

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Gaëlle BAQUEY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

**ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE PEROXYDES
DANS DES SILOXANES :
APPROCHE DE LA RETICULATION RADICALAIRE
DES POLYDIMETHYLSILOXANES**

Soutenue le mardi 29 juin 2004

Après avis de :

MME. M. BERTRAND, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III
M. J.J. ROBIN, Professeur à l'Université de Montpellier

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. B. DE JESO, Professeur à l'Université de Bordeaux I
E. FOUQUET, Professeur à l'Université de Bordeaux I
MME. M. BERTRAND, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III
MM. J.J. ROBIN, Professeur à l'Université de Montpellier
B. MAILLARD, Directeur de Recherche au CNRS
L. VERTOMMEN, Docteur ingénieur AKZO NOBEL Central Research-Deventer (Pays-Bas)

*Président
Rapporteur
Examineurs*

À mes parents

À ma sœur Carène

À Christophe

Et à toute la petite famille

REMERCIEMENTS

Les recherches présentées dans ce mémoire ont été développées au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de l'Université Bordeaux I dans le cadre d'un contrat de recherche entre le CNRS et AKZO NOBEL. Je désire exprimer ma reconnaissance à AKZO NOBEL et aux docteurs Jernej Jelenic, John Meijer et Luc Vertommen pour l'enthousiasme et les encouragements qu'ils m'ont apportés au cours de nos réunions de travail.

J'exprime ma reconnaissance à Madame Michèle Bertrand, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille III pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail, en qualité de rapporteur.

Monsieur Jean-Jacques Robin, Professeur à l'Université de Montpellier a également consenti à juger ce manuscrit et je l'en remercie.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Bernard De Jeso, Professeur à l'Université Bordeaux I pour avoir accepté la présidence de ce jury.

A la base de mes connaissances en chimie radicalaire, je tiens à remercier Monsieur Eric Fouquet, Professeur à l'Université Bordeaux I pour sa participation dans le jury de cette thèse.

Je suis très sensible à la faveur que me fait le Docteur Luc Vertommen pour sa présence dans le jury de cette thèse. Au cours de nos diverses réunions de travail, il a su me prodiguer conseils et encouragements, toujours avec bienveillance. Qu'il trouve ici l'assurance de mes respectueux sentiments.

Je voudrais remercier Docteur Jean-Pierre Desvergues, Directeur de Recherche au CNRS pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à une personnalité formidable, tant du point de vue de sa rigueur scientifique que de ses qualités humaines : le Docteur Bernard Maillard, Directeur de Recherche au CNRS. Il a été un vrai « père » pour moi en guidant mes premiers pas dans le domaine de la recherche, me communiquant toujours son enthousiasme et son savoir. Merci pour toute la confiance qu'il m'a témoigné. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

J'ai plaisir à remercier Marie Degueil, Chargée de Recherche au CNRS qui m'a accompagnée au cours de ces quatre années avec beaucoup d'attention, de patience et de partage, portant toujours un grand intérêt à mes recherches autant qu'à mes états d'âme.

Un grand merci à Laurence Moine, Chargée de Recherche au CNRS, pour ses conseils et son soutien à la fois scientifique et amical. Bon retour sur Paris...

Je ne saurais également oublier Odile Babot et Marie-Claude Rascle pour leurs agréables collaborations et discussions dans le bureau.

J'ai du mettre un million de fois à contribution Fabrice pour mes soucis informatiques et Jacky. Je vous remercie tous les deux de votre patience et de votre bonne humeur.

Dans ces remerciements, je ne saurais oublier le personnel d'AKZO NOBEL pour son chaleureux accueil à chacune de mes visites et plus particulièrement Wasil Maslow et Jan Terweele qui ont réalisé les études RMN des produits lourds. Leurs qualités scientifiques mais surtout leur enthousiasme et leur disponibilité m'ont permis de réaliser ce travail en toute confiance. Qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude.

Je voudrais très sincèrement remercier tous les membres du groupe Matériaux (présents et passés) qui m'ont soutenue, et avec qui j'ai passé d'agréables moments. La dernière ligne droite approche pour certains...Sandrine, Pascal, je suis de tout cœur avec vous...pour les autres, réussite et courage... votre tour arrive...Merci à toi Laurent pour la rapidité des analyses GC/MS...

Clin d'œil également aux rencontres inopinées avec qui j'ai partagé (et partagerai encore...) de fabuleux moments (sorties, fous rires ...). Merci à ces personnes (elles se reconnaîtront) qui ont ainsi contribuées de près ou de loin à l'avancée de ce travail...

Je n'oublierais pas le soutien permanent de Christophe à tout moment...1994-2004, tu es toujours là...Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma reconnaissance à mes parents et à ma sœur Carène (2004, année riche en émotion pour toutes les deux...) qui tout au long de ces années d'études n'ont cessé de m'encourager. C'est à eux que je dédie ce mémoire.

SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Dans un souci d'alléger le texte, nous avons utilisé diverses abréviations pour désigner certains groupements ou composés. Les structures correspondant aux différents composés identifiés et/ou synthétisés sont regroupées dans une double page à la fin du document.

• Les radicaux

Ar [•]	aryle
ArCO [•]	aroyle
ArCO ₂ [•]	aroyloxy
R [•]	alkyle
RO [•]	alkoxy
tBuO [•]	1,1-diméthyléthoxy

• Les peroxydes

PTB	Peroxyde de di-1,1-diméthyléthyle ou Peroxyde de di-tert-butyle
PB	Peroxyde de dibenzoyle
PMeB	Peroxyde de bis-4-méthylbenzoyle
PCIB	Peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyle

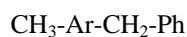
• Les siloxanes

PDMS	polydiméthylsiloxane	$\text{Me}_3\text{Si-O-(SiMe}_2\text{-O)}_n\text{-SiMe}_3$
PMVS	polyméthylvinylsiloxane	$\text{Me}_3\text{Si-O-(SiMe}_2\text{-O)}_n\text{-(SiMeVi-O)}_m\text{-SiMe}_3$
PMS		$\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_3$
PMS-CH₃	hexaméthylidisiloxane	$\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$
PMS-Vi	vinylpentaméthylidisiloxane	$\text{CH}_2\text{=CH-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_3$
D₄	octaméthylcyclotétrasiloxane	$(\text{SiMe}_2\text{-O})_4$
DMTS	décaméthyltétrasiloxane	PMS-O-PMS
D		PMS-CH ₂ -CH ₂ -PMS
D₁		PMS-CH=CH-PMS
D_{Me}		PMS-CH ₂ -CH(Me)-PMS
T_L	Trimère linéaire	PMS-CH ₂ -CH ₂ -SiMe ₂ -O-SiMe ₂ -CH ₂ -CH ₂ -PMS
T_{Rc}	Trimère ramifié	PMS-CH ₂ -CH(PMS)-CH ₂ -PMS
T_{RSi}	Trimère ramifié	PMS-CH ₂ -CH ₂ -SiMe(OSiMe ₃)-CH ₂ -CH ₂ -PMS
T_I	Trimère insaturé	PMS-CH(PMS)-CH=CH-PMS
Tc	Trimère cyclique	$(\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-CH}_2)_3$

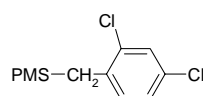
Te_C		$(\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-CH}_2)_4$
Te_L	Tétramère linéaire	$\text{PMS-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-PMS}$
MeViH		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
MeViSi		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH}_2\text{-CH}_3$
MeVi₂H		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH}_2\text{-CH}_3$
SiViH		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PMS}$
SiViMe		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-PMS}$
Si₆C₁₉H₅₂		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH}_2\text{-PMS}$
SiVi₂H		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PMS}$
SiVi₂-i		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH=CH-PMS}$
SiVi₂Me		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH}_3$
SiVi₂Si		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH}_2\text{-PMS}$
SiVi_C		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH=CH-PMS}$
SiVi_{2C}		$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(PMS)-CH(PMS)-CH=CH-PMS}$

• Les dérivés aromatiques

Ph-Ph	biphényle
ClAr_A	2,2',4,4'-tétrachlorobiphényle
ClAr_B	2,2',4,6'-tétrachlorobiphényle
ClAr_C	2,3',4,5'-tétrachlorobiphényle
MeAr_A	4,4'-diméthylbiphényle
MeAr_B	bibenzyle
MeAr_C	
MeAr_D	2,4'-diméthylbiphényle
MeAr_E	3,4'-diméthylbiphényle
PMSCH₂-Ph	1-benzyl-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane



PMSCH₂-ArCl



PMSCH₂-ArMe_A

$\text{PMS-CH}_2\text{-Ar-CH}_3$

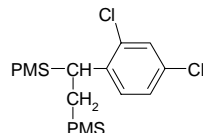
PMSCH₂-ArMe_B

$\text{PMS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$

D-Ph

$\text{PMS-CH(Ph)-CH}_2\text{-PMS}$

D-ArCl



D-ArMe_A

$\text{PMS-CH(Ar-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-PMS}$

D-ArMe_B

$\text{PMS-CH(CH}_2\text{-Ph)-CH}_2\text{-PMS}$

TABLE DES MATIERES

SIGLES ET ABREVIATIONS	
INTRODUCTION	1
	5
PARTIE I : GENERALITES	7
Chapitre I : Introduction générale sur les silicones	7
1 - Présentation des silicones	8
2 - Principales méthodes de réticulation	15
Chapitre II : Généralités sur les peroxydes, les radicaux et leur réactivité	15
1 - Généralités sur les peroxydes de dialkyle et de diaroyle	15
2 - Généralités sur les réactions radicalaires	20
3 - Mise en évidence des réactions radicalaires	26
Chapitre III : Généralités sur les silylcarbènes	29
1 - Préparation des silylcarbènes	29
2 - Réactivité des silylcarbènes	29
Chapitre IV : La réticulation des polysiloxanes par les peroxydes	33
1 - Les catégories de peroxyde	33
2 - Etudes menées sur la réticulation de polysiloxanes	37
3 - Conclusion	44
PARTIE II : ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE PEROXYDES A L'AIDE DE LA DSC (Differential Scanning Calorimetry)	45
1 - Présentation de la DSC	47
2 - Analyse thermique des peroxydes dans une silicone perméthylée	50
3 - Analyse thermique des peroxydes dans des siloxanes	56
4 - Conclusion	61
PARTIE III : ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES PEROXYDES DANS L'OCTAMETHYLCYCLOTETRA-SILOXANE, D₄, COMME MODELE DES SILICONES PERMETHYLEES	63
1 - Etude des produits de thermolyse du peroxyde de di-tert-butyle (PTB)	65
2 - Etude des produits de thermolyse du peroxyde de dibenzoyl (PB)	74
3 - Etude comparative des deux catégories de peroxyde	79
4 - Conclusion	79

PARTIE IV : ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU PEROXYDE DE DI-TERT-BUTYLE, PTB, DIT « SPECIFIQUE » DES GROUPES VINYLE	81
Chapitre I : Etude de la décomposition du PTB dans l'hexaméthylidisiloxane (PMS-CH ₃)	83
1 - Analyse qualitative des produits de réaction	83
2 - Résultats et discussion	94
3 - Etudes complémentaires	102
4 - Comparaison des réactions modèles de la réticulation des silicones	105
5 - Conclusion	107
Chapitre II : Etude de la décomposition du PTB dans le PMS-CH ₃ en présence du vinylpentaméthylidisiloxane (PMS-Vi)	109
1 - Analyse qualitative des produits de réaction	109
2 - Résultats et discussion	111
3 - Comparaison des réactions modèles de la réticulation des silicones	126
4 - Conclusion	129
PARTIE V : ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE PEROXYDES DE DIAROYLE, DITS « NON SPECIFIQUES » DES GROUPES VINYLE	131
1 - Etude de la décomposition du PB dans le PMS-CH ₃	133
2 - Etude des produits de réaction issus de la décomposition des dérivés substitués du PB : le peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyle (PClB) et le peroxyde de bis-4-méthylbenzoyle (PMeB)	148
3 - Comparaison des peroxydes de diaroyle	167
4 - Conclusion	172
CONCLUSION GENERALE	173
PARTIE VI : PARTIE EXPERIMENTALE	179
RAPPORTS RELATIFS AU MEMOIRE	215
RAPPORT DE SOUTENANCE DE THESE	221
RESUME	225

INTRODUCTION

Les polysiloxanes ou silicones connaissent une croissance spectaculaire depuis 50 ans en raison de leurs propriétés particulières (bonne résistance thermique, propriétés hydrophobes, diélectriques...). Ils sont fabriqués sous formes de fluides, d'élastomères ou de résines selon l'application visée (huile, tuyaux, vernis...). Notamment pour obtenir ces deux derniers, il est nécessaire de passer par une étape de réticulation permettant la formation de matériaux plus ou moins rigides. Plusieurs modes de réticulation existent, dont le plus courant met en jeu des peroxydes. Ces réactifs sont classés, dans la littérature, en deux catégories, suivant leur réactivité vis-à-vis des groupements SiCH_3 et $\text{SiCH}=\text{CH}_2$ présents dans le polymère, à savoir celle « spécifique des groupes vinyle » et celle « non-spécifique ». Les peroxydes de dialkyle et de diaroyle appartiennent respectivement à chacune de ces deux familles.

Parmi les peroxydes de diaroyle, le peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyle (PCIB) est actuellement, l'un des principaux réactifs utilisés industriellement pour la réticulation des silicones. Cependant, l'utilisation de ce réactif présente un inconvénient majeur, en raison de la formation de tétrachlorobiphényles¹, produits secondaires toxiques engendrés lors de la décomposition du PCIB. Par conséquent, il est important de trouver un substitut à ce peroxyde. Parmi les nombreux dérivés peroxydiques déjà testés par AKZO NOBEL, aucun d'entre eux ne s'est révélé aussi efficace. Afin de tenter de comprendre les raisons de la meilleure efficacité du PCIB par rapport aux autres peroxydes, une étude comparative sur la décomposition de peroxydes, appartenant aux deux familles, dans des modèles de silicones a été entreprise, il y a trois ans, en collaboration avec cette société.

La première partie de ce mémoire sera d'abord consacrée à des généralités sur les polydiméthylsiloxanes. Ensuite les différentes classes de réactions de réticulation seront recensées ; la principale mettant en jeu des peroxydes, des notions de base sur la préparation et la réactivité de tels composés seront présentées. En outre, un rappel sur les réactions radicalaires sera effectué dans le but de faciliter la lecture de ce document. Nous aborderons également la réactivité des silylcarbènes pouvant être engendrés lors de la décomposition de certains peroxydes.

La deuxième partie traitera du début de nos recherches avec l'étude par DSC (Differential Scanning Calorimetry) de la décomposition de peroxydes (peroxyde de di-tert-butyle et dérivés du peroxyde de dibenzoyle) dans une silicone perméthylée et des siloxanes. Il permettra une première

¹ A.Perdih, J.Jan, Chemosphere, 28 (12), 2197-2202, (1994)

comparaison de ces deux catégories de peroxyde mais également la proposition d'un modèle des polydiméthylsiloxanes.

La troisième, quatrième et cinquième partie rassembleront les études des produits de réaction résultant de la décomposition de ces peroxydes dans des siloxanes modèles. Des mécanismes seront proposés pour expliquer la formation de ces produits.

Partie I. GENERALITES

Chapitre I. INTRODUCTION GENERALE SUR LES SILICONES

1. Présentation des silicones

Les silicones ou polysiloxanes désignent l'ensemble des molécules contenant simultanément du silicium, du carbone, de l'oxygène et dont l'architecture moléculaire peut être représentée par la juxtaposition dans l'espace de n unités de formule générale :

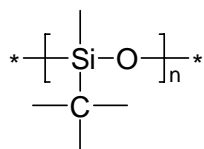


Figure I-1 : Formule générale des polysiloxanes

Des groupements carbonés (méthyle, phényle...) attachés à l'atome de silicium confèrent aux polysiloxanes un caractère organique. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux polydiméthylsiloxanes, comportant des groupes méthyle comme substituants. Ils se caractérisent généralement par :

- ✓ un grand angle de liaison Si-O-Si (145°)¹,
- ✓ des distances interatomiques élevées (1,65 Å pour la liaison Si-O² et 1,92 Å pour la Si-C³),
- ✓ une énergie de liaison Si-O élevée : 443 kJ/mol²,
- ✓ un caractère semi-inorganique du squelette siloxanique et un caractère légèrement polaire de la liaison Si-O,
- ✓ un caractère non polaire des groupements méthyle de la chaîne siloxanique,
- ✓ une flexibilité et une mobilité de la chaîne.

Les silicones possèdent des propriétés⁴ remarquables qui découlent directement de la structure macromoléculaire de la chaîne du polysiloxane :

- ✓ une bonne résistance thermique (large gamme d'application de -100°C jusqu'à 250°C).
- ✓ des propriétés hydrophobes dues aux groupes méthyle qui peuvent s'orienter à l'interface grâce à la flexibilité de la chaîne.

¹ S.Grigoiras, T.H. Lane, Silicone Based Polymer Science.Adv.Chem.Ser., 224, Edition J.M.Zeigler et F.W.G.Fearon American Chemical Society, Washington, chap. 7, (1990)

² T.L. Cottrell, The strength of chemical bond, 2d ed Butterworths, London, (1958)

³ H.Steinfink, B.Post et I.Fankuchen, Acta Cryst., 8, 420, (1955)

⁴ Les silicones, Production et Application, Rhones-Poulenc département silicones, Ed. Techno-Nathan, (1988)

Dans le cas des *silicones linéaires* (fluides), deux propriétés sont à retenir : un caractère lubrifiant dû à la faiblesse des interactions intermoléculaires entre les chaînes en raison du caractère non polaire des groupements méthyle et de la rotation de ces derniers, et une certaine facilité d'étalement sur les surfaces. Par ailleurs, dans le cas des *silicones réticulées* (élastomères et résines) leurs propriétés diélectriques sont très utiles car ce type de silicones est utilisé comme isolant. Signalons en outre que dans l'éventualité de leurs décompositions sous l'action de la chaleur, la transformation du polysiloxane en silice permet de conserver cette propriété isolante et ainsi de poursuivre le fonctionnement en situation d'urgence.

Ces propriétés des silicones conduisent à de nombreuses applications⁵. La répartition des produits silicones (Figure I-2) sur le marché permet de visualiser leur large domaine d'applications.

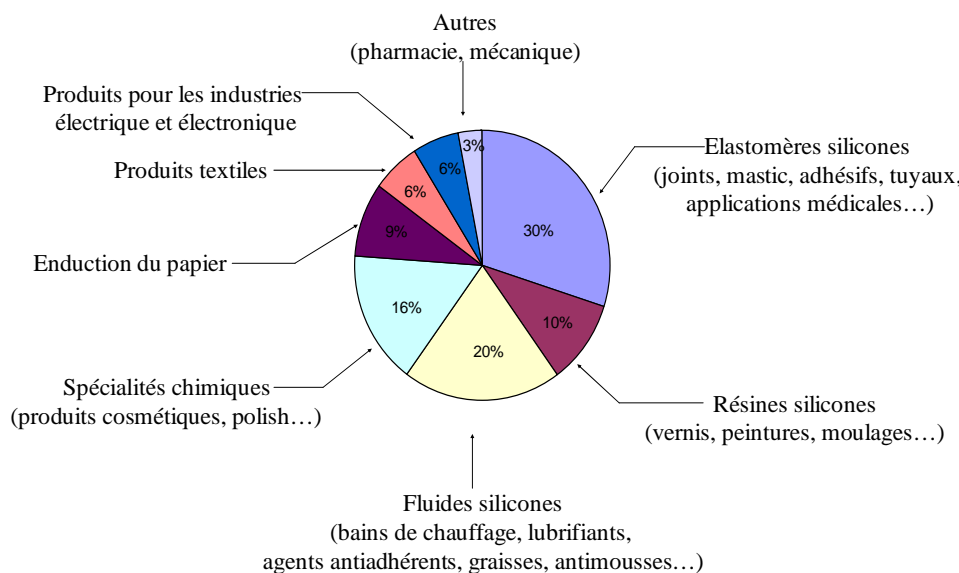


Figure I-2 : Répartition des produits silicones sur le marché

2. Principales méthodes de réticulation

Selon les applications visées, les silicones seront fabriquées sous forme de fluides, d'élastomères ou de résines (Figure I-3).

⁵ A.Tomanek, Silicones et industrie, Ed.Polytechnica, (1995)

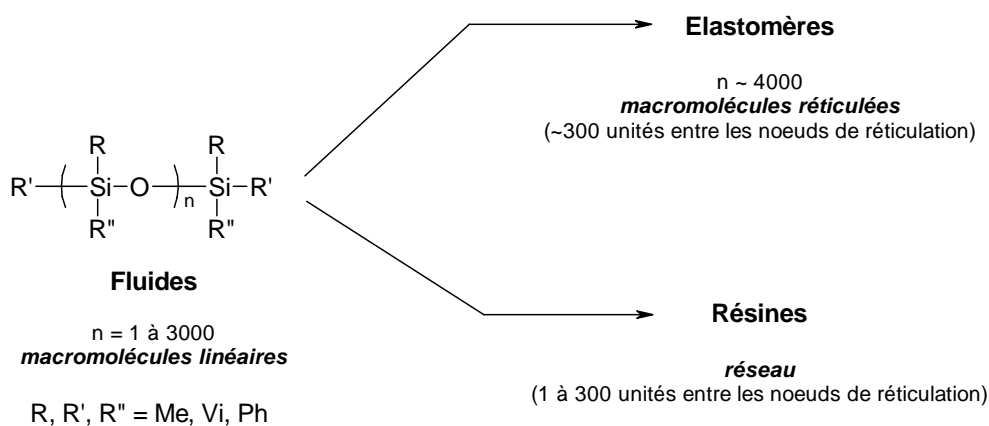


Figure I-3 : Les différentes formes de silicones

Pour obtenir des macromolécules réticulées ou des réseaux, il est nécessaire de passer par une étape de réticulation qui consiste à relier les chaînes siloxaniques en des points autres que leurs extrémités. Les liens chimiques ainsi créés sont appelés « ponts » ou « jonctions » (Figure I-4). Les longueurs de chaînes comprises entre deux points de jonction peuvent varier suivant la méthode de réticulation choisie et les conditions expérimentales utilisées.

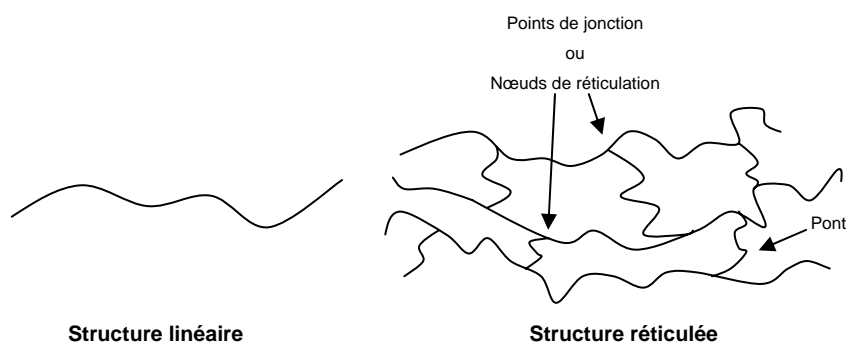


Figure I-4 : Structures linéaire et réticulée des silicones

Les principales voies de réticulation sont la condensation, l'hydrosilylation et la réticulation par voie radicalaire.

2.1. Par condensation

Cette méthode de réticulation est basée sur la condensation de silanols (Schéma I-1), réaction importante dans l'industrie des silicones^{6,7}.

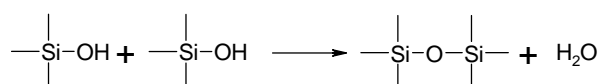


Schéma I-1 : Réaction de condensation de silanols Si-OH

⁶ M.R.Brooke, Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry, Ed. Wiley Interscience, New York, 282-291, (2000)

⁷ D.R.Thomas, Siloxane Polymers, S.J.Clarson et J.A.Semlyen editors, New Jersey, 567-611, (1993)

Pour obtenir des polysiloxanes réticulés, il est nécessaire d'utiliser des composés multifonctionnels servant d'agents de réticulation. Les silanes comportant plusieurs groupements hydroxyle sur le même atome de silicium réagissent spontanément à température ambiante, ne permettant pas, par conséquent, un contrôle aisé du procédé de fabrication. L'utilisation de silanes tri- ou tétra-fonctionnels (RSiX_3 ou SiX_4) stables en absence d'humidité et à température ambiante permet de palier cet inconvénient.

La réticulation se fait alors en deux étapes. La première consiste à modifier les bouts de chaînes de polysiloxanes linéaires par réaction de leurs fonctions hydroxyle ($\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$) avec des silanes RSiX_3 ou SiX_4 (Schéma I-2). Les groupes partants X communément utilisés sont les groupes alkoxy^{8,9}, acyloxy^{10,11} et oxime¹². Chacun de ces groupes SiX peut être hydrolysé en silanol (SiOH) pour ensuite donner lieu à une réaction de condensation. En l'absence d'humidité, ces groupes sont stables, même s'il y a plusieurs groupements X attachés à un atome Si.



Schéma I-2 : Fonctionnalisation de polysiloxanes linéaires

Dans une deuxième étape, la réticulation des polysiloxanes fonctionnalisés se fera par hydrolyse de ces groupes en silanols, suivie de réactions de condensation pour former un réseau tridimensionnel (Schéma I-3).

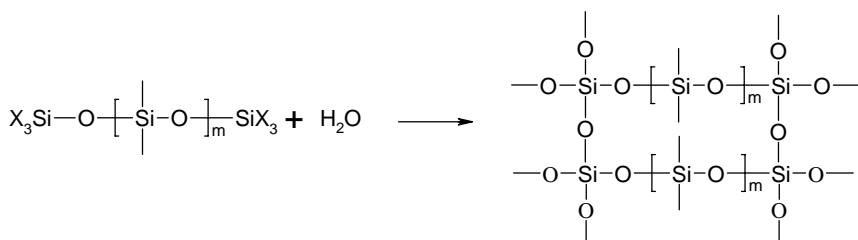


Schéma I-3 : Réticulation des polysiloxanes par condensation

Le choix de l'agent de réticulation (RSiX_3 ou SiX_4) est dicté, entre autre, par la vitesse de la réaction¹³ qui dépend de la nature du groupe partant X selon l'ordre⁶ :

⁸ P.Bajay, G.N.Babu, D.N.Khanna, S.K.Varshrey, J.Appl.Poly.Sci., 23, 3505, (1979)

⁹ C.A.Berridge, General Electric Compagny, Brevet US 2.843.555, (1958)

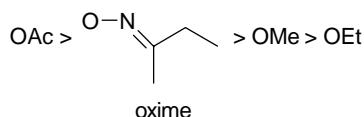
C.F.Eckert, United States Rubber Compagny, Brevet US 2.927.905, (1960)

¹⁰ Rhône-Poulenc, Brevet FR 1.188.495 (1957)

¹¹ S.Mallam, A.M.Hecht, et E.Geissler, J.Chem.Phys., 91, 6447, (1989)

¹² J.Boissieras, L.F.Ceyzeriat, M.J.C.Lefort, Rhône-Poulenc, Brevet US 3.359.237, (1967)

¹³ K.A.Smith, J.Org.Chem., 51, 3827, (1986)



La nature des produits secondaires est également un facteur important dans le choix du réactif RSiX_3 ou SiX_4 . Par exemple, bien que les chlorosilanes ($\text{X}=\text{Cl}$) réagissent de façon très efficace, ils sont peu utilisés en raison de la formation d'acide chlorhydrique lors de la réaction.

A noter que, selon la nature du groupe partant, la réaction nécessite la présence d'un catalyseur⁶ (acide¹⁴, base¹⁴, dérivé de l'étain¹⁵ ou du titane¹⁶) et d'eau¹⁷. Des conditions de catalyse acide permettent par exemple la protonation du groupe alkoxy, améliorant ainsi sa réactivité en accélérant la réaction de substitution (Schéma I-4).

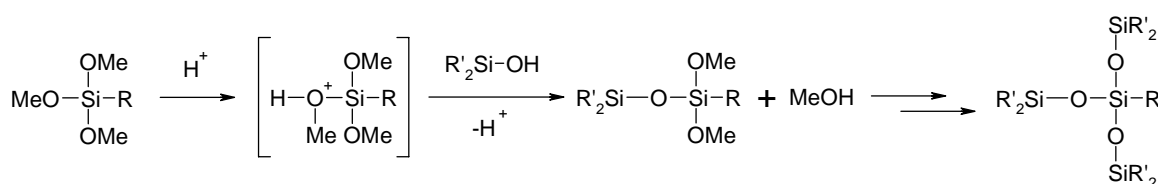


Schéma I-4 : Conditions de catalyse acide

Une catalyse basique¹⁴ permet d'augmenter la nucléophilie du silanol et par suite la vitesse de réaction (Schéma I-5).

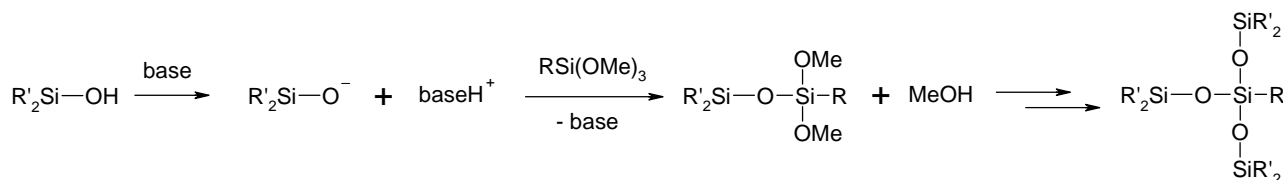


Schéma I-5 : Conditions de catalyse basique

Le choix final du système utilisé (nature du groupe partant et catalyseur) dépendra des propriétés visées pour le produit à fabriquer^{18,19}.

2.2. Par hydrosilylation

La réaction d'hydrosilylation⁷ est un procédé fréquemment utilisé dans la préparation d'élastomères de silicones. Il correspond à une réaction d'addition d'une "fonction" hydrogénosilane (Si-H) d'une macromolécule sur la double liaison d'un groupe vinyle $\text{Si-CH}=\text{CH}_2$ d'une autre

¹⁴ H.K.Chu, R.P.Cross, D.I.Crossan, J.Organomet.Chem., 425, 9, (1992)

¹⁵ F.W. Van der Weij, Makromol.Chem., 181, 2541, (1980)

¹⁶ M.D.Beers, H.Chura, R.J.Robillard, General Electric Compagny, Brevet US 3.960.802, (1976)

¹⁷ P.Jorg, W.Ernst, Chemiker-Ztg, 97,176, (1973)

¹⁸ J.V.Lindberg, Elastomerics, January 24, (1982)

¹⁹ D.I.Crossan, J.Appl.Polymer Sci., Applied Poly.Symp., 32, 421, (1977)

macromolécule (Schéma I-6). Cette réaction est catalysée par un complexe de platine Pt(0)²⁰ ou Pt(II)²¹.

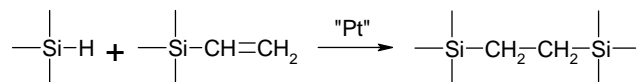


Schéma I-6 : Réaction d'hydrosilylation

Le mécanisme d'une telle réaction reste encore mal connu. Plusieurs hypothèses ont été proposées dont l'une fait intervenir d'abord la formation d'un complexe entre le platine et la double liaison Si-CH=CH₂, suivie de la réaction avec l'hydrogénosilane²². Une seconde hypothèse a été émise par Lewis dans laquelle un colloïde de Pt (0) servirait d'intermédiaire réactionnel^{23,24}. Toutefois selon Ojima²⁵, le mécanisme dépendrait à la fois des réactifs, du catalyseur (nature du complexe de platine Pt (0) ou Pt (II)) et des conditions expérimentales.

La structure de l'élastomère formé dépend de la localisation et du nombre de "fonctions" Si-H et Si-CH=CH₂ présentes dans les chaînes siloxaniques.

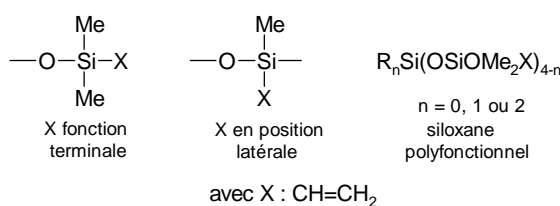


Figure I-5 : Différentes positions des fonctions réactives Si-H et Si-CH=CH₂

Dans ce système de réticulation par hydrosilylation, les formulations les plus utilisées correspondent au mélange d'un complexe de platine, d'un vinylpolydiméthylsiloxane²⁶ possédant un groupe vinyle en position terminale ou latérale (Figure I-5) et d'un agent de réticulation multifonctionnel. Ce dernier doit comporter au moins deux fonctions Si-H. Il s'agit généralement d'homopolymères²⁷ de type Me₃SiO(SiMeHO)_mSiMe₃ avec m=35-40 ou de copolymères de type Me₃SiO(SiMeHO)_x(SiMe₂O)_ySiMe₃ avec x ≥ 3.

²⁰ G.Chandra, P.Y.Lo, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, *Organometallics*, 6, 191, (1987)

²¹ R.A.Benkeser, J.Kang, *J.Organomet.Chem.*, 185, C9, (1980)

²² A.J.Chalk, J.F.Harrod, *J.Amer.Chem.Soc.*, 87, 16, (1965)

²³ L.N.Lewis, N.Lewis, *J.Amer.Chem.Soc.*, 108, 7228, (1986)

²⁴ L.N.Lewis, *J.Amer.Chem.Soc.*, 112, 5998, (1990)

²⁵ I.Ojima, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, p.1479, (1989)

²⁶ J.R.Falender, G.S.Y.Yeh, J.E.Mark, *J.Chem.Phys.*, 70, 5324, (1979)

²⁷ M.A.Llorente, T.E.Mark, *Macromolecules*, 13, 681, (1980)

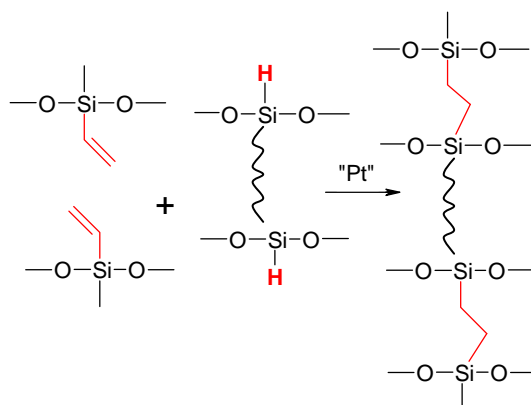


Schéma I-7 : Réticulation des polysiloxanes par hydrosilylation

Signalons que dans ce procédé de réticulation, la géométrie de l'élastomère formé est contrôlée par le choix initial des réactifs. Ainsi, en faisant varier la masse molaire des vinylpolydiméthylsiloxanes utilisés et la fonctionnalité des silanes, le matériau final obtenu aura des propriétés différentes^{28,29}. Ces réactions présentent l'avantage de ne pas donner de produits secondaires. Cependant des résidus du complexe de platine peuvent donner une coloration jaune non désirée dans le matériau final.

2.3. Réaction hydrosilane / silanol

Les silicones peuvent également être réticulées par réaction d'un hydrosilane avec un silanol⁷. Le mécanisme de cette réaction est là encore mal connu. Il peut se faire en une ou deux étapes^{30,31} (Schéma I-8).

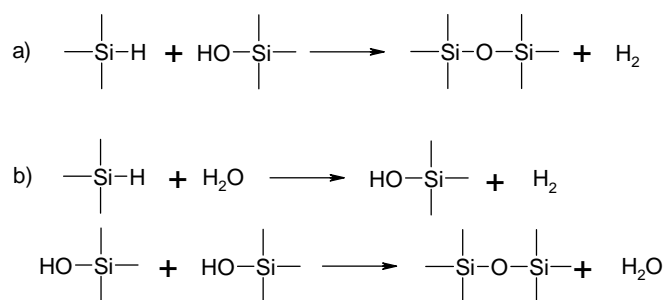


Schéma I-8 : Réactions de réticulation entre un hydrosilane et un silanol en a) une étape et en b) deux étapes

Cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur, généralement un complexe de platine^{20,21} comme dans le cas de l'hydrosilylation ou un carboxylate d'étain³² utilisé également dans la réticulation par condensation.

²⁸ M.V.Valles, C.W.Macosko, *Macromolecules*, 12, 673, (1979)

²⁹ K.O.Meyers, E.W.Merrill, *Amer.Chem.Soc.Symp.Series (Elastomer Rubber Elasticity)*, 193, 329, (1982)

³⁰ S.Nitzsche, M.Wick, brevet US 3.032.529, (1962)

³¹ F.M.Lewis, brevet US 3.451.965, (1969)

2.4. Par voie radicalaire

La réticulation par voie radicalaire est la méthode la plus utilisée. Elle met en jeu le couplage de radicaux "polysiloxanyle". Ceux-ci sont issus de la réaction sur la silicone des radicaux produits par la décomposition des peroxydes. Cette méthode de réticulation sera plus particulièrement étudiée dans le Chapitre IV de la partie I, puisque c'est le cœur de notre travail de recherche.

³² Midland Silicones, Brevet anglais GB 804.199, (1958)

Chapitre II. GENERALITES SUR LES PEROXYDES, LES RADICAUX ET LEUR REACTIVITE

La méthode de réticulation des polysiloxanes la plus couramment utilisée fait appel à la décomposition de peroxydes symétriques (dialkyle et diaroyle). Avant d'aborder l'étude mécanistique d'une telle réticulation, il apparaît nécessaire de détailler à la fois la stabilité et la réactivité des peroxydes, ainsi que de rappeler les principales réactions radicalaires élémentaires. Il est en effet indispensable d'avoir une connaissance préalable sur la réactivité des divers radicaux engendrés lors de la décomposition des peroxydes, afin de mieux cerner les différents processus pouvant intervenir lors de la réticulation des silicones.

Il importe en outre de montrer le caractère radicalaire d'une réaction afin de conforter toute étude mécanistique invoquant l'intervention de radicaux.

1. Généralités sur les peroxydes de dialkyle et de diaroyle

1.1. Synthèse des peroxydes

Il est important de souligner qu'en raison de l'instabilité des composés peroxydiques, pouvant se décomposer par des réactions violentes voire explosives, des précautions particulières doivent être prises lors de leur synthèse (utilisation d'écran de protection) et de leur stockage.

1.1.1. Peroxydes de dialkyle

Leur préparation se fait essentiellement par des réactions de substitution réalisées soit en milieu basique, soit en milieu acide. D'autres voies de synthèse^{33,34} permettant l'obtention de tels peroxydes ne seront pas détaillées dans ce document.

La substitution nucléophile en milieu basique d'un hydroperoxyde sur des composés organiques possédant un bon groupement nucléofuge (halogène, mésylate, tosylate...) permet l'obtention de peroxydes de dialkyle. Cette réaction se fait en présence d'une base forte telle que l'hydroxyde de potassium (Schéma I-9).

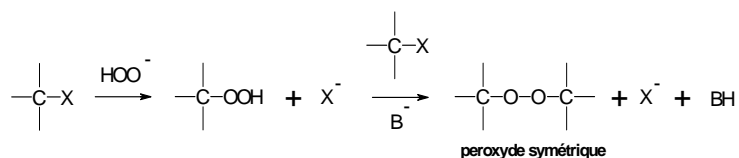


Schéma I-9 : Synthèse de peroxydes de dialkyle par substitution nucléophile en milieu basique

³³ R.Hiatt, Organic peroxides, D.Swern Edit., Wiley Interscience, New York, Vol III, Chap I, p.4, (1972)

³⁴ H.Kropf, Organische Peroxo-Verbindungen, Georg Thieme verlag Stuttgart, New York, Teil 1, p.310, (1988)

Cette méthode de préparation fournit néanmoins de faibles rendements en raison de la dégradation du peroxyde formé par la forte basicité du milieu³⁵. Une amélioration de cette synthèse a été possible en opérant en catalyse par transfert de phase³⁶. Cela permet en effet d'éviter la dégradation du peroxyde en le soustrayant à l'action de la base au fur et à mesure de sa formation.

L'action de l'eau oxygénée sur un alcool³⁷ ou un alcène³⁸, en présence d'acide sulfurique, permet l'obtention de peroxydes de dialcyle. D'autres composés organiques peuvent conduire via un carbocation à de tels peroxydes³³ (Schéma I-10).

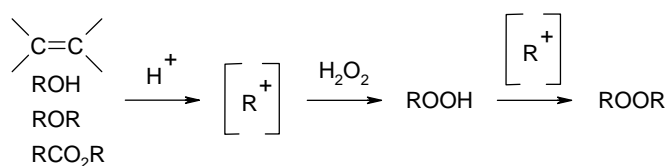


Schéma I-10 : Synthèse de peroxydes de dialcyle en milieu acide

1.1.2. Peroxydes de diaroyle

Les peroxydes de diaroyle symétriques sont généralement préparés à partir de chlorure d'acyle ou d'anhydride par réaction avec un « peroxyde métallique » (Na_2O_2 ³⁹ ou KO_2 ⁴⁰) ou avec de l'eau oxygénée⁴¹ en présence d'une base (Schéma I-11).

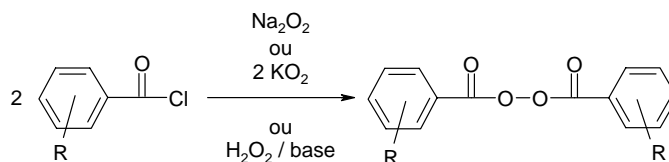


Schéma I-11 : Synthèse de peroxydes de diaroyle à partir de chlorure d'acyle

L'addition d'une solution de chlorure d'acide (ArCOCl) dans l'acétone sur le peroxyde de sodium permet d'obtenir le peroxyde de diaroyle correspondant⁴². Cependant de meilleurs rendements sont obtenus en travaillant en milieu biphasique : eau/ benzène⁴³ ou eau/toluène^{43,44}.

³⁵ N.Kornblum, H.E.De la Mare, J.Amer.Chem.Soc., 73, 880, (1951)

³⁶ J.Moulines, M.J.Bourgeois, M.Campagnole, Synth.Comm., 20, 349, (1990)

³⁷ M.S.Kharasch, A.Fono, W.Nudenberg, J.Org.Chem., 15, 753, (1950)

³⁸ A.G.Davies, R.V.Foster, A.M.White, J.Chem.Soc., 2200, (1954)

³⁹ R.Hiatt, Organic peroxides, D.Swern Edit., Wiley Interscience, New York, Vol II, Chap VIII, p.802 et références citées

⁴⁰ R.A.Johnson, Tetrahedron Lett., 331, (1976)

⁴¹ A.I.Rakhimov, E.R.Androsyuk, S.V.Shelyazhenko et L.M.Yagupol'skii, Zh.Org.Khim., 17, 1652, (1981)

⁴² D.E.Sickle, J.Org.Chem, 34, 3446, (1969)

⁴³ C.C.Price, E.Krebs, Organic Syntheses, Collective Vol III, Wiley, New York, p.649, (1955)

⁴⁴ C.G.Swain, W.T.Stockmayer et J.T.Clarke, J.Amer.Chem.Soc, 72, 5426, (1950)

Une autre voie de synthèse à partir d'anhydride, en présence d'eau oxygénée³⁹ ou de peracide⁴⁵, est couramment utilisée pour préparer des peroxydes de diaroyle (Schéma I-12).

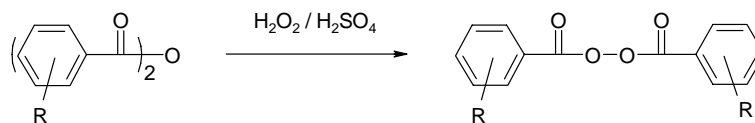


Schéma I-12 : Synthèse de peroxydes de diaroyle à partir d'un anhydride

D'autres méthodes mettant en jeu des azolides⁴⁶ (Schéma I-13) ou des diimides^{41,47} (Schéma I-14) permettent l'obtention de peroxydes de diaroyle.

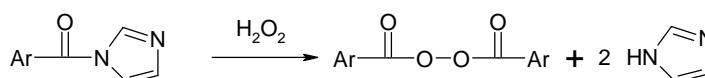


Schéma I-13 : Synthèse de peroxydes de diaroyle à partir d'un azolide

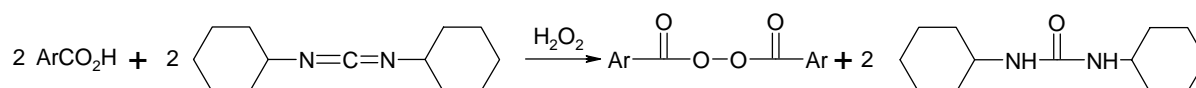


Schéma I-14 : Synthèse de peroxydes de diaroyle à partir d'un diimide

De tels peroxydes sont souvent solides à température ambiante. Leur purification peut se faire alors aisément par précipitation à partir de leur solution dans du benzène ou du chloroforme, en utilisant un alcool comme non solvant (méthanol, éthanol)^{43,47}.

1.2. Stabilité des peroxydes

Les peroxydes sont des composés organiques relativement instables en raison de la faible énergie de la liaison peroxydique O-O (125 à 165 kJ/mole). Par conséquent, ils peuvent se décomposer spontanément, mais aussi de façon induite sous l'influence de divers réactifs présents dans le milieu réactionnel.

1.2.1. Décomposition spontanée

En raison de la faible force de la liaison O-O, une simple activation thermique ou même photochimique permet de provoquer sa rupture homolytique (Schéma I-15).

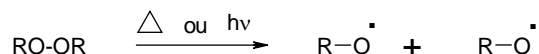


Schéma I-15 : Rupture homolytique d'une liaison peroxydique sous activation thermique ou photochimique

⁴⁵ C.Matasa, brevet FR.P. 1487482, (1967)

⁴⁶ H.A.Staab, W.Rohr et F.Graf, Chem.Ber., 98, 1122, (1965)

⁴⁷ F.D.Greene, J.Kazon, J.Org.Chem., 28, 2168 (1963)

Il est important de noter que selon la nature du groupement R du peroxyde RO-OR, l'énergie d'activation de la réaction varie⁴⁸. Plusieurs études sur des peroxydes d'alkyle^{49,50} et de diaroyle^{51,52} ont montré l'influence des substituants sur la réaction d'homolyse de la liaison peroxydique.

La décomposition des peroxydes ne se limite pas à l'homolyse de la liaison O-O. D'autres processus peuvent être responsables de leur dégradation, tels que la décomposition homolytique induite, mais aussi des processus non radicalaires comme la carboxy-inversion^{53,54} mise en évidence dans le cas des peroxydes de diacycle (Schéma I-16).

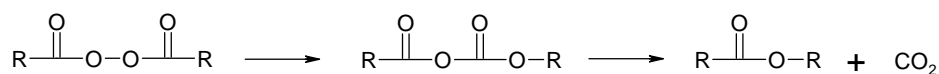


Schéma I-16 : Réaction de carboxy-inversion d'un peroxyde de diacycle

1.2.2. Décompositions induites

Les peroxydes peuvent se dégrader par une rupture homolytique induite de leur liaison O-O provoquée par l'attaque d'une espèce radicalaire sur la liaison O-O ou sur un autre site. Les décompositions induites peuvent être intermoléculaires ou intramoléculaires. Nous ne détaillerons pas ces dernières car elles sont peu probables dans le cas des peroxydes sélectionnés pour notre étude.

En ce qui concerne le peroxyde de benzoyle (PB)⁵⁵, sa décomposition induite peut conduire à la formation soit d'un ester, soit d'une α -lactone selon l'attaque du radical R[•] (Schéma I-17).

⁴⁸ J.C.Masson, Polymer Data Handbook, J.Brandrup et E.H.Immergut éditeurs, 3ème Ed., Wiley, II-1, (1989)

⁴⁹ W.H.Richardson, M.B.Yelvington, A. H. Andrist, E. W. Ertley, R. S. Smith et T. D. Johnson, J.Org.Chem., 38(25), 4219-4225, (1973)

⁵⁰ K.Matsuyama, T.Sugiura., J.Org.Chem., 60, 5520-5525, (1995)

⁵¹ J.P.Bop, B.Maillard, C.Filliatre et J.J.Villenave, Thermochemica Acta, 58, 155-167, (1982)

⁵² J.P.Bop, B.Maillard, C.Filliatre et J.J.Villenave, Thermochemica Acta, 58, 169-177, (1982)

⁵³ R.Hiatt, Organic peroxides, D.Swern Edit., Wiley Interscience, New York, Vol II, Chap VIII, p.856, (1971), et références citées

⁵⁴ G.C.Flowers, J.E.Leffler, J.Org.Chem., 50, 4406-4408, (1985)

⁵⁵ C.Walling, Z.Cekovic, J.Amer.Chem.Soc., 89(25), 6681-6684, (1967)

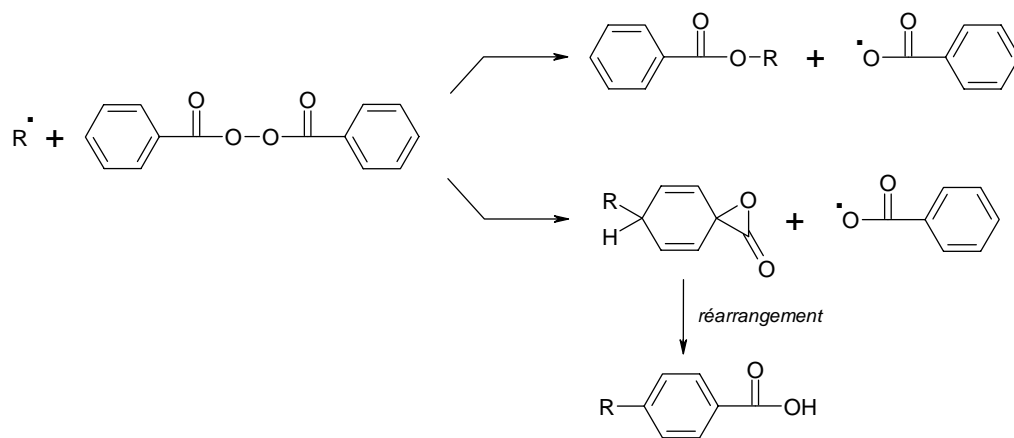


Schéma I-17 : Rupture homolytique induite du peroxyde de benzoyle par un radical

Le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyle (TEMPO) est également connu pour provoquer la décomposition induite de PB⁵⁶ (Schéma I-18).

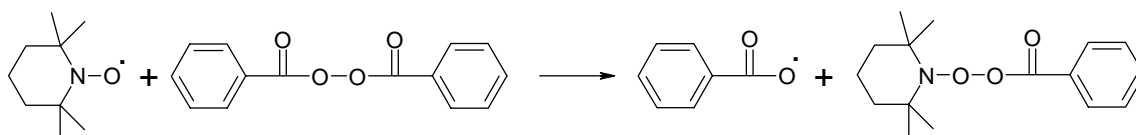


Schéma I-18 : Décomposition induite de PB par le TEMPO

Dans le cas du peroxyde de di-tert-butyle (PTB), les radicaux 1,1-diméthyléthoxy peuvent provoquer la décomposition induite⁵⁷ de ce peroxyde (Schéma I-19).



Schéma I-19 : Décomposition induite du peroxyde de di-tert-butyle

La décomposition induite peut aussi résulter d'une attaque, non radicalaire, sur la liaison peroxydique par un réactif nucléophile⁵⁸, suivant un mécanisme S_N² (Schéma I-20). Cette réaction est d'autant plus facile que le groupement OR' est un bon groupe partant. Par exemple, les amines tertiaires⁵⁹ provoquent la décomposition des peroxydes de diacyle (Schéma I-21).

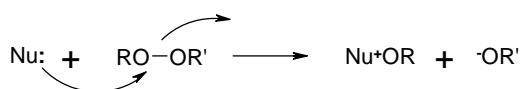


Schéma I-20 : Décomposition induite d'un peroxyde par un nucléophile

⁵⁶ G.Moad, E.Rizzardo, D.H.Solomon, Tetrahedron Lett., 22, 1165-1168, (1981)

⁵⁷ E.R.Bell, F.F.Rust, J.Amer.Chem.Soc., 72, 337, (1950)

⁵⁸ R.Hiatt, Organic Peroxides, D.Swern Edit., Wiley Interscience, New York, Vol.I, Chap.I, p.218, et réf.citées, (1972)

⁵⁹ S.Srinivas, K.G.Taylor, J.Org.Chem., 55(6), 1779-1786, (1990)

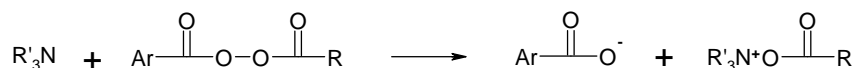


Schéma I-21 : Décomposition induite d'un peroxyde de diacycle par une amine

La présence d'acide peut également conduire à la dégradation des peroxydes de dialkyle, par exemple, par la réaction inverse de leur formation^{60,61} (Schéma I-22).

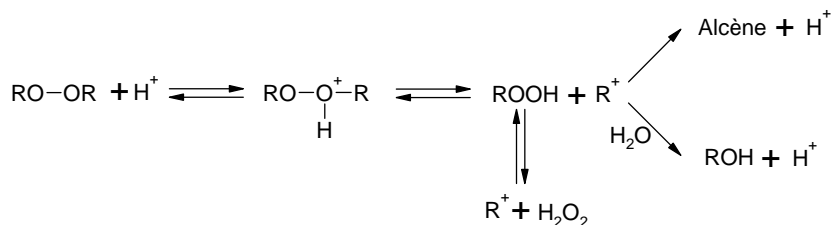


Schéma I-22 : Décomposition de peroxyde en milieu acide

En résumé, la décomposition d'un peroxyde, qu'il soit symétrique ou dissymétrique, dépend de plusieurs facteurs :

- ✓ la structure du peroxyde lui même
- ✓ la concentration en peroxyde dans le milieu réactionnel. Plus celle-ci est élevée, plus une réaction de décomposition homolytique induite peut être favorisée⁶².
- ✓ la nature du solvant qui peut faciliter une réaction de carboxy-inversion ou de décomposition ionique induite
- ✓ l'acidité du milieu.

2. Généralités sur les réactions radicalaires

Selon la nature du peroxyde utilisé, différents radicaux vont être produits lors de sa décomposition dans un solvant (ZH). Les plus fréquemment rencontrés sont :

- ✓ les radicaux alkoxy et alkyle dans le cas des peroxydes de dialkyle
- ✓ les radicaux aroxy et aryloxy dans le cas des peroxydes de diaroyloxy
- ✓ les radicaux carbonés Z[•] issus du solvant ZH (cas des solvants donneurs d'hydrogène)

Ces radicaux formés vont évoluer différemment⁶³ selon leur type. Cela se traduira au niveau de la réticulation des polysiloxanes. Il convient donc d'étudier la réactivité de ces espèces radicalaires en détaillant les principales réactions élémentaires susceptibles de se produire. Nous aborderons les réactions de β -fragmentation, de transfert d'hydrogène, d'addition sur une double

⁶⁰ A.G.Davies, R.V.Foster, R.Nery, J.Chem.Soc., 2204 (1954)

⁶¹ J.O.Turner, Tetrahedron Lett., 887, (1971)

⁶² R.Hiatt, Organic peroxides, D.Swern Edit., Wiley Interscience, New York, Vol II, Chap VIII, p.813, (1971)

⁶³ J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, Les radicaux libres en chimie organique, Ed.Masson, (1993)

liaison, et les réactions radicaux-radicaux qui seront a priori les principales réactions pouvant intervenir dans la réticulation des silicones.

2.1. Réaction de β -fragmentation

Une réaction de β -fragmentation correspond à la rupture homolytique d'une liaison en β du centre radicalaire alkoxy et aroyloxy. Elle est favorisée par l'élévation de température et les solvants polaires. Les radicaux alkoxy subissent couramment des réactions de fragmentation^{64,65} dues à la formation d'une liaison C=O forte (Schéma I-23). La constante de vitesse de β -fragmentation⁶³ du radical tBuO \cdot , mesurée à 60°C dans le tétrachlorure de carbone (CCl₄) est de l'ordre de 10⁵ s⁻¹.

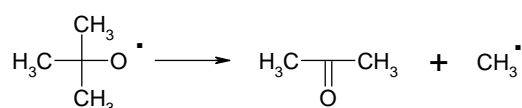


Schéma I-23 : Réaction de fragmentation du radical 1,1-diméthyléthoxy

La vitesse de fragmentation dépend de la stabilité du radical formé et croît donc progressivement avec le caractère du groupement alkyle éliminé : 3^{aire} > 2^{aire} > 1^{aire}⁶⁶.

La décarboxylation des radicaux aroyloxy formés lors de la décomposition des peroxydes de diaroyle est également une réaction de fragmentation courante.

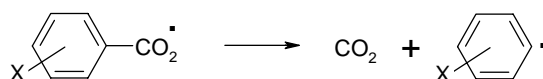
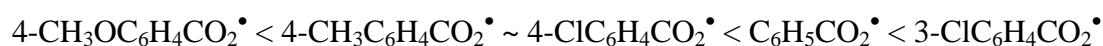


Schéma I-24 : Réaction de décarboxylation des radicaux aroyloxy

Des études cinétiques sur la décarboxylation de radicaux aroyloxy, issus de la décomposition du peroxyde de benzoyle et de ses dérivés, ont montré l'influence du substituant sur la vitesse de décarboxylation⁶⁷. Celle-ci augmente pour les radicaux aroyloxy substitués selon l'ordre :



Les constantes de vitesse de décarboxylation⁶⁷ déterminées à 24°C dans le tétrachlorure de carbone (CCl₄) se situent entre 10⁶ et 10⁷ mol⁻¹.l.s⁻¹.

⁶⁴ A.Boto, D.Hernandez, R.Hernandez et E.Suarez, J.Org.Chem., 68, 5310-5319, (2003)

⁶⁵ T.Nakamura, Y.Watanabe, S.Suyama et H.Tezuka, J.Chem.Soc.,Perkin Trans.2, 1364-1369, (2002)

⁶⁶ F.D.Greene, M.L.Savitz, F.D.Orterholtz, H.H.Lau, W.N.Smith, P.M.Zanet, J.Org.Chem, 28, 55-64, (1963)

⁶⁷ J.Chateauneuf, J.Luszytk, K.U.Ingold, J.Amer.Chem.Soc., 110, 2886-2893, (1988)

Il importe de rappeler que ces réactions de fragmentation sont en compétition avec d'autres réactions comme celles de substitution homolytique et d'addition présentées ci dessous.

2.2. Réaction de transfert ou d'arrachement d'hydrogène

Une réaction de transfert ou d'arrachement d'hydrogène correspond à une réaction de substitution homolytique sur un atome monovalent, par une attaque frontale d'un radical R[•]. Elle passe par un état de transition dans lequel une liaison se crée en même temps qu'une autre se rompt (Schéma I-25).

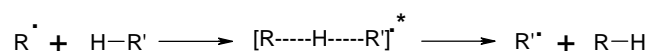


Schéma I-25 : Réaction de transfert ou d'arrachement d'hydrogène

Cette réaction intervient principalement dans le cas des radicaux alkoxy (RO[•]) et aroyloxy (ArCO₂[•]) car l'énergie de la liaison formée (RO-H, ArCO₂-H) est nettement plus forte que celle de la plupart des liaisons C-H rompues.

Dans la littérature, il n'existe pas de données sur les vitesses de transfert d'hydrogène par un siloxane. Par conséquent, nous avons considéré les valeurs de constantes de vitesse d'arrachement d'hydrogène à un alcane (R-H) afin d'estimer la différence de réactivité de divers radicaux vis-à-vis du transfert d'hydrogène (Tableau I-1). Notons que les constantes de vitesse d'arrachement d'hydrogène par les radicaux alkoxy et aroyloxy sont 10 000 fois plus élevées que celles par les radicaux alkyle.

Radical	Constante de vitesse (en mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	Température (°C)	Alcane
CH ₃ [•]	2,4.10 ²	65	isooctane ⁶⁸
CH ₃ -CH ₂ [•]	1,4.10 ²	25	cyclohexane ⁶⁸
tBuO [•]	1,6.10 ⁶	27	cyclohexane ⁶⁹
Ph [•]	4.10 ⁶	25	cyclohexane ⁷⁰
PhCO ₂ [•]	1,4.10 ⁶	24	cyclohexane ⁶⁷
4-CH ₃ C ₆ H ₄ CO ₂ [•]	2,1.10 ⁶	24	cyclohexane ⁶⁷
4-ClC ₆ H ₄ CO ₂ [•]	12.10 ⁶	24	cyclohexane ⁶⁷

Tableau I-1 : Constantes de vitesse d'arrachement d'hydrogène à un alcane

⁶⁸ J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, Les radicaux libres en chimie organique, Ed.Masson, (1993)

⁶⁹ A.Baignée, J.A.Howard, J.C.Scaiano, L.C.Stewart, J.Amer.Chem.Soc., 105, 6120-6123, (1983)

⁷⁰ R.G.Kryger, J.P.Lorand, N.R.Stevens, N.R.Herron, J.Amer.Chem.Soc., 99, 7589-7600, (1977)

2.3. Réaction de substitution aromatique

Une réaction de substitution aromatique homolytique^{71,72} correspond au schéma général suivant :

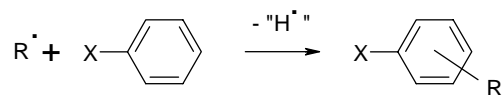


Schéma I-26 : Réaction de substitution aromatique

Le mécanisme est décrit au Schéma I-27 dans lequel intervient un radical cyclohexadiényle. L'existence de ce radical cyclohexadiényle a été démontrée par RPE et par la présence des produits de dimérisation. La réaction de réaromatisation peut se faire soit par oxydation du radical avec libération d'un proton soit par dismutation radicalaire.

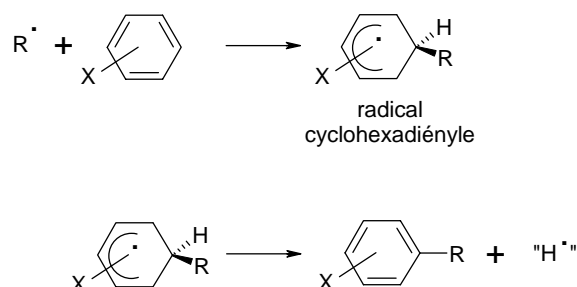


Schéma I-27 : Mécanisme d'une substitution aromatique

La réaction d'un radical peut également se faire par substitution ipso, c'est-à-dire par remplacement du substituant (Schéma I-28).



Schéma I-28 : Réaction de substitution ipso

Cette réaction est plus efficace si le radical R^{\bullet} est très nucléophile et si le groupement X est à la fois attracteur pour appauvrir le cycle aromatique en électrons et bon radical partant (X = Halogène).

2.4. Réaction d'addition sur une double liaison

Les réactions d'addition⁷³ se schématisent de la façon suivante :

⁷¹ J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, Les radicaux libres en chimie organique, Ed.Masson, Chap 14, 179-192, (1993)

⁷² March, Advanced Organic Chemistry, 3^{ème} Ed., Wiley Interscience, New York, Chap 14, 608-613, (1985)

⁷³ J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, Les radicaux libres en chimie organique, Ed.Masson, Chap 12, 153-160, (1993)

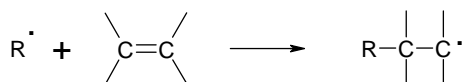


Schéma I-29 : Réaction d'addition radicalaire

Plusieurs facteurs peuvent influencer la vitesse de réaction :

- ✓ le facteur enthalpique
- ✓ l'effet stérique (à la fois au niveau de la double liaison et du radical attaquant)
- ✓ l'effet polaire.

L'addition d'un radical sur une double liaison est généralement une réaction exothermique. En effet, l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison π est inférieure à celle des liaisons formées.

En ce qui concerne l'effet stérique, il peut s'agir d'un encombrement stérique au niveau de la double liaison elle-même. Par exemple, l'addition radicalaire sur les alcènes monosubstitués se fait préférentiellement sur le carbone le moins substitué ; le substituant n'a qu'un effet accélérateur ou retardateur selon son caractère donneur ou accepteur d'électrons.

La vitesse d'addition d'un radical sur une double liaison varie selon la nature de celui-ci (Tableau I-2). Dans le cas du radical oxygène⁷⁴, l'ordre est le suivant $\text{ArCO}_2^\bullet > \text{RO}^\bullet > \text{tBuO}^\bullet$.

Radical	Constante de vitesse (en mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	Température (°C)	Nature de la double liaison
CH_3^\bullet	$5,3 \cdot 10^3$	25	propène ⁷⁵
$\text{CH}_3\text{-CH}_2^\bullet$	$7,9 \cdot 10^3$	50	propène ⁷⁵
tBu^\bullet	$7,4 \cdot 10^2$	25	isobutène ⁷⁶
Ph^\bullet	$2,8 \cdot 10^8$	25	cyclohexène ⁷⁷
tBuO^\bullet	$1,1 \cdot 10^6$	27	norbornène ⁷⁷
PhCO_2^\bullet	$5 \cdot 10^7$	25	1-butène ⁷⁸

Tableau I-2 : Constantes de vitesse d'addition sur une double liaison

2.5. Réaction radical-radical

Les réactions radical-radical sont des réactions de terminaison qui provoquent la disparition des entités radicalaires. Elles sont de deux types :

- ✓ le couplage conduisant à une seule molécule
- ✓ la dismutation.

⁷⁴ I.H.Elson, S.W.Mao, J.K.Kochi, J.Amer.Chem.Soc., 97 (2), 335-341, (1975)

⁷⁵ J.K.Thomas, J.Phys.Chem, 71, 1919, (1961)

⁷⁶ K.Münyer, H.Fischer, Kinet., 17, 809, (1985)

⁷⁷ J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, Les radicaux libres en chimie organique, Ed.Masson, 292, (1993)

⁷⁸ J.A.Howard, J.C.Scaiano, Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology, vol 13, (1984)

2.5.1. Couplage

Les réactions de couplage sont aussi appelées réactions de combinaison ou de recombinaison. En solution, deux processus de couplage peuvent exister selon le lieu de création des radicaux :

- ✓ les radicaux produits séparément devant, par conséquent, diffuser dans le solvant avant de se rencontrer,
- ✓ les radicaux produits en paire à partir d'un même précurseur pouvant se recombinaison dans la cage de solvant avant diffusion.

Lorsque deux radicaux identiques se rencontrent, le couplage est dit symétrique ou encore appelé dimérisation. Au contraire, il est dit dissymétrique lorsque les espèces radicalaires sont différentes (Schéma I-30).

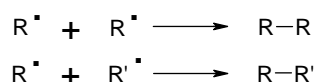


Schéma I-30 : Réactions de couplage symétrique et dissymétrique

La structure du radical⁸¹ et la diffusion des espèces radicalaires dans le solvant, liée à la viscosité du milieu sont deux facteurs pouvant influencer la vitesse de combinaison.

Radical	Constante de vitesse (en mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	Température (°C)	solvant
CH ₃ •	8,8.10 ⁹	25	cyclohexane ⁷⁹
R-CH ₂ •	2,2.10 ⁹	25	cyclohexane ⁷⁹
RR'-CH•	8,7.10 ⁹	25	heptane ⁸⁰
c-C ₆ H ₁₁ •	2,7.10 ⁹	40	cyclohexane ⁷⁹

Tableau I-3 : Constantes de vitesse de couplage

2.5.2. Dismutation

La dismutation est une réaction de transfert d'hydrogène en β d'un centre radicalaire à un autre radical, conduisant à une molécule saturée et à un dérivé éthylénique (Schéma I-31).

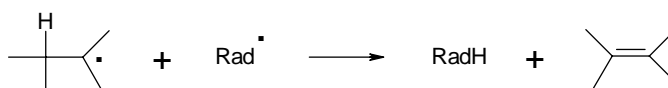


Schéma I-31 : Réaction de dismutation avec formation d'un alcène

⁷⁹ D.J. Carlson, K.U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc., 90, 7067, (1965)

⁸⁰ J. Lipscher, H. Fischer, J. Phys. Chem., 88, 2555, (1984)

D'une manière générale, la réaction de dismutation est favorisée par l'augmentation du nombre d'hydrogène en β d'un centre radicalaire. Elle peut toutefois être considérablement affectée par effet stérique ou conformationnel⁸¹.

La dismutation peut également se produire au niveau du centre radicalaire lui-même, aboutissant à la formation d'un carbène (Schéma I-32), comme l'ont signalé Feldhues et Schäfer⁸². En effet, lors de la photolyse de peroxydes de dodecanoyle, ces auteurs expliquent l'obtention du cyclopropyloctane par l'intervention d'un carbène issu d'une réaction de dismutation du radical undécanyle.

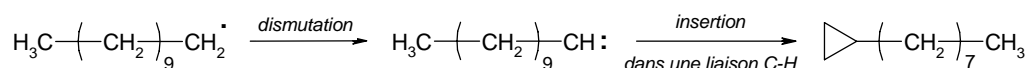


Schéma I-32 : Réaction de dismutation avec formation d'un carbène

3. Mise en évidence des réactions radicalaires

Lors d'une étude mécanistique, il est important d'établir qu'une réaction est radicalaire ou non. Selon la durée de vie des radicaux qui peuvent être persistants, stables ou fugaces, il existe des méthodes physiques telles que la résonance paramagnétique électronique (RPE) qui permettent l'observation directe des radicaux. Dans ce paragraphe, ne seront présentées que les principales méthodes chimiques permettant la mise en évidence et l'identification d'un radical.

3.1. Réactions de transfert

L'utilisation d'une réaction de transfert permet de piéger un radical Rad^\bullet et de former un autre radical Z^\bullet stable et peu réactif qui disparaîtra principalement par une réaction de dimérisation. La présence simultanée des produits Rad-X et de Z-Z est alors une preuve incontestable de l'existence de radicaux Rad^\bullet (Schéma I-33).

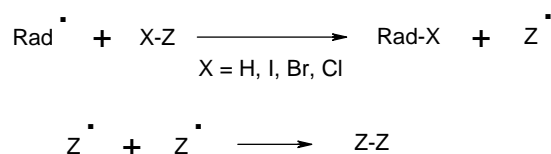


Schéma I-33 : Mise en évidence des radicaux par réaction de transfert

Il peut s'agir de réaction de transfert d'hydrogène ($\text{X} = \text{H}$), le composé Z-H est alors un bon donneur d'hydrogène possédant une liaison Z-H faible, comme les hydrures métalliques ($\text{R}_3\text{Sn-H}$ ou $\text{R}_3\text{Si-H}$).

⁸¹ J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, Les radicaux libres en chimie organique, Ed.Masson, Paris, Chap 10, 139 (1993)

⁸² M.Feldhues et H.J.Schäfer, Tetrahedron, 41(19), 4213-4235, (1985)

Un composé halogéné Z-X avec X = I, Br, Cl peut également donner lieu à une réaction de transfert rapide permettant de piéger des radicaux. Notons que la vitesse de transfert d'halogène varie avec la nature de celui-ci en fonction de l'énergie de liaison X-Z selon l'ordre I > Br > Cl.

3.2. Couplage avec un radical stable

Certains radicaux sont suffisamment stables pour être manipulés à l'état cristallisé et être introduits en quantités précises dans un milieu réactionnel pour piéger des radicaux fugaces. La réaction de couplage est une réaction très rapide ($k \sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

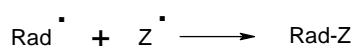


Schéma I-34 : Mise en évidence des radicaux par couplage avec un autre radical

Les radicaux nitroxyde N-O[•] comme le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxyle (TEMPO) sont couramment utilisés comme pièges à radicaux de type alkyle (R[•]). Ainsi les radicaux phényle⁸³ peuvent être mis en évidence dans le milieu réactionnel par l'identification de produits de couplage (Schéma I-35).

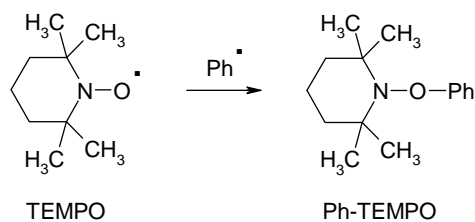


Schéma I-35 : Réaction de couplage avec le TEMPO

3.3. Addition sur un composé insaturé

Un radical peut être piégé par addition sur un composé insaturé M qui doit être très réactif. Le radical adduit formé Rad-M[•] réagit ensuite par différentes voies (Schéma I-36).

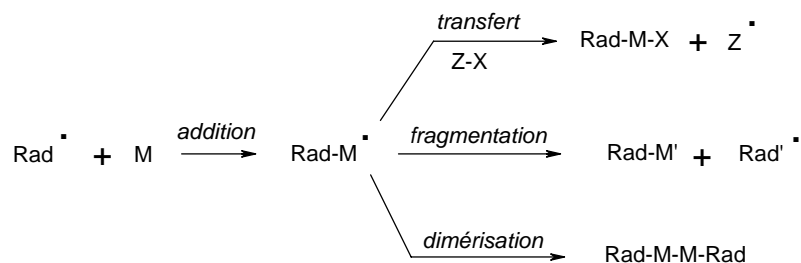


Schéma I-36 : Mise en évidence des radicaux par addition sur un composé insaturé

⁸³ R.Braslau, Leland C. Burrill II, M.Siano et co, Macromolecules, 30, 6445-6450, (1997)

Pour illustrer une réaction d'addition-fragmentation par un exemple, nous pouvons citer le 2,4-diphényl-4-méthyl-1-pentène (dimère de l' α -méthylstyrène, MSD) utilisé par Wanatabe en 1997 pour piéger des radicaux alkyle, alkoxy et aroyloxy^{84,85}.

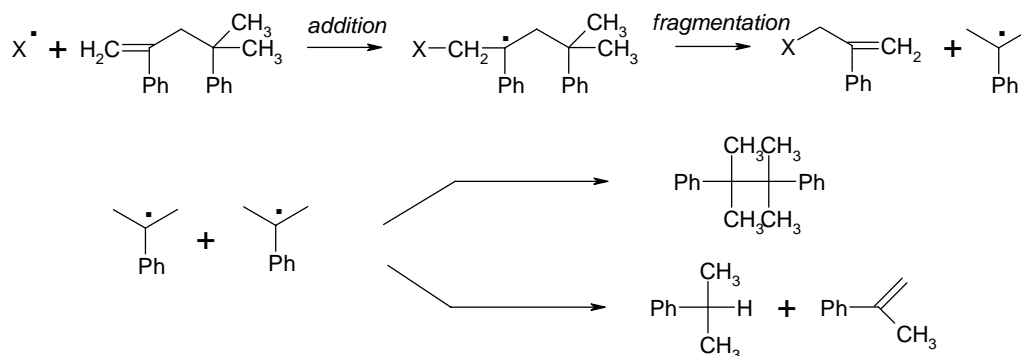


Schéma I-37 : Réaction d'addition avec le 2,4-diphényl-4-méthyl-1-pentène (MSD)
avec $X = \text{Ar}, \text{ArCO}_2, \text{tBuO}, \text{Me}$

⁸⁴ Y. Wanatabe, H. Ishigaki, H. Okada, S. Suyama, Polymer journal, 29 (4), 366-369, (1997)

⁸⁵ Y. Wanatabe, H. Ishigaki, H. Okada, S. Suyama, Polymer journal, 29 (8), 693-696, (1997)

Chapitre III. GÉNÉRALITÉS SUR LES SILYLCARBÈNES

Comme nous l'avons signalé précédemment, des carbènes peuvent être formés par réaction de dismutation entre les radicaux provenant de la décomposition d'un peroxyde⁸². Des silylcarbènes sont donc susceptibles de se former lors de la décomposition des peroxydes dans les modèles de silicones. Il apparaît nécessaire de rappeler brièvement leurs modes de préparation et leur réactivité.

1. Préparation de silylcarbènes

Pour engendrer un silylcarbène, il existe différentes voies de synthèse similaires à celles d'un carbène⁸⁶ (Schéma I-38) dont les plus courantes sont les réactions de dédiazotation d'un composé diazo et celles d' α -élimination.

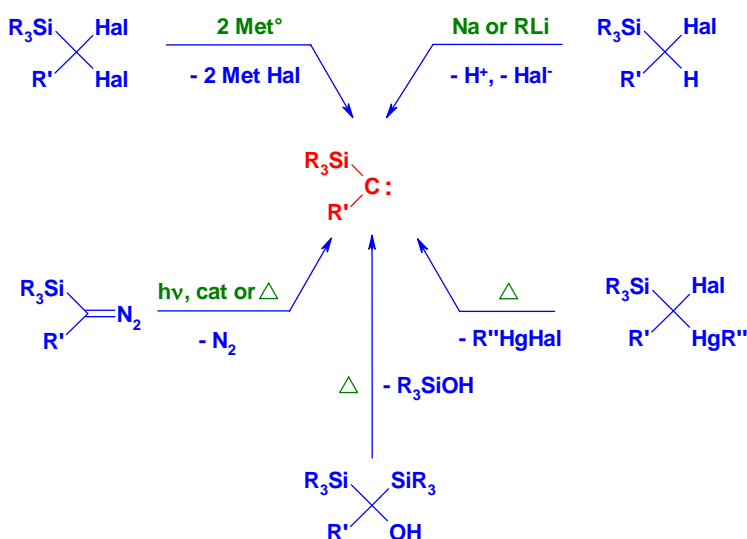


Schéma I-38 : Voies de synthèse d'un silylcarbène

2. Réactivité des silylcarbènes

Les silylcarbènes sont des espèces de courte durée de vie, qui évoluent rapidement dans des réactions intra ou intermoléculaires :

- ✓ isomérisation par migration d'un substituant du carbène (réarrangement du silylcarbène en silène)
- ✓ insertion dans des liaisons (C-H ou X-H)
- ✓ cycloaddition [1+2] avec un alcène ou un alcyne

⁸⁶ G.Maas, The chemistry of organic silicon compound, édité par Z.Rappoport et Y.Apeloig, vol 2, chap13, 711, (1998)

2.1. Réarrangement des silylcarbènes

Les silylcarbènes, notamment ceux issus d'une photolyse ou thermolyse d'un composé diazo, ont tendance à se réarranger en silaéthène, appelé aussi silène, par migration de l'un des substituants (Schéma I-39) tels que H, alkyle, alcényle, aryle et SiR₃⁸⁷.

