

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **29 nov 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame Laetitia BOURGEOIS**

Titre de la thèse : Etude des tétrazènes comme amorceurs de polymérisation radicalaire conventionnelle : vers des polymères N-fonctionnalisés

Résumé



Ce projet porte sur le rôle des tétrazènes comme amorceurs de polymérisation radicalaire conventionnelle. La fonction tétrazène est composée de quatre atomes d'azote liés successivement, ce qui fournit trois liaisons N-N consécutives. Sa nature tétravalente offre une polyvalence structurelle et des propriétés et réactivités modulables. Sa décomposition sous chauffage, irradiation ou par l'ajout d'un agent activant (acide, agent électrophile, métal) conduit à l'extrusion de diazote et à la formation de radicaux aminyles dont l'implication dans l'amorçage de la polymérisation radicalaire est intéressante à étudier. Notre groupe de recherche a une expertise dans les composés riches en azote, en particulier les tétrazènes, qui peuvent être obtenus par oxydation des hydrazines. Le (E)-1,1,4,4-Tétraméthyl-2-tétrazène (TMTZ) est le plus simple des tétrazènes substitués, stable à température ambiante. En utilisant la monochloramine comme agent oxydant, il a été préparé avec un bon rendement et un haut degré de pureté à partir de la diméthylhydrazine non symétrique (UDMH). Ce projet s'est concentré sur la réactivité du TMTZ et son rôle en tant qu'amorceur de polymérisation radicalaire. Sa capacité à amorcer a été étudiée sous chauffage avec ou sans agent activant et sous irradiation. Le méthacrylate de méthyle (MMA) a été choisi comme monomère pour optimiser les conditions expérimentales. 98% de conversion en MMA ont été obtenus à 70 °C après 3 heures de réaction en utilisant le système TMTZ/anhydride acétique comme amorceur. Grâce à l'analyse des bouts de chaînes des polymères par diverses techniques de caractérisation, la présence d'un groupement tétrazène a été identifiée. Des mécanismes plausibles ont été proposés pour la formation d'un radical C-centré α -tétrazène. L'étude a été étendue à plusieurs monomères. La nature nucléophile du radical α -tétrazène rend la polymérisation des monomères électrophiles plus facile

que celle des monomères nucléophiles. La décomposition du bout de chaîne tétrazénique permet de contrôler la dépolymérisation du polymère et donc son recyclage en monomères. Selon les conditions expérimentales, sa décomposition peut également former des macroradicaux, qui ont conduit à des polymères diblocs. Cela ouvre la voie à des structures macromoléculaires intéressantes pour les applications d'impression 3D ou 4D. L'étude a été étendue aux tétrazènes fonctionnalisés et poly(tétrazènes) afin de moduler les bouts de chaîne des polymères. Les voies de synthèse de ces amorceurs ont reposé sur l'oxydation des précurseurs hydrazines par différentes approches : soit une méthode catalytique utilisant CuI/O₂ en présence du ligand bipyridine, soit une méthode plus classique avec l'iode comme agent oxydant. Leur efficacité dans l'amorçage de polymérisation radicalaire a été comparée à celle du TMTZ. Le morpholine-2-tétrazène a été l'amorceur le plus efficace à 70 °C, il a conduit à une conversion de 62 % en MMA après 24 heures de polymérisation, sans l'utilisation d'un agent activant ; tandis qu'à 90 °C, le diméthyl-diphényl-2-tétrazène a conduit à la conversion en MMA la plus élevée, soit 47 %, après 3 heures de polymérisation. Comme exemple de poly(tétrazènes), nous avons étudié un polyuréthane obtenu par polycondensation d'un diol tétrazénique (activé) et d'un espaceur diaminé. Malgré sa décomposition, aucune polymérisation du MMA n'a réussi. Des mécanismes de cyclisation ou des réactions de recombinaison / dismutation entre les macroradicaux obtenus pourraient se produire plus probablement que l'amorçage du MMA. En conclusion, le tétrazène joue un double rôle de source de radicaux : en tant qu'amorceur pour la formation de polymères N-fonctionnalisés et en tant qu'extrémité de chaîne réactive lors de sa décomposition, pour le recyclage des polymères. Les propriétés de la fonction tétrazène ouvrent de nombreuses perspectives d'application et peuvent constituer un atout dans la gestion des polymères en fin de vie.

Mots-clés : Tétrazène, Polymère, Amorceur, Radicaux, Analyses,