.2 Caractérisation des émulsions de DGEBA dans l'eau

VI.4.2.1 Calcul de la quantité minimale de tensioactif requise pour saturer l'interface

La surface d'interface des gouttelettes d'époxy A_p époxy devant être couverte par le tensioactif est la suivante :

$$A_p \text{ époxy} = \pi \times D_p \text{ époxy}^2 \times N_p = 2,05 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 = 2,05 \cdot 10^{23} \text{ \AA}^2$$

où : D_p époxy est le diamètre moyen des particules (dans ce calcul, D_p époxy = 2 μm) et N_p est le nombre de particules ($V_{T \text{ matrice}} / V_{\text{part}}$) avec $V_{T \text{ matrice}}$ le volume pour 100 g d'émulsion, et V_{part} le volume d'une gouttelette.

Si on suppose une aire spécifique par molécule de tensioactif absorbée de 200 \AA^2 [12], on obtient N_{mol} , le nombre de molécules de tensioactif utiles pour saturer l'interface :

$$N_{\text{mol}} = A_p \text{ époxy} / 200$$

La masse de tensioactif $m_{\text{tensioactif}}$ devant être utilisée est donc de :

$$m_{\text{tensioactif}} = (N_{\text{mol}} / N_A) \times M_{\text{tensioactif}} = 0,34 \text{ g} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

où : N_A = nombre d'Avogadro = $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $M_{\text{tensioactif}}$ est la masse molaire du tensioactif (1980 g.mol^{-1} pour le tergitol NP40).

VI.4.2.2 Observation des tailles de gouttelettes époxy en microscopie optique

L'étude de la distribution de la taille des gouttelettes d'époxy dans l'émulsion a été effectuée par observation au microscope optique (Olympus) (avec un objectif à immersion) suivie par un traitement des images à l'aide du logiciel ImageTool UTHSCSA Version 3.00 et du logiciel OriginPro 8.0 (application statistique). Une dilution dans de l'émulsion s'avère nécessaire pour observer les particules distinctement. Afin d'assurer que la dilution ne modifie les caractéristiques de l'émulsion, cette dilution

a été effectuée avec une solution aqueuse contenant le même pourcentage en masse de tensioactif. L'analyse a été réalisée immédiatement après dilution. Les mesures ont été effectuées à une dilution de 2:1 (rapport volumique). Pour l'étude de la stabilité des émulsions dans le temps, les émulsions sont systématiquement agitées manuellement avant dilution et observation au microscope optique.

Le traitement des images est effectué sur un nombre optimal d'images au-delà duquel la distribution en taille n'évolue plus. Une analyse sur 20 images par émulsion est suffisante pour représenter correctement l'émulsion [13].

Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures VI-8 à VI-15.

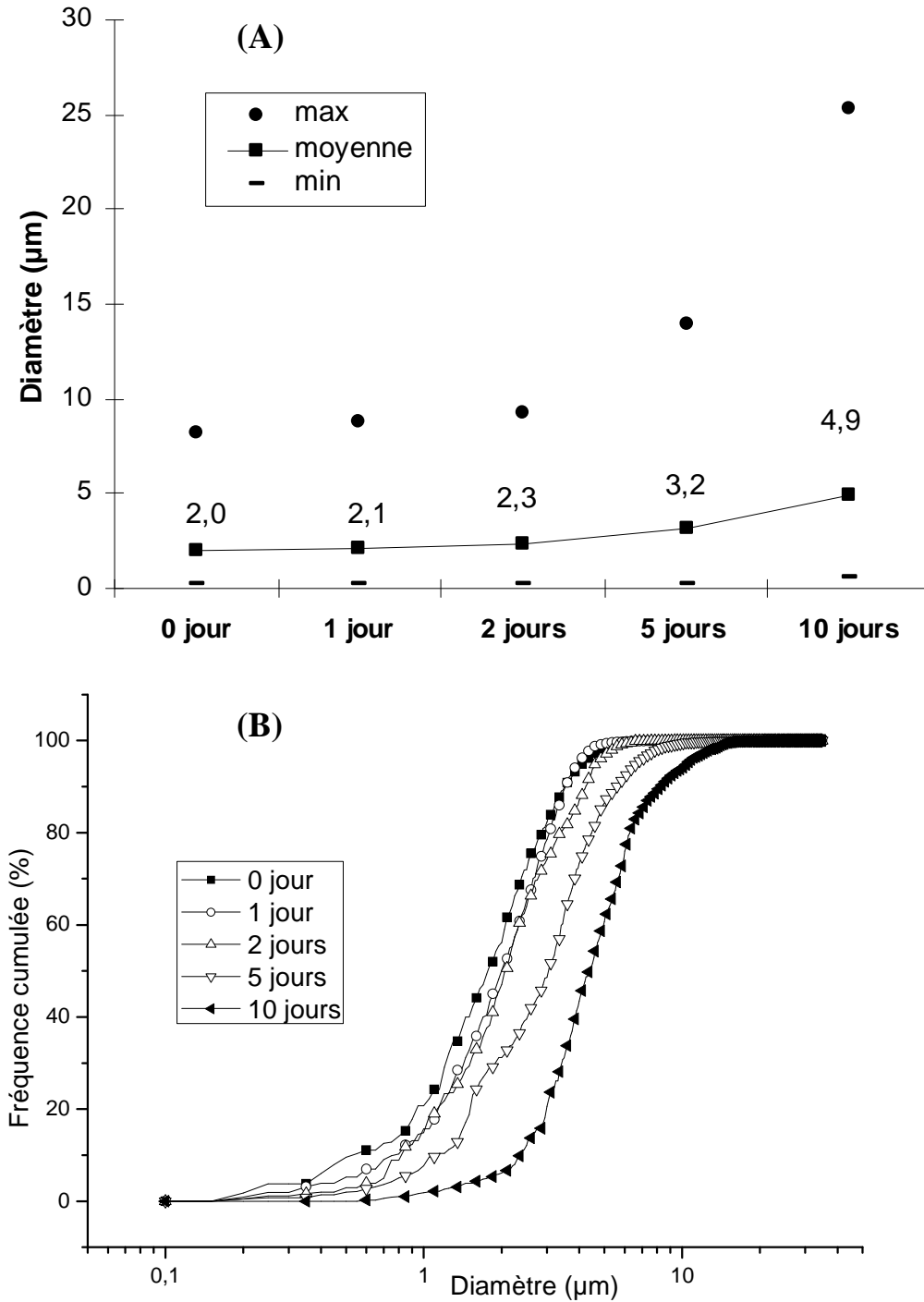


Figure VI-8. Emulsion avec (n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