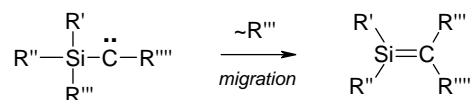


Schéma I-39 : Réarrangement d'un silylcarbène en silène

2.2. Réaction d'insertion dans des liaisons C-H

Dans un silylcarbène, la réaction d'insertion de type 1,3 dans une liaison C-H aboutissant à la formation d'un silirane (Schéma I-40) a été évoqué lors de diverses études menées sur le (triméthylsilyl)carbène⁸⁸.

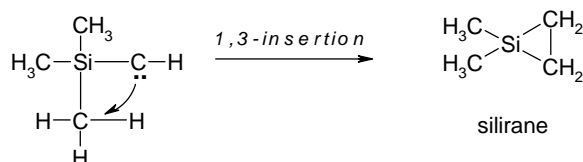


Schéma I-40 : Réaction d'insertion de type 1,3

Les silylcarbènes peuvent également donner lieu à des insertions de type 1,4 comme le montre Trommer⁸⁹ en étudiant la réactivité du (triméthoxysilyl)carbène (Schéma I-41).

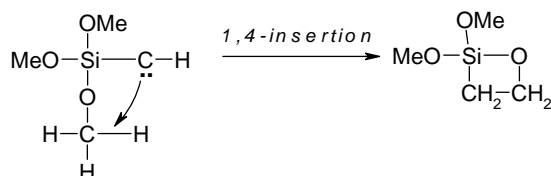


Schéma I-41 : Réaction d'insertion de type 1,4

Les alkyl(diméthylsilyl)carbènes⁹⁰ réagissent aussi par insertion (de type 1,3 et 1,5) dans des liaisons C-H (Schéma I-42).

⁸⁷ M.Trommer, W.Sander et A.Paryk, J.Amer.Chem.Soc., 115, 1775, (1993) ;
A.Sekiguchi et W.Ando, Organometallics, 6, 1857, (1987) ;
A.Sekiguchi et W.Ando, Chem.Lett., 2025, (1986)

⁸⁸ M.H.Yeh, L.Linder, D.K.Hoffman et T.J.Barton, J.Amer.Chem.Soc., 108, 7849, (1986) ;
M.R.Chedekel, M.Skoglund, R.L.Kreeger et H.Shechter, J.Amer.Chem.Soc., 98, 7846, (1976) ;
P.S.Skell et E.J.Goldstein, J.Amer.Chem.Soc., 86, 1442, (1964)

⁸⁹ M.Trommer, W.Sander, Organometallics, 15, 736, (1996)

⁹⁰ J.W.Connolly, J.Organomet.Chem., 11, 429, (1968)

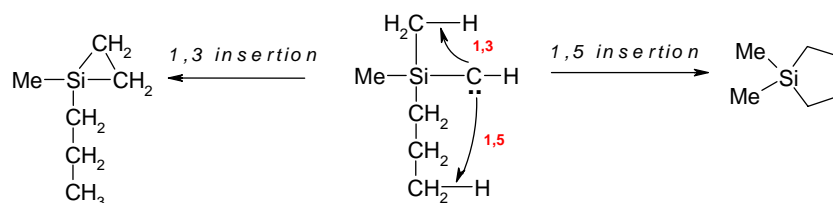


Schéma I-42 : Réaction d'insertion de type 1,3 et 1,5

2.3. Réaction d'addition sur des liaisons C=C et C≡C

Les silylcarbènes peuvent réagir par des réactions de cycloaddition sur des liaisons C=C⁹¹ comme l'illustre la formation du 1-silabicyclo[2.1.0]-pentane lors de la photolyse de l'(allyldiisopropyl)diazoacétate (Schéma I-43) ou sur des liaisons C≡C⁹².

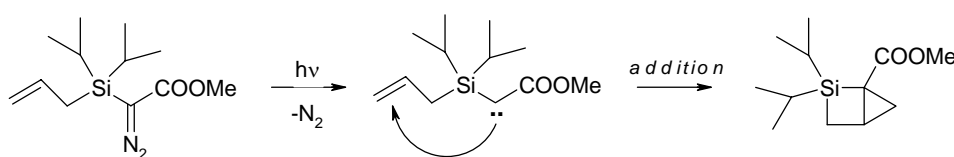


Schéma I-43 : Réaction de cycloaddition

⁹¹ B.Daucher, Thèse, Université de Kaiserslautern, (1996)

⁹² G.Maas, The chemistry of organic silicon compound, édité par Z.Rappoport et Y.Apeloig, vol 2, chap13, 733, (1998)

Chapitre IV. LA RETICULATION DES POLYSILOXANES PAR LES PEROXYDES

La réticulation par voie radicalaire est la principale méthode de transformation des silicones en matériaux. Les espèces radicalaires responsables de la réticulation des silicones proviennent habituellement de la décomposition de peroxydes, dont les plus couramment utilisés sont le peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyle (PCIB), le peroxyde de dibenzoyle (PB), le peroxyde de dicumyle (PC), le peroxyde de di-tert-butyle (PTB) et le 2,5-diméthyl-2,5-bis-(tert-butylperoxy)hexane⁹³. L'utilisation de tels composés pour produire un matériau réticulé a été découverte par Wright et Oliver⁹⁴ en 1948. Ils ont utilisé le peroxyde de dibenzoyle pour effectuer la réticulation d'un polydiméthylsiloxane (PDMS). La concentration en peroxyde à introduire dans le milieu réactionnel fut adaptée selon les propriétés recherchées dans le produit final réticulé.

1. Les catégories de peroxydes

Les peroxydes utilisés lors de la réticulation ont été classés dans la littérature^{93,95,96} en deux catégories :

- ✓ « catalyseurs spécifiques des groupes vinyle » (« vinyl specific catalyst »)
- ✓ « catalyseurs non spécifiques des groupes vinyle » (« non specific catalyst »).

Rappelons qu'un catalyseur est un composé qui permet une réaction souvent inobservable en son absence, en accélérant sa cinétique. Ajouté en quantités très inférieures à la stœchiométrie, il est retrouvé intact en fin de réaction. De plus, un catalyseur ne joue ni sur la thermodynamique de la réaction, ni sur les propriétés des produits formés. En raison de la totale dégradation du peroxyde au cours de la réaction de réticulation des polysiloxanes, ce terme de catalyseur est inapproprié pour le peroxyde. Par ailleurs, les caractéristiques finales du matériau réticulé dépendent fortement de la concentration en peroxyde utilisé⁹⁴. Les peroxydes sont des amorceurs radicalaires, entités capables d'engendrer des radicaux. Nous remplacerons donc le terme catalyseur par peroxyde dans la classification proposée.

La première catégorie appelée "peroxydes spécifiques des groupes vinyle" correspond aux peroxydes de dialkyle (par exemple les peroxydes PTB et PC), caractérisés généralement par une haute température de décomposition. Ces composés sont communément considérés comme

⁹³ J.C.Capriano et R.F.Macander, Rubber Technology, 3ème édition, Reinhold, NewYork, 375-409, (1987)

⁹⁴ J.G.E.Wright et S.G.Oliver, US Patent 2.448.565, (1948)

⁹⁵ L.Nijhof, M.Cubera, Rubber Chem. Technol., 74, 181, (2001)

⁹⁶ P.R.Dluzneski, Rubber Chem. Technol., 74 (3), 451-492, (2001)

"spécifiques au groupe vinyle". Dunham, Bailey et Mixer⁹⁷ affirment que le PTB ne peut pas réticuler un PDMS ne contenant que des enchaînements de type $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$. Par ailleurs, Dunham⁹⁷ constate que lorsque des groupements vinyle sont incorporés dans le polymère lui-même ou dans des oligomères de faible masse molaire, la réaction de réticulation amorcée par le PTB se produit. Ce peroxyde est alors dit "spécifique au groupement vinyle" car la présence d'un groupe $-\text{CH}=\text{CH}_2$ est nécessaire à la réticulation du polymère. Le terme de peroxydes « spécifiques au groupe vinyle » ne fait certainement pas référence à la réactivité du radical alkoxyde RO^\bullet . Cette dénomination paraît en effet paradoxale si l'on tient compte du fait que le radical 1,1-diméthyléthoxyde (tBuO^\bullet) arrache plus facilement un hydrogène d'un méthyle qu'il ne s'additionne à une double liaison d'un groupe vinyle en série carbonée⁹⁸. Dans le cas des dérivés siliciés, il importera de savoir quelle est la réaction prépondérante pour les radicaux 1,1-diméthyléthoxyde (Schéma I-44).

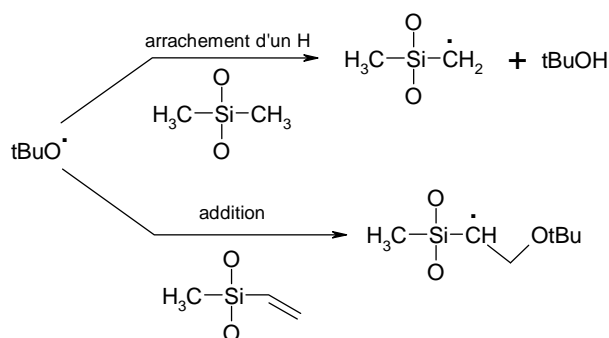


Schéma I-44 : Réactivité du radical 1,1-diméthyléthoxyde vis à vis des groupements $\text{Si}-\text{CH}_3$ et $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$

La seconde catégorie, les "peroxydes non spécifiques des vinyle", correspond à la famille des peroxydes de diaroyle, dont le plus couramment employé est le peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyle. Ils ont généralement une température de décomposition plus basse que celle des peroxydes de dialkyle. Ils sont qualifiés de peroxydes "non spécifiques au vinyle" car ils peuvent amorcer la réticulation de silicones ne comportant pas nécessairement de groupes vinyle^{7,93}.

Dluzneski⁹⁶ explique, d'un point de vue thermodynamique, la différence de réactivité des deux catégories de peroxydes vis-à-vis de la réticulation d'un PDMS. En effet, il considère qu'une réaction de transfert d'hydrogène d'une molécule à un radical se produit uniquement quand il y a formation d'un radical plus stable, soit de plus basse énergie. En tenant compte des énergies de liaison (Tableau I-4), Dluzneski admet que les radicaux alkoxyde (RO^\bullet), engendrés lors de la

⁹⁷ M.L.Dunham, D.L.Bailey et R.Y.Mixer, Ind.Eng.Chem, 49, 1373-1376, (1957)

⁹⁸ J.A Howard, Radical reaction rates in liquids, dans Landolt-Börnstein : numerical data and functional relationship in science and technology, New Series, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1984, Vol 13d, page 38

décomposition des peroxydes de dialkyle, ont une énergie comparable à celle des radicaux silylalkyle (SiCH_2^\bullet). Ces derniers sont susceptibles d'être formés par arrachement d'hydrogène aux groupes méthyle du PDMS. En raison de cette faible différence d'énergie entre les liaisons C-H et O-H (5 kcal/mol), Dluzneski conclut que la réaction d'arrachement d'hydrogène par RO^\bullet sur des groupements Si-CH_3 n'est pas favorisée thermodynamiquement. Au contraire, selon cet auteur, les radicaux aroyloxy (ArCO_2^\bullet) sont plus haut en énergie que les radicaux alkoxy issus des peroxydes de dialkyle et donc plus efficaces dans les réactions d'arrachement d'hydrogène sur les groupes méthyle des PDMS.

Nature de la liaison	Energie de liaison (kcal / mol)
$\text{RCO}_2\text{-H}$	106
RO-H	105
$\text{RCH}_2\text{-H}$	100
Ar-H	110

Tableau I-4 : Energies de liaison

Cette explication basée uniquement sur les valeurs des énergies de liaison semble étonnante si l'on tient compte de la faible différence d'énergie (1 kcal/mol) entre les liaisons RO-H et $\text{ArCO}_2\text{-H}$. Par ailleurs, il importe de signaler que cette explication d'un point de vue énergétique, proposée par Dluzneski, exclut les réactions de β -fragmentation des radicaux issus du peroxyde, comme la décarboxylation, réaction courante et rapide dans le cas des peroxydes de diaroyloxy. Les radicaux ainsi engendrés pourraient alors arracher un hydrogène à un méthyle du PDMS.

La distinction de ces deux catégories de peroxydes a été également illustrée en 1967 par Bobear⁹⁹. Il a en effet, étudié la réticulation d'un polyméthylsiloxane comportant un certain nombre de groupes vinyle par le PTB et le PCIB. La corrélation existant entre le taux de gonflement du polymère réticulé et le degré de réticulation (D_R) lui a permis de représenter l'influence de la concentration en peroxyde (Figure I-6) et en groupes vinyle (Figure I-7) sur D_R en étudiant le gonflement du matériau réticulé par le toluène.

⁹⁹ W.J.Bobear, Rubber.Chem.Technol., 40, 1560-1569, (1967)

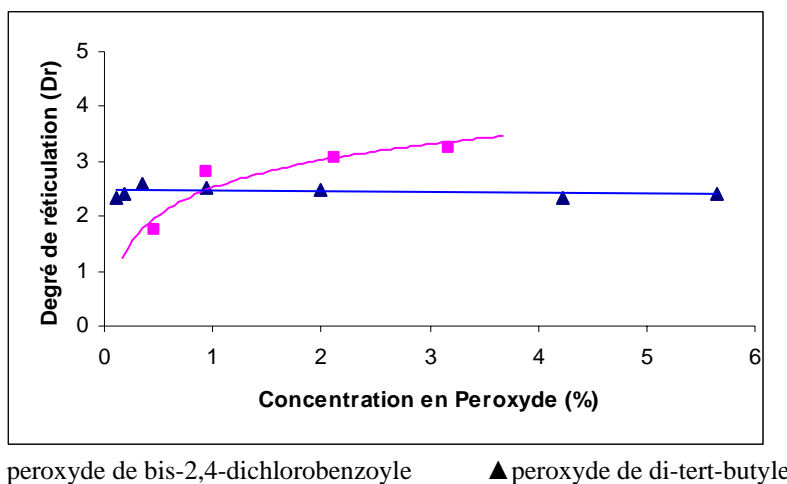


Figure I-6 : Variation du degré de réticulation en fonction de la concentration en peroxyde dans des PMVS

Dans le cas du peroxyde PCIB, dit « non-spécifique », le degré de réticulation semble dépendre de la concentration en peroxyde (Figure I-6). Dans le cas du PTB et pour une quantité donnée de groupes vinyle, le degré de réticulation semble constant dans la gamme de concentrations en peroxyde utilisée (0,2 à 6% massique), comme l'indique la Figure I-6. En revanche, il semble dépendre de la concentration en groupes vinyle (Figure I-7). C'est la raison pour laquelle le peroxyde de di-tert-butyle est dit « spécifique aux vinyle ».

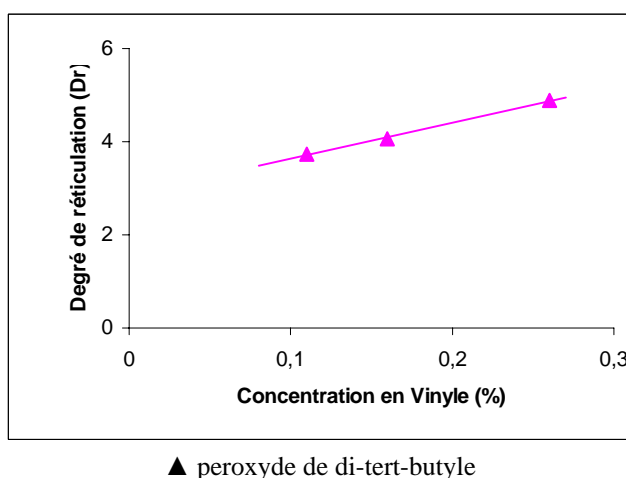
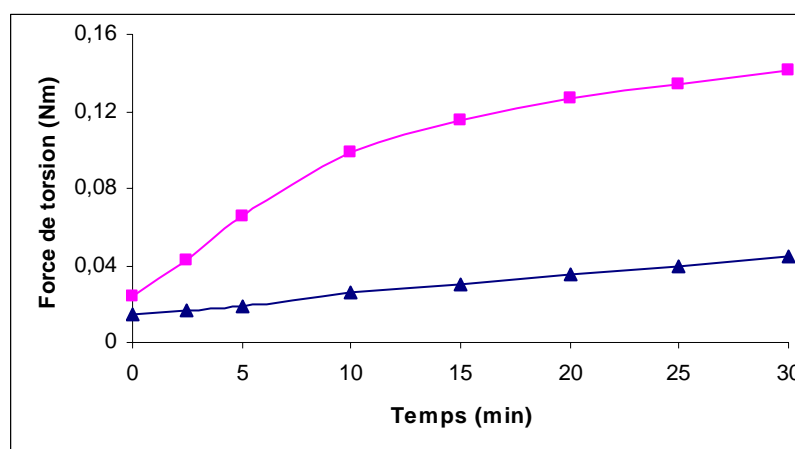


Figure I-7 : Variation du degré de réticulation en fonction de la concentration en vinyle

Plus récemment, Cubera¹⁰⁰ a montré la différence de réactivité de deux peroxydes représentant respectivement les première et deuxième catégories de peroxyde : le peroxyde de 2,5-di(tert-butyl-peroxy)-2,5-diméthylhexane et le PCIB. Cubera a, en effet, étudié la réticulation d'un PDMS par ces peroxydes, en mesurant la force de torsion au cours de la réaction. Celle-ci étant proportionnelle au taux de réticulation, la représentation de cette force de torsion en fonction du temps (Figure I-8) illustre parfaitement la dénomination utilisée pour les deux catégories de

¹⁰⁰ M.J.Cubera, L.Nijhof, 2nd International Silicone Conference, Ohio, (mai 2002)

peroxydes. Effectivement, la faible variation de la force de torsion observée dans le cas du peroxyde de dialcyle dit « spécifique des groupes vinyle » indique un taux très infime de réticulation, contrairement au cas du PCIB.



■ peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyl ▲ peroxyde de 2,5-di(tert-butyl-peroxy)-2,5-diméthylhexane

Figure I-8 : Mesure de la force de torsion lors de la décomposition de peroxyde dans des PDMS

2. Etudes menées sur la réticulation de polysiloxanes

Après cette classification des peroxydes, nous nous sommes intéressés aux diverses études menées sur la réticulation des polydiméthylsiloxanes puis sur celle des méthylvinylsiloxanes.

2.1. Cas des polydiméthylsiloxanes (PDMS)

Thomas⁷ signale dans une mise au point qu'en 1956, Kantor¹⁰¹ a étudié la réaction de déhydrodimérisation d'un siloxane cyclique l'octaméthylcyclotétrasiloxane par le peroxyde de dibenzoyl (PB) en tant que réaction modèle de la réticulation des polydiméthylsiloxanes. Le produit majoritaire obtenu a été le déhydrodimère du cyclosiloxane (Figure I-9) c'est-à-dire l'entité correspondant à deux motifs d'octaméthylcyclotétrasiloxane.

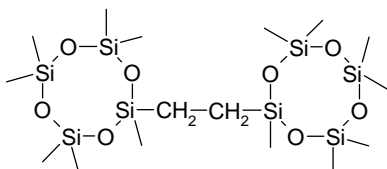


Figure I-9 : Déhydrodimère de l'octaméthylcyclotétrasiloxane

A partir de la simple identification de ce déhydrodimère et de la mise en évidence du « pont éthylène » comme lien chimique, un mécanisme de réticulation des PDMS par un peroxyde de diaroyl a été décrit par plusieurs auteurs^{7,93}. Ces derniers signalent dans leur mise au point que ce mécanisme semble être bien établi, sans toutefois l'avoir démontré (Schéma I-45).

¹⁰¹ S.W.Kantor, 130th meeting, Amer.Chem.Soc., Septembre, (1956)

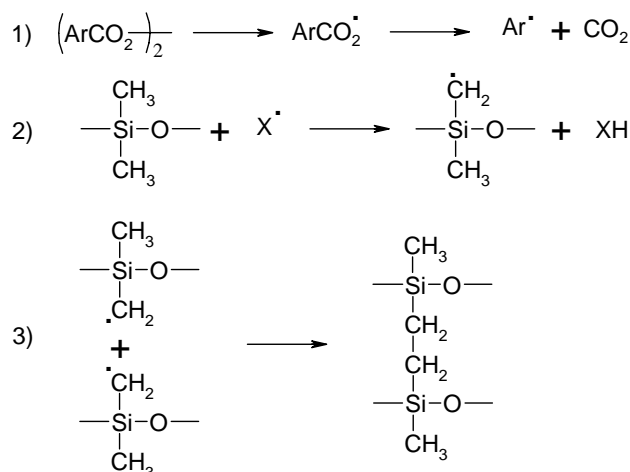


Schéma I-45 : Mécanisme de réticulation des polydiméthylsiloxanes par un peroxyde de diaroyle (X= ArCO₂ ou Ar)

Dans ce mécanisme, il paraît clair qu'une molécule de peroxyde permet de produire un seul lien chimique de type pont éthylène. Il importe de remarquer que Kantor¹⁰¹ a obtenu un rendement en déhydrodimère du siloxane de 20% relatif à la quantité de peroxyde utilisé. Ces résultats montrent que 80% du peroxyde engendre des radicaux qui évoluent dans des réactions ne permettant pas la réticulation du siloxane par le mécanisme décrit au Schéma I-45. En effet, selon ce schéma réactionnel, une mole de peroxyde devrait produire une mole de déhydrodimère. Par conséquent, bien qu'admis par divers auteurs^{7,93}, il semblerait qu'aucune preuve n'ait clairement été apportée pour valider ce mécanisme de réticulation dans le cas des polydiméthylsiloxanes.

La difficulté de quantifier la réticulation du matériau en terme de liaisons C-C créées rend toutefois difficile la comparaison entre la réaction modèle étudiée et la réaction de réticulation de polysiloxanes.

2.2. Cas des polyméthylvinylsiloxanes (PMVS)

Avant d'aborder les différentes études menées dans le cas de la réticulation des polyméthylvinylsiloxanes, il est nécessaire de rappeler les divers radicaux susceptibles d'être formés au cours de la réaction.

Les peroxydes de dialkyle (RO-OR) produisent, par rupture homolytique de la liaison O-O, des radicaux alkoxyde qui peuvent soit arracher un hydrogène d'un groupement méthyle, soit s'additionner sur un groupe vinyle, soit donner une réaction de fragmentation (Schéma I-46). Le radical alkyle ainsi libéré peut arracher un hydrogène au milieu ou s'additionner sur une double liaison.

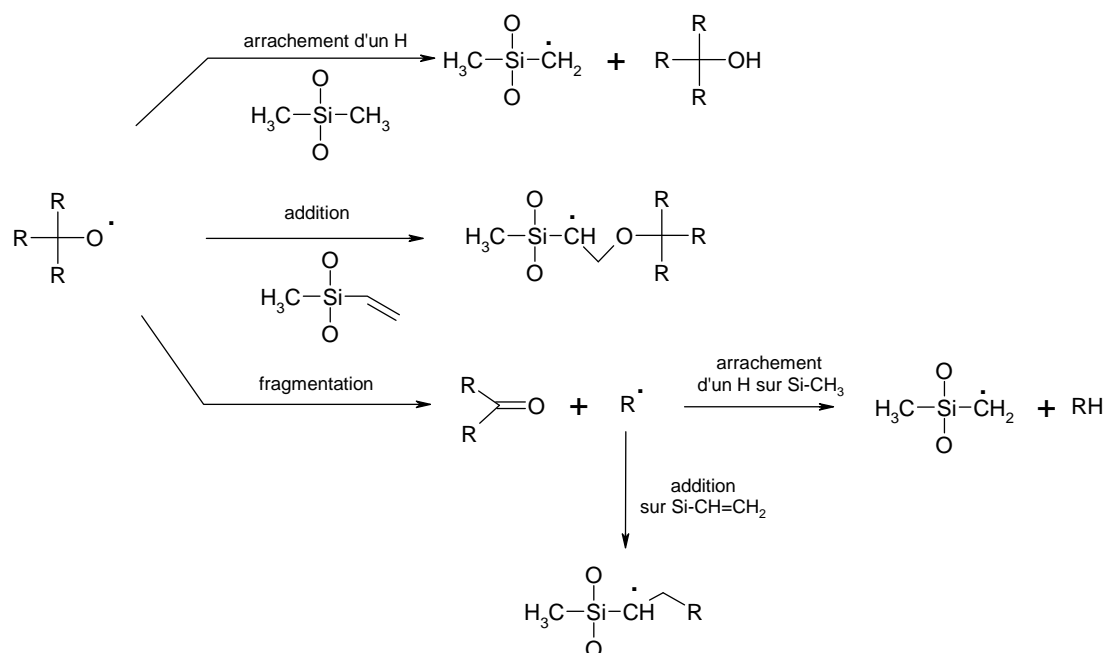


Schéma I-46 : Réactivité des radicaux alkoxyde vis-à-vis des groupements Si-CH₃ et Si-CH=CH₂

Les peroxydes de diaroyle produisent, par homolyse de la liaison peroxydique, des radicaux aroyloxyle (ArCO₂•) qui peuvent soit arracher un hydrogène d'un groupement méthyle, soit s'additionner sur un groupe vinylole ou encore subir une décarboxylation (Schéma I-47). Le radical aryle (Ar•) formé est capable lui aussi de s'additionner à une double liaison ou d'arracher un hydrogène.

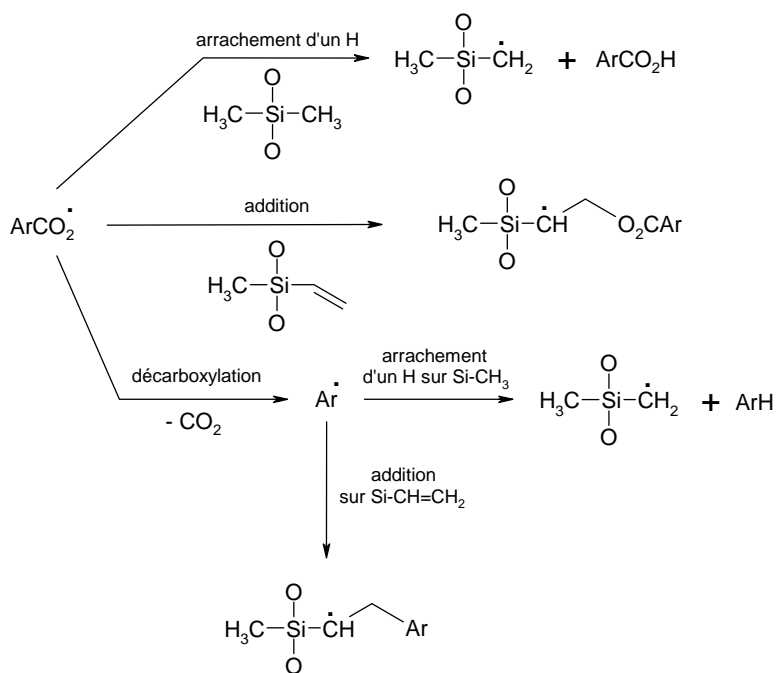
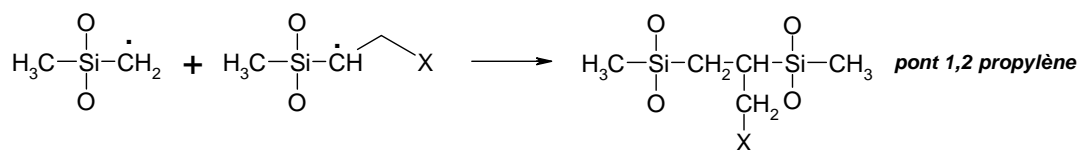


Schéma I-47 : Réactivité des radicaux aroyloxyle et aryle vis à vis des groupements Si-CH₃ et Si-CH=CH₂

Les réactions des radicaux issus du peroxyde (de dialcyle ou de diaroyle) avec les PMVS sont donc susceptibles de produire deux types de radicaux SiCH₂• et SiCH•CH₂X avec X = R₃C-O,

a) Couplage croisé



b) Addition sur un autre groupe vinyle

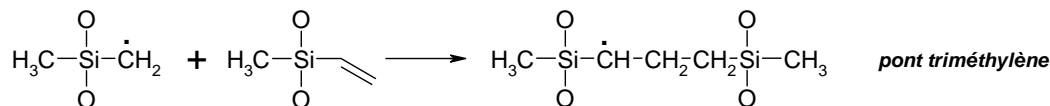


Schéma I-50 : Proposition de Dunham, Bailey et Mixer

En 1964, un autre schéma réactionnel a été proposé par Bork et Roush^{7,102} pour expliquer la formation d'un pont triméthylène. La première étape correspond à l'addition d'un radical X[•] (X = R₃C-O, R, ArCO₂ ou Ar) sur la double liaison (Schéma I-51).

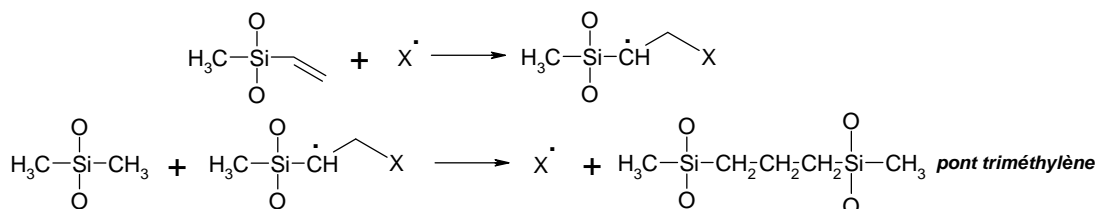


Schéma I-51 : Proposition de Bork et Roush

La deuxième étape d'un tel mécanisme ne correspond à aucune réaction connue de la chimie radicalaire. Ce mécanisme semble peu probable car il paraît difficile d'envisager la formation d'une liaison C-C, avec élimination d'un radical X[•] et migration d'un hydrogène en une ou plusieurs étapes.

En 1967, une analyse quantitative sur le degré de réticulation a été réalisée par Bobear⁹⁹. La mesure du taux de gonflement du matériau réticulé lui a permis d'avancer la formation de 0,9 lien chimique par groupe vinyle. Par conséquent, il a exclu le mécanisme d'additions successives sur un autre groupe vinyle (Schéma I-49) dans lequel au moins deux groupes Si-CH=CH₂ sont requis pour produire un seul lien chimique. Bobear a alors favorisé l'hypothèse faisant intervenir un pont triméthylène, sans toutefois proposer un mécanisme.

Afin d'identifier la structure des ponts formés au cours de la réticulation de polyméthylvinylsiloxanes, diverses méthodes analytiques ont été développées. Thomas⁷ signale

¹⁰² P.G.Bork et C.W.Rousch, Vulcanisation of elastomers, Reinhold, New York, 369, (1964)

dans une mise au point que Tanner et Davies ont étudié la réticulation de PMVS par le peroxyde PTB. Leur procédure d'identification est basée sur la destruction du squelette siloxanique par le complexe $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$ et sur l'identification des fluorosilanes formés. Ils en ont conclu que la structure majoritaire du lien chimique était de type pont triméthylène. Par ailleurs, ils n'ont pas détecté la présence de groupements X ($\text{X} = \text{RO}$) issus de l'attaque des radicaux alkoxyde sur le groupe vinyle. Ces auteurs privilégient alors la proposition de Bork et Roush. L'absence de publications relatives à ce travail ne permet pas d'analyse précise de ces résultats.

En 1984, Barall et Hawkins¹⁰³ ont développé une méthode d'analyse afin de déterminer le nombre et le type de carbones servant de lien chimique. Cette technique consiste à pyrolyser le matériau réticulé en présence de potasse. Une fois pyrolysés, les différents fragments obtenus sont analysés par spectrométrie de masse (MS) et dosés par chromatographie en phase gazeuse (GC). Barall et Hawkins ont alors réalisé la décomposition du peroxyde de dicumyle par voie photochimique (UV) dans un PDMS contenant des groupements vinyle. Après analyse du matériau réticulé, ils ont pu détecter une grande quantité d'hydrocarbures en C4 (butadiène, butane et butène) mais également d'hydrocarbures en C3 (propane et propylène) et une faible quantité d'éthane. La conclusion de ces auteurs est que le mécanisme de télomérisation était le principal mode de formation de ponts en C4 (Schéma I-49) dans leurs conditions opératoires (grande quantité de groupes vinyle utilisée). En raison de la présence de composés en C3, Barall et Hawkins semblent considérer l'hypothèse mécanistique de Bork et Roush (Schéma I-51) dans laquelle un pont triméthylène sert de lien chimique. Par ailleurs, ils ont remarqué la présence de composés aromatiques dans les produits d'analyses, indiquant l'incorporation des radicaux cumyloxyde, comme suggéré au Schéma I-51. En raison de la faible quantité d'éthane formé, Barall et Hawkins ne considèrent pas le schéma réactionnel conduisant au pont éthylène (Schéma I-48).

En 1979, une étude sur la réticulation de PMVS, dont les groupes vinyle sont en différentes positions, a été réalisée par Falender, Yeh et Mark¹⁰⁴. Ils ont utilisé des PMVS comportant des groupes vinyle soit le long de la chaîne, soit en bout de chaîne, mais également de façon à localiser une concentration importante en groupes vinyle. Dans un premier temps, ils ont effectué la réticulation par un peroxyde dit « spécifique au vinyle », le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane. Une fois le matériau réticulé, son taux de gonflement et son élongation ont été mesurés. Falender, Yeh et Mark ont déduit de ses différentes mesures que la nature du lien chimique formé dépendait de la position et de l'environnement du groupe vinyle, dans le cas d'un

¹⁰³ E.M. Barall, R. Hawkins, J.Poly.Sci.Polym.Symp., 71, 189 (1984)

¹⁰⁴ J.R.Falender, G.S.Y.Yeh et J.E.Mark, Macromolecules, 12 (6), 1207-1209, (1979)

peroxyde « spécifique au groupe vinyle ». Une étude similaire effectuée par Llorente et Mark¹⁰⁵, en utilisant le 1,4-bis-(tert-butylperoxy-isopropoxy)benzene comme peroxyde « spécifique au vinyle » a permis d'obtenir des résultats et des conclusions similaires à ceux de Falender, Yeh et Mark.

Dans un deuxième temps, ces mêmes auteurs¹⁰⁴ se sont intéressés au peroxyde PB comme agent de réticulation. Leur étude montre que ce peroxyde dit « non spécifique au groupe vinyle » a un comportement différent de celui dit « spécifique au groupe vinyle ». Il est capable de réticuler un méthylvinylsiloxane quelque soit la position du groupe vinyle. L'environnement et la position du groupe vinyle dans le PMVS ne semblent pas influencer le taux de gonflement et l'élongation du matériau réticulé par PB. Par conséquent, la réaction de réticulation par PB ne paraît pas dépendre fortement du groupe vinyle.

En 2002, Cubera¹⁰⁰ a particulièrement étudié l'influence de la concentration en groupe vinyle (C_{Vi}) et en peroxyde (C_P) sur la réticulation d'un PMVS. Lors de cette étude, des mesures de forces de torsion par un rhéomètre au cours de la réaction de réticulation lui ont permis d'étudier ces deux paramètres (C_{Vi} et C_P) pour de nombreux peroxydes. Rappelons que la force de torsion mesurée est relative au degré de réticulation. Cubera a ainsi mené une première étude en utilisant différentes concentrations en groupe vinyle, pour une concentration constante en peroxyde (2 mmol pour 100 g de silicone). Cette étude porta notamment sur des peroxydes de diaroyle (PB, PCIB et PMeB) et le peroxyde de dicumyle. Les résultats de ces analyses par rhéologie (Tableau I-5) montrent qu'à concentration plus élevée en groupe vinyle, la valeur de la force de torsion augmente, et par conséquent le degré de réticulation aussi. Ceci s'explique non seulement par une meilleure réactivité du peroxyde en présence du groupe vinyle, mais surtout par le fait qu'en augmentant le nombre de groupes vinyle, des réactions d'additions radicalaires peuvent plus facilement se produire.

Concentration en vinyle	Nature du peroxyde			
	PB	PMeB	PCIB	PC
faible	1,10	1,14	1,13	1,10
forte	1,43	1,44	1,25	1,70

Tableau I-5 : Valeurs de la force de torsion en Nm

Dans une seconde étude, Cubera¹⁰⁰ s'intéressa à l'influence de la concentration en peroxyde sur la réticulation de PMVS. La Figure I-10 illustre la variation de la force de torsion au cours du temps en fonction de la concentration en peroxyde, dans le cas de la décomposition du peroxyde de

¹⁰⁵ M.A.Llorente et J.E.Mark, Rubber Chemistry and Technology, 53 (4), 988-993, (1980)

dicumyle. Cette représentation indique une nette variation de la force de torsion et donc du taux de réticulation en fonction de C_p .

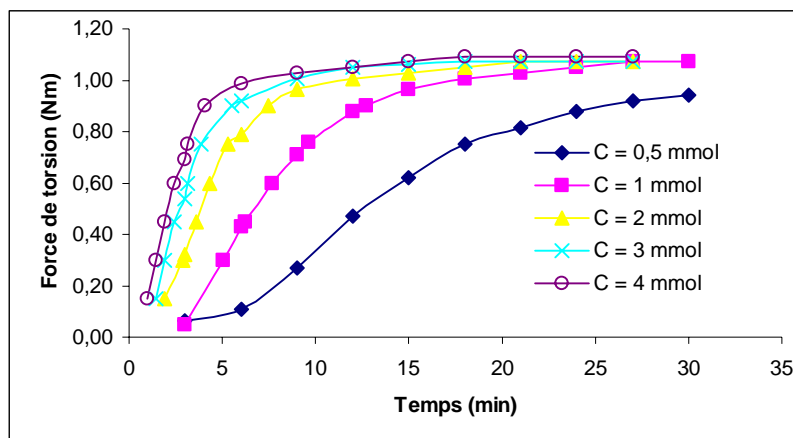


Figure I-10 : Variation de la force de torsion en fonction du temps, lors de la décomposition du peroxyde de dicumyle (à différentes concentrations pour 100 g d'un PMVS)

3. Conclusion

Dans le cas des polydiméthylsiloxanes, un mécanisme de réticulation semble admis par plusieurs auteurs, sans toutefois avoir été clairement démontré. Par ailleurs, comme le montre cette étude bibliographique, il semble qu'il y ait une controverse au niveau du mécanisme de réticulation des silicones comportant à la fois des groupements SiCH_3 et $\text{SiCH}=\text{CH}_2$.

Notre projet de recherche consistera, dans un premier temps, à vérifier le mécanisme réactionnel admis dans le cas des PDMS. Pour cela, notre travail débutera par l'étude de la décomposition de peroxydes, dans des modèles de silicones perméthylées. Celle-ci portera sur les deux catégories de peroxydes, à savoir les peroxydes dits « spécifiques au groupe vinyle » et les « non-spécifiques au groupe vinyle ». Notre choix s'est porté sur le peroxyde de di-tert-butyle (PTB) et le peroxyde de benzoyle (PB) disponibles dans le commerce et représentant chacune des deux familles de peroxydes.

Une fois le mécanisme clarifié dans le cas des PDMS, l'étude pourra se poursuivre en opérant en présence des siloxanes modèles comportant un groupe vinyle. Au vu de l'étude de Cubera¹⁰⁰, deux paramètres seront à étudier : la concentration en peroxyde et celle en groupe vinyle.

***Partie II. ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE PEROXYDES A
L'AIDE DE LA DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)***

Afin de comparer l'efficacité des deux catégories de peroxydes vis-à-vis des silicones perméthylées, il nous a paru intéressant d'aborder ce travail par l'étude en DSC de leur décomposition dans de tels composés. En effet, l'analyse thermique est une méthode facile à mettre en œuvre pour l'étude qualitative des phénomènes physiques ou chimiques produisant ou absorbant de la chaleur. Comme modèle des PDMS, notre choix s'est porté sur la silicone commerciale 47V20 dans laquelle sera réalisée la thermolyse de peroxydes : le peroxyde de di-tert-butyle (PTB) et le peroxyde de dibenzoyl (PB) disponibles dans le commerce et représentant chacune des deux familles de peroxydes, à savoir celles « spécifiques aux groupes vinyle » et celles « non-spécifiques aux groupes vinyle ».

Dans ce chapitre, nous rappellerons d'abord brièvement les principes de cette technique d'analyse (DSC) et nous l'appliquerons à notre étude sur la réticulation des silicones par les peroxydes. Cette méthode nous permettra ensuite de déterminer un modèle des PDMS pour, à terme, réaliser l'analyse chimique des produits de décomposition des peroxydes dans ce modèle.

1. Présentation de la DSC

1.1. Généralités

L'analyse thermique est une technique couramment utilisée dans les divers domaines de la chimie (organique, inorganique ou chimie des polymères...). Elle est basée sur le fait que tout composé ou matériau, soumis à un programme thermique, subit généralement des transformations physiques et/ou chimiques qui absorbent ou libèrent de l'énergie.

L'appareillage DSC utilisé a un fonctionnement à compensation de puissance. Il est constitué d'une enceinte thermostatée contenant deux cellules. Chacune d'entre elles peut accueillir une capsule. La première, appelée cellule de mesure, contient l'échantillon à analyser. La seconde, dite cellule de référence, est soit vide, soit remplie d'un même volume de solvant que celui utilisé pour préparer l'échantillon. L'appareil comporte également une boucle de contrôle de température et deux résistances chauffantes qui sont placées sous chacune des deux cellules. Elles permettent d'annuler la différence de température qui peut exister entre les cellules, lors d'une réaction exothermique ou endothermique dans l'échantillon. Cet appareillage permet donc de « mesurer » la chaleur dégagée ou absorbée dans la cellule de mesure, à partir de puissance électrique fournie dans la cellule de référence ou de l'échantillon. L'enregistrement de ce flux thermique, dH/dt , en fonction du temps donne un thermogramme pouvant avoir plusieurs allures (Figure II-1). Compte tenu de la programmation linéaire de la température, la représentation de dH/dt peut aussi se faire en fonction de la température.

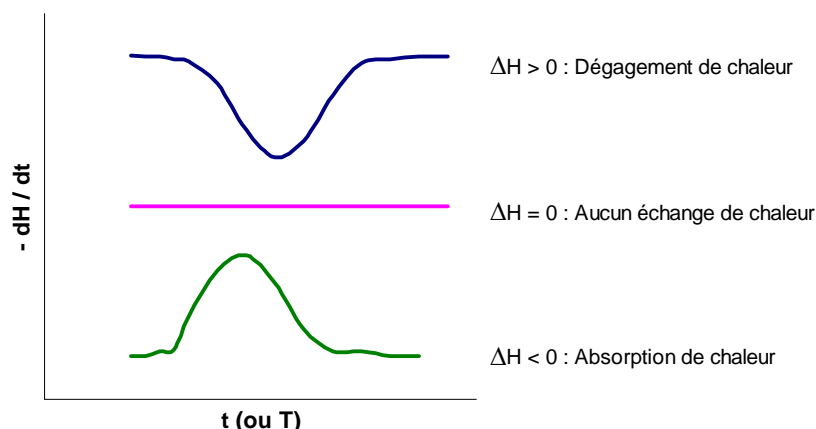


Figure II-1 : Allures possibles d'un thermogramme DSC

1.2. Applications de la DSC à l'étude de la réactivité des dérivés peroxydiques

D'une manière qualitative, la DSC permet d'obtenir de façon fiable la température seuil à laquelle les peroxydes en phase pure commencent à se décomposer de façon notable. Il est aisé et rapide de contrôler la stabilité de ces derniers et donc de définir des conditions optimales de manipulation ou de stockage de ces réactifs. Lorsque les composés peroxydiques sont en solution, il est aussi possible d'atteindre ces paramètres. De plus, une classification des peroxydes selon leur réactivité peut être réalisée à partir de ces essais. Pour cela, il suffit de procéder à la quantification du phénomène observé en considérant l'existence d'une proportionnalité entre le dégagement de chaleur et la transformation du produit¹.

Dans le cas de la décomposition d'amorceurs radicalaires dans un solvant, l'enregistrement de dH/dt obtenu fait apparaître un phénomène globalement exothermique². Or, la rupture homolytique d'une liaison conduisant à des radicaux libres est un processus endothermique. Par conséquent, le phénomène enregistré ne peut pas représenter uniquement la scission de la liaison peroxydique de l'amorceur. En fait, il correspond à la contribution et la superposition de plusieurs processus :

- ✓ l'homolyse de la liaison O-O conduisant à la formation de radicaux libres,
- ✓ la réaction de ces divers radicaux (fragmentation, couplage, dismutation...) évoluant très rapidement pour donner des produits moléculaires.

¹ C.Navarro, B.Maillard, New J.Chem., 16, 987-992, (1992)

² K.E.Barrett, J.Appl.Poly.Sci., 11, 1617, (1967)

M.Lazar, P.Ambrovic, E.Borsig, Thermochemica Acta, 10, 55, (1974)

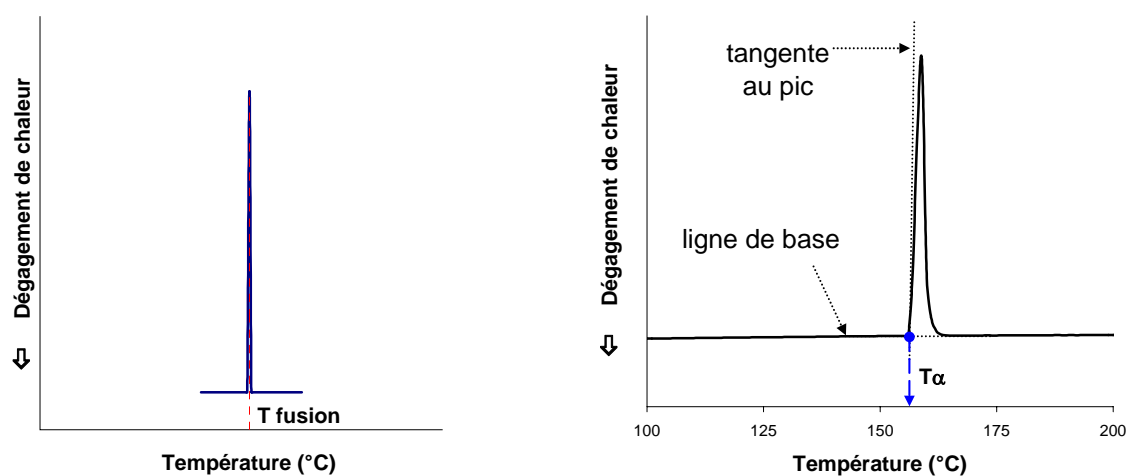
A.Moze, T.Malavasic, I.Visovisek, S.Lapange, Angew.Makromol.Chem., 46, 89, (1975)

Il s'agit donc de l'ensemble scission homolytique-évolution des radicaux, globalement exothermique, qui est détecté³.

L'analyse thermique peut, dans certains cas, être un excellent moyen de remonter aux paramètres cinétiques des réactions élémentaires³. Lorsque la disparition du peroxyde se fait selon un processus unique, il y a proportionnalité directe tout au long de la réaction entre la chaleur dégagée (ou absorbée) et le nombre de moles de peroxyde décomposées. Ainsi, les constantes de vitesse de la réaction peuvent directement être obtenues à partir des données fournies par les thermogrammes. Dans notre travail, cet aspect de l'utilisation de la DSC n'étant pas abordé, nous ne le détaillerons pas.

1.3. Détermination d'un point de fusion d'un solide

La DSC permet également de déterminer le point de fusion d'un solide⁴, c'est-à-dire la température à laquelle le cristal fond quand l'échantillon est chauffé. Dans le cas d'un produit pur à 99,99 % théoriquement tout l'échantillon fond à la même température T_{fusion} (Figure II-2-a).



a- Fusion théorique d'un produit solide pur à 99,99% b- Fusion de l'indium

Figure II-2 : Détermination d'un point de fusion

En réalité, un pic de fusion est généralement plus large en raison de la présence d'une quantité infime d'impuretés ou de défauts dans la structure cristalline, comme le montre l'exemple de la fusion de l'indium (Figure II-2-b). La température de fusion T_{α} d'un produit sera donc déterminée sur le thermogramme à l'intersection de la ligne de base et de la tangente au point d'inflexion de la courbe, comme indiqué à la Figure II-2-b.

³ C.Filliatre, B.Maillard, J-J.Villeneuve, *Thermochimica Acta*, 30, 83, (1979)

⁴ W.Wendlandt, *Thermal analysis*, 3^{ème} édition, Wiley interscience, vol 19, (1986)

2. Analyse thermique des peroxydes dans une silicone perméthylée

2.1. Comparaison des deux catégories de peroxydes

Afin d'analyser le comportement des deux catégories de peroxydes dans les PDMS, une étude DSC a été réalisée en thermolysant les PTB et PB dans une silicone commerciale perméthylée 47V20, d'unité répétitive $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$. Les échantillons ont été préparés en respectant les proportions relatives en réactifs suivantes : 1 équivalent de peroxyde pour 40 équivalents de groupements « $\text{Si}-\text{CH}_3$ ».

Toutefois, il appartient au lecteur de se rappeler que les quantités de peroxydes présentes dans les divers essais sont différentes même si les rapports peroxyde/groupement $\text{Si}-\text{CH}_3$ sont respectés. La comparaison des températures des sommets de pic d'un thermogramme à un autre n'est alors pas valable. Seule une approche qualitative des phénomènes observés est donc envisageable.

Les courbes **a** et **b** de la Figure II-3 sont respectivement relatives à la décomposition des PTB et PB dans la silicone 47V20. Elles font apparaître un phénomène globalement exothermique.

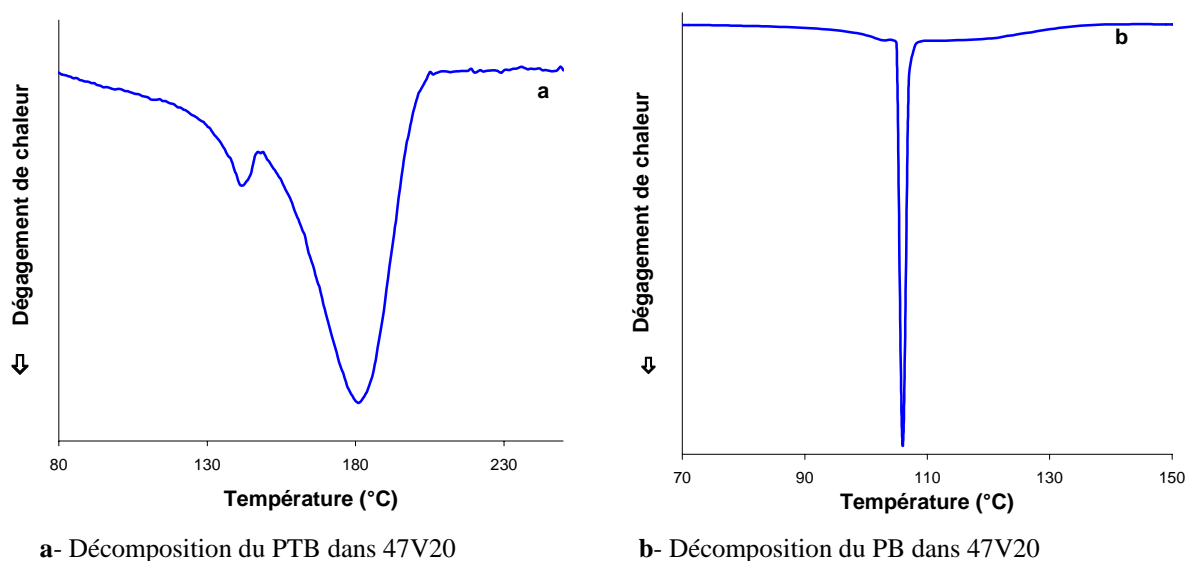
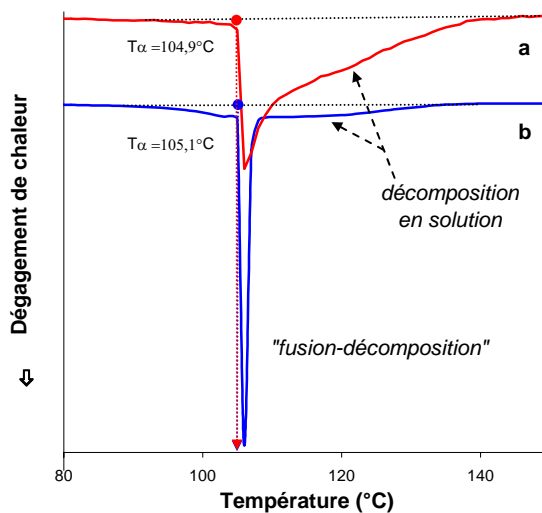


Figure II-3 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition des PTB et PB dans la silicone 47V20

D'après la Figure II-3, l'allure du thermogramme diffère selon la nature du peroxyde, indiquant une stabilité et un comportement différent vis-à-vis du PDMS. La comparaison des thermogrammes montre que le PB se décompose, de façon notable, à une température plus basse que le PTB. Dans le cas du PTB, la courbe **a** (Figure II-3) s'apparente à celles généralement obtenues pour la décomposition de peroxydes en solution. Par contre, dans le cas du PB, la pente abrupte du pic obtenu (Figure II-3-b) indique un dégagement de chaleur très rapide, suite à une

réaction violente au sein de l'échantillon. Celle-ci paraît être spontanée compte tenu de la finesse du pic observée. Le PB étant très peu soluble dans la silicone, la fusion d'une partie du peroxyde pourrait être une réaction envisageable. Afin de visualiser le phénomène de fusion du PB, la thermolyse du PB à l'état solide a été réalisée (Figure II-4-a). Le thermogramme **a** indique également un très rapide dégagement de chaleur (pente abrupte du pic), similaire à celui observé lors de la décomposition du PB dans la silicone. La fusion du peroxyde étant un phénomène endothermique, le processus exothermique observé dans la silicone (Figure II-3-b) ou à l'état solide (Figure II-4-a) ne peut donc pas correspondre à la seule fusion du peroxyde. Celle-ci est vraisemblablement accompagnée de la dégradation du réactif qui provoque le dégagement de chaleur observé sur la courbe **b**. Dans le cas du PB, nous parlerons alors d'un phénomène de « fusion-décomposition » du peroxyde : celui-ci fond probablement en se décomposant spontanément. L'observation, à l'aide d'un banc Kofler, de la fusion du PB à l'état solide suivie immédiatement de sa décomposition (dégagement de CO_2) nous permet de conforter cette dénomination de « fusion-décomposition ». Signalons également l'existence d'une traînée sur la courbe **a** (Figure II-4) indiquant probablement qu'à l'état solide tout le peroxyde ne fond pas en se décomposant spontanément. Vraisemblablement, une partie du peroxyde se solubilise dans les produits de réaction formés, pour ensuite se décomposer en solution.



a- PB à l'état solide **b-** PB dans 47V20 (1 eq PB / 40 eq Si-CH₃)

Figure II-4 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition du PB

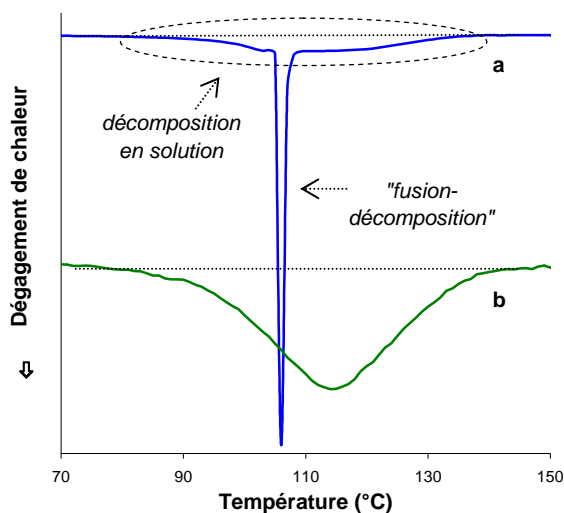
Rappelons que le point de fusion d'un composé est une caractéristique que l'on peut déterminer sur le thermogramme DSC. Cette température T_α correspond à l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion de la courbe descendante. Elle nous servira de température de référence pour la comparaison des thermogrammes DSC. L'obtention d'une température T_α (105,1°C) lorsque PB est mélangé dans la silicone 47V20, voisine de celle

enregistrée lors de la décomposition du PB à l'état solide (104,9°C), indique l'existence d'un phénomène de « fusion-décomposition » lors de la thermolyse du PB dans la silicone.

La différence observée entre les deux catégories de peroxyde (décomposition en solution ou par un phénomène de « fusion-décomposition ») peut s'expliquer par le degré de solubilité du réactif dans la silicone. En effet, le PTB, étant soluble à température ambiante dans la silicone 47V20, se décompose en solution (Figure II-3-a). En revanche, le PB est, quant à lui, très peu soluble dans le PDMS utilisé ; il se dégrade principalement par un phénomène de « fusion-décomposition » (Figure II-3-b). La solubilité du peroxyde dans la silicone apparaît donc comme un facteur essentiel sur la décomposition du réactif.

Pour confirmer l'influence de ce paramètre, la thermolyse du PB a été effectuée en utilisant différents rapports « peroxyde/groupement Si-CH₃ »:

- ✓ 1 équivalent en peroxyde pour ~40 équivalents de Si-CH₃ (Figure II-5-a),
- ✓ 1 équivalent en peroxyde pour ~1320 équivalents de Si-CH₃ (Figure II-5-b).



a- 1 eq PB / 40 eq SiCH₃ b- 1 eq PB / 1320 eq SiCH₃

Figure II-5 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition du PB dans la silicone 47V20 à différents rapports peroxyde/ groupement Si-CH₃

En très faible proportion par rapport au PDMS, le PB se décompose en solution comme le montre l'allure du thermogramme **b** de la Figure II-5. Selon le rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ utilisé, le peroxyde sera faiblement ou totalement soluble dans la silicone. Cela se traduira alors sur les courbes DSC soit par un phénomène de « fusion-décomposition », soit par une décomposition du peroxyde en solution, ou bien par la combinaison de ces deux processus. La comparaison des thermogrammes **a** et **b** (Figure II-5) indique que la décomposition en solution se produit plus lentement que celle à l'état solide. Il importera donc, lors de notre étude mécanistique,

de travailler avec divers rapports peroxyde/groupement Si-CH₃, afin d'étudier l'influence de la solubilité du réactif sur la nature des produits formés et de voir si des mécanismes différents sont mis en jeu.

Ces études préliminaires montrent que la décomposition des deux catégories de peroxydes dans les silicones perméthylées dépend du peroxyde lui-même selon :

- ✓ sa stabilité,
- ✓ sa solubilité dans la silicone,
- ✓ son point de fusion.

2.2. Influence des substituants des peroxydes de diaroyle

Compte tenu de l'importance des peroxydes de diaroyle dans la réticulation des silicones, des études complémentaires de DSC ont été réalisées avec des dérivés substitués du PB, dans les mêmes conditions d'analyse. Notre choix s'est porté sur les peroxydes de bis-4-méthylbenzoyle (PMeB) et de bis-2,4-dichlorobenzoyle (PCIB) qui sont, avec le PB, les plus utilisés. La décomposition de ces peroxydes a d'abord été réalisée à l'état solide (Figure II-6).

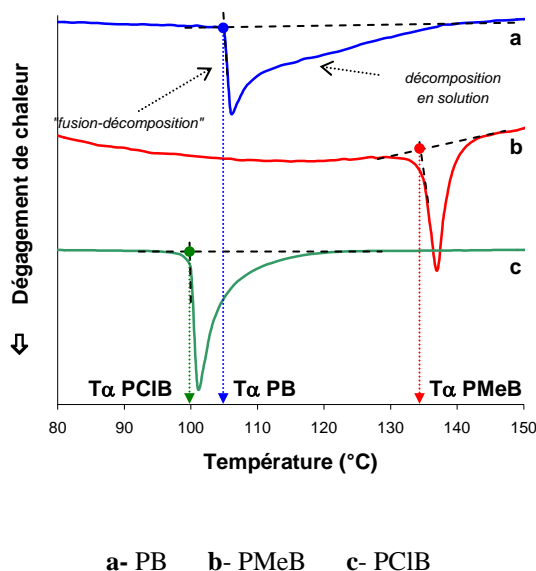


Figure II-6 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition des PB, PMeB et PCIB à l'état solide

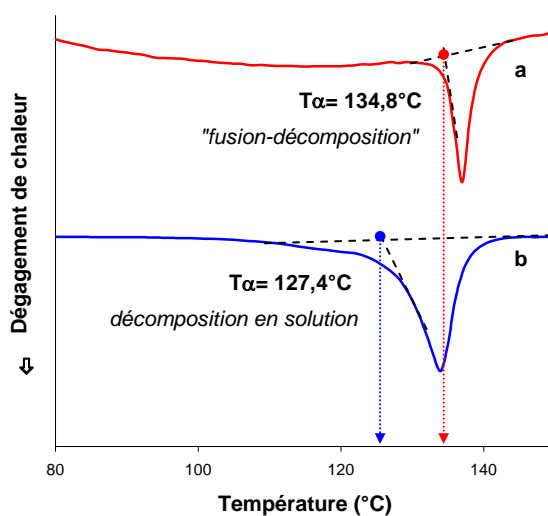
Les températures de « fusion-décomposition » T_{α} , déterminées à partir des thermogrammes de la Figure II-6, sont récapitulées dans le Tableau II-1. Elles diffèrent selon la nature du composé peroxydique. Cette étude DSC montre donc l'influence des substituants sur la stabilité du peroxyde à travers leurs différents points de fusion.

peroxyde	PB	PMeB	PCIB
Température T_{α} (°C)	104,9	134,8	100,3

Tableau II-1 : Température T_{α} des PB, PMeB et PCIB

Il importe également de remarquer que l'allure des thermogrammes (Figure II-6) est similaire pour les différents peroxydes : un processus de « fusion-décomposition » est principalement observé, accompagné ensuite d'une décomposition en solution. Notons, toutefois, que le phénomène de traînée est nettement moins marqué dans le cas des PMeB et PCIB (courbe **b** et **c**) que celui du PB (courbe **a**). Par ailleurs, l'observation, sur un banc Kofler, de la fusion de PMeB et PCIB à l'état solide suivie immédiatement de leur décomposition (dégagement de CO_2) nous permet d'affirmer l'existence d'un phénomène de « fusion-décomposition » comme dans le cas du PB.

La décomposition de ces peroxydes a ensuite été réalisée dans la silicone 47V20 avec des rapports peroxyde/groupement Si-CH_3 élevés (1 eq PB / 40 eq SiCH_3), les résultats obtenus sont représentés dans les Figure II-7 et Figure II-8. A partir de chaque thermogramme DSC, il est possible de déterminer une température T_{α} (température correspondant à l'intersection de la ligne de base et de la tangente au point d'inflexion de la partie descendante de la courbe). La valeur de ce paramètre nous permettra de définir si le peroxyde se décompose en solution ou à l'état solide. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, cette valeur, traduisant la fusion du composé, est caractéristique de celui-ci.

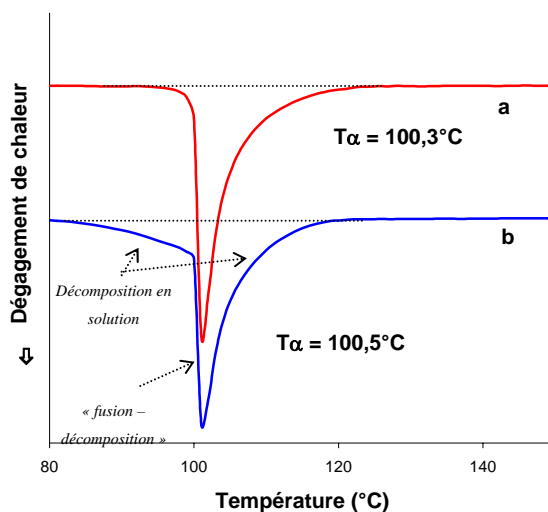


a- PMeB à l'état solide b- PMeB dans 47V20 (1eq PCIB / 40 eq SiCH_3)

Figure II-7 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition du PMeB

Dans le cas de la thermolyse du PMeB (Figure II-7), la comparaison des courbes **a** et **b**, relatives respectivement à la dégradation de ce peroxyde à l'état solide et dans la silicone 47V20 en utilisant un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ de 1/40, nous permet d'observer des T_α nettement différentes (T_α = 134,8°C et 127,4°C). Le PMeB se décompose donc principalement en solution dans la silicone 47V20 lorsqu'un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ élevé est employé.

Les thermogrammes de la Figure II-8, relatifs à la décomposition du PCIB à l'état solide (courbe **a**) et en mélange avec la silicone 47V20 (courbe **b**), permettent de déterminer respectivement les températures T_α de 100,3°C et 100,5°C. Ces valeurs étant très proches indiquent que le PCIB se décompose de façon similaire dans la silicone 47V20 avec un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ élevé et à l'état solide, à savoir par un phénomène important de « fusion-décomposition ». Celui-ci est accompagné préalablement d'une légère décomposition en solution dans le cas du mélange PCIB/47V20.



a- PCIB à l'état solide b- PCIB dans 47V20 (1eq PCIB / 40 eq SiCH₃)

Figure II-8 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition du PCIB

Ces essais réalisés dans la silicone 47V20, en utilisant un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ élevé (1/40) montrent que le PMeB se décompose principalement en solution alors que le PCIB et le PB se dégradent essentiellement par un phénomène de « fusion-décomposition ».

La solubilité du peroxyde dans la silicone étant un paramètre important dans cette étude DSC, des analyses thermiques ont également été réalisées dans la silicone 47V20, en utilisant un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ beaucoup plus faible (1/1320). Dans ces conditions d'analyse, les thermogrammes de la Figure II-9 indiquent que la décomposition des PB et PMeB se produit essentiellement en solution alors que, dans le cas du PCIB, un phénomène de « fusion-décomposition » (T_α = 103,8°C) intervient aussi.

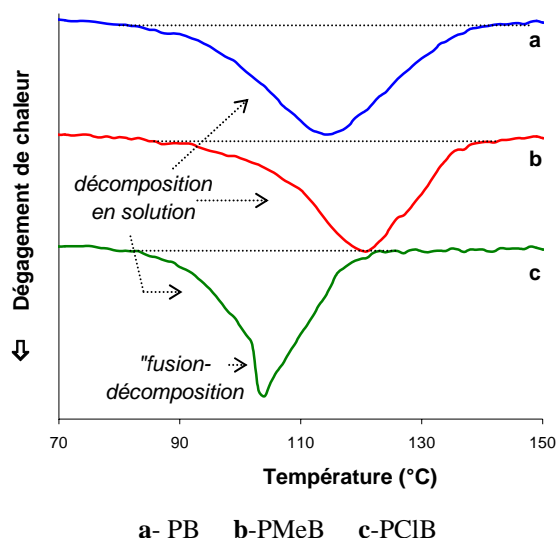


Figure II-9 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition des PB, PMeB et PCIB dans la silicone 47V20, avec un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ faible (1/1320)

En comparant les résultats obtenus lors de la décomposition des peroxydes de diaroyles (PB, PMeB, PCIB), il apparaît donc que la nature du substituant sur le noyau aromatique influe sur plusieurs paramètres :

- ✓ le point de fusion et par conséquent la stabilité du peroxyde à l'état solide,
- ✓ la solubilité dans les silicones et donc leur stabilité en solution.

3. Analyse thermique des peroxydes dans des siloxanes

Pour réaliser notre étude mécanistique sur la réticulation des silicones perméthylées, il est nécessaire de déterminer un modèle des PDMS. Notre choix s'est porté sur deux siloxanes commerciaux souvent utilisés en tant que tels⁵ (Figure II-10) :

- ✓ un siloxane cyclique, l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D₄)
- ✓ un siloxane linéaire, le décaméthyltétrasiloxane (DMTS).

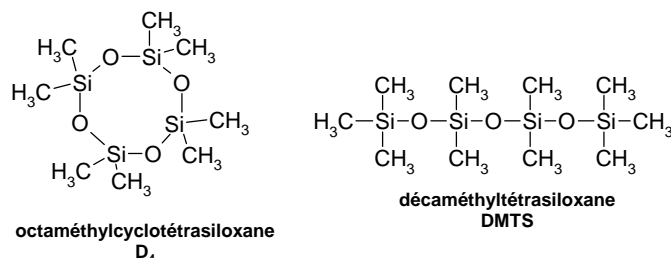
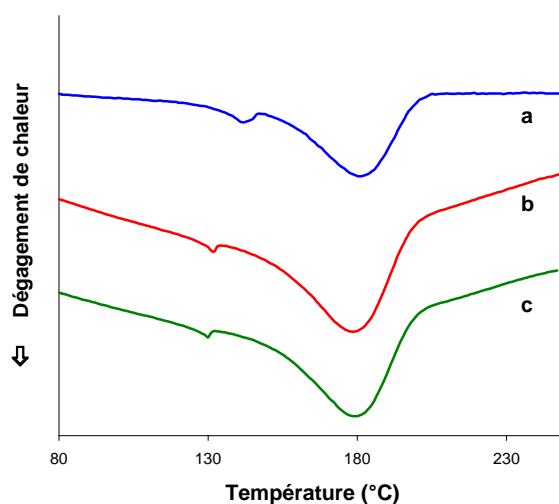


Figure II-10 : Siloxanes servant de modèles des PDMS

⁵ D.R.Thomas, Siloxane Polymers, S.J.Claron et J.A.Semlyen editors, New Jersey, 567-611, (1993)

Pour que ces siloxanes soient de bons modèles, il faudrait que les réactions de thermolyse des peroxydes se passent de la même manière dans la silicone 47V20 et dans les modèles (D₄ et DMTS). Afin de vérifier cela, des analyses thermiques ont été menées dans ces deux siloxanes, en respectant les proportions relatives en réactifs, à savoir 1 équivalent de peroxyde pour 40 équivalents de « Si-CH₃ ».

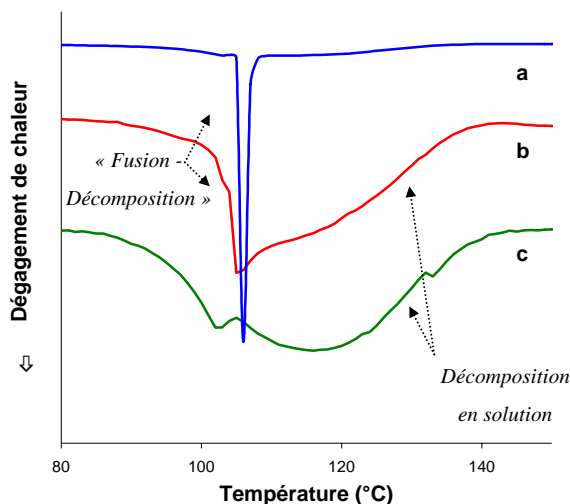
Les thermogrammes obtenus lorsque le PTB est décomposé dans la silicone 47V20, le D₄ et le DMTS sont représentés dans la Figure II-11. Ils montrent que la décomposition de ce réactif se produit de façon analogue dans la silicone et les deux siloxanes. D'après ces résultats, le D₄ et le DMTS apparaissent donc être de bons modèles des PDMS, pour réaliser notre étude mécanistique sur la réticulation des silicones par le PTB.



a- dans la silicone 47V20 b- dans le D₄ c- dans le DMTS

Figure II-11 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition du PTB dans la silicone 47V20, le D₄ et le DMTS

Afin de conforter notre choix des modèles, nous avons poursuivi ces analyses thermiques avec les peroxydes de diaroylé, dans les mêmes conditions d'analyse. Les thermogrammes de DSC des Figure II-13, Figure II-14 et Figure II-15 sont relatifs à la décomposition des PB, PMeB et PCIB, en utilisant un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ élevé (1/40), dans les différents siloxanes.

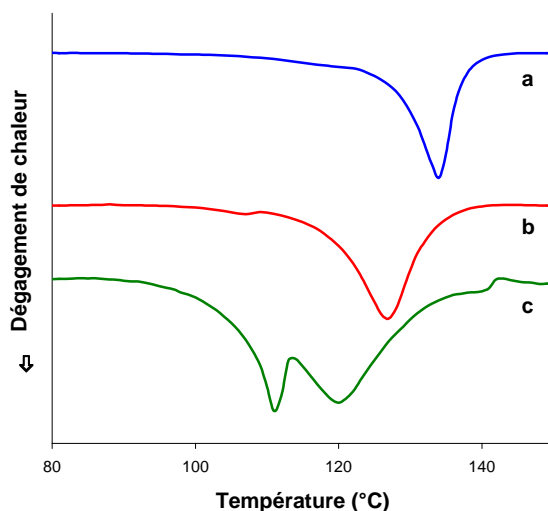


a- dans la silicone 47V20 b- dans le D₄ c- dans le DMTS

Figure II-12 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition du PB, avec des rapports élevés de peroxyde/groupement Si-CH₃ (1/40)

Le PB se décompose principalement par un phénomène de « fusion-décomposition » ($T_{\alpha} = 105,1^{\circ}\text{C}$) dans la silicone 47V20 (Figure II-12-a), alors que dans le DMTS (Figure II-12-c) il se dégrade en solution. En revanche, sa dégradation dans le D₄ (Figure II-12-b) correspond à la contribution des deux phénomènes : « fusion-décomposition » ($T_{\alpha} = 103,8^{\circ}\text{C}$) accompagné d'une décomposition en solution. Le D₄ et le DMTS se révèlent donc être de mauvais modèles des PDMS dans le cas de la décomposition du PB, avec des rapports élevés de peroxyde/groupement Si-CH₃ (1/40).

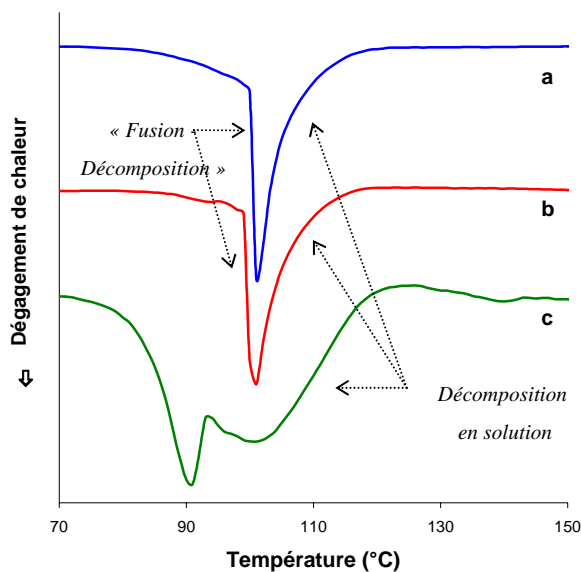
Dans le cas du PMeB, sa décomposition se produit en solution quel que soit le substrat employé (Figure II-13). Dans ces conditions d'analyses (rapport élevé), le D₄ et le DMTS sont donc de bons modèles pour notre étude de la réticulation des silicones par le PMeB.



a- dans la silicone 47V20 b- dans le D₄ c- dans le DMTS

Figure II-13 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition du PMeB, avec des rapports élevés de peroxyde/groupement Si-CH₃ (1/40)

La comparaison des thermogrammes **a** et **b** de la Figure II-14, relatifs à la décomposition du PCIB, montre que ce dernier se dégrade de façon similaire dans la silicone ($T_{\alpha} = 100,5^{\circ}\text{C}$) et le siloxane cyclique ($T_{\alpha} = 99,3^{\circ}\text{C}$) : la disparition du peroxyde s'effectue principalement par « fusion-décomposition », lorsqu'un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ élevé est utilisé. Par contre, dans ces mêmes conditions (1/40), sa dégradation se produit en solution dans le DMTS (Figure II-14-d). Seul le D₄ apparaît donc être un modèle acceptable dans le cas du PCIB.



a- dans la silicone 47V20 b- dans le D₄ c- dans le DMTS

Figure II-14 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition du PCIB, avec des rapports élevés de peroxyde/groupement Si-CH₃ (1/40)

En résumé, ces différents essais réalisés avec un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ élevé montrent que les trois peroxydes de diaroylé étudiés ne se comportent pas toujours de la même manière dans la silicone et les siloxanes choisis comme modèle des PDMS (Tableau II-2).

	PB	PMeB	PCIB
47V20	FD	sol	FD + sol
D ₄	FD + sol	sol	FD + sol
DMTS	sol	sol	sol

FD : « fusion-décomposition » **sol** : décomposition en solution

Tableau II-2 : Récapitulatif des décompositions des peroxydes de diaroylé, avec des rapports élevés de peroxyde/groupement Si-CH₃ (1/40)

Etant donné que tous les peroxydes étudiés se décomposent en solution dans le siloxane linéaire DMTS lorsqu'un rapport peroxyde/groupement Si-CH₃ élevé est utilisé, seules des études DSC complémentaires dans le D₄ ont été effectuées, avec de faibles rapports peroxyde/groupement Si-CH₃ (Figure II-15).

