

NON CLASSIFIÉ

UNLIMITED  
DISTRIBUTION

ILLIMITÉE  
DREV REPORT 4122/79

FILE: 3621C-001  
MAY 1979

CRDV RAPPORT 4122/79  
DOSSIER: 3621C-001  
MAI 1979

③

DA 071547

SYNTHÈSE DE DIOLS COPOLYESTERS

M. Tremblay

E. Ahad

DDC  
RECEIVED  
JUL 24 1979  
RECEIVED

7

B

DDC FILE COPY



BUREAU - RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT  
MINISTÈRE DE LA DÉFENSE NATIONALE  
CANADA

RESEARCH AND DEVELOPMENT BRANCH  
DEPARTMENT OF NATIONAL DEFENCE  
CANADA

79 UNCLASSIFIED

20 020

DREV R-4122/79 (UNCLASSIFIED)

Research and Development Branch, DND, Canada.  
DREV, P.O. Box 880, Courcellette, Que. GOA 1R0

"Synthesis of Copolyester Diols"  
by M. Tremblay and E. Ahad

Copolyester diols were prepared in the presence of tetraoctylene glycol titanate as catalyst at 160 - 230°C from ε-caprolactone and several comonomers such as Emery Empol diol or triol derivatives, epoxides, esters formed by the reaction of an anhydride and an epoxide, or obtained by the condensation of a diol and a diacide. Several of these copolyester diols are less viscous than polycaprolactones diols and are compatible with ester plasticizers. Some of these yielded polyester-polyurethane binders which were evaluated in solid propellants. (U)

DREV R-4122/79 (UNCLASSIFIED)

Research and Development Branch, DND, Canada.  
DREV, P.O. Box 880, Courcellette, Que. GOA 1R0

"Synthesis of Copolyester Diols"  
by M. Tremblay and E. Ahad

Copolyester diols were prepared in the presence of tetraoctylene glycol titanate as catalyst at 160 - 230°C from ε-caprolactone and several comonomers such as Emery Empol diol or triol derivatives, epoxides, esters formed by the reaction of an anhydride and an epoxide, or obtained by the condensation of a diol and a diacide. Several of these copolyester diols are less viscous than polycaprolactones diols and are compatible with ester plasticizers. Some of these yielded polyester-polyurethane binders which were evaluated in solid propellants. (U)

DREV R-4122/79 (UNCLASSIFIED)

Research and Development Branch, DND, Canada.  
DREV, P.O. Box 880, Courcellette, Que. GOA 1R0

"Synthesis of Copolyester Diols"  
by M. Tremblay and E. Ahad

Copolyester diols were prepared in the presence of tetraoctylene glycol titanate as catalyst at 160 - 230°C from ε-caprolactone and several comonomers such as Emery Empol diol or triol derivatives, epoxides, esters formed by the reaction of an anhydride and an epoxide, or obtained by the condensation of a diol and a diacide. Several of these copolyester diols are less viscous than polycaprolactones diols and are compatible with ester plasticizers. Some of these yielded polyester-polyurethane binders which were evaluated in solid propellants. (U)

CRDV R-29  
DOSSIER 3621C-001

NON CLASSIFIE

14

DREV-R-4122/79  
FILE: 3621C-001

(Synthesis of Copolyester Diols)

6 SYNTHÈSE DE DIOLS COPOLYESTERS  
par

10 M. Tremblay E. Ahad

DDC  
RECEIVED  
JUL 24 1979  
B

CENTRE DE RECHERCHES POUR LA DEFENSE

DEFENCE RESEARCH ESTABLISHMENT

VALCARTIER

Tel: (418) 844-4271

11 May 79

Canada

12  
32p.

May/mai 1979

UNCLASSIFIED

404 945

NON CLASSIFIE

1

RESUME

Des diols copolyesters ont été préparés en présence du titanate de tétraoctylène glycol comme catalyseur à 160 - 230°C, à partir d' $\epsilon$ -caprolactone et de plusieurs comonomères tels que les dérivés de diols ou triols Emery Empol, époxydes, esters formés par la réaction d'anhydrides et d'époxydes ou obtenus par condensation d'un diol et d'un diacide. Plusieurs de ces diols copolyesters sont moins visqueux que les diols polycaprolactones et sont compatibles avec les plastifiants esters. Ils donnent des liants polyesters-polyuréthanes qui ont été évalués dans les propergols solides. (NC).

ABSTRACT

↓  
Copolyester diols were prepared in the presence of tetraoctylene glycol titanate as catalyst at 160 - 230°C from  $\epsilon$ -caprolactone and several comonomers such as Emery Empol diol or triol derivatives, epoxides, esters formed by the reaction of an anhydride and an epoxide, or obtained by the condensation of a diol and a diacide. Several of these copolyester diols are less viscous than polycaprolactones diols and are compatible with ester plasticizers. Some of these yielded polyester-polyurethane binders which were evaluated in solid propellants. (U).  
↑

*epsilon*

Accession For	
NTIS GRA&I	<input checked="" type="checkbox"/>
DDC TAB	<input type="checkbox"/>
Unannounced	<input type="checkbox"/>
Justification	
By _____	
Distribution/ _____	
Availability Codes	
Dist	Avail and/or special
<b>A</b>	