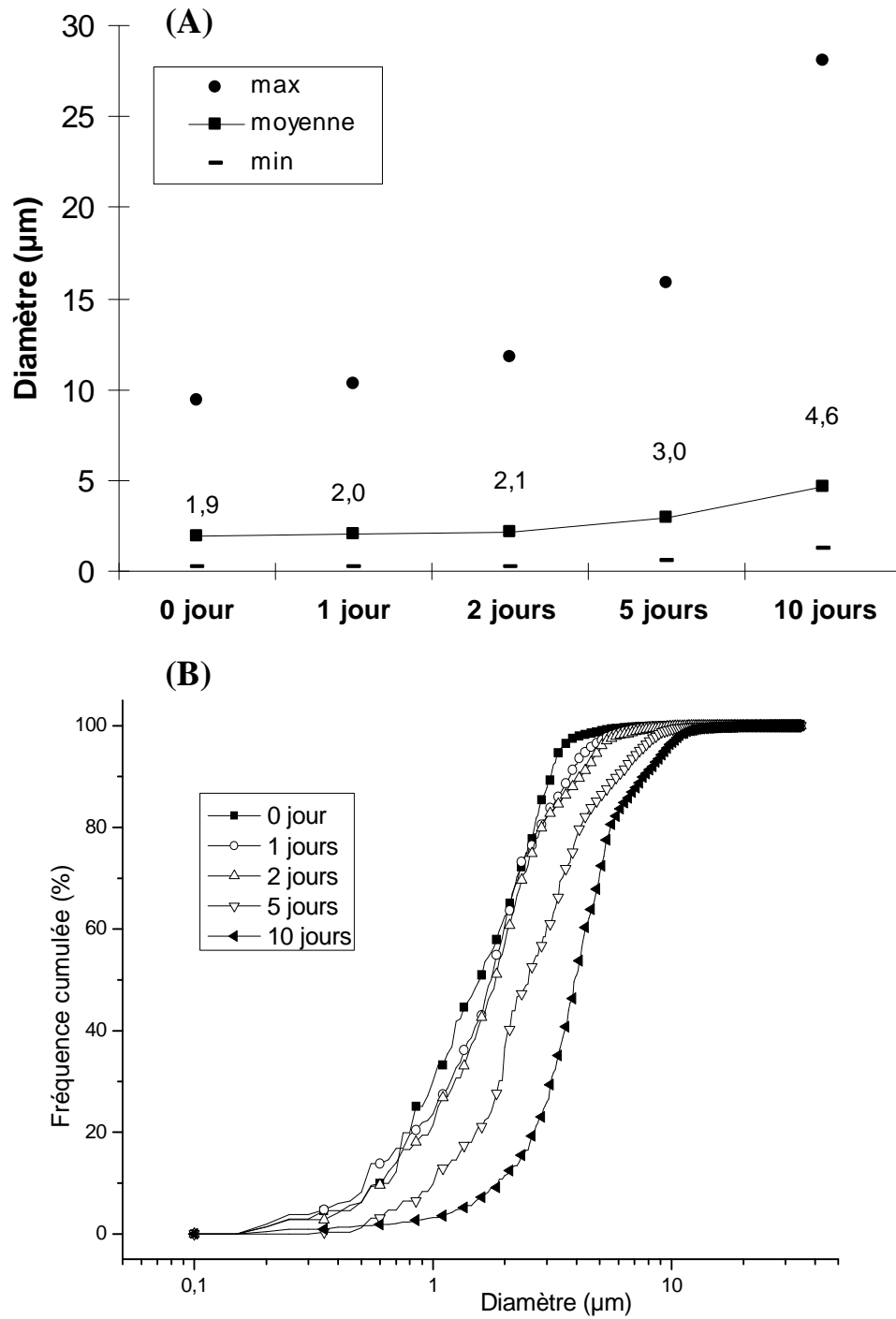


Figure VI-9. Emulsion avec (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