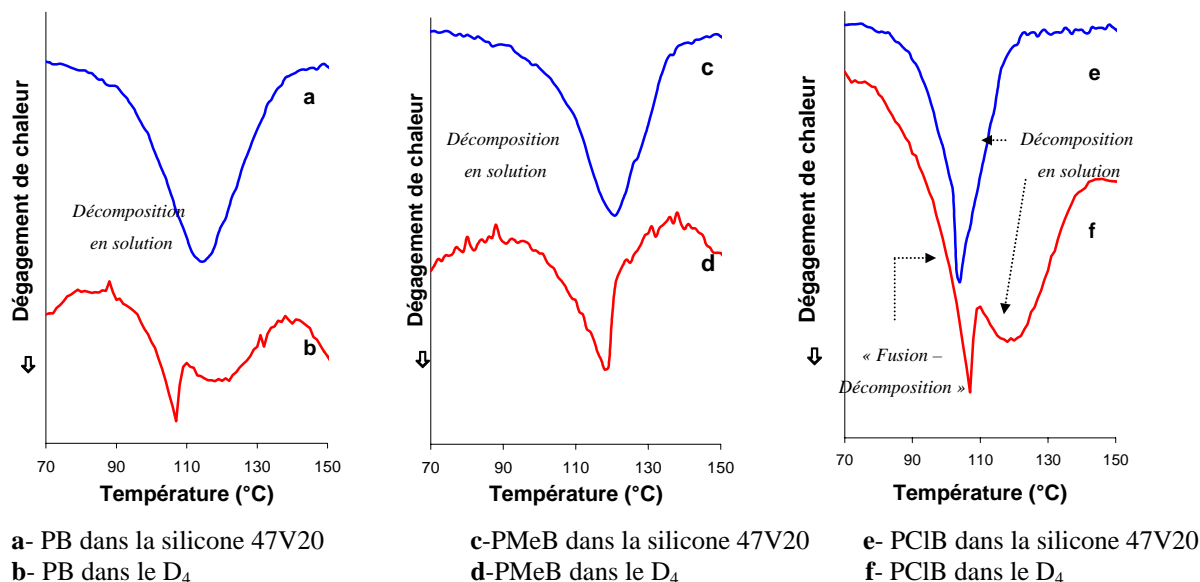


Figure II-15 : Thermogrammes de DSC relatifs à la décomposition des PB, PMeB et PCIB dans la silicone 47V20 et dans le D₄ avec des rapports faibles de peroxyde/groupement Si-CH₃ (1/1320)

D'après les thermogrammes de Figure II-15 et les températures T_α observées, les PB, PMeB et PCIB se dégradent essentiellement en solution dans le D₄ comme dans la silicone perméthylée, en travaillant avec un faible rapport peroxyde/groupement Si-CH₃. Le D₄ apparaît donc être un modèle acceptable des PDMS pour réaliser notre étude mécanistique sur la réticulation des silicones.

Afin de conclure ces études DSC sur la détermination des modèles de PDMS, les principaux résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau II-3.

Peroxyde	D ₄		DMTS	
	1/40	1/1320	1/40	1/1320
PTB	+	+	+	+
PB	-	+	-	+
PMeB	+	+	+	+
PCIB	+	-	-	-

Tableau II-3 : Détermination d'un modèle des PDMS

Selon les rapports peroxyde/groupement Si-CH₃ utilisés, le D₄ et le DMTS se révèlent donc être des modèles plus ou moins acceptables des PDMS, pour réaliser notre étude sur la réticulation des silicones. La décomposition du PTB et du PMeB s'avère identique pour tous les solvants employés et quelle qu'en soit la concentration. Par contre, en ce qui concerne le PCIB, le D₄ donne des résultats plus proches du 47V20 que le DMTS. Dans le cas du PB, aucun des deux siloxanes ne mime la silicone 47V20. Le D₄ semble donc être le meilleur des deux solvants pour étudier la décomposition des peroxydes afin de tenter d'identifier les réactions intervenant dans la réticulation des silicones par les peroxydes.

4. Conclusion

Ces études DSC ont permis de comparer la décomposition des deux catégories de peroxydes dans les silicones perméthylées. Celle-ci dépend donc du peroxyde lui-même selon :

- ✓ sa stabilité,
- ✓ sa solubilité dans la silicone,
- ✓ son point de fusion.

Les résultats obtenus par DSC montrent une solubilité plus faible des peroxydes de diaroylé que celle du PTB dans les silicones. Ceci se traduit généralement par la superposition d'une décomposition du peroxyde à l'état solide et en solution pour de fortes proportions en peroxyde, alors qu'avec de faibles rapports peroxyde/groupement Si-CH₃ la décomposition en solution est très largement prépondérante. Notre étude mécanistique sera donc réalisée à différents rapports peroxyde/groupement Si-CH₃, afin d'analyser la réactivité des peroxydes à « différents degrés de solubilité » dans la silicone.

D'après les analyses thermiques effectuées avec les peroxydes de diaroylé (PB, PMeB, PCIB), la nature du substituant sur le noyau aromatique apparaît être un facteur influant sur la stabilité du peroxyde à la fois à l'état solide (point de fusion différent) et en mélange avec la silicone (solubilité différente dans les silicones).

Enfin, ces études DSC nous ont également permis de valider le choix de modèles de PDMS, pour réaliser l'étude sur la réticulation des silicones : le D₄ peut être considéré comme un modèle plus ou moins acceptable des PDMS, selon les rapports peroxyde/groupement Si-CH₃ utilisés.

***Partie III. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE PEROXYDES DANS
L'OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE, D₄, COMME MODELE DES
SILICONES PERMETHYLEES***

La précédente étude DSC sur la décomposition des peroxydes dans divers siloxanes nous a conduits à utiliser l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D₄) comme modèle des silicones perméthylées. Nous allons donc nous intéresser à l'analyse chimique des produits de thermolyse du peroxyde de di-tert-butyle (PTB) et du peroxyde de dibenzoyl (PB) dans ce siloxane cyclique, afin de comparer la réactivité des deux catégories de peroxyde, à savoir ceux « spécifiques aux groupes vinyle » et ceux « non-spécifiques ». Le second objectif de cette étude est, à partir de l'identification des produits de réaction, de remonter à leur mécanisme de formation. Nous tenterons enfin de confronter les résultats de cette étude modèle à la réticulation des silicones perméthylées.

1. Etude des produits de thermolyse du peroxyde de di-tert-butyle

La thermolyse du PTB a été réalisée, à 165°C, pendant 8 heures, dans le D₄. Les conditions de notre réaction modèle ont été choisies de façon à respecter les proportions en réactifs utilisées lors des études DSC : 1 équivalent en peroxyde pour 40 groupements Si-CH₃ du siloxane, soit dans le cas du D₄ un rapport molaire peroxyde/D₄ de 1/5. Les analyses qualitative et quantitative des produits de réaction ont été réalisées de la façon suivante :

➤ dans un premier temps, les produits « légers » obtenus lors de la thermolyse de ces peroxydes en solution ont été étudiés en chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur le produit brut de réaction par la méthode de l'étalon interne. Pour cela, la réaction est effectuée dans une ampoule scellée avec de faibles quantités de réactifs (environ 1 mmole de peroxyde).

➤ dans un second temps, la réaction est réalisée dans un ballon à partir de quantités plus importantes de réactifs (20 mmoles de peroxyde). La distillation du mélange réactionnel permet le fractionnement suivant :

- produits « légers » de décomposition du peroxyde et D₄ (distillation sous pression réduite ~ 10 mmHg)
- produits séparés par distillation au four à boule (sous un vide de ~ 10⁻² mmHg)
- résidu de distillation.

Les fractions isolées au four à boule et le résidu ont été analysés par résonance magnétique nucléaire (¹H, ¹³C, ²⁹Si) ainsi que par chromatographie, en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (CPG/SM) ou d'exclusion stérique (CES) selon la masse molaire des constituants.

1.1. Analyse des produits de réaction

L'analyse chromatographique du produit brut montre tout d'abord l'absence de PTB en fin de réaction, indiquant ainsi une totale décomposition de celui-ci dans les conditions de réaction utilisées.

L'analyse qualitative des produits « légers » révèle ensuite la présence d'acétone, de tert-butanol (tBuOH) et de 2,2-diméthylloxirane issus des décompositions spontanée et induite du PTB. Nous avons tenté de doser ces produits volatils par CPG, en utilisant le benzène comme étalon interne, afin d'évaluer la proportion de radicaux tBuO[•] ayant fragmenté et ceux ayant réagi par arrachement d'hydrogène. Après plusieurs essais, les résultats chromatographiques se sont avérés non-reproductibles malgré toutes les précautions prises. La difficulté pour quantifier ces produits est liée à leur grande volatilité mais également au fait qu'ils peuvent « disparaître » dans les conditions de réaction ou d'analyse utilisées. Par exemple, le tert-butanol peut se déshydrater pour conduire à la formation d'isobutène. Cet alcène a d'ailleurs été mis en évidence lors de l'analyse des gaz en CPG, prouvant ainsi cette évolution de tBuOH.

La distillation des produits de réaction permet la séparation d'une fraction dont le principal signal en RMN ²⁹Si a un déplacement chimique de -18,9 ppm attribuable à O-SiMe₂-O. La recristallisation de ce produit dans l'acétone permet d'isoler un solide (0,84g à partir de 20 mmoles de PTB, soit un rendement de 7% relativement au PTB mis en jeu) dont la caractérisation par RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si montre qu'il s'agit du déhydrodimère du D₄ (Figure III-1).

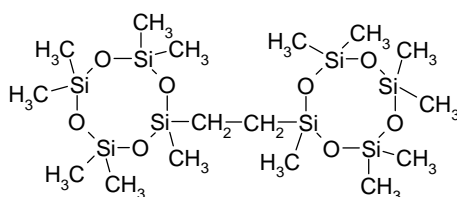


Figure III-1 : Déhydrodimère de l'octaméthylcyclotétrasiloxane

Après la séparation du déhydrodimère, un résidu de distillation **R1** (1,83g à partir de 20 mmoles de peroxyde mis en réaction) a été obtenu et analysé. Des groupements Si-CH₃ ont été mis en évidence sur les spectres RMN ¹H ($\delta = 0,1$ ppm) et RMN ¹³C ($\delta = 0,15$ ppm). Les résultats de la RMN ²⁹Si confirment qu'il s'agit de groupements Si-CH₃ contenus dans des siloxanes cycliques ($\delta = -18,9$ ppm). Il semblerait donc que la structure cyclique du D₄ soit conservée dans le résidu (présence des signaux à -18,9 ppm des SiCH₃ comme dans le D₄ et absence de signaux SiCH₃ comme dans les siloxanes perméthylés linéaires à -21,2 ppm).

L'étude RMN ¹³C de ce résidu **R1** également la présence d'un large signal à 30 ppm. Ceci montre que ces carbones, de type -CH selon le DEPT 135, appartiennent vraisemblablement à des macromolécules. L'observation d'un large pic à 2,2 ppm sur le spectre RMN ¹H confirme la présence de nombreux groupes -CH dans une structure « oligomérique ». Les intégrations relatives des signaux RMN ¹H montrent qu'il y aurait en moyenne 3 groupements -SiCH₃ pour un -CH. Toutefois, la structure exacte de ce résidu **R1** n'a pu être déterminée par les analyses RMN.

En raison de l'allure des signaux obtenus sur les spectres RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si, il nous a paru intéressant d'analyser ce résidu **R1** par chromatographie d'exclusion stérique (CES) en détection réfractométrique. Le chromatogramme montre une distribution monomodale dont la masse molaire \overline{Mn} est évaluée à 1870 g/mol équivalent polystyrène. Le résidu **R1** correspond donc à un « produit lourd ».

D'après ces résultats, il semble difficile de conclure sur la nature exacte de ces résidus. Toutefois, l'identification d'atomes de silicium appartenant vraisemblablement à une structure cyclique montre que le D₄ ne subit pas d'ouverture de cycle pour conduire à des « produits lourds ». Des réactions témoins ont, par ailleurs, été effectuées en portant à 165°C pendant 8 heures le D₄ seul, puis en mélange avec de l'acétone et du tert-butanol. L'absence de réaction dans ces essais indique que les « oligomères », formés dans la décomposition du PTB dans le D₄, ne proviennent pas de la dégradation du D₄ seul. Ces « produits lourds » ont donc vraisemblablement une origine radicalaire.

1.2. Mise en évidence de l'origine radicalaire des « oligomères »

1.2.1. Décomposition du PTB / D₄ / TEMPO : 1 / 5 / 2

Afin de vérifier l'origine radicalaire des « oligomères », la décomposition du PTB a été réalisée en présence de TEMPO, souvent employé comme piège à radicaux. Les conditions suivantes ont été utilisées PTB / D₄ / TEMPO : 1 / 5 / 2. Après réaction, l'analyse du produit brut par CPG montre que le PTB a été totalement consommé. Le produit réactionnel a ensuite été distillé sous pression réduite. La fraction légère a été analysée par chromatographie en phase gazeuse. Il s'agissait d'un mélange de D₄, de TEMPO et d'un autre composé correspondant au produit de couplage entre les radicaux CH₃[•] et TEMPO : le 1-méthoxy-2,2,6,6-pipéridine (Me-TEMPO) (Schéma III-1). Le rendement en Me-TEMPO a été de 17% relativement au PTB.

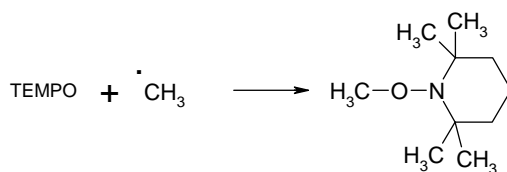
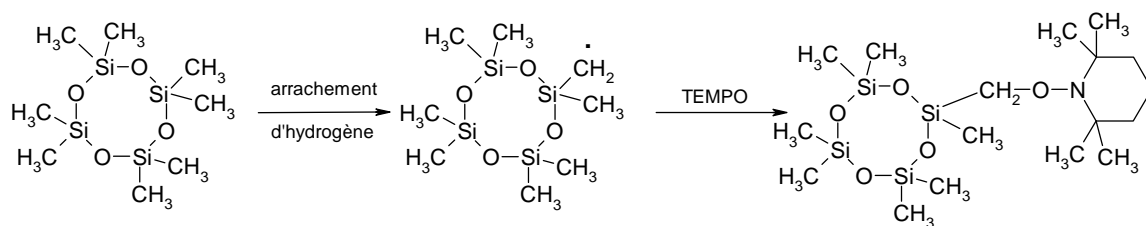


Schéma III-1 : Piégeage des radicaux méthyle

Après distillation, un résidu a été obtenu et analysé. Les analyses RMN ¹H de ce résidu indique qu'il est constitué uniquement du (2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyméthyl)-heptaméthylcyclotétrasiloxane (D₄-TEMPO) (Schéma III-2). Le rendement en D₄-TEMPO a été de 81% relativement au PTB mis en jeu.

Schéma III-2 : Piégeage des radicaux D₄•

Compte tenu des rendements en Me-TEMPO et D₄-TEMPO, il apparaît donc que 98% des différents radicaux initialement créés à partir du peroxyde ont été piégés par le TEMPO. Il importe de souligner que ni le déhydrodimère du D₄ ni les « produits lourds » n'ont été détectés lors de cette décomposition du PTB dans le D₄ en présence du piège à radicaux. Cela semble indiquer que tous les radicaux D₄• ont été piégés par le TEMPO avant qu'ils ne réagissent par couplage pour former le dimère ou par une autre voie pour donner, à terme, des « oligomères ». Les radicaux D₄• sont donc à l'origine de la formation de ces « produits lourds ».

1.2.2. Décomposition du PTB / D₄ / TEMPO : 1 / 5 / 0,75

Afin de conforter cette analyse, une seconde expérience a été effectuée en utilisant le TEMPO en défaut stoechiométrique. Les proportions molaires employées ont été les suivantes : PTB / D₄ / TEMPO : 1 / 10 / 0,75. Dans cet essai, l'analyse chromatographique du produit brut montre, d'une part, la consommation totale du peroxyde et du TEMPO et d'autre part, la présence de Me-TEMPO, de D₄-TEMPO et de traces de déhydrodimère du D₄. Le dosage chromatographique de ces composés a été réalisé en utilisant la méthode de l'étalon interne (dodécane). Un rendement de 20% de Me-TEMPO a été obtenu relativement au PTB. En revanche, dans le cas du D₄-TEMPO, le dosage par CPG s'est avéré non-reproductible, probablement en raison de l'instabilité en CPG de ce composé. Une partie du D₄-TEMPO a été isolée par distillation (2,16 g à partir de 20 mmoles de peroxyde mis en réaction). Un résidu de distillation **R2** a été obtenu (1,52g à partir de 20 mmoles de PTB décomposé) contenant notamment du D₄-TEMPO. Compte tenu de la présence de D₄-TEMPO dans ce résidu **R2** et de la quantité de ce dernier, nous pouvons estimer le rendement en D₄-TEMPO, relativement au PTB, entre 12% (déterminé à partir du seul produit isolé) et 20% (dans l'hypothèse où le résidu est uniquement composé de D₄-TEMPO).

L'analyse du spectre RMN ¹H de ce résidu **R2** montre à côté du D₄-TEMPO, la présence d'autres entités TEMPO et de « motifs D₄ » probablement connectés les uns aux autres. Celle-ci sera détaillée lors de la discussion des résultats, mais notons qu'elle ne nous permet pas de conclure sur la structure exacte des composés constituant ce résidu.

L'analyse en CES de ce résidu **R2** permet de détecter dans celui-ci la présence de « produits lourds » (masse molaire \overline{Mn} = 1480 g/mol équivalent polystyrène), confirmant alors la formation

d'oligomères lorsqu'une quantité de TEMPO inférieure à la stoechiométrie est ajouté au milieu (PTB/D₄), c'est-à-dire lorsque tous les radicaux D₄[•] ne peuvent être piégés dès leur formation.

1.3. Discussion des résultats

Comme nous l'avons vu dans les généralités sur les peroxydes, le PTB peut se décomposer spontanément, mais aussi de façon induite (Schéma III-3). Lors de la thermolyse du PTB dans le D₄, la présence de 2,2-diméthylloxirane prouve que ce peroxyde subit une décomposition induite¹. Toutefois, en raison des très faibles quantités obtenues de cet époxyde, nous pouvons considérer la décomposition induite du PTB comme négligeable devant sa décomposition spontanée.

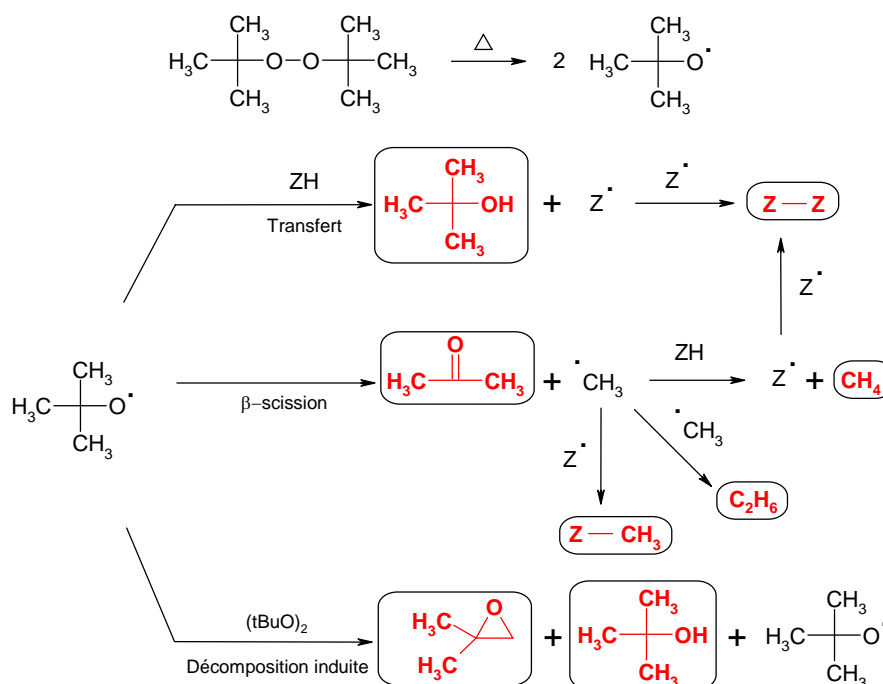


Schéma III-3 : Produits de décomposition thermique du PTB dans un substrat ZH

L'obtention de tBuOH semble indiquer que les radicaux tBuO[•] issus de la décomposition du peroxyde sont suffisamment réactifs pour arracher un hydrogène aux groupements méthyle du siloxane, contrairement à ce qu'affirmaient Dunham² et Dluzneski³. Ce transfert d'hydrogène conduit à la formation de radicaux silylalkyle (D₄[•]) issus du siloxane utilisé, radicaux mis en évidence par l'identification du composé D₄-TEMPO lors de la décomposition du PTB en présence d'un piège à radicaux : le TEMPO.

Afin d'étudier la réactivité des radicaux tBuO[•], il paraissait intéressant de déterminer le rapport transfert/β-scission ($r_{t/s}$). Cette détermination du rapport $r_{t/s}$ n'était pas envisageable à partir

¹ E.R Bell et F.F Rust, J.Amer.Chem.Soc., 72, 337, 1950

² M.L.Dunham, D.L.Bailey et R.Y.Mixer, Ind.Eng.Chem,49, 1373-1376, (1957)

³ P.R.Dluzneski; Rubber Chem. Technol., 74 (3), 451-492, (2001)

du rapport tBuOH/acétone, en raison des difficultés de dosage de ces produits volatils. Il nous est toutefois apparu possible d'atteindre $r_{t/s}$ en se référant à la décomposition du PTB en présence de TEMPO. Si nous considérons le Schéma III-4 et les résultats obtenus lors de la décomposition du PTB en présence de TEMPO (conditions PTB/D₄/TEMPO : 1/5/2), nous notons un piégeage des radicaux méthyle et D₄[•] assorti de l'absence de produits siliciés (déhydrodimère et produits lourds). L'identification de 98% des radicaux créés à partir du peroxyde peut donc permettre d'envisager une telle approche.

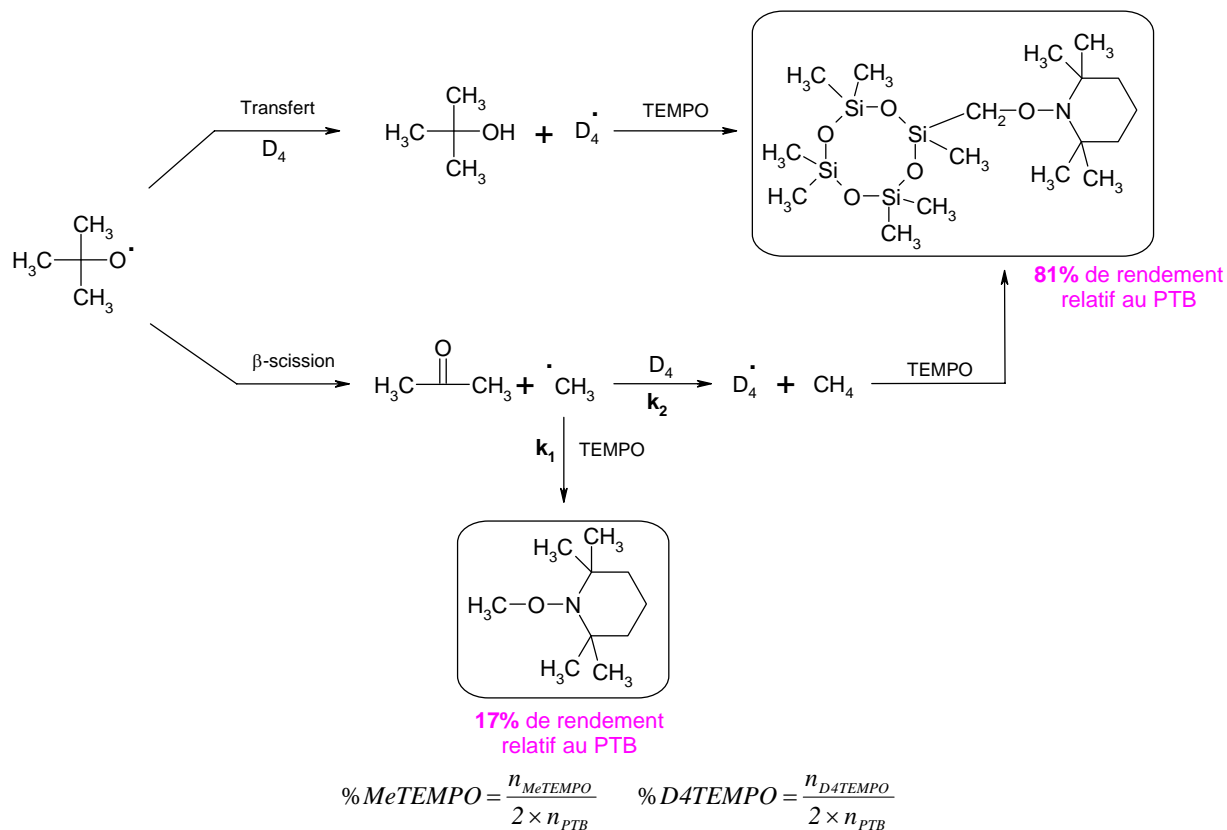


Schéma III-4 : Piégeage des radicaux Me[•] et D₄[•] par le TEMPO

Nous devons tenir compte du fait que le D₄-TEMPO provient d'une réaction de couplage du TEMPO et des radicaux D₄[•] issus de l'arrachement d'un hydrogène au siloxane par les radicaux tBuO[•] et éventuellement par les radicaux CH₃[•]. Ces derniers peuvent en effet participer à deux réactions compétitives :

- le couplage avec le TEMPO aboutissant à la formation de Me-TEMPO

$$v_1 = k_1 \times [TEMPO] \times [CH_3^\bullet] \text{ avec } k_1 \text{ de l'ordre}^4 \text{ de } 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

- l'arrachement d'hydrogène au D₄ produisant ainsi des radicaux D₄[•] couplant avec le TEMPO pour former du D₄-TEMPO

⁴ J.Chateauneuf, J.Luszytk, K.U.Ingold, J.Org.Chem., 53, 1629-1632, (1988)

$$v_2 = k_2 \times [D_4] \times [CH_3^\bullet] \text{ avec } k_2 \text{ de l'ordre}^5 \text{ de } 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Pour pouvoir négliger cette réaction de transfert d'hydrogène devant le couplage des radicaux CH₃[•] et TEMPO, il faudrait avoir :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1 \times [TEMPO]}{k_2 \times [D_4]} > 10, \text{ soit } \frac{[TEMPO]}{[D_4]} \geq 10^{-4}.$$

Le rapport initial TEMPO/ D₄ étant égal à 0,4, nous voyons qu'au cours de la réaction de décomposition du PTB dans le D₄ en présence de TEMPO (rapport 1/5/2), l'essentiel de la décomposition du PTB se fait dans des conditions où la réaction d'arrachement d'hydrogène au D₄ par les radicaux CH₃[•] est négligeable devant la réaction du piégeage par le TEMPO. Dans ces conditions, nous pouvons donc estimer le rapport transfert/β-scission *r*_{t/s} des radicaux tBuO[•] en considérant le rapport D₄-TEMPO / MeTEMPO obtenu. Le rapport *r*_{t/s} ainsi estimé est de 4,8, indiquant que les radicaux tBuO[•] arrachent plus facilement un hydrogène au siloxane qu'ils ne réagissent par fragmentation. Ces résultats nous permettent donc d'affirmer sans ambiguïté que les radicaux tBuO[•] issus du peroxyde sont capables d'arracher un hydrogène à un groupement Si-CH₃, contrairement à ce que mentionnaient Dunham² et Dluzneski³.

Malgré la production possible d'une quantité importante de radicaux D₄[•] par décomposition du PTB dans le D₄ (cf réaction en présence de TEMPO), l'obtention d'un faible rendement de formation du déhydrodimère du D₄ (Rdt = 7% relativement au PTB mis en jeu) indique que la réaction de dimérisation des radicaux D₄[•] est relativement peu efficace. Le peroxyde disparaissant uniquement par homolyse de la liaison O-O, il semble donc que les radicaux D₄[•] réagissent par une autre voie que la réaction de couplage symétrique et/ou que tous les radicaux issus de la décomposition du PTB ne réagissent pas par arrachement d'hydrogène au D₄.

L'origine radicalaire du résidu **R1** et la présence de « motifs D₄ » dans celui-ci indiquent que les radicaux D₄[•] interviennent à un certain moment dans la formation de ces «oligomères». Actuellement, le seul mécanisme simple expliquant la production des «produits lourds» paraît devoir faire intervenir un arrachement d'hydrogène au niveau des -CH₂ et -CH₃ du déhydrodimère du D₄ formé au cours de la réaction, conduisant à la formation de radicaux « D₄-D₄[•] » qui évolueraient par couplage avec d'autres radicaux (Schéma III-5).

⁵ J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, Les radicaux libres en chimie organique, Ed.Masson, (1993)

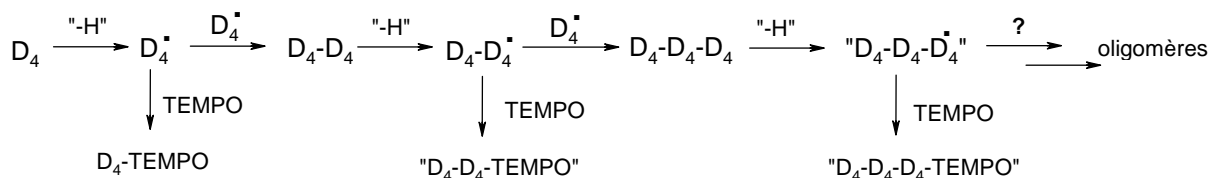


Schéma III-5 : Formation des produits lourds

L'existence de tels macroradicaux semble être confirmée à travers les résultats obtenus lorsque le PTB est décomposé en présence d'un défaut stœchiométrique de TEMPO. En effet, l'analyse RMN ¹H du résidu **R2** (PTB/D₄/TEMPO : 1/5/0,75) indique qu'il comporte des entités TEMPO (Figure III-2). De plus, la similitude au niveau des signaux à 2,1 et 0,9 ppm des spectres RMN ¹H de ce résidu **R2** avec celui du résidu **R1**, issu de la réaction PTB/D₄, permet de supposer la présence de protons appartenant à des structures voisines.

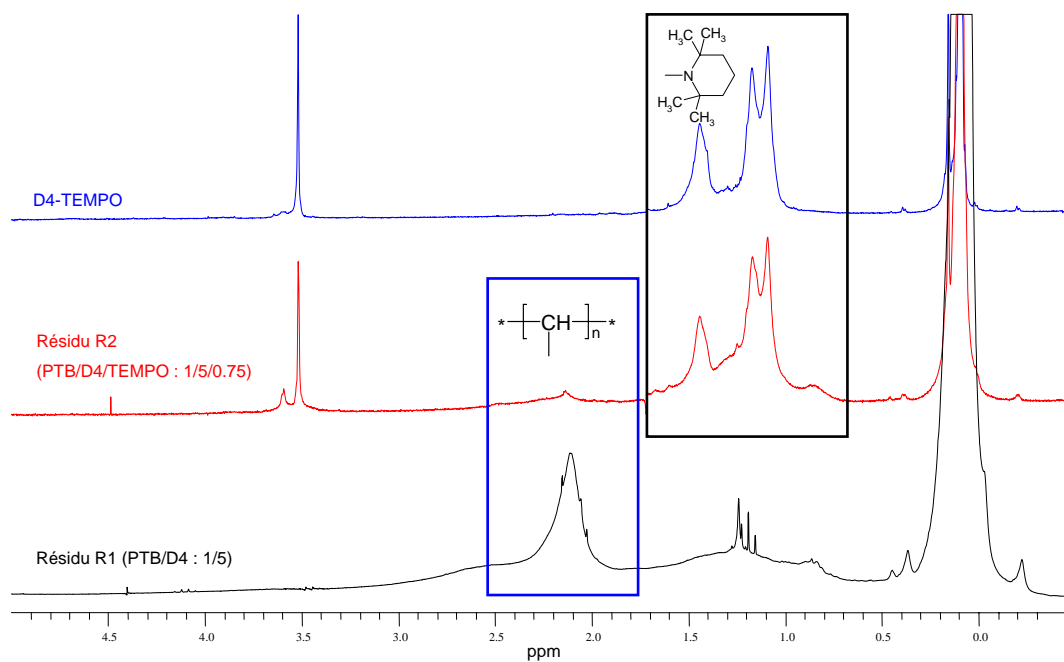


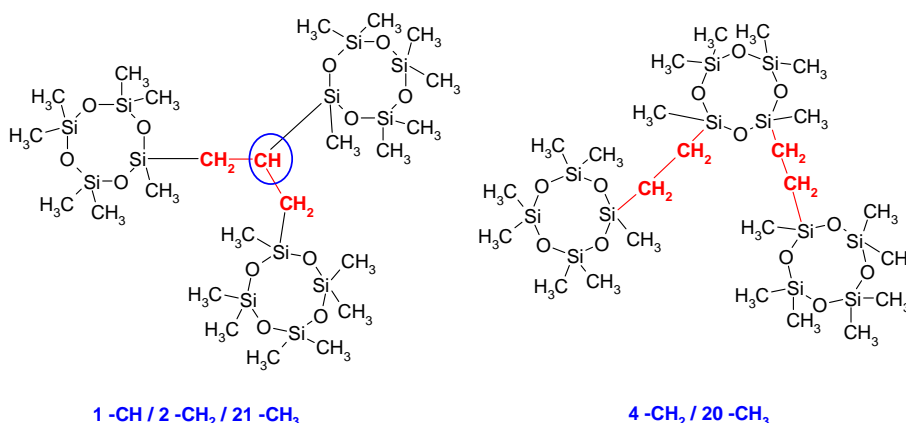
Figure III-2 : Comparaison des spectres RMN ¹H du D₄TEMPO et des résidus **R1** et **R2**

Le piégeage de macroradicaux par le TEMPO (Schéma III-5) dans l'expérience (PTB/D₄/TEMPO : 1/5/0,75) serait, par ailleurs, en accord avec l'observation de la diminution de la masse de « produits lourds » formés et de leur masse molaire (Tableau III-1).

PTB / D ₄ / TEMPO	Résidu (g)	Masse molaire (g/mol équivalent polystyrène)
1 / 5 / -	1,83	1870
1 / 5 / 0,75	1,52	1480

Tableau III-1 : Résultats obtenus à partir de 20 mmoles de PTB décomposées

Toutefois, si nous considérons la séquence réactionnelle du Schéma III-5, nous devrions observer des produits « D₄-D₄-D₄ » constitués de l'association de trois molécules de D₄ de structures de type (Figure III-3):


Figure III-3 : Exemples de structure « D₄-D₄-D₄ »

Ces structures comporteraient au maximum 1 -CH pour 21 groupements SiCH₃. Or **R1** comporte 1 -CH pour 3 groupements SiCH₃, d'après les intégrations relatives des signaux du spectre RMN ¹H. Il s'avère donc délicat de concevoir la production « d'oligomères » via des réactions radicalaires successives (arrachement d'hydrogène et couplage des radicaux formés in situ) comme décrit au Schéma III-5.

Afin de tenter d'évaluer l'efficacité de la réaction conduisant à la formation des « produits lourds » par rapport à celle de couplage des radicaux D₄[•] nous avons estimé le nombre N_{D4} de moles de « motifs D₄ » présents dans le déhydrodimère et les « oligomères » en faisant l'hypothèse que le résidu **R1** n'était constitué que de « motif D₄ », et en considérant la relation :

$$N_{D4} = \frac{\text{masse du produit}}{\text{masse molaire du D4}}$$

	déhydrodimère	Résidu R1	Nombre de radicaux D ₄ [•]	Bilan en radicaux (%) ^a
N _{D4} (mmoles)	2,8	6,2	9	23

$$a \text{ bilan en radicaux} = \frac{\text{somme des } N_{D4}}{2 \times n_{PTB}}$$

Tableau III-2 : Estimation du nombre N_{D4} à partir de 20 mmoles de PTB décomposées

Le nombre de N_{D4} étant supérieur dans le cas du résidu **R1** (Tableau III-2), nous devons noter une certaine efficacité de la réaction conduisant aux « produits lourds » comparée à celle de la réaction de déhydrodimérisation. Par ailleurs, l'obtention d'un bilan en radicaux issus du peroxyde incomplet (23% au lieu de 100%) indique que les radicaux tBuO• disparaissent probablement par une autre voie que celle d'arrachement d'hydrogène au siloxane.

En conclusion, l'obtention de tBuOH et de produits siliciés (déhydrodimère et « oligomères » vraisemblablement du modèle silicié utilisé) au cours de cette réaction montrent que le PTB engendre des radicaux capables d'arracher des hydrogènes aux groupements Si-CH₃ du siloxane servant de modèle des PDMS. Ce peroxyde paraît donc assez efficace pour réagir avec des silicones perméthylées, contrairement à ce qu'affirmaient Dunham² et Dlužneski³.

La décomposition du PTB dans le D₄ aboutit à la formation d'une faible quantité de déhydrodimère par rapport à celle de « produits lourds ». A l'aide d'un piège à radicaux, la formation de radicaux silylalkyle (D₄•) a été mise en évidence. De surcroît, en utilisant différents rapports molaires de TEMPO par rapport au peroxyde, nous avons prouvé que la formation des « oligomères » avait une origine radicalaire. Toutefois, la détermination de leur structure s'avérant très difficile avec un tel modèle de silicone perméthylée, il apparaît délicat d'avancer un mécanisme expliquant leur formation.

2. Etude des produits de thermolyse du peroxyde de dibenzoyl (PB)

Malgré les résultats peu encourageants dans l'étude du PTB, il était important d'effectuer un travail similaire avec le PB pour, d'une part, comparer la réactivité des deux familles de peroxydes et, d'autre part, corroborer les résultats de Kantor^{6,7} qui modélisa de la même manière la réticulation des silicones.

2.1. Analyse des produits de réaction

La décomposition du PB est effectuée à 130°C pendant 6 heures dans le D₄ comme solvant (rapport molaire relatif 1/5). Après réaction, du dioxane est ajouté dans le mélange réactionnel pour solubiliser tous les produits de réaction et rendre possible l'analyse en chromatographie. L'analyse des produits de réaction a été réalisée de façon analogue à celle du PTB dans le D₄.

Différents composés aromatiques issus de la décomposition du PB ont été détectés en CPG. Dans un premier temps, le benzène (Ph-H), le benzoate de phényle (PhCO₂Ph) et le biphényle (Ph-

⁶ S.W.Kantor, 130th meeting, Amer.Chem.Soc., Septembre, (1956)

⁷ D.R.Thomas, Siloxane Polymers, S.J.Clarson et J.A.Semlyen editors, New Jersey, 567-611, (1993)

Ph) ont été dosés par CPG en utilisant le cycloheptane comme étalon interne (Tableau III-3). Il importe de souligner que dans le cas du PB, nous ne pouvons pas vérifier la présence de peroxyde résiduel en CPG après la réaction. Par conséquent, nous admettrons pour tous les calculs de rendement que la décomposition du PB a été totale.

Ph-H	PhCO ₂ -Ph	Ph-Ph
53%	5%	2%

$$\% Ph-H = \frac{n_{Ph-H}}{2 \times n_{PB}} \times 100 \quad \% PhCO_2Ph = \frac{n_{PhCO_2Ph}}{n_{PB}} \times 100 \quad \% PhPh = \frac{n_{Ph-Ph}}{n_{PB}} \times 100$$

Tableau III-3 : Rendements de formation des produits aromatiques relatifs au PB

L'acide benzoïque (PhCO₂H) étant, quant à lui, difficile à quantifier par CPG, nous avons essayé de l'extraire du mélange réactionnel par traitement basique, aboutissant à la séparation d'une phase aqueuse contenant le sel d'acide. Après acidification de cette dernière, l'acide benzoïque est isolé avec un rendement 13% relativement au peroxyde mis en jeu.

Le déhydrodimère du D₄ a également été dosé par CPG à partir du produit brut. Son rendement de formation par rapport au PB est estimé à 11%.

Le produit réactionnel a ensuite été distillé. La séparation des divers produits aromatiques et siliciés mentionnés plus haut s'est avérée difficile par distillation. Aucune fraction distillée ne comportant qu'un seul produit n'a pu être isolée. Un résidu de distillation **R3** (2,8 g à partir de 20 mmoles de peroxyde mis en réaction) a été obtenu puis analysé par RMN et CES. Il s'agit d'un mélange de composés d'après la distribution bimodale du chromatogramme CES, dont le premier pic correspond à une masse molaire \overline{Mn} de 1800 g/mol équivalent polystyrène, et le second à une masse de 700 g/mol équivalent polystyrène. Signalons que ce résidu contient une partie du déhydrodimère du D₄, dont la séparation n'a pas été complète par distillation.

Le spectre de RMN ¹H de ce résidu **R3** comporte un massif entre 7 et 8,2 ppm correspondant à des noyaux aromatiques de type -Ph et -O₂CPh. Ce massif n'a pas une structure fine mais correspond à une « enveloppe », indiquant que ces entités appartiennent vraisemblablement à des macromolécules.

D'après la RMN ²⁹Si, il semblerait que la structure cyclique du D₄ soit conservée dans le résidu (présence des signaux à -18,9 ppm des SiCH₃ du siloxane cyclique D₄ et absence de signaux SiCH₃ de siloxane perméthylé linéaire à -21,2 ppm).

Une réaction témoin a par ailleurs été effectuée en chauffant dans les conditions de réaction (130°C pendant 6 heures) le D₄ en présence d'acide benzoïque. Aucune réaction n'a été détectée, semblant indiquer que les « produits lourds » formés n'ont pas pour origine une réaction de l'acide

benzoïque sur le D₄, mais vraisemblablement une origine radicalaire comme dans le cas de la thermolyse du PTB.

Afin de confirmer cette hypothèse, la thermolyse du PB a été effectuée dans le PMS-CH₃ en présence du TEMPO (1/5/2). Lors de cet essai, l'identification du D₄-TEMPO, du Ph-TEMPO et du Ph-CO₂-TEMPO permet de mettre en évidence la formation de radicaux D₄[•], PhCO₂[•] et Ph[•] dans le milieu. De plus, aucun « produit lourd » n'a été détecté en CES. En raison de la décomposition induite du PB provoquée par le TEMPO⁸, il paraît toutefois difficile de conclure sans ambiguïté sur l'origine radicalaire des « oligomères » comme dans le cas de la thermolyse du PTB.

2.2. Discussion des résultats

L'obtention des composés aromatiques observés peut s'expliquer par les évolutions compétitives des radicaux benzoyloxy et phényle issus de la décomposition du PB (Schéma III-6).

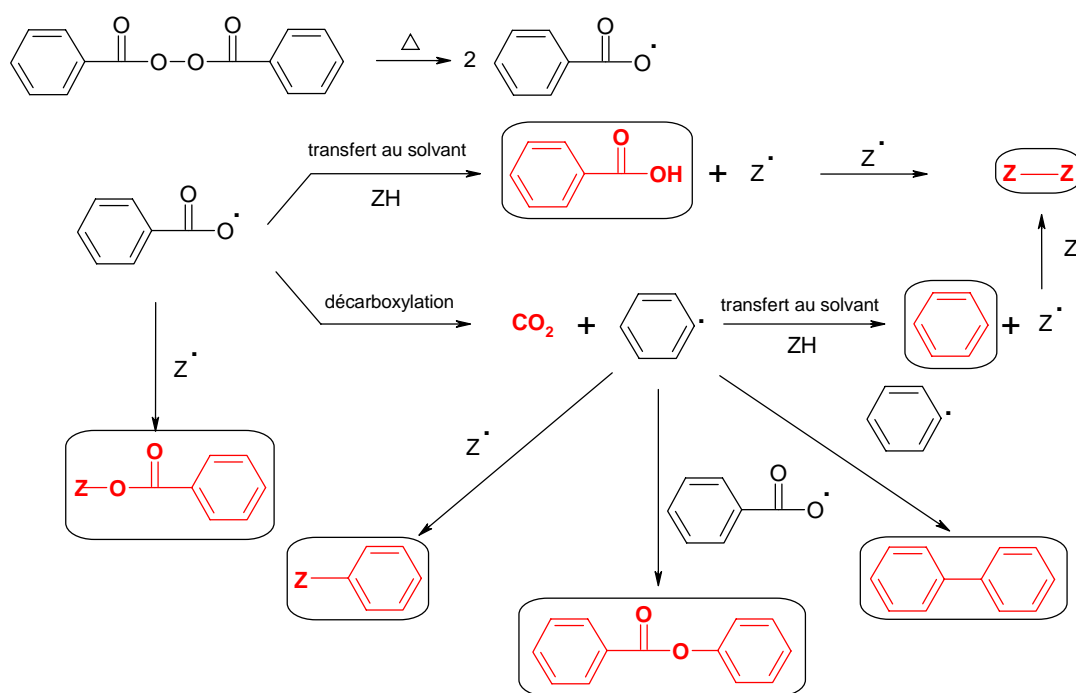


Schéma III-6 : Produits de décomposition thermique du PB

En considérant les rendements de formation de ces composés aromatiques relatifs au PB décomposé, il apparaît que les radicaux benzoyloxy évoluent préférentiellement par décarboxylation que par arrachement d'hydrogène ou par couplage.

Afin d'établir un bilan en noyau aromatique, il est nécessaire d'aller un peu plus loin dans les analyses RMN du résidu **R3** en effectuant un certain nombre d'hypothèses. Les intégrations relatives des signaux montrent qu'il y aurait en moyenne 49 groupements Si-CH₃ pour un noyau aromatique. Ainsi, si nous considérons que le résidu n'est « constitué » que de motifs D₄ et de

⁸ G.Moad, E.Rizzardo, D.H.Solomon, Tetrahedron Lett., 22, 1165-1168, (1981)

noyaux aromatiques (Ph et PhCO₂), nous pouvons calculer qu'il y a entre 6 et 7 équivalents de D₄ par noyau aromatique. Dans ces conditions et quelle que soit l'entité aromatique présente (Ph ou PhCO₂), une quantité de l'ordre de 4% du peroxyde mis en jeu paraît avoir été consommée pour introduire ces groupements aromatiques dans le résidu. Dès lors, il semble possible d'effectuer un bilan (Tableau III-4) en noyau aromatique relativement à ceux présents dans le PB.

	Ph-H	PhCO ₂ H	PhCO ₂ Ph	Ph-Ph	Résidu R3	Total
Rendement en groupements Ph relatif au PB mis en jeu	53%	13%	5%	2%	4%	77%

Tableau III-4 : Bilan en noyau aromatique dans la décomposition de PB dans le D₄

D'après ces résultats préliminaires, bien que l'on puisse considérer que tout le peroxyde ait été décomposé, que ce soit au cours de la réaction ou de la distillation du substrat, un bilan incomplet pour les entités phényle a été obtenu. Il importe cependant de noter que le dosage de l'acide benzoïque peut être erroné. Une nouvelle méthode basée sur l'estérification de cet acide sera par la suite mise au point afin de le quantifier plus précisément.

Afin de comparer les quantités de déhydrodimère et de « produits lourds » formés, nous avons estimé le nombre N_{D₄} de moles de « motifs D₄ » présents dans ces composés de la même manière que dans le cas du PTB et en faisant l'hypothèse que le résidu **R3** était constitué uniquement d'entités D₄ et de noyaux aromatiques.

	déhydrodimère	Résidu R3
N _{D₄} (mmoles)	4,4	9

Tableau III-5 : Estimation du nombre N_{D₄} à partir de 20 mmoles de PB décomposées

Compte tenu des N_{D₄} estimés (Tableau III-5), la réaction de déhydrodimérisation du D₄ paraît donc peu efficace comparée à celle conduisant à terme à des « produits lourds ».

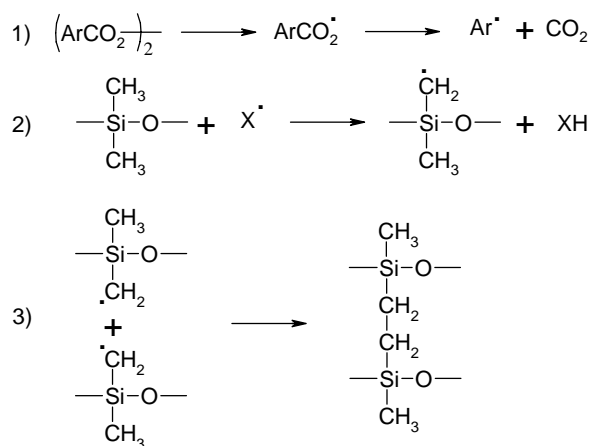
2.3. Comparaison de la réaction modèle à la réticulation des silicones

Afin de comparer nos résultats avec ceux de Kantor⁶, nous avons récapitulé le rendement de formation du déhydrodimère relativement au peroxyde mis en jeu et les conditions de réaction (Tableau III-6). Rappelons, en effet, que Thomas⁷ signale dans sa mise au point que Kantor a étudié la réaction de déhydrodimérisation de l'octaméthylcyclotétrasiloxane par le peroxyde de dibenzoyl (PB) en tant que réaction modèle de la réticulation des polydiméthylsiloxanes, en 1957.

	Kantor	Notre travail
Température de décomposition (°C)	120	130
Durée (heures)	5	6
Rapports des réactifs PB/D ₄ (eq)	1/80	1/5
Rendement de formation du déhydrodimère du D ₄ (%)	20	11

Tableau III-6 : Comparaison des rendements de formation en déhydrodimère du D₄

Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que le rendement en déhydrodimère formé est de l'ordre de 10 à 20% et donc loin des 100% tant dans l'expérience réalisée par Kantor que celle effectuée au laboratoire. L'obtention de tels rendements ne semble pas être en parfait accord avec le seul mécanisme de réticulation des polydiméthylsiloxanes par un peroxyde de diaroylé décrit par plusieurs auteurs^{9,10}. En effet, selon ce schéma réactionnel (Schéma III-7), une mole de peroxyde devrait produire une mole de déhydrodimère.

Schéma III-7 : Mécanisme de réticulation des polydiméthylsiloxanes par un peroxyde de diaroylé décrit dans la littérature^{9,10}, (X = ArCO₂ ou Ar)

Par conséquent, les résultats de Kantor et les nôtres ne valident pas comme seul mécanisme de réticulation des polydiméthylsiloxanes celui résultant d'un couplage radicalaire, avancé par divers auteurs^{9,10}. Soulignons toutefois que la difficulté de quantifier la réticulation du matériau en terme de liaisons C-C créées rend délicate la comparaison stricte entre la réaction modèle étudiée et la réaction de réticulation de polysiloxanes.

⁹ D.R.Thomas, Siloxane Polymers, S.J.Claron et J.A.Semlyen editors, New Jersey, 567-611, (1993)

¹⁰ J.C.Caprino et R.F.Macander, Rubber Technology, 3ème édition, Reinhold, NewYork, 375-409, (1987)

3. Etude comparative des deux catégories de peroxyde

L'analyse des résultats préliminaires des décompositions des deux familles de peroxyde dans le modèle de silicones montre un comportement similaire puisque :

- des radicaux issus du substrat sont engendrés par arrachement d'hydrogène par les radicaux formés dans la décomposition du peroxyde.
- ces radicaux ne terminent pas uniquement par une réaction de couplage mais par un mécanisme, produisant des « oligomères » du substrat, qui n'a pas encore pu être établi.

Au vu de ces résultats, la distinction des deux catégories de peroxyde faite dans la littérature ne peut être basée uniquement sur la capacité des radicaux issus de la thermolyse du peroxyde à arracher ou non un hydrogène aux groupements Si-CH₃ du substrat utilisé (siloxane ou silicone).

4. Conclusion

L'étude de la décomposition des PTB et PB dans le D₄ s'est avérée délicate. En effet, dans les deux cas, nous avons obtenu une faible quantité de déhydrodimère et des produits de masses molaires élevées. L'absence d'identification de ces « oligomères » ne nous a pas permis de remonter à leur mécanisme de formation. Toutefois, leur origine radicalaire a été mise en évidence en utilisant un piège à radicaux lors de la décomposition du PTB dans le D₄. En raison des difficultés rencontrées pour déterminer la nature exacte de ces « produits lourds », il nous paraît alors nécessaire de simplifier notre modèle de réaction. Celui-ci devra comporter uniquement des groupes Si-CH₃ équivalents et devra être de faible masse molaire. Le tétraméthylcyclodisiloxane étant instable, nous opterons donc pour l'hexaméthylidisiloxane (PMS-CH₃) bien que non constitué par des enchaînements -O-Si(CH₃)₂ (Figure III-4).

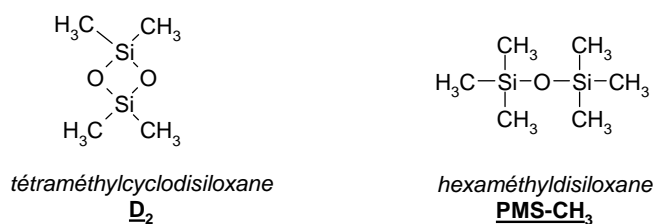


Figure III-4 : Structure de modèles simplifiés des PDMS

***Partie IV. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU PEROXYDE DE
DITERTBUTYLE, PTB, DIT « SPECIFIQUE » DES GROUPES VINYLE***

Chapitre I. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU PTB DANS L'HEXAMETHYLDISILOXANE

En raison des difficultés rencontrées dans la caractérisation des résidus de distillation obtenus à l'issue de la thermolyse du PTB dans le D₄, choisi comme modèle des silicones perméthylées, il a été nécessaire de sélectionner un autre modèle de masse molaire plus faible pour poursuivre notre étude mécanistique. Bien que l'on ne puisse en toute rigueur le considérer comme un modèle des silicones perméthylées de structure Me₃Si(O-SiMe₂)_n-OSiMe₃ en raison de l'absence de l'unité répétitive O-SiMe₂-, notre choix s'est porté sur l'hexaméthylidisiloxane (PMS-CH₃) de part l'existence d'un seul type de méthyle lié à l'atome de silicium.

La thermolyse du PTB a donc été réalisée en solution dans ce substrat, à 165°C pendant 8 heures, en utilisant les rapports peroxyde/groupement Si-CH₃ : 1/40 et 1/1320, soit une mole de peroxyde pour respectivement 6,7 et 220 moles de PMS-CH₃. Par ailleurs, l'utilisation d'un autoclave s'est avérée nécessaire en raison du point d'ébullition (101°C) du PMS-CH₃ inférieur à la température de réaction (165°C). L'analyse chimique des produits de réaction s'est déroulée d'une manière analogue à celle menée dans le D₄. La distillation du produit réactionnel a permis la séparation de diverses fractions :

- ✓ produits « légers » de décomposition du peroxyde et PMS-CH₃
- ✓ produits de distillation
- ✓ résidus de distillation.

1. Analyse qualitative des produits de réaction

Il est important de souligner que l'analyse des produits de réaction révèle la présence des mêmes composés dans les réactions effectuées avec des rapports peroxyde/groupement Si-CH₃ de 1/40 et 1/1320.

1.1. Analyse des « produits légers »

L'analyse qualitative effectuée en CPG/SM indique la présence de tert-butanol, d'acétone et de 2,2-diméthylloxirane. L'analyse des gaz montre la formation de méthane et de traces d'éthane. Ces produits « légers » proviennent directement de la décomposition du PTB comme préalablement indiqué lors de l'étude dans le D₄.

1.2. Analyse des produits de distillation

Après l'élimination des produits volatils et du PMS-CH₃, le produit réactionnel a été distillé conduisant à l'obtention de plusieurs fractions. Celles-ci ont été analysées par CPG/SM et RMN

afin d'identifier les divers composés formés lors de la thermolyse du PTB. Il importe de noter que la détermination de leur structure s'est faite, d'une manière générale, à partir des analyses effectuées sur les fractions de distillation constituées de plusieurs produits.

La première fraction distillée F1 a été analysée par RMN. Son spectre de RMN ^1H montre deux singulets à 0,03 et 0,06 ppm correspondant à des protons de méthyle liés à un atome de silicium. Les analyses RMN ^{13}C et DEPT confirment la présence de groupements Si-CH_3 à -0,5 et 1,9 ppm. Par ailleurs, un carbone de type $-\text{SiCH}_2-$ à 9,5 ppm a été observé sur le spectre du DEPT 135. Cette fraction F1 fournit en RMN ^{29}Si des pics à 7,3 et 8,8 ppm correspondant respectivement à des atomes de silicium de type $\text{O-SiMe}_2\text{CH}_2$ et SiMe_3 . D'après ces résultats RMN, le composé majoritaire de la fraction F1 a été identifié comme étant le déhydrodimère **D** du siloxane utilisé (Figure IV-1).

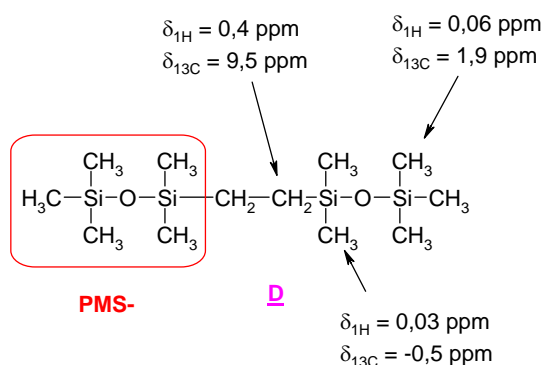


Figure IV-1 : Structure du déhydrodimère saturé **D**

Dans cette fraction F1, un second produit a été détecté par CPG/SM. Sa masse molaire (320 g/mol) indique qu'il comporte soit un cycle soit une insaturation. Le spectre de RMN ^1H , comportant un singulet à 5,8 ppm montre qu'il s'agit du « déhydrodimère insaturé **D_I** » de structure :

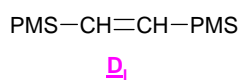


Figure IV-2 : Structure du déhydrodimère insaturé **D_I**

L'analyse CPG/SM de cette fraction F1 révèle également la présence d'un composé de masse molaire 336 g/mol. Il s'agit vraisemblablement du produit **D_{Me}** de structure :

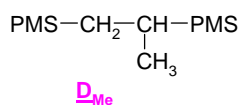


Figure IV-3 : Structure du déhydrodimère **D_{Me}**

Dans la seconde fraction F2 isolée, trois composés de masses molaires 482 g/mol ont été détectés par CPG/SM. De telles masses molaires s'accordent avec des structures de trimères du

PMS-CH₃ servant de modèle des PDMS. Pour obtenir celles-ci, nous avons envisagé la possibilité de fixation d'une troisième molécule de PMS-CH₃ sur le déhydrodimère **D**. Compte tenu que celui-ci comporte trois sites d'accrochage différents (un -CH₂ et deux types de -CH₃), nous pouvons suggérer les structures (Figure IV-4) pour les trois composés formés :

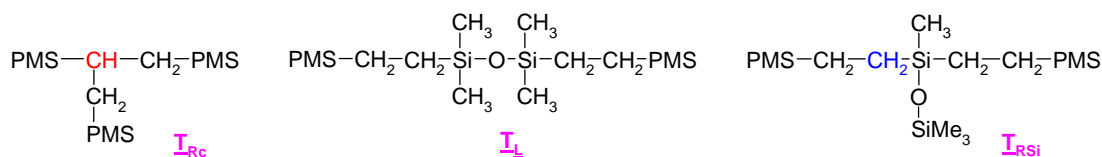


Figure IV-4 : Structure des trimères **I_{RC}**, **I_L** et **I_{RSi}**

L'identification de ces composés s'est faite à partir des analyses RMN et CPG/SM effectuées sur la fraction F2 correspondant au mélange de ces produits, leur séparation s'avérant impossible par distillation. Son spectre RMN ¹H indique la présence d'un multiplet à 0,5 et 0,7 ppm et d'un massif à 0,9 ppm, attribués respectivement à des protons de types -CH₂ et -CH comme le montre l'analyse DEPT 135 (Figure IV-5).

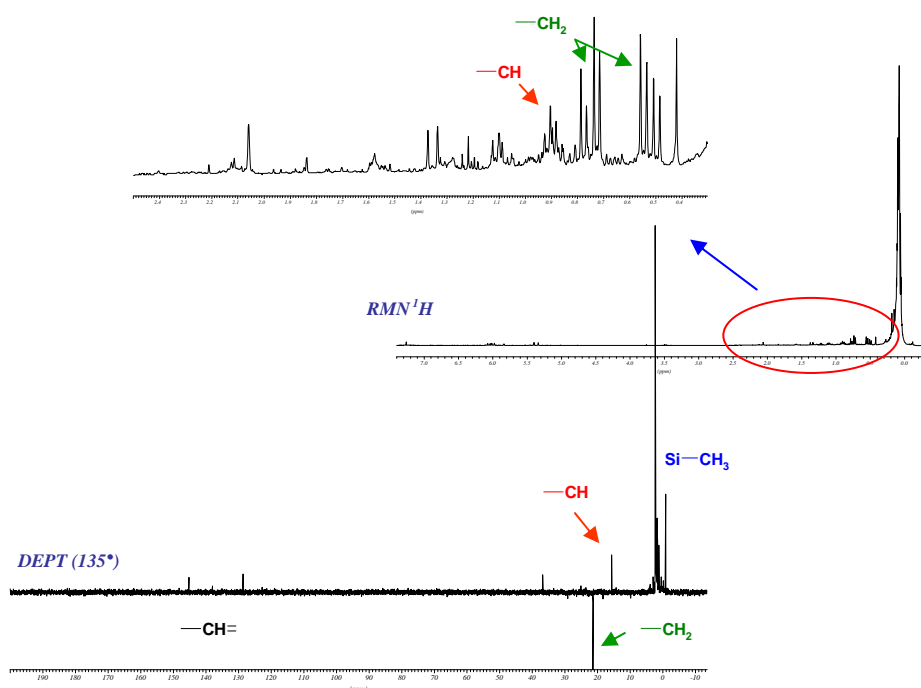


Figure IV-5 : Spectres de RMN ¹H et DEPT 135 de la fraction F2

Le spectre COSY 90 de la fraction F2 (Figure IV-6) montre par ailleurs la corrélation de ces protons ($\delta = 0,5, 0,7$ et $0,9$ ppm), mettant en évidence un enchaînement de type -CH₂-CH-CH₂-.

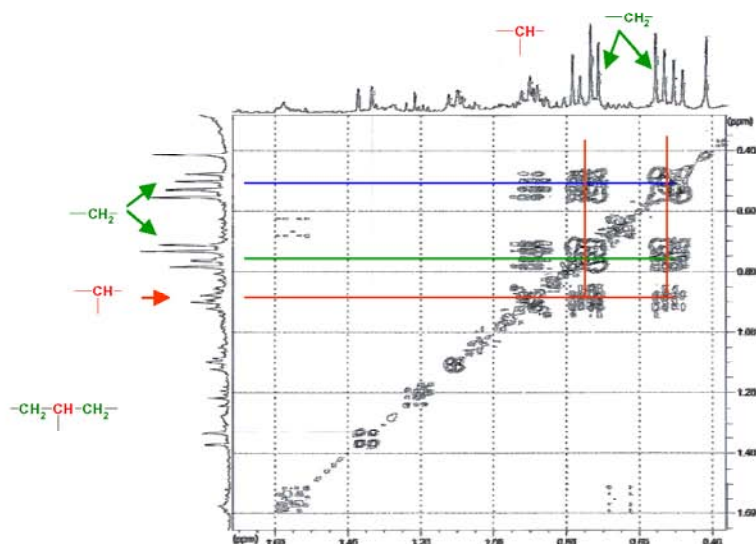


Figure IV-6 : COSY 90 ^1H - ^1H de la fraction F2

Compte tenu des analyses CPG/SM et RMN réalisées sur cette fraction F2, nous avons déduit que la structure majoritaire était celle du trimère $\underline{\text{T}}_{\text{Rc}}$ (Figure IV-7).

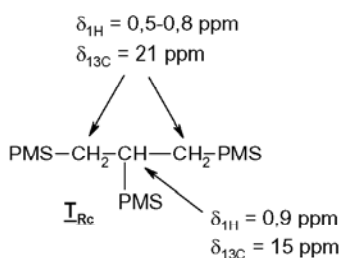


Figure IV-7 : Structure du trimère majoritaire $\underline{\text{T}}_{\text{Rc}}$

Afin d'identifier clairement les autres trimères, nous avons décidé de synthétiser le trimère linéaire $\underline{\text{T}}_{\text{L}}$ du PMS- CH_3 , par la voie de synthèse proposée par Semenov¹ pour les $\text{H}[\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-CH}_2]_n\text{H}$ avec $n = 2$ à 4 , en utilisant le triméthylchlorosilane (Me_3SiCl) et le 1,2-bis(chlorodiméthylsilyl)éthane ($\text{Cl-SiMe}_2\text{-CH}_2)_2$ comme réactifs (Schéma IV-1).

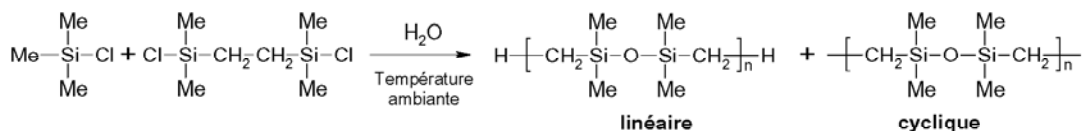


Schéma IV-1 : Synthèse d'oligomères $\text{H}[\text{CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-O-SiMe}_2\text{-CH}_2]_n\text{H}$ avec $n = 2$ à 4

Cette réaction a permis d'obtenir un mélange d'oligomères séparés par distillation et identifiés par CPG/SM et RMN comme étant le déhydrodimère $\underline{\text{D}}$, les trimères ($\underline{\text{T}}_{\text{L}}$ et $\underline{\text{T}}_{\text{C}}$) et les tétramères ($\underline{\text{Te}}_{\text{L}}$ et $\underline{\text{Te}}_{\text{C}}$) (Figure IV-8).

¹ V.V.Semenov, N.F.Cherepennikova, Appl.Organomet.Chem., 4(2), 163-172, (1990)

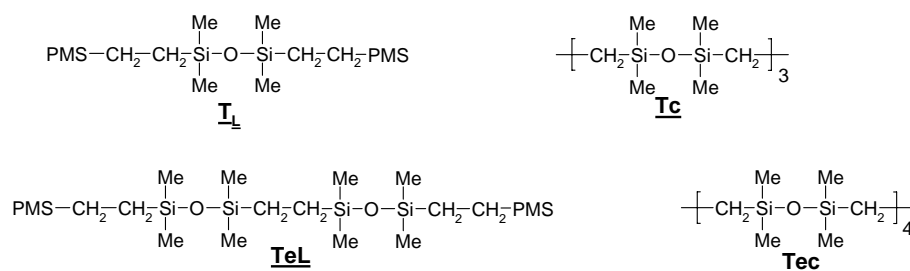


Figure IV-8 : Structure des composés $\mathbf{T_L}$, $\mathbf{T_C}$, $\mathbf{T_{eL}}$ et $\mathbf{T_{eC}}$

La comparaison des spectres de masse du trimère $\mathbf{T_L}$ synthétisé et des composés de masse molaire 482 g/mol de la fraction F2 nous permet d'identifier clairement ce dernier dans les produits de la thermolyse du PTB dans le PMS-CH₃. Nous pouvons alors affirmer que le trimère linéaire $\mathbf{T_L}$ a été formé mais en quantité très faible lors de la décomposition du PTB dans le siloxane servant de modèle des silicones.

Dans la fraction F2, un composé $\mathbf{T_I}$ de masse molaire 480 g/mol a aussi été observé. Une telle masse indique que ce produit est vraisemblablement un trimère soit cyclique soit insaturé. La comparaison de son spectre de masse avec celui du trimère cyclique $\mathbf{T_C}$, obtenu lors de la précédente synthèse (Schéma IV-1), montre qu'il ne s'agit pas des mêmes composés. Le produit $\mathbf{T_I}$ n'a donc pas une structure cyclique et comporte donc une double liaison. Ceci est en accord avec la présence de protons éthyléniques à 5,3 et 6 ppm sur le spectre de RMN ¹H de la fraction F2 (Figure IV-9), attribués à des protons de type -CH= d'après les analyses RMN ¹³C et DEPT 135 (Figure IV-10).

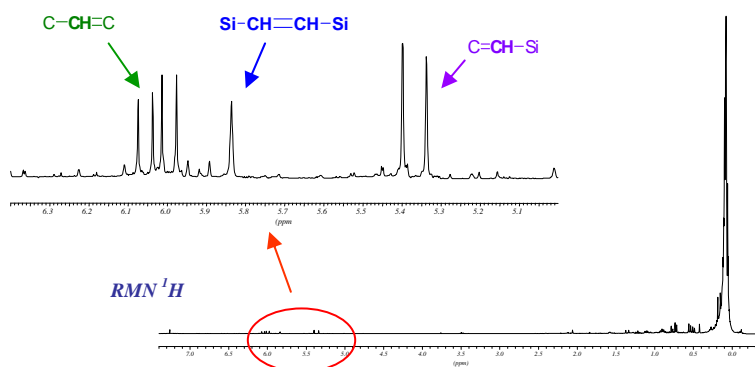


Figure IV-9 : Spectre de RMN ¹H de la fraction F2

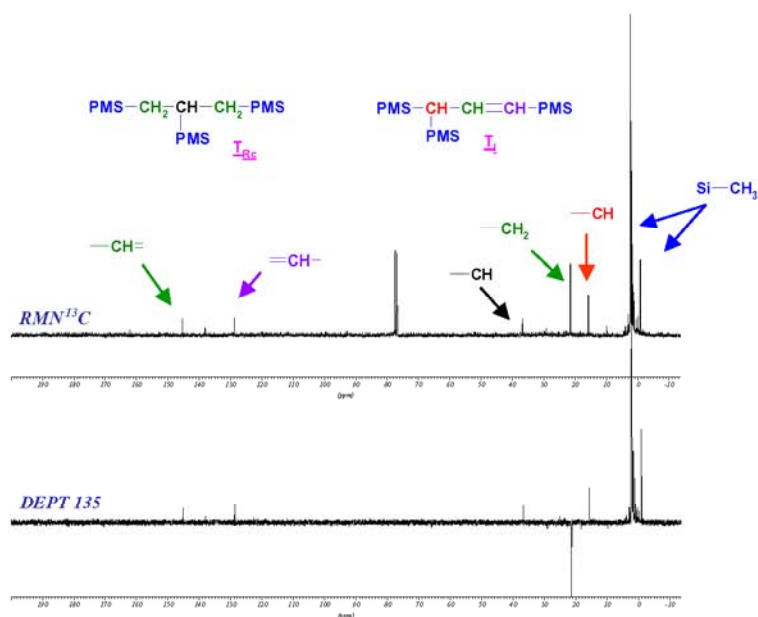


Figure IV-10 : Spectres RMN ^{13}C et DEPT 135 de la fraction F2

Le spectre de COSY 45 ^1H - ^1H de cette fraction F2 (Figure IV-11) montre la corrélation des protons éthyléniques ($\delta = 5,3$ et 6 ppm) avec le proton à $1,3$ ppm. Ceci met en évidence un enchaînement de type -CH-CH=CH-.

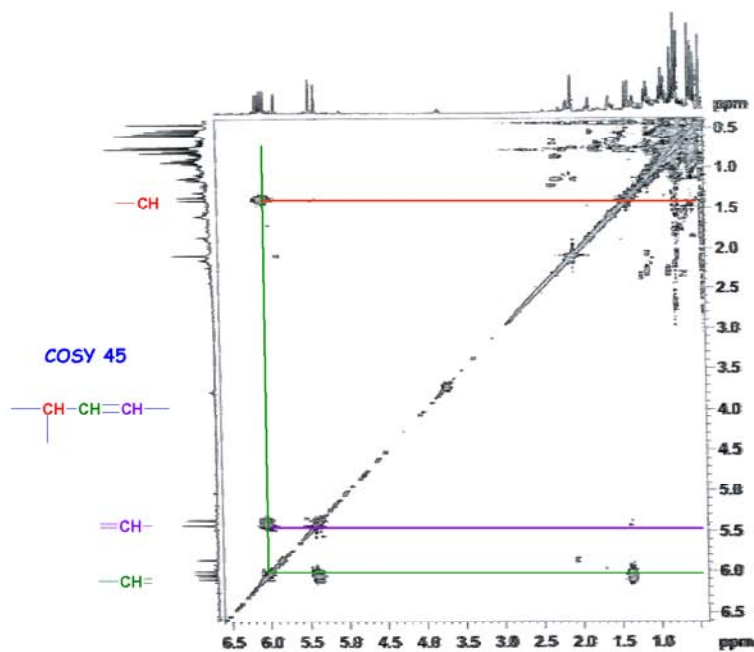


Figure IV-11 : COSY 45 ^1H - ^1H de la fraction F2

En considérant les résultats RMN, la structure du trimère T_I a donc été déterminée (Figure IV-12).

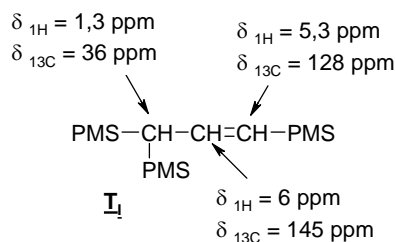


Figure IV-12 : Structure du trimère insaturé **T_I**

Il est à noter que dans l'expérience réalisée avec un rapport PTB/groupement Si-CH₃ de 1/40, des composés de masses 642 g/mol ont été détectés en CPG/SM. De telles masses correspondent sans doute à des tétramères (**Te**) du PMS-CH₃. Le tétramère **Te_L** (préalablement synthétisé, Schéma IV-1) a d'ailleurs été identifié parmi ces isomères.

1.3. Analyse des "résidus de distillation"

Un résidu de distillation a été obtenu uniquement lorsque le PTB est décomposé dans le PMS-CH₃ en utilisant un rapport PTB/groupement Si-CH₃ de 1/40. Ce résidu **R4** a été analysé par RMN. Son spectre de RMN ¹H (Figure IV-13) montre deux larges pics à 0,03 ppm et à 2,06 ppm. Le premier correspond à des groupes Si-CH₃ alors que le second pourrait être attribué à des protons de méthine liés à des atomes de carbones (-C-CH-C-).



Figure IV-13 : Spectre RMN ¹H du résidu **R4**

Les analyses en RMN ¹³C et DEPT confirment d'ailleurs la présence de plusieurs carbones de type -CH à 30 ppm. Ce large signal est corrélé aux protons à 2,06 ppm selon le spectre HSQC.

De plus, des protons éthyléniques sont observés à 5,3 ppm et ~ 6 ppm en RMN ^1H . Ceci est en accord avec la présence de pics à 128 et 145 ppm sur le spectre de RMN ^{13}C (Figure IV-14).

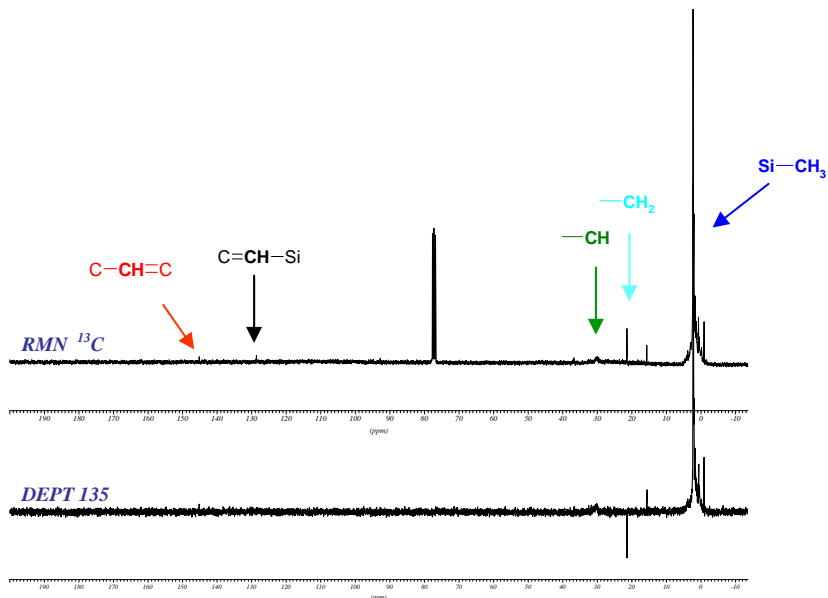


Figure IV-14 : Spectres RMN ^{13}C et DEPT 135 du résidu **R4**

Le spectre du DOSY 2D (Figure IV-15) de ce résidu **R4** montre que tous les signaux des protons ont des coefficients de diffusion d'égales intensités. Ceci indique que ces protons appartiennent soit à une même type de macromolécule soit à plusieurs de masses molaires voisines. Ceci est confirmé par l'obtention d'un seul pic d'indice de polymolécularité de 1,1 en chromatographie d'exclusion stérique (Figure IV-16).

