



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **21 juillet 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur EYMANN John**

Titre de la thèse : *Nouveaux polymères liants énergétiques à base tétrazène pour la propulsion : synthèse et caractérisation.*

Résumé



Cette étude rapporte la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères énergétiques pour remplacer les liants inertes dans les propergols solides composites. L'originalité de ces travaux repose sur l'intégration de la fonction énergétique au sein du squelette polymérique, contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature aujourd'hui. La fonction tétrazène a été choisie pour son caractère tétravalent offrant une modularité structurale importante ainsi que son enthalpie de formation positive. L'objectif de l'étude était d'établir une compréhension des systèmes polymériques intégrant cette fonction énergétique. De nouveaux monomères tétrazènes tétraalkyles ont été synthétisés sous la forme d'une famille de diols et d'une diamine tétrazéniques. L'étude de la réactivité de ces monomères a permis la synthèse de nombreux tétrazènes fonctionnalisés par des groupements azotures ou allyles. Une preuve de concept a pu être établie en polymérisant un diol tétrazénique avec le diisocyanate d'hexaméthylène. Le polymère obtenu s'est cependant montré insoluble dans les solvants organiques classiques. Le HFIP est capable de solubiliser ce polymère mais engendre également sa dépolymérisation. Une inversion de la stratégie par activation des diols tétrazéniques avec un donneur de carbonyle a permis d'obtenir de nouveaux polyuréthanes avec deux diamines, la DMEDA et le 1,3-diaminopropane. Les transitions vitreuses sont comprises entre -34 et 0 °C et ont pu être abaissées à -61 °C par l'incorporation d'un plastifiant tétrazène γ -diazoturé synthétisé au cours de l'étude. La décomposition de ces structures est gouvernée par la fonction tétrazène et intervient aux environs de 125 °C avec des énergies de décomposition comprises entre 500 et 2 000 J.g⁻¹. Ces polymères se sont cependant montrés incompatibles avec les charges oxydantes usuelles telles que le perchlorate d'ammonium, le RDX et le méthyltrinitropyrazole. Une modulation structurale a permis de corriger ce problème par l'introduction de groupements électroattracteurs carbamates sur la fonction tétrazène. Ces nouveaux polymères dont la décomposition intervient vers 200°C, présentent une très bonne compatibilité avec les charges oxydantes ce qui laisse entrevoir de futures applications dans la formulation de nouveaux propergols solides.

Mots clés : polymères énergétiques ; fonction tétrazène ; synthèse de tétrazènes ; polyuréthanes ; polycondensation ; propergols solides composites ; dépolymérisation ; transition vitreuse ; énergie de décomposition.