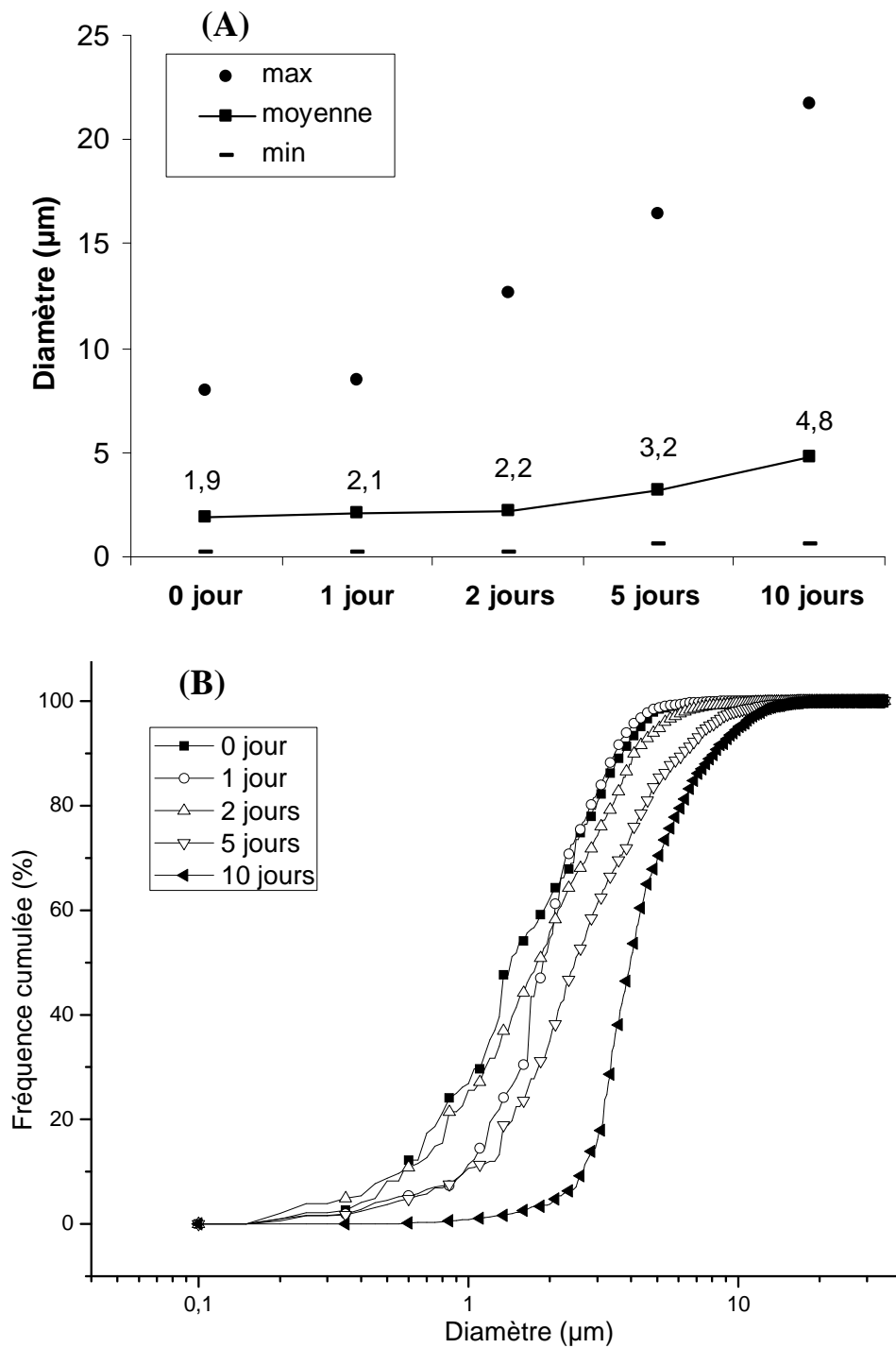


Figure VI-10. Emulsion avec (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

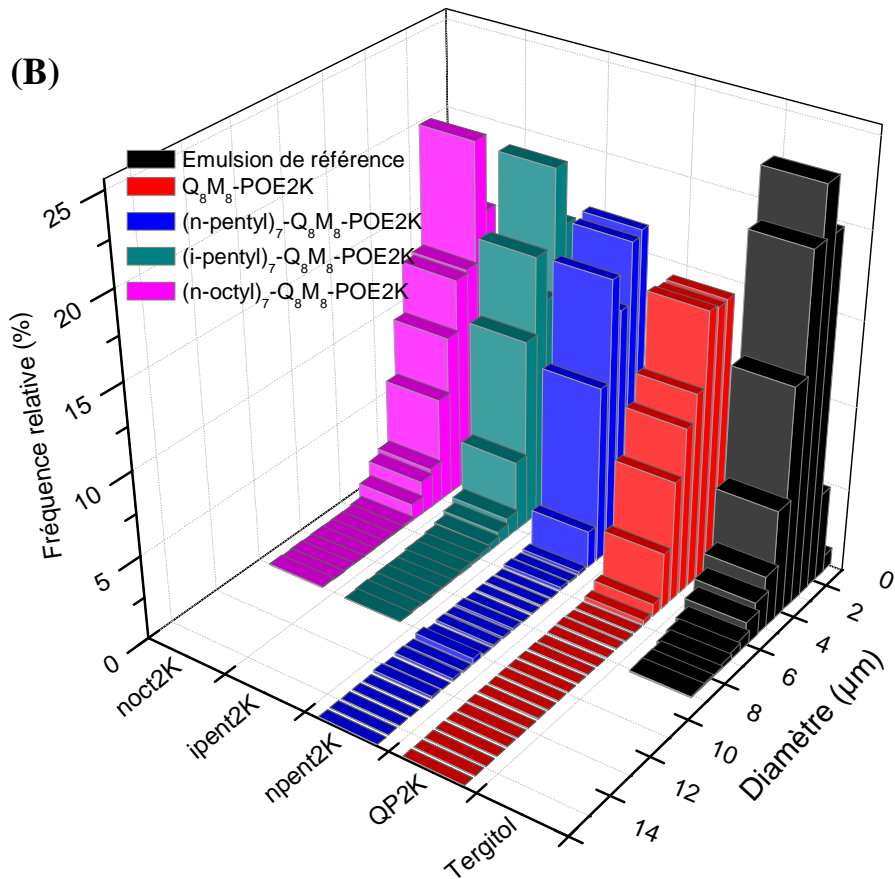
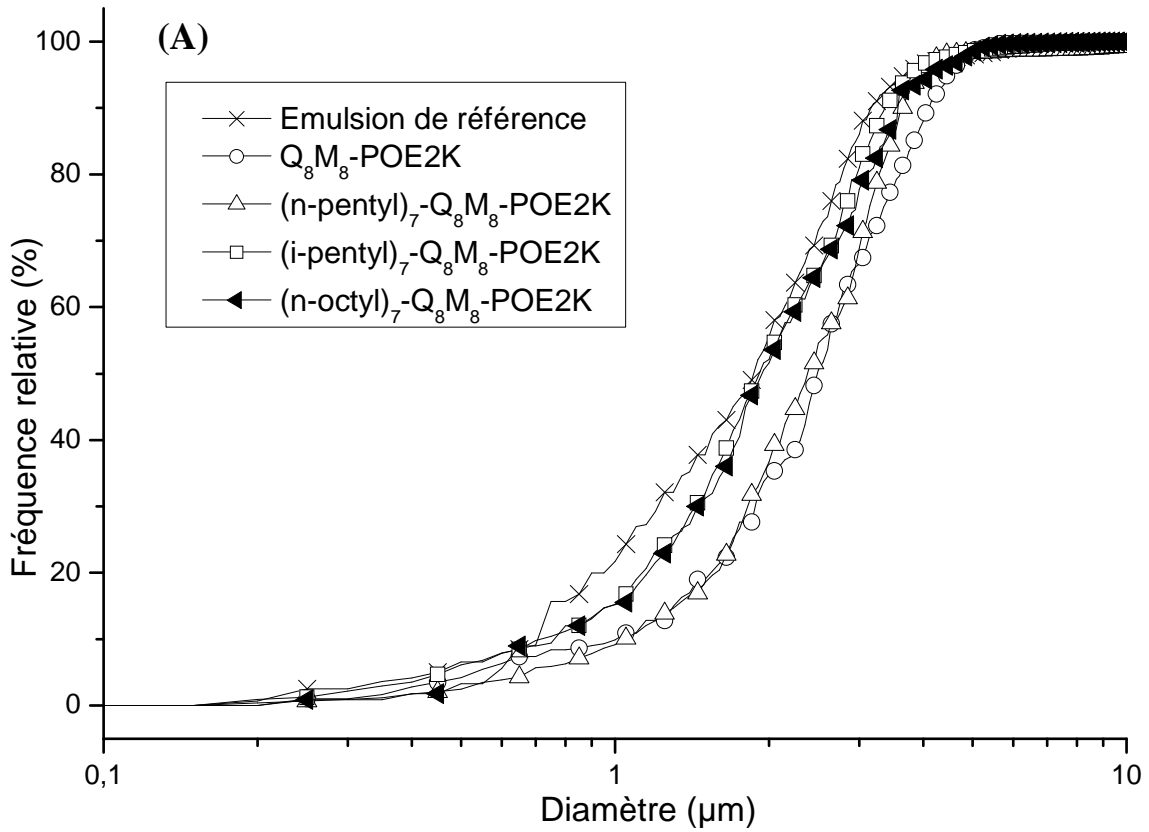