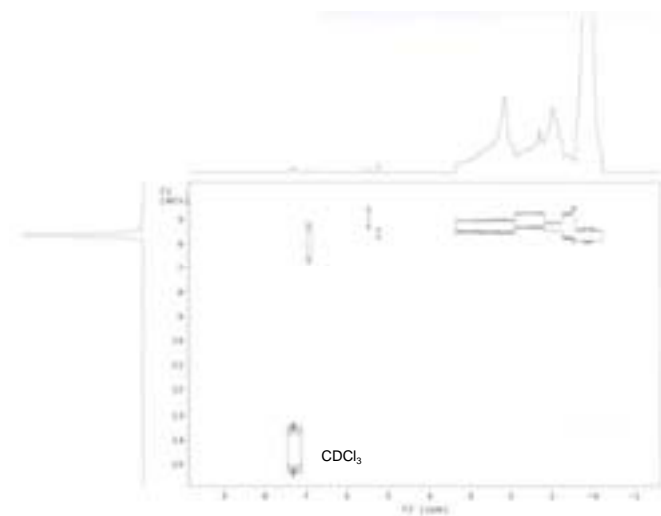


Figure IV-15 : Spectre DOSY 2D du résidu **R4**

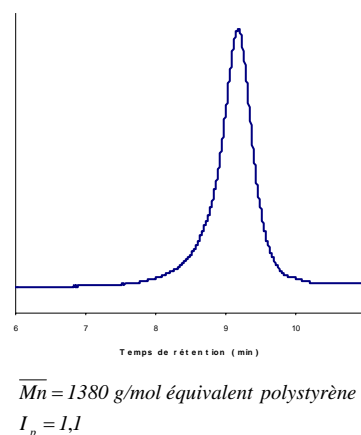


Figure IV-16 : Chromatogramme CES du résidu **R4**

Ces résultats RMN nous permettent alors d'avancer, pour ce résidu **R4**, une structure d'unités répétitives :



Nous pouvons également envisager les bouts de chaînes indiqués dans la Figure IV-17 en raison de la présence de signaux relativement fins des groupements -CH= et -CH₂ sur le spectre du RMN ¹³C (Figure IV-14).

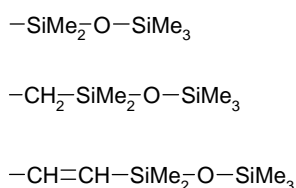


Figure IV-17 : Structure des bouts de chaînes du résidu R4

Afin de confirmer la structure de l'unité répétitive et des bouts de chaînes, des analyses MALDI-TOF ont été réalisées. Ces essais ont malheureusement été vains, probablement en raison de la difficulté à ioniser le résidu **R4** comportant de nombreux atomes de silicium. Par ailleurs, au moyen d'un appareil d'analyse thermogravimétrique couplé à un spectromètre de masse (ATG/SM), nous avons voulu appliquer la méthode d'analyse décrite par Barall et Hawkins². Cette technique, consistant à pyrolyser le résidu en présence de potasse et à analyser les différents fragments obtenus par SM, n'a pas été concluante pour déterminer les liens chimiques des « produits lourds » formés.

1.4. Mise en évidence de l'origine radicalaire des « produits lourds »

Afin de vérifier l'origine radicalaire de ces oligomères, la décomposition du PTB a été réalisée en présence de TEMPO, souvent utilisé comme piège à radicaux³. Les conditions molaires suivantes ont été utilisées PTB / PMS-CH₃ / TEMPO : 1 / 6,7 / 2, à 165°C pendant 8 heures. Après réaction, l'analyse du produit brut par CPG montre que tout le PTB a été consommé. Comme lors de la décomposition du PTB dans le D₄ en présence de TEMPO, le piégeage des radicaux méthyle aboutit à la formation du Me-TEMPO (Rendement de 42% relatif au PTB mis en jeu). En revanche, le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyméthylpentaméthylidisiloxane (PMS-CH₂-TEMPO) (Schéma IV-2) n'a pas été observé, certainement en raison de son instabilité. En revanche, un résidu **R5**

² E.M. Barall, R. Hawkins, J.Poly.Sci.Polym.Symp., 71, 189 (1984)

³ R.Braslau, Leland C. Burrill II, M.Siano, Macromolecules, 30, 6445-6450, (1997)

comportant différents types d'atomes de silicium ($-\text{Si}(\text{alkyle})_2\text{O}-$, $-\text{Si}(\text{alkyle})\text{O}_2$ et $-\text{SiO}_3$) comme le montre le spectre de RMN ^{29}Si (Figure IV-18) a été obtenu.

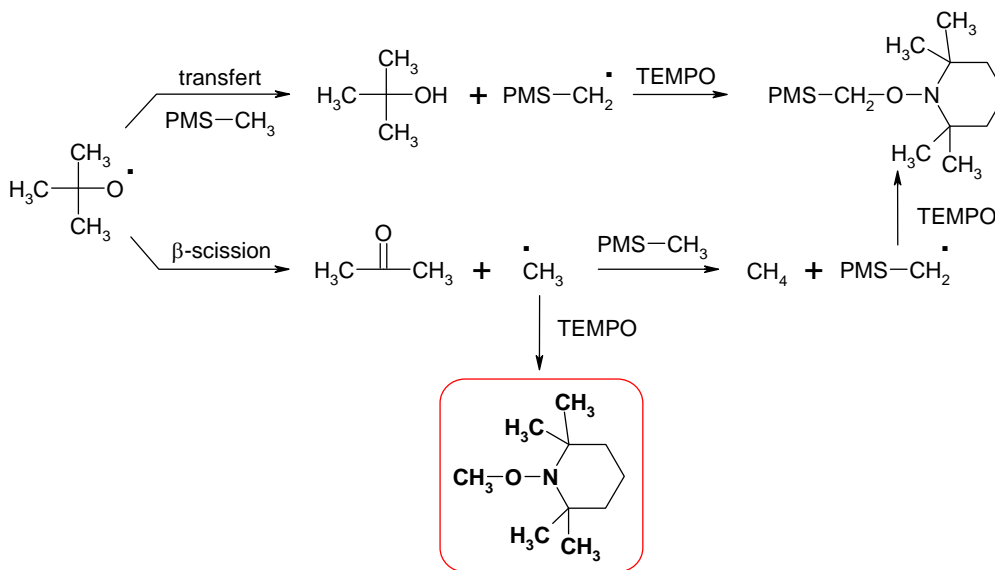


Schéma IV-2 : Décomposition du PTB dans le PMS-CH₃ en présence de TEMPO

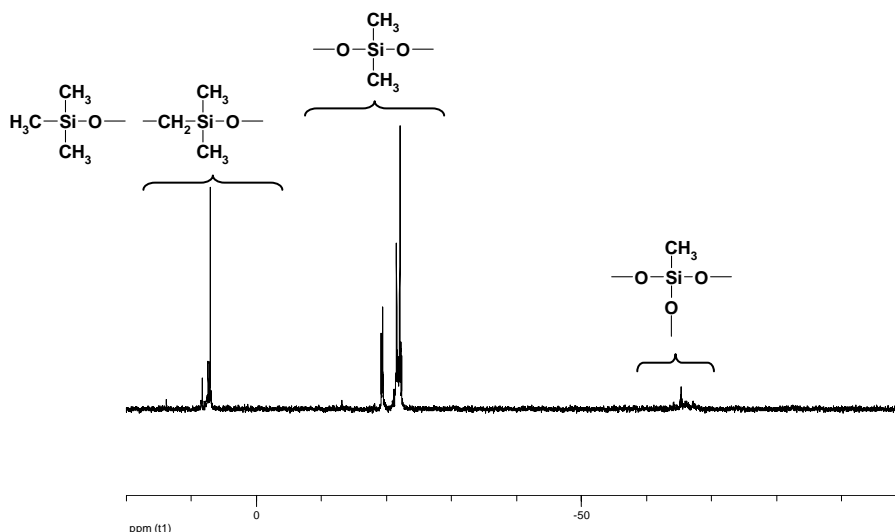


Figure IV-18 : Spectre de RMN ^{29}Si du résidu R5 dans le CDCl_3

Le remplacement du PTB par le peracétate de tert-butyle afin d'opérer à température plus basse (110°C) n'a pas permis d'obtenir le PMS-CH₂-TEMPO, mais cela conduit au même type de résidu. Il nous paraissait important de vérifier que la non-obtention du PMS-CH₂-TEMPO était due à l'instabilité thermique de celui-ci et non à l'absence de réactions radicalaires. En effet, l'observation d'atomes de silicium entourés de deux atomes d'oxygène laissait penser à l'intervention d'un réarrangement de ce composé résultant d'une migration d'un atome d'oxygène du carbone vers le silicium (Schéma IV-3).

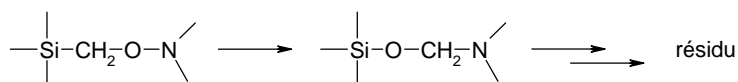


Schéma IV-3 : Réarrangement

Ne disposant pas de l'hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, nous avons tenté de synthétiser l'homologue du PMS-CH₂-TEMPO par voie ionique, à partir de la N,N-diéthylhydroxylamine par la réaction décrite au Schéma IV-4.

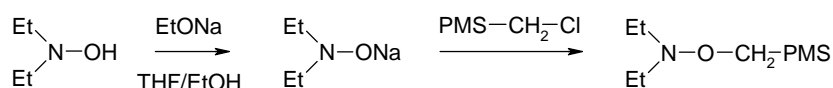


Schéma IV-4 : Synthèse de PMS-CH₂-O-NEt₂

Cet essai n'a pas conduit au produit attendu mais à un résidu contenant des atomes de silicium liés à deux atomes d'oxygène, comme lors de la réaction effectuée avec le TEMPO. Cette expérience semble donc conforter l'hypothèse du réarrangement sigmatropique, proposée pour expliquer la formation de silicium lié à deux oxygènes, dans la réaction radicalaire effectuée en présence de TEMPO.

Par ailleurs, l'obtention de tBuOH prouve qu'une réaction de transfert d'hydrogène se produit lors de la décomposition du PTB dans le PMS-CH₃ en présence de TEMPO, indiquant vraisemblablement que des radicaux PMSCH₂[•] sont formés. Il importe de souligner que ni le déhydrodimère **D** ni les « produits lourds » d'unité répétitive -CH-PMS n'ont été détectés lors de cette décomposition du PTB dans le PMS-CH₃ en présence d'un piège à radicaux, comme le montre la comparaison des spectres RMN des résidus **R4** et **R5** (Figure IV-19). Cela semble indiquer que tous les radicaux PMS-CH₂[•] ont été piégés par le TEMPO avant qu'ils ne réagissent par couplage pour former le déhydrodimère ou par une autre voie pour donner, à terme, des « oligomères ». Les radicaux PMS-CH₂[•] sont donc très vraisemblablement à l'origine de la formation de ces « produits lourds », comme dans le cas des radicaux D₄[•] lors de la thermolyse du PTB dans le D₄.

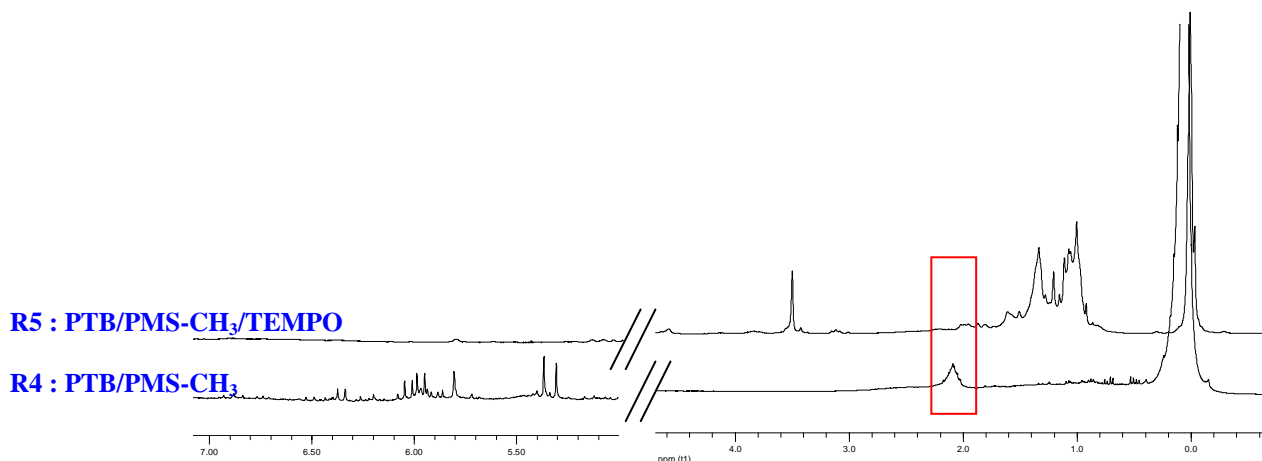


Figure IV-19 : Comparaison des résidus R4 et R5

2. Résultats et discussion

Une analyse quantitative des produits légers a été effectuée, mais malgré les nombreux essais et toutes les précautions prises, le dosage de ces produits volatils par CPG s'est avéré non-reproductible. Toutefois, nous avons constaté que le 2,2-diméthylloxirane n'était présent qu'en très faible quantité (rendement < 2% relativement au PTB mis en jeu). Nous avons considéré, en conséquence, que la réaction de décomposition induite du PTB était négligeable devant sa décomposition spontanée (Schéma IV-5).

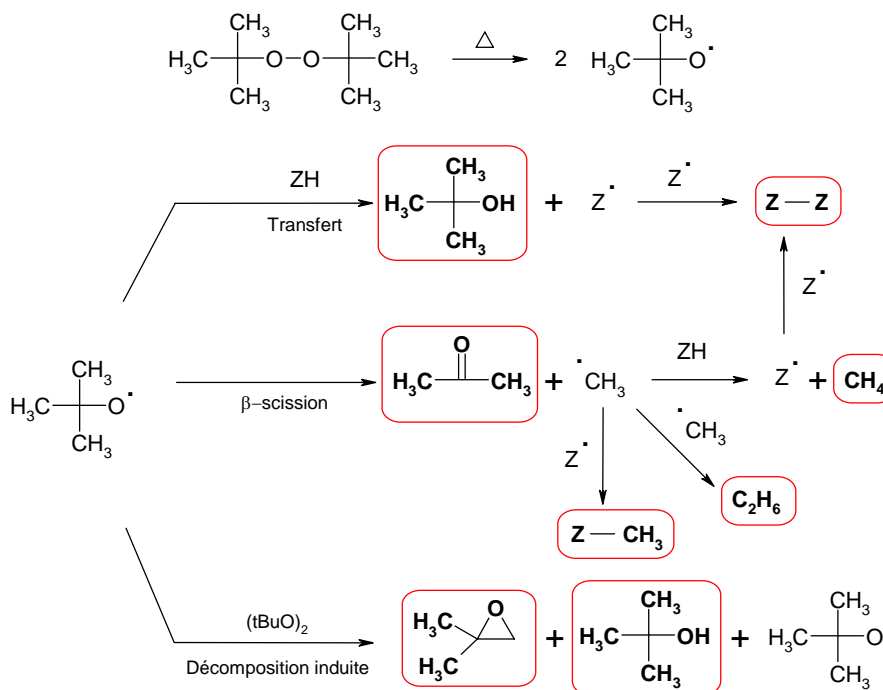


Schéma IV-5 : Décomposition du PTB dans un solvant ZH

Les radicaux tBuO[•] issus de la décomposition du peroxyde sont capables d'arracher un hydrogène aux groupements méthyle du siloxane comme le montre l'obtention de tBuOH. Ce transfert d'hydrogène conduit à la formation de radicaux silylalkyle (PMS-CH₂[•]) issus du siloxane utilisé.

L'analyse quantitative des produits de distillation a également été effectuée par dosage chromatographique en utilisant la méthode de l'étalon interne. Le Tableau IV-1 récapitule les résultats de ces dosages ainsi que la quantité des résidus de distillation obtenus à partir d'une millimole de PTB décomposée dans le PMS-CH₃, en utilisant des rapports PTB/groupement SiCH₃ de 1/40 et 1/1320.

PTB/groupement SiCH ₃ (eq)	D (μmol)	D_I (μmol)	D_{Me} (μmol)	T_{Re} (μmol)	T_I (μmol)	T_{Rsi} (μmol)	T_I (μmol)	Te (μmol)	résidu (mg)
1/40	63	30	28	39	9	8	32	21	49
1/1320	135	94	93	101	traces	-	100	-	-

Tableau IV-1 : Résultats des dosages CPG des produits de distillation et des résidus obtenus à partir d'une mmole de PTB décomposée

D'après ces résultats, il apparaît qu'en travaillant à un rapport PTB/groupement SiCH₃ élevé la quantité des produits de distillation diminue en faveur de celle du résidu. Remarquons également l'absence de « produits lourds » au cours de la réaction utilisant un faible rapport. Pour discuter ces résultats, il paraît d'abord nécessaire de s'intéresser au mécanisme de formation de ces divers composés.

L'obtention du déhydrodimère **D** s'explique par le couplage de radicaux silylalkyle (PMS-CH₂[•]) (Schéma IV-6), comme dans le cas de la réaction de déhydrodimérisation du D₄.

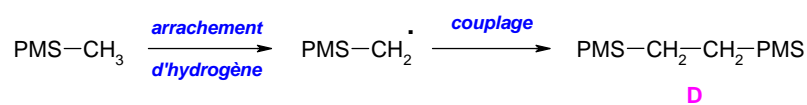


Schéma IV-6 : Formation du déhydrodimère saturé **D**

Il importe de se rappeler que, lors de la thermolyse du PTB dans le D₄, nous avons avancé l'intervention de réactions radicalaires conduisant au résidu **R1**. Nous avons notamment envisagé l'existence de macroradicaux de masses plus élevées que celles des radicaux D₄[•] pour expliquer la présence d'entités TEMPO dans ce résidu. Dans ces conditions, il paraît raisonnable d'envisager une réaction d'arrachement d'hydrogène au niveau du déhydrodimère **D**. La formation du déhydrodimère insaturé **D_I** pourrait alors s'expliquer par une réaction de dismutation donnée par les

radicaux **D[•]a** issus de cet éventuel arrachement d'hydrogène au niveau des groupes -CH₂ du composé **D**. (Schéma IV-7).

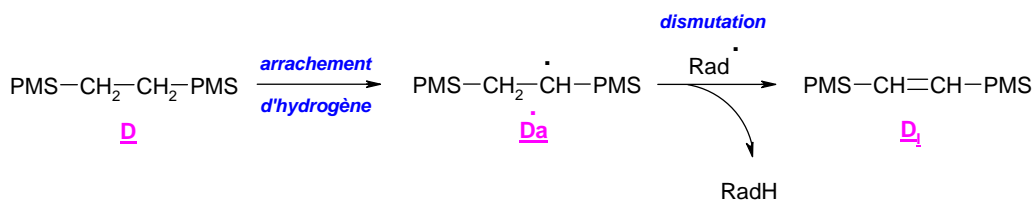


Schéma IV-7 : Formation du déhydrodimère insaturé **D₁**

La formation de produits de masse molaire 482 g/mol, correspondant à l'association de trois molécules de PMS-CH₃ peut s'expliquer par le Schéma IV-8, en proposant une réaction d'arrachement d'hydrogène au niveau du déhydrodimère **D**, comme préalablement suggérée. Ce dernier comportant un groupe -CH₂ et différents types de -CH₃ (-Si(CH₃)₃ et -O-Si(CH₃)₂-O), nous pouvons considérer trois possibilités d'arrachement d'hydrogène menant à la formation d'un radical secondaire **D[•]a** et deux radicaux primaires **D[•]b** et **D[•]c**. Tous sont susceptibles de réagir par une réaction de couplage avec les radicaux PMS-CH₂[•] aboutissant respectivement aux trimères **T_{Rc}**, **T_L**, **T_{RSi}**. Les proportions relatives des trimères obtenus dans l'essai 1/40 sont 69% de **T_{Rc}**, 17% de **T_L** et 14% de **T_{RSi}**.

Le trimère **T_{Rc}** étant prépondérant, cela signifie que, sous réserve que le radical **D[•]a** ne soit pas issu du radical **D[•]b** par transfert-1,5- d'hydrogène, la réaction d'arrachement d'hydrogène se fait préférentiellement sur le groupe CH₂ par rapport au CH₃. Ceci est en accord avec la réactivité d'arrachement d'hydrogène plus rapide au niveau de groupes -CH₂ que -CH₃. Par ailleurs, le nombre plus élevé de groupements SiMe₃ par rapport aux SiMe₂ permet d'expliquer les proportions relatives obtenues en trimères **T_L** et **T_{RSi}** (**T_L** > **T_{RSi}**).

Afin de démontrer ce mécanisme (Schéma IV-8), la thermolyse du PTB a été réalisée dans un mélange déhydrodimère **D** et PMS-CH₃.

PTB / Si-CH ₃ / D (eq)	D _{introduit} (μmol)	D (μmol)	D₁ (μmol)	D_{Me} (μmol)	T_{Rc} (μmol)	T_L (μmol)	T_{RSi} (μmol)	T_e (μmol)
1 / 40 / -	-	63	30	28	39	9	8	21
1 / 40 / 1	1000	524	64	93	174	133	119	115

Tableau IV-2 : Résultats quantitatifs des produits de distillation obtenus à partir d'une mmole de PTB décomposée dans le PMS-CH₃

L'addition du déhydrodimère **D** au PMS-CH₃ se traduit par une augmentation de la quantité de chaque produit (Tableau IV-2). Ceci montre que ces composés ont bien pour origine le

déhydrodimère **D**. Ces résultats sont donc en accord avec l'intervention du mécanisme radicalaire décrit au Schéma IV-8. A partir de ce dernier, nous pouvons envisager pour expliquer la production d'« oligomères » une cascade de réactions radicalaires (Schéma IV-9).

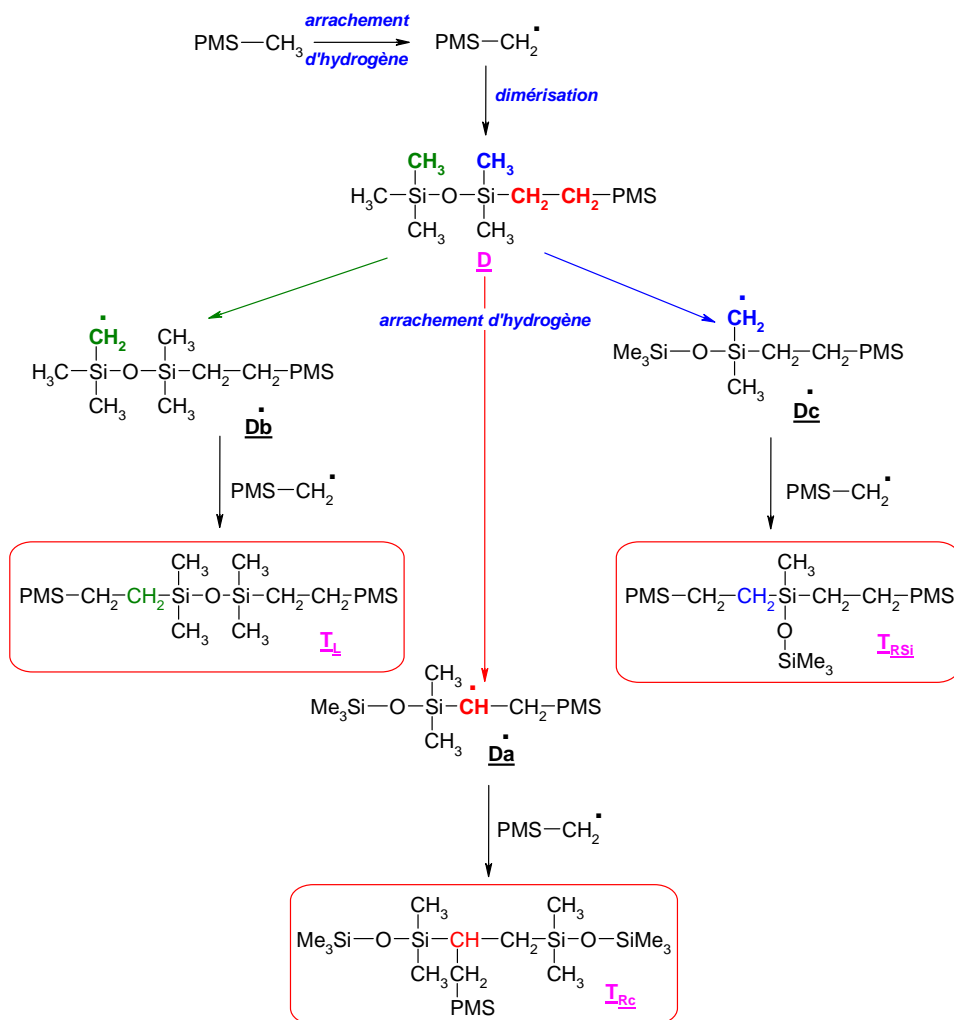


Schéma IV-8 : Formation des trimères **T_L**, **T_{Rc}**, **T_{RSi}**

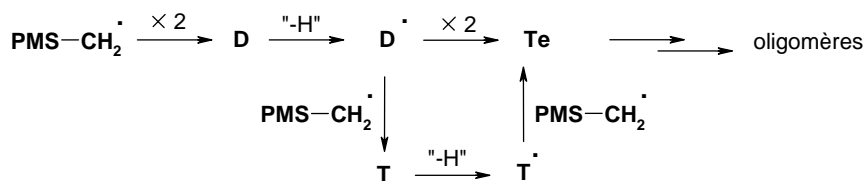
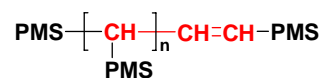


Schéma IV-9 : Formation des oligomères par une cascade de réactions radicalaires

Néanmoins, une telle séquence réactionnelle ne permet pas de concevoir la formation du trimère insaturé **T_L**. En effet, l'obtention d'un enchaînement -CH-CH=CH ne peut s'expliquer ni par une réaction radicalaire à partir des radicaux PMS-CH₂• et/ou des radicaux **D_a**•, **D_b**•, **D_c**• issus du déhydrodimère **D**, ni par une réaction de dismutation des radicaux susceptibles de se former à partir des trimères **T_{Rc}**, **T_L** ou **T_{RSi}**. Un autre mécanisme réactionnel doit donc intervenir. Compte tenu de

l'identification de l'unité répétitive -CH(-PMS)- du résidu **R4** et de la présence de bouts de chaînes de type -CH=CH-PMS dans celui-ci, ainsi que de la structure du trimère **T_I**, nous pouvons imaginer que ce dernier correspond au premier « oligomère » formé de structure :



Pour tenter d'expliquer l'incorporation d'un motif -CH-PMS, nous avons envisagé l'intervention d'un intermédiaire réactionnel de type silylcarbène « PMS-CH : » formé à partir des radicaux PMS-CH₂[•] (radicaux à l'origine de la production des « produits lourds », comme nous l'avons préalablement démontré lors de l'étude du PTB en présence de TEMPO). Rappelons, en effet, que Feldhues et Schäfer⁴ ont signalé la formation d'un carbène par dismutation des radicaux undécanyle. Un mécanisme basé sur la réaction du composé **D_I** avec un silylcarbène peut être avancé (Schéma IV-10) pour conduire à un cyclopropane susceptible de se réarranger pour former le trimère **T_I**.

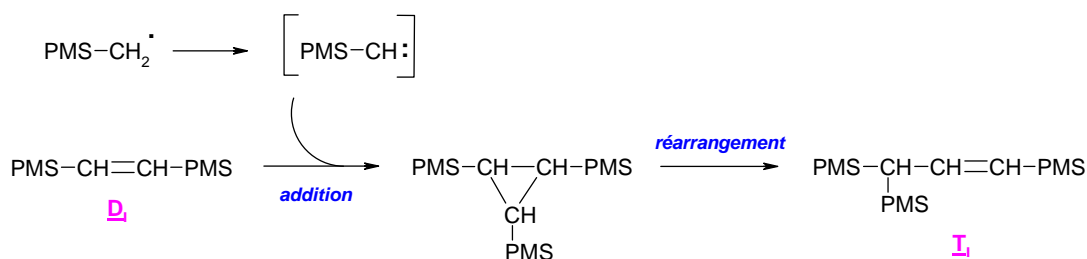


Schéma IV-10 : Formation du trimère insaturé **T_I**

Compte tenu du mécanisme de formation de **T_I**, il semble ensuite raisonnable d'imaginer la succession de plusieurs réactions addition/réarrangement (Schéma IV-11) pour expliquer la production d'oligomères d'unités répétitives -CH(-PMS)- avec des bouts de chaînes -PMS et -CH=CH-PMS. Une telle structure paraît être en accord avec l'analyse RMN des « produits lourds » **R4**.

Remarquons que la dimérisation de deux silylcarbènes pourrait être une seconde voie de production du déhydrodimère insaturé **D_I**. Une réaction d'insertion du silylcarbène⁴ dans une liaison C-H du PMS-CH₃ pourrait également conduire à la formation du déhydrodimère **D**. Il est à noter que le silylcarbène est susceptible de se réarranger par migration d'un groupe méthyle pour former un silène⁵ (Schéma IV-12). Toutefois, la réaction de ce dernier avec un carbène ou un radical PMS-CH₂[•] ne pourrait être à l'origine de la formation du trimère **T_I**.

⁴ M.Feldhues et H.J.Schäfer, Tetrahedron, 41(19), 4213-4235, (1985)

⁵ G.Maas, The chemistry of organic silicon compounds, ed. Z.Rappoport et Y.Apeloig, vol 2, chap13, 711, (1998)

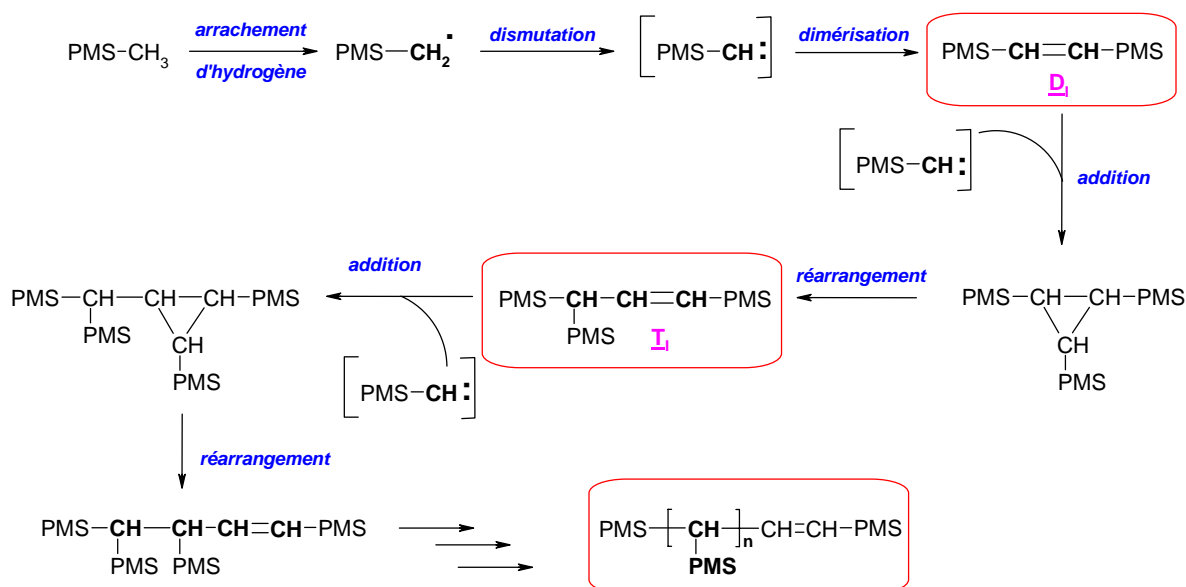


Schéma IV-11 : Formation des oligomères par l'intermédiaire d'un silylcarbène

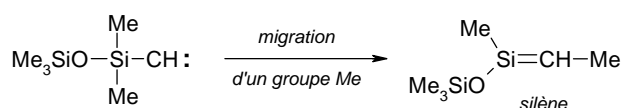


Schéma IV-12 : Formation d'un silène

Maintenant que des mécanismes de formation des produits de réaction ont été décrits, il paraît intéressant de discuter les résultats obtenus lors de la décomposition du PTB utilisant un faible rapport peroxyde/groupement SiCH₃. Si dans cet essai, aucun « produit lourd » n'a été détecté, le composé **T_I** a été observé. Nous pouvons par conséquent établir un bilan en radicaux à partir des résultats quantitatifs des divers composés obtenus dans cette expérience (Tableau IV-2). Pour cela, nous avons calculé les rendements de formation de ces produits relativement aux radicaux engendrés par la décomposition du PTB, en prenant en compte le nombre de radicaux nécessaires à leur formation (Schéma IV-8 et Schéma IV-10).

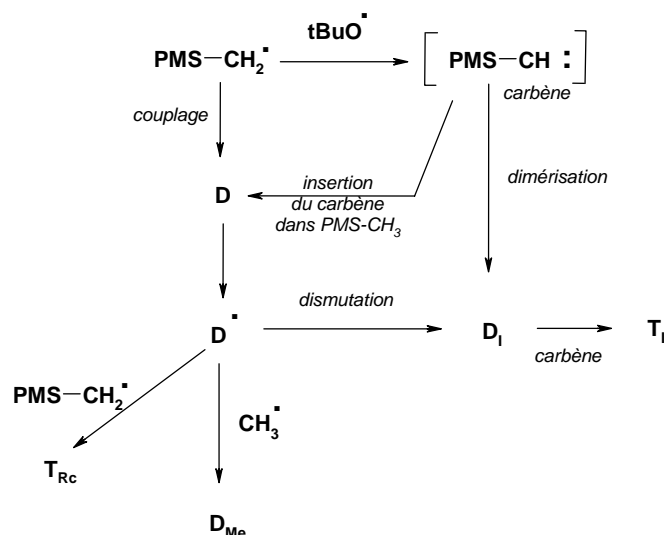
	D	D_I	D_{Me}	T_{Rc}	T_I	
Nombre de radicaux nécessaires à leur formation	2	4	4	4	6	Bilan en radicaux
% de radicaux	14% ^a	19% ^b	19% ^c	20% ^d	30% ^e	102% ^f

$$\mathbf{a} \text{ Rdt} = \frac{2 \times n_D}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad \mathbf{b} \text{ Rdt} = \frac{4 \times n_{D_{Me}}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad \mathbf{c} \text{ Rdt} = \frac{4 \times n_{D_I}}{2 \times n_{PTB}} \times 100$$

$$d_{Rdt} = \frac{4 \times n_{TRc}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad e_{Rdt} = \frac{6 \times n_{TL}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad f_{bilan} = a + b + c + d + e$$

Tableau IV-3 : Rendement de formation des produits relativement aux radicaux issus du peroxyde (1 mmol de PTB)

Ces résultats révèlent un bilan complet. Cet essai réalisé avec un faible rapport peroxyde/groupement SiCH₃ conforte la compétition des deux mécanismes préalablement décrits : l'un radicalaire, l'autre carbénique (Schéma IV-13).


Schéma IV-13 : Réactions compétitives dans la décomposition du PTB dans des conditions 1/1320

De la même manière, nous avons établi le bilan en radicaux issus du peroxyde pour la réaction effectuée avec un rapport PTB/groupement SiCH₃ de 1/40 (Tableau IV-4). Dans le cas du résidu, nous avons calculé que le nombre de radicaux nécessaires à la formation des « produits lourds », comportant n unités répétitives -CH-PMS, est de (2n+2) radicaux dans le cas d'un mécanisme radicalaire (Schéma IV-14) et de (2n+4) radicaux dans le cas d'un mécanisme carbénique (Schéma IV-14). Ne connaissant pas le nombre n d'unités répétitives, nous avons déterminé le nombre de mole (~306 μmol) à partir de la masse de résidu obtenue (49 mg) et de la masse molaire de l'unité répétitive (160 g/mol) et en négligeant les bouts de chaînes des « produits lourds ».

	<u>D</u>	<u>D_I</u>	<u>D_{Me}</u>	<u>T_{Rc}</u>	<u>T_L</u>	<u>T_{RSi}</u>	<u>T_I</u>	<u>T_e</u>	Résidu R4	Bilan en radicaux
Nombre de radicaux nécessaires à leur formation	2	4	4	4	4	4	6	6	2n	
Nombre de μmol	63	30	28	39	9	8	32	21	612	
% de radicaux	6% ^a	6% ^b	6% ^c	8% ^d	2% ^e	2% ^f	10% ^g	6% ^h	31% ⁱ	77% ^j

$$a_{Rdt} = \frac{2 \times n_D}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad b_{Rdt} = \frac{4 \times n_{DI}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad c_{Rdt} = \frac{4 \times n_{DMe}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad d_{Rdt} = \frac{4 \times n_{TRc}}{2 \times n_{PTB}} \times 100$$

$$e_{Rdt} = \frac{4 \times n_{TL}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad f_{Rdt} = \frac{4 \times n_{TRSi}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad g_{Rdt} = \frac{6 \times n_{TI}}{2 \times n_{PTB}} \times 100$$

$$h_{Rdt} = \frac{6 \times n_{Te}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad i_{Rdt} = \frac{\text{nombre de moles dans le résidu}}{2 \times n_{PTB}} \times 100 \quad j_{bilan} = a + b + c + d + e + f + g + h + i$$

Tableau IV-4 : Rendement de formation des produits relativement aux radicaux issus du peroxyde (1 mmol de PTB)

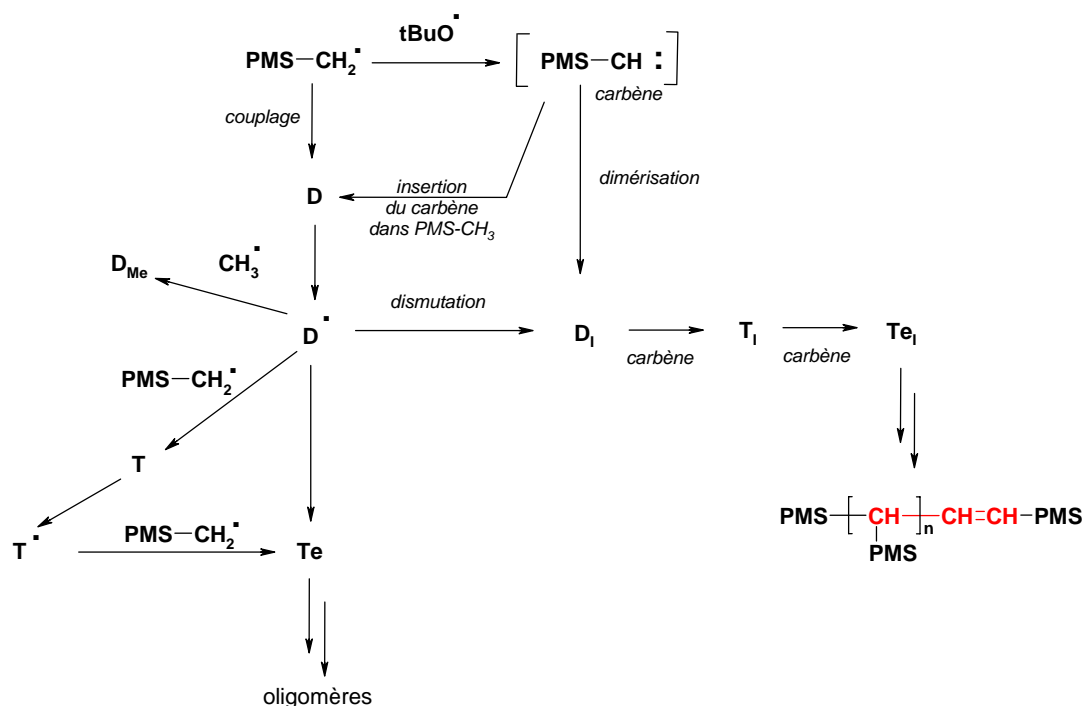


Schéma IV-14 : Réactions compétitives dans la décomposition du PTB dans des conditions 1/40

D'après ces calculs (Tableau IV-4), le bilan en radicaux issus du peroxyde s'avère donc incomplet. Toutefois, nous devons rappeler la formation de produits de couplage des radicaux méthyle comme l'éthane. Le PMS-CH₂-CH₃, résultant du couplage des radicaux PMS-CH₂• et Me•, devrait être également produit au cours de la réaction compte tenu de la production de D_{Me}. Cependant ce composé n'a pas été détecté en CPG/SM, probablement en raison de son temps de rétention trop proche de celui du solvant PMS-CH₃ et de la quantité importante de celui-ci.

3. Etudes complémentaires

3.1. Réaction des radicaux silylalkyle et 1,1-diméthyléthoxyle produits en même temps

Dans le mécanisme (Schéma IV-14), nous avons suggéré une réaction de dismutation entre les radicaux tBuO• et PMS-CH₂•. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons tenté de créer simultanément de telles espèces par réaction de PMSCH₂-Cl, Bu₆Sn₂ et PTB dans du benzène comme solvant en proportions relatives : 1/1/10 (Schéma IV-15).

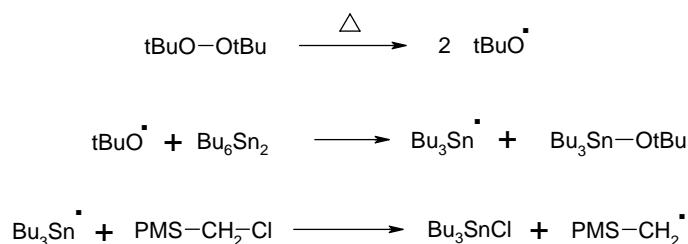


Schéma IV-15 : Mécanisme de formation des radicaux silylalkyle

Après réaction, la formation de Bu_3SnCl indique que les radicaux stanniques ont bien arrachés l'atome de chlore au siloxane, prouvant ainsi la production in situ de radicaux $\text{PMS}-\text{CH}_2^\bullet$ et de tBuO^\bullet . Il est à noter, d'une part, l'obtention de $\text{PMS}-\text{CH}_3$, vraisemblablement par une réaction d'arrachement d'hydrogène des radicaux $\text{PMS}-\text{CH}_2^\bullet$ au niveau des groupements butyle des composés stanniques. D'autre part, la difficulté d'isoler des produits lourds formés par la voie carbénique et celle d'éliminer l'oxyde de tributylétain du milieu par des méthodes classiques de purification⁶ ont montré les limites de cet essai. Celui-ci n'a donc pas permis de conclure à la formation de carbène par réaction des radicaux tBuO^\bullet et $\text{PMS}-\text{CH}_2^\bullet$.

3.2. Mise en évidence de silylcarbènes

Afin de mettre en évidence l'éventuel silylcarbène, suggéré comme intermédiaire réactionnel dans le mécanisme de formation des oligomères (Schéma IV-11), nous avons tenté de le piéger à l'aide du 4-phényl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (PTAD) connu pour être efficace dans le piégeage des carbènes⁷.

Aucune réaction de piégeage n'a cependant été observée lorsque le PTAD a été ajouté au milieu ($\text{PTB} + \text{PMS}-\text{CH}_3$). Ceci s'explique vraisemblablement par la dégradation du PTAD dans les conditions de température utilisées, rendant la mise en évidence du silylcarbène difficile.

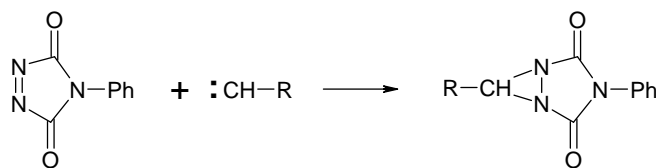


Schéma IV-16 : Piégeage de carbène

Il nous a paru intéressant d'essayer de produire un silylcarbène in situ, afin d'étudier sa réactivité vis à vis d'un composé comme le déhydrodimère insaturé **D_I** et de conforter notre mécanisme de formation des oligomères (Schéma IV-11). Parmi les différentes voies de synthèse

⁶ D.P.Curran et C.T.Chang, J.Org.Chem., 54(13), 3140-3157, (1989)

⁷ K.L.Hoffmann, G.Mass et M.Regitz, J.Org.Chem, 52(17), 3851-3857, (1987)

connues des silylcarbènes⁵, nous avons opté pour la réaction de dédiazotation d'un composé diazoté (Schéma IV-17).

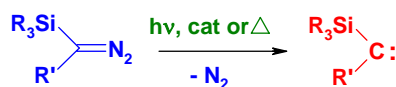


Schéma IV-17 : Réaction de dédiazotation

Nous avons donc entrepris la synthèse du diazométhylpentaméthylidisiloxane (PMS-CHN₂) selon la même séquence réactionnelle (Schéma IV-18) que celle du triméthylsilyldiazométhane (Me₃Si-CHN₂) déjà utilisé dans la littérature comme précurseur de triméthylsilylcarbène^{8,9}.

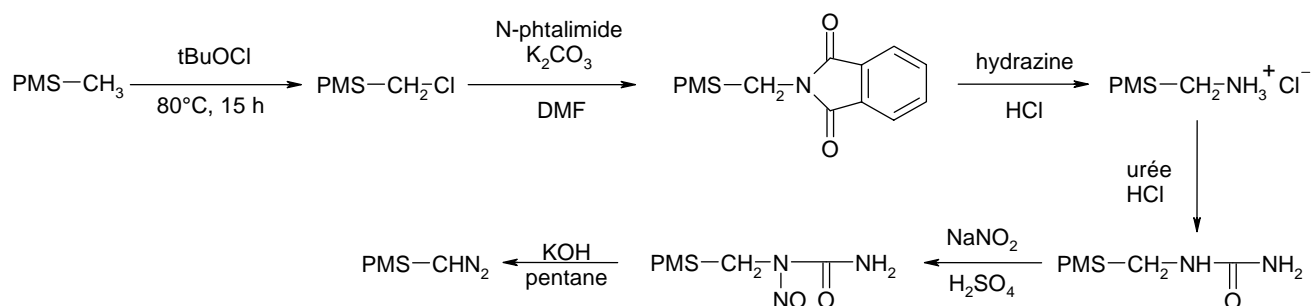


Schéma IV-18 : Schéma de synthèse du PMS-CHN₂

Malheureusement, nous avons tenté de réaliser sans succès l'étape d'hydrazinolyse.

Suite à cet échec, nous avons alors essayé une réaction de α -élimination d'un composé dihalogéné comme autre voie de synthèse pour produire un silylcarbène (Schéma IV-19).



Schéma IV-19 : Réaction de α -élimination d'un composé dihalogéné

Le 1-diiodométhyl-1,1,3,3,3-penta-méthylidisiloxane (PMS-CHI₂) a alors été synthétisé par iodation du 1-dichlorométhyl-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane (PMS-CHCl₂) obtenu par réaction d'une solution de triméthylchlorosilane (Me₃SiCl) et de (dichlorométhyl)-diméthylchlorosilane (Cl-SiMe₂-CHCl₂) dans l'eau (Schéma IV-20).

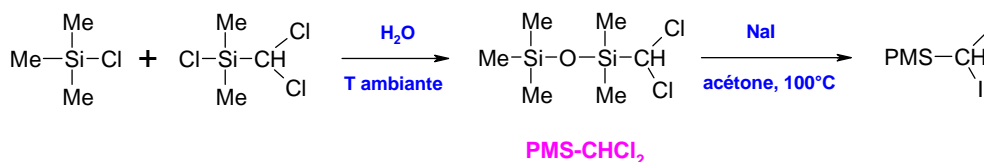


Schéma IV-20 : Synthèse du PMS-CHI₂

⁸ D.Seyferth, J.Amer.Soc., 90, 1080-1082, (1968)

⁹ R.N.Haszeldine, J.C.S. perkin I, Organic and bioorganic chemistry, 12, 1440, (1974)

L'étape suivante (Schéma IV-21), pour produire un silylcarbène à partir du composé PMS-CHI₂, est basée sur la réaction développée par Simmons et Smith¹⁰.

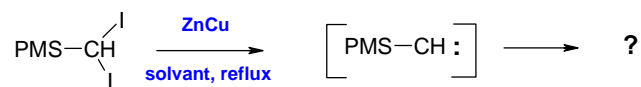


Schéma IV-21 : Formation d'un carbène par réaction de Simmons Smith

Dans cette expérience, un équivalent de PMS-CHI₂ dans de l'éther anhydre a été chauffé au reflux avec 1,1 eq du couple « Zn-Cu ». Après réaction, l'analyse CPG/SM du produit brut indique une totale disparition du composé diiodé et la présence de plusieurs composés : un de masse 288 g/mol et deux isomères de masse 320 g/mol. Le premier a été identifié comme étant le iodométhylpentaméthylidisiloxane (PMS-CH₂I). Les deux isomères correspondent aux déhydrodimères insaturés **D_I** cis et trans, dont la distinction s'avère difficile par CPG/MS et RMN. Leurs formations, dans cette étude, corroborent la production de **D_I** dans le mécanisme proposé plus haut (Schéma IV-11, dimérisation du silylcarbène PMS-CH :). Les proportions relatives obtenues sont PMS-CH₂I / **D_I** : 46 / 54 (rapport entre les deux isomères : 45 / 9).

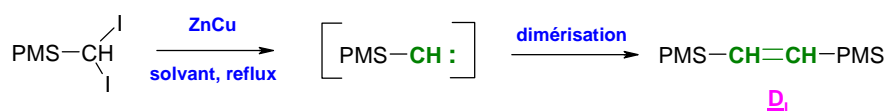


Schéma IV-22 : Formation du composé **D_I**

En résumé, lors de cette étude sur la préparation d'un silylcarbène, l'obtention du déhydrodimère **D_I** confirme la production d'un tel intermédiaire réactionnel lors de la réaction de type Simmons-Smith. Dans cet essai, l'absence du trimère **T_I**, pouvant être formé par addition du carbène sur le déhydrodimère **D_I**, ne nous permet malheureusement pas de valider le mécanisme proposé pour la formation des oligomères (Schéma IV-11) lors de la thermolyse du PTB dans le PMS-CH₃. Il faut toutefois se rappeler que la température de thermolyse (165°C) est nettement plus haute que celle utilisée lors de la réaction de type Simmons-Smith (40°C). Nous avons donc tenté de travailler dans les conditions de température de décomposition du PTB à 165°C, en utilisant le PMS-CH₃ comme solvant et l'autoclave en inox comme réacteur. Dans ces conditions, aucune réaction n'a été observée, probablement à cause des possibles interactions du couple « ZnCu » avec l'inox, rendant ce réactif inefficace.

Un troisième essai a alors été réalisé au reflux du PMS-CH₃ (101°C) dans un ballon, en employant les rapports molaires : PMSCHI₂ / ZnCu / PMSCH₃ : 1 / 1,1 / 10. Après réaction, il est à noter que 25% du composé diiodé n'a pas réagi. Comme dans l'essai effectué au reflux de l'éther,

¹⁰ H.E.Simmons, R.D.Smith, J.Amer.Chem.Soc., 81, 4256, (1959)

nous avons observé la formation des produits PMS-CH₂I et **D_I** (isomères cis et trans), dans des proportions 60 / 40 (rapport entre les deux isomères : 28 / 12). En premier lieu, nous devons souligner l'absence du déhydrodimère saturé **D** pouvant être formé par insertion du silylcarbène dans une liaison C-H du PMS-CH₃. Ceci montre que lors de la thermolyse du PTB à 165°C dans le PMSCH₃, la formation du composé **D** se fait, très certainement, uniquement par couplage radicalaire (Schéma IV-13). L'absence du trimère **T_I** et d'oligomères d'unités répétitives -CH(PMS)- dans cet essai ne nous permet malheureusement pas de confirmer le mécanisme carbénique suggéré lors de la décomposition du PTB dans le PMS-CH₃. Il importe de souligner que la synthèse du carbène à partir de composés diiodés se fait à la surface d'un métal et donc dans des conditions très différentes de la réaction modèle de réticulation des silicones, sans parler de la différence de température (100 au lieu de 165°C).

*En conclusion, cette étude sur les silylcarbènes montre que de telles espèces sont capables de dimériser pour former le composé **D_I**. En revanche, les réactions d'addition sur la double liaison de **D_I** (Schéma IV-10) et d'insertion dans une liaison C-H du PMS-CH₃ (Schéma IV-14) ne se produisent pas dans ces conditions de réaction ($T \leq 100^\circ\text{C}$, génération du carbène à la surface d'un métal). Il s'avère donc difficile de prouver sans ambiguïté, par cette étude sur la préparation d'un silylcarbène, l'existence et la validité du mécanisme décrit au Schéma IV-11 pour expliquer la formation des « oligomères ».*

4. Comparaison des réactions modèles de la réticulation des silicones

La comparaison des résultats obtenus lors des réactions modèles effectuées respectivement dans le D₄ et le PMS-CH₃ montre que, dans les deux cas, une faible quantité de déhydrodimère et des produits de masses molaires élevées (**R1** et **R4**) sont obtenus. La comparaison des spectres RMN¹H de ces « produits lourds » (Figure IV-20) montre une similitude au niveau du large signal à 2,1 ppm. Ce pic est attribué à des protons de type (-CH-Si)_n comme cela a été montré dans le cas du résidu **R4** provenant de la décomposition du PTB dans le PMS-CH₃.

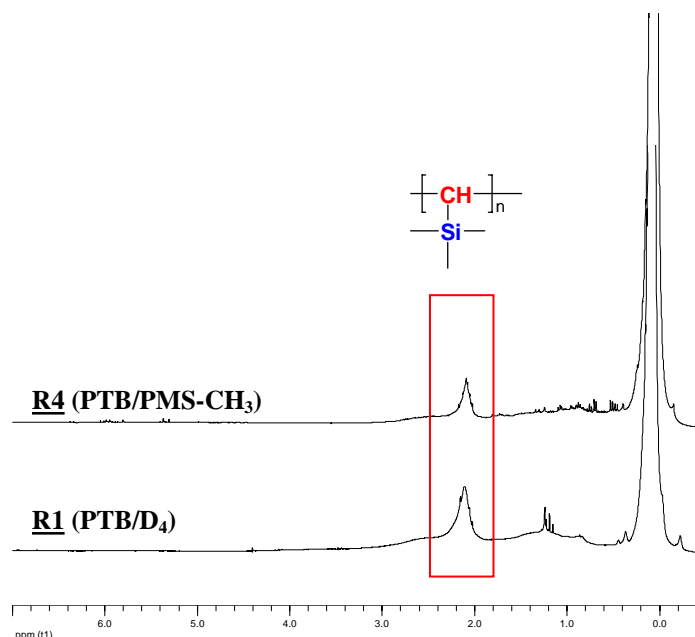


Figure IV-20 : Comparaison des spectres RMN ^1H des résidus R1 et R4

Afin de comparer les efficacités des réactions conduisant à la formation de ces « produits lourds » par rapport à celles de déhydrodimérisation, nous avons tenté, dans le cas des réactions utilisant un rapport peroxyde/groupement SiCH_3 de 1/40, d'évaluer respectivement le nombre N de moles de « motifs D_4 » et de « motifs PMS-CH_3 » présents dans le déhydrodimère et les « oligomères » en faisant l'hypothèse que chaque résidu (**R1** et **R4**) était constitué uniquement de ce type de motifs, et en considérant la relation :

$$N = \frac{\text{masse du produit}}{\text{masse molaire du siloxane}}$$

Siloxane utilisé	Déhydrodimère (mmoles)	Résidu (mmoles)
D_4	0,14	0,31
PMS-CH_3	0,13	0,30

Tableau IV-5 : Estimation du nombre N à partir d'une mmole de peroxyde décomposée

Les nombres N estimés, voisins dans le cas de la décomposition dans le D_4 et le PMS-CH_3 (Tableau IV-5), font apparaître des réactivités globales similaires des radicaux issus du peroxyde vis-à-vis des hydrogènes des entités OSiMe_2O présents dans le D_4 et des groupes Me_3SiO du PMS-CH_3 , et des radicaux silylalkyles ainsi produits. Ceci valide donc l'étude faite en changeant le modèle des PDMS.

5. Conclusion

L'utilisation d'un modèle de faible masse molaire des silicones perméthylées, le PMS-CH₃, a permis l'identification des produits de la décomposition du PTB dans ce siloxane. Dès lors, il a été possible de proposer l'intervention de deux mécanismes, faisant appel à des radicaux et des silylcarbènes, pour expliquer la formation de tous les produits de réaction.

Le mécanisme par voie radicalaire a été validé pour expliquer la production des trimères saturés. En revanche, l'existence d'un silylcarbène n'a pu être mise en évidence sans ambiguïté.

Les radicaux issus du peroxyde sont suffisamment réactifs pour arracher un hydrogène à un méthyle porté par un atome de silicium. Ceci est en désaccord avec ce que mentionnaient Dunham¹¹ et Dluzneski¹².

Sur la base de cette étude, les radicaux silylalkyle, créés par arrachement d'hydrogène au PMS-CH₃, réagissent préférentiellement par dismutation avec les radicaux tBuO• qu'entre eux par couplage. Si l'on considère le mécanisme de réticulation des PDMS par couplage radicalaire comme décrit dans la littérature¹³, ceci pourrait expliquer pourquoi le PTB n'est pas efficace pour la réticulation des PDMS ne possédant pas de groupes vinyle.

¹¹ M.L.Dunham, D.L.Bailey et R.Y.Mixer, Ind.Eng.Chem,49, 1373-1376, (1957)

¹² P.R.Dluzneski; Rubber Chem. Technol., 74 (3), 451-492, (2001)

¹³ D.R.Thomas, Siloxane Polymers, S.J.Clarson et J.A.Semlyen editors, New Jersey, 567-611, (1993)

Chapitre II. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU PTB DANS L'HEXAMETHYLDISILOXANE EN PRESENCE DU VINYL PENTAMETHYLDISILOXANE

Le PTB étant un peroxyde dit « spécifique » des groupes vinyle, notre étude se poursuit en opérant en présence d'un siloxane comportant un groupe vinyle, bien que le mécanisme de réticulation ne soit pas entièrement démontré dans le cas des PDMS. Notre choix s'est porté sur un mélange de vinylpentaméthylidisiloxane (PMS-Vi) et de PMS-CH₃, comme modèle des polyméthylvinylsiloxanes (PMVS).

La décomposition du PTB a ainsi été effectuée dans le PMS-CH₃ et le PMS-Vi, à 165°C pendant 8 heures, en travaillant avec différents rapports molaires de PTB/PMS-CH₃/PMS-Vi. Quel que soit ce rapport, la distillation du produit brut de réaction permet de séparer des fractions de distillation et un résidu. Ces fractions correspondent souvent à des mélanges de produits siliciés. La détermination de leur structure est essentiellement basée sur l'interprétation de leur spectre de masse et les analyses RMN des fractions de distillation. Dans un premier temps, nous détaillerons l'analyse qualitative des produits de réaction issus de la thermolyse du PTB dans le PMS-CH₃ en présence de PMS-Vi. Nous discuterons ensuite de l'influence de la présence d'un groupe vinyle dans le milieu sur la réactivité des radicaux issus du peroxyde. Deux paramètres seront également étudiés : l'influence de la concentration en peroxyde (C_{PTB}) et celle du nombre de groupements Si-CH₃ (C_{SiCH₃}). Enfin, nous tenterons de comparer nos résultats avec ceux de la réticulation des PMVS.

1. Analyse des produits de réaction

La présence de tert-butanol, d'acétone et de 2,2-diméthylloxirane à forte concentration en PTB a été détectée en CPG/SM. L'analyse des gaz montre la formation de méthane et de traces d'éthane. Ces produits volatils proviennent directement de la décomposition du PTB comme préalablement indiqué lors de l'étude dans le PMS-CH₃.

Parmi les produits légers, l'analyse CPG/SM révèle la présence d'un composé **MeViH** de masse molaire 190 g/mol dont la structure a été identifiée comme celle décrite à la Figure IV-21.

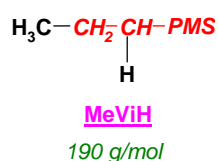


Figure IV-21 : Structure du composé **MeViH**

Par la suite, afin de faciliter la lecture du document et l'identification des produits siliciés, nous adopterons le symbolisme suivant *Me*, *Si* et *Vi* pour représenter les entités CH_3 , $PMS-CH_2$ et $PMS-CH-CH_2$.

Après l'élimination de ces produits légers et du $PMS-CH_3$, le produit réactionnel a été distillé pour conduire à l'obtention de plusieurs fractions. Celles-ci ont été analysées par CPG/SM et RMN afin d'identifier les divers composés formés lors de la thermolyse du PTB. Il importe de noter que la détermination de leur structure s'est faite, d'une manière générale, à partir des analyses effectuées sur les fractions de distillation constituées de plusieurs produits.

La première fraction correspond au mélange du déhydrodimère **D**, du composé **SiViH** de masse molaire 336 g/mol clairement identifié par RMN (Figure IV-22), de deux isomères de masse molaire 350 g/mol, **SiViMe** et **MeViSi**, et d'un autre composé de masse molaire 364 g/mol, **MeVi₂H**, dont les structures sont décrites à la Figure IV-23.

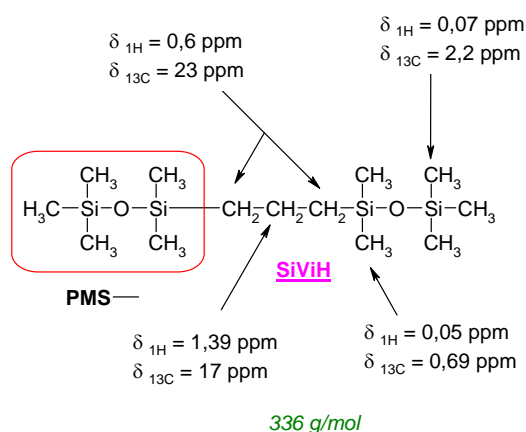


Figure IV-22 : Structure de l'adduit SiViH

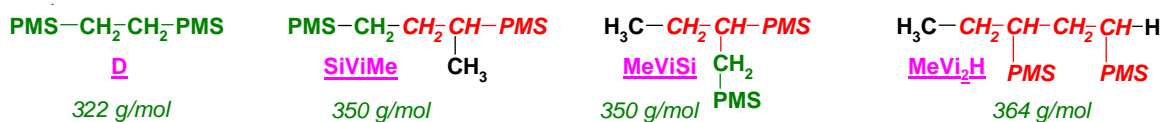


Figure IV-23 : Structure des composés D, SiViMe, MeViSi et MeVi₂H

La seconde fraction comporte un composé **Si₆C₁₉H₅₂** de masse molaire 496 g/mol (Figure IV-24) clairement identifié par RMN.

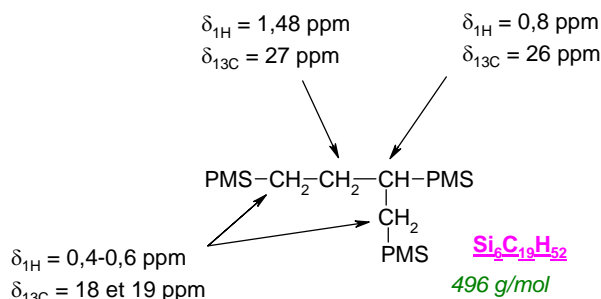


Figure IV-24 : Structure du composé Si₆C₁₉H₅₂

D'autres composés de masses molaires 494, 508 et 510 g/mol d'après la CPG/SM sont présents dans cette seconde fraction. Il s'agit vraisemblablement des produits SiVi_C, SiVi_{2-i} et SiVi_{2-H} (Figure IV-25).

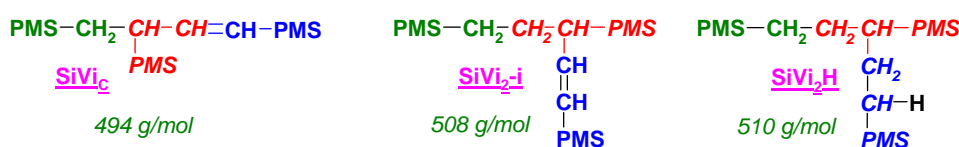


Figure IV-25 : Structure des composés SiVi_C, SiVi_{2-i} et SiVi_{2-H}

Dans la troisième fraction, nous avons détecté par CPG/SM des composés de masses molaires 668 et 670g/mol, dont les structures pourraient correspondre à celles décrites à la Figure IV-26.

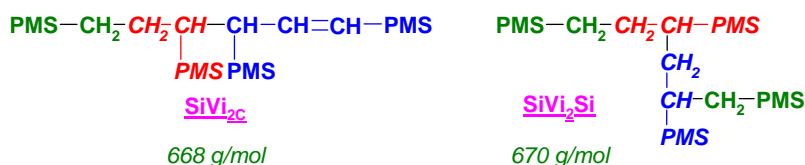


Figure IV-26 : Structure des composés SiVi_{2C}, SiVi_{2Si}

Des résidus de distillation ont également été obtenus dans chaque essai. Leurs analyses seront détaillées lors de la discussion des résultats.

2. Résultats et discussion

L'identification de tert-butanol et de méthane prouve que des réactions d'arrachement d'hydrogène par les radicaux tBuO[•] et CH₃[•] se produisent au cours de la décomposition du PTB dans un mélange de PMS-CH₃ et PMS-Vi. Compte tenu des difficultés rencontrées précédemment lors des dosages des produits volatils issus directement du peroxyde, nous nous sommes intéressés uniquement à ceux des produits de distillation. Soulignons qu'un certain nombre d'approximations a été effectué sur les coefficients de réponse des divers composés siliciés, en raison de la difficulté à les obtenir purs (cf partie expérimentale).

2.1. Influence du groupe vinyle

Dans un premier temps, afin d'étudier l'influence du groupe vinyle sur le comportement de PTB et de ses radicaux, la décomposition du PTB a été réalisée dans le PMS-CH₃ successivement en absence et en présence de PMS-Vi, en utilisant une même concentration en peroxyde (C_{PTB}). Les rapports molaires employés sont PTB/Si-CH₃/PMS-Vi : 1/40/- et 1/40/0,67. Le Tableau IV-6 récapitule les résultats des dosages effectués ainsi que les quantités des résidus de distillation obtenus à partir d'une millimole de PTB décomposée.

essai	C _{Vi} (μmol)	D (μmol)	T _{Rc} (μmol)	D _I (μmol)	XViH (μmol)	XViX (μmol)	XVi ₂ H (μmol)	SiVi ₂ -i (μmol)	résidu (nom ; mg)
1	-	63	39	30	-	-	-	-	R4 ; 49
2	670	59	-	traces	139	91	79	25	R6 ; 137

Avec X = Me et/ou Si

**Tableau IV-6 : Influence de la concentration C_{Vi}
Résultats quantitatifs obtenus à partir d'une mmole de PTB décomposée
(rapport molaire : PTB/ SiCH₃/ ViPMS : 1 / 40 / C_{Vi})**

Il importe de constater la présence de produits communs dans les deux essais : le déhydrodimère **D**, le composé **D_I** et des résidus. En présence de PMS-Vi, plusieurs produits (XViH, XViX, XVi₂H et SiVi₂-i) résultent de réactions radicalaires sur le groupe vinyle.

Compte tenu des résultats obtenus lors de la thermolyse du PTB dans le seul PMS-CH₃ et des connaissances sur les additions radicalaires à des dérivés vinyliques¹⁴, nous pouvons envisager les réactions suivantes pour les radicaux PMS-CH₂• (Schéma IV-23) :

- dimérisation pour former le déhydrodimère **D**
- dismutation responsable de la formation d'un silylcarbène, pouvant mener à terme à des oligomères d'unités répétitives -CH(PMS)- et de bouts de chaînes -CH=CH-PMS, identifiés lors de la thermolyse du PTB dans le seul PMS-CH₃.
- addition sur la double liaison du PMS-Vi conduisant à la production d'un radical adduit SiVi•.

¹⁴ J.Fossey, D.Lefort, J.Sorba, Les radicaux libres en chimie organique, Ed.Masson, (1993)

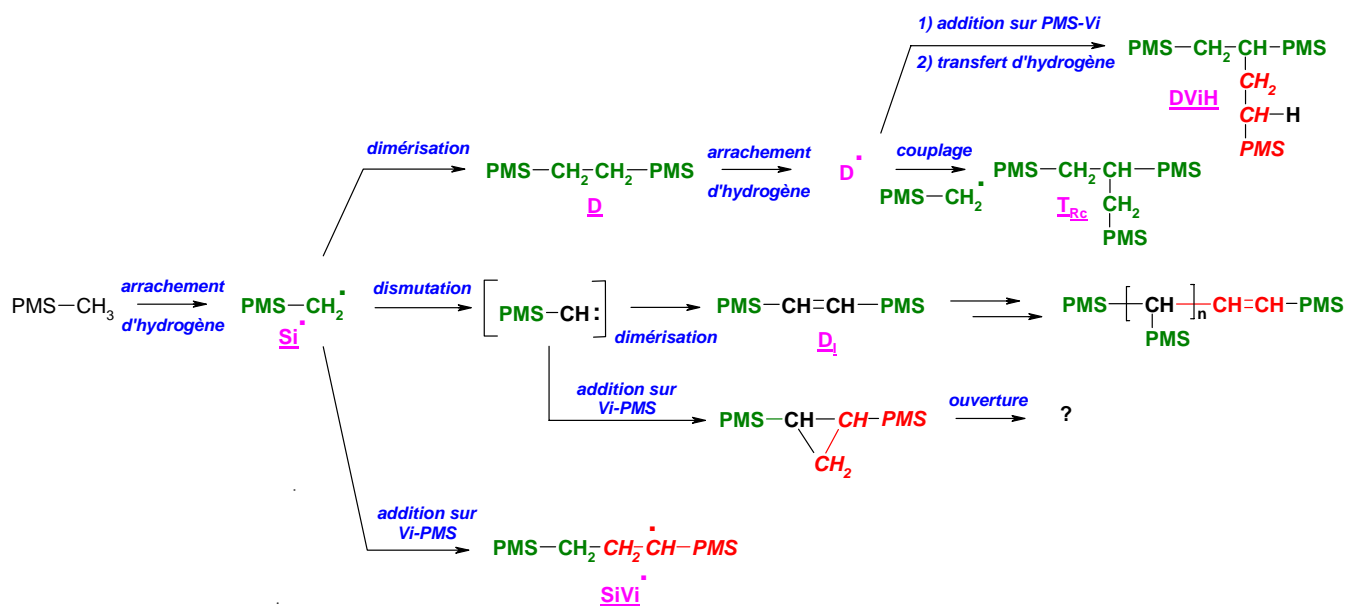


Schéma IV-23 : Réactions compétitives des radicaux PMS-CH₂• (Si•)

D'après les résultats (Tableau IV-6), des quantités similaires de déhydrodimère **D** ont été observées lorsque la réaction se fait en présence ou absence du vinylsiloxane. En revanche, il faut noter l'absence du trimère **TRc** pour la réaction effectuée avec le PMS-Vi. Ce dernier étant formé à partir du déhydrodimère **D**, nous voyons que globalement l'introduction dans le milieu d'un groupe vinyle se traduit par une diminution de la dimérisation des radicaux PMS-CH₂•. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'une partie d'entre eux est piégée par le vinylsiloxane et a donc moins de chance de terminer par couplage soit avec d'autres radicaux PMS-CH₂• soit avec des radicaux D•. Par ailleurs, si le radical D• est formé, il pourra réagir plus rapidement sur la double liaison du PMS-Vi que par couplage. La présence du composé de formule **Si₆C₁₉H₅₂** peut être due à cette réaction (Figure IV-27, composé **DViH**).

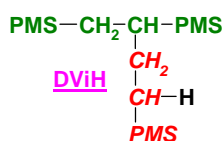


Figure IV-27 : Composé DViH

Dans l'hypothèse de la formation d'un silylcarbène, celui-ci pourrait dimériser ou s'additionner sur une double liaison du PMS-Vi ou sur celle d'un produit de réaction. Pour étudier la réactivité d'un tel silylcarbène vis à vis d'un groupe vinyle, nous avons effectué une réaction de type Simmons-Smith dans de l'éther en utilisant le PMS-CHI₂, le PMS-Vi et le couple « Zn-Cu » comme réactifs. Les rapports molaires employés sont respectivement : 1/1/1,1. Après réaction, l'analyse CPG du produit brut indique une totale disparition du composé diodé alors qu'une partie

du PMS-Vi n'a pas réagi. Comme lors de la précédente étude (cf Chapitre I, § 3.2), nous observons la formation de PMSCH₂I et des isomères **D_I** (cis et trans) résultant de la dimérisation du silylcarbène PMS-CH: (Schéma IV-24). Par ailleurs, un autre composé, de masse molaire de 334 g/mol, a été détecté. D'après les études RMN, celui-ci correspond au cyclopropane provenant de l'addition du silylcarbène sur la double liaison du PMS-Vi (Schéma IV-24), cyclopropane stable à 40°C. L'absence de ce dernier, lors de la thermolyse du PTB dans du PMS-CH₃, en présence de PMS-Vi, indique que la réaction d'addition du silylcarbène sur PMS-Vi n'intervient pas, ou bien que le cyclopropane ainsi obtenu réagit à 165°C.

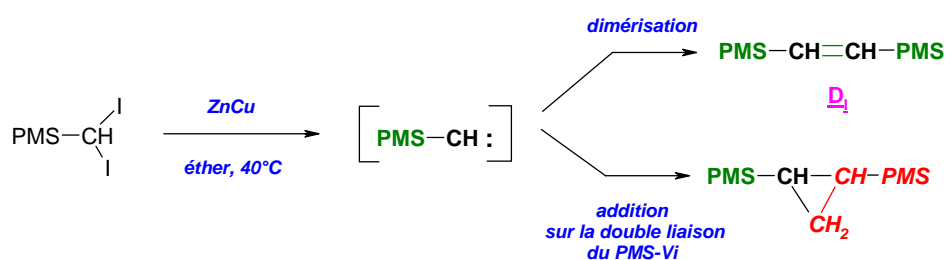


Schéma IV-24 : Production et réactivité d'un silylcarbène

Malgré l'absence d'un tel cyclopropane et les très faibles quantités de **D_I** obtenues lors de l'essai 2 (Tableau IV-6), l'intervention d'un silylcarbène reste envisageable. En effet, si l'on compare les analyses RMN¹H (Figure IV-28) des résidus **R4** et **R6** obtenus lors de la décomposition du PTB dans le PMS-CH₃ en absence et en présence de PMS-Vi, nous constatons autour de 2,1 ppm la présence de protons de nature identique, identifiés comme étant des -CH-PMS. Cette hypothèse sera confirmée par la suite (cf § influence de la concentration en peroxyde).

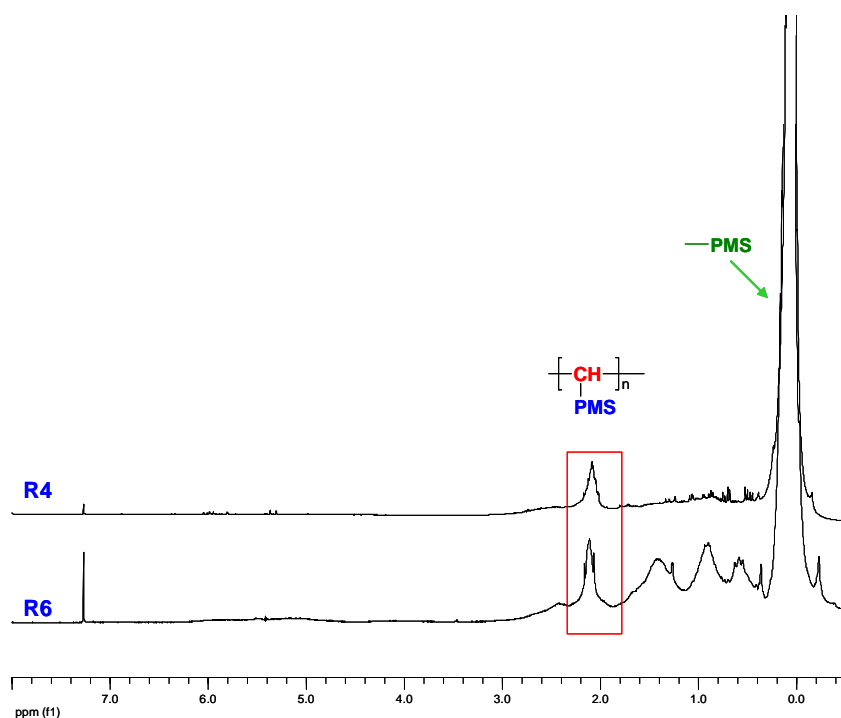


Figure IV-28 : Comparaison des spectres RMN¹H des résidus R4 et R6

Outre les réactions de dimérisation et dismutation (Schéma IV-23), les radicaux PMS-CH₂[•] peuvent s'additionner sur le PMS-Vi pour aboutir à des radicaux SiVi[•]. Ces derniers peuvent réagir, à leur tour, pour conduire à de nombreux produits (Schéma IV-25).