Figure VI-11. Distribution de taille des particules selon le tensioactif utilisé : (A) Fréquence cumulée ; (B) Fréquence relative

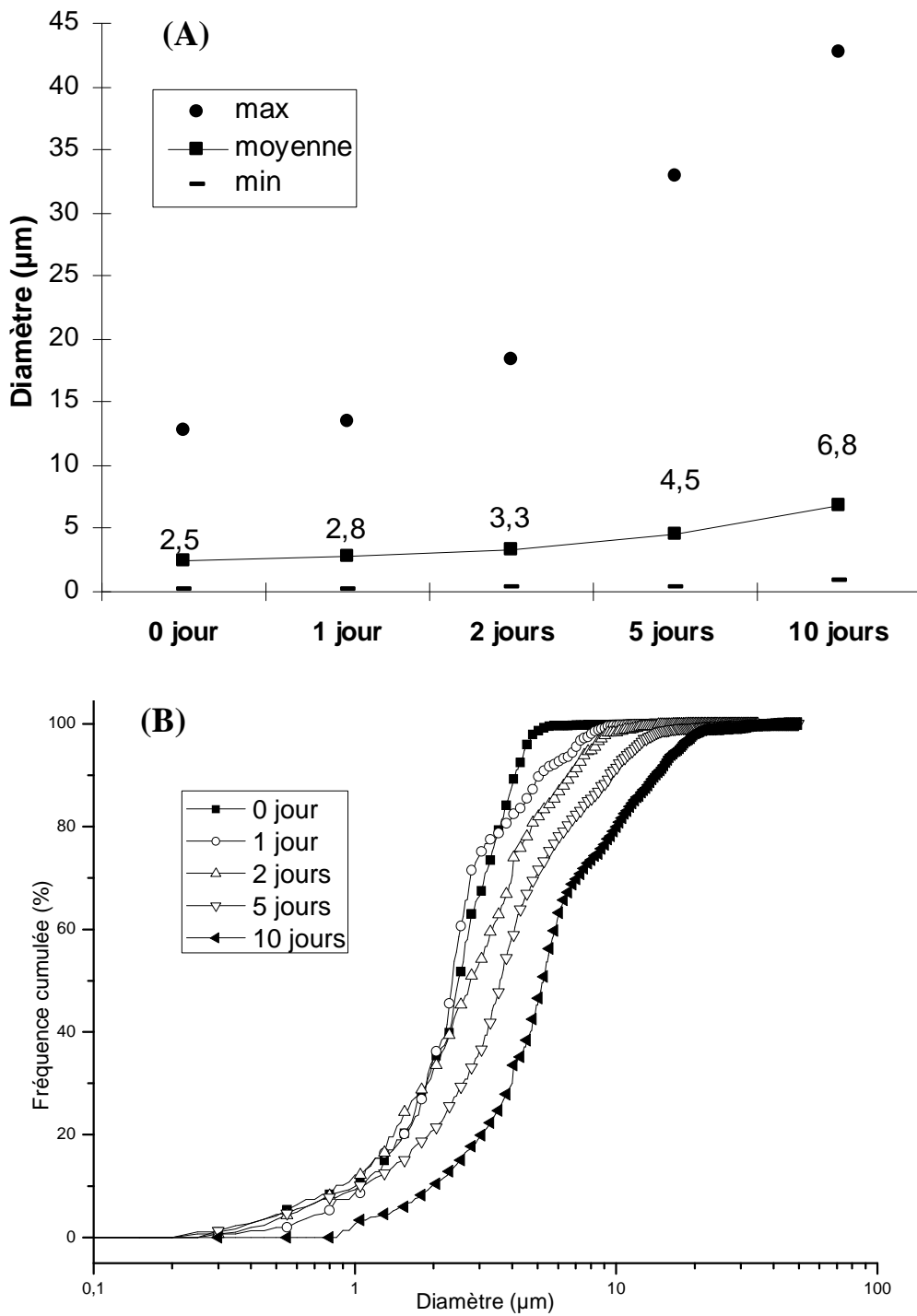


Figure VI-12. Emulsion avec Q₈M₈-POE2K : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

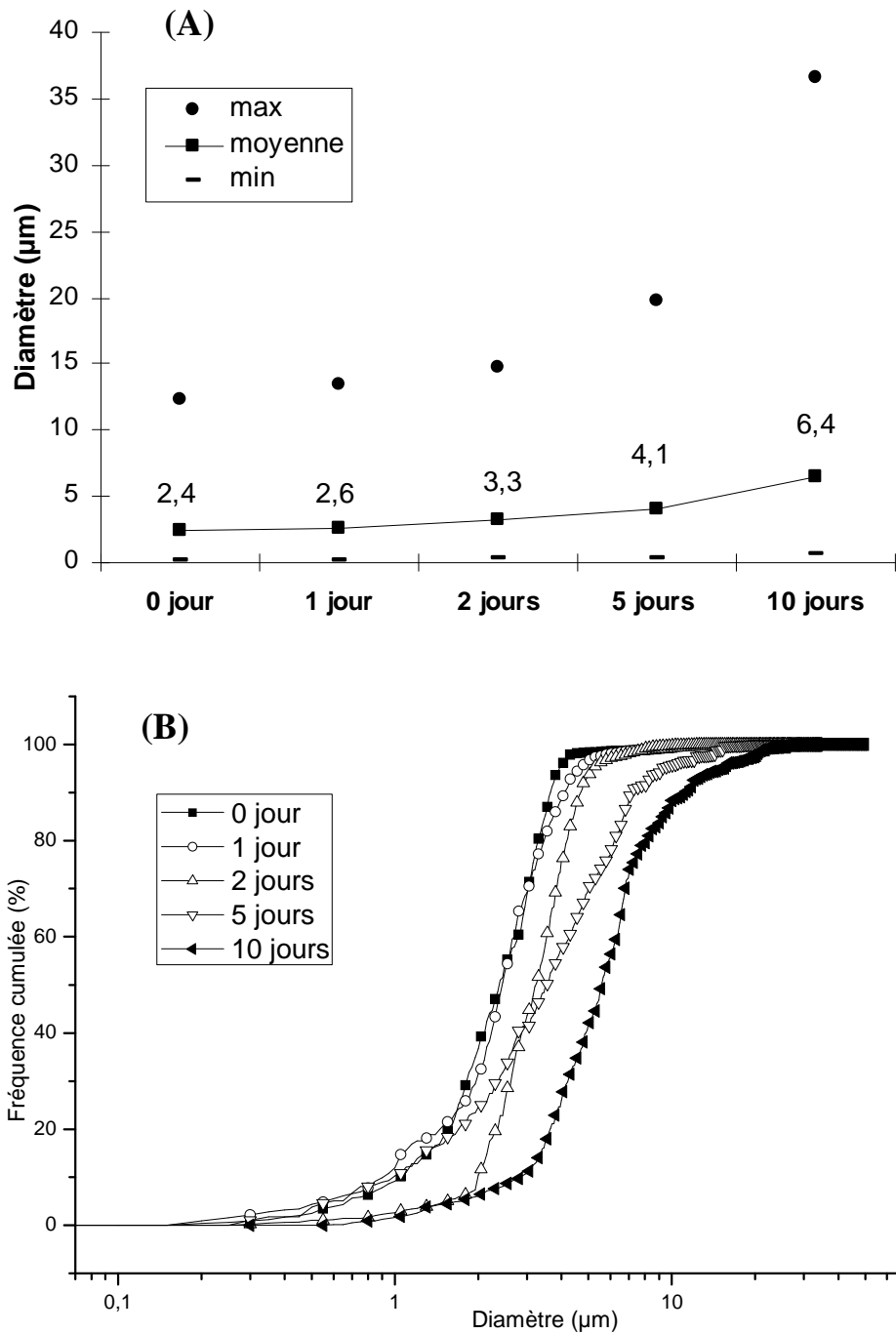


Figure VI-13. Emulsion avec (n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE2K : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

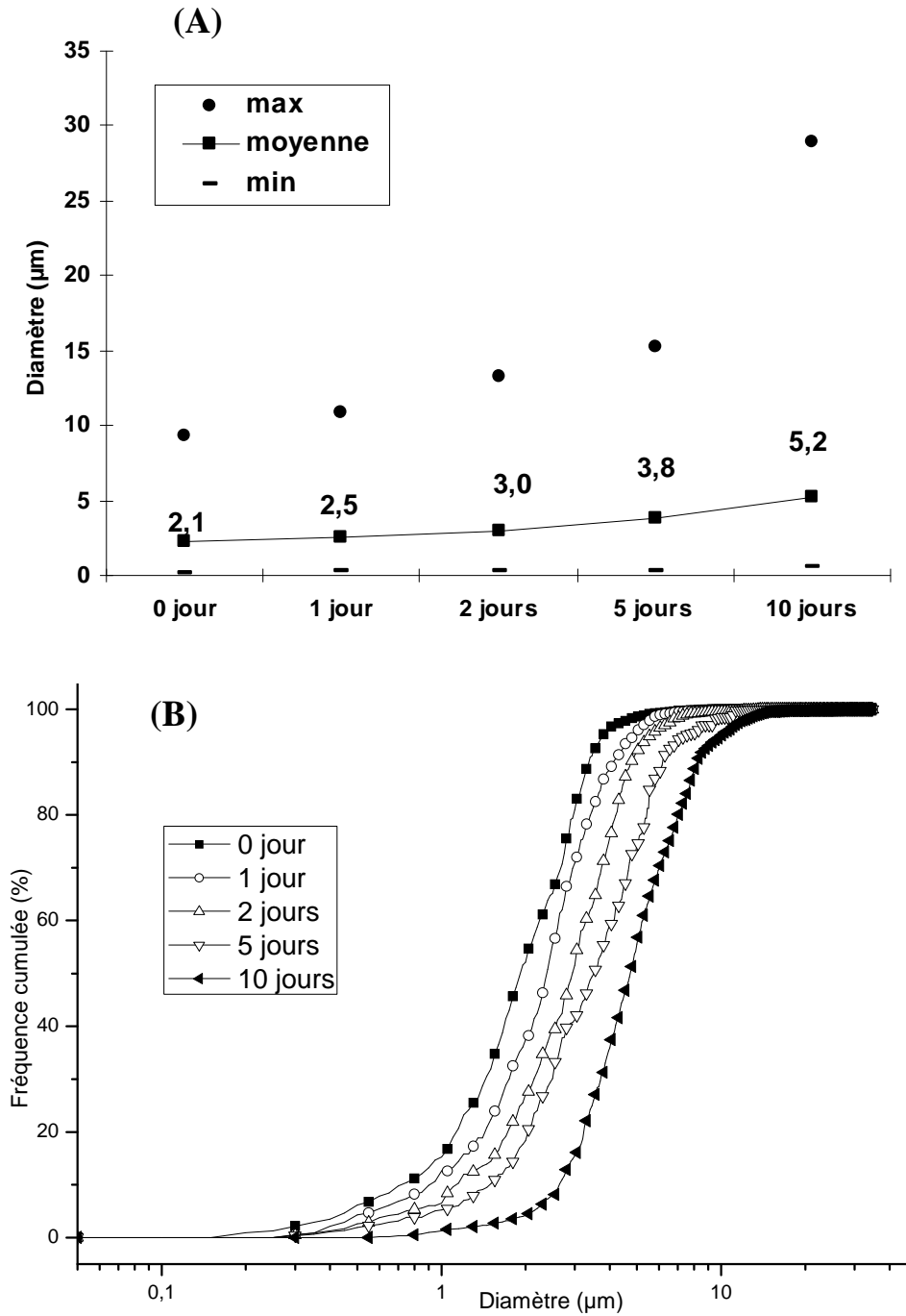


Figure VI-14. Emulsion avec (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE2K : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