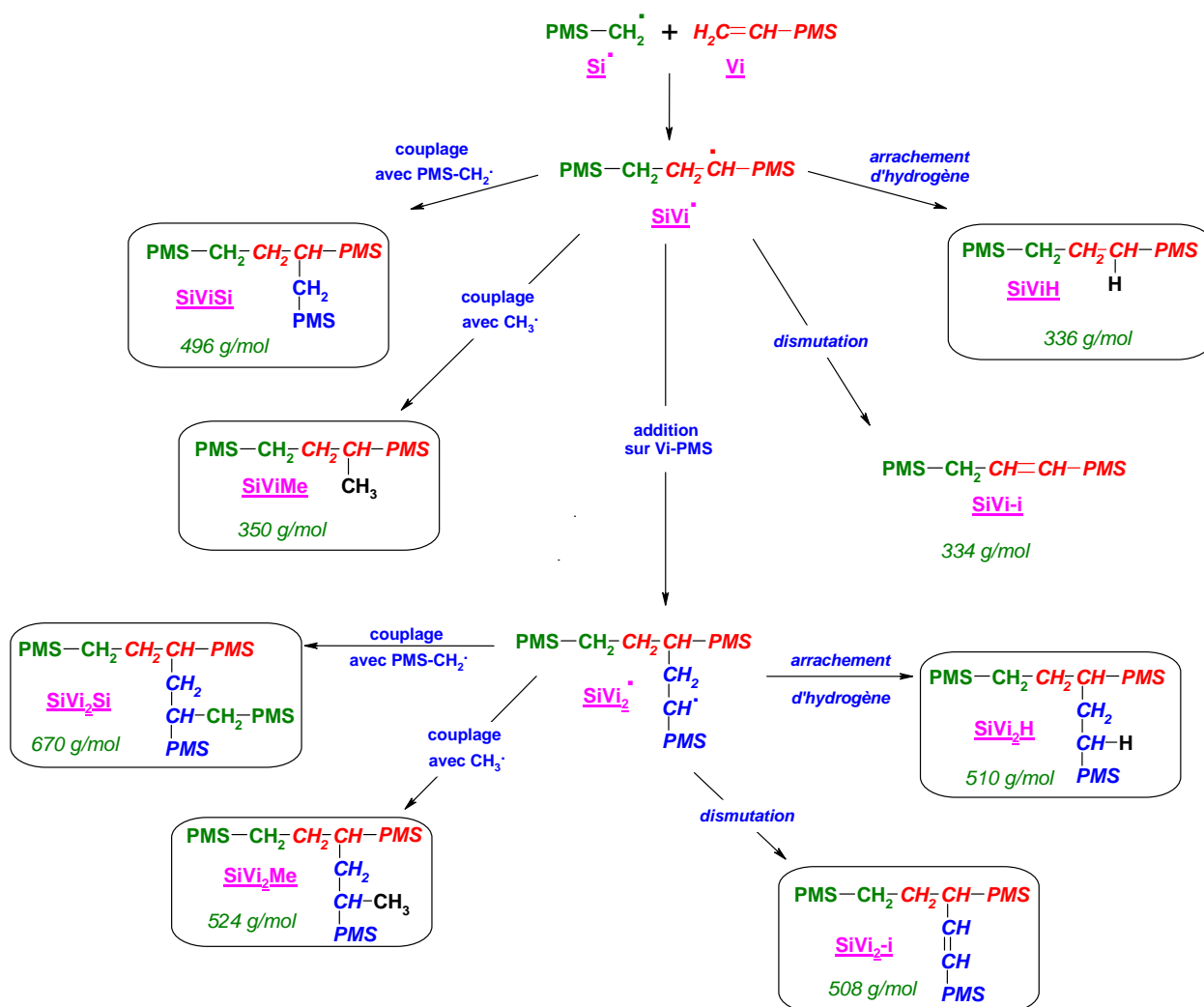


Schéma IV-25 : Réactivité des radicaux SiVi[•]

Par arrachement d'hydrogène, les radicaux SiVi[•] aboutissent à la formation de l'adduit **SiViH** et par couplage, respectivement avec les radicaux CH₃[•] et PMS-CH₂[•] à la production des composés **SiViMe** et **SiViSi**. Soulignons que la structure de ce dernier de formule **Si₆C₁₉H₅₂** (Figure IV-24) correspond également à celle de l'adduit 1/1 du déhydrodimère **D** au PMS-Vi (composé **DViH**, Schéma IV-23).

Nous pouvons aussi envisager une réaction d'addition des radicaux SiVi[•] sur une autre molécule de vinylsiloxane engendrant les radicaux SiVi₂[•]. Les réactions de ces derniers par arrachement d'hydrogène et par dismutation expliqueraient la formation des produits **SiVi₂H** et **SiVi₂-i** (Schéma IV-25). Il faut souligner que le composé **SiVi₂-i** résultant de la dismutation des

radicaux SiVi^\bullet n'est pas observé contrairement à celui provenant des radicaux SiVi_2^\bullet , ce qui est surprenant.

Similairement aux radicaux SiVi^\bullet , les radicaux SiVi_2^\bullet sont susceptibles de réagir par couplage avec les radicaux PMS-CH_2^\bullet et CH_3^\bullet aboutissant aux composés SiVi_2Si et SiVi_2Me . De tels composés ont été détectés en CPG/SM mais en très faibles quantités.

Outre la réaction d'addition des radicaux PMS-CH_2^\bullet sur le groupe vinyle du PMS-Vi , nous devons également considérer celle des radicaux CH_3^\bullet , issus de la fragmentation des radicaux tBuO^\bullet , conduisant à la production du radical MeVi^\bullet (Schéma IV-26). Celui-ci peut réagir par couplage avec un radical PMS-CH_2^\bullet , formant ainsi le composé MeViSi , mais aussi par arrachement d'hydrogène pour aboutir au produit MeViH ou encore par une seconde addition suivie d'un arrachement d'hydrogène au composé MeVi_2H . Notons que le produit MeVi-i issu d'une réaction de dismutation n'est pas observé.

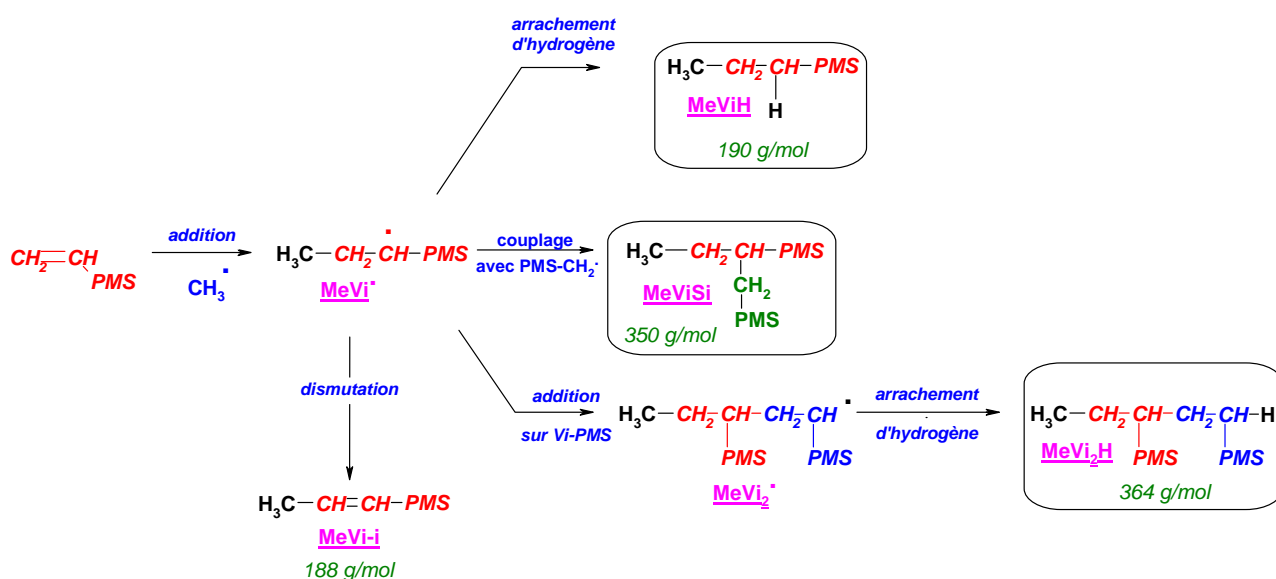


Schéma IV-26 : Réactivité des radicaux MeVi^\bullet

Afin d'identifier clairement les composés provenant de la seule réaction des radicaux issus du peroxyde avec le PMS-Vi , la thermolyse du PTB a été réalisée dans le PMS-Vi en solution dans le benzène. Les rapports molaires utilisés sont PTB/benzène/PMSVi : 0,1/10/1. Dans cette expérience, les composés MeViH et MeVi_2H sont majoritairement obtenus. Ceci confirme l'attaque des radicaux méthyle sur la double liaison du PMS-Vi (Schéma IV-26).

Par ailleurs, un résidu de distillation **R7** a été isolé et analysé. Son étude RMN montre la présence de groupements de types $-\text{CH}$ (large pic, $\delta_{1\text{H}} = 1,4$ ppm et $\delta_{13\text{C}} = 33$ ppm), et $-\text{CH}_2$ (large pic, $\delta_{1\text{H}} = 0,6$ ppm et $\delta_{13\text{C}} = 25$ ppm), mais également celle de motifs « $-\text{PMS}$ » (large pic, $\delta_{1\text{H}} = 0$

ppm et $\delta_{13C} = 0,8$ et $1,5$ ppm). L'analyse MALDI-TOF de **R7** (Figure IV-29) nous permet de déterminer la structure -CH₂-CH(PMS)- des unités répétitives, de masse molaire 174 g/mol.

La comparaison des analyses RMN¹H des résidus **R6** et **R7** (Figure IV-30) montre certains signaux communs autour de 0,6 et de 1,4 ppm. Afin de tenter d'identifier la structure du résidu **R6**, des analyses MALDI-TOF ont été réalisées. Ces essais n'ont toutefois pas permis de mettre en évidence l'existence d'unités répétitives.

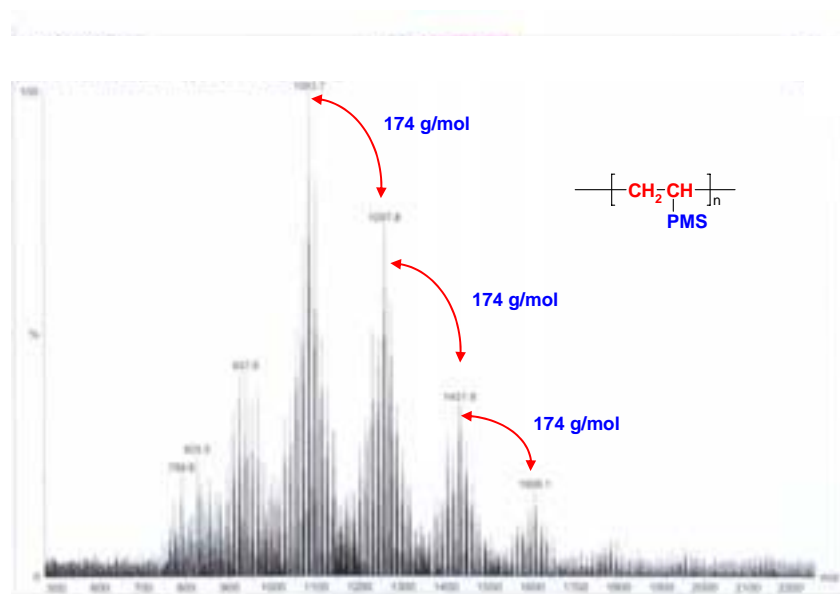


Figure IV-29 : Analyse MALDI-TOF du résidu R7 et structure de son unité répétitive

Nous allons maintenant comparer les spectres RMN¹H des résidus **R4**, **R6** et **R7** (Figure IV-30) obtenus respectivement lors de la thermolyse du PTB dans le seul PMSCH₃ (**R4**), dans le PMSCH₃ en présence de PMS-Vi (**R6**) et dans le benzène en présence uniquement de PMS-Vi (**R7**). Cette comparaison montre que le résidu **R6** comporte à la fois des entités de type -CH(PMS)- (signal autour de 2,1 ppm, provenant probablement de l'intervention d'un silylcarbène comme dans le cas de **R4**) et des entités de type -CH₂-CH(PMS)- (signaux autour de 0,6 et 1,4 ppm, provenant vraisemblablement de réactions sur le PMS-Vi).

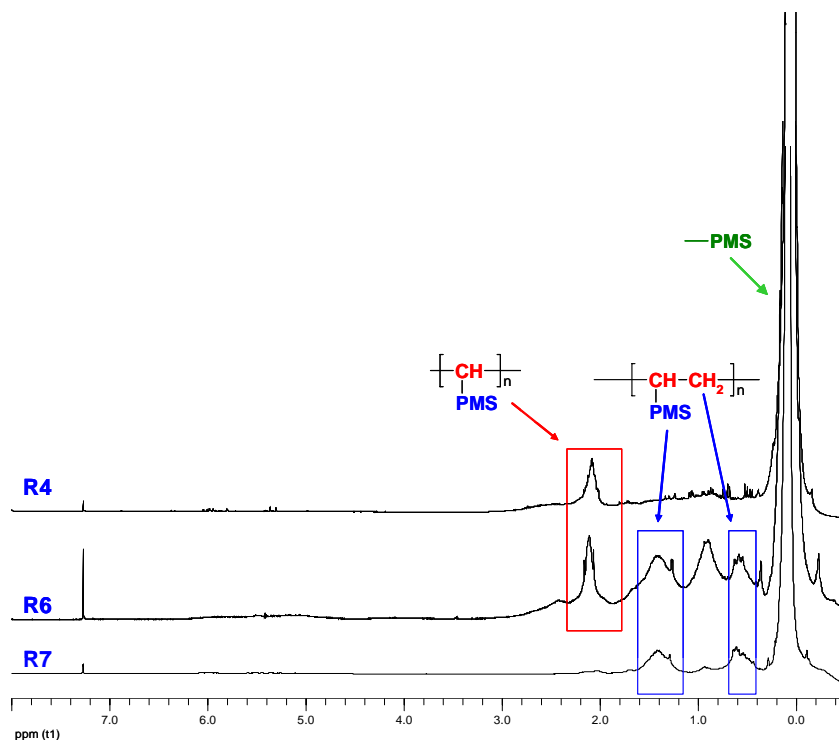


Figure IV-30 : Comparaison des spectres RMN ¹H des résidus R4, R6 et R7

En résumé, la présence d'un groupe vinyle dans le milieu lors de la décomposition du PTB dans le PMS-CH₃ induit des réactions compétitives à celles déjà décrites dans le seul PMS-CH₃, à savoir la voie carbénique et la voie radicalaire (Schéma IV-14).

2.2. Influence de la concentration en peroxyde (C_{PTB})

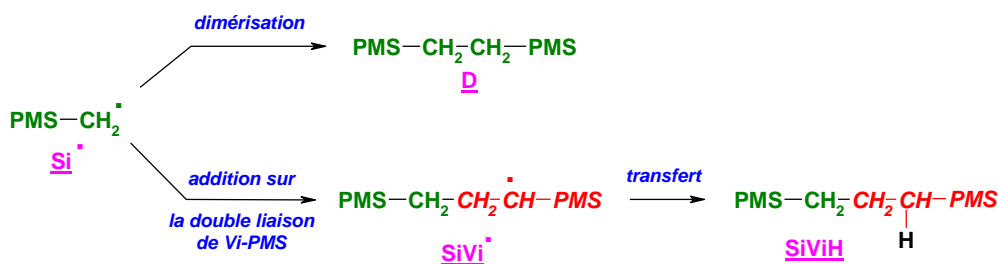
Le PTB étant considéré comme « spécifique » des groupes vinyle, nous avons travaillé à une même concentration C_{Vi}, en faisant varier la concentration en peroxyde (C_{PTB}) par rapport aux siloxanes (rapport molaire : PTB/ Si-CH₃ / ViPMS : C_{PTB} / 40 / 0,67). Le Tableau IV-7 récapitule les résultats des dosages effectués ainsi que la quantité des résidus de distillation obtenus à partir de 0,67 millimoles de PMS-Vi introduites au départ.

essai	C _{PTB} (μmol)	D (μmol)	X	XViH (μmol)	SiViMe et MeViSi (μmol)	DViH SiViSi (μmol)	XVi ₂ H (μmol)	XVi ₂ -i (μmol)	résidu (nom ; mg)
2	1000	59	Me	72	48		38	-	R6 ; 137
			Si	67		43	41	25	
3	670	20	Me	20	19		18	-	R8 ; 100
			Si	30		20	20	12	
4	68	7	Me	9	9		9	-	R9 ; 10
			Si	19		7	14	8	

Tableau IV-7 : Influence de la concentration C_{PTB}
Résultats quantitatifs obtenus à partir de 0,67 mmoles de PMSVi introduites
(rapport molaire : PTB/ SiCH₃/ ViPMS : C_{PTB} / 40 / 0,67)

Il est à noter que dans l'essai 4, 25% du PMS-Vi n'a pas réagi. Tous les composés identifiés sont produits en plus grande quantité lorsque la concentration C_{PTB} augmente, bien que l'on travaille à une même concentration en vinyle et que celui-ci soit totalement consommé sauf à basse concentration en PTB.

Afin de compléter l'étude de la réactivité des radicaux PMS-CH₂[•] en fonction de la concentration en peroxyde, nous allons comparer leur couplage symétrique à la réaction d'addition sur le vinylsiloxane, en considérant uniquement les deux réactions compétitives suivantes :



Dans ces conditions, le rapport $r_1 = \frac{SiViH}{D}$ donne une estimation de la compétition de ces deux réactions (Tableau IV-8). Quelle que soit la concentration C_{PTB}, le rapport r_1 est supérieure à 1, indiquant que les radicaux PMS-CH₂[•] réagissent préférentiellement par addition sur la double liaison que par dimérisation. Cette remarque est d'autant plus vraie que nous n'avons pas considéré les autres réactions que peuvent donner les radicaux SiVi[•] pour conduire en particulier à **SiVi₂H**, **SiVi₂-i**....

essai	C _{PTB} (μmol)	$r_1 = \frac{SiViH}{D}$
2	1000	1,1
3	670	1,5
4	68	2,7

Tableau IV-8

Il serait intéressant d'effectuer un bilan en entités PMS-Vi consommées. Toutefois, la structure des résidus n'étant pas élucidée et compte tenu de la difficulté d'intégration des signaux RMN ¹H (superposition des signaux), un calcul reposant uniquement sur les produits de distillation peut être ainsi effectué, à partir de la relation :

$$n_{PMSVi\text{ consommé}} = n_{XViH} + n_{XViX} + 2 \times n_{XVi_2H} + 2 \times n_{XVi_2-i}$$

$$Proportion\ en\ PMSVi\ consommé\ dans\ les\ produits\ de\ distillation = \frac{n_{PMSVi\ consommé}}{n_{PMSVi\ réagi}}$$

essai	C _{PTB} (μmol)	PMS-Vi réagi (μmol)	PMS-Vi consommé dans les produits de distillation (μmol)	Proportion de PMSVi dans les produits de distillation (%)
2	1000	670	438	65
3	670	670	189	28
4	68	503	106	21

Tableau IV-9 : Proportion en PMS-Vi consommé dans les produits de distillation

Ces résultats montrent que l'augmentation de C_{PTB} favorise la consommation de PMS-Vi pour conduire aux produits de distillation. Ainsi, à faible concentration en peroxyde, la majeure partie du vinylsiloxane consommé est présente dans le résidu. Les analyses RMN (Figure IV-31) et MALDI-TOF (Figure IV-32) du résidu **R9** confirment cela par la mise en évidence de motifs de masse 174 g/mol et de structures -CH₂-CH(PMS)-.

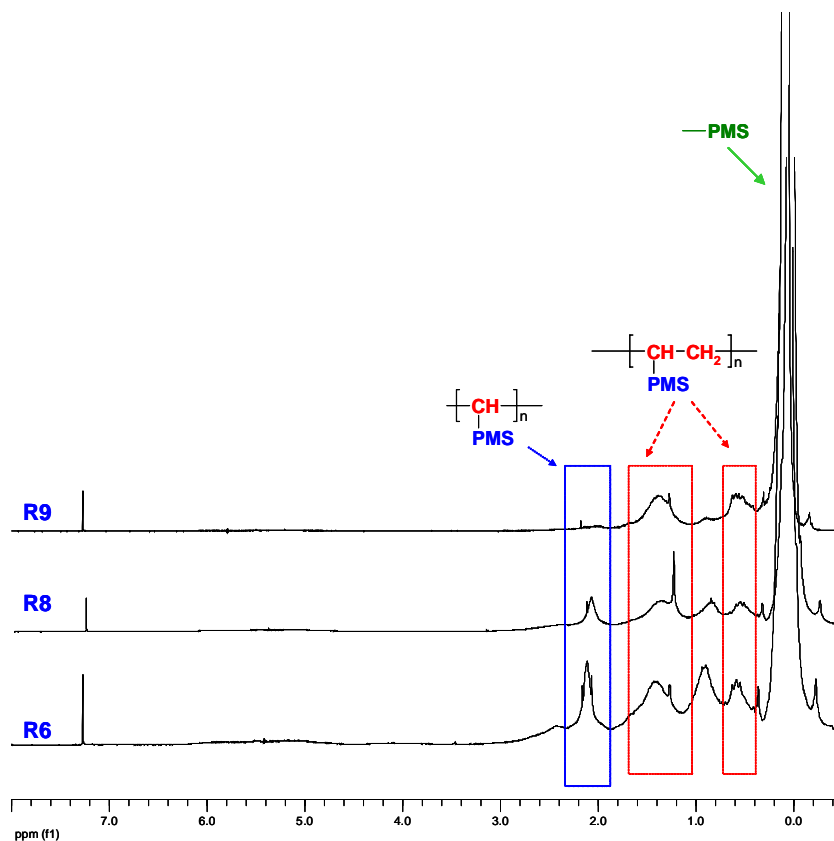


Figure IV-31 : Comparaison des spectres RMN ¹H des résidus R6, R8 et R9

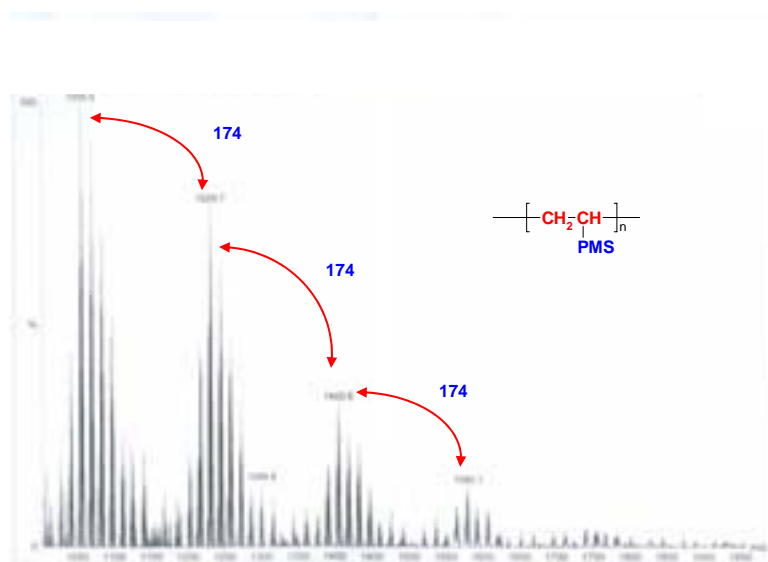


Figure IV-32 : Analyse MALDI-TOF du résidu R9 et structure de son unité répétitive

L'augmentation de C_{PTB} se traduit donc par une plus grande consommation de PMS-Vi dans les produits de distillation au dépens du résidu. Cela s'explique par la création de beaucoup de radicaux $PMS-CH_2^\bullet$ et CH_3^\bullet , en début de réaction, qui sont piégés par le PMS-Vi dès leur formation, pour conduire par terminaison et transfert à des produits « légers » (avant et après addition sur une seconde molécule de PMS-Vi).

Bien que la quantité de PMS-Vi, intervenant dans la formation du résidu, diminue avec l'augmentation de C_{PTB} , les quantités de résidus sont plus importantes. La comparaison des spectres de RMN¹H (Figure IV-31) permet de comprendre cela. On voit que la quantité de motifs -CH-PMS (signal autour de 2,1 ppm) augmente avec C_{PTB} .

Compte tenu des résultats obtenus pour de faible concentration en peroxyde, il semble raisonnable d'envisager un mécanisme de télomérisation pour expliquer la formation des « oligomères » en présence d'un groupe vinyle (Schéma IV-27). Toutefois, la variation d'intensité des signaux à 2,1 ppm avec la quantité de PTB utilisé nous amène à considérer l'existence d'un mécanisme faisant intervenir un silylcarbène, formé par dismutation des radicaux $PMS-CH_2^\bullet$ et $tBuO^\bullet$ (cf, chapitre précédent).

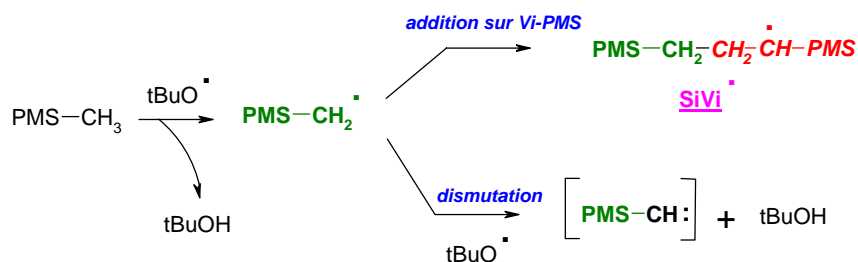


Schéma IV-28 : Réactions compétitives des radicaux PMS-CH₂•

De telles espèces pourraient réagir par addition sur n'importe quel composé (petite molécule ou oligomère) contenant une double liaison. En effet, la détection des composés **SiVi_C** et **SiVi_{2C}** semble confirmer cette hypothèse. Leur formation s'explique par l'addition d'un silylcarbène sur les composés **SiVi-i** (Schéma IV-29) et **SiVi₂-i** (Schéma IV-30). Soulignons que le composé **SiVi-i** peut provenir à la fois d'un réarrangement du cyclopropane issu de l'addition du silylcarbène sur le PMS-Vi mais également d'une réaction de dismutation des radicaux SiVi•. Sa consommation par réaction avec un carbène peut expliquer pourquoi on ne l'identifie pas dans les produits de réaction, contrairement à son homologue **SiVi₂-i**. Nous pouvons, en effet, imaginer que **SiVi₂-i** plus encombré sera beaucoup moins réactif avec un carbène. Remarquons que l'absence de **MeVi-i** (Schéma IV-26) dans les produits de réaction peut s'expliquer de la même manière.

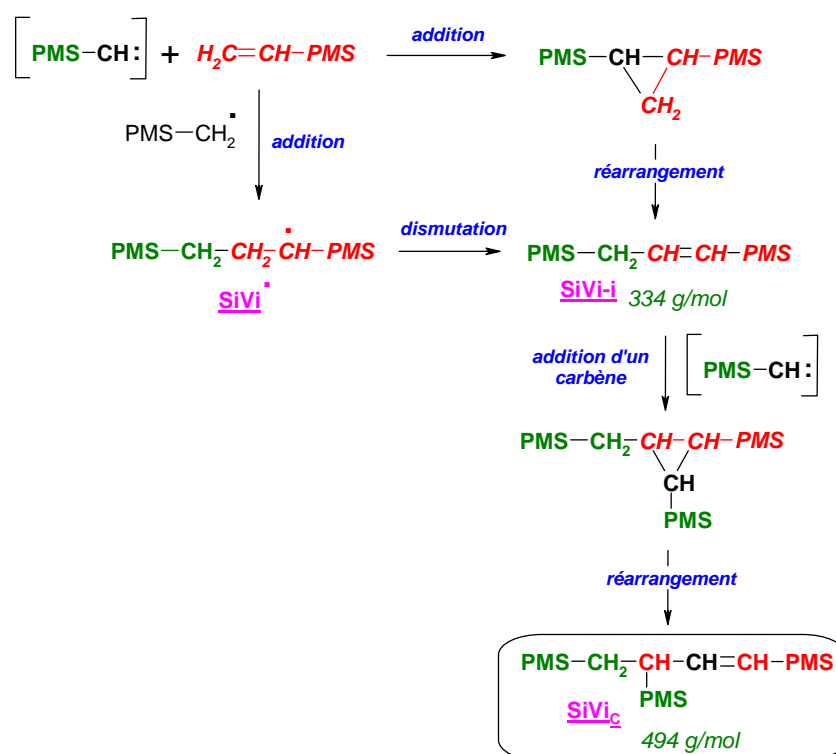
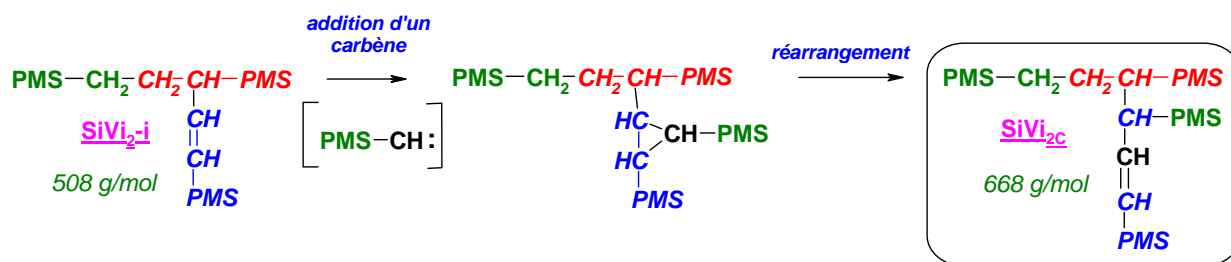


Schéma IV-29 : Formation du composé SiVi_C


 Schéma IV-30 : Formation du composé SiVi_{2C}

En résumé, à une même concentration en groupe vinyle et selon la quantité en peroxyde utilisée, plusieurs réactions compétitives entrent en jeu. A faible concentration en peroxyde, un mécanisme de télomérisation est prépondérant pour expliquer la formation des oligomères. En revanche, à forte concentration, les réactions de dismutation des radicaux PMS-CH₂[•] et tBuO[•] deviennent compétitives des réactions d'addition sur le PMS-Vi, conduisant ainsi à des silylcarbènes. De telles espèces semblent réagir sur les produits de réaction comportant des doubles liaisons, aboutissant à la production de composés plus lourds.

2.3. Influence du nombre de groupements Si-CH₃ (C_{SiCH₃})

Afin d'être dans des conditions proches de celles utilisées par les industriels lors de la réticulation de polyméthylvinylsiloxanes, la thermolyse du PTB a été réalisée en utilisant des rapports molaires : PTB/PMSCH₃/ViPMS : 1/C_{SiCH₃}/0,67). Les résultats quantitatifs des dosages sont récapitulés au Tableau IV-11.

essai	C _{SiCH₃} (eq)	D (μmol)	X	XViH (μmol)	SiViMe et MeViSi (μmol)	DViH, SiViSi (μmol)	XVi ₂ H (μmol)	XVi ₂ -i (μmol)	résidu (nom ; mg)	Bilan en PMS-Vi consommé dans les produits de distillation (%)
2	40	59	Me	72	48		38	-	R6 ; 137	65%
			Si	67		43	41	25		
5	1320	166	Me	12	30		28	-	R10 ; 53	56%
			Si	126		53	30	18		

**Tableau IV-11 : Influence de la concentration C_{SiCH₃}
Résultats quantitatifs obtenus à partir d'une mmole de PTB décomposée
(rapport molaire : PTB/ SiCH₃/ ViPMS : 1 / C_{SiCH₃} / 0,67)**

D'après ces résultats, nous notons la même influence du nombre de groupements SiCH₃ sur la formation du déhydrodimère **D** que celle observée lors de la thermolyse en absence de PMSVi. L'augmentation de **D** avec C_{SiCH₃} peut donc s'expliquer par la diminution du nombre de réaction de dismutation entre les radicaux tBuO• et PMS-CH₂• (probabilité de rencontre moindre de part la dilution du milieu).

Il importe également de souligner la forte production de l'adduit **SiViH**, indiquant que la réaction de transfert d'hydrogène est favorisée par rapport à celle de couplage et d'addition (Schéma IV-31) lorsqu'on opère dans des conditions 1/1320/0,67. Ceci s'accorde avec la diminution des composés **XVi₂H** et **XVi₂-i**.

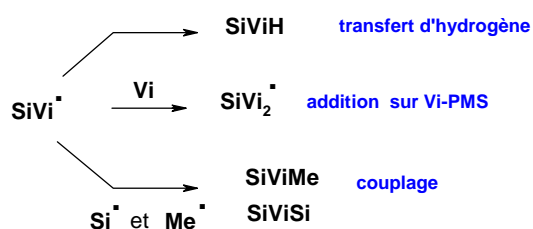


Schéma IV-31 : Réactions compétitives des radicaux SiVi•

Nous devons également noter l'augmentation du composé de formule **Si₆C₁₉H₅₂** (DViH et SiViSi). Il est difficile sur ces bases d'attribuer sa formation à un mécanisme ou à un autre. En effet, si sa formation est due à l'addition du radical D• sur PMS-Vi, suivie d'une réaction de transfert d'hydrogène (composé **DViH**), alors son augmentation s'explique par celle du déhydrodimère **D** et donc par la plus grande probabilité de former des radicaux D•. S'il résulte du couplage du radical adduit SiVi• avec les radicaux PMS-CH₂• (composé **SiViSi**), nous pouvons expliquer son augmentation par le fait que les radicaux PMS-CH₂• ne dismutent plus avec les radicaux tBuO• et peuvent donc s'additionner à la double liaison pour donner un radical adduit et coupler avec ces derniers.

Compte tenu que les composés **D** et **SiViH** représentent la majeure partie des composés identifiés dans l'essai 5, il semble qu'à une concentration C_{SiCH₃} élevée, les réactions de couplage des radicaux PMS-CH₂• et de transfert d'hydrogène des radicaux SiVi• soient prépondérantes.

Par ailleurs, on constate que la quantité de résidu diminue lorsque que le nombre de groupements SiCH₃ augmente (Tableau IV-11). La comparaison des spectres RMN ¹H (Figure IV-33) des résidus **R6** et **R10** montre l'absence de signaux autour de 2,1 ppm relatifs à des protons de type -CH-PMS dans le résidu **R10**. Ceci indique que le mécanisme faisant appel à un carbène n'intervient pas. L'absence des produits **D_I**, **SiVi₂C** et **SiVi₂C** dans l'essai 5 confirme cela.

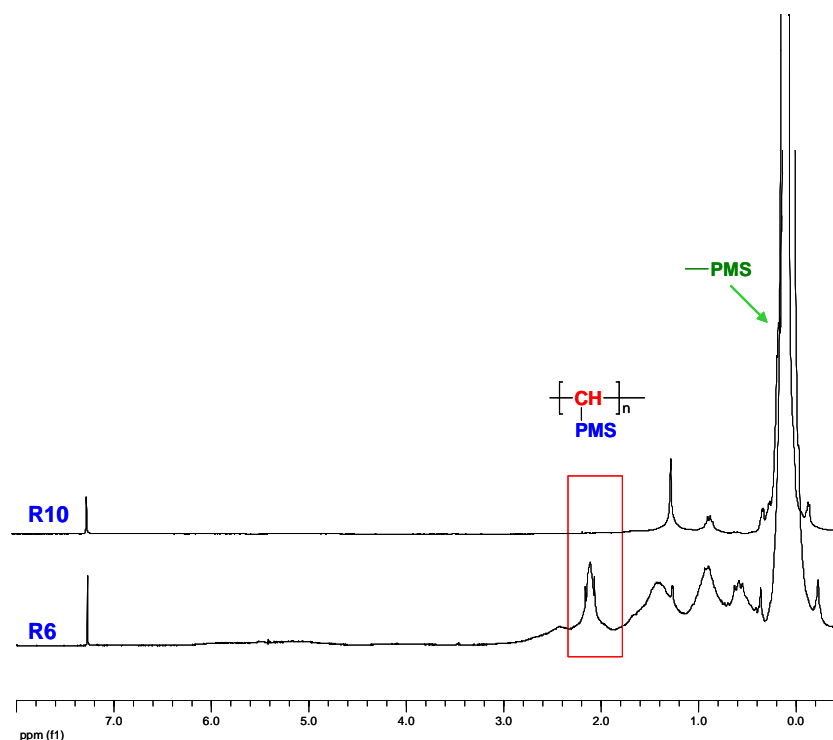


Figure IV-33 : Comparaison des résidus R6 et R10

En conclusion, lors de la décomposition du PTB en présence de PMS-Vi en milieu très dilué, les réactions de terminaison des radicaux PMSCH_2^\bullet et SiVi^\bullet et celles de transfert d'hydrogène des radicaux SiVi^\bullet semblent être prépondérantes devant les réactions de dismutation des divers radicaux et de télomérisation. La voie carbénique n'intervient pas dans ces conditions de réactions.

3. Comparaison des réactions modèles de la réticulation des silicones

Sur la base de cette étude-modèle de la réticulation des polyméthylvinylsiloxanes (PMVS), les réactions des radicaux (tBuO^\bullet et CH_3^\bullet) issus du peroxyde avec les siloxanes présents dans le milieu (PMS-CH_3 et PMS-Vi) conduisent à la production de deux types de radicaux PMS-CH_2^\bullet et $\text{PMS-CH}^\bullet\text{-CH}_2\text{X}$ avec $\text{X} = \text{CH}_3$ et/ou PMS-CH_2 . Afin de transposer nos résultats à la réticulation des PMVS, nous représenterons ces radicaux de la façon suivante : SiCH_2^\bullet et $\text{SiCH}^\bullet\text{CH}_2\text{X}$.

Rappelons que dans la littérature, deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la réticulation des PMVS, l'un par Dunham, Bailey et Mixer¹¹ et l'autre par Bork et Roush^{15,16}. Ces hypothèses mécanistiques ont été émises mais aucune n'a été validée.

¹⁵ P.G.Bork et C.W.Rousch, Vulcanisation of elastomers, Reinhold, New York, 369, (1964)

¹⁶ D.R.Thomas, Siloxane Polymers, S.J.Clarson et J.A.Semlyen editors, New Jersey, 567-611, (1993)

Dans leur étude sur la réticulation d'un PMVS par le PTB, Dunham, Bailey et Mixer¹¹ ont dans un premier temps, exclu la possibilité de couplage symétrique des radicaux silylalkyle (Si-CH₂•) (Schéma IV-32) provenant de l'arrachement d'un hydrogène sur le méthyle par les radicaux tBuO•. Cette élimination repose sur le fait que le PTB dit « spécifique aux groupes vinyle » n'est pas suffisamment efficace pour réticuler un siloxane comportant uniquement des groupements méthyle.

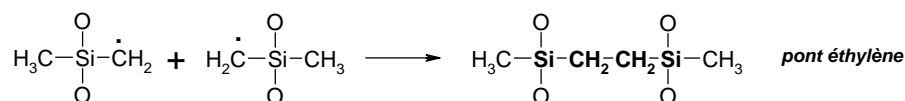


Schéma IV-32 : Couplage symétrique de radicaux silylalkyle

Or dans notre réaction-modèle, l'obtention de tBuOH et l'identification du déhydrodimère **D** nous permet d'affirmer que le couplage radicalaire de radicaux SiCH₂• est possible.

Dans un second temps, ces mêmes auteurs ont exclu le mécanisme classique de polymérisation d'un groupe insaturé -CH=CH₂ en raison du faible nombre de fonctions vinyliques présentes dans le milieu (Schéma IV-33).

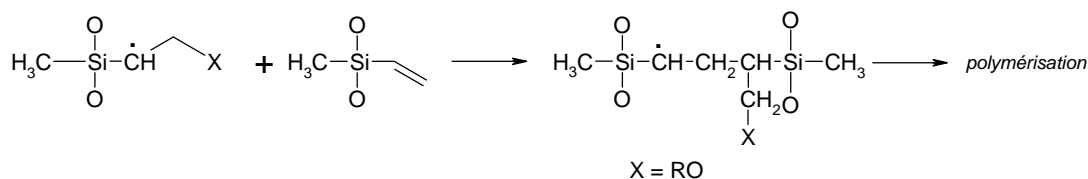
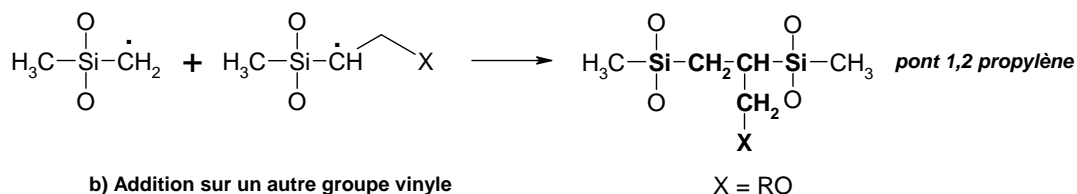


Schéma IV-33 : Addition sur un autre groupe vinyle

Les résultats de notre étude-modèle (présence de composés **SiVi₂H** et **SiVi₂-i**), ne semblent pas exclure ce type de réactions. Nous devons toutefois rappeler que la viscosité du milieu réactionnel diffère du PMS-CH₃ aux PMVS, variant très rapidement avec les premiers couplages de macromolécules. Celle-ci pourrait donc avoir une influence sur la présence ou non des réactions de télomérisation.

La proposition mécanistique faite par Dunham, Bailey et Mixer met en compétition deux réactions des radicaux issus de SiCH₃ et Si-CH=CH₂. La première réaction correspond au couplage croisé des radicaux qui aboutit à la formation d'un pont 1,2 propylène (Schéma IV-34-a). La seconde réaction correspond à l'addition du radical SiCH₂• sur un groupe vinyle d'une autre molécule. Cependant, ils ne précisent pas le mode de terminaison de ce radical (Schéma IV-34-b).

a) Couplage croisé



b) Addition sur un autre groupe vinyle

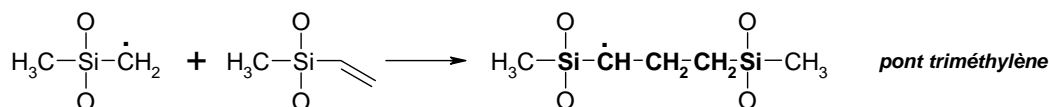


Schéma IV-34 : Proposition de Dunham, Bailey et Mixer

Les résultats de notre étude-modèle semblent en accord avec cette proposition mécanistique. En effet, les liaisons créées dans les composés **SiViSi** et **SiViMe** peuvent être assimilées à des ponts de type 1,2-propylène. La structure de l'adduit **SiViH**, assimilable à un pont triméthylène, confirme l'existence de réactions d'addition sur le vinyle d'une autre macromolécule.

Un second schéma réactionnel a été proposé par Bork et Roush^{15,16} pour expliquer la formation d'un pont triméthylène.

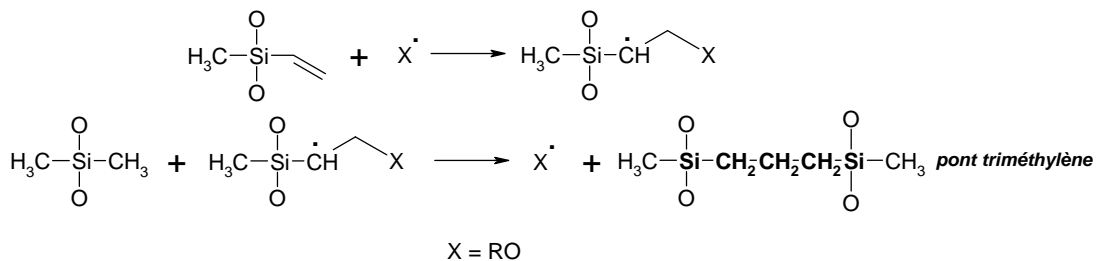


Schéma IV-35 : Proposition de Bork et Roush

La première étape correspond à l'addition d'un radical X^\bullet ($\text{X} = \text{RO}$) sur la double liaison (Schéma IV-35). La deuxième étape d'un tel mécanisme ne correspond à aucune réaction connue de la chimie radicalaire. En effet, il paraît difficile d'envisager la formation d'une liaison C-C, avec élimination d'un radical X^\bullet et migration d'un hydrogène en une ou plusieurs étapes. Ce mécanisme semble donc peu probable, comme nous l'avons déjà indiqué, en raison de la réaction d'addition des radicaux tBuO^\bullet aux doubles liaisons vinyliques beaucoup moins efficaces que les arrachements d'hydrogène à des méthyle.

4. Conclusion

Cette étude sur la décomposition du PTB effectuée dans le PMS-CH₃ montre, qu'en présence d'un groupe vinyle, de nombreuses réactions compétitives interviennent. Leur prépondérance les unes par rapport aux autres est liée à la fois à la quantité de groupes vinyle présents dans le milieu, mais également à celle du peroxyde mis en réaction ainsi que du nombre de groupements SiCH₃ utilisés et donc de la dilution du milieu.

***Partie V. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE PEROXYDES DE DIAROYLE,
DITS « NON SPECIFIQUES » DES GROUPES VINYLE***

L'étude sur la décomposition du peroxyde de di-tert-butyle (PTB), peroxyde « spécifique des groupes vinyle », dans le modèle simplifié des PDMS (PMS-CH₃) nous a conduits à proposer l'intervention de deux mécanismes compétitifs, l'un radicalaire et l'autre carbénique, pour expliquer la formation des divers produits obtenus. Nous allons poursuivre notre travail par une approche similaire réalisée avec le peroxyde de dibenzoyle (PB), peroxyde « non spécifique aux groupes vinyle », afin de comparer ces deux catégories de peroxyde. Compte tenu de l'importance des peroxydes de diaroyles dans la réticulation des silicones, cette étude sera ensuite étendue à la thermolyse du peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyle (PCIB) et du peroxyde de bis-4-méthylbenzoyle (PMeB).

La décomposition de chacun de ces peroxydes a été réalisée dans le PMS-CH₃, à 130°C pendant 6 heures, en travaillant avec les mêmes rapports peroxyde/groupement Si-CH₃ : 1/40 et 1/1320, soit une mole de peroxyde pour respectivement 6,7 et 220 moles de PMS-CH₃. Quel que soit ce rapport, le produit brut de réaction est distillé pour conduire à la séparation d'une fraction de distillation et d'un résidu. Cette fraction est constituée de plusieurs types de produits que nous pouvons classer de la manière suivante :

- ✓ produits aromatiques
- ✓ produits siliciés
- ✓ produits dérivant à la fois du peroxyde et du modèle siloxanique.

1. Etude de la décomposition du PB dans le PMS-CH₃

1.1. Analyse des produits de réaction

Différents composés aromatiques provenant directement de la thermolyse du PB ont été identifiés et dosés par CPG : l'acide benzoïque (PhCO₂H), le benzène (Ph-H), le benzoate de phényle (PhCO₂Ph) et le biphényle (Ph-Ph) (Tableau V-1). Dans le cas de PhCO₂H, sa quantification par un dosage acide-base s'avérant non-reproductible, nous avons procédé à sa méthylation aboutissant à la formation du benzoate de méthyle. Le dosage chromatographique de cet ester permet alors de remonter facilement à la quantité d'acide formée au cours de la réaction.

PB / groupement SiCH ₃ (eq)	<u>PhCO₂H</u> (μmol)	<u>PhH</u> (μmol)	<u>PhCO₂Ph</u> (μmol)	<u>Ph-Ph</u> (μmol)
1 / 40	237	742	36	139
1 / 1320	34	1370	19	19

Tableau V-1 : Résultats quantitatifs des produits aromatiques obtenus à partir d'une mmole de PB décomposée dans le PMS-CH₃

Outre ces composés aromatiques, le 1-benzyl-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane (PMSCH₂-Ph) et le composé **D-Ph** (Figure V-1) ont été identifiés par RMN et CPG/SM. Le benzoate de 1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxanyle (PMSCH₂-O₂CPh) a été identifié sur la seule base de son spectre de masse (CPG/SM). Les résultats quantitatifs de ces produits sont rapportés au Tableau V-2. Soulignons qu'un certain nombre d'approximations en CPG a été effectué sur les coefficients de réponse des composés **D-Ph** et PMSCH₂-O₂CPh, en raison de la difficulté à les obtenir purs (cf partie expérimentale).

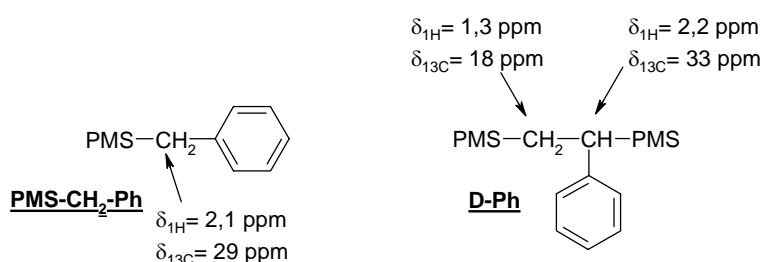


Figure V-1 : Structure des composés PMSCH₂-Ph et D-Ph

PB/groupement SiCH ₃ (eq)	<u>PMSCH₂-Ph</u> (μmol)	<u>PMSCH₂-O₂CPh</u> (μmol)	<u>D-Ph</u> (μmol)
1 / 40	55	42	40
1 / 1320	19	13	34

Tableau V-2 : Résultats quantitatifs des produits PMSCH₂-Ph, PMSCH₂-O₂CPh et D-Ph obtenus à partir d'une mmole de PB décomposée

Des produits siliciés identiques à ceux obtenus lors de l'étude du PTB dans le PMS-CH₃ ont également été détectés (Figure V-2) et dosés (Tableau V-3).

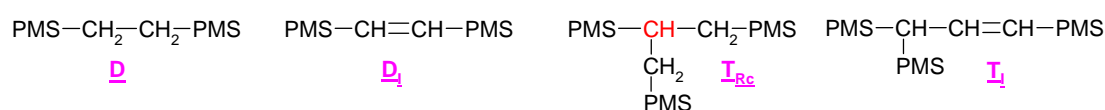


Figure V-2 : Produits siliciés

PB/groupement SiCH ₃ (eq)	D (μmol)	D_I (μmol)	T_{Rc} (μmol)	T_I (μmol)
1 / 40	89	37	44	40
1 / 1320	426	33	49	40

Tableau V-3 : Résultats quantitatifs des produits siliciés obtenus à partir d'une mmole de PB décomposée

Des résidus **R11** et **R12** sont par ailleurs obtenus lorsque le PB est décomposé dans le PMS-CH₃ en utilisant respectivement un rapport PB/groupement Si-CH₃ de 1/40 et 1/1320. Le spectre RMN ¹H du résidu **R11** (Figure V-3) comporte plusieurs signaux :

✓ centré autour de 0 ppm, attribué à des protons de type SiCH₃, groupement mis en évidence par la présence de plusieurs -CH₃ entre 1,7 et 2,5 ppm sur le spectre de RMN ¹³C (Figure V-4)

✓ à 0,9 ppm, correspondant probablement à des protons en α d'un atome de silicium (vraisemblablement Si-CH₂ ou Si-CH)

✓ à 1,3 ppm, signal difficile à attribuer, correspondant peut être aux nombreux groupements -CH₂ et/ou -CH comme le montre le spectre de RMN ¹³C (Figure V-4)

✓ à 2,3 ppm, correspondant probablement à des protons aliphatiques de types « -CH₂-Ph » et « CH-Ph », mis en évidence en RMN ¹³C à 30,5 et 31 ppm (Figure V-4)

✓ entre 6,6 et 8,2 ppm, massif attribué à des protons aromatiques de types « Ph- » et « PhCO₂- ». La présence du carbonyle est, par ailleurs, confirmée à 172,4 ppm sur le spectre de RMN ¹³C (Figure V-4).

Il est à noter que les signaux entre 0,9 et 2,5 ppm correspondent vraisemblablement aux protons des entités servant de liens entre les entités siliciées et les entités aromatiques. Par ailleurs, l'observation en RMN ¹³C (Figure V-4) d'un large signal à 141 ppm indique la présence de plusieurs carbones de type quaternaire, d'après l'analyse DEPT 135, appartenant à des entités aromatiques d'une « structure oligomérique ». Ces analyses RMN ne nous permettent malheureusement pas de déterminer la structure du résidu **R11**.

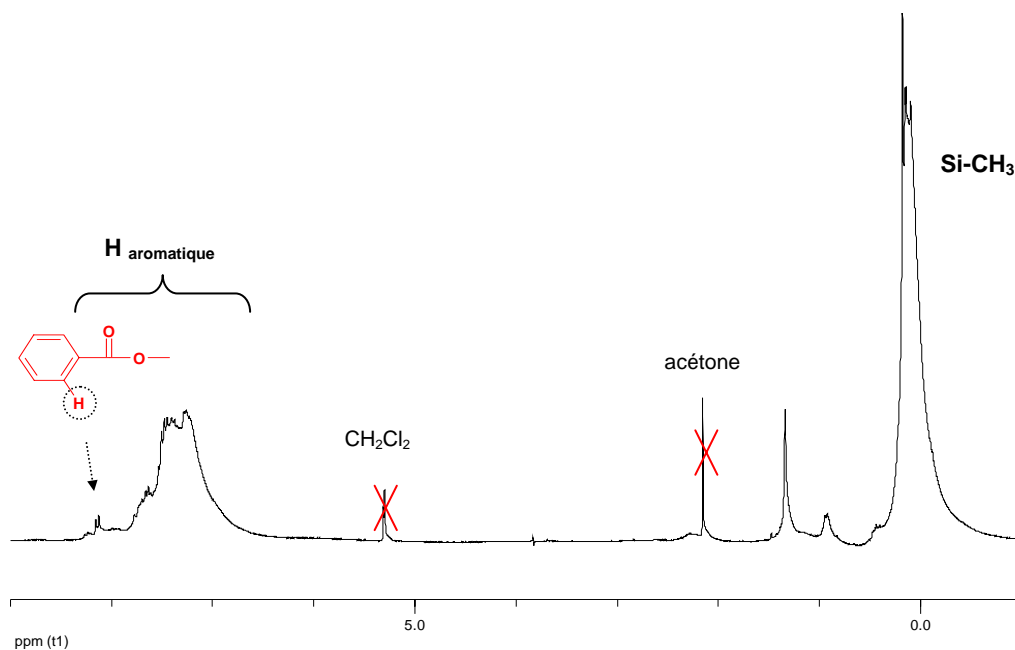


Figure V-3 : Spectre RMN ^1H du résidu R11 dans le CD_2Cl_2

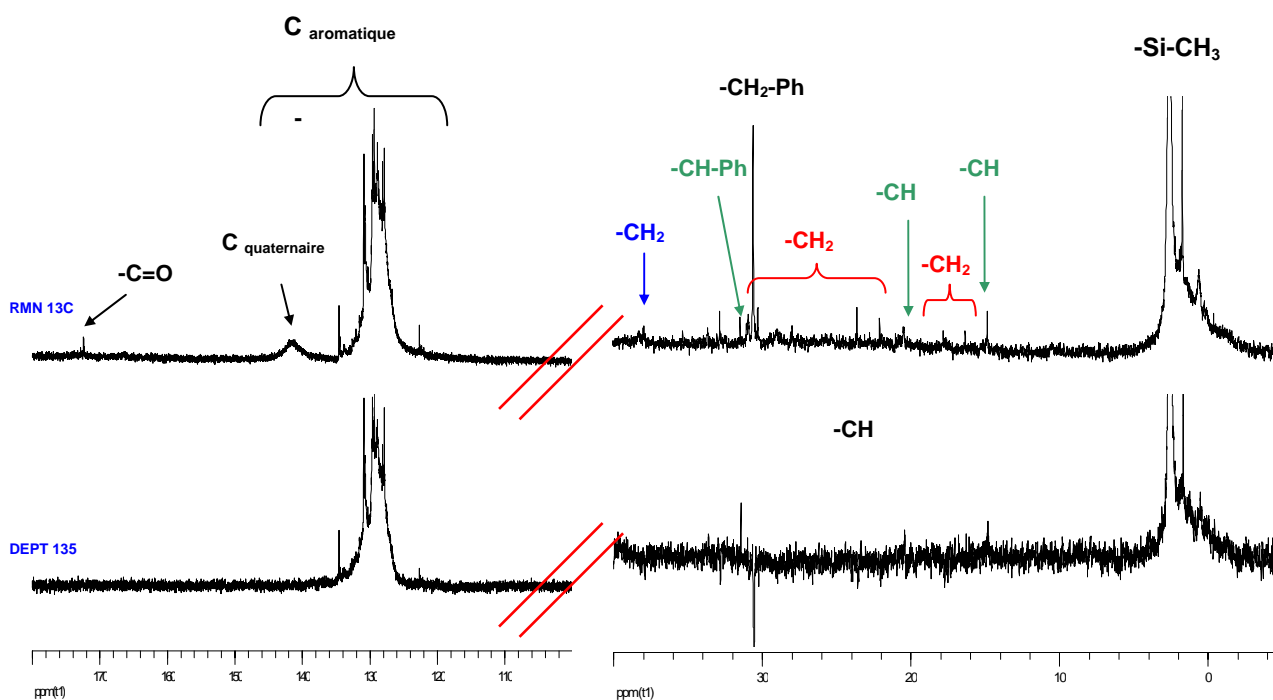


Figure V-4 : Analyses RMN ^{13}C et DEPT 135 du résidu R11 dans le CD_2Cl_2

Afin de déterminer si les entités aromatiques et siliciées appartiennent à une même molécule, une analyse DOSY 2D du résidu **R11** a été réalisée. Cette cartographie DOSY 2D (Figure V-5) reporte dans une direction (F1) les valeurs des coefficients de diffusion de chaque molécule présente dans le milieu analysé et les déplacements chimiques des signaux relatifs aux protons dans la direction F2. Cette analyse montre principalement des signaux, relatifs aux entités aromatiques et siliciées, de coefficients de diffusion très proches (entre 7 et 9). Toutefois, cette étude DOSY 2D ne

nous permet pas de déterminer si les entités aromatiques et siliciées sont connectées les unes aux autres.

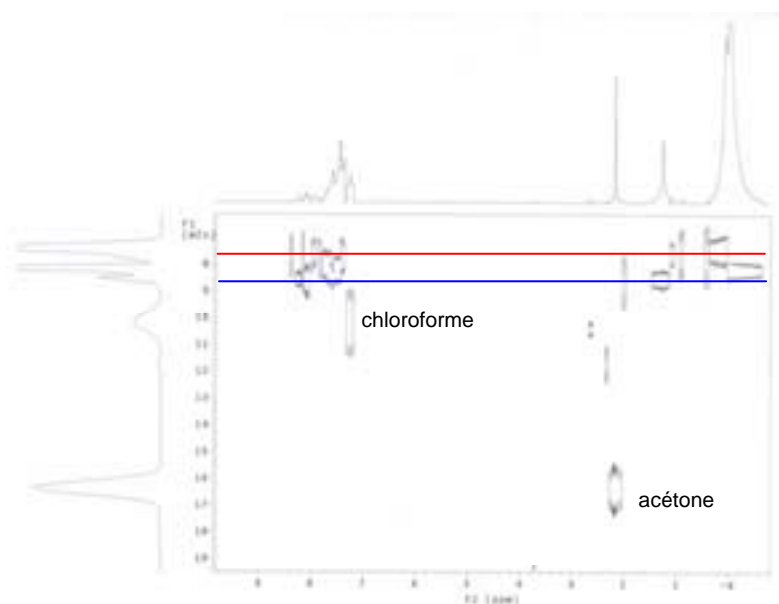


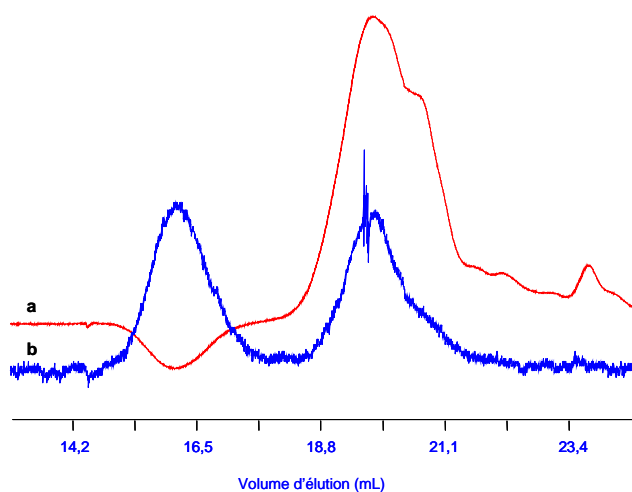
Figure V-5 : Cartographie DOSY 2D du résidu R11

Le résidu **R12** présente des spectres de RMN ^1H et ^{13}C similaires à ceux de **R11**, indiquant qu'il s'agit vraisemblablement des mêmes types de molécules.

Des analyses CES de ces résidus ont été réalisées en utilisant un système de double détection : un réfractomètre et un viscosimètre. Le premier mesure une différence d'indice de réfraction entre le solvant (toluène) et les produits analysés alors que le second mesure une viscosité. Il est à noter que les indices de réfraction du PMS- CH_3 ($n_D^{20} = 1,378$) et des polymères de type PDMS ($n_D^{20} < 1,40$) sont inférieurs à celui du toluène ($n_D^{20} = 1,496$) servant d'éluant. En détection réfractométrique, les pics d'éluion relatifs aux produits siliciés seront par conséquent en sens inverse par rapport à ceux de polymères de squelette carboné comme le polystyrène ($n_D^{20} > 1,50$) alors qu'ils seront dans le même sens en détection viscosimétrique. De par cette différence, l'analyse CES permet ainsi d'identifier la nature des entités majoritaires (aromatiques ou siliciées) pour un pic d'éluion, mais elle ne permet en aucun cas de déterminer si des entités aromatiques et siliciées sont liées les unes aux autres.

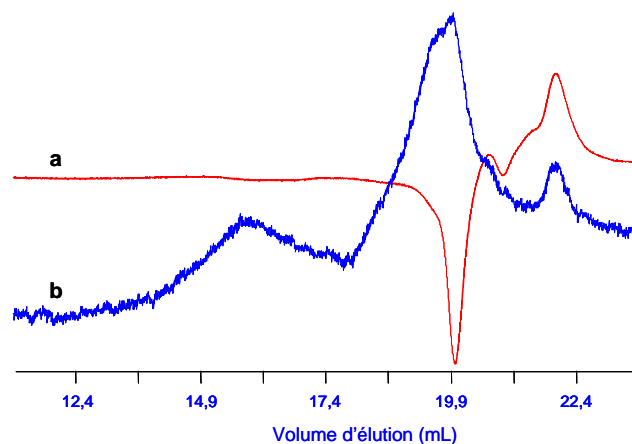
Dans le cas du résidu **R11**, nous observons (Figure V-6) deux populations distinctes, l'une comportant majoritairement des entités siliciées ($V_{\text{éluion}}$ autour de 16,5 mL) et l'autre constituée principalement d'entités aromatiques ($V_{\text{éluion}}$ autour de 20 mL). En ce qui concerne le résidu **R12**,

l'étude CES (Figure V-7) montre au moins deux populations, dont la principale ($V_{\text{élution}}$ autour de 20 mL) correspond à des entités siliciées.



a- détection par un réfractomètre
b- détection par un viscosimètre

Figure V-6 : Chromatogrammes CES du résidu R11



a- détection par un réfractomètre
b- détection par un viscosimètre

Figure V-7 : Chromatogrammes CES du résidu R12

Bien que ces résidus correspondent à un mélange de produits, il nous paraît intéressant d'aller un peu plus loin dans les analyses RMN, afin de faire une étude comparative selon les conditions de réaction. Au vu du spectre RMN ^1H (Figure V-3), il apparaît que les entités « PhCO_2- » sont en faibles proportions par rapport aux groupements « $-\text{Ph}$ », si l'on considère les intégrations relatives des signaux aromatiques. Pour la suite, nous admettrons donc que les résidus ne comportent que des groupements « $-\text{Ph}$ » et des motifs « $-\text{CH}_2-\text{PMS}$ ». Dans ces conditions, nous pouvons estimer leurs nombres (Tableau V-4) en tenant compte des intégrations relatives des signaux (H aromatiques et $\text{Si}-\text{CH}_3$) du spectre RMN ^1H et de la masse des résidus. Les proportions relatives molaires calculées pour les entités aromatiques et siliciées corroborent les résultats observées en CES.

PB / groupement SiCH_3 (eq)	Nom du résidu	Résidu (mg)	Entités « aromatiques » (μmol)	Entités « $-\text{CH}_2-\text{PMS}$ » (μmol)
1 / 40	R11	28	178 (66%) ^a	91 (34%) ^a
1 / 1320	R12	8	20 (32%) ^a	42 (68%) ^a

a : proportion molaire relative

Tableau V-4 : Résultats quantitatifs des résidus **R11** et **R12** obtenus à partir d'une mmole de PB décomposée

1.2. Mise en évidence de l'origine radicalaire des oligomères

L'utilisation du TEMPO comme piège à radicaux dans le cas du PB s'avérant inefficace pour la mise en évidence de l'origine radicalaire des "produits lourds", en raison de la décomposition induite du PB qu'il provoque, nous avons envisagé l'emploi du 2,4-diphényl-4-méthyl-1-pentène (dimère de α -méthylstyrène, MSD), connu dans la littérature¹ pour son efficacité lors du piégeage de radicaux aryle et aroyloxyde (Schéma V-1).

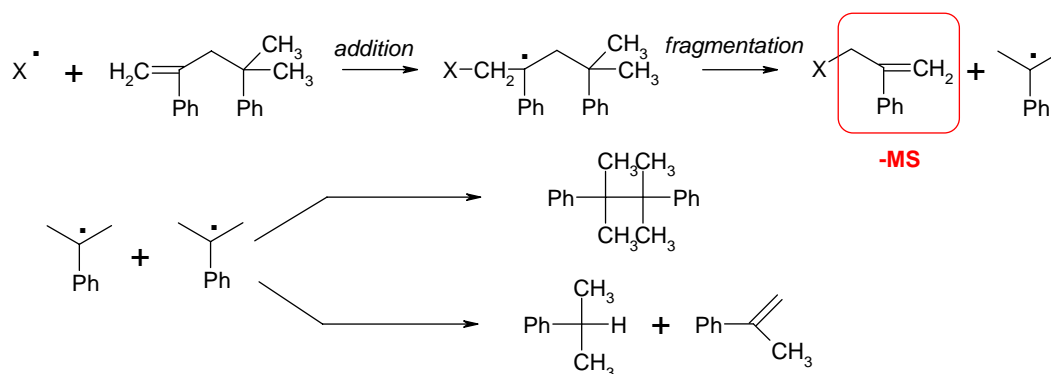


Schéma V-1 : Réaction d'addition avec le 2,4-diphényl-4-méthyl-1-pentène (MSD) avec $X = PhCO_2, Ph, PMS-CH_2^\bullet$

La thermolyse du PB dans le PMS-CH₃ a donc été réalisée en présence de MSD, à 130°C, pendant 6 heures en utilisant les rapports molaires PB/MSD/PMS-CH₃ : 1 / 2 / 10. Après réaction, l'analyse CPG/SM du mélange réactionnel nous permet de distinguer la formation des composés PhCO₂-MS, Ph-MS et PMS-CH₂-MS (Figure V-8).

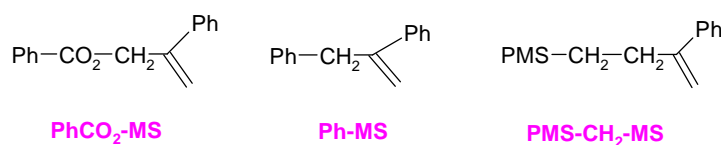


Figure V-8 : Structure des composés PhCO₂-MS, Ph-MS et PMS-CH₂-MS

L'identification de ces composés montre que les radicaux PhCO₂[•], Ph[•], PMS-CH₂[•] ont bien été formés au cours de la décomposition du PB dans le PMS-CH₃ et piégés par le MSD par une réaction d'addition des radicaux sur la double liaison du MSD, suivie d'une fragmentation (Schéma V-1).

Après distillation du mélange réactionnel, un résidu a été isolé. L'identification de sa structure par RMN s'avère délicate. Toutefois, nous pouvons remarquer qu'il comporte très peu d'entités « -CH₂-PMS » et beaucoup de motifs provenant du MSD. La comparaison des spectres RMN¹H de ce résidu et de **R11** (provenant de la thermolyse du PB dans le seul PMS-CH₃) nous

¹ Y.Watanabe, H.Ishigaki, H.Okada et S.Suyama, Polymer Journal, 29(4), 336-369 (1997) et Polymer Journal, 29(8), 693-696, (1997)

permet d'affirmer qu'ils sont différents. Il est néanmoins difficile d'aller plus loin. Cela ne permet cependant, en aucun cas, de conclure sur l'origine radicalaire des « produits lourds » des résidus **R11** et **R12**.

1.3. Discussion des résultats

Comme nous l'avons vu dans les généralités sur les peroxydes, le PB peut se décomposer spontanément, aboutissant d'abord à la formation de radicaux benzoyloxy (PhCO_2^\bullet) et par décarboxylation de ces derniers à des radicaux Ph^\bullet . L'obtention de PhCO_2H et PhH prouve que les radicaux PhCO_2^\bullet et Ph^\bullet sont formés et sont capables de réagir dans le milieu par arrachement d'hydrogène.

Nous pouvons aussi envisager la décomposition induite du PB par l'un et/ou l'autre de ces radicaux (Schéma V-2). Cependant, l'absence de $\text{Ph-CO}_2\text{-Ph-CO}_2\text{H}$ et $\text{Ph-Ph-CO}_2\text{H}$ en CPG montre que celle-ci n'intervient pas.

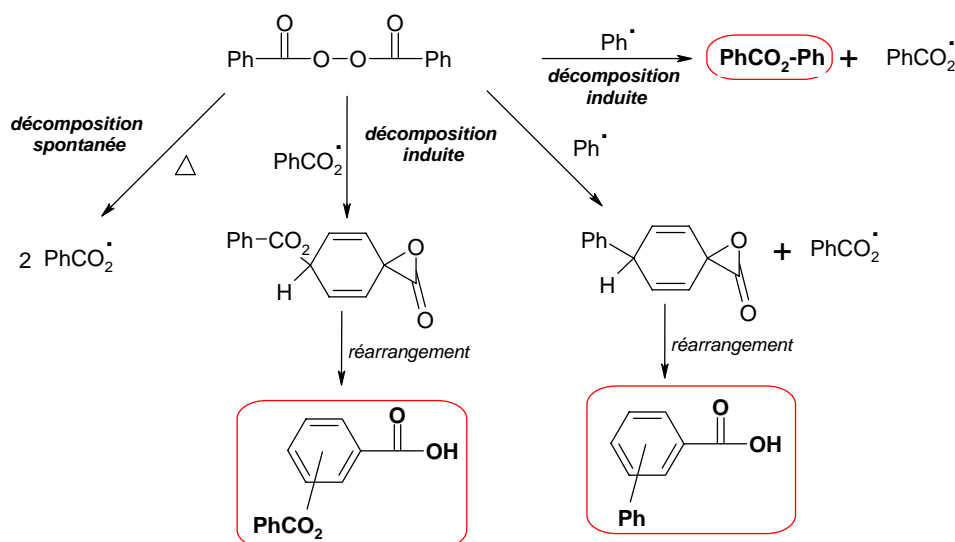


Schéma V-2 : Décomposition du PB

La formation de PhCO_2Ph peut s'expliquer par la décomposition induite du PB (attaque des radicaux Ph^\bullet sur la liaison peroxydique, Schéma V-2) et/ou par le couplage des radicaux PhCO_2^\bullet et Ph^\bullet (Schéma V-3). Remarquons, toutefois, qu'une réaction de substitution aromatique sur le benzène par les radicaux PhCO_2^\bullet pourrait également conduire à la formation de PhCO_2Ph . Sa production en quantités similaires et faibles ($\text{Rdt} < 4\%$) avec les deux rapports PB/Si- CH_3 (Tableau V-1) exclut l'existence d'une décomposition induite du peroxyde.

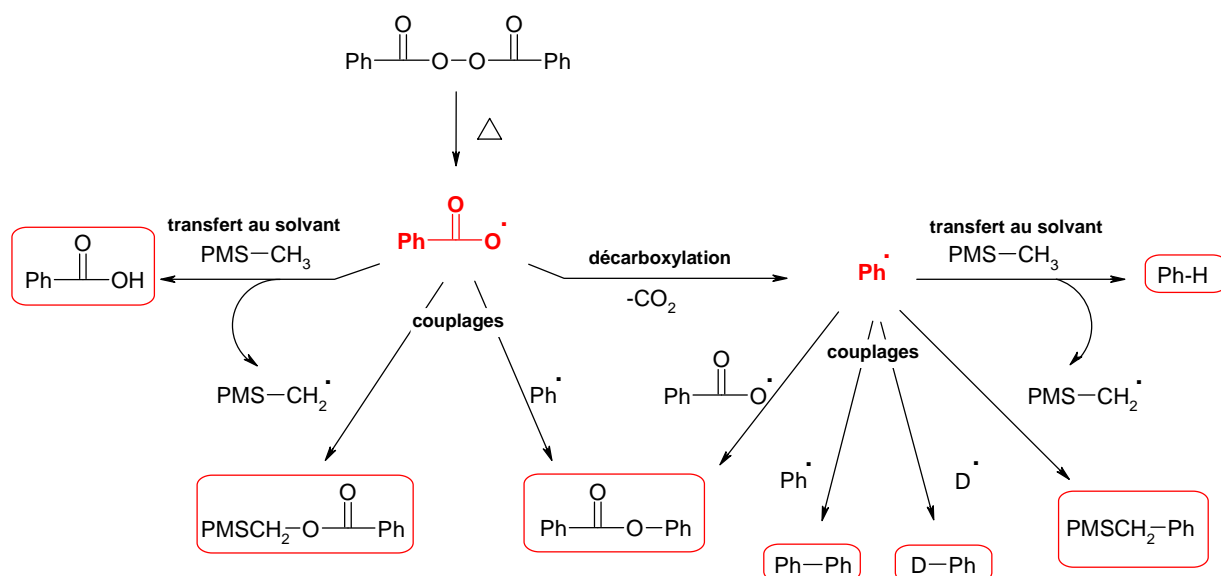


Schéma V-3 : Produits de décomposition thermique du PB

La formation de $\text{PMS-CH}_2\text{-O}_2\text{CPh}$ pourrait résulter d'une attaque des radicaux PMS-CH_2^\bullet sur la liaison O-O du peroxyde. Cette hypothèse est éliminée du fait de la faible variation de la production de ce composé avec la quantité de peroxyde utilisée (Tableau V-2). Par conséquent, $\text{PMS-CH}_2\text{-O}_2\text{CPh}$ est certainement produit par couplage radicalaire (Schéma V-3). Une telle réaction entre les radicaux Ph^\bullet et les radicaux silylalkyle (PMS-CH_2^\bullet et D^\bullet), conduisant respectivement à la formation de $\text{PMSCH}_2\text{-Ph}$ et D-Ph , pourrait conforter une telle hypothèse. Toutefois ces derniers pourraient aussi résulter d'une réaction de substitution aromatique sur le benzène (Schéma V-6).

En résumé, la faible variation des quantités de produits formés avec la concentration en peroxyde montre que la décomposition induite du PB est probablement négligeable devant sa décomposition spontanée.

La formation des différents composés aromatiques identifiés peut s'expliquer par les évolutions possibles des radicaux issus de l'homolyse de la liaison peroxydique (Schéma V-3). Le biphenyle peut résulter d'une réaction de couplage symétrique des radicaux Ph^\bullet mais également d'une réaction de substitution aromatique au niveau du benzène². Ce type de réaction sera clairement mis en évidence lors de l'étude de décomposition des PCIB et PMeB dans le PMS-CH_3 .

Compte tenu des mécanismes de formation de ces produits, nous avons établi le bilan en entités aromatiques « PhCO_2 et Ph » (Tableau V-5) à l'issue de la décomposition d'une millimole de PB, en considérant le nombre d'entités « PhCO_2 » et « Ph » présentes dans les composés aromatiques de la façon suivante :

$$\text{Nombre d'entités « aromatique »} = n_{PhCO_2H} + n_{PhH} + 2 n_{PhCO_2Ph} + 2 n_{PhPh} + n_{PMSCH_2-O_2CPh} \\ + n_{PMSCH_2-Ph} + n_{D-Ph} + n_{Ph \text{ résidu}}$$

PB / groupement SiCH ₃ (eq)	Entités « -O ₂ CPh + Ph » (μmol)	Bilan en aromatique ^a (%)
1 / 40	1644	82%
1 / 1320	1566	78%

$$^a \text{ bilan aromatique} = \frac{\text{entités "-O}_2\text{CPh + Ph"} }{2 \times n_{PB}}$$

Tableau V-5 : Bilan aromatique obtenu à partir d'une mmole de PB décomposée

Ces calculs font apparaître un bilan incomplet en radicaux issus du peroxyde quel que soit le rapport PB/groupement SiCH₃ utilisé. Toutefois, il est important de souligner, d'une part, la présence de nombreux petits pics en CPG correspondant à des produits formés en très petites quantités au cours de la réaction. Ces composés non identifiés pourraient comporter des « entités aromatiques » dont nous n'avons pas tenu compte dans notre bilan. D'autre part, lors des dosages chromatographiques, rappelons qu'un certain nombre d'approximations (cf partie expérimentale) a été fait au niveau des coefficients de réponse des composés PMSCH₂-O₂Ph et D-Ph. Par ailleurs, il est nécessaire de rappeler que le nombre d'entités aromatiques présentes dans le résidu a été calculé à partir d'une hypothèse de constitution unique du résidu par des entités « Ph » et des motifs « -CH₂PMS ». Par conséquent, ce calcul peut s'avérer erroné car nous n'avons pas tenu compte des réactions de substitutions aromatiques² sur le benzène ou d'autres composés aromatiques pouvant mener à la formation de « produits lourds ». En effet, des composés de « hauts poids moléculaires » ont été identifiés par Lynch et Pausacker³ et Walling⁴, lors de la thermolyse du PB dans le benzène. Ils ont conclu que les radicaux Ph• réagissaient sur le benzène pour former des radicaux phénylcyclohexadiényle (Schéma V-4) susceptibles de dimériser conduisant ainsi à plusieurs isomères. Cette dimérisation peut être suivie d'une réaction de déshydrogénation comme l'ont montré Pausacker⁵ et De Tar⁶ par l'identification de quaterphényle (Schéma V-5).

² J.Perkins, Free Radicals, J.K.Kochi, vol II, chap.16, Wiley Interscience, New York, (1973)

³ B.M.Lynch, K.H.Pausacker, Aust.J.Chem., 10, 40, (1957)

⁴ C.Walling, Free Radicals in solution, Wiley, New York, 483, (1957)

⁵ K.H.Pausacker, Aust.J.Chem., 10, 49, (1957)

⁶ D.F.De Tar, R.A.Long, J.Rendleman, J.Bradley, et P.Duncan, J.Amer.Chem.Soc., 89, 4051-4057, (1967)

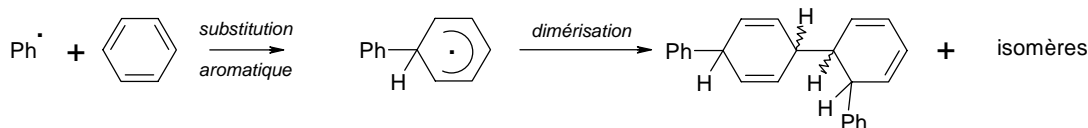


Schéma V-4 : Réaction des radicaux phénylcyclohexadiényle

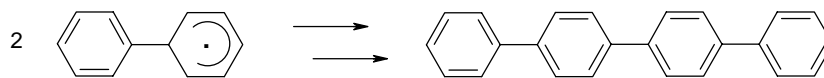


Schéma V-5 : Obtention de quaterphényle

Ainsi, la balance en aromatique peut avoir été sous-estimée lors des calculs du nombre d'entités aromatiques dans les résidus (considération de 5H au lieu de 4 par noyau présent).

Il importe de remarquer que les composés PhCO_2H et PhH sont formés majoritairement par rapport aux autres produits aromatiques (Tableau V-1). Ceci indique que le transfert d'hydrogène est plus important que les autres réactions qui donnent les radicaux engendrés par la décomposition du peroxyde (Schéma V-3) et cela quelle que soit la concentration de ce dernier.

Afin d'appréhender un peu mieux le comportement des radicaux benzoyloxy, il est intéressant de tenter d'estimer le pourcentage de radicaux PhCO_2^\bullet évoluant par décarboxylation. Pour cela, il faudrait être capable de comptabiliser en toute rigueur les composés comportant des entités « PhCO_2 » par rapport à tous les produits aromatiques formés. Un tel calcul rigoureux n'est malheureusement pas envisageable, en particulier, en raison de la difficulté à déterminer la structure des résidus. Toutefois, si l'on se réfère aux seules proportions en PhCO_2H , PhH (produits majoritaires issus du peroxyde, Tableau V-1), la réaction de décarboxylation paraît prépondérante. Elle est essentiellement en compétition avec la production d'acide benzoïque (12 et 2%)⁷ par arrachement d'hydrogène au solvant (Schéma V-3). Le rapport des vitesses de ces réactions peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{V_{\text{décarboxylation}}}{V_{\text{transfert}}} = \frac{k_{\text{décarboxylation}}}{k_{\text{transfert}}} \times \frac{1}{[\text{PMS} - \text{CH}_3]}$$

Ce rapport doit être indépendant de la quantité en peroxyde utilisée et par conséquent le rapport $\text{PhH}/\text{PhCO}_2\text{H}$ doit être constant quelle que soit la quantité de PB employée, or celui-ci varie avec la concentration en peroxyde (Tableau V-6). Notons, en effet, que la formation de PhCO_2H est beaucoup plus importante en travaillant avec un rapport de PB/SiCH_3 de 1/40 (Tableau V-1).

⁷ Rendements de formation relativement au PB mis en jeu obtenus lors des essais utilisant des rapports PB/SiCH_3 de 1/40 et 1/1320

PB / groupement SiCH ₃	$\frac{PhH}{PhCO_2H}$
1 / 40	3
1 / 1320	40

Tableau V-6 : Calcul du rapport PhH/PhCO₂H

Afin d'expliquer l'augmentation de PhCO₂H avec la concentration peroxydique, il est nécessaire d'envisager la présence de plusieurs autres réactions des radicaux PhCO₂[•] en compétition avec l'arrachement d'hydrogène au PMS-CH₃ :

➤ Réaction de dismutation lors de l'étape de réaromatisation :

A forte concentration en radicaux issus du peroxyde, d'avantage de réactions de substitution aromatique (S_{HAT}) sont susceptibles de se produire, soit au niveau du benzène (Schéma V-6), soit sur n'importe quel composé comportant un noyau aromatique. Les radicaux phénylcyclohexadiényle impliqués dans ces réactions, étant de bons donneurs d'hydrogène, peuvent réagir avec les radicaux PhCO₂[•] par dismutation lors de l'étape de réaromatisation, comme l'a montré De Tar^{6,8}. L'existence de telles réactions est en accord avec l'augmentation des composés PhCO₂Ph et PhPh (Tableau V-1), mais également avec la présence d'une plus grande quantité d'entités aromatiques dans le résidu **R11** que **R12** (Tableau V-4).

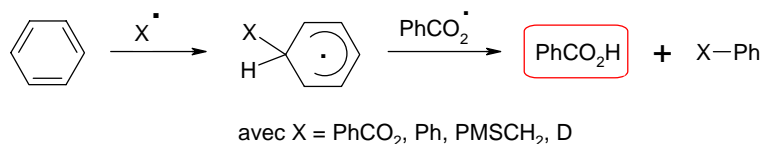


Schéma V-6 : Réactions de substitution aromatique et de dismutation (réaromatisation)

➤ Réaction de dismutation avec les radicaux silylalkyle :

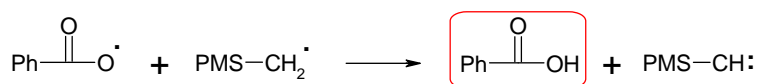


Schéma V-7 : Réaction de dismutation avec les radicaux silylalkyle

Cette réaction de dismutation entre les radicaux PhCO₂[•] et PMSCH₂[•] produirait un silylcarbène dont l'évolution peut expliquer la production des composés **D_I** et **T_I** au cours de la thermolyse du PB. La transposition de leur mécanisme de formation, avancé lors de l'étude de décomposition du PTB dans le PMS-CH₃, conduit à la proposition du Schéma V-8 pour expliquer l'obtention de ces composés.

⁸ D.F. De Tar, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4058-4068, (1967)

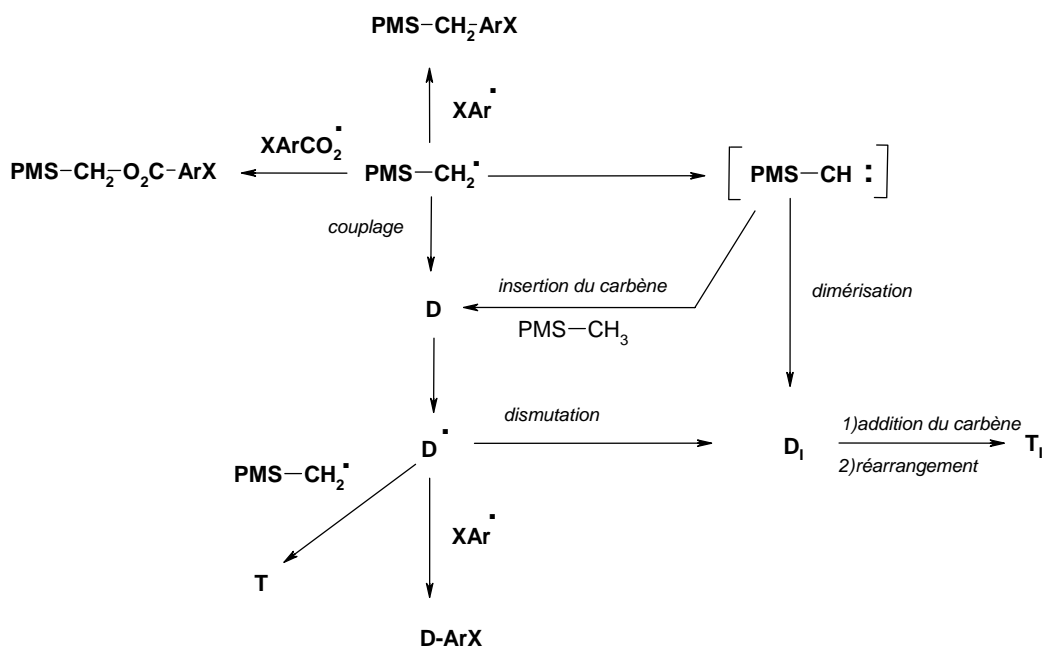


Schéma V-8 : Formation des produits de distillation dans la décomposition du PB (X=H)

L'obtention de produits siliciés identiques à ceux obtenus lors de l'étude avec le PTB (D, T_{RC}, D_I et T_I) nous permet d'envisager l'existence des deux mécanismes (Schéma V-8), l'un radicalaire et l'autre carbénique. Toutefois, la comparaison des analyses RMN des résidus R11 et R4 obtenus respectivement lors de la thermolyse du PB et PTB dans le PMS-CH₃ montre qu'ils sont très différents. Compte tenu de l'absence d'oligomères d'unités répétitives -CH(PMS)- et de bouts de chaînes -CH=CH-PMS dans R11, il semble que le mécanisme faisant intervenir un carbène soit minime devant la voie radicalaire dans le cas du PB et qu'il s'arrête à la formation du trimère T_I même lorsque le rapport PB/groupement SiCH₃ est le plus élevé.

En résumé, parmi ces réactions compétitives (S_{HAr} (Schéma V-6) ou dismutation (Schéma V-7)), les réactions de substitution aromatique, au niveau des produits de décomposition formés, doivent être retenues pour expliquer l'augmentation de PhCO₂H avec la concentration peroxydique.

Afin d'appréhender un peu mieux le comportement du PB en tant qu'amorceur, nous avons tenté d'estimer son efficacité d'amorçage (Eff_{Am}), c'est-à-dire la capacité des radicaux issus du peroxyde (PhCO₂• et Ph•) à arracher un hydrogène au milieu. La formation de PhCO₂H et PhH traduit cette capacité des radicaux PhCO₂• et Ph• à arracher un hydrogène au substrat PMS-CH₃ mais également à n'importe quel composé donneur d'hydrogène présent dans le milieu (existence de réactions de substitution aromatique, préalablement signalées). Compte tenu que PhCO₂H et PhH représentent la majeure partie des produits identifiés, nous allons admettre que leur formation

traduit les capacités des radicaux issus du peroxyde à arracher un hydrogène uniquement au PMS-CH₃, en raison des quantités très importantes de ces produits relativement aux entités aromatiques présentes dans les résidus. L'efficacité d'amorçage (Eff_{Am}) du peroxyde PB (X=H) pourra alors être exprimée par la relation :

$$Eff_{Am} = \frac{\text{moles de } (XArCO_2H \text{ et } XArH)}{2 \times \text{moles de peroxyde}}.$$

Par ailleurs, le bilan en radicaux PMS-CH₂[•] produits par réaction d'arrachement d'hydrogène au PMS-CH₃ formés dans le milieu traduit également l'efficacité d'amorçage du PB. Ce bilan a alors été calculé en considérant les divers produits de réaction formés comportant une entité « PMS-CH₂ », à partir de la relation suivante :

$$\begin{aligned} \text{nombre de radicaux } PMSCH_2^{\bullet} &= 2 \times n_D + 2 \times n_{DI} + 3 \times n_{TRc} + 3 \times n_{TI} + n_{PMSCH_2ArX} + n_{PMSCH_2-O_2CArX} + 2 \times n_{DArX} \\ &+ \text{nombre d'entités "-CH}_2\text{PMS" présentes dans le résidu} \end{aligned}$$

$$\text{et } Eff_{SiCH_2} = \frac{\text{nombre de radicaux } PMSCH_2^{\bullet}}{2 \times \text{moles de peroxyde}}.$$

Peroxyde/groupement SiCH ₃ (eq)	1/40	1/1320
Eff_{Am}	49%	70%
Eff_{SiCH_2}	39%	66%

Tableau V-7 : Calcul de l'efficacité d'amorçage du PB

Les résultats du Tableau V-7 indiquent des valeurs similaires pour les deux manières de calculer l'efficacité d'amorçage du PB. Nous retiendrons donc qu'à forte concentration en peroxyde, l'efficacité du PB en tant qu'amorceur est environ 44%, alors qu'à faible concentration peroxydique elle est plus élevée (autour de 68%).

Afin de comparer les résultats obtenus dans cette réaction-modèle avec la réticulation des silicones, nous allons considérer le PB en tant qu'agent de réticulation. Dans les silicones, l'efficacité de l'agent de réticulation peut se traduire par le nombre de ponts Si-CH₂-CH₂-Si créés par couplage radicalaire des radicaux silylméthyle (Schéma V-9).

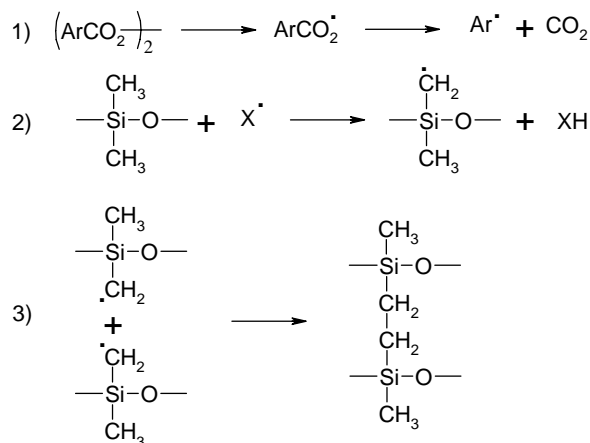


Schéma V-9 : Mécanisme de réticulation des polydiméthylsiloxanes par un peroxyde de diaroyle décrit dans la littérature^{9,10}, (X= ArCO₂ ou Ar)

Dans le cas du modèle silicié, l'efficacité ($\text{Eff}_{\text{C-C}}$) du PB à créer des liaisons C-C sera estimée en établissant un bilan en nombre de liaisons C-C créées à partir du modèle silicié. En effet, l'identification d'autres produits que le déhydrodimère **D** résultant de la création d'autres liaisons C-C entre les entités PMS-CH₃ nous amène à faire un bilan plus complet des liaisons C-C ainsi créées. La structure des résidus de distillation n'étant pas élucidée, notre calcul repose uniquement sur la formation du dimère **D** et du trimère **T_{Rc}**. Nous avons donc estimé l'efficacité du peroxyde à créer des liaisons C-C relativement au peroxyde mis en jeu ($\text{Eff}_{\text{C-C}}$) à partir de la relation :

$$\text{Eff}_{\text{C-C}} = \frac{n_D + 2 \times n_{\text{Trc}}}{n_{\text{peroxyde}}}$$

Peroxyde/groupement SiCH ₃	1/40	1/1320
$\text{Eff}_{\text{C-C}}$	18%	52%

Tableau V-8 : Estimation de l'efficacité du PB à créer des liaisons C-C

Dans nos conditions de réaction et en considérant uniquement les produits **D** et **T_{Rc}**, le PB apparaît être plus efficace pour créer des liaisons C-C, lorsqu'il est utilisé en faible concentration. Nous retiendrons donc qu'à forte concentration en peroxyde, l'efficacité $\text{Eff}_{\text{C-C}}$ du PB en tant qu'agent de réticulation est de l'ordre de 20%, alors qu'à faible concentration peroxydique elle est plus élevée (environ 52%). Soulignons que cette efficacité $\text{Eff}_{\text{C-C}}$ est certainement sous-estimée car la création des liaisons C-C dans le résidu n'est pas pris en compte.

En résumé, cette étude nous a permis d'identifier de nombreux produits de décomposition du PB dans le PMS-CH₃ et d'en étudier leur formation. L'obtention de « produits lourds »

⁹ D.R.Thomas, Siloxane Polymers, S.J.Claron et J.A.Semlyen editors, New Jersey, 567-611, (1993)

¹⁰ J.C.Capriano et R.F.Macander, Rubber Technology, 3ème édition, Reinhold, NewYork, 375-409, (1987)

PCIB dans le PMS-CH₃, confirme la nécessité de limiter l'usage de ce peroxyde et par conséquent d'en trouver un substitut.

PCIB / SiCH ₃ (eq)	<u>Cl₂Ar-CO₂H</u> (μmol)	<u>Cl₂Ar-H</u> (μmol)	<u>Cl₂Ar-CO₂ArCl₂</u> (μmol)	<u>ClAr_A</u> (μmol)	<u>ClAr_B</u> (μmol)	<u>ClAr_C</u> (μmol)
1 / 40	375	389	49	122	12	31
1 / 1320	189	632	6	20	3	4

Tableau V-9 : Résultats quantitatifs des produits aromatiques obtenus à partir d'une mmole de PCIB décomposée dans le PMS-CH₃

Les composés PMSCH₂-ArCl et D-ArCl (Figure V-10) de masse molaire respective 306 et 466 g/mol ont également été observés (CPG/SM) et dosés (Tableau V-10).

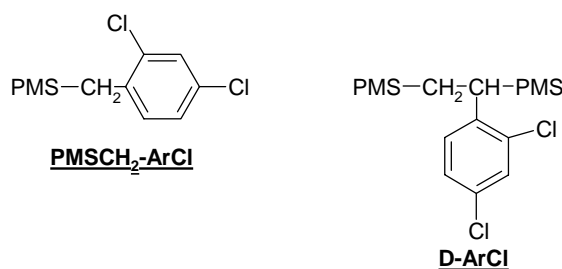


Figure V-10 : Structure des composés PMSCH₂-ArCl et D-ArCl

PCIB / SiCH ₃ (eq)	<u>PMSCH₂-ArCl_A</u> (μmol)	<u>D-ArCl</u> (μmol)
1 / 40	37	34
1 / 1320	6	37

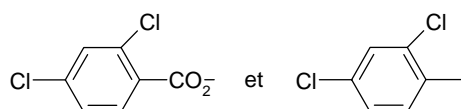
Tableau V-10 : Résultats quantitatifs des PMSCH₂ArCl_A et D-ArCl obtenus à partir d'une mmole de PCIB décomposée dans le PMS-CH₃

Il est à noter que, parmi les produits de réaction issus à la fois du peroxyde et du siloxane, nous n'avons pas détecté la présence de composés de type PMSCH₂-O₂CArX en CPG/SM, contrairement au cas du PB. En revanche, les mêmes produits siliciés (D, T_{RE}, D_I et T_I) ont été détectés et dosés (Tableau V-11).

PCIB / SiCH ₃ (eq)	D (μmol)	D_I (μmol)	T_{Rc} (μmol)	T_I (μmol)
1/40	39	33	37	36
1/1320	185	38	52	traces

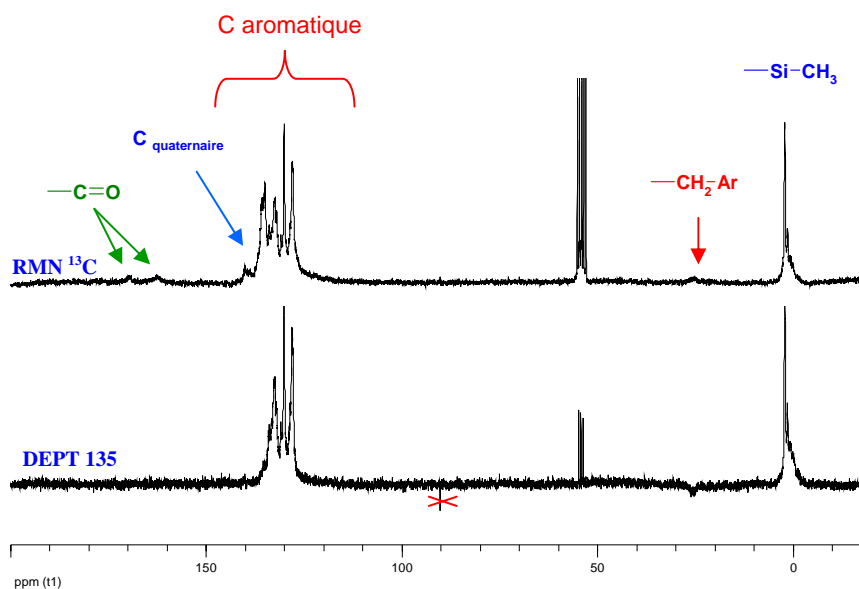
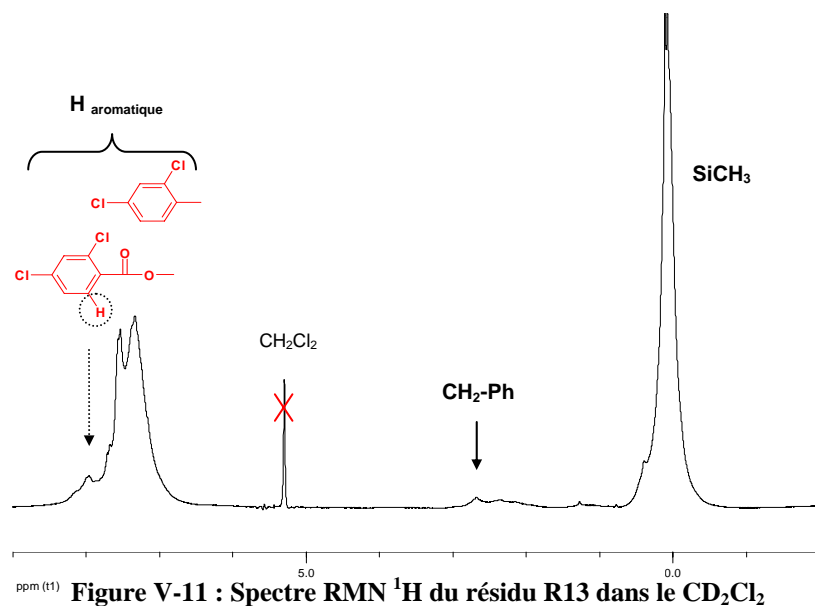
Tableau V-11 : Résultats quantitatifs des produits de distillation **D, **T_{Rc}**, **D_I** et **T_I** obtenus à partir d'une mmole de PCIB décomposée dans le PMS-CH₃**

Des résidus de distillation **R13** et **R14** sont également obtenus, lorsque le PCIB est décomposé dans le PMS-CH₃ en utilisant respectivement des rapports PCIB/groupement Si-CH₃ de 1/40 et 1/1320. Les études RMN ¹H (Figure V-11) et ¹³C (Figure V-12) montrent la présence de groupements SiCH₃ ($\delta_{1H} \approx 0$ ppm et $\delta_{13C} \approx 0,5-1,7$ ppm) ainsi que d'entités aromatiques de type :



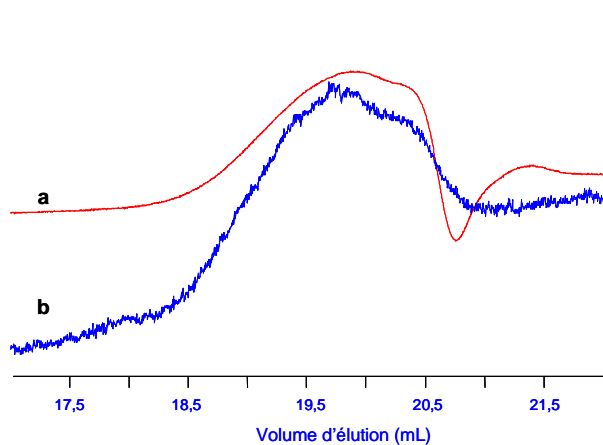
En RMN ¹H, le massif correspondant à de telles entités se situe entre 6,8 et 8,2 ppm. Le signal vers 8 ppm correspond aux protons aromatiques en β d'un carbonyle. D'après le spectre RMN ¹³C (Figure V-12), il existe deux types de -C=O à 165 et 170 ppm. Le large massif entre 127 et 132 ppm révèle la présence de nombreux -CH aromatiques. Par ailleurs, des carbones aromatiques porteurs d'un atome de Cl sont mis en évidence à 134 ppm par la RMN ¹³C et le DEPT 135. Le large pic à 22 ppm est, quant à lui, attribué à des groupements Si-CH₂ liés à des entités aromatiques. Ceci est confirmé en RMN ¹H par le signal centré à 2,7 ppm.

La détermination des liens de connection entre chaque entité (aromatique et siliciée) s'avère toutefois délicate par RMN. Compte tenu des spectres RMN ¹³C et DEPT 135 (Figure V-12), nous pouvons toutefois envisager l'enchaînement Si-CH₂-Ar comme étant un des liens possibles.



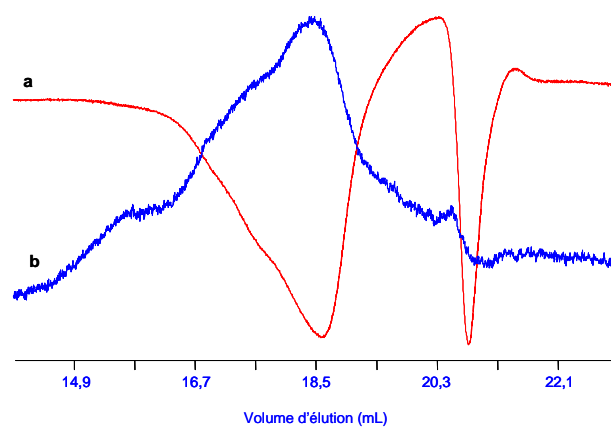
Les résidus **R13** et **R14** ont également été analysés par CES, comme nous l'avons effectuée avec le PB. Dans le cas de **R13**, la Figure V-13 montre la présence de deux populations qui éluent à des volumes d'élution très proches ($V_{\text{élution}} = 20$ et $20,5$ mL). La première est constituée majoritairement d'entités aromatiques (pic d'élution positif en détection RI) alors que la seconde qui se superpose avec la fin d'élution du premier pic est de nature majoritairement siliciée. En ce qui concerne **R14** (Figure V-14), il s'avère plus délicat de conclure sur le nombre de populations constituant ce résidu en raison des effets de recouvrements des pics positif(s) et négatif(s) en détection RI. Le chromatogramme **b** de cette Figure V-14 obtenu par viscosimétrie étant très large ne nous permet pas de distinguer les différentes populations. Il importe, tout de même, de souligner

la nette différence entre les deux résidus, l'un semble constitué majoritairement d'entités aromatiques (**R13**) et l'autre d'entités siliciées (**R14**).



a- détection par un réfractomètre
b- détection par un viscosimètre

Figure V-13 : Chromatogrammes CES du résidu R13



a- détection par un réfractomètre
b- détection par un viscosimètre

Figure V-14 : Chromatogrammes CES du résidu R14

Il paraît par ailleurs intéressant de déterminer la proportion d'entités aromatiques ($-O_2CArCl_2$ et $-ArCl_2$) par rapport aux entités siliciées « $-CH_2-PMS$ ». Toutefois, il s'avère délicat de doser précisément les quantités respectives des entités $-O_2CArCl_2$ et $-ArCl_2$ à partir des intégrations de leur signal sur le spectre RMN 1H (Figure V-11, mauvaise séparation des pics, d'où une erreur d'intégration non négligeable). Nous pouvons tout de même remarquer la plus faible proportion en entités « $-O_2CArCl_2$ » par rapport aux entités « $-ArCl_2$ ». Dès lors, afin d'évaluer les proportions aromatiques/siliciées dans le résidu, nous négligerons les entités $-O_2CArCl_2$ dans le calcul du nombre d'entités aromatiques ($-ArCl_2$) et de motifs « $-CH_2-PMS$ » contenus dans les résidus (Tableau V-12), en prenant en compte les intégrations relatives des signaux du spectre 1H et les masses de résidu.

PCIB / groupement $SiCH_3$ (eq)	Nom du résidu	Résidu (mg)	Entités « aromatiques » (μmol)	Entités « $-CH_2-PMS$ » (μmol)
1 / 40	R13	93	517 (82%) ^a	114 (18%) ^a
1 / 1320	R14	70	284 (62%) ^a	176 (38%) ^a

a proportion relative

Tableau V-12 : Résultats quantitatifs des résidus **R13** et **R14** obtenus à partir d'une mmole de PCIB décomposée dans le PMS- CH_3

2.1.2. Discussion des résultats

Nous considérerons que le PCIB se décompose totalement et de façon spontanée en raison de la faible quantité de $\text{Cl}_2\text{ArCO}_2\text{ArCl}_2$ et de l'absence de $\text{Cl}_2\text{ArCO}_2\text{-CH}_2\text{PMS}$ qui doivent résulter de la décomposition induite du PCIB par les radicaux 2,4-dichlorophényle et PMSCH_2^\bullet .

Avant d'exploiter les résultats quantitatifs, il paraît nécessaire de rappeler le mécanisme de formation des divers composés (Schéma V-10).

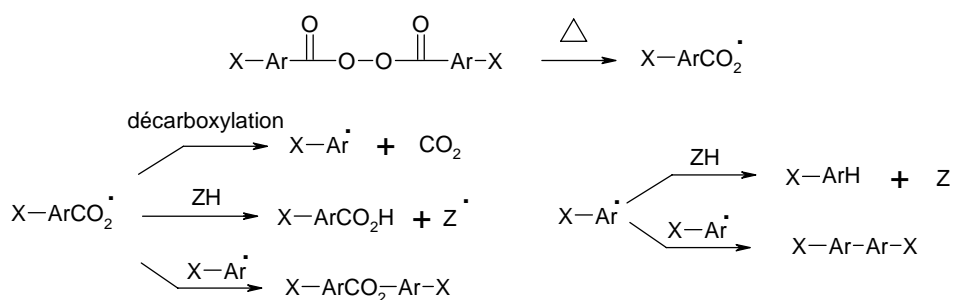


Schéma V-10 : Formation des produits aromatiques issus de la décomposition du PCIB (X=2,4-Cl)

L'obtention d'isomères (**ClAr_A**, **ClAr_B** et **ClAr_C**) de $\text{Cl}_2\text{ArArCl}_2$ peut s'expliquer par l'existence de réactions de substitution aromatique (S_{HAr}) au niveau du 1,3-dichlorobenzène (Schéma V-11). Le composé **ClAr_A** peut provenir à la fois d'une réaction S_{HAr} et d'une réaction de couplage des radicaux 2,4-dichlorophényle, contrairement à **ClAr_B** et **ClAr_C**. Bien que **ClAr_A** soit prépondérant par rapport aux autres isomères lorsque l'on effectue la décomposition du PCIB dans le 1,3-dichlorobenzène, il est difficile d'attribuer sa prépondérance dans le PMS-CH₃ par rapport aux autres isomères (Tableau V-9) à l'une ou l'autre voie.

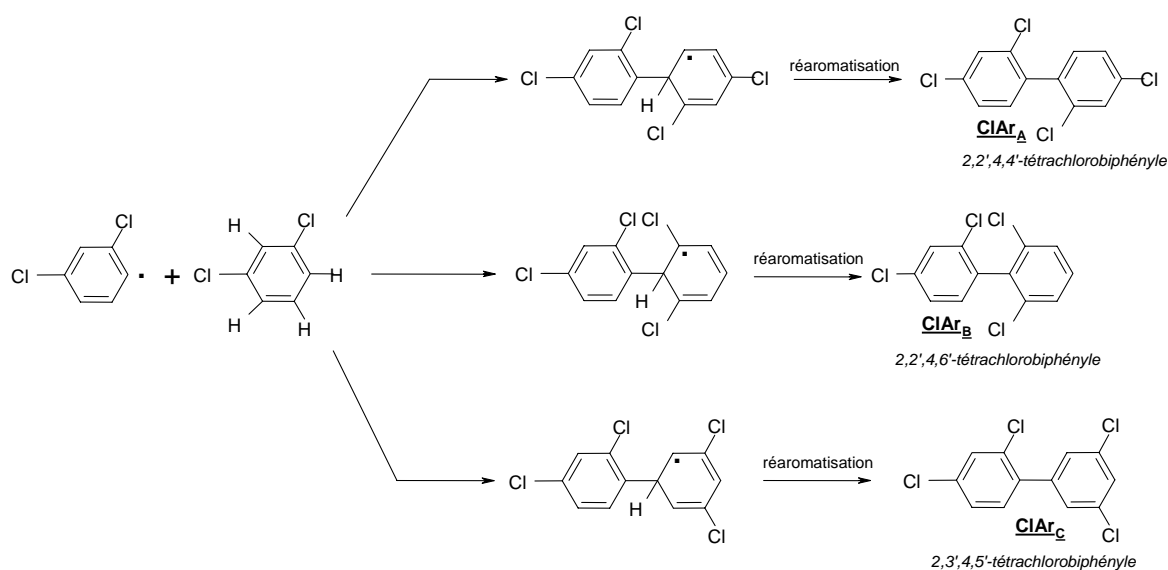


Schéma V-11 : Formation des composés **ClAr_A**, **ClAr_B** et **ClAr_C**

De façon analogue au PB, nous avons établi le bilan en entités aromatiques « -O₂CArCl₂ et -ArCl₂ » identifiés dans les produits de réaction et le résidu (Tableau V-13). Un meilleur bilan est obtenu en travaillant à un rapport PCIB/SiCH₃ de 1/40 (89% contre 61%), mais il reste incomplet. Ceci peut s'expliquer d'une part par l'existence de nombreux produits non identifiés formés en petites quantités. D'autre part, comme nous l'avons signalé pour le PB, le calcul des entités aromatiques dans le résidu repose sur une hypothèse de constitution unique du résidu par des « -ArCl₂ » et des motifs « -CH₂-PMS ».

PCIB / groupement SiCH ₃ (eq)	Entités « -O ₂ CArCl ₂ » (μmol)	Entités « ArCl ₂ » (μmol)	Bilan en aromatique ^a (%)
1 / 40	424	1356	89%
1 / 1320	195	1019	61%

$$^a \text{ bilan aromatique} = \frac{\text{entités " -O}_2\text{CArCl}_2 + \text{ArCl}_2 \text{ "}}{2 \times n_{\text{PCIB}}}$$

Tableau V-13 : Bilan aromatique obtenu à partir d'une mmole de PCIB décomposée

Si l'on prend en compte la proportion des entités « -O₂CArCl₂ et -ArCl₂ » dans les produits de réactions, il apparaît que les radicaux 2,4-dichlorobenzoyles évoluent préférentiellement par décarboxylation. Comme nous l'avons décrit pour le PB, en raison de la forte production de XArCO₂H et XArH relativement aux quantités des autres produits aromatiques (Tableau V-9), nous pouvons considérer le rapport XArH/XArCO₂H pour traduire la compétition entre la décarboxylation des radicaux XArCO₂• et l'arrachement d'hydrogène (Tableau V-14).

peroxyde/ SiCH ₃ (eq)	XArH / XArCO ₂ H
1 / 40	1
1 / 1320	3

Tableau V-14 : Rapport XArH / XArCO₂H obtenus à partir d'une mmole de PCIB décomposée (X=2,4-dichloro)

D'après le Tableau V-14, nous constatons que le rapport XArH/XArCO₂H diminue lorsque la concentration peroxydique augmente. L'augmentation de l'acide peut s'expliquer par la présence de plusieurs réactions compétitives de la réaction d'arrachement d'hydrogène au PMS-CH₃, pour les radicaux Cl₂ArCO₂•, comme nous l'avons suggéré pour le PB :

- ✓ dismutation avec des radicaux de type cyclohexadiényle lors de l'étape de réaromatization
- ✓ dismutation avec les radicaux silylalkyle.

L'obtention des composés **D**, **T_{Rc}**, **D_I** et **T_I** nous permet de considérer les deux mécanismes compétitifs préalablement décrits dans le cas du PTB et PB (Schéma V-8, X=2,4-dichloro). Ce schéma réactionnel nous permet de comprendre les résultats obtenus, à savoir une diminution des composés **D** et **T_{Rc}** (Tableau V-11) et une augmentation du produit de couplage PMSCH₂-ArCl₂ (Tableau V-10) avec la concentration peroxydique et par conséquent celle en radicaux Cl₂ArCO₂[•] et Cl₂Ar[•]. L'obtention en faible quantité de trimère **T_I** et l'absence « d'oligomères » d'unités répétitives -CH(PMS)- et de bouts de chaînes -CH=CH-PMS dans les résidus de distillation montrent que même à forte concentration en peroxyde PCB, le mécanisme carbénique est négligeable devant la voie radicalaire.

L'obtention des résidus **R13** et **R14** comportant majoritairement des entités aromatiques (82% et 62%) indique que les radicaux issus du peroxyde réagissent préférentiellement avec des entités aromatiques, soit par une S_{HAr}, soit par couplage comme l'ont décrit Pausacker⁵ et De Tar⁸ (Schéma V-4 et Schéma V-5).

Afin d'estimer l'efficacité du PCB en tant qu'amorceur, nous avons calculé, de façon analogue au PB, les efficacités Eff_{Am} et Eff_{SiCH₂} en considérant, d'une part, les quantités de Cl₂ArCO₂H et Cl₂ArH et d'autre part, le bilan en radicaux PMS-CH₂[•] produits (Tableau V-15).

Peroxyde/groupement SiCH ₃ (eq)	1/40	1/1320
$Eff_{Am} = \frac{\text{moles de } (XArCO_2H \text{ et } XArH)}{2 \times \text{moles de peroxyde}}$, avec X=2,4-dichloro	38%	41%
$Eff_{SiCH_2} = \frac{\text{nombre de radicaux PMSCH}_2^{\bullet}}{2 \times \text{moles de peroxyde}}$	29%	43%

Tableau V-15 : Calcul de l'efficacité d'amorçage du PCB

Comme dans le cas du PB, les valeurs obtenues sont voisines à basse concentration peroxydique, un écart un peu plus important apparaissant à forte concentration. Dans ces conditions, le PCB s'avère être un meilleur amorceur lorsqu'il est utilisé en faible concentration (Tableau V-15). Nous retiendrons donc qu'à forte concentration en peroxyde, l'efficacité du PCB en tant qu'amorceur est d'environ 33%, alors qu'à faible concentration peroxydique elle est un peu plus élevée (autour de 42%).

Afin d'appréhender un peu mieux l'efficacité du PCB en tant qu'agent de réticulation, nous avons ensuite estimé son efficacité à créer des liaisons C-C, à partir du modèle silicié, relativement au peroxyde (Eff_{C-C}). Rappelons que la structure des résidus de distillation n'étant pas élucidée, notre calcul repose uniquement sur la formation du dimère **D** et du trimère **T_{Rc}**.

Peroxyde/groupement SiCH ₃ (eq)	1/40	1/1320
$Eff_{C-C} = \frac{n_D + 2 \times n_{Trc}}{n_{peroxyde}}$	6%	19%

Tableau V-16 : Estimation de l'efficacité Eff_{C-C} du PCIB à créer des liaisons C-C

Dans nos conditions de réaction et en considérant uniquement les produits **D** et **T_{Rc}**, le PCIB apparaît être un meilleur agent de réticulation, lorsqu'il est utilisé en faible concentration. Nous retiendrons donc qu'à forte concentration en peroxyde, l'efficacité Eff_{C-C} du PCIB en tant qu'agent de réticulation est inférieure à 10%, alors qu'à faible concentration peroxydique elle est un peu plus élevée (autour de 20%). Il importe de souligner que cette efficacité du peroxyde à créer des liaisons C-C à partir du modèle silicié est sous estimée car nous ne tenons pas compte des liaisons formées dans le résidu.

En résumé, lors de la décomposition du PCIB dans le PMS-CH₃, il apparaît que les radicaux issus du peroxyde évoluent dans diverses réactions compétitives. L'obtention de « produits lourds » constitués principalement d'entités aromatiques prouve que les radicaux issus du peroxyde réagissent plus efficacement avec des composés aromatiques formés au cours du temps qu'avec le siloxane.

2.2. Cas du PMeB

2.2.1. Analyse des produits de réaction

Des composés aromatiques provenant directement de la décomposition du PMeB ont été identifiés (CPG/SM) et dosés (Tableau V-17) : l'acide toluoïque (MeArCO₂H), le toluène (MeArH) et le 4-méthylbenzoate de 4-méthylphényle (MeArCO₂ArMe) identifiés par CPG/SM par comparaison avec des références, mais également cinq isomères de masse molaire 182 g/mol (Figure V-15). Nous devons souligner l'absence de composés de type MeArCO₂-CH₂Ph et PMS-CH₂-O₂CArMe.

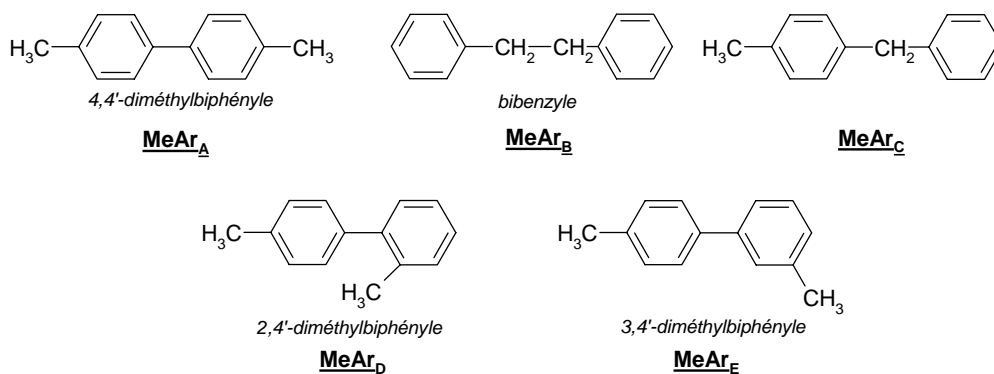
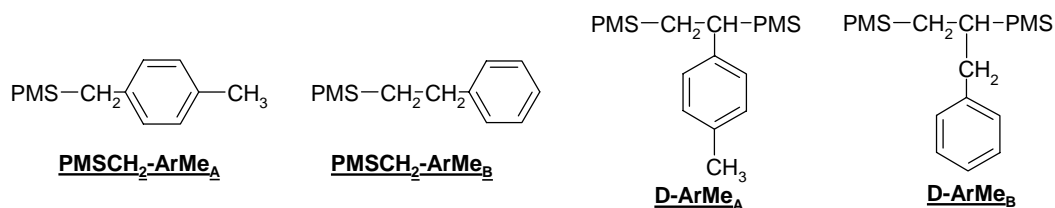


Figure V-15 : Isomères de masse molaire 182 g/mol issus de la décomposition du PMeB

PMeB/SiCH ₃ (eq)	MeArCO₂H (μmol)	MeArH (μmol)	MeArCO₂ArMe (μmol)	MeAr_A (μmol)	MeAr_B (μmol)	MeAr_C (μmol)	MeAr_D (μmol)	MeAr_E (μmol)
1 / 40	237	410	12	30	22	10	7	21
1 / 1320	98	918	13	8	8	-	-	7

 Tableau V-17 : Résultats quantitatifs des produits aromatiques obtenus à partir d'une mmole de PMeB décomposée dans le PMS-CH₃

Des composés de masse 412 g/mol ont été détectés. A partir de l'interprétation de leur spectre de masse et en tenant compte de l'identification des composés PMSCH₂-ArMe_A et PMSCH₂-ArMe_B, leur structure a été déterminée comme étant celle de **D-ArMe_A** et **D-ArMe_B** (Figure V-16), composés ensuite dosés (Tableau V-18).


 Figure V-16 : Composés de type PMSCH₂-ArMe et D-ArMe

PMeB / SiCH ₃ (eq)	PMSCH₂-ArMe_A (μmol)	PMSCH₂-ArMe_B (μmol)	D-ArMe_A (μmol)	D-ArMe_B (μmol)
1 / 40	85	26	28	28
1 / 1320	48	11	-	-

 Tableau V-18 : Résultats quantitatifs des produits PMSCH₂ArMe et D-ArMe obtenus à partir d'une mmole de PMeB décomposée dans le PMS-CH₃

Les produits siliciés, précédemment obtenus dans la décomposition du peroxyde dans le PMS-CH₃ (**D**, **T_{RC}**, **D_I** et **T_I**), ont été détectés et dosés (Tableau V-19).

PMeB/ SiCH ₃ (eq)	D (μmol)	D_I (μmol)	T_{RC} (μmol)	T_I (μmol)
1 / 40	66	26	31	29
1 / 1320	90	43	-	-

Tableau V-19 : Résultats quantitatifs des produits siliciés obtenus à partir d'une mmole de PMeB décomposée

Des résidus de distillation **R15** et **R16** ont aussi été obtenus. L'analyse RMN ¹H du résidu **R15** (Figure V-17) révèle la présence de protons de types : SiCH₃ (δ_{1H} ≈ 0 ppm), -ArCH₃ (δ_{1H} ≈ 2,1 ppm), -CH₂Ar- (δ_{1H} ≈ 2,3 ppm) et aromatiques (δ_{1H} ≈ 6,8 à 8,2 ppm). L'identification de fonctions carbonyle à 167 et 171 ppm sur le spectre de RMN ¹³C (Figure V-18) prouve la présence d'entités -ArCO₂- dans ce résidu.

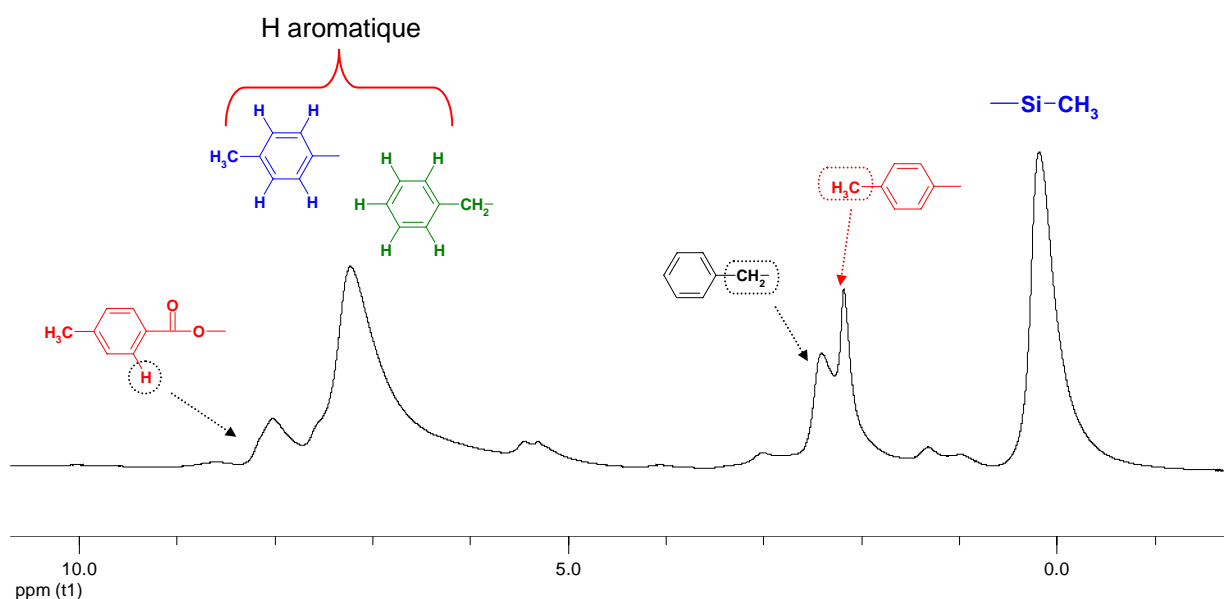


Figure V-17 : Spectre de RMN ¹H du résidu R15 dans le CD₂Cl₂

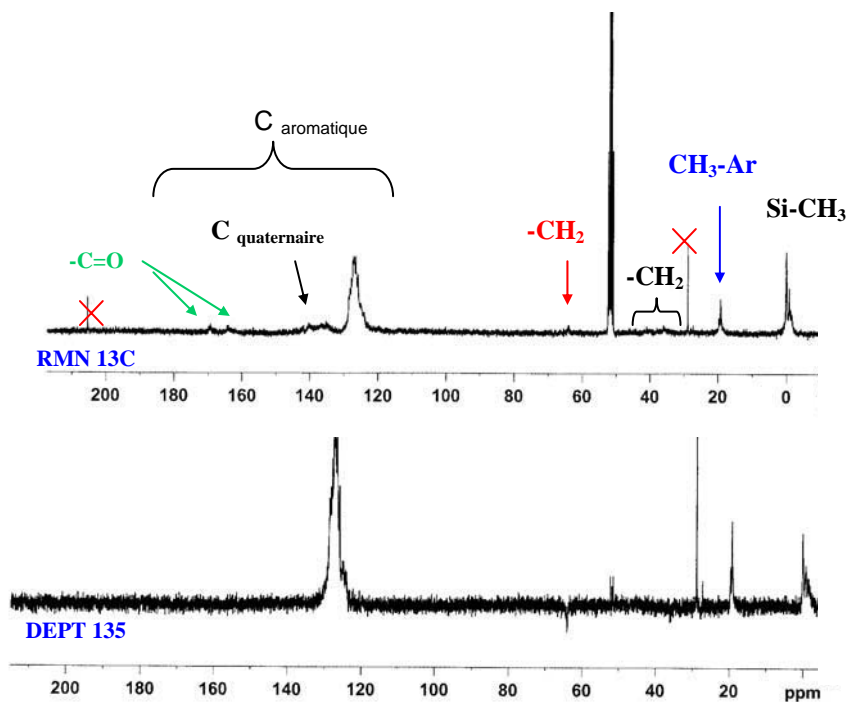


Figure V-18 : Analyses RMN ^{13}C et DEPT 135 du résidu R15 dans le CD_2Cl_2

L'analyse RMN ^1H du résidu **R16** (Figure V-19) montre principalement la présence de protons de types SiCH_3 (δ_{H} centré autour de 0 ppm) et aromatiques ($\delta_{\text{H}} \approx 6,8$ à $8,2$ ppm).

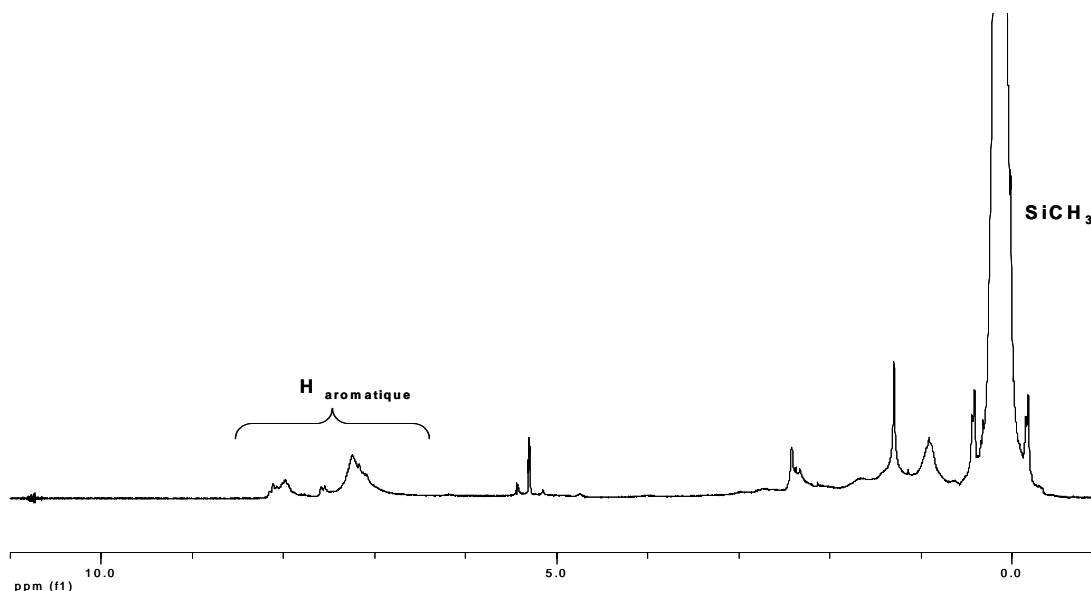


Figure V-19 : Spectre de RMN ^1H du résidu R16 dans le CD_2Cl_2

L'exploitation des spectres RMN ^1H (Figure V-17 et Figure V-19) ne nous permet pas de déterminer rigoureusement les quantités des entités aromatiques de type MeArCO_2^- , MeAr- et PhCH_2^- présentes dans les résidus. En première hypothèse, nous considérerons les entités MeArCO_2^- négligeables devant les deux autres au vu des intégrations relatives de leurs signaux en

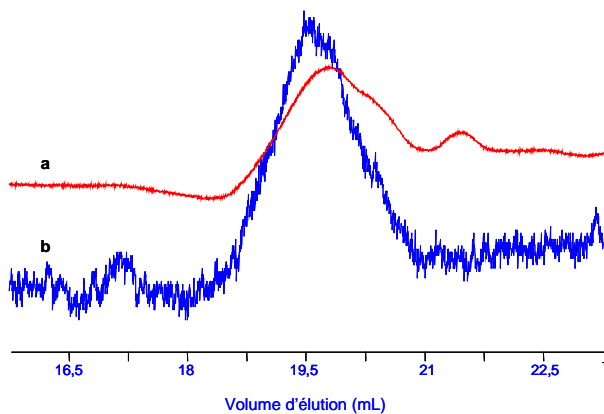
RMN ^1H . En faisant l'hypothèse que le résidu comportent uniquement des entités MeAr- (considération de 4 H aromatiques par noyau présent dans le résidu) et des motifs « $-\text{CH}_2\text{-PMS}$ », nous pouvons estimer leurs proportions relativement respectives en prenant en compte l'intégration relative de leur signal sur le spectre RMN ^1H et de la masse des résidus. Un calcul similaire a été effectué en supposant cette fois-ci que le résidu comportait uniquement des entités aromatiques de type $\text{PhCH}_2\text{-}$ (considération de 5H aromatiques). Les résultats de ce calcul montrent des proportions proches de celles calculées lors de la première hypothèse. Il apparaît que le résidu **R15** obtenu avec un rapport PMeB/SiCH_3 élevé est majoritairement constitué d'entités aromatiques (83%) alors que le résidu **R16**, issu de la décomposition du PMeB dans le PMS-CH_3 en utilisant un faible rapport, comporte essentiellement des motifs siliciés (89%) (Tableau V-20).

PMeB / SiCH_3 (eq)	Nom du résidu	Résidu (mg)	Entités «aromatiques» (μmol)	Entités « $-\text{CH}_2\text{PMS}$ » (μmol)
1 / 40	R15	50	401 (83%) ^a	83 (17%) ^a
1 / 1320	R16	95	68 (11%) ^a	551 (89%) ^a

a proportion relative

Tableau V-20 : Résultats quantitatifs des résidus **R15 et **R16** obtenus à partir d'une mmole de PMeB décomposée dans le PMS-CH_3**

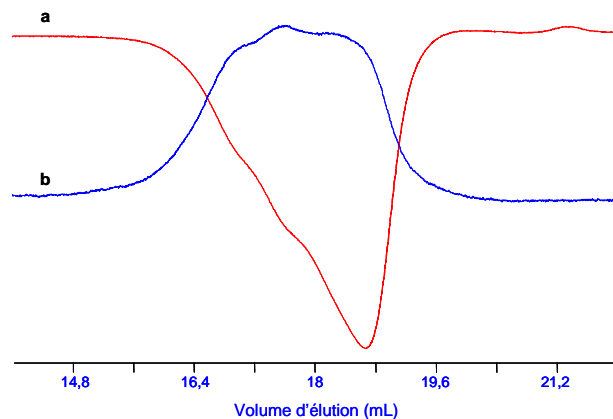
Une étude CES a été réalisée sur les résidus **R15** (Figure V-20) et **R16** (Figure V-21). Contrairement au cas du PB et PCIB, les chromatogrammes **b** (détection RI) ne semblent pas constitués de la superposition de pics positifs et négatifs. Toutefois, la largeur de ces pics d'éluion notamment pour le résidu **R16** pourrait masquer une seconde population de nature différente. Il importe de noter la nette différence entre ces deux résidus : celui obtenu avec un rapport PMeB/SiCH_3 élevé (**R15**) comporte majoritairement des entités aromatiques (pic positif sur la Figure V-20-a) alors que celui avec un rapport de 1/1320 (**R16**) est constitué principalement d'entités siliciées (pic négatif sur la Figure V-21-a), en accord avec les précédents résultats quantitatifs (Tableau V-20).



a- détection par un réfractomètre

b- détection par un viscosimètre

Figure V-20 : Chromatogrammes CES du résidu R15



a- détection par un réfractomètre

b- détection par un viscosimètre

Figure V-21 : Chromatogrammes CES du résidu R16

Le résidu **R16**, constitué principalement d'entités siliciées, a été analysé en MALDI-TOF (Figure V-22) afin de tenter d'identifier sa structure. Cette analyse montre l'existence d'unités répétitives de type $-\text{SiMe}_2\text{O}-$. La présence de tels atomes de silicium est confirmée par le spectre de RMN²⁹Si (INEPT, Figure V-23) de ce résidu **R16**. Celui-ci comporte également des atomes de silicium de type SiOC_3 , SiO_2C_2 et SiO_3C .

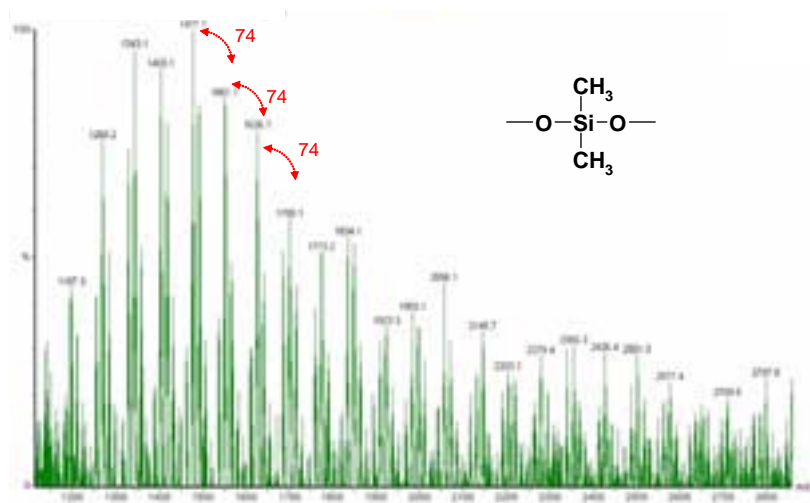


Figure V-22 : Chromatogramme MALDI-TOF du résidu R16

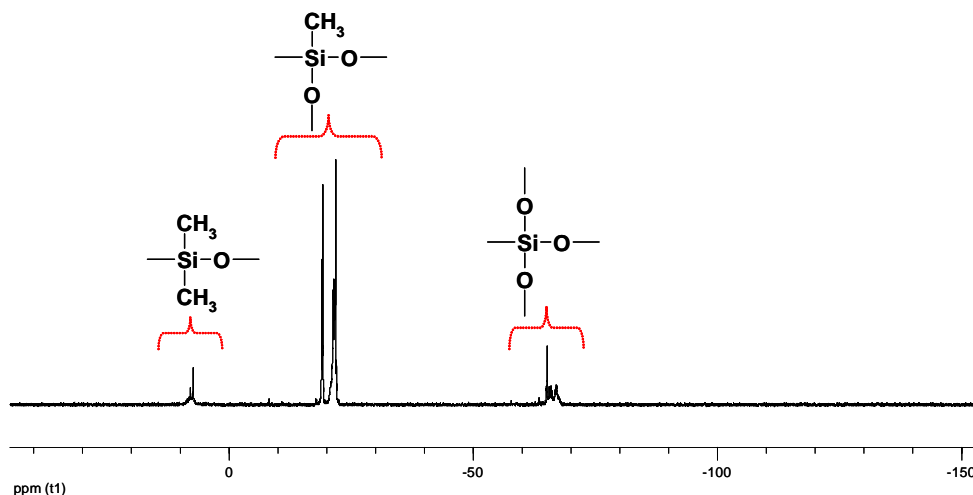


Figure V-23 : Spectre RMN ^{29}Si (INEPT) du résidu R16

2.2.2. Discussion des résultats

La décomposition induite du PMeB sera considérée comme négligeable devant sa décomposition spontanée, compte tenu de la faible variation de $\text{MeArCO}_2\text{ArMe}$ avec la concentration peroxydique et de l'absence du composé $\text{MeArCO}_2\text{-CH}_2\text{PMS}$ susceptible d'être formé par attaque des radicaux PMSCH_2^\bullet sur la liaison peroxydique du PMeB.

L'obtention des différents composés aromatiques s'explique par les évolutions possibles des radicaux 4-méthylbenzoyle (MeArCO_2^\bullet), 4-méthylphényle (MeAr^\bullet) (Schéma V-10 avec $\text{X}=\text{Me}$) et benzyle (PhCH_2^\bullet) (Schéma V-12). La formation de ces derniers peut s'expliquer par une réaction d'arrachement d'hydrogène au méthyle du toluène formé au cours de la décomposition du PMeB.

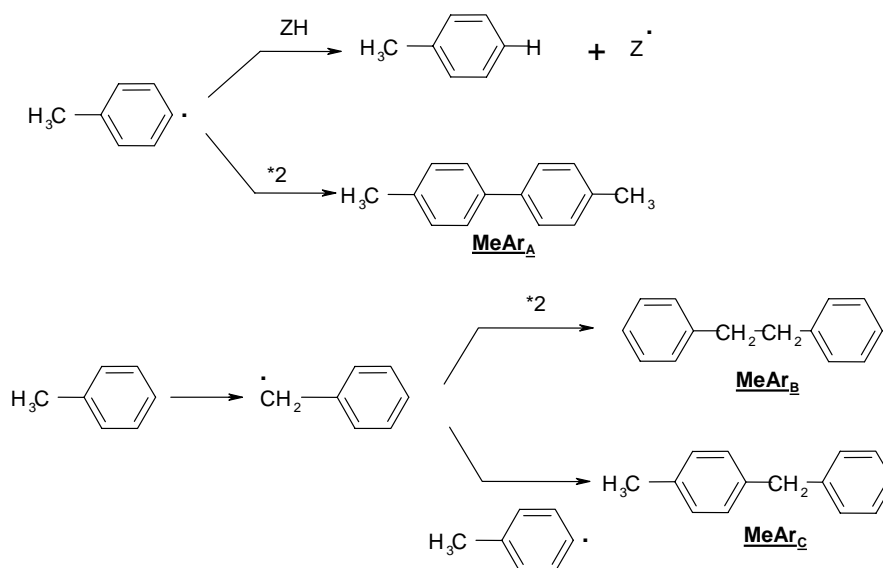


Schéma V-12 : Formation des produits MeAr_A , MeAr_B et MeAr_C

Le composé MeAr_A peut provenir non seulement du couplage symétrique des radicaux MeAr^\bullet mais aussi d'une réaction de substitution aromatique au niveau du toluène (Schéma V-13)

qui aboutit également à la formation des isomères **MeAr_D** et **MeAr_E**. La décomposition du PMeB dans le toluène montre que l'isomère **MeAr_E** est légèrement majoritaire par rapport aux autres isomères. Dans le PMS-CH₃, la prépondérance de **MeAr_A** par rapport à ces isomères (Tableau V-17) pourrait donc être attribuée à la réaction de couplage.

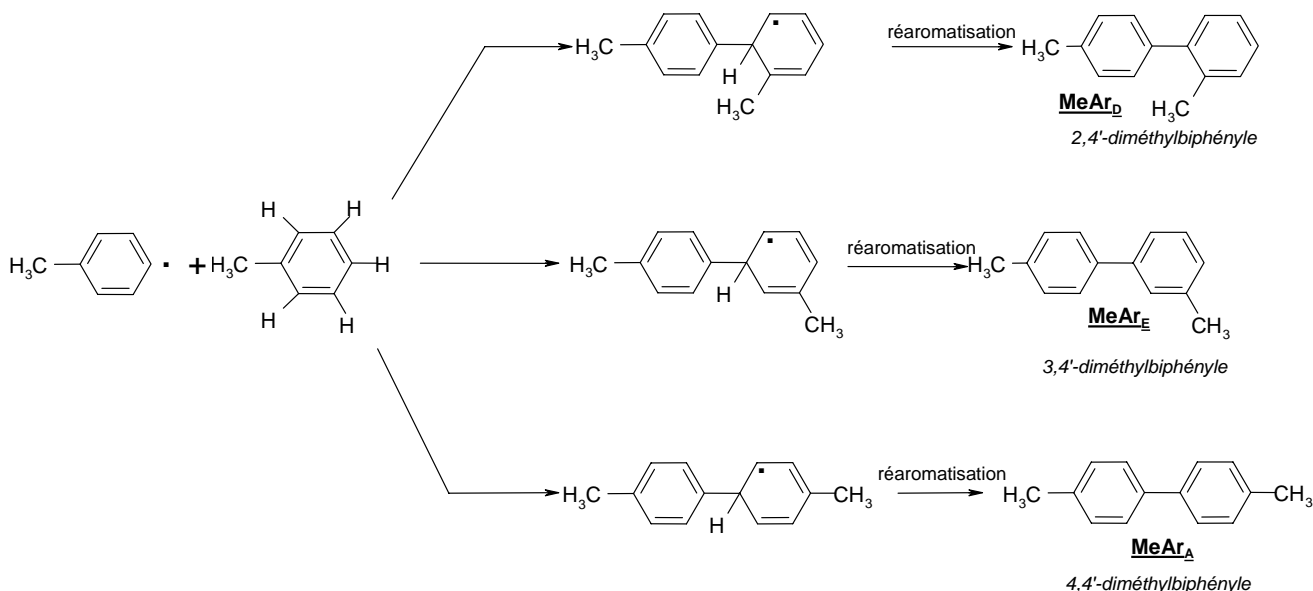


Schéma V-13 : Formation des isomères **MeAr_A**, **MeAr_D** et **MeAr_E**

L'obtention des produits de type **PMSCH₂ArMe** et **D-ArMe** peut être expliquée par des réactions de couplage entre des radicaux silylalkyle et les radicaux issus du peroxyde (Schéma V-14).

La production des composés **MeAr_B**, **PMSCH₂ArMe_B** et **D-ArMe_B** provenant d'une réaction des radicaux $\text{PhCH}_2\cdot$ montre l'existence d'une compétition pour les radicaux issus du peroxyde entre l'arrachement d'hydrogène au toluène et au siloxane. Dans le cas du PMeB, la présence du substituant méthyle sur le noyau aromatique donne donc lieu à des réactions secondaires non négligeables par la formation d'un radical benzyle.

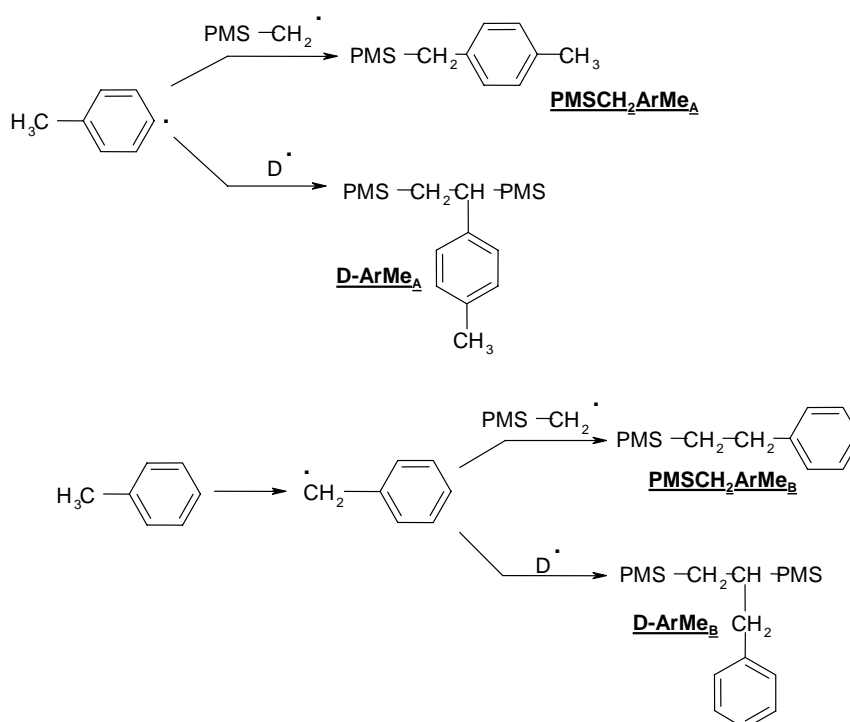


Schéma V-14 : Formation des produits PMSCH₂ArMe et D-ArMe

Le bilan en entités aromatiques a été établi, similairement aux autres peroxydes. Il s'avère voisin mais incomplet quelle que soit la concentration peroxydique (71% pour l'expérience 1/40 et 61% pour 1/1320). Ceci peut être dû aux nombreux produits détectés en CPG en très faibles quantités que nous n'avons pas identifiés et donc pas pris en compte, aux erreurs de dosages (approximations des coefficients de réponse pour les composés de type PMSCH₂-ArX et DArX, cf partie expérimentale) et aux erreurs de calculs effectués sur les résidus, comme cela a été signalé pour les autres peroxydes.

Compte tenu de la quantité supérieure d'entités « -ArMe » par rapport à « -O₂CArMe », il apparaît clairement que les radicaux 4-méthylbenzoyloxy réagissent principalement par décarboxylation, quelle que soit la concentration peroxydique. Nous allons considérer le rapport XArH/XArCO₂H pour étudier la compétition entre la décarboxylation des radicaux XArCO₂• et l'arrachement d'hydrogène au milieu (Tableau V-21).

peroxyde/ SiCH ₃ (eq)	XArH / XArCO ₂ H
1 / 40	1,7
1 / 1320	9,4

Tableau V-21 : Rapport XArH / XArCO₂H obtenus à partir d'une mmole de PMeB décomposée (X=Me)

D'après le Tableau V-21, nous constatons que le rapport $XArH/XArCO_2H$ diminue lorsque la concentration peroxydique augmente. Comme nous l'avons suggéré pour le PB : l'augmentation de l'acide avec la concentration en peroxyde peut s'expliquer par la présence de plusieurs réactions compétitives de l'arrachement d'hydrogène au siloxane pour les radicaux $MeArCO_2^\bullet$: dismutation avec des radicaux de type cyclohexadiényle lors de l'étape de réaromatisation, dismutation avec les radicaux silylalkyle mais surtout des réactions de transfert sur le toluène produisant ainsi des radicaux benzyle. Il importe de signaler que le calcul du rapport $XArH/XArCO_2H$ paraît significatif dans les conditions 1/1320 car peu de radicaux benzyle ont été créés si l'on considère la forte quantité de toluène produit et les très infimes quantités de **MeAr_B**, **PMSCH₂ArMe_B** formés.

L'obtention des composés **D**, **T_{RC}**, **D_I** et **T_I** nous permet de considérer l'intervention de deux mécanismes compétitifs préalablement décrits dans le cas des peroxydes précédents (Schéma V-8, X=Me). Toutefois, au vu des quantités (infimes ou inexistantes selon les conditions de réaction, Tableau V-19) de **T_I** et compte tenu de l'absence d'oligomères d'unités répétitives -CH(PMS)- et de bouts de chaînes -CH=CH-PMS dans les résidus de distillation **R15** et **R16**, le mécanisme faisant intervenir un carbène est minime voire inexistant devant la voie radicalaire.

En ce qui concerne le résidu **R16**, les analyses en MALDI-TOF (Figure V-22) et en RMN ²⁹Si (Figure V-23) ont mis en évidence des unités répétitives -SiMe₂O-. Pour expliquer la formation de tels groupements siliciés, une première hypothèse pourrait être un réarrangement des composés PMS-CH₂-O₂CArX (Figure V-24) de manière analogue à celui observé pour le composé PMSCH₂-TEMPO (cf Partie IV).

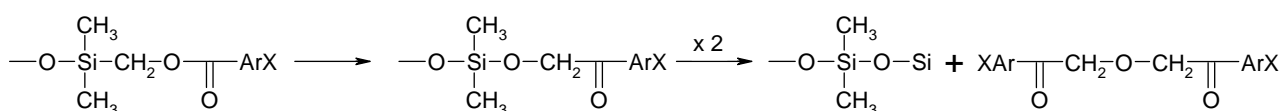


Figure V-24 : Réarrangement des composés PMS-CH₂-O₂CArX

Il importe de souligner que l'analyse en RMN ²⁹Si n'est pas quantitative et qu'il est donc difficile de déterminer l'importance de tels ou tels atomes de silicium. Par ailleurs, de par la difficulté à ioniser les résidus issus de la décomposition du PTB, on peut se demander si les résultats obtenus en MALDI-TOF ne représentent pas un « épiphénomène » correspondant en fait à des composés présents dans le résidu mais en très faibles proportions. Il serait nécessaire d'envisager des études plus poussées sur ces résidus.

Afin d'appréhender un peu mieux l'efficacité du PMeB en tant qu'amorceur, nous avons estimé, de façon analogue au PB, son efficacité d'amorçage c'est à dire la capacité des radicaux

issus du peroxyde ($\text{CH}_3\text{ArCO}_2^\bullet$ et $\text{CH}_3\text{Ar}^\bullet$) à arracher un hydrogène au milieu. Cependant, le calcul basé sur la formation de $\text{CH}_3\text{ArCO}_2\text{H}$ et CH_3ArH (produits majoritaires formés), pour traduire uniquement l'arrachement d'hydrogène au substrat PMS- CH_3 , ne semble pas rigoureux dans le cas du PMeB car une partie du toluène formé disparaît pour conduire à la formation des radicaux benzyle. Nous avons donc considéré uniquement le mode de calcul basé sur le bilan en radicaux PMS- CH_2^\bullet produits (Tableau V-22) pour traduire cette efficacité d'amorçage ($\text{Eff}_{\text{SiCH}_2^\bullet}$), comme signalé dans le cas du PB.

Peroxyde/groupement SiCH_3 (eq)	1/40	1/1320
$\text{Eff}_{\text{SiCH}_2^\bullet} = \frac{\text{nombre de radicaux PMSCH}_2^\bullet}{2 \times \text{moles de peroxyde}}$	33%	44%

Tableau V-22 : Calcul de l'efficacité d'amorçage du PMeB

Il importe de remarquer que, dans le cadre des hypothèses faites, l'efficacité d'amorçage du PMeB est du même ordre de grandeur (Tableau V-22) quelle que soit la concentration en peroxyde.

En ce qui concerne l'efficacité du PMeB en tant qu'agent de réticulation, c'est à dire sa capacité à créer des liaisons C-C uniquement à partir du modèle silicié, nous avons calculé l'efficacité à créer des liaisons C-C (Tableau V-23) relativement au peroxyde ($\text{Eff}_{\text{C-C}}$). Rappelons que la structure des résidus de distillation n'étant pas élucidée, notre calcul repose uniquement sur la formation du dimère **D** et du trimère **T_{RC}**.

Peroxyde/groupement SiCH_3	1/40	1/1320
$\text{Eff}_{\text{C-C}}^1 = \frac{n_D + 2 \times n_{\text{T}_{\text{RC}}}}{n_{\text{peroxyde}}}$	13%	9%

Tableau V-23 : Estimation de l'efficacité du PMeB à créer des liaisons C-C

En considérant uniquement les produits **D** et **T_{RC}**, le PMeB paraît avoir une efficacité similaire quelle que soit la concentration utilisée, dans nos conditions de réaction. Nous retiendrons donc que l'efficacité $\text{Eff}_{\text{C-C}}$ du PMeB en tant qu'agent de réticulation est d'environ de 10%. Notons que ce calcul ne tient pas compte des liaisons C-C formés dans le résidu. Or d'après les analyses RMN et CES effectuées sur le résidu **R16** issu de la décomposition du PMeB dans les conditions 1/1320, celui-ci comporte une majorité d'entités siliciées. Par conséquent, nous pourrions penser que de nombreuses liaisons C-C ont été créées à partir du modèle silicié. Cependant, si l'on tient compte des unités répétitives $-\text{SiMe}_2\text{O}-$ mise en évidence en MALDI-TOF et en RMN ^{29}Si , aucune liaison C-C ne serait pas créée, mais plusieurs entités provenant du modèle silicié seraient liées.

Compte tenu de ceci, il paraît être difficile de lier l'efficacité de la réticulation d'une silicone par un peroxyde à la seule création de liaison C-C entre deux motifs siliciés.

En résumé, lors de la décomposition du PMeB dans le PMS-CH₃, de nombreuses réactions radicalaires interviennent. La réactivité des hydrogènes portés par le méthyle du peroxyde est responsable d'un certain nombre d'entre elles qui rentrent en compétition avec celles observées avec les autres peroxydes, à concentration élevée en peroxyde.

3. Comparaison des peroxydes de diaroyle

L'identification des divers produits de décomposition des peroxydes de diaroyle a été réalisée à partir des thermolyses effectuées en utilisant un rapport peroxyde/groupement SiCH₃ de 1/40. Nous allons effectuer la comparaison de ces décompositions, afin de tenter d'expliquer les différences d'efficacité des peroxydes de diaroyle constatées lors de la réticulation des silicones. Toutefois, nous limiterons l'exploitation de nos résultats au cas des réactions-modèles réalisées avec un rapport peroxyde/groupement SiCH₃ de 1/1320, conditions proches de celles utilisées par les industriels lors de la réticulation des PDMS.

L'identification des composés **D_I** et/ou **T_I** parmi les produits de réaction de chaque peroxyde de diaroyle décomposé indique la possible intervention d'un mécanisme carbénique (Schéma V-8). Toutefois, cette voie, si elle intervient, est négligeable devant la voie radicalaire.

Avant toute étude comparative, il nous paraît nécessaire de résumer les principales réactions que donnent les radicaux issus du peroxyde : XArCO₂[•] (Schéma V-15) et XAr[•] (Schéma V-16).