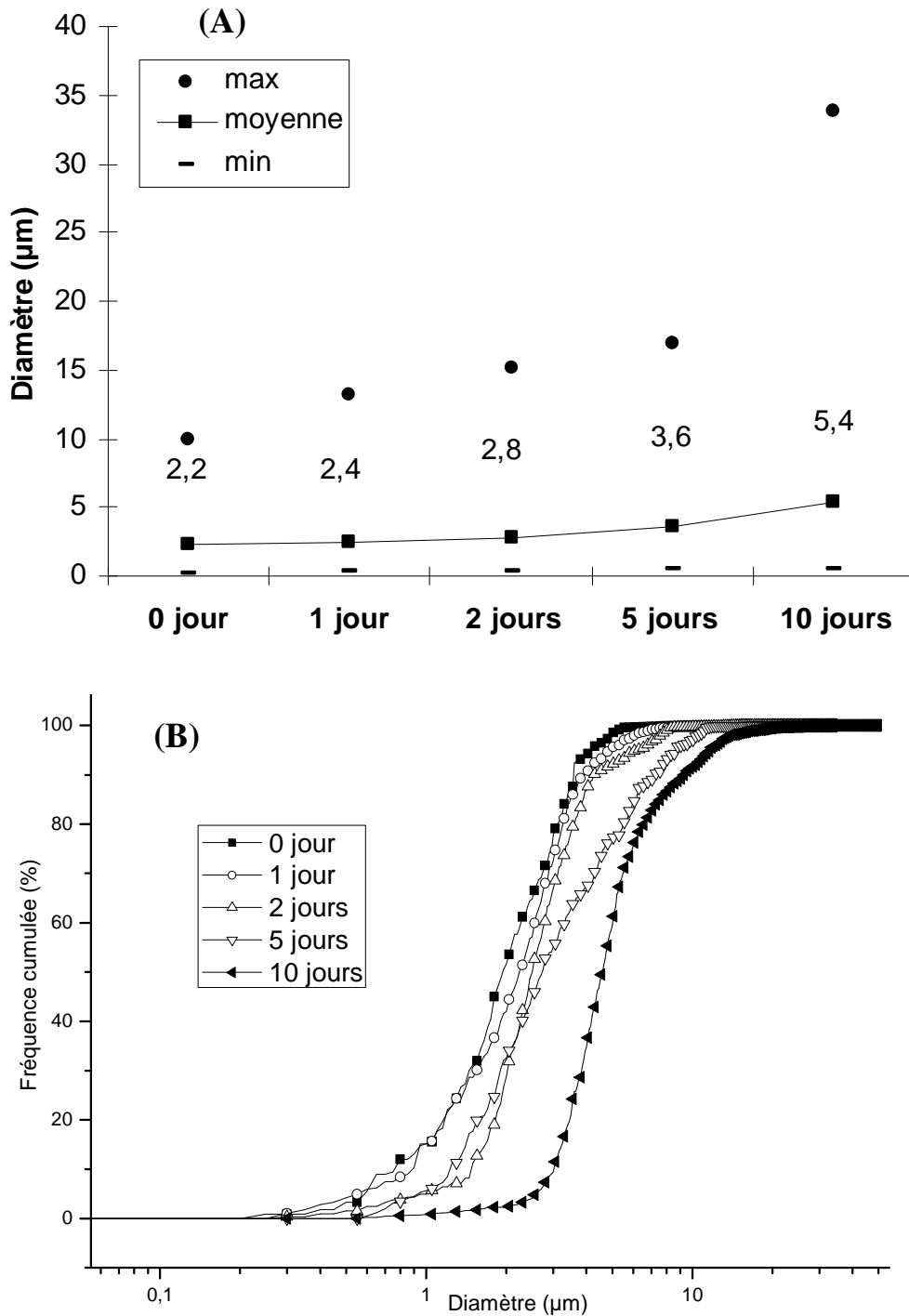


Figure VI-15. Emulsion avec (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE2K : Stabilité dans le temps : A- Evolution du diamètre moyen et des valeurs max. et min. des tailles des gouttelettes ; B- Histogramme cumulé des tailles des particules en fonction de l'âge de l'émulsion

VI.4.3 Elaboration des systèmes époxy-amine

VI.4.3.1 Préparation du système époxy-amine en masse :

Un mélange stoechiométrique DGEBA/Jeffamine (rapport stoechiométrique) est agité pendant 5 minutes. Ensuite, un dépôt en couche mince sur substrat anti-adhésif est réalisé à l'aide d'un tire-film manuel de 200 μ m. La cuisson est effectuée par paliers successifs à 40°C, 60°C et 80°C avec une durée de 2 heures/palier (même conditions de traitement thermique que les systèmes à base eau).

VI.4.3.2 Préparation du système époxy-amine à base eau :

Le mélange DGEBA / émulsifiant (prédispersé dans l'eau à une teneur de 30%) est agité mécaniquement à 1000 tr/min pour obtenir un mélange blanc très épais, puis l'eau est additionnée progressivement sous agitation à haute vitesse (18000 tr/min) pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur grande vitesse de type Ultra-Turax Ika T-25 (outil de dispersion S25KV adapté aux petits volumes). Une quantité stoechiométrique de Jeffamine T403 et une faible quantité d'Edaplan LA413 à raison de 0,1% sont alors ajoutées à l'émulsion fraîchement préparée sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique. Ce mélange est ensuite déposé sur un substrat muni d'une couche anti-adhérente (papier PTFE). L'épaisseur du film est contrôlée à l'aide d'un dispositif de type tire-film manuel (épaisseur humide de 200 μ m). Les films sont séchés à température ambiante pendant 48 h. Un post-traitement est alors effectué à 40°C, 60°C puis 80°C, avec un maintien de 2h pour chaque palier.

VI.4.4 Caractérisation des films réticulés

VI.4.4.1 Mesure des propriétés de surface

L'énergie libre de surface d'un solide constitue une caractéristique importante car elle détermine le niveau potentiel des interactions physiques que le solide est capable d'échanger, en particulier avec d'autres solides ou liquides. La connaissance de ce paramètre est, en effet, précieuse pour la compréhension, l'interprétation et la prévision de nombreux phénomènes de surface et d'interface tels que, par exemple, l'adsorption, le mouillage, l'adhésion, le frottement... Dans le domaine des peintures, des revêtements et

des adhésifs, les interactions du polymère avec le substrat jouent un rôle déterminant, c'est pourquoi la détermination de l'énergie libre de surface présente, dans ces disciplines, un intérêt tout particulier.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un solide, celle-ci adopte une conformation particulière reflétant les interactions entre le solide et le liquide. La forme adoptée par la goutte à l'équilibre correspond à l'énergie libre minimale du système. L'angle de contact θ , défini comme l'angle de raccordement du liquide sur le solide, est représenté sur le Schéma ci-dessous. La mesure de θ a été effectuée en examinant le profil de la goutte à l'aide d'un système optique. La valeur de θ est obtenue par un calcul mathématique prenant en compte la mesure de la hauteur de la goutte, du diamètre interne ainsi que du diamètre de la base de la goutte.

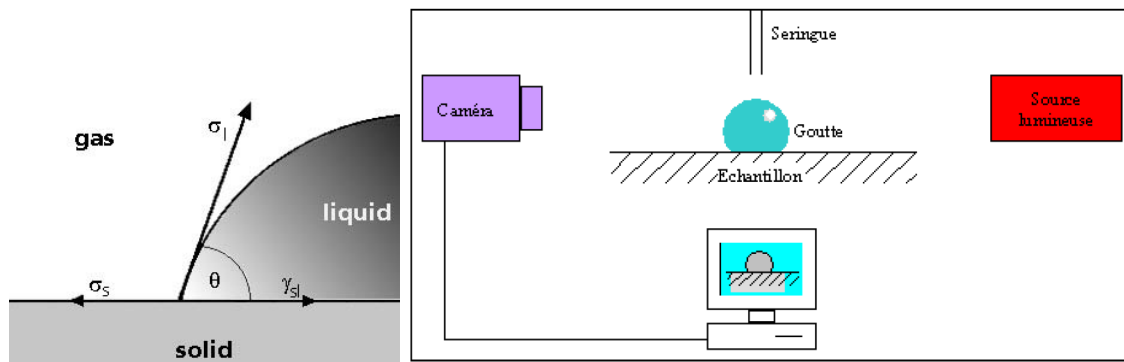


Schéma VI-1. Appareillage pour les mesures de mouillabilité et angle de contact θ à l'équilibre

L'étude d'une surface par la technique des angles de contact consiste à trouver l'énergie de surface du solide γ_s ou de ses composantes à partir de mesures de l'angle de contact de différents liquides dont l'énergie de surface γ_L de ses composantes est connue.

Dans ce travail, nous utilisons le modèle d'Owens – Wendt pour déterminer non seulement l'énergie de surface des films libres, mais aussi la polarité de ces surfaces. Le modèle Owens – Wendt consiste à séparer les énergies de surfaces des liquides et du solide en deux composantes, l'une dite dispersive γ^D et l'autre polaire γ^P . L'énergie de surface totale s'exprime selon :

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P \quad \gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P$$

Les mesures de mouillabilité sont effectuées avec deux liquides A et B de nature différente dont les composantes polaires et dispersives sont connues tels que l'eau et le diiodométhane. Un système de deux équations est obtenu avec ces deux liquides A et B. Les inconnues sont les composantes polaire et dispersive de la phase solide.

$$\gamma_{L_A} \cdot (1 + \cos \theta_A) = 2\sqrt{\gamma_{L_A}^D \cdot \gamma_S^D} + 2\sqrt{\gamma_{L_A}^P \cdot \gamma_S^P}$$

$$\gamma_{L_B} \cdot (1 + \cos \theta_B) = 2\sqrt{\gamma_{L_B}^D \cdot \gamma_S^D} + 2\sqrt{\gamma_{L_B}^P \cdot \gamma_S^P}$$

Par la moyenne géométrique des composants polaires du solide et du liquide, Owens et Wendt [14] ont abouti à la relation suivante :

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = \frac{\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D}$$

dans laquelle γ_S^D : composante dispersive ; γ_S^P : composante non-dispersive

L'énergie de surface est estimée en traçant la ligne droite correspondant à la fonction suivante $\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}} = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\sqrt{\gamma_L^D}}\right)$. La pente de la droite nous donne la composante polaire γ_S^P tandis que l'ordonnée à l'origine fournit la valeur de la composante dispersive γ_S^D .

Les caractéristiques de l'eau et du diiodométhane sont données dans le tableau VI-7.

Tableau VI-7. Energie libre de surface des liquides utilisés

Liquide	Energie de surface [mJ/m ²]		
	γ_L^D	γ_L^P	γ_L
Eau	21.6	51.0	72.6
Diiodométhane	48.5	2.3	50.8

Appareillage : En pratique, une goutte de liquide (0,5 μ L) est déposée automatiquement à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser. L'appareillage utilisé, DIGIDROP Contact Angle Meter, est muni d'une caméra permettant de prendre une photo de la goutte après dépôt, à un même intervalle de temps (2s). Le logiciel WINDROP ++ permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images et de mesurer l'angle de contact (la hauteur et le diamètre de la

goutte également). Pour chaque valeur d'angle de contact, on effectue une moyenne de 3 mesures à différentes positions de la surface considérée.

VI.4.4.2 Mesures de transmittance dans le visible

Des mesures optiques par spectrométrie UV-Visible ont été effectuées afin d'évaluer l'état de dispersion des POSS. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu dans la gamme de longueur d'onde de 800 à 400 nm, à une vitesse de balayage de $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Le pourcentage de transmittance a été ainsi déterminé à trois longueurs d'onde du visible différentes : 490, 530 et 600 nm.

Références

- [1] S.H. Pinner, *A practical course in Polymer Chemistry*, Pergamon, **1961**
- [2] R.C. Weast, M.J. Astle, *Handbook of Chemistry and Physics 1980-1981*, 61st Ed., CRC Press
- [3] D.A. Edwards, R.G. Luthy, Z. Liu *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 127-133
- [4] F.G. Garcia, B.G. Soares *Polymer Testing* **2003**, 22, 51-56
- [5] T.M.H. Nguyen *Thèse de Doctorat*, Université du Sud-Toulon Var, **2007**
- [6] J.D. Dorsey, G.F. Dorsey, A.C. Rutenberg, L.A. Green *Anal. Chem.* **1997**, 49, 1144-1145
- [7] F. González, C. Perez, P. Ortiz *Revista CENIC Ciencias Quimicas* **1998**, 29, 119
- [8] D. Gulino, J. Galy, J.P. Pascault, L. Tighzert, Q.T. Pham *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 411-429
- [9] S.A. Garera, A.C Corbu., C. Deleanu, H. Iovu *Polym. Test.* **2006**, 25, 107-113
- [10] A. Cherdoud-Chihani, M. Mouzali, M.J.M. Abadie *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69, 1167-1178
- [11] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P.Y. Cheval, J. Lacoste *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 1247-1255
- [12] P.K. Misra, P. Somasundaran *J. Surfactants Deterg.* **2004**, 7, 373-378
- [13] N. Chaoui, *Thèse de Doctorat* Université du Sud Toulon Var, **2008**
- [14] D.K. Owens, R.C. Wendt *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13, 1741-1747

Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle classe de tensioactif hybride organiques/inorganiques POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) greffé poly(oxyde d'éthylène), désignés POSS-POE.

La synthèse de deux familles de POSS amphiphiles, (Cy-pentyle)₇T₈-POE et R₇-Q₈M₈-POE (R = C5 à C8) a été étudiée. La synthèse des (Cy-pentyle)₇T₈-POE a été effectuée selon la voie « *corner-capping* » à partir des POSS précurseurs de type (Cy-pentyle)₇T₈X (X= Cl, I, NH₂, H). Les résultats ont montré que seuls les POSS précurseur possédant des groupements réactifs Si-I et Si-H permettent de greffer la chaîne POE. Les rendements de greffage ne sont que de l'ordre de 40% en produit brut. Les difficultés rencontrées dans la voie « *corner-capping* » sont attribuées à l'encombrement stérique des substituants cyclopentyle de la cage.