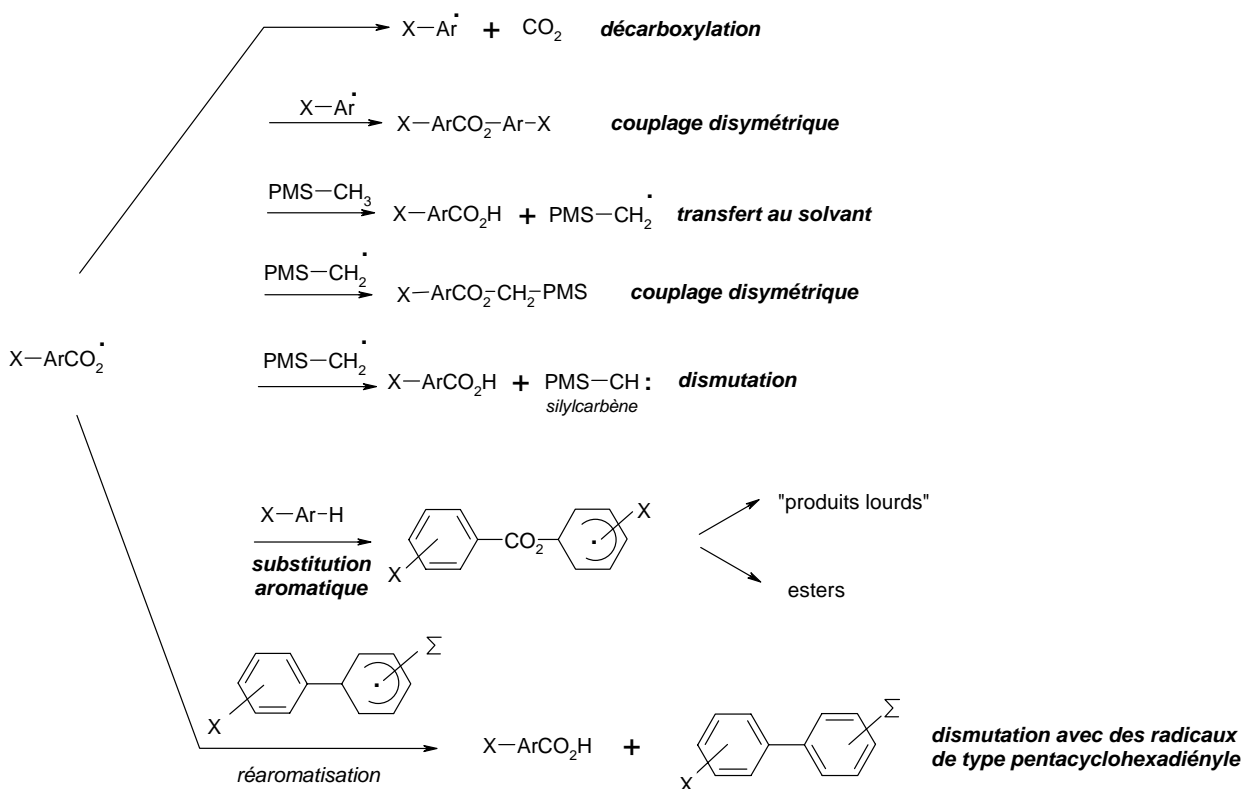


Schéma V-15 : Principales réactions des radicaux $XArCO_2^\bullet$

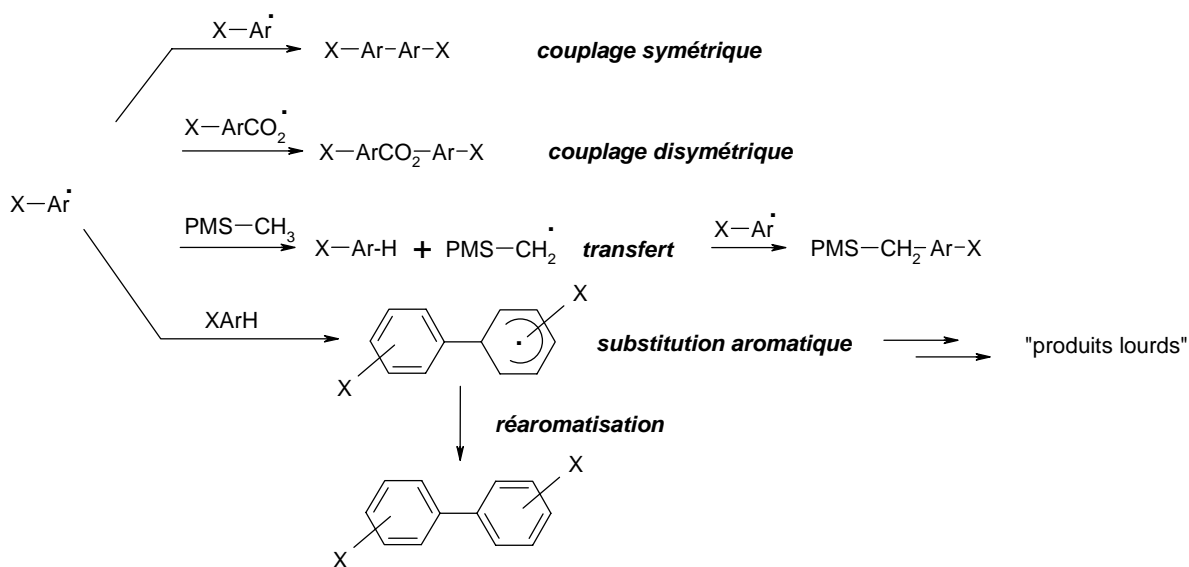
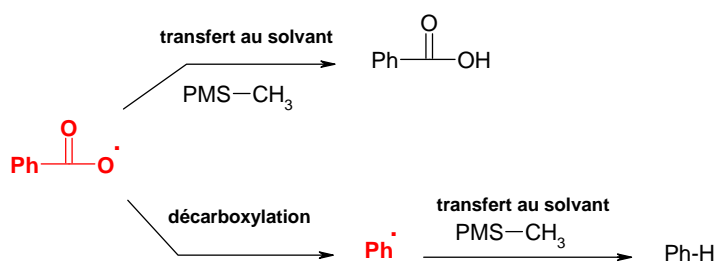


Schéma V-16 : Principales réactions des radicaux XAr^\bullet

Lors des décompositions de chaque peroxyde de diaroyle de faibles quantités (Rdt < 3%) de $XArCO_2ArX$ et $XArArX$ sont obtenus par suite de couplages radicalaires. Il en est de même pour les composés aromatiques siliciés ($PMSCH_2ArX$ et $DArX$, Rdt < 2%). La formation d'un certain nombre de ces produits ne traduit en aucun cas l'intervention d'une décomposition induite du peroxyde de diaroyle.

La formation de $XArCO_2H$ et $XArH$ montre l'efficacité de ces radicaux à arracher un hydrogène au $PMS-CH_3$. En premier lieu, nous allons comparer la facilité de décarboxylation des radicaux aroyloxye relativement à l'arrachement d'hydrogène au siloxane en considérant uniquement les réactions compétitives suivantes :



Dans ces conditions, le rapport $XArH/XArCO_2H$ traduit la compétition de ces deux réactions. D'après ces résultats (Tableau V-24), le rapport $XArH/XArCO_2H$ est nettement plus important dans le cas du PB que le PMeB et PCIB. Nous déduisons ainsi l'ordre $H > 4-Me > 2,4-Cl$ indiquant la préférence des radicaux $XArCO_2^\bullet$ à décarboxyler. La comparaison de ces résultats avec

les constantes de vitesse de décarboxylation déterminées à température ambiante par Ingold¹¹ ($H > 4\text{-Me} > 4\text{-Cl}$) montre un ordre similaire si l'on considère que la substitution d'un atome d'hydrogène en ortho par un atome de chlore au niveau du radical 4-chlorobenzoyloxy défavorise la décarboxylation (généralement la présence d'un substituant en ortho et para d'une fonction ont le même effet¹²). Compte tenu de la plus forte décarboxylation du PB, nous pouvons comprendre pourquoi le PB est considéré comme un mauvais substitut du PCIB lors de la réticulation des silicones, car sa décomposition engendre une quantité de CO_2 plus importante que celle de PCIB ; cela se traduit par l'existence de bulles piégées dans la silicone réticulée.

peroxyde/ SiCH_3 (eq)	Rapport $\text{XArH} / \text{XArCO}_2\text{H}$		
	PB	PCIB	PMeB
1 / 1320	40	3	9

Tableau V-24 : Rapport $\text{XArH} / \text{XArCO}_2\text{H}$ obtenus à partir d'une mmole de peroxyde décomposé

Si l'on tient compte du mécanisme de réticulation des PDMS décrit dans la littérature (Schéma V-9, amorçage, transfert d'hydrogène et couplage radicalaire), il importe de regarder les efficacités d'amorçage et de création de liaisons C-C des peroxydes.

Pour comparer les peroxydes de diaroyle en tant qu'amorceur, nous allons discuter de leur efficacité d'amorçage (Eff_{Am}) c'est-à-dire la capacité des radicaux issus du peroxyde (XArCO_2^\bullet et XAr^\bullet) à arracher un hydrogène au milieu. Cette efficacité d'amorçage (Eff_{Am}) a été préalablement déterminée pour chacun des peroxydes à partir des composés XArCO_2H et XArH et du bilan en radicaux PMSCH_2^\bullet . Dans ces conditions, le PB s'avère être un meilleur amorceur que le PMeB et le PCIB (Tableau V-25).

Peroxyde	PB	PCIB	PMeB
Efficacité d'amorçage	68%	42%	44%

Tableau V-25 : Calcul de l'efficacité d'amorçage des peroxydes de diaroyle lors de la décomposition du peroxyde dans le PMSCH_3 (1/1320)

La meilleure efficacité du PCIB pour la réticulation des silicones relativement aux autres amorceurs ne peut donc être attribuée à une meilleure efficacité de création des radicaux SiCH_2^\bullet par réaction des radicaux issus du peroxyde sur les méthyle des polysiloxanes.

¹¹ J.Chateauneuf, J.Luszyk, K.U.Ingold, J.Amer.Chem.Soc., 110, 2886-2893, (1988)

¹² J.March, Advanced Organic Chemistry, 3ème Ed., Wiley Interscience, New York, Chap 11, (1985)

En ce qui concerne les produits purement siliciés, de faibles quantités de déhydrodimère et trimère sont obtenues (Tableau V-26) quel que soit le peroxyde de diaroyle utilisé. A partir de ces valeurs, nous avons tenté de déterminer l'efficacité de création de liaison C-C entre les entités modèles des silicones (PMS-CH₃).

peroxyde	PB	PCIB	PMeB
D (μmol)	426	185	90
T _{Rc} (μmol)	49	52	-
$Eff_{C-C} = \frac{n_D + 2 \times n_{Trc}}{n_{peroxyde}}$	52%	14%	9%

Tableau V-26 : Quantités de D et TRc formés et estimation de l'efficacité Eff_{C-C} obtenues à partir d'une mmole de peroxyde décomposée lors de la décomposition du peroxyde dans le PMSCH₃ (1/1320)

Sur la base de ces résultats, il paraît difficile d'expliquer une meilleure réticulation des silicones par PCIB puisque divers auteurs^{9,10} attribuent la réticulation à la seule formation de liaison C-C interchaînes (Schéma V-9).

Nous devons toutefois tenir compte, lors de la comparaison du comportement des peroxydes de diaroyle dans le PMS-CH₃, des résidus obtenus, et notamment des quantités d'entités aromatiques (XArCO₂ et XAr) et d'entités « -CH₂-PMS » présentes dans ces résidus (Tableau V-27).

	PB	PCIB	PMeB
masse de résidu (mg)	8	70	95
Entités aromatiques (μmol)	20	284	68
Entités « -CH ₂ -PMS » (μmol)	42	176	551

Tableau V-27 : Estimation des entités aromatiques et « PMS » présentes dans les résidus issus des thermolyses effectuées avec un rapport peroxyde/Si-CH₃ de 1/1320

D'après ces résultats, nous observons :

- ✓ une variation de la quantité de résidu obtenue en fonction de la nature du peroxyde,
- ✓ une quantité en entités aromatiques plus importante dans le résidu issu de la thermolyse du PCIB que les autres résidus,
- ✓ une quantité en entités « -CH₂-PMS » nettement majoritaire dans le résidu issu de la décomposition du PMeB.

Si l'on considère maintenant le nombre de motifs PMS-CH₃ transformés en produits plus lourds par la décomposition du peroxyde de diaroyle (Tableau V-28), nous obtenons toujours une plus grande efficacité du PB, relativement aux deux autres.

	PB	PCIB	PMeB
Entités « -CH ₂ -PMS » dans les composés D et TRc (μmol)	999	526	180
Entités « -CH ₂ -PMS » dans le résidu (μmol)	42	176	551
Total	1041	702	731

Tableau V-28 : Nombre d'entités « CH₂-PMS » issus des thermolyses effectuées avec un rapport peroxyde/Si-CH₃ de 1/1320

La présence dans le résidu d'entités aromatiques et de motifs siliciés amène à se poser la question du rôle de la réaction de radicaux PMSCH₂[•] sur les composés aromatiques produits dans la décomposition du peroxyde dans la réticulation des silicones.

En conclusion, cette étude réalisée dans le PMSCH₃ montre une différence de comportement entre les trois peroxydes de diaroyle étudiés à travers les paramètres suivants :

- ✓ efficacité d'amorçage,
- ✓ efficacité de création des liaisons C-C,
- ✓ incorporation d'entités « PMS-CH₂ » dans le résidu.

Toutefois il est difficile de comprendre sur la seule base de cette étude pourquoi le PCIB est un meilleur agent de réticulation que les deux autres peroxydes.

4. Conclusion

Cette étude de la décomposition des peroxydes de diaroyle a permis l'identification des principaux produits aromatiques issus du peroxyde (XArCO₂H, XArH...) mais également celle de produits purement siliciés (**D**, **TRc**, **D_I**). Quel que soit le peroxyde utilisé, des composés comportant à la fois des entités aromatiques et siliciées (PMSCH₂ArX, DArX) ont été identifiés. Des « produits lourds » ont aussi été observés dans des proportions variables que l'on opère dans des conditions peroxyde/groupement SiCH₃ de 1/40 ou 1/1320.

Pour chacun de ces composés, leurs proportions varient d'un peroxyde à un autre. Il importe de souligner que dans le cas du PMeB, des réactions secondaires, liées à la réactivité d'hydrogènes benzyliques, interviennent.

Lors de cette étude, le mécanisme de formation des « produits lourds » n'a pu être élucidé. La voie radicalaire est prépondérante devant le mécanisme faisant appel à un carbène. Il est à noter qu'il y a création de liaisons entre les entités provenant du peroxyde et celles du substrat.

Sur la base du mécanisme de réticulation décrit dans la littérature (couplage radicalaire de radicaux silylméthyle), il importait de regarder la création des radicaux SiCH_2^\bullet et la formation de liaison de type $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$, pour déterminer quel peroxyde est le plus efficace. Le PB s'avère être ce réactif dans notre étude modèle. L'analyse des produits via ce mécanisme de couplage radicalaire ne permet pas de conclure sur une meilleure efficacité du PCIB.

La création de nombreuses liaisons « noyaux aromatiques-dérivé silicié », même lorsque le peroxyde est utilisé en faible concentration, nous amène à nous poser la question sur le rôle de la substitution aromatique dans la réticulation des silicones par les peroxydes de diaroyles.

CONCLUSION GENERALE

Pour aborder le problème posé au niveau de la réticulation des silicones, à savoir la compréhension de la meilleure efficacité du PCIB par rapport aux autres peroxydes, nous avons entrepris une étude comparative de la décomposition de tels réactifs, appartenant aux deux catégories de peroxyde (« spécifiques des groupes vinyle » et « non spécifiques »). A travers les études en DSC et les analyses des produits de réaction de la décomposition des peroxydes dans les polysiloxanes et leurs modèles, nous avons donc tenté de comprendre et d'identifier quelles réactions intervenaient.

L'étude par DSC de la thermolyse de ces deux classes de peroxyde dans les silicones perméthylées, a permis de montrer que la disparition du peroxyde dépendait de sa stabilité, sa solubilité dans la silicone et son point de fusion. En ce qui concerne les peroxydes de diaroyl, la nature du substituant sur le noyau aromatique apparaît être un facteur influant sur la stabilité du peroxyde à la fois à l'état solide (points de fusion différents) et en mélange avec la silicone (solubilités différentes dans les silicones). Par ailleurs, une différence de vitesse de disparition du peroxyde est mise en évidence par cette étude DSC. En effet, le peroxyde peut se décomposer lentement en solution, tel est le cas du PTB, ou se décomposer rapidement au moment de la fusion de la phase solide. De par leur plus faible solubilité dans les silicones, les peroxydes de diaroyl (PB, PMeB, PCIB) se répartissent entre solution et phase solide pour de fortes proportions en peroxyde. Par contre, avec de faibles rapports peroxyde/groupement Si-CH₃, la décomposition en solution est très largement prépondérante, sauf dans le cas du PCIB.

Dans le but de réaliser l'étude des réactions radicalaires intervenant dans la réticulation des silicones par les peroxydes, nous avons utilisé la DSC pour définir le meilleur modèle de celles-ci, en comparant les décompositions des divers peroxydes dans une silicone perméthylée et des siloxanes comme modèles potentiels. Le choix du modèle de PDMS s'est porté, dans un premier temps, sur l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D₄). La décomposition des PTB et PB dans le D₄ a conduit à de faibles quantités de déhydrodimère du dérivé silicié et des produits de masses molaires élevées. La difficulté d'identification de ces « oligomères » ne nous a pas permis de remonter à leurs mécanismes de formation. Toutefois, leur origine radicalaire a été mise en évidence en effectuant la décomposition du PTB dans le D₄ en présence d'un piège à radicaux. En raison des difficultés rencontrées pour déterminer la nature exacte de ces « produits lourds », il a été nécessaire de simplifier notre modèle de réaction. Nous avons alors opté pour l'hexaméthylidisiloxane (PMS-CH₃) bien que non-constitué par des enchaînements -O-Si(CH₃)₂. L'utilisation de ce modèle de faible masse molaire des silicones perméthylées, le PMS-CH₃, a permis l'identification des produits de la décomposition du PTB dans ce siloxane. Dès lors, il nous a été possible de proposer

l'intervention de deux mécanismes faisant appel à des radicaux et des silylcarbènes, pour expliquer la formation de tous les produits de réaction. Dans le cas des peroxydes de diaroyl, des produits aromatiques issus du peroxyde, des produits purement siliciés ainsi que des composés comportant à la fois des entités aromatiques et siliciées ont été identifiés. Il importe de souligner que dans le cas du PMeB, des réactions secondaires, liées à la réactivité d'hydrogènes benzyliques, interviennent. Les résultats des décompositions des deux familles de peroxyde dans le modèle de silicones montrent ainsi la production de composés siliciés identiques ayant une origine radicalaire. Les deux catégories de peroxyde ont donc un point commun puisque des radicaux issus du substrat sont engendrés par arrachement d'hydrogène par les radicaux formés dans la décomposition du peroxyde. Dans le cas du PTB, si la réaction radicalaire est toujours présente, la voie carbénique peut plus ou moins intervenir selon la concentration des réactifs. Dans le cas des peroxydes de diaroyl, l'intervention du carbène est toujours négligeable. De surcroît, les radicaux issus des peroxydes de diaroyl réagissent également dans des réactions de substitution aromatique (S_{HAr}) sur les produits résultant de la décomposition du peroxyde, pouvant conduire, comme nous l'avons vu, à la formation de composés de type « polyphényle ». La difficulté d'identification des « produits lourds » dans les décompositions des peroxydes de diaroyl dans le siloxane ne nous permet pas de conclure sur l'existence de telles S_{HAr} à partir de radicaux silylalkyle.

Si l'on considère les réactions intervenant dans la décomposition du PTB dans le siloxane en présence et en absence de groupe vinyle, on peut noter une grande différence de comportement des radicaux silylalkyle. En présence d'un groupe vinyle, nous n'observons pratiquement plus la réaction de dismutation avec les radicaux $t\text{BuO}^\bullet$, les radicaux PMS-CH_2^\bullet préférant s'additionner sur la double liaison pour conduire à un radical adduit. Ce dernier évolue par arrachement d'hydrogène au siloxane, addition à un nouveau groupe vinyle, couplage radicalaire et dismutation pour engendrer une insaturation. Cette différence explique vraisemblablement la capacité du PTB à réticuler les polyméthylvinylsiloxanes.

Pour tenter de transposer ces résultats au cas de la réticulation des silicones, nous retiendrons uniquement ceux obtenus à faible taux de peroxyde. Rappelons que dans la littérature le mécanisme de réticulation des PDMS est décrit en trois étapes :

- création de radicaux directement issus de la thermolyse du peroxyde,
- réaction d'arrachement d'hydrogène sur les groupes Si-CH_3 du polymère,
- couplage radicalaire des radicaux silylméthyle formant ainsi des ponts éthylènes.

Par ce mécanisme, le phénomène de réticulation se traduit donc, d'une certaine manière, par l'efficacité d'amorçage du peroxyde et celle de création des liaisons de type $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ par couplage de radicaux silylméthyle.

Sur la base des études modèles, l'étape d'amorçage apparaît être plus ou moins rapide selon la nature du peroxyde (décomposition en solution ou en « phase solide »). Au vu des résultats obtenus, les radicaux issus des peroxydes étudiés sont tous suffisamment réactifs pour arracher un hydrogène à un méthyle porté par un atome de silicium, contrairement à ce que mentionnaient Dunham¹ et Dluzneski². La distinction des deux catégories de peroxyde faite dans la littérature ne peut donc en aucun cas être basée sur la capacité des radicaux issus de la thermolyse du peroxyde à arracher un hydrogène aux groupements Si-CH₃ du substrat utilisé (siloxane ou silicone).

D'après les études réalisées à faible taux de peroxyde (conditions proches de la réticulation des silicones : peroxyde/groupement SiCH₃ 1/1320), de faibles quantités de déhydrodimère et trimères du substrat silicié ont été obtenues, quel que soit le peroxyde utilisé. On note donc une différence peu significative entre les peroxydes « spécifiques des groupes vinyle » et « non spécifiques », en terme d'efficacité de création de liaison C-C.

La différence de résultats entre les deux catégories de peroxyde se situe dans l'existence de la réaction de dismutation entre les radicaux PMS-CH₂[•] et les radicaux tBuO[•], conduisant à un silylcarbène, réaction quasi-inexistante entre les radicaux PMS-CH₂[•] et XArCO₂[•]. De telles réactions interviennent de façon notable dans la réaction modèle uniquement à forte concentration en PTB. Dans les silicones, du fait de la viscosité plus élevée du milieu, il peut s'en suivre sur le lieu-même de la décomposition d'une molécule de peroxyde l'existence de radicaux tBuO[•] et PMS-CH₂[•], en raison des difficultés de diffusion de ces radicaux. Ceci pourrait donc entraîner une intervention non-négligeable de la réaction de dismutation avec formation de carbènes. Toutefois, la transposition des réactions du carbène, identifiées dans l'étude modèle, devrait se traduire par la création de liaisons inter-chaînes. Cela nous amène à nous demander si le phénomène de réticulation des PDMS est réellement lié à la création de liaison de type Si-CH₂-CH₂-Si.

La présence de réactions de substitution aromatique (S_{HAF}) dans le cas des peroxydes de diaroyl est aussi un critère de distinction entre ces deux familles de peroxyde. Afin de déterminer si les S_{HAF} peuvent avoir un rôle, il importera, dans la poursuite de ce travail, d'étudier la possibilité de réticulation de silicones par des peroxydes « spécifiques » des groupes vinyle en présence de faibles quantités de dérivés aromatiques. Enfin, il faut également rappeler les différences de température de réactions et de solubilité des peroxydes qui se traduisent essentiellement au niveau des vitesses de disparition comme l'ont montré les études DSC (décomposition en solution et en phase solide).

¹ M.L.Dunham, D.L.Bailey et R.Y.Mixer, Ind.Eng.Chem,49, 1373-1376, (1957)

² P.R.Dluzneski; Rubber Chem. Technol., 74 (3), 451-492, (2001)

Si notre étude sur la décomposition de peroxyde dans des composés modèles de silicones a permis de mettre en évidence un certain nombre de mécanismes réactionnels, il y a une certaine difficulté à faire une transposition de ces résultats aux capacités de réticulation des silicones par les peroxydes sur la base du mécanisme généralement admis. En effet, la « qualité » de la réticulation n'est peut être pas forcément liée à la formation quantitative de liaisons C-C via les radicaux silylméthyle lors de la décomposition du peroxyde dans la silicone. En outre, l'homogénéité de la répartition des liaisons inter-chaînes créées est certainement un facteur aussi important. Ainsi, pour pouvoir faire ce lien (étude modèle-réticulation), il paraît nécessaire de traduire tout d'abord en terme de création de liaisons la réalisation d'une « bonne réticulation », souvent définie par les propriétés physiques du matériau. Si quelques tentatives ont été effectuées, il y a un certain nombre d'années, ce travail devra être repris et étendu à la lumière des réactions identifiées dans ces travaux de thèse.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. SYNTHÈSE

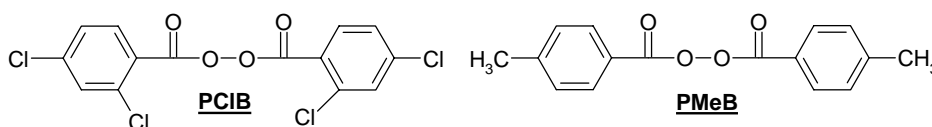
Il est important de souligner qu'en raison de l'instabilité des composés peroxydiques pouvant se décomposer par des réactions violentes voire explosives, les manipulations doivent être effectuées derrière un écran de protection.

A. Synthèse des matières premières

🚧 Synthèse des peroxydes de diaroyle

Dans un tricol de 50 mL, 20 mL d'eau distillée sont mélangés avec du peroxyde de sodium (6 mmol). Le milieu est refroidi à une température de 0°C. Une solution de chlorure d'acyle (15 mmol) dans du toluène anhydre (20 ml) est additionnée lentement tout en maintenant le milieu entre 0 et 5°C. Après 1h30 d'agitation à 0°C, le solide formé est filtré puis lavé avec 10 ml d'eau distillée froide (3 fois). Le solide mis en solution dans un minimum de chloroforme est précipité dans du méthanol, filtré et enfin séché à la rampe à vide (10^{-2} mmHg).

Peroxyde	Chlorure d'acyle	Rendement
Peroxyde de bis-4-méthylbenzoyle (PMeB)	Chlorure de 4-méthylbenzoyle	90%
Peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyle (PCIB)	Chlorure de 2,4-dichlorobenzoyle	85%



La pureté des peroxydes synthétisés a été déterminée (environ 97-98%) par une méthode¹ consistant à réduire le peroxyde par de l'iodure de potassium en présence d'acide acétique ; l'iode formé est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium. Ainsi, une quantité précise de peroxyde (~0,05 g) est pesée à laquelle on ajoute 2 mL d'une solution aqueuse saturée d'iodure de potassium et 20 mL d'un mélange contenant 3 volumes d'acide acétique pour 2 volumes de chloroforme. Après 15 minutes à l'obscurité, la solution est diluée avec 50 mL d'eau distillée puis est dosée avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,1N.

$$\text{L'indice de peroxyde IP expérimental est : } IP = \frac{N \times V \times 1000}{m}$$

avec N = normalité de la solution de thiosulfate de sodium

V = volume (mL) de thiosulfate de sodium utilisé

m = masse (g) de peroxyde.

¹ L.S.Silbert, D.Swern, Anal.Chem., 30, 385 (1958)

L'indice de peroxyde IPO théorique est : $IP_o = \frac{2,106}{M}$ avec M = masse molaire du peroxyde.

La pureté (%) du peroxyde correspond au rapport : $\frac{IP}{IP_o} \times 100$.

Les peroxydes de di-tert-butyle (PTB) et de dibenzoyle (PB) utilisés sont des produits commercialisés par Aldrich.

L'octaméthylcyclotétrasiloxane (D₄) et le décaméthyltétrasiloxane (DMTS) sont des produits commercialisés par Lancaster. L'hexaméthylidisiloxane (PMS-CH₃) provient du fournisseur Avocado, quant à l'huile 47V20 de Prolabo.

B. Synthèse des produits de référence

🔧 Synthèse de produits siliciés $H[CH_2-SiMe_2-O-SiMe_2-CH_2]_nH$ avec $n = 2$ à 4

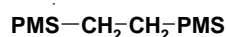
➤ Mode opératoire (méthode de Semenov²)

Une solution de 1,2-bis(chlorodiméthylsilyl)éthane ((Cl-SiMe₂-CH₂)₂, 0,06 mol, 12,9 g) dans de l'éther anhydre (50 mL) et du chlorotriméthylsilane (Me₃SiCl, 0,36 mol, 39,5 g) sont additionnés simultanément dans un tricol de 250 mL, contenant 150 mL d'eau distillée. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 heures à température ambiante. Après réaction, la phase aqueuse est extraite avec trois fois 40 mL d'éther. La phase étherée est ensuite lavée jusqu'à neutralité, à l'aide d'une solution saturée en K₂CO₃ (2 fois, 20 mL) et d'une solution saturée en NaCl, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après élimination de l'éther et de l'hexaméthylidisiloxane formé (PMS-CH₃) au rotavapor, le produit brut est distillé. Plusieurs fractions sont ainsi séparées :

- fraction F1 : Eb_{10mmHg} = 95-100°C, m = 6,6 g, correspondant au déhydrodimère **D**
- fraction F2 : Eb_{0,5mmHg} = 140°C, m = 6 g, correspondant au mélange des composés **T_L** et **T_C**
- fraction F3 : Eb_{0,01mmHg} = 160°C, m = 2,5 g, correspondant au tétramère **T_{EL}**

➤ Identification et caractérisation des composés siliciés obtenus

☞ Déhydrodimère **D**



D

322 g/mol

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0,4 (s, 4H, CH₂) ; 0,06 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ; 0,03 (s, 12H, Si(CH₃)₂)

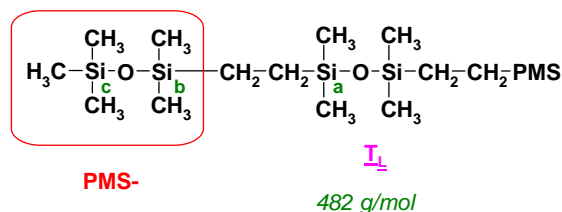
RMN ¹³C (75,4MHz, CDCl₃, δ ppm) : 9,5 (CH₂) ; 1,9 (Si(CH₃)₃) ; -0,5 (Si(CH₃)₂)

RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8,4 (Si-(CH₃)₂) ; 7 (Si-(CH₃)₃)

² V.V.Semenov, N.F.Cherepennikova, Appl.Organomet.Chem., 4(2), 163-172, (1990)

CPG/SM (m/z, intensité) : 322 (1) ; 307 (9) ; 219 (13) ; 160 (19) ; 148 (26) ; 147 (100) ; 145 (35) ; 131 (7) ; 117 (7) ; 73 (34)

☞ Composé **T_L**



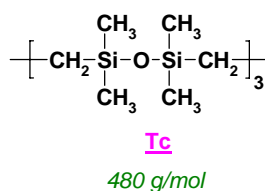
RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0,43 (s, 8H, CH₂) ; 0,08 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ; 0,06 (s, 24H, Si(CH₃)₂)

RMN ¹³C (75,4MHz, CDCl₃, δ ppm) : 10 (CH₂) ; 2,3 (Si(CH₃)₃) ; -0,1 (Si(CH₃)₂)

RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8,5 (Si_b-(CH₃)₂) ; 8,1 (Si_a-(CH₃)₂) ; 6,9 (Si_c-(CH₃)₃)

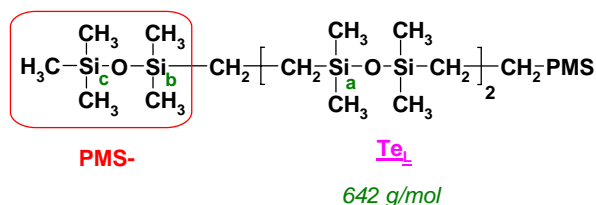
CPG/SM (m/z, intensité) : 482 (1) ; 467 (1) ; 309 (12) ; 308 (23) ; 307 (71) ; 305 (7) ; 233 (23) ; 221 (8) ; 220 (11) ; 219 (50) ; 191 (7) ; 160 (6) ; 149 (13) ; 148 (27) ; 147 (100) ; 145 (44) ; 133 (6) ; 117 (12) ; 73 (67)

☞ Composé **T_c**



CPG/SM (m/z, intensité) : 480 (8) ; 465 (9) ; 307 (19) ; 306 (32) ; 305 (100) ; 291 (12) ; 277 (10) ; 247 (11) ; 233 (31) ; 231 (14) ; 220 (10) ; 219 (43) ; 218 (16) ; 217 (25) ; 203 (10) ; 191 (16) ; 159 (9) ; 147 (43) ; 145 (67) ; 133 (16) ; 131 (11) ; 119 (16) ; 117 (31) ; 85 (15) ; 73 (96) ; 59 (14) ; 44 (31) ; 40 (10)

☞ Composé **Te_L**



RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0,44 (s, 12H, CH₂) ; 0,09 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ; 0,07 (s, 36H, Si(CH₃)₂)

RMN ¹³C (75,4MHz, CDCl₃, δ ppm) : 10 (CH₂) ; 2,3 (Si(CH₃)₃) ; -0,05 (Si(CH₃)₂)

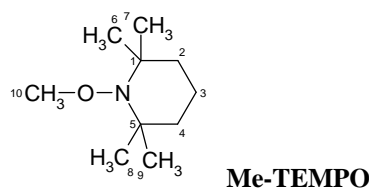
RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8,3 (Si_b-(CH₃)₂) ; 8,12 (Si_a-(CH₃)₂) ; 6,9 (Si_c-(CH₃)₃)

CPG/SM (m/z, intensité) : 627 (1) ; 467 (6) ; 307 (44) ; 291 (3) ; 233 (62) ; 191 (5) ; 147 (100) ; 145 (42) ; 131 (5) ; 117 (8) ; 73 (51)

🚀 Synthèse du 1-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy)méthane (**Me-TEMPO**)

Dans un schlenk, un mélange de 4 mmol de peracétate de tert-butyle, 80 mmol de benzène et 4 mmol de TEMPO a été préparé. Puis la solution est dégazée par la méthode gel-dégel sous vide trois fois. Le milieu réactionnel est chauffé dans un bain thermostaté à 110°C pour une durée de 12 heures. La réaction est analysée par chromatographie en phase gazeuse et les produits obtenus sont purifiés par chromatographie en phase liquide, sur colonne d'alumine désactivée par 6% d'eau.

L'éluant utilisé est un mélange d'éther de pétrole (60%) et de chloroforme (40%). Après cette étape de purification, le Me-TEMPO a été isolé avec un rendement de 75%.

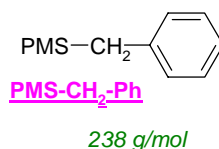


RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3,53 (s, 3H, OCH₃) ; 1,50-0,91 (m, 18H, 3CH₂ cycle et 4 CH₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 65,4 (C₁₀) ; 59,7 (C₁ et C₅) ; 39,6 (C₂ et C₄) ; 33 (C₆ et C₈) ; 19,9 (C₇ et C₉) ; 17 (C₃)

Synthèse du 1-benzyl-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane (**PMSCH₂-Ph**)

Dans un tricol de 100 ml, surmonté d'un réfrigérant, 20 ml d'eau distillée sont introduits. Une solution de chlorotriméthylsilane (Me₃SiCl, 10 mmol) dans de l'éther anhydre (10 mL) et une solution de benzyldiméthylchlorosilane (PhCH₂SiMe₂Cl, 5 mmol) dans 10 ml d'éther anhydre sont simultanément additionnées, goutte à goutte, dans le tricol. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. Après réaction, la phase aqueuse est extraite avec trois fois 15 ml d'éther. La phase étherée est ensuite lavée jusqu'à neutralité, à l'aide d'une solution saturée en K₂CO₃ et d'une solution saturée en NaCl, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant, la distillation du produit brut permet de séparer l'hexaméthylidisiloxane formé (Eb_{760mmHg} = 100°C) et le PMSCH₂-Ph (Eb_{20mmHg} = 160°C, Rdt = 76%).



RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 7-8 (m, H aromatique) ; 2,2 (s, 2H, CH₂) ; 0,09 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ; 0,07 (s, 6H, Si(CH₃)₂)

RMN ¹³C (75,4MHz, CDCl₃, δ ppm) : 145 (Cq aromatique) ; 129-128 (CH aromatique) ; 31 (CH₂) ; 2,3 (Si(CH₃)₃) ; -0,05 (Si(CH₃)₂)

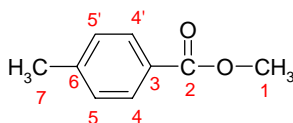
RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8,1 (Si-(CH₃)₂) ; 4,35 (Si-(CH₃)₃)

CPG/SM (m/z, intensité) : 238 (5) ; 223 (13) ; 207 (8) ; 149 (8) ; 148 (15) ; 147 (100) ; 131 (7) ; 117 (13) ; 105 (4) ; 91 (29) ; 73 (21)

Synthèse du 4-méthylbenzoate de méthyle

Dans un tricol de 100 mL, surmonté d'un réfrigérant, du méthanol absolu (0,6 mol) et de l'acide paratoluène sulfonique (APTS, 0,01 mol) sont introduits. Le chlorure de toluyle (0,06 mol) est additionné lentement via une seringue. Le milieu réactionnel est laissé au reflux du solvant (T~60°C). L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant éther de pétrole/éther : 80/20). Après 4 heures de réaction, le méthanol est éliminé au rotavapor. 60 mL d'éther sont rajoutés au produit réactionnel. La phase aqueuse est extraite avec trois fois 20 ml d'éther. La phase étherée est

ensuite lavée jusqu'à neutralité, à l'aide d'une solution saturée en NaCl, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant, un liquide jaune correspondant au 4-méthylbenzoate de méthyle est obtenu avec un rendement de 95%.

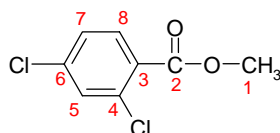


RMN ^1H (300MHz, CD_2Cl_2 , δ ppm) : 7,9 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, H_4 et $4'$) ; 7,2 (d, $J=8\text{Hz}$, 2H, H_5 et $5'$) ; 3,9 (s, 3H, O- CH_3) ; 2,4 (s, 3H, - CH_3)

RMN ^{13}C (75,4MHz, CD_2Cl_2 , δ ppm) : 167 (C_2) ; 144 (C_3) ; 130 (C_5 et $5'$) ; 129,8 (C_4 et $4'$) ; 128 (C_6) ; 52 (C_1) ; 22 (C_7)

Synthèse du 2,4-dichlorobenzoate de méthyle

Le mode opératoire est le même que précédemment en utilisant le chlorure de 2,4-dichlorophényle. Le rendement obtenu en 2,4-dichlorobenzoate de méthyle est de 97%.



RMN ^1H (300MHz, CD_2Cl_2 , δ ppm) : 7,7 (d, $J=9\text{Hz}$, H_8) ; 7,4 (d, $J=2\text{Hz}$, H_5) ; 7,2 (dd, $J=9$ et 2Hz , H_7) ; 3,9 (s, 3H, O- CH_3)

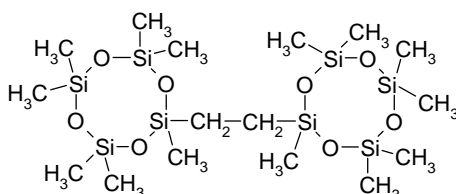
RMN ^{13}C (75,4MHz, CD_2Cl_2 , δ ppm) : 166 (C_2) ; 138 (C_6) ; 135 (C_4) ; 133 (C_8) ; 131 (C_5) ; 129 (C_3) ; 127 (C_7) ; 53 (C_1)

II. ETUDE DE LA DECOMPOSITION DES PEROXYDES

A. Décomposition du peroxyde de di-tert-butyle (PTB)

Dans l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4)

Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant, le D_4 (~30g, 100 mmol) est mélangé au PTB (2,92g, 20 mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 165°C pendant 8 heures. Le milieu est distillé pour éliminer les produits légers (acétone, tert-butanol) et l'excès de D_4 . La distillation est ensuite poursuivie au four à boules sous un vide de 10^{-2} mmHg. Une première fraction solide est isolée puis recristallisée dans l'acétone (0,84g, soit 1,5 mmol de déhydrodimère du D_4). Les analyses RMN et CPG/SM permettent d'identifier ce produit comme étant le déhydrodimère du D_4 , bis-heptaméthylcyclotétrasiloxanyléthane, ($\text{Eb}_{0,01\text{mmHg}} = 140^\circ\text{C}$). Le rendement de formation de ce déhydrodimère est de 7% relativement à la quantité de peroxyde mise en jeu.



RMN ^1H (250MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 0,48 (s, 4H, CH_2) ; 0,11 (m, 42H, CH_3)

RMN ^{13}C (62,9MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 8,61 (CH_2) ; 1,16 (CH_3)

RMN ^{29}Si (59,6MHz, CDCl_3 , δ ppm) : -18,9 (Si-CH_3) ; -19 (Si-CH_2)

Un résidu **R1** de distillation (1,83g) est également obtenu et analysé par RMN et CES :

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 2,15 (m, large signal, CH) ; 0,12 (m, Si- CH_3)

RMN ^{13}C (62,9MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 30 (large signal, CH) ; 0,15 (CH_3)

RMN ^{29}Si (59,6MHz, CDCl_3 , δ ppm) : -20 (large signal, Si- CH_3)

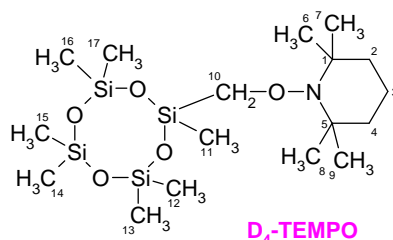
CES en détection réfractométrique : $\overline{Mn} = 1870\text{g/mol}$ équivalent polystyrène

🚦 Dans le D_4 en présence de TEMPO

➤ PTB / D_4 / TEMPO : 1 / 5 / 2

Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant, une solution de TEMPO (1,56g, 10 mmol) le D_4 (7,42g, 25 mmol) est mélangée au PTB (0,73g, 5 mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 165°C pendant 8 heures. Puis il est distillé pour éliminer les produits légers (acétone, tert-butanol) et l'excès de D_4 . La distillation est ensuite poursuivie au four à boules sous un vide de 10^{-2} mmHg. La première fraction distillée ($\text{Eb}_{0,01\text{mmHg}} = 25-27^\circ\text{C}$) est un mélange de D_4 , TEMPO et de Me-TEMPO.

Après distillation, un résidu (3,65g à partir de 5 mmol de PTB, $\text{Eb}_{0,01\text{mmHg}} > 140^\circ\text{C}$) a ensuite été obtenu et analysé en CES. D'après les analyses RMN ^1H , ce résidu a été identifié comme étant le 1-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyméthyl)heptaméthylcyclotétrasiloxane (D_4 -TEMPO). Le rendement en D_4 -TEMPO a été 81% relativement aux radicaux tBuO $^\bullet$.



RMN ^1H (250MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,55 (s, 3H, OCH_2) ; 1,47-1,11 (m, 18H, 3CH_2 cycle et 4 CH_3) ; 0,18 (s, 3H, - SiCH_3) ; 0,12 (s, 18H, - SiCH_3)

RMN ^{13}C (62,9MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 70,2 (C_{10}) ; 59 (C_1 et C_5) ; 39,2 (C_2 et C_4) ; 32,5 (C_6 et C_8) ; 19,6 (C_7 et C_9) ; 16,7 (C_3) ; 0,31 (C_{12} à C_{17}) ; -1,85 (C_{11})

➤ PTB / D_4 / TEMPO : 1 / 5 / 0,75

Dans cette expérience, le même mode opératoire a été suivi en utilisant les quantités suivantes : le TEMPO (2,34g, 15 mmol) dans le D_4 (29,7g, 100 mmol) est mélangé au PTB (2,92g, 20 mmol).

Après élimination des produits légers (acétone, tBuOH) et du D_4 à l'évaporateur rotatif, la séparation des produits se poursuit par distillation sous un vide de 10^{-2} mmHg, à l'aide du four à

boule. La première fraction distillée ($E_{b,0,01\text{mmHg}} = 25-27^\circ\text{C}$) est un mélange de D_4 et Me-TEMPO. La seconde fraction isolée (2,16g, $E_{b,0,01\text{mmHg}} = 150^\circ\text{C}$) correspond au D_4 -TEMPO. Après distillation, un résidu **R2** (1,52g à partir de 20 mmol de PTB, $E_{b,0,01\text{mmHg}} > 160^\circ\text{C}$) a ensuite été obtenu. D'après la CPG et les études RMN, il comporte du D_4 -TEMPO et d'autres composés difficiles à identifier. L'analyse en CES de ce résidu **R2** permet de détecter dans celui-ci la présence de « produits lourds » (masse molaire $\overline{Mn} = 1480$ g/mol équivalent polystyrène).

RMN ^1H du résidu **R2** (250MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3,6 (s) ; 3,5 (s, OCH_2) ; 2,1 (s, CH) ; 0,7-1,6 (massif, CH_2 cycle et CH_3 d'entités TEMPO) ; 0,1-0,2 (massif, $-\text{SiCH}_3$)

✚ Dans l'hexaméthylidisiloxane (PMS-CH_3)

► Mode opératoire général

D'une façon générale, la thermolyse du peroxyde est effectuée dans un autoclave inox de 250 mL, dans lequel est mélangé le PTB (20 mmol, 2,92g) et l'hexaméthylidisiloxane PMS-CH_3 (133 mmol, 21,6g). L'autoclave est ensuite fermé puis chauffé par un système de chauffage électrique thermostaté à 165°C , pendant 8 heures. Après élimination du PMS-CH_3 au rotavapor, le produit brut est distillé au four à boules. Plusieurs fractions sont ainsi séparées :

- fraction F1 : $E_{b,4\text{mmHg}} = 100-120^\circ\text{C}$, correspondant au mélange des composés **D**, **D_I** et **D_{Me}**
- fraction F2 : $E_{b,0,5\text{mmHg}} = 140^\circ\text{C}$, correspondant au mélange des composés **T_{Rc}**, **T_L**, **T_{Rsi}**, **T_I**
- fraction F3 : $E_{b,0,01\text{mmHg}} = 160^\circ\text{C}$, correspondant au mélange des composés **T_{Rc}** et isomères de **TeL**

L'ensemble de ces fractions représente une masse de 1,95g. Un résidu **R4** est également obtenu (0,98g à partir de 20 mmol de PTB décomposé, $E_{b,0,01\text{mmHg}} > 200^\circ\text{C}$).

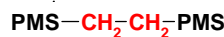
Pour effectuer l'analyse quantitative des produits de réaction, la décomposition du PTB est également réalisée dans une ampoule scellée avec de faibles quantités de réactifs (environ 1 mmol de peroxyde), afin de doser les différents produits de réaction. Pour cela, le peroxyde (1 mmol) et le PMS-CH_3 (6,7 mmol) sont mélangés et laissés sous agitation à 165°C pendant 8 heures. Une fois la réaction terminée, une quantité connue de nonane (servant d'étalon interne) est ensuite introduite dans cette solution. Le dosage des produits formés est alors réalisé par chromatographie en phase gazeuse du mélange brut par la méthode de l'étalon interne (cf détail méthode p 189).

► Identification et caractérisation des produits de réaction

Il importe au lecteur de noter que la détermination des structures des produits de réaction s'est faite, d'une manière générale, à partir des analyses (RMN, CPG/SM) effectuées sur les fractions de distillation constituées de plusieurs produits. Retenons qu'en CPG/SM, les

fragmentations caractéristiques des siloxanes de masse molaire M sont : M-15 (perte d'un groupe méthyle) ; M = 147 (représentant le groupement -SiMe₂OSiMe₃ (-PMS)) ; M = 73 (caractéristiquement du groupe -SiMe₃).

☞ Déhydrodimère **D**



D

322 g/mol

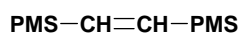
RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0,4 (s, 4H, CH₂) ; 0,06 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ; 0,03 (s, 12H, Si(CH₃)₂)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 9,5 (CH₂) ; 1,9 (Si(CH₃)₃) ; -0,5 (Si(CH₃)₂)

RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8,4 (Si-(CH₃)₂) ; 7 (Si-(CH₃)₃)

CPG/SM (m/z, intensité) : 322 (1) ; 307 (9) ; 219 (13) ; 160 (19) ; 148 (26) ; 147 (100) ; 145 (35) ; 131 (7) ; 117 (7) ; 73 (34)

☞ Composé **D_I**



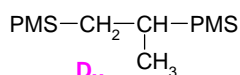
D_I

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 5,8 (s, 2H, CH) ; 0,06-0 (m, Si-CH₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 138 (CH) ; 1,9 (Si(CH₃)₃) ; -0,5 (Si(CH₃)₂)

CPG/SM (m/z, intensité) : 320 (1) ; 305 (18) ; 217 (26) ; 148 (15) ; 147 (100) ; 143 (7) ; 133 (5) ; 131 (5) ; 73 (39) ; 44 (27) ; 40 (43)

☞ Composé **D_{Me}**

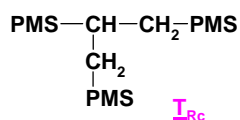


D_{Me}

336 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 321 (3) ; 233 (2) ; 205 (3) ; 174 (11) ; 148 (15) ; 147 (100) ; 133 (29) ; 131 (5) ; 73 (21) ; 44 (6) ; 40 (9)

☞ Composé **T_{Rc}**



T_{Rc}

482 g/mol

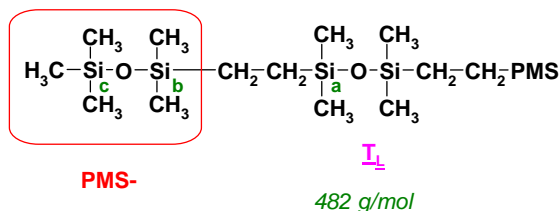
RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0,9 (m, 1H, CH) ; 0,8-0,5 (m, 4H, CH₂) ; 0,06-0 (m, Si-CH₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 21 (CH₂) ; 15 (CH) ; 1,9 (Si(CH₃)₃) ; -0,5 (Si(CH₃)₂)

RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8,4 (Si-(CH₃)₂) ; 7 (Si-(CH₃)₃)

CPG/SM (m/z, intensité) : 482 (1) ; 467 (2) ; 335 (4) ; 305 (3) ; 221 (8) ; 205 (5) ; 173 (32) ; 172 (10) ; 157 (7) ; 149 (7) ; 148 (15) ; 147 (100) ; 133 (5) ; 131 (6) ; 73 (25)

☞ Composé **T_I**



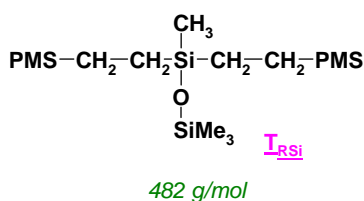
RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0,43 (s, 8H, CH₂) ; 0,08 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ; 0,06 (s, 24H, Si(CH₃)₂)

RMN ¹³C (75,4MHz, CDCl₃, δ ppm) : 10 (CH₂) ; 2,3 (Si(CH₃)₃) ; -0,1 (Si(CH₃)₂)

RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 8,5 (Si_b-(CH₃)₂) ; 8,1 (Si_a-(CH₃)₂) ; 6,9 (Si_c-(CH₃)₃)

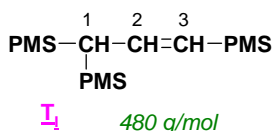
CPG/SM (m/z, intensité) : 482 (1) ; 467 (1) ; 309 (12) ; 308 (23) ; 307 (71) ; 305 (7) ; 233 (23) ; 221 (8) ; 220 (11) ; 219 (50) ; 191 (7) ; 160 (6) ; 149 (13) ; 148 (27) ; 147 (100) ; 145 (44) ; 133 (6) ; 117 (12) ; 73 (67)

☞ Composé **T_{RSi}**



CPG/SM (m/z, intensité) : 482 (1) ; 467 (23) ; 305 (14) ; 277 (15) ; 231 (8) ; 221 (13) ; 217 (7) ; 207 (6) ; 205 (6) ; 157 (11) ; 149 (7) ; 148 (15) ; 147 (100) ; 133 (9) ; 117 (3) ; 73 (45) ; 44 (52) ; 40 (75)

☞ Composé **T_I**

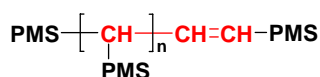


RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6 (m, 1H, =CH-C) ; 5,3 (d, 1H, =CH-Si) ; 1,3 (d, 1H, -CH) ; 0,06-0 (m, Si-CH₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 145 (C₂) ; 128 (C₃) ; 36 (C₁) ; 0-2 (Si-CH₃)

CPG/SM (m/z, intensité) : 480 (1) ; 465 (8) ; 319 (8) ; 318 (25) ; 303 (24) ; 289 (17) ; 232 (10) ; 231 (21) ; 230 (69) ; 229 (24) ; 223 (9) ; 222 (16) ; 221 (67) ; 217 (13) ; 216 (21) ; 215 (72) ; 207 (10) ; 205 (11) ; 189 (24) ; 158 (21) ; 157 (46) ; 156 (87) ; 149 (57) ; 148 (64) ; 147(100) ; 133 (26) ; 131 (49) ; 117 (19) ; 75 (20) ; 74 (34) ; 73 (86) ; 59 (19) ; 45 (18)

☞ Résidu **R₄** (PTB / PMS-CH₃ : 1 / 40)



RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 6 (m, 1H, =CH-C) ; 5,3 (d, 1H, =CH-Si) ; 2,1 (large signal, -CH-PMS); 0,03 (large signal, Si-CH₃)

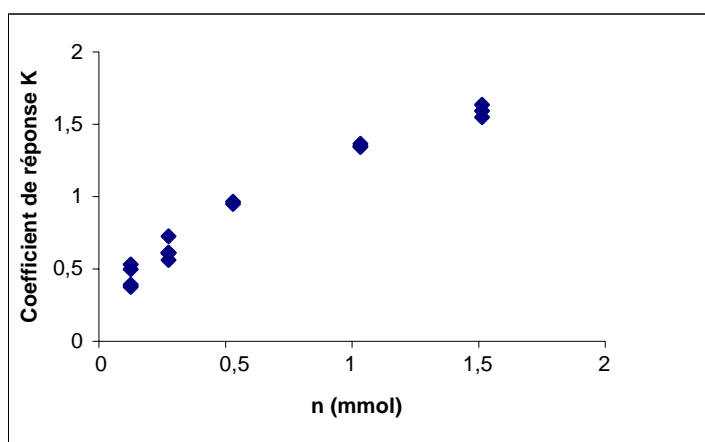
RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 145 (=CH-C) ; 128 (=CH-Si) ; 30 (large signal, CH); 0 (large signal, Si-CH₃)

CES en détection réfractométrique : $\overline{Mn} = 1380 \text{ g/mol}$ équivalent polystyrène

► Mise au point des conditions des dosages chromatographiques

Les dosages chromatographiques sont réalisés sur une colonne CPSIL 5CB. Les conditions chromatographiques sont une température de four, en programmation de 50°C à 280°C avec un gradient de 10°C/min, une température d'injecteur de 220°C et celle du détecteur de 250°C. La pression du gaz vecteur est de 10 psi.

Il importe de signaler que lors d'un dosage chromatographique (étalonnage interne), il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage afin de déterminer le coefficient de réponse K du produit à doser par rapport à l'étalon interne. La représentation de K en fonction du nombre de moles du produit à doser doit être linéaire pour être dans des bonnes conditions de dosage. Dans le cas du déhydrodimère **D**, nous n'avons pas obtenu cette linéarité (Graphe 1).

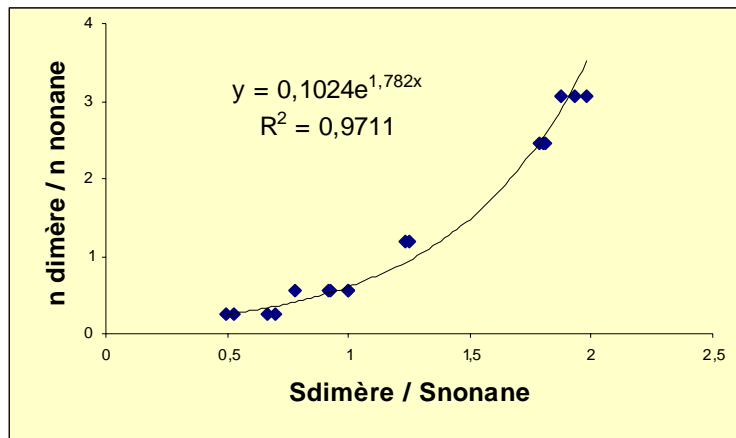


Graph 1: Corrélation coefficient de réponse / nombre de mole du déhydrodimère **D**

Par conséquent, afin de déterminer le nombre de moles de déhydrodimère **D**, nous avons préparé plusieurs solutions de concentrations différentes de déhydrodimère **D** dans le PMS-CH₃ et contenant une quantité précise de nonane servant d'étalon interne. Chacune d'entre elles a été injectée en CPG. Connaissant le nombre de moles de déhydrodimère et d'étalon introduit dans chaque solution et en tenant compte des surfaces de pic obtenu en CPG, nous avons pu établir un abaque (Graph 2) représentant la relation suivante

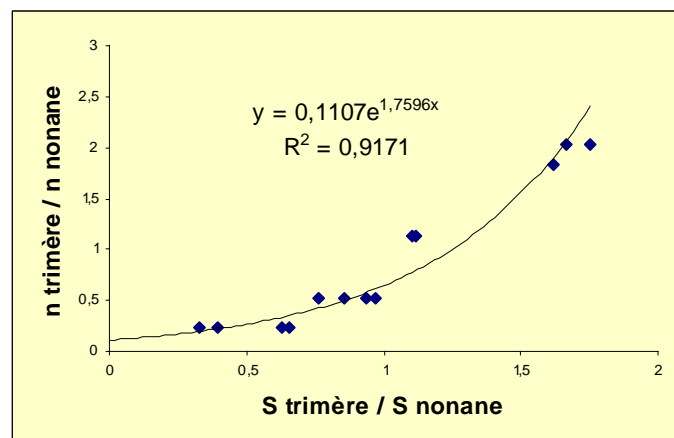
$$\frac{mole_{\text{dimère}}}{mole_{\text{étalon}}} = \frac{Surface_{\text{dimère}}}{Surface_{\text{étalon}}}$$

Cet abaque nous permettra donc par la suite de quantifier facilement le déhydrodimère **D** dans les réactions de décomposition du PTB dans le PMS-CH₃.

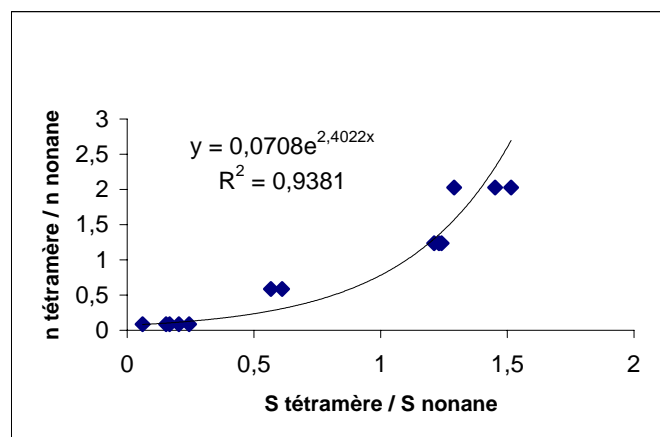


Graph 2 : Détermination du nombre de mole du déhydrodimère **D**

Une démarche similaire a été effectuée lors du dosage des trimères du PMS-CH₃. Dans ce cas, nous avons considéré que les trimères **T_{RC}** et **T_{RSi}** avaient un coefficient de réponse égal à celui du trimère linéaire **T_L**. Un abaque analogue à celui du déhydrodimère a donc été établi (Graph 3). Il en est de même pour les tétramères (Graph 4).



Graph 3 : Détermination du nombre de mole des trimères



Graph 4 : Détermination du nombre de mole des tétramères

Les résultats de dosage sont donnés dans la partie théorique (Partie IV, Chapitre I)

✚ Dans le PMS-CH₃ en présence de PMS-Vi

► Mode opératoire

Le mode opératoire est analogue à celui effectué dans le PMS-CH₃, mais en utilisant les réactifs suivants : PTB (20 mmol, 2,92g) , l'hexaméthylidisiloxane PMS-CH₃ (133 mmol, 21,6g) et le vinylpentaméthylidisiloxane PMS-Vi (13,4 mmol, 2,33g). Après réaction à 165°C pendant 8 heures et élimination du PMS-CH₃ au rotavapor, le produit brut est distillé au four à boules. Plusieurs fractions sont ainsi séparées :

- fraction F1 : Eb_{4mmHg} = 110-130°C, correspondant au mélange des composés **D**, **SiViH**, **SiViMe**, **MeSiVi**, et **MeVi₂H**

- fraction F2 : Eb_{0,5mmHg} = 140°C, correspondant au mélange des composés **Si₆C₁₉H₅₂**, **SiVi₂C**, **SiVi₂i** et **SiVi₂H**

- fraction F3 : Eb_{0,01mmHg} = 160°C, correspondant au mélange des composés **SiVi₂C** et **SiVi₂Si**

L'ensemble de ces fractions représente une masse de 2,51g. Un résidu **R6** est également obtenu (2,74g à partir de 20 mmol de PTB décomposé, Eb_{0,01mmHg} > 220°C).

Plusieurs essais similaires ont été réalisés, en utilisant des quantités de réactifs différentes. Ils ont conduit à l'obtention de diverses fractions contenant les mêmes produits que précédemment mais dans des proportions variables (analyse quantitative dans la partie IV, chapitre II) ainsi que des résidus de distillation :

PTB / PMS-CH₃ / PMS-Vi : 1 / 6,7 / 0,67 mmol conduisant au résidu **R6**

PTB / PMS-CH₃ / PMS-Vi : 0,67 / 6,7 / 0,67 mmol conduisant au résidu **R8**

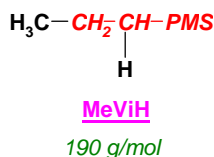
PTB / PMS-CH₃ / PMS-Vi : 0,067 / 6,7 / 0,67 mmol conduisant au résidu **R9**

PTB / PMS-CH₃ / PMS-Vi : 1 / 220 / 0,67 mmol conduisant au résidu **R10**

L'analyse quantitative des produits de réaction est réalisée à partir de la décomposition du PTB (environ 1 mmol de peroxyde) dans une ampoule scellée en gardant les mêmes proportions des réactifs et les mêmes conditions de réaction. Une fois la réaction terminée, une quantité connue de nonane (servant d'étalon interne) est ensuite introduite dans cette solution. Le dosage des produits formés est alors réalisé par chromatographie en phase gazeuse du mélange brut par la méthode de l'étalon interne.

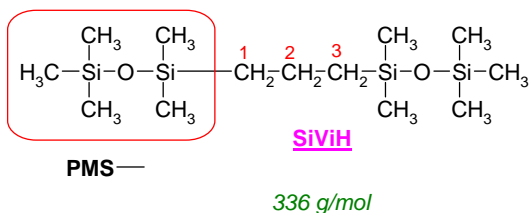
► Identification et caractérisation des produits de réaction

☞ Composé MeViH



CPG/SM (m/z, intensité) : 190 (0,7) ; 175 (7) ; 147 (100) ; 133 (58) ; 131 (5) ; 117 (4) ; 73 (15) ; 66 (13) ; 59 (9) ; 45 (4)

☞ Composé SiViH



RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 1,39 (m, 2H, CH₂) ; 0,7-0,6 (m, 4H, CH₂) ; 0,07 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ; 0,05 (s, 12H, Si(CH₃)₂)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 23 (C_{1 et 3}) ; 17 (C₂) ; 2,2 (Si(CH₃)₃) ; 0,7 (Si(CH₃)₂)

CPG/SM (m/z, intensité) : 336 (0,4) ; 321 (3) ; 233 (9) ; 221 (2) ; 205 (4) ; 174 (4) ; 159 (27) ; 147 (100) ; 133 (6) ; 131 (7) ; 117(3) ; 73 (19) ; 59 (3)

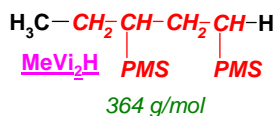
☞ Composés SiViMe et MeViSi



CPG/SM (m/z, intensité) : 350 (0,4) ; 335(2) ; 207 (2) ; 205 (3) ; 202 (4) ; 188 (5) ; 173 (4) ; 147 (100) ; 133 (33) ; 131 (5) ; 117 (4) ; 73 (20) ; 59 (3) ; 45 (2)

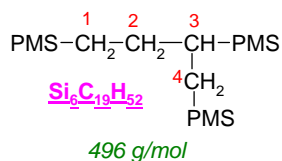
CPG/SM (m/z, intensité) : 350 (0,4) ; 335 (5) ; 247 (8) ; 221 (3) ; 205 (12) ; 189 (5) ; 173 (26) ; 147 (100) ; 146 (9) ; 133 (10) ; 131 (12) ; 117 (3) ; 73 (20) ; 59 (3) ; 45 (2)

☞ Composé MeVi₂H



CPG/SM (m/z, intensité) : 349 (0,5) ; 261 (2) ; 221 (2) ; 216 (5) ; 205 (2) ; 202 (5) ; 187 (5) ; 174 (5) ; 159 (2) ; 147 (100) ; 133 (31) ; 131 (8) ; 117 (3) ; 73 (15)

☞ Composé Si₆C₁₉H₅₂ (SiViSi et DViH)

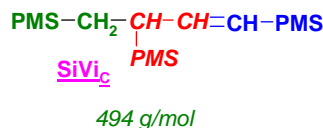


RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 1,48 (m, 2H, CH₂) ; 0,8 (m, H, CH) ; 0,6-0,4 (m, 4H, CH₂) ; 0,06-0 (m, Si-CH₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 27 (C₂) ; 26 (C₃) ; 18-19 (C_{1 et 4}) ; 2,2 (Si(CH₃)₃) ; 0,7 (Si(CH₃)₂)

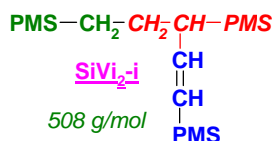
CPG/SM (m/z, intensité) : 496 (0,4) ; 481 (2) ; 348 (5) ; 334 (1) ; 319 (3) ; 306 (1) ; 291 (1) ; 277 (1) ; 245 (1) ; 231 (3) ; 221 (7) ; 207 (2) ; 189 (1) ; 186 (20) ; 171 (5) ; 147 (100) ; 133 (8) ; 131 (7) ; 117 (3) ; 73 (15)

☞ Composé **SiVi₂C**



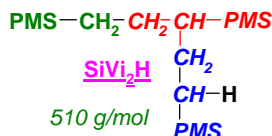
CPG/SM (m/z, intensité) : 494 (0,3) ; 479 (0,4) ; 317 (2) ; 258 (4) ; 243 (1) ; 229 (4) ; 221 (32) ; 205 (1) ; 189 (0,51) ; 170 (17) ; 147 (100) ; 131 (5) ; 117 (2) ; 105 (0,3) ; 103 (0,6) ; 73 (20) ; 59 (1) ; 45 (1)

☞ Composé **SiVi₂-i**



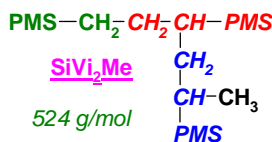
CPG/SM (m/z, intensité) : 508 (0,2) ; 493 (0,6) ; 418 (0,4) ; 346 (0,7) ; 331 (3) ; 272 (2) ; 257 (1) ; 243 (1) ; 221 (17) ; 215 (1) ; 207 (3) ; 198 (3) ; 184 (10) ; 156 (16) ; 147 (100) ; 133 (6) ; 131 (5) ; 117 (2) ; 110 (3) ; 73 (16)

☞ Composé **SiVi₂H**



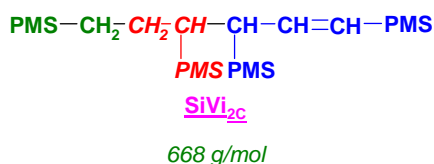
CPG/SM (m/z, intensité) : 495 (0,4) ; 362 (2) ; 333 (2) ; 319 (1) ; 277 (1) ; 245 (3) ; 221 (3) ; 207 (2) ; 200 (23) ; 185 (5) ; 173 (1) ; 157 (2) ; 147 (100) ; 133 (17) ; 131 (6) ; 117 (2) ; 73 (14)

☞ Composé **SiVi₂Me**

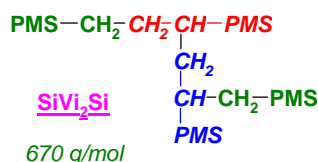


CPG/SM (m/z, intensité) : 509 (1) ; 376 (1) ; 347 (1) ; 228 (3) ; 221 (6) ; 215 (21) ; 207 (3) ; 198 (2) ; 191 (1) ; 187 (4) ; 173 (1) ; 147 (100) ; 133 (19) ; 131 (6) ; 124 (2) ; 117 (3) ; 73 (15)

☞ Composé **SiVi₂C**



CPG/SM (m/z, intensité) : 653 (0,4) ; 520 (1) ; 432 (2) ; 358 (1) ; 346 (1) ; 345 (2) ; 344 (5) ; 329 (1) ; 316 (2) ; 270 (6) ; 256 (2) ; 242 (2) ; 228 (4) ; 221 (14) ; 207 (15) ; 205 (2) ; 196 (7) ; 191 (0,7) ; 182 (2) ; 147 (100) ; 145 (0,5) ; 143 (0,4) ; 133 (5) ; 131 (4) ; 117 (2) ; 73 (17) ; 59 (1) ; 45 (0,7)

☞ Composé **SiVi₂Si**

CPG/SM (m/z, intensité) : 655 (0,3) ; 493 (0,3) ; 405 (0,5) ; 335 (11) ; 305 (0,8) ; 277 (2) ; 257 (0,8) ; 247 (0,8) ; 242 (0,7) ; 228 (1) ; 221 (9) ; 205 (3) ; 196 (0,7) ; 185 (1) ; 173 (40) ; 157 (2) ; 147 (100) ; 133 (4) ; 131 (5) ; 117 (1) ; 73 (15)

CPG/SM (m/z, intensité) : 655 (0,5) ; 523 (4) ; 361 (1) ; 331 (0,5) ; 293 (1) ; 221 (4) ; 219 (2) ; 212 (1) ; 205 (3) ; 199 (10) ; 171 (12) ; 147 (100) ; 133 (4) ; 131 (4) ; 117 (1) ; 73 (10)

☞ Résidu **R6** (PTB / PMS-CH₃ / PMS-Vi : 1 / 6,7 / 0,67)

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,1 (large signal, CH-PMS) ; 1,4 (large signal) ; 0,9 (large signal) ; 0,6 (large signal) ; 0,3-0 (large signal, Si-CH₃)

☞ Résidu **R8** (PTB / PMS-CH₃ / PMS-Vi : 0,67 / 6,7 / 0,67)

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,1 (large signal, CH-PMS) ; 1,4 (large signal) ; 0,9 (large signal) ; 0,6 (large signal) ; 0,3-0 (large signal, Si-CH₃)

☞ Résidu **R9** (PTB / PMS-CH₃ / PMS-Vi : 0,067 / 6,7 / 0,67)

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 1,4 (large signal) ; 0,6 (large signal) ; 0,3-0 (large signal, Si-CH₃)

MALDI-TOF : cf chromatogramme Partie IV Chapitre II

☞ Résidu **R10** (PTB / PMS-CH₃ / PMS-Vi : 1 / 220 / 0,67)

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, δ ppm) : 1,4 (s) ; 0,9 (large signal) ; 0,3-0 (large signal, Si-CH₃)

➤ Dosages quantitatifs : conditions chromatographiques

Les produits de distillation issus de la thermolyse du PTB dans le PMS-CH₃ en présence de PMS-Vi n'ayant pas jamais été obtenus en phase pure, nous avons effectué plusieurs approximations pour réaliser les dosages chromatographiques. Ainsi nous avons considéré que le composé de **MeViH** avait le même coefficient de réponse que le PMS-Vi. Pour estimer les quantités des composés **SiViH**, **SiViMe**, **MeViSi** et **MeVi₂H**, nous avons utilisé l'abaque du Graphe 2 relatif au déhydrodimère **D**. Pour les produits **Si₆C₁₉H₅₂**, **SiVi₂C**, **SiVi₂-i**, **SiVi₂H** et **SiVi₂Me**, nous nous sommes servi de l'abaque du Graphe 3 relatif au trimère et pour les composés **SiVi₂C** et **SiVi₂Si** celui du Graphe 4 relatif au tétramère. Les résultats sont données dans la partie IV au chapitre II.

B. Décomposition du peroxyde de dibenzoyle (PB)✚ Dans le D₄

Dans un ballon de 250 mL, surmonté d'un réfrigérant, le PB (20 mmol) et le D₄ (100 mmol) sont mélangés. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique à 130°C pendant 6 heures. Après

réaction, 50 mL d'une solution de NaOH (2 M) sont ajoutés dans le ballon afin de transformer l'acide benzoïque formé en sel PhCOONa. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 30 minutes. La phase organique, séparée de la phase aqueuse, subit un nouveau traitement basique avec 30 mL de NaOH (2 M) afin que tout l'acide soit transformé en sel. Les phases organique et aqueuses sont alors séparées.

Les phases aqueuses rassemblées sont extraites avec 3 fois 15 mL d'éther avant d'être acidifiées par addition de 50 mL d'une solution d'HCl (0,1 M). L'acide benzoïque est alors extrait à l'éther. La phase étherée est séchée sur MgSO₄ puis filtrée. Après évaporation de l'éther, l'acide benzoïque (0,64 g) est obtenu.

Les phases organiques sont réunies, lavées à neutralité avec une solution saturée en NaCl, puis séchées sur MgSO₄ et filtrées. Après évaporation de l'éther, l'excès de D₄ et le benzène formé sont éliminés par distillation sous pression réduite. La distillation est poursuivie au four à boules. Elle permet de séparer une fraction (1,56g) comportant un mélange de composés aromatiques (PhPh, PhCO₂Ph) et du déhydrodimère du D₄ et un résidu de distillation **R3** (2,8 g).

RMN ¹H du résidu **R3** (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 7-8,2 (massif, H aromatique) ; 2 (large signal) ; 1,2 (large signal) ; 1-0,8 (m) ; 0,4 (s, SiCH₂) ; 0,12 (m, Si-CH₃)

RMN ¹³C du résidu **R3** (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 120-134 (CH aromatique) ; 27 (CH₂) ; 0,8 (SiCH₃) ; -1,4 (SiCH₃)

RMN ²⁹Si du résidu **R3** (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : -18,9 (large signal, Si-CH₃)

CES en détection réfractométrique : $\overline{Mn} = 1800 \text{ g/mol}$ équivalent polystyrène

La réaction a également été réalisée dans une ampoule scellée, à partir du PB (1 mmol) et du D₄ (5 mmol), afin d'effectuer l'analyse quantitative des produits de réaction (cf partie III) en utilisant le cycloheptane comme étalon interne.

 Dans le PMS-CH₃

➤ Mode opératoire général

Dans un autoclave inox de 250 mL, le peroxyde de diaroyle (10 mmol) est mélangé au PMS-CH₃ (67 mmol). L'autoclave est ensuite fermé puis chauffé par un système de chauffage électrique thermostaté à 130°C, pendant 6 heures. Une fois la réaction terminée et l'autoclave revenu à température ambiante, du dioxane est ajouté afin de solubiliser les différents solides formés et ainsi obtenir une solution homogène. Une quantité connue de nonane (servant d'étalon interne) est ensuite introduite dans cette solution. Le dosage des produits formés est alors réalisé par chromatographie en phase gazeuse du mélange brut par la méthode de l'étalon interne.

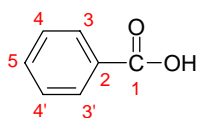
Après élimination du PMS-CH₃ et du dioxane au rotavapor, le produit brut est distillé au four à boules. Plusieurs fractions sont ainsi séparées :

- fraction F1 : Eb_{20mmHg} = 60°C, correspondant au composé **PMSCH₂-Ph**
- fraction F2 : Eb_{4mmHg} = 100-120°C, correspondant au mélange des composés **D**, **D_I**, PhCO₂H et PhPh
- fraction F3 : Eb_{0,5mmHg} = 140°C, correspondant au mélange des composés PhCO₂Ph, **T_{Rc}** et **D-Ph**

L'ensemble de ces fractions représente une masse de 1,78g. Un résidu **R11** est également obtenu (0,28g à partir de 10 mmol de PB décomposé, Eb_{0,01mmHg} > 200°C).