La deuxième famille de POSS amphiphiles, les cubes silsesquioxanes de type R₇-Q₈M₈-POE, a été synthétisée par hydrosilylation de l'octa(dimethylsiloxy)-octasilsesquioxane (Q₈M₈^H) en deux étapes. La première étape, consistant à préparer le Q₈M₈H₇-POE par greffage d'une seule chaîne POE sur le cube, a été réalisée avec un rendement élevé (> 80 %), et ce pour les quatre POE étudiés (POE 350, 750, 2K et 5K). On observe lors de cette étape, la formation du produit secondaire de type β-addition en faible proportion (environ 10%). Les conditions optimales de synthèse permettent d'éviter la formation de produits de multi-substitution et l'isomérisation de l'allyle-POE. Dans la seconde étape, les groupements Si-H restants ont été remplacés par des groupements alkyles de taille et de nature différentes via la réaction d'hydrosilylation avec les alcènes correspondant. Des rendements élevés compris entre 84 et 95 % ont été obtenus pour seize produits qui peuvent être divisés en cinq séries de POSS-POE, selon la nature des groupements hydrophobes :

- ✓ Série (n-pentyle)₇-Q₈M₈-POE 2K, 5K
- ✓ Série (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE 2K, 5K
- ✓ Série (n-hexyle)₇-Q₈M₈-POE 350, 750, 2K, 5K
- ✓ Série (i-hexyle)₇-Q₈M₈-POE 350, 750, 2K, 5K
- ✓ Série (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE 350, 750, 2K, 5K

Ces POSS-POE amphiphiles dont la balance HLB est modulable (par le choix du groupement alkyle et la longueur de chaîne POE) nous permettra de sélectionner les meilleurs candidats pour des applications en tant qu'émulsifiant après les avoir caractérisés (propriétés physico-chimiques et en solution).

Enfin, pour des raisons de grand rendement et de facilité des synthèses, la deuxième voie de synthèse, à savoir l'hydrosilylation, a été retenue pour la préparation des POSS-POE amphiphiles pour des finalités d'émulsification.

L'analyse des POSS-POE par diffraction de rayons X aux grands angles (WAXD) a permis de mettre en évidence que les chaînes POE cristallisent selon la même structure cristalline que dans l'homopolymère POE. Même si les cages POSS sont exclues des lamelles cristallines, un ordre à courte distance entre les cages POSS avec un certain degré d'interdigitation entre les chaînes alkyle a pu être mis en évidence. Le degré d'organisation des cages POSS dépend de la longueur de la chaîne POE. Un système époxy amine à base aqueuse incorporant ces unités POSS-POE a été développé. Les films réticulés obtenus présentent de bonnes propriétés thermiques et une hydrophilie de la surface nettement inférieure en comparaison des films préparés à partir de l'émulsifiant conventionnel.

L'étude du comportement thermique des POSS-POE par DSC a mis en évidence les points suivants :

- ✓ Les cages POSS, par leur encombrement perturbent la cristallisation des chaînes POE mais n'inhibent pas totalement la cristallisation
- ✓ Les groupements alkyles (C5-C8) liés à la cage POSS présentent des effets mineurs sur la cristallisation/fusion des POSS-POE étudiés
- ✓ La transition vitreuse est influencée par la taille de la chaîne POE, par la présence de la cage POSS et par la structure (nombre de carbones et ramification) des groupements alkyles liés à la cage.

La stabilité thermique des POSS-POE sous air et sous azote a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Sous azote, les cubes $R_7Q_8M_8$ ont tendance à augmenter la stabilité thermique des chaînes POE de faible masse molaire (350 g/mol) mais ont un effet déstabilisant dans le cas des chaînes POE plus longues (> 350 g/mol). Sous air, les POSS-POE les plus stables présentent une chaîne alkyle hydrophobe en C6. La ramification des chaînes alkyle a un effet négatif sur la stabilité thermique.

Le comportement associatif des POSS-POE dans l'eau a été étudié par viscosimétrie et par mesure de solubilisation de molécule sonde hydrophobe. La formation d'agrégats

micellaires à partir d'une concentration comprise entre 10^{-4} et 4×10^{-4} mol/L, selon la longueur des chaînes POE et des groupements hydrophobes, a été mise en évidence. Les résultats ont révélé que la ramification des chaînes alkyles n'a pas d'effet significatif sur la viscosité intrinsèque mais conduit à un accroissement de viscosité aux concentrations élevées beaucoup plus spectaculaire et également à la formation des micelles à des concentrations nettement plus faibles que leurs homologues linéaires. Les ramifications semblent donc favoriser les interactions intercages.

Les propriétés émulsifiantes de ces POSS-POE vis-à-vis d'un prépolymère DGEBA sont comparables à un tensioactif non ionique conventionnel nonylphénoxy polyéthoxyéthanol. Une ramification de la chaîne alkyle induit une diminution significative de la taille des gouttelettes. Parmi les POSS-POE étudiés, la qualité de la dispersion apparaît optimale avec les structures les plus volumineuses. Les émulsions les plus stables sont obtenues à partir de (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K et (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K.

Des systèmes époxy amine à base aqueuse incorporant des POSS-POE comme agent émulsifiant ont été développés. Nous avons également observé des T_g systématiquement inférieures à la T_g du système référence. Ce résultat a été attribué à un effet retardateur des POSS-POE localisés aux interfaces, sur la diffusion des chaînes amines au sein des gouttelettes de DGEBA ou à un effet plastifiant des POSS-POE. Les analyses DSC ont mis en évidence une tendance à s'organiser en agrégats cristallins des POSS-POE lors de la formation du film. Cependant, dans les limites de la sensibilité de l'analyse DSC, aucun agrégat cristallin n'a pu être détecté pour les films formés avec le (i-pentyle)₇-Q₈M₈-POE5K et le (n-octyle)₇-Q₈M₈-POE5K. Ces résultats suggèrent une bonne compatibilité de ces POSS-POE avec la matrice polymère. Les films réticulés obtenus présentent de bonnes propriétés thermiques et une hydrophilie de la surface nettement inférieure en comparaison des films préparés à partir de l'émulsifiant conventionnel.

Afin d'approfondir la connaissance des ces systèmes, il serait intéressant de caractériser plus précisément les agrégats micellaires de POSS-POE dans l'eau par diffusion de la lumière ou microscopie électronique en transmission (MET) afin de définir en particulier la forme de ces agrégats : micelles sphériques, cylindriques, vésicules... De même, il serait nécessaire de clarifier si les valeurs de T_g sensiblement plus faibles des systèmes POSS-POE sont dues à un degré de réticulation plus faibles du système final ou à un effet plastifiant des POSS-POE. Une meilleure connaissance de la distribution et de l'organisation des POSS-POE au sein du film pourrait apporter des éléments de réponse.