► Identification et caractérisation des produits de réaction

☞ Acide benzoïque (PhCO₂H)

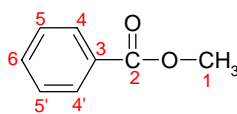


122 g/mol

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 12,6 (large pic, 1H, OH) ; 8,1 (m, J=7 Hz, 2H, H₃ et 3') ; 7,6 (m, J=7,4 Hz, 1H, H₅) ; 7,5 (m, J=7,8 Hz, 2H, H₄ et 4')

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 173 (C₁) ; 134 (C₅) ; 131 (C₃ et C_{3'}) ; 129 (C₄ et C_{4'})

☞ Benzoate de méthyle (PhCO₂Me)

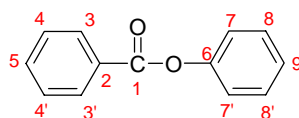


136 g/mol

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8 (d, 2H, H₄ et 4') ; 7,5 (m, 1H, H₆) ; 7,4 (m, 2H, H₅ et 5') ; 3,8 (s, 3H, OCH₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 167 (C₂) ; 133,6 (C₆) ; 131 (C₃) ; 129,8 (C₂) ; 130 (C₄ et C_{4'}) ; 129 (C₅ et C_{5'}) ; 52 (C₁)

☞ Benzoate de phényle (PhCO₂Ph)



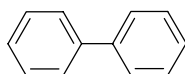
198 g/mol

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8,20 (d, J=7,1 Hz, 2H, H₃ et 3') ; 7,65 (t, J=7,5 Hz, 1H, H₅) ; 7,52 (t, J=7,4 Hz, 2H, H₄ et 4') ; 7,44 (t, J=8 Hz, 2H, H₈ et 8') ; 7,28 (t, J=7,5 Hz, 1H, H₉) ; 7,20 (d, J=8,5 Hz, 2H, H₇ et 7')

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 166 (C₁) ; 151 (C₆) ; 134 (C₅) ; 130,7 (C₃ et C_{3'}) ; 130,2 (C₄ et C_{4'}) ; 130 (C₂) ; 129,4 (C₈ et C_{8'}) ; 126 (C₇ et C_{7'}) ; 122 (C₆)

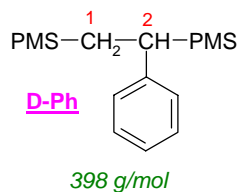
CPG/SM (m/z, intensité) : 198 (21) ; 105 (100) ; 77 (37) ; 65 (2) ; 51 (9) ; 39 (4)

☞ Biphényle (PhPh)



154 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 154 (100) ; 128 (5) ; 115 (5) ; 102 (3) ; 76 (16) ; 64 (4) ; 51 (4)

☞ Composé **D-Ph**

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8-6,8 (m, H aromatique) ; 2,2 (m, 1H, CH) ; 1,3 (m, 2H, CH₂) ; 0,3-0 (m, Si-CH₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 142 (Cq aromatique) ; 129-125 (C aromatique) ; 33 (C₂) ; 18 (C₁) ; 1,7 à 2 (SiCH₃)

CPG/SM (m/z, intensité) : 398 (4), 383 (6) ; 236 (67) ; 221 (16) ; 147 (100) ; 132 (6) ; 117 (5) ; 73 (13)

☞ Résidu **R11** (PB / PMS-CH₃ : 1 / 40)

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8,2-6,6 (m, H aromatique, CH₂) ; 2,3 (large signal) ; 1,3 (large signal) ; 0,9 (large signal) ; -0,5 à 0,5 (m, SiCH₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 172 (-C=O), 141 (large signal, C quaternaire) ; 134 (CH) ; 131 à 127 (large signal, CH aromatique) ; 122 (CH) ; 38 (large signal, CH₂) ; 33 (CH₂) ; 31 (CH-Ph) ; 30,5 (CH₂-Ph) ; 18 (CH₂) ; 15 (CH) ; 2,5-1,7 (SiCH₃)

☞ Résidu **R12** (PB / PMS-CH₃ : 1 / 1320)

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8,2-6,7 (m, H aromatique) ; 2,1 (large signal) ; 1,3 (large signal) ; 0,9 (large signal) ; 0,5 à -0,5 (m, SiCH₃)

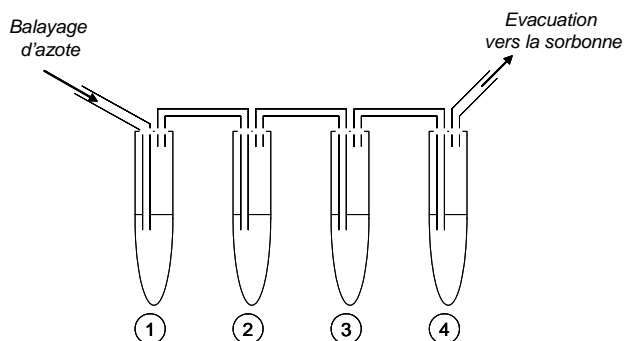
RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 131-127 (large signal, CH aromatique) ; 30 (CH₂-Ph) ; 21 (CH) ; 16 (CH) ; 0 à 2 (large signal, SiCH₃)

➤ Dosages quantitatifs : conditions chromatographiques

Pour effectuer l'analyse quantitative des produits de réaction, la décomposition du PB est également réalisée dans une ampoule scellée avec de faibles quantités de réactifs. Pour cela, le peroxyde (1 mmol) et le PMS-CH₃ (6,7 mmol, 1,1 g) sont mélangés et laissés sous agitation à 130°C pendant 6 heures. Une fois la réaction terminée, une quantité connue de nonane (servant d'étalon interne) est ensuite introduite dans cette solution. Du dioxane est également ajouté au milieu pour solubiliser les produits de réaction (Volume de dioxane ajouté de sorte que le volume total de la solution finale soit de 2 mL). Le dosage des produits formés est alors réalisé par chromatographie en phase gazeuse du mélange brut par la méthode de l'étalon interne.

☞ Dosage de l'acide benzoïque

Le dosage chromatographique de l'acide benzoïque n'étant pas très reproductible, il s'est avéré nécessaire de le méthyler en ester (benzoate de méthyle) facilement dosable par CPG. Pour cela, nous procédons à la réaction de méthylation de l'acide par le diazométhane (gaz jaune cancérigène), à l'aide du montage ci-contre.



Les tubes 1 et 4 sont remplis d'une solution d'éther. Le tube 2 contient une solution de carbitol (1,5 mL) et de potasse à 60% (1,5 mL). Juste avant de procéder à l'expérience, on ajoutera dans ce tube 2 le N-nitroso-N-méthyl-4-toluènesulfonamide, car la réaction est instantanée. Le tube 3 comporte la solution (1mL) contenant l'acide à méthyler. En faisant circuler un courant d'azote, le tube 3 se colore au fur et à mesure de la méthylation. Lorsque la réaction sera terminée, le gaz jaune en excès colorera la solution d'éther du tube 4, indiquant ainsi la fin de la réaction.

☞ Dosage des autres produits de réaction

Les autres composés sont dosés par la méthode de l'étalon interne en CPG. Leurs coefficients de réponse ont été déterminés à partir de produits de référence soient commerciaux (PhPh, PhCO₂Ph) soient préalablement synthétisés (PhCO₂Me, PMSCH₂-Ph). Les produits purement siliciés ont été dosés de la même façon que dans le cas de la thermolyse du PTB (préalablement décrit, cf abaques des graphes 1, 2, 3).

Les résultats des dosages sont donnés dans la partie V (Tableau V-1, 2, 3).

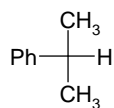
🚦 Dans le PMS-CH₃ en présence de 2,4-diphényl-4-méthyl-1-pentène (MSD)

➤ Mode opératoire

Dans un tube pyrex, le peroxyde PB (0,2 mmol, 48 mg), le MSD (0,4 mmol, 94 mg) et le PMS-CH₃ (20 mmol, 3,24 g) sont mélangés, aboutissant à un milieu inhomogène : une phase incolore et une phase jaune. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation à 130°C pendant 6 heures. Après réaction, le produit brut est analysé par CPG/SM sur une colonne DB5. Les conditions chromatographiques sont une température de four, en programmation de 80°C à 220°C avec un gradient de 10°C/min, une température d'injecteur de 200°C et celle du détecteur de 250°C. La pression du gaz vecteur est de 15 psi.

► Identification des produits de réaction par CPG/SM

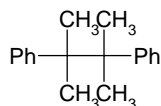
☞ Cumène



120 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 120 (80) ; 106 (35) ; 105 (100) ; 103 (34) ; 102 (4) ; 101 (4) ; 91 (16) ; 79 (50) ; 78 (16) ; 77 (48) ; 65 (7) ; 63 (7) ; 59 (4) ; 58 (5) ; 53 (4) ; 52 (9) ; 51 (29) ; 50 (7) ; 41 (6)

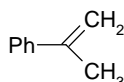
☞ Biscumyle



238 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 120 (61) ; 119 (100) ; 118 (49) ; 117 (18) ; 115 (8) ; 105 (15) ; 104 (7) ; 103 (19) ; 102 (3) ; 92 (17) ; 91 (88) ; 89 (3) ; 80 (2) ; 79 (36) ; 78 (17) ; 77 (33) ; 65 (6) ; 51 (7)

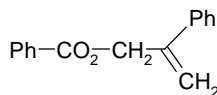
☞ α -méthylstyrène



118 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 118 (100) ; 117 (79) ; 115 (27) ; 103 (45) ; 91 (20) ; 78 (31) ; 77 (10) ; 57 (15) ; 51 (12)

☞ Composé **PhCO₂-MS**

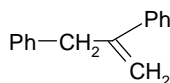


PhCO₂-MS

238 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 238 (29) ; 160 (4) ; 121 (15) ; 120 (95) ; 119 (93) ; 118 (58) ; 117 (14) ; 115 (5) ; 106 (14) ; 105 (100) ; 103 (5) ; 92 (7) ; 91 (82) ; 79 (11) ; 78 (20) ; 77 (84) ; 76 (4) ; 65 (5) ; 51 (17)

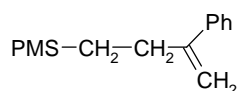
☞ Composé **Ph-MS**



Ph-MS

194 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 194 (100) ; 193 (60) ; 189 (8) ; 180 (14) ; 179 (91) ; 178 (46) ; 165 (15) ; 117 (20) ; 116 (87) ; 115 (60) ; 104 (12) ; 103 (97) ; 102 (16) ; 92 (8) ; 91 (39) ; 89 (19) ; 83 (8) ; 82 (9) ; 78 (9) ; 77 (68) ; 76 (10) ; 65 (19) ; 63 (10) ; 51 (17)

☞ Composé **PMSCH₂-MS****PMS-CH₂-MS**

278 g/mol

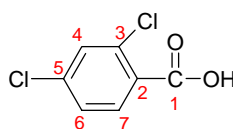
CPG/SM (m/z, intensité) : 278 (1) ; 263 (5) ; 209 (3) ; 193 (2) ; 173 (2) ; 159 (2) ; 147 (100) ; 133 (21) ; 131 (6) ; 124 (3) ; 119 (2) ; 117 (4) ; 103 (2) ; 97 (2) ; 73 (15) ; 59 (3) ; 45 (2)

C. Décomposition du peroxyde de bis-2,4-dichlorobenzoyl (PCIB) dans le PMS-CH₃☞ **Mode opératoire**

Le mode opératoire est analogue à celui décrit lors de la décomposition du PB dans le PMS-CH₃. Après élimination du PMS-CH₃ et du dioxane au rotavapor, le produit brut est distillé au four à boules. Plusieurs fractions sont ainsi séparées :

- fraction F1 : Eb_{4mmHg} = 100-120°C, correspondant au mélange des composés **D**, **D_I**, **PMSCH₂ArCl**
- fraction F2 : Eb_{0,5mmHg} = 140-160°C, correspondant au mélange des composés **T_{RC}**, **D-ArCl**, **ClAr_A**, **ClAr_B**, **ClAr_C** et Cl₂ArCO₂ArCl₂

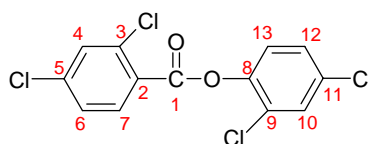
L'ensemble de ces fractions représente une masse de 2,9g. Un résidu **R13** est également obtenu (0,93g à partir de 10 mmol de PCIB décomposé, Eb_{0,01mmHg} > 200°C).

☞ **Identification et caractérisation des produits de réaction**☞ Acide de 2,4-dichlorobenzoyl (Cl₂ArCO₂H)

190 g/mol

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 12 (large signal, 1H, OH) ; 7,8 (d, J=9 Hz, 1H, H₇) ; 7,4 (d, J=2 Hz, 1H, H₄) ; 7,3 (dd, J=9 Hz et J=2 Hz, 1H, H₆)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 166 (C₁) ; 138,5 (C₅) ; 135,5 (C₃) ; 133 (C₄) ; 131 (C₇) ; 129 (C₂) ; 127,7 (C₆)

☞ 2,4-dichlorobenzoate de 2,4-dichlorophényle (Cl₂ArCO₂ArCl₂)

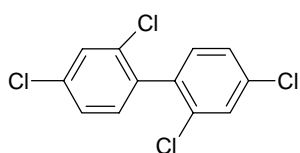
334 g/mol

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8 (d, J=8,4 Hz, 1H, H₇) ; 7,58 (d, J=2 Hz, 1H, H₄) ; 7,52 (d, J=2 Hz, 1H, H₁₀) ; 7,41 (dd, J=2 Hz et J=8,4 Hz, 1H, H₆) ; 7,34 (dd, J=2 Hz et J=8,7 Hz, 1H, H₁₂) ; 7,2 (d, J=8,7 Hz, 1H, H₁₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 166 (C₁) ; 140 (C₈) ; 134 (C₇) ; 133 (C₅) ; 132 (C₄) ; 131 (C₁₀) ; 129 (C₁₂) ; 128,5 (C₃) ; 128 (C₆) ; 127,4 (C₉) ; 127 (C₂) ; 126,7 (C₁₁) ; 125,5 (C₁₃)

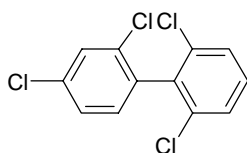
CPG/SM (m/z, intensité) : 336 (5) ; 334 (4) ; 307 (6) ; 173 (100) ; 145 (14) ; 109 (7) ; 75 (3)

☞ Composés **ClAr_A**, **ClAr_B** et **ClAr_C**



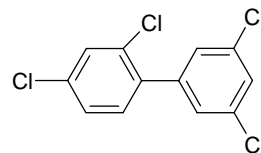
2,2',4,4'-tétrachlorobiphényle

ClAr_A



2,2',4,6'-tétrachlorobiphényle

ClAr_B



2,3',4,5'-tétrachlorobiphényle

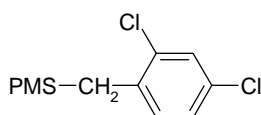
ClAr_C

CPG/SM (m/z, intensité) de **ClAr_A**: 290 (100) ; 255 (17) ; 220 (58) ; 184 (8) ; 150 (12) ; 128 (6) ; 110 (16) ; 92 (8) ; 74 (5)

CPG/SM (m/z, intensité) de **ClAr_B**: 290 (100) ; 256 (2) ; 220 (41) ; 184 (6) ; 150 (9) ; 128 (5) ; 110 (12) ; 92 (6) ; 74 (3)

CPG/SM (m/z, intensité) de **ClAr_C**: 290 (100) ; 255 (17) ; 220 (58) ; 184 (8) ; 150 (12) ; 128 (6) ; 110 (16) ; 92 (8) ; 74 (5)

☞ Composé **PMSCH₂-ArCl**

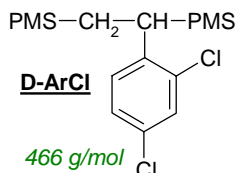


PMS-CH₂-ArCl

306 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 306 (3) ; 291 (10) ; 163 (3) ; 147 (100) ; 131 (4) ; 93 (4) ; 73 (10)

☞ Composé **D-ArCl**



D-ArCl

466 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) : 466 (1) ; 451 (5) ; 363 (2) ; 304 (3) ; 289 (6) ; 269 (27) ; 233 (12) ; 167 (7) ; 147 (100) ; 131 (4) ; 73 (10)

☞ Résidu **R13** (PCIB / PMS-CH₃ : 1 / 40)

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8,2-6,8 (m, H aromatique) ; 2,7 (large signal, CH₂) ; 0 (large signal, SiCH₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 170 (-C=O) ; 165 (-C=O) ; 134 (C quaternaire) ; 132 à 127 (large signal, CH aromatique) ; 22 (large signal, CH₂) ; 1,7 à 0,5 (large signal, SiCH₃)

☞ Résidu **R14** (PCIB / PMS-CH₃ : 1 / 1320)

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8,3-6,7 (m, H aromatique) ; 1,3 (large signal) ; 0,9 (large signal) ; 0,7 à -0,5 (large signal, SiCH₃)

🚦 **Dosages quantitatifs : conditions chromatographiques**

La quantité d'acide de 2,4-dichlorobenzoïque formé est déterminée de la même manière que celle de l'acide benzoïque (méthylation de l'acide pour obtenir le 2,4-dichlorobenzoate de méthyle facilement dosable). Les autres composés sont dosés par CPG par la méthode de l'étalon interne, en déterminant préalablement les coefficients de réponse des composés Cl₂ArCO₂ArCl₂, Cl₂ArCO₂Me

et $\text{Cl}_2\text{ArArCl}_2$. Etant donné que les produits sont obtenus dans des mélanges difficiles à séparer, plusieurs approximations ont été faites sur les coefficients de réponse des composés $\text{PMSCH}_2\text{ArCl}$ et DArCl , en les estimant à partir de ceux des composés PMSCH_2Ph et D-Ph en prenant en considération les effets des atomes de chlore. Les résultats des dosages sont donnés dans la partie V (Tableau V-9, 10, 11).

D. Décomposition du peroxyde de bis-4-méthylbenzoyle (PMeB) dans le PMS- CH_3

🔧 Mode opératoire

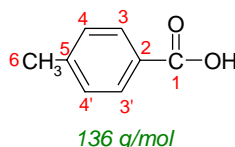
Le mode opératoire est analogue à celui décrit lors de la décomposition du PB dans le PMS- CH_3 . Après élimination du PMS- CH_3 et du dioxane au rotavapor, le produit brut est distillé au four à boules. Plusieurs fractions sont ainsi séparées :

- fraction F1 : $\text{Eb}_{4\text{mmHg}} = 100\text{-}120^\circ\text{C}$, correspondant au mélange des composés **D**, **D_I**, **PMSCH₂ArMe_{A et B}**, **MeAr_A**, **MeAr_B**, **MeAr_C**, **MeAr_D** et **MeAr_E**
- fraction F2 : $\text{Eb}_{0,5\text{mmHg}} = 140\text{-}160^\circ\text{C}$, correspondant au mélange des composés **T_{Re}**, **D-ArMe_{A et B}**, et **Me₂ArCO₂ArMe₂**

L'ensemble de ces fractions représente une masse de 1,55g. Un résidu **R15** est également obtenu (0,5 g à partir de 10 mmol de PMeB décomposé, $\text{Eb}_{0,01\text{mmHg}} > 200^\circ\text{C}$).

🔧 Identification et caractérisation des produits de réaction

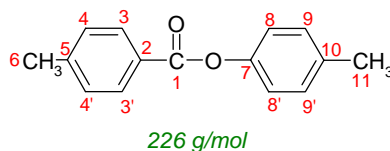
☞ Acide -p-toluique ($\text{CH}_3\text{ArCO}_2\text{H}$)



RMN ¹H (300MHz, CD_2Cl_2 , δ ppm) : 12 (large signal, 1H, OH) ; 7,8 (d, 2H, $\text{H}_{3 \text{ et } 3'}$) ; 7,2 (d, 2H, $\text{H}_{4 \text{ et } 4'}$) ; 2,3 (s, 3H, CH_3)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD_2Cl_2 , δ ppm) : 169 (C_1) ; 144 (C_5) ; 130,5 (C_4 et $\text{C}_{4'}$) ; 129,7 (C_3 et $\text{C}_{3'}$) ; 128 (C_2) ; 21 (C_6)

☞ 4-méthylbenzoate de toluyle ($\text{CH}_3\text{ArCO}_2\text{ArCH}_3$)

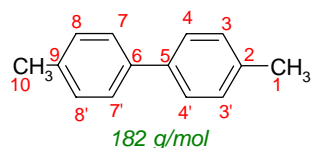


RMN ¹H (300MHz, CD_2Cl_2 , δ ppm) : 8 (d, 2H, $\text{H}_{3 \text{ et } 3'}$) ; 7,3 (d, 2H, $\text{H}_{4 \text{ et } 4'}$) ; 7,2 (d, 2H, $\text{H}_{9 \text{ et } 9'}$) ; 7 (d, 2H, $\text{H}_{8 \text{ et } 8'}$) ; 2,47 (s, 3H, CH_3) ; 2,4 (s, 3H, CH_3)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD_2Cl_2 , δ ppm) : 166 (C_1) ; 149 (C_7) ; 145 (C_5) ; 136 (C_{10}) ; 131 (C_4 et $\text{C}_{4'}$) ; 130,7 (C_9 et $\text{C}_{9'}$) ; 130,6 (C_3 et $\text{C}_{3'}$) ; 130 (C_8 et $\text{C}_{8'}$) ; 127,7 (C_2) ; 22 (C_6) ; 21 (C_{11})

CPG/SM (m/z, intensité) : 226 (18) ; 119 (100) ; 91 (21) ; 65 (6)

☞ 4-4'-diméthylbiphényle (**MeAr_A**)

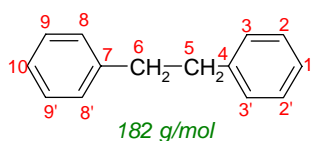


RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 7,5 (d, 4H, H_{4, 4', 7 et 7'}) ; 7,2 (d, 4H, H_{3, 3', 8 et 8'}) ; 2,4 (s, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 138 (C₅ et C₆) ; 137 (C₂ et C₉) ; 130 (C₃, C_{3'}, C₈ et C_{8'}) ; 127 (C₄, C_{4'}, C₇ et C_{7'}) ; 21 (C₁ et C₁₀)

CPG/SM (m/z, intensité) : 182 (100) ; 167 (38) ; 165 (26) ; 152 (8) ; 141 (2) ; 128 (3) ; 115 (4) ; 90 (9) ; 82 (3) ; 76 (4)

☞ Bibenzyle (**MeAr_B**)

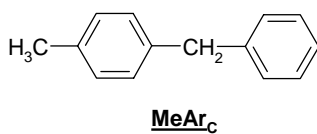


RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 7,3 à 7,15 (m, 10H, H aromatique) ; 2,9 (s, 4H, CH₂)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 142 (C₄ et C₇) ; 129,2 (C₃, C_{3'}, C₈ et C_{8'}) ; 129 (C₂, C_{2'}, C₉ et C_{9'}) ; 126,6 (C₁ et C₁₀) ; 38,6 (C₅ et C₆)

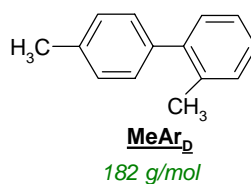
CPG/SM (m/z, intensité) : 182 (60) ; 165 (4) ; 119 (13) ; 91 (100) ; 65 (9)

☞ Composé **MeAr_C**



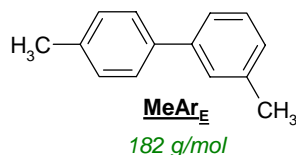
CPG/SM (m/z, intensité) : 182 (100) ; 167 (45) ; 165 (28) ; 152 (8) ; 141 (2) ; 128 (3) ; 115 (4) ; 90 (8) ; 82 (3) ; 76 (5)

☞ Composé **MeAr_D**



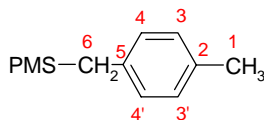
CPG/SM (m/z, intensité) : 182 (100) ; 167 (38) ; 165 (40) ; 152 (16) ; 141 (4) ; 128 (4) ; 115 (5) ; 89 (9) ; 82 (6) ; 76 (6)

☞ Composé **MeAr_E**



CPG/SM (m/z, intensité) : 182 (100) ; 167 (45) ; 165 (28) ; 152 (8) ; 141 (2) ; 128 (3) ; 115 (4) ; 90 (8) ; 82 (3) ; 76 (5)

☞ Composé **PMSCH₂-ArMe_A**



PMSCH₂-ArMe_A

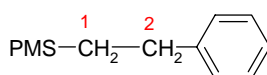
252 g/mol

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm): 8-6,8 (m, 4H, Haromatique) ; 2,68 (m, 2H, CH₂) ; 2,37 (s, 3H, CH₃) ; 0,1- 0,08 (m, SiCH₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 146 (C₅) ; 129-128 (C_{3,3',4 et 4'}) ; 125 (C₂) ; 30 (C₆) ; 22 (C₁)

CPG/SM (m/z, intensité) : 252 (10) ; 237 (52) ; 209 (3) ; 193 (2) ; 147 (100) ; 133 (46) ; 131 (5) ; 119 (6) ; 91 (2) ; 73 (8) ; 59 (2)

☞ Composé **PMSCH₂-ArMe_B**



PMSCH₂-ArMe_B

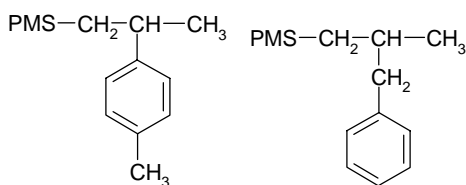
252 g/mol

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm): 8-6,8 (m, 5H, H aromatique) ; 2,7 (m, 2H, CH₂-Ph) ; 0,95 (s, 2H, SiCH₂) ; 0,1- 0,08 (m, SiCH₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 145 (Cq) ; 128 - 129 (CHaromatique) ; 30 (C₂) ; 21 (C₁)

CPG/SM (m/z, intensité) : 252 (19) ; 237 (18) ; 221 (6) ; 207 (1) ; 193 (2) ; 147 (100) ; 131 (5) ; 119 (5) ; 105 (2) ; 73 (8) ; 59 (2) ; 45 (2)

☞ Composés **D-ArMe_A** et **D-ArMe_B**



D-ArMe_A

412 g/mol

D-ArMe_B

412 g/mol

CPG/SM (m/z, intensité) de **DArMe_A**: 412 (3) ; 397 (12) ; 321 (7) ; 264 (14) ; 250 (7) ; 235 (7) ; 209 (20) ; 147 (100) ; 133 (17) ; 73 (8)

CPG/SM (m/z, intensité) de **DArMe_B**: 412 (23) ; 397 (7) ; 309 (7) ; 251 (19) ; 235 (7) ; 205 (6) ; 193 (4) ; 147 (100) ; 131 (7) ; 73 (9)

☞ Résidu **R15** (PMeB / PMS-CH₃ : 1 / 40)

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8,2-6,8 (m, H aromatique) ; 2,3 (CH₂-Ar) ; 2,1 (Ar CH₃) ; 0,5 à -0,5 (large signal, SiCH₃)

RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 171 (-C=O) ; 167 (-C=O) ; 142-137 (C quaternaire) ; 129-127 (large signal, CH aromatique) ; 66 (CH₂) ; 42 (CH₂) ; 38 (CH₂) ; 20 (CH₃-Ar) ; 0 (large signal, SiCH₃)

☞ Résidu **R16** (PMeB / PMS-CH₃ : 1 / 1320)

RMN ¹H (300MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 8,2-6,8 (m, H aromatique) ; 2,4 (large signal) ; 1,3 (s) ; 0,9 (large signal) ; 0,5 à -0,5 (large signal, SiCH₃)

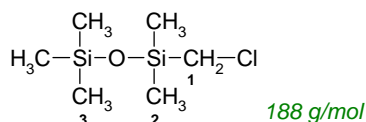
RMN ¹³C (75,4MHz, CD₂Cl₂, δ ppm) : 132-128 (large signal, CH aromatique) ; 31 (CH₂) ; 23-22 (large signal, CH) ; 12 (CH₂) ; 9 (CH ou CH₃) ; 3-1 (large signal, SiCH₃) ; -1,8 (SiCH₃)

✚ Dosages quantitatifs : conditions chromatographiques

La quantité d'acide -p-toluique formé est déterminée de la même manière que celle de l'acide benzoïque (méthylation de l'acide pour obtenir le 4-méthylbenzoate de méthyle facilement dosable). Les autres composés sont dosés par CPG par la méthode de l'étalon interne, en déterminant préalablement les coefficients de réponse des composés CH₃ArCO₂ArCH₃, CH₃ArCO₂Me et MeAr_A et le bibenzyle (produits commerciaux). De la même façon que dans le cas du PCIB, plusieurs approximations ont été faites sur les coefficients de réponse des composés PMSCH₂ArMe_A, PMSCH₂ArMe_B, DArMe_A et DArMe_B, en les estimant à partir de ceux des composés PMSCH₂Ph et D-Ph en prenant en considération les effets des groupes méthyle. Les résultats des dosages sont donnés dans la partie V (Tableau V-17, 18, 19).

III. ETUDES COMPLEMENTAIRES**A. Préparation de radicaux silylalkyle**✚ Synthèse du 1-chlorométhyl-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane (PMS-CH₂Cl)

Dans un tricol, PMSCH₃ (1,2 mol, 194,4 g), AIBN (0,01 mol, 1,64 g) et tBuOCl (0,2 mol, 21,7 g) sont mélangés. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 15 heures à 80°C. Après réaction, la distillation du mélange réactionnel permet de séparer le PMSCH₃ et le PMS-CH₂Cl (Eb₂₀=60°C). Ce dernier est isolé avec un rendement de 40 %.

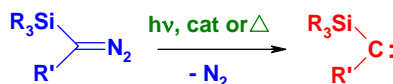


RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,7 (s, 2H, CH₂) ; 0,19 (s, 6H, CH₃) ; 0,1 (s, 9H, Si(CH₃)₃)

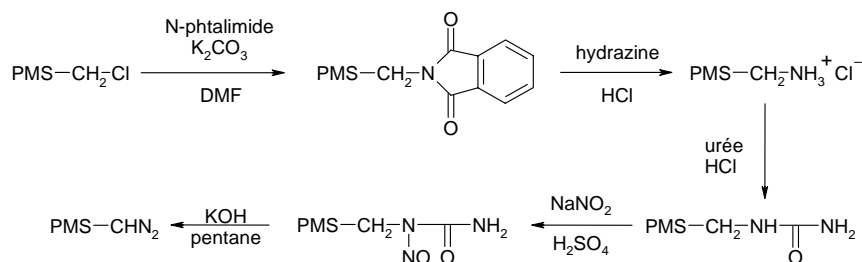
CPG/SM (m/z, intensité) : 188 (9) ; 181 (70) ; 155 (100) ; 137 (18) ; 117 (14) ; 93 (28) ; 73 (26) ; 66 (35)

B. Préparation de silylcarbènes

✚ Par réaction de dédiazotation

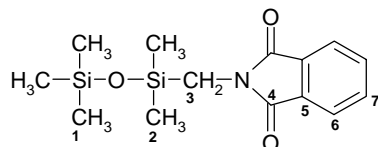


Nous avons entrepris la séquence réactionnelle suivante pour synthétiser le diazométhylpentaméthylidisiloxane (PMS-CHN₂)³.



► Synthèse du N(-pentaméthylidisiloxane)-phtalimide

Dans un tricol de 100 mL, du PMS-CH₂Cl (0,08 mol, 15,7 g), du N-phtalimide (0,07 mol, 10,3 g) et du carbonate de potassium (0,035 mol, 4,8 g) sont mélangés dans 40 ml de diméthylformamide. La solution est laissée 2h30 au reflux du solvant. Après réaction, le solide jaune formé est éliminé par filtration. Après distillation du DMF, le liquide obtenu (Rdt=70%) a été identifié comme étant le composé suivant :



RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 7,7 (m, 4H, H_{phtalimide}) ; 3,12 (s, 2H, CH₂) ; 0,14 (s, 6H, CH₃) ; -0,01 (s, 9H, CH₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 168 (C₄) ; 134 (C₆) ; 132 (C₅) ; 123 (C₇) ; 29,9 (C₃) ; 1,88 (C₁) ; 0,61 (C₂)

RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 9,31 (Si-(CH₃)₂) ; 2,76 (Si-(CH₃)₃)

► Synthèse du sel d'amine PMSCH₂NH₃⁺Cl⁻

Dans un tricol de 100 ml, le phtalimide préalablement synthétisé (45 mmol, 14 g) est mis en solution dans de l'éthanol absolu (25 mL). L'hydrazine (46 mmol, 1,48g) est additionnée à froid, goutte à goutte, dans le milieu. Un précipité se forme au fur et à mesure de l'addition, rendant l'agitation difficile. 25 mL d'éthanol supplémentaire sont donc ajoutés. Le milieu réactionnel est ensuite laissé au reflux du solvant pendant 3 heures. L'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (35 % massique, ≈ 6 mL) à froid permet d'hydrolyser le milieu. Celui-ci est de nouveau laissé au reflux pendant 6 heures. Après réaction et élimination du solvant, un solide est isolé. Il s'agit en fait du produit du départ. Après plusieurs tentatives d'hydrazinolyse, cette séquence réactionnelle pour synthétiser le PMSCHN₂ n'a pas été poursuivie.

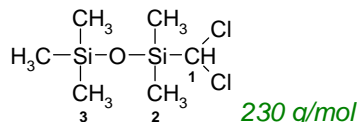
³ L.H.Sommer et J.Rockett, J.Amer.Chem.Soc., 73, 5130-5134, (1951)

Par réaction de α -élimination d'un composé dihalogéné



► Synthèse du 1-dichlorométhyl-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane (PMS-CHCl₂)

Dans un tricol de 250 ml, surmonté d'un réfrigérant, 50 ml d'eau distillée sont introduits. Une solution de chlorotriméthylsilane (0,3 mol, 32,5 g) et de (dichlorométhyl)diméthylchlorosilane (0,1 mol, 17,8 g) dans 50 ml d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 heures à température ambiante. Après réaction, la phase aqueuse est extraite avec trois fois 15 ml d'éther. La phase étherée est ensuite lavée jusqu'à neutralité, à l'aide d'une solution saturée en K₂CO₃ et d'une solution saturée en NaCl, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant, la distillation du produit brut permet de séparer l'hexaméthylidisiloxane formé (Eb_{760 mmHg}=100°C) et le PMSCHCl₂ (Eb_{20 mmHg}=65°C) Rdt =60%.



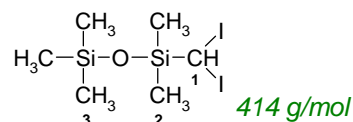
RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 5,2 (s, 1H, CH) ; 0,29 (s, 6H, Si(CH₃)₂) ; 0,13 (s, 9H, Si(CH₃)₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 62,6 (C₁) ; 1,97 (C₃) ; -2,69 (C₂)

RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 10,88 (Si-(CH₃)₂) ; -0,78 (Si-(CH₃)₃)

► Synthèse du 1-diiodométhyl-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane (PMS-CHI₂)

Une solution de PMS-CHCl₂ (0,02 mol, 4,6 g) et d'iodure de sodium (0,12 mol, 18 g) dissout dans 50 mL d'acétone est préparée puis placée dans un autoclave. Ce dernier est ensuite chauffé à 100°C pendant 48 heures. Après réaction, 30 mL d'éther sont ajoutés. La solution est ensuite filtrée pour éliminer le précipité de NaCl. Le filtrat est lavé avec une solution de thiosulfate de sodium afin d'éliminer le diiode formé. La phase aqueuse est ensuite extraite à l'éther. La phase organique est séchée sur MgSO₄ anhydre et filtrée. Après évaporation des solvants (acétone et éther) au rotavapor, le produit brut est distillé à l'aide d'un four à boules et d'une pompe à membrane. La première fraction distillée (Eb_{20 mmHg} = 60°C) correspond au PMSCHCl₂ non réagi. La seconde (Eb_{20 mmHg} = 95°C, m=5g) correspond au produit PMS-CHI₂ (Rdt = 60%).



RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 4,3 (s, 1H, CH) ; 0,3 (s, 6H, Si(CH₃)₂) ; 0,1 (s, 9H, Si(CH₃)₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2,29 (C₃) ; -2,11 (C₂) ; -35 (C₁)

RMN ²⁹Si (59,6MHz, CDCl₃, δ ppm) : 10,1 (Si-(CH₃)₂) ; 1,39 (Si-(CH₃)₃)

CPG/SM (m/z, intensité) : 414 (1) ; 399 (13) ; 371 (24) ; 259 (5) ; 243 (3) ; 229 (5) ; 185 (9) ; 147 (100) ; 133 (10) ; 122 (18) ; 117 (6) ; 73 (20) ; 59 (9) ; 44 (28)

► Réaction de type Simmons-Smith

☞ Préparation du couple « ZnCu »

Dans un bécher, 10 g de poudre de zinc sont lavés 4 fois avec 15 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 3%. La solution « Zn,HCl » est remuée rapidement à l'aide d'une cuillère en porcelaine, puis laissée un peu décanter. La phase surnageante est éliminée en faisant attention de ne pas laisser le Zn traité à l'air. Une série de lavages est effectuée avec 20 mL d'eau distillée (4 fois) puis 25 mL d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre à 2 % (2 fois). Dès que la solution bleue verte de CuSO₄ est versée sur le Zn, elle se décolore indiquant alors la formation du couple « ZnCu ». Pour éliminer le CuSO₄ en excès, le couple « ZnCu » est de nouveau lavé avec 15 mL d'eau distillée (4 fois). La dernière eau de lavage est éliminée en utilisant une fiole à vide et la trompe à eau. Le couple « ZnCu » est immédiatement lavé avec de l'éthanol absolu (4 fois 15 mL) puis de l'éther anhydre (4 fois 15 mL). Le solide gris est alors séché sous vide.

☞ Réaction dans l'éther à 40°C

Dans un bicol de 25 mL, surmonté d'un réfrigérant, d'une colonne desséchante et d'un bulleur, le couple « ZnCu » (13,2 mmol, 1,7g) et l'éther anhydre (15mL) sont introduits. Un balayage d'azote est effectué, suivi de l'addition de PMSCHI₂ (12 mmol, 4,97g). Le mélange réactionnel est laissé au reflux de l'éther pendant 5 jours. Après réaction, l'hydrolyse du milieu est réalisée avec une solution saturée en NH₄Cl. Le solide formé est alors séparé par filtration. Après extraction de la phase aqueuse (avec 3 fois 10 mL d'éther), la phase organique est lavée jusqu'à neutralité à l'aide d'une solution saturée en K₂CO₂, puis séchée sur MgSO₄ anhydre. Un mélange de produits est ensuite obtenu :

- Le 1-iodométhyl-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane (PMS-CH₂I)

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 2 (s, 2H, CH₂) ; 0,15-0,09 (m, 15H, SiCH₃)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0 (CH₃) ; -1,74 (CH₃) ; - 14,5 (CH₂)

CPG/SM (m/z, intensité) : 288 (1) ; 273 (72) ; 245 (93) ; 147 (100) ; 131 (12) ; 115 (14) ; 73 (23)

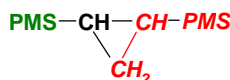
- Composé **D₁** (isomères cis et trans)

La caractérisation de ce produit a été préalablement décrite.

☞ Réaction dans l'éther en présence de PMS-Vi à 40°C

Cette réaction de Simmons-Smith a de nouveau été effectuée mais en ajoutant un réactif supplémentaire : le vinylpentaméthylidisiloxane (PMS-Vi). Le mode opératoire est le même. Les conditions molaires sont : ZnCu » (13,2 mmol, 1,7 g), PMSCHI₂ (12 mmol, 4,97 g) et PMSVi (12

mmol, 2,09g). Dans ce cas, outre le composé PMSCH₂I et les isomères **D_I** (cis et trans), un dérivé cyclopropanique est obtenu :



334 g/mol

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0,5 (m, 1H, CH) ; 0,14 (s, 12H, Si(CH₃)₂) ; 0,12 (m, 2H, CH₂) ; 0,09 (s, 18H, Si(CH₃)₃) ; - 0,43 (m, 1H, CH)

RMN ¹³C (62,9MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3,2 (CH₂) ; 0 (SiCH₃) ; - 1,74 (SiCH₃) ; -3,1 (CH)

CPG/SM (m/z, intensité) : 334 (0,4) ; 319 (3) ; 231 (9) ; 221 (4) ; 172 (12), 147 (100) ; 131 (5) ; 73 (52)

C. Préparation de l'hydroxylamine PMSCH₂-O-NEt₂

Dans un bicol de 100 mL, on pèse de l'éthanolate de sodium EtONa (0,03 mol, 2,1g). De l'éthanol absolu (3 mL) et du THF anhydre (30 mL) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est limpide après dissolution de EtONa dans les solvants. La N,N-diéthylhydroxylamine (Et₂NOH, 0,03 mol, 2,7g) est additionnée goutte à goutte, à température ambiante sous balayage d'azote. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé une heure au reflux du THF, à l'aide d'un bain d'huile thermostaté (léger précipité en suspension).

Après refroidissement du milieu, le PMSCH₂Cl (0,03 mol, 5,9g) est ajouté, goutte à goutte. L'avancement de la réaction est contrôlé par analyse CPG. Il s'est avéré nécessaire de chauffer le milieu réactionnel au reflux du THF durant 15 heures pour observer la formation d'un précipité de NaCl et la disparition de PMSCH₂Cl.

Une partie du THF a ensuite été évaporée au rotavapor. Le produit brut est alors repris dans l'éther, puis lavé avec le minimum d'eau pour dissoudre le précipité de NaCl. Après décantation, la phase étherée est séparée de la phase aqueuse puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, un produit brut (2g) a été obtenu et analysé.

L'analyse du produit montre que cette synthèse n'a pas conduit au composé PMSCH₂-O-NEt₂ attendu, mais à des produits siliciés de structure Me₃Si(OSiMe₂)_nCH₃ avec n = 2 à 6, comme le montre l'analyse CPG /SM .

CPG-SM (m/z, intensité) :

n = 2 : 236 (1) ; 221 (100) ; 205 (10) ; 189 (5) ; 133 (12) ; 103 (10) ; 73 (65)

n = 3 : 310 (1) ; 295 (15) ; 207 (100) ; 191 (10) ; 73 (80)

n = 4 : 384 (1) ; 369 (20) ; 281 (100) ; 265 (10) ; 249 (8) ; 207 (10) ; 147 (100) ; 73 (90)

n = 5 : 458 (0,4) ; 443 (1) ; 355 (10) ; 281 (30) ; 267 (20) ; 221 (80) ; 147 (65) ; 73 (100)

IV. TECHNIQUES GENERALES

A. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Cette technique analytique a servi pour l'identification et le dosage des produits issus de la décomposition des peroxydes. L'appareillage utilisé est un VARIAN 3400 couplé à un ordinateur utilisant le logiciel STAR CHROMATOGRAPHY SOFTWARE. La colonne capillaire de silice est une CP-SIL 5CB de 30 mètres de longueur avec un diamètre intérieur de 0,25 mm et une épaisseur de film de phase stationnaire de 1,2 μm . La pression en tête de colonne du gaz vecteur (azote) est égale à 10 psi (détecteur à ionisation de flamme). Les conditions chromatographiques ont été les suivantes : 220°C pour la température de l'injecteur et 250°C pour celle du détecteur.

Les dosages ont été effectués par la méthode de l'étalon interne (nonane).

B. Spectrométrie de masse

La chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse est une technique de choix pour l'identification de petites molécules. L'appareil utilisé est un THERMOQUEST Trace GC piloté par un logiciel Xcalibur. Il est équipé d'une colonne capillaire de silice greffée, DB5, (5% Ph) de 30 mètres de longueur avec un diamètre intérieur de 0,25 mm et une épaisseur du film de phase stationnaire de 0,25 μm . La pression en tête de colonne du gaz vecteur (azote) est égale à 10 psi (détecteur à ionisation de flamme).

C. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La CES a permis d'analyser les différents résidus de distillation. L'appareillage Viscotek utilisé est équipé d'une pompe (VE1122) et d'un système de triple détection (modèle TDA 302, Viscotek) comportant un détecteur à diffusion de la lumière, un réfractomètre et un viscosimètre montés en série. Les analyses sont effectuées à 35°C dans le toluène servant d'éluant, avec un jeu de deux colonnes PL-gel (10 μm mixed B de Polymer Laboratories), en utilisant un débit de 1 mL.min⁻¹. Les données obtenues sont traitées par le logiciel OmniSEC (Viscotek).

Un second appareillage (Waters) CES est également utilisé. Il est équipé d'une pompe (Waters 510), d'un jeu de deux colonnes (g2000HXL et g4000HXL de porosité respective 250 et 10⁴ Å) et d'un système de double détection comportant un détecteur UV (Waters 486) et un réfractomètre (Waters 410). Les analyses sont effectuées dans le tétrahydrofurane, à température ambiante, en utilisant un débit de 1 mL.min⁻¹. Le logiciel d'exploitation des données est Waters Millennium (2.0). La courbe d'étalonnage est réalisée à partir d'étalons polystyrène de 92 à 350000g/mol.

D. MALDI-TOF

Les analyses MALDI-TOF ont été effectuées au Centre d'études structurales et d'analyses des molécules organiques (CESAMO).

✚ Caractéristiques instrumentales

TofSpec Maldi-Tof – Micromass

Laser à azote pulsé : 337 nm, pulse de 4 ns

Fonctionnement en reflectron, mode positif

Voltage d'accélération 20kV

Source à extraction retardée

✚ Conditions opératoires

Les échantillons ont été dissous dans du THF, concentration 10 mg/ml.

Matrice : dithranol, solubilisé dans du THF, concentration 10 mg/ml

Adduit : NaI dans du MeOH, concentration 10 mg/ml

Dépôt : 1 μ l d'un mélange volumique Matrice:échantillon:adduit 10:1:1

E. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN (^1H , ^{13}C et DEPT) ont été enregistrés au moyen d'appareils BRUKER AC 250 et DPX 300 fonctionnant respectivement à 250 et 300 MHz en proton et 62,9 et 75,4 MHz en carbone 13. Les spectres RMN ^{29}Si (INEPT) ont été enregistrés sur le DPX300 (59,6 MHz) possédant une sonde multi-noyaux.

Certaines études RMN ont été réalisées au centre de recherche AKZO NOBEL de Deventer aux Pays-Bas sur un appareil Unity Inova fonctionnant à 400 MHz en proton. Il est équipé d'une sonde multi-noyaux à gradient de champ pulsé et d'un Performa II (gradient z).

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS ($\delta = 0$ ppm), en utilisant celui-ci ou le solvant deutérié comme référence interne :

Solvant deutérié	$\delta ^1_{\text{H}}$ (ppm)	$\delta ^{13}_{\text{C}}$ (ppm)
Chloroforme	7,27	77,23
Dichlorométhane	5,3	54,2

Les constantes de couplages (J) sont exprimées en Hertz (Hz) et les abréviations employées pour définir les différents systèmes sont : s (singulet), d (doublet), t (triplet) et m (multiplet ou massif complexe)

F. Analyse thermique par DSC

L'analyse enthalpique différentielle a été réalisée, dans le cadre de l'étude de la thermolyse des peroxydes de diaroyles et d'alkyle dans divers siloxanes, avec un DSC 7 PERKIN ELMER piloté par un logiciel multitâches PERKIN ELMER.

Une quantité connue de peroxyde est pesée dans une capsule (inox à joint or) dans laquelle un volume précis de solvant (siloxane) est introduit. Ensuite la capsule est scellée et placée dans la cellule de mesure, la cellule de référence contenant une capsule vide. Les analyses sont alors effectuées avec une programmation de température de 2,5°C/min.

RAPPORTS RELATIFS AU MEMOIRE

REÇU 09 JUIN 2004

**Rapport relatif au mémoire présenté par Mademoiselle Gaëlle BAQUEY
en vue d'obtenir le grade de Docteur en Chimie Organique**

Le mémoire présenté par Mademoiselle Baquey s'intitule « Etude de la décomposition de peroxydes dans des siloxanes : Approche de la réticulation radicalaire des Polydiméthylsiloxanes » et se décompose en cinq grandes parties.

La partie 1 est consacrée à une étude approfondie sur les peroxydes et sur la réticulation des polysiloxanes par les espèces radicalaires. Dans un premier temps, l'étudiante fait une introduction générale sur les silicones et aborde les diverses méthodes de réticulation, qu'elles soient du type non radicalaire ou radicalaire. Par la suite, l'accent est mis sur ce dernier procédé. Les principales méthodes de synthèse des peroxydes et leurs mécanismes de décomposition sont exposées dans le détail. L'étudiante traite des réactions radicalaires en présentant les divers mécanismes trouvés dans la littérature fort abondante sur le sujet et détaille les méthodes de mise en évidence de ces réactions. Un chapitre est consacré aux silylcarbènes dont la formation est envisageable, au même titre que les carbènes lors de la décomposition de peroxydes dans des systèmes contenant des composés hydrocarbonés. La fin de la partie 1 aborde le sujet même de la thèse, la réticulation des silicones par les peroxydes. La notion de spécificité des radicaux vis à vis des groupements vinyliques est détaillée en s'appuyant sur des cas particuliers tirés de la littérature. Cet aspect de la question reste vital pour le sujet traité, on remarquera cependant que les mécanismes de réticulation sont loin de faire l'unanimité des spécialistes du sujet. Malgré une littérature abondante sur le sujet, Melle Baquey a su tirer l'essentiel des informations nécessaires et les présenter de manière claire et concise.

La partie 2 du manuscrit est centrée sur l'étude préliminaire de la décomposition de divers peroxydes au moyen de la DSC. Sans présager des mécanismes chimiques de décomposition liés à la structure chimique du peroxyde testé, il apparaît que globalement, cette décomposition peut se réaliser de manière plus ou moins complexe, à savoir par fusion-décomposition ou bien par décomposition en solution. A l'aide de plusieurs peroxydes de structures chimiques différentes et donc de solubilités variables dans les siloxanes et silicones sélectionnés pour l'étude, l'étudiante a pu mettre en évidence des réactions différentes dont elle attribue fort justement l'origine à la solubilité plus ou moins importante des peroxydes dans les matrices retenues. Cette partie préliminaire du travail de thèse reste fondamentale pour la suite de la thèse et Melle Baquey a su extraire de cette étude DSC les éléments essentiels des phénomènes thermiques observés.

Au cours de la partie 3, Melle Baquey a envisagé l'étude mécanistique de la décomposition des peroxydes au sein du D₄. Dans le cas du peroxyde de di-tert-butyle, l'analyse par CPG des fractions légères met en évidence les produits de décomposition attendus pour un tel composé et déjà décrits dans la littérature. En revanche, une fraction « lourde » composée du déhydrodimère du D₄ en faible quantité et d'un résidu macromoléculaire en quantité plus importante est observée. La structure de ce dernier n'a pu être caractérisée dans le cadre de cette étude, des analyses MALDI auraient peut être permis d'avancer plus sur ce point délicat. On notera qu'en aucun cas, la structure cyclique du D₄ n'a subi d'ouverture. Il est à remarquer que certaines conclusions émises sont en contradiction avec des travaux antérieurs qui avaient mis en évidence l'inactivité de ce peroxyde avec des silicones perméthylés. La même étude menée sur le peroxyde de benzoyle met en évidence la formation des produits légers attendus normalement, une faible quantité de déhydrodimère du D₄ et un résidu de plus haute masse molaire. Là encore, la structure cyclique du D₄ est conservée, malgré la présence de traces d'acide dans le milieu. Quel que soit le peroxyde utilisé, les radicaux obtenus ne conduisent

pas uniquement au couplage de chaînes mais également à la formation d'oligomères dont l'incidence sur les performances du matériau final ne peuvent être nulles.

La partie 4 du travail traite de la décomposition du PTB dans un modèle plus simple, à savoir l'hexaméthylidisiloxane. Il s'agit d'un travail long et minutieux que Melle Baquey a su mener à son terme en utilisant plusieurs techniques analytiques complémentaires. L'analyse des produits de distillation fait apparaître plusieurs fractions de compositions complexes. Le déhydrodimère simple a pu être mis en évidence mais co-existe avec un homologue insaturé et un homologue ramifié. De la même manière, des trimères linéaires, ramifiés, insaturés ont été isolés et caractérisés. L'analyse des « résidus de distillation » fait apparaître la présence de composés insaturés complexes provenant vraisemblablement de la chimie des carbènes. Les mécanismes compétitifs proposés du type radicalaire ou issus de carbènes semblent corrélés au rapport peroxyde/groupement SiCH_3 ce qui a été démontré par une étude de la variation des conditions expérimentales. Par la suite, l'étudiante a tenté de valider l'intervention de silylcarbènes dans les schémas réactionnels proposés. Pour cela, plusieurs tentatives de synthèse de composés modèles ont été réalisées par des réactions parfois complexes, sans toutefois pouvoir toujours apporter les preuves irréfutables de certaines réactions, notamment celles relatives à des réactions d'addition de carbènes sur des insaturations conduisant à des oligomères. Au final, il est apporté la preuve de l'inactivité du PTB en vue de la réticulation des PDMS, les radicaux PMS-CH_2^* conduisant préférentiellement à des réactions de dismutation.

Le deuxième chapitre de la partie 4 traite de l'étude de la décomposition du PTB dans l'hexaméthylidisiloxane en présence d'un vinyl siloxane. Les composés observés sont, comme on pouvait s'y attendre, plus nombreux et malgré la complexité des structures et réactions possibles, Melle Baquey a su en faire une présentation claire facilitant la lecture du document. Si le déhydrodimère et les produits issus de la dismutation déjà isolés antérieurement sont effectivement observés, de nouvelles entités provenant de l'addition de radicaux sur la double liaison sont mis en évidence. L'introduction dans le milieu réactionnel de doubles liaisons vinyliques tend à diminuer logiquement la teneur en radicaux PMS-CH_2^* qui s'additionnent sur la double liaison, conduisant ainsi à plusieurs structures possibles. On notera le soin apporté par Melle Baquey à caractériser les différents composés observés et à proposer des mécanismes d'obtention adéquats. L'incidence de la concentration en peroxyde est importante et joue un rôle majeur sur la consommation du PMS-Vi qui se retrouve de manière prépondérante dans les produits de distillation. Des oligomères ont par ailleurs été isolés dans le cas de faibles concentrations en peroxydes. En résumé, si les réactions compétitives sont fort nombreuses et complexes, l'étudiante a su dégager les principaux facteurs influants et démontrer le mécanisme de réticulation radicalaire des PDMS en présence de groupements vinyliques.

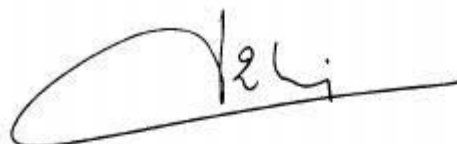
La partie 5 du manuscrit est consacrée à l'étude de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans le PMS- CH_3 . De manière non surprenante, la phase « légère » contient les produits attendus issus de la décomposition de l'amorceur. Par ailleurs, plusieurs composés siliciés saturés, linéaires ou encore insaturés, observés avec le PTB, sont également identifiés dans ce cas. Des réactions de substitution aromatique et de dismutation à partir des radicaux silylalkyle sont également envisagées. Enfin, Melle Baquey s'est intéressée à la détermination des facteurs d'efficacité du PB au sein du PMS. De manière fort logique, les facteurs d'efficacité du PB mesurés varient en sens inverse avec les concentrations, ces efficacités pouvant s'avérer finalement faibles au regard des concentrations appliquées.

Des peroxydes halogénés dérivés ont été testés dans les mêmes conditions opératoires. Ces peroxydes conduisent en plus des produits attendus à différents isomères de polychlorobiphényles. Ces derniers sont issus de réactions de substitution aromatiques et de réaromatisation. De la même manière, le peroxyde substitué par un groupe CH_3 en para, dérivé du PTB a été évaluée. Ce composé génère en plus de nouvelles réactions parasites dues à l'attaque possible du substituant du noyau aromatique et conduit à un faible rendement en réticulation des chaînes. A l'issue de cette partie, la comparaison de l'efficacité d'amorçage et de création de liaisons C-C pour les trois amorceurs, ne permet pas d'expliquer à elle seule les meilleurs résultats obtenus lors de la réticulation des PDMS avec le PCIB.

En résumé, le travail présenté par Melle Baquey est d'un excellent niveau scientifique et constitue une contribution importante à la compréhension des mécanismes radicalaires de réticulation des PDMS. Le manuscrit présenté aux rapporteurs est bien organisé et rédigé d'une manière claire et précise, compte tenu du nombre important de structures chimiques rencontrées dans ce travail et des réactions y conduisant. L'étudiante a su mettre en oeuvre diverses techniques expérimentales en vue

•••••

d'aboutir à la caractérisation des composés isolés. S'agissant d'un travail d'ordre fondamental, elle a su montrer une bonne maîtrise de la chimie organique lui permettant ainsi d'émettre les bonnes hypothèses pour expliquer les mécanismes d'obtention des nombreux produits secondaires observés dans ses réactions. Il s'agit d'un excellent travail et c'est sans réserve que j'émetts un avis favorable à la présentation de ce travail en l'état devant le jury proposé par l'Université Bordeaux I.



Professeur J.J. ROBIN
Le 3 juin 2004

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

**Laboratoire de Chimie Moléculaire
Organique**
Associé au CNRS – UMR 6517
« Chimie, Biologie et Radicaux Libres »
M.P. BERTRAND, Professeur

Marseille, 28 mai 2004

**Rapport sur le mémoire présenté par Mlle Gaëlle Baquey en vue de l'obtention du grade de
Docteur (Spécialité Chimie Organique) délivré par l'Université de Bordeaux I**

Le mémoire soumis par Mlle Baquey décrit l'ensemble des travaux qu'elle a réalisés dans le but de mieux comprendre les cascades de réactions qui interviennent dans les processus de réticulation radicalaire des polydiméthylsiloxanes.

Dans l'introduction, sont résumées les données essentielles à la compréhension du travail. La présentation générale des propriétés des silicones et de leurs domaines d'applications démontre, si besoin était, l'enjeu économique du contrôle des réactions de réticulation qui génèrent des élastomères, ou des résines. Le recensement des diverses méthodes de réticulation utilisées amène aux réactions de réticulation radicalaire faisant intervenir des peroxydes. Les généralités sur les différents types de peroxydes et sur la réactivité des radicaux qui sont issus de leur décomposition sont présentées de façon claire et concise. Elles permettent à tout lecteur non spécialiste de suivre les discussions mécanistiques qui interviennent dans les chapitres ultérieurs. Il en est de même des rappels succints sur la formation et la réactivité des silylcarbènes. La dernière partie de l'introduction bibliographique présente les travaux antérieurs qui concernent les réticulations radicalaires des polysiloxanes perméthylés et des méthylvinylpolysiloxanes, et les données qui ont amené à la définition de deux types de peroxydes: ceux qui sont dits « spécifiques au groupe vinyle » et ceux qui sont dits « non spécifiques au groupe vinyle ».

Les études préliminaires de la décomposition thermique de différents peroxydes dans les silicones par la technique DSC sont rassemblées dans la première partie. Elles mettent en évidence l'importance de paramètres tels que la stabilité intrinsèque du peroxyde, sa solubilité, son point de fusion, sur sa vitesse de décomposition. Les résultats confirment que la nature des substituants portés par le noyau aromatique conditionne la stabilité et donc la vitesse de disparition des diaroylperoxydes. Pour étudier les mécanismes réactionnels, il était indispensable de travailler sur un composé de structure simple qui soit un bon modèle des polysiloxanes perméthylés. La technique DSC permet de sélectionner l'octaméthylcyclotétrasiloxane comme composé modèle.

L'identification des produits formés lors de la décomposition du peroxyde de tertio-butyle et du peroxyde de benzoyle dans l'octaméthylcyclotétrasiloxane permet d'établir des bilans matières. Il se forme outre les produits légers issus du peroxyde, du déhydrodimère et des résidus lourds. L'origine radicalaire du dimère et des produits lourds est prouvée indirectement par les expériences conduites en présence d'un piège à radicaux: le TEMPO. Les analyses des résidus lourds ne permettent pas de pousser plus loin la discussion des mécanismes de leur formation en raison des incertitudes sur la structure de ces résidus. Le choix d'un modèle plus simple de structure linéaire,

Avenue Escadrille Normandie-Niemen, Boîte 562 - Faculté des Sciences St-Jérôme
- 13397 MARSEILLE CEDEX 20 - France -
Tel : 04 91 28 85 97 ; Fax : 04 91 67 09 44 ; e-mail : michele.bertrand@LCMO.u-3mrs.fr

l'hexaméthylidisiloxane, s'est alors imposé pour la suite des investigations.

L'identification des produits de décomposition des deux types de peroxydes dans ce nouveau composé modèle a été validée par des analyses structurales et par la synthèse d'échantillons authentiques par d'autres voies. La mise en évidence de produits insaturés conduit à l'hypothèse de l'intervention d'un silylcarbène. Ce mécanisme compétitif interviendrait essentiellement dans le cas du peroxyde de tertiobutyle et peu ou pas dans le cas des diaroylperoxydes. La décomposition de ces derniers est complexe, car il se forme des produits de type polyphényle, issus de réactions substitution homolytique sur les noyaux aromatiques, dans lesquels il est difficile de démontrer la présence de motifs silylalkyle.

Les réactions de décomposition du peroxyde de tertiobutyle conduites dans l'hexaméthylidisiloxane, en présence de vinylpentaméthylidisiloxane, sont proposées comme modèle de la réticulation des vinylsiloxanes. A faible concentration en peroxyde le mécanisme de réticulation faisant intervenir un arrachement d'atome d'hydrogène, suivi par des additions successives en cascade puis couplage ou dismutation des radicaux ainsi formés, explique bien la capacité de ce peroxyde à réticuler les polyméthylvinylsiloxanes. A forte concentration en peroxyde, le mécanisme carbénique devient compétitif.

Les études de la décomposition des diaroylperoxydes dans l'hexaméthylidisiloxane démontrent bien l'intervention de processus de substitution homolytique sur le noyau aromatique dans ces réactions, ce qui distingue nettement leur comportement par rapport au peroxyde de tertiobutyle. Toutefois le mécanisme de formation des produits lourds comportant des entités aromatiques et des entités siliciées est difficile à élucider. Ces travaux traduisent à nouveau l'incidence des températures de réaction et de la solubilité des peroxydes.

Mlle Baquey a réalisé un travail dense et très délicat, tant par la difficulté d'identification des produits, que par l'interprétation des résultats. Elle a fait preuve d'expertise en matière de techniques d'analyse et séparation, et en matière d'élucidation de structures par les techniques modernes de RMN mono- et bidimensionnelle et de spectrométrie de masse.

La rédaction est soignée, et le style agréable. Le manuscrit est bien structuré. Il illustre bien les étapes de progression logique et raisonnée de ses travaux. La partie expérimentale décrit avec précision les protocoles expérimentaux et les conditions d'analyse des différents produits.

Les propositions de mécanismes sont argumentées et raisonnables, l'analyse des résultats est prudente et critique. Les limites des hypothèses échafaudées sont clairement précisées.

Je recommande sans réserve sa soutenance en vue de l'obtention du grade de docteur, spécialité chimie organique délivré par l'Université de Bordeaux I.

Michèle Bertrand

Avenue Escadrille Normandie-Niemen, Boîte 562 - Faculté des Sciences St-Jérôme
- 13397 MARSEILLE CEDEX 20 - France -
Tel : 04 91 28 85 97 ; Fax : 04 91 67 09 44 ; e-mail : michele.bertrand@LCMO.u-3mrs.fr

RAPPORT DE SOUTENANCE DE THESE



UNIVERSITE BORDEAUX I
SERVICE DE LA SCOLARITE
2^e ET 3^e CYCLES
351 cours la Libération – F.33405 TALENCE Cedex
Tél. : (33) 05 40 00 60 04 – Télécopie : (33) 05 40 00 25 40

**RAPPORT DE SOUTENANCE DE THESE
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

Spécialité : Chimie Organique

BAQUEY Gaëlle

a soutenu sa thèse de **DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

le 29/06/2004

avec la mention : *Tres honorable*

devant un jury composé de : (indiquer le Président -Pr- et le rapporteur -Ra- désignés par le jury)

Mme BERTRAND Michèle, Docteur, Professeur

M. DE JESO Bernard, Docteur, Professeur *Pr*

M. FOUQUET Eric, Docteur, Professeur *Ra*

M. MAILLARD Bernard, Docteur, Directeur de Recherche au CNRS

M. ROBIN Jean-Jacques, Docteur, Professeur

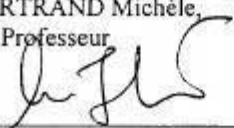




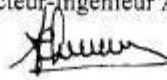
M. VERTOMMEN Luc, Docteur, Docteur-Ingénieur AKZO NOBEL

Mademoiselle Gaëlle BAQUEY a présenté les résultats de ses recherches à l'aide de transparents très lisibles dans un temps raisonnable (35 minutes). Son exposé très clair, bien structuré, a mis en évidence d'incontestables qualités pédagogiques en montrant qu'elle domine parfaitement l'utilisation des outils modernes de communication. Elle a été félicité pour cela par l'ensemble du Jury. La candidate a ensuite répondu avec autorité aux très nombreuses questions posées faisant la preuve qu'elle maîtrisait parfaitement les concepts de la chimie radicalaire. La discussion avec les membres du jury a duré environ une heure et demie.

Le jury, après avoir souligné la difficulté du travail tant dans sa réalisation que dans les présentations écrite et orale, lui a décerné le grade de docteur de l'Université Bordeaux I, avec la mention très honorable et a tenu à la complimenter pour le contenu de son mémoire et la qualité de sa soutenance.

Talence, le 29/06/2004,

Signature des membres du jury :

Mme BERTRAND Michèle, Docteur, Professeur 	M. DE JESO Bernard, Docteur, Professeur 	M. FOUQUET Eric, Docteur, Professeur 
M. MAILLARD Bernard, Docteur, Directeur de Recherche au CNRS 	M. ROBIN Jean-Jacques, Docteur, Professeur 	M. VERTOMMEN Luc, Docteur, Docteur-Ingénieur AKZO NOBEL 



UNIVERSITE BORDEAUX I
SERVICE DE LA SCOLARITE
2^e ET 3^e CYCLES
351 cours la Libération – F.33405 TALENCE Cedex
Tél. : (33) 05 40 00 60 04 – Télécopie: (33) 05 40 00 25 40

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX I

SPECIALITE : Chimie Organique

TITRE DE LA THESE : Etude de la décomposition de peroxydes dans des siloxanes : approche de la réticulation radicalaire des polydiméthylsiloxanes

NOM et Prénom de l'auteur : BAQUEY Gaëlle

Adresse : Résidence Chateau Vallon, Bat C4 - Rue Paul Painlevé -33600 PESSAC
Date et lieu de naissance : 21/03/1977 à Bordeaux ()
Nationalité : Française

NUMERO D'ORDRE : 2829

Titre requis : DEA Structures, Matériaux et processus Moléculaires obtenu à l'Université Bordeaux I à la 1^{ère} session 2001 avec la mention Assez-Bien.

JURY

Mme BERTRAND Michèle, Docteur, Professeur
M. DE JESO Bernard, Docteur, Professeur
M. FOUQUET Eric, Docteur, Professeur
M. MAILLARD Bernard, Docteur, Directeur de Recherche au CNRS
M. ROBIN Jean-Jacques, Docteur, Professeur
M. VERTOMMEN Luc, Docteur, Docteur-Ingénieur AKZO NOBEL

Date de la soutenance : 29/06/2004

Mention : *Très honorable*

NOM(S) du (ou des) directeur(s) de thèse : Dr Bernard MAILLARD

Formation de Recherche : Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique

Analyse de l'ouvrage : (2 ou 3 lignes objectives résumant l'ouvrage)

Après un rappel des connaissances générales sur les peroxydes et les silicones nécessaires à la lecture de ce document et une mise au point sur la réticulation de ces macromolécules par voie radicalaires, l'ouvrage décrit l'étude de la décomposition de peroxydes dans des siloxanes modèles de silicones.

Signature du rapporteur de Soutenance :



SERVICE DE LA SCOLARITE
2^e ET 3^e CYCLES
Télécopie : 05 40 00 25 40

CERTIFICAT D'APTITUDE AU GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Nous, Professeurs et Personnalités désignées par le Président de l'Université Bordeaux I,

Vu le code de l'éducation
Vu la loi N° 84-573 du 5 juillet 1984 modifié relatif aux diplômes de l'enseignement supérieur
Vu l'arrêté du 25 avril 2002

Vu les titres initiaux produits par :

BAQUEY Gaëlle

né(e) le 21/03/1977 à Bordeaux

Titre requis : DEA Structures, Matériaux et processus Moléculaires obtenu à l'Université Bordeaux I à la 1^{ère} session 2001 avec la mention Assez-Bien.

lui avons fait soutenir sa thèse du **DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

SPECIALITE : Chimie Organique

sur le sujet suivant : *Etude de la décomposition de peroxydes dans des siloxanes : approche de la réticulation radicalaire des polydiméthylsiloxanes*

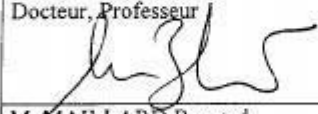
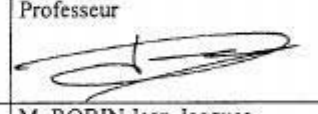


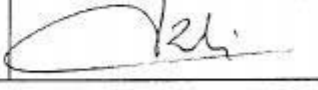
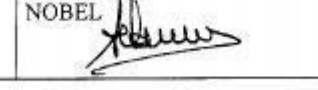
et l'avons jugé digne du grade de **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

SPECIALITE : Chimie Organique

avec la mention : *Très honorables*

Fait à Talence, le 29/06/2004

Signature des membres du Jury,

Mme BERTRAND Michèle, Docteur, Professeur 	M. DE JESO Bernard, Docteur, Professeur 	M. FOUQUET Eric, Docteur, Professeur 
M. MAILLARD Bernard, Docteur, Directeur de Recherche au CNRS 	M. ROBIN Jean-Jacques, Docteur, Professeur 	M. VERTOMMEN Luc, Docteur, Docteur-Ingénieur AKZO NOBEL 

Nous, Président de l'Université Bordeaux I, délivrons au candidat le **DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

SPECIALITE : Chimie Organique

et transmettons le présent certificat à Monsieur le Ministre de l'Education nationale afin d'obtenir la ratification du diplôme.

P. le Président de l'Université,
Le Vice-Président du Conseil scientifique,

Patrick BUAT-MENARD.

RESUME

La décomposition de peroxydes de dialkyle et de diaroyle a été étudiée dans des siloxanes choisis comme modèles des polydiméthylsiloxanes. En premier lieu, l'analyse chimique des produits de thermolyse du peroxyde de di-1,1-diméthyléthyle nous a permis de remonter à leur mécanisme de formation (voie radicalaire et/ou carbénique). Dans un second temps, une étude similaire été réalisée avec des dérivés substitués du peroxyde de dibenzoyle. La comparaison de ces deux catégories de peroxyde a alors montré une différence de réactivité des radicaux (alkoxyde et aroyloxyde) issus des peroxydes vis-à-vis des siloxanes. Ces études modèles représentent une approche de la réticulation des silicones perméthylées par voie radicalaire dont le mécanisme reste très controversé dans la littérature.

MOTS CLES

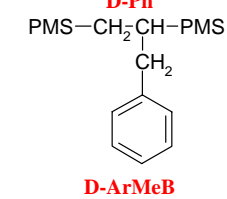
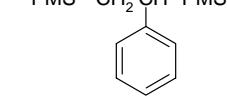
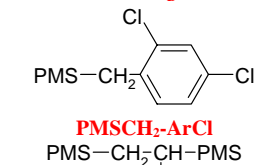
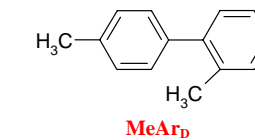
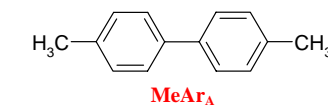
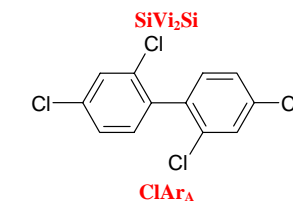
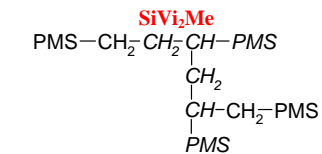
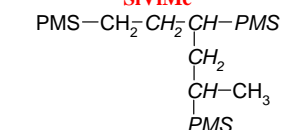
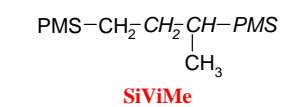
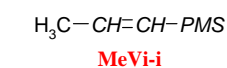
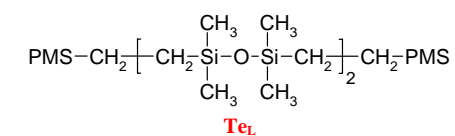
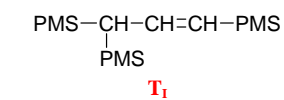
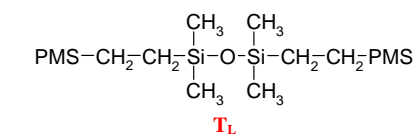
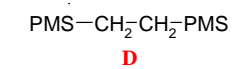
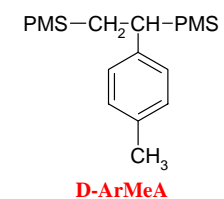
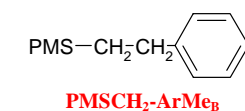
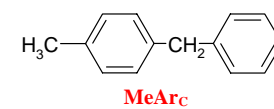
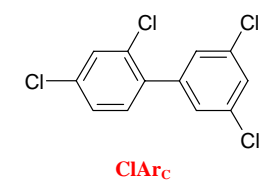
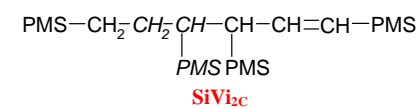
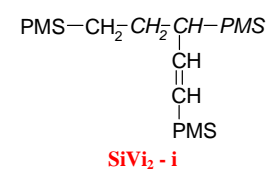
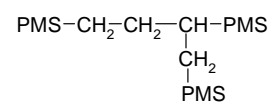
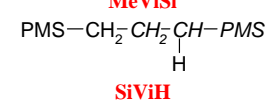
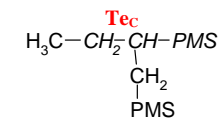
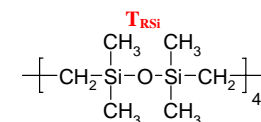
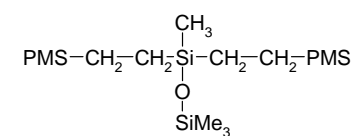
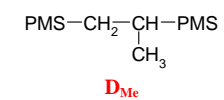
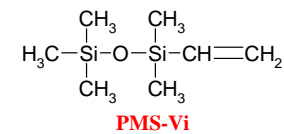
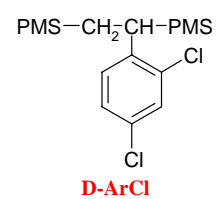
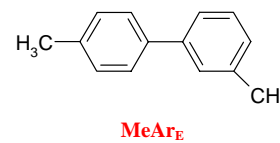
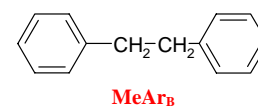
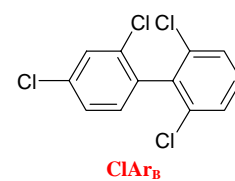
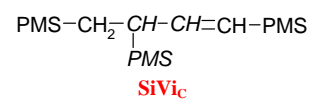
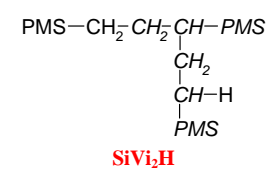
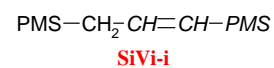
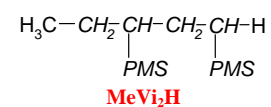
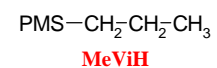
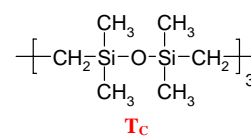
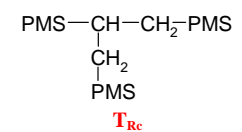
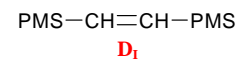
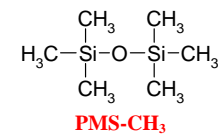
Peroxyde	Décomposition	Siloxane
Polydiméthylsiloxanes	Réticulation	Carbène

ABSTRACT

The decomposition of dialkyl and diaroyl peroxides was studied in siloxanes as models of polydimethylsiloxanes. Firstly, the chemical analysis of the products arising from the thermolysis of di-1,1-dimethylethylperoxide allowed to determine their mode of formation (radical and/or carbenic mechanism). In a second time, similar study was performed with substituted derivatives of dibenzoylperoxide. The comparison between these two categories of peroxide showed a difference of reactivity of radicals (alkoxyl and aroyloxy) arising from peroxide decomposition towards siloxanes. These studies represent an approach of the free radical crosslinking of permethylated silicones, which mechanism is still very debated in the literature.

KEYWORDS

Peroxide	Decomposition	Siloxane
Polydimethylsiloxanes	Crosslinking	Carbene



RESUME

La décomposition de peroxydes de dialkyle et de diaroyle a été étudiée dans des siloxanes choisis comme modèles des polydiméthylsiloxanes. En premier lieu, l'analyse chimique des produits de thermolyse du peroxyde de di-1,1-diméthyléthyle nous a permis de remonter à leur mécanisme de formation (voie radicalaire et/ou carbénique). Dans un second temps, une étude similaire été réalisée avec des dérivés substitués du peroxyde de dibenzoyle. La comparaison de ces deux catégories de peroxyde a alors montré une différence de réactivité des radicaux (alkoxyde et aroyloxyde) issus des peroxydes vis-à-vis des siloxanes. Ces études modèles représentent une approche de la réticulation des silicones perméthylées par voie radicalaire dont le mécanisme reste très controversé dans la littérature.

MOTS CLES

Peroxyde	Décomposition	Siloxane
Polydiméthylsiloxanes	Réticulation	Carbène

ABSTRACT

The decomposition of dialkyl and diaroyl peroxides was studied in siloxanes as models of polydimethylsiloxanes. Firstly, the chemical analysis of the products arising from the thermolysis of di-1,1-dimethylethylperoxide allowed to determine their mode of formation (radical and/or carbenic mechanism). In a second time, similar study was performed with substituted derivatives of dibenzoylperoxide. The comparison between these two categories of peroxide showed a difference of reactivity of radicals (alkoxyl and aroyloxy) arising from peroxide decomposition towards siloxanes. These studies represent an approach of the free radical crosslinking of permethylated silicones, which mechanism is still very debated in the literature.

KEYWORDS

Peroxide	Decomposition	Siloxane
Polydimethylsiloxanes	Crosslinking	Carbene