## NON CLASSIFIE

ii

TABLE DES MATIERES

RESUME/ABSTRACT . . . . .	i
SYMBOLES . . . . .	iv
1.0 INTRODUCTION . . . . .	1
2.0 INSTRUMENTS ET METHODES . . . . .	2
2.1 Tonométrie . . . . .	2
2.2 Température de transition vitreuse . . . . .	2
2.3 Viscosimétrie . . . . .	2
2.4 Chromatographie par perméation de gel (GPC) . . . . .	2
2.5 Préparation d'élastomères . . . . .	4
2.6 Préparation de propergols à partir des polyesters . . . . .	4
3.0 PARTIE EXPERIMENTALE . . . . .	6
3.1 Préparation de diols copolyesters-éthers à partir de 1'ε-caprolactone (ε-CL) et du polyoxypropylène glycol (PPG) . . . . .	6
3.2 Préparation de diols copolyesters-éthers à partir d'époxydes et d'ε-caprolactone (ε-CL) . . . . .	6
3.3 Préparation de diols copolyesters à partir du diol polyesteramine N-8 et 1'ε-caprolactone . . . . .	7
3.4 Préparation d'un diol ou triol copolyester à partir du dimère Empol 1014 ou du trimère Empol 1040 et de 1'ε-caprolactone . . . . .	7
3.5 Préparation de diols copolyesters à partir de deux lactones . . . . .	7
3.6 Préparation de copolyesters à partir d'un mélange d'anhydride de diacide et d'ε-caprolactone . . . . .	9
3.7 Préparation d'un diol terpolyester à partir d'un anhydride, d'un époxyde et d'ε-caprolactone . . . . .	9
3.8 Préparation d'un diol copolyester en bloc à partir d'un diacide, d'un diol et d'un polycaprolactone dihydroxylé . . . . .	11
3.9 Préparation d'un diol copolyester séquencé à partir d'un diacide, d'un diol et de 1'ε-caprolactone . . . . .	11

TABLE DES MATIERES (suite)

3.10	Préparation de liants polyuréthannes à partir du diol copolyester Empol 1014BO/ $\epsilon$ -CL et du triol copolyester Empol 1040BO/ $\epsilon$ -CL . . . . .	11
3.11	Préparation de liants polyuréthannes à partir du diol terpolymère, du triol polycaprolactone et de diisocyanate . . . . .	11
3.12	Préparation de liants polyuréthannes à partir des diols copolyesters séquencés et de l'isonate 901 . . . . .	13
3.13	Préparation des propergols . . . . .	13
4.0	RESULTATS ET DISCUSSIONS . . . . .	13
4.1	Les diols copolyesters-éthers . . . . .	13
4.2	Les diols copolyesters-amines . . . . .	15
4.3	Les diols ou triols copolyesters obtenus à partir des diols ou triols dimériques et de l' $\epsilon$ -caprolactone . . . . .	15
4.4	Les diols copolyesters obtenus à partir de deux lactones . . . . .	15
4.5	Les copolyesters des anhydrides et de l' $\epsilon$ -caprolactone. . . . .	16
4.6	Les diols copolyesters obtenus à partir des époxydes, anhydrides de diacides et d' $\epsilon$ -caprolactone . . . . .	16
4.7	Les diols copolyesters obtenus à partir des diols, diacides et d' $\epsilon$ -caprolactone (ou de diol polycaprolactone) . . . . .	17
4.8	Les liants polyuréthannes . . . . .	18
4.9	Les propergols . . . . .	18
5.0	CONCLUSIONS . . . . .	19
6.0	BIBLIOGRAPHIE . . . . .	20

TABLEAUX 1 à IX

FIGURES 1 à 2

## NON CLASSIFIE

iv

SYMBOLES

- AA: acide adipique
- AS: acide sébacique
- AGE: éther allylglycidique,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ , de Aldrich Chemical Co. Inc.
- BD13: butanediol-1,3, de Eastman, Organic Chemicals, Rochester, N.Y.
- BO: oxyde de butylène, ou époxy-1,2 butane, de Union Carbide Plastics Co.
- CHDA: anhydride de l'acide cyclohexanedicarboxylique-1,2 (cis) de Aldrich Chemical Co. Inc.
- DBSnDL: dibutyldilaurate d'étain, vendu par K and K Laboratories, Inc.
- DEHA: di(éthyl-2 hexyl) azélate
- Der 732: dérivé époxyde du polyoxypropylène, de Dow Chemical of Canada, Ltd.
- DDI: diisocyanate diméryle,  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}_6\text{H}_2(\text{R})_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{NCO}$   
ou R=  $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ , de General Mills Inc.
- DOA: dioctyladipate
- ECH: époxy-1,2 cyclohexane, de Pfaltz and Bauer, Inc.
- E.G.: glycol d'éthylène, de Union Carbide Corporation
- EHPb: éthyl-2 hexanoate de plomb, obtenu par synthèse,  $d_{20}$ : 1,29; 27, 8% de plomb.
- Empol 1014B0: dérivé de l'oxyde de butylène et de l'acide dimérique aliphatique de Emery Industries, Inc., Empol 1014.
- Empol 1040B0: dérivé de l'oxyde de butylène et de l'acide trimérique aliphatique de Emery Industries, Inc., Empol 1040.

## NON CLASSIFIE

v

EVCH:	époxy-1,2 vinyl-4 cyclohexane (diépoxyde du vinylcyclohexène) de Pfaltz and Bauer, Inc.
ERL 4206:	Dioxyde vinylcyclohexène de Union Carbide Plastics Co.
GPC:	Chromatographie sur gel perméable
HMX:	tétranitrotétrazacyclooctane, octogène, cyclotétraméthylène tétranitramine
IPDI:	diisocyanate d'isophorone, de Hugo Stinnes Chemical Co.
IDP.	pélargonate d'isodécyle, lubrifiant ester Emery 2911, de Emery Industries Inc.
Isonate 901:	isocyanate polyfonctionnel, de Upjohn Polymer Chemicals, Kalamazoo, Mich. U.S.A.
M3P15:	méthyl-3, pentanediol-1,5 de Eastman Organic Chemicals, Rochester, N.Y.
MDA:	méthyl-N diéthanolamine
MGA:	anhydride méthyl-3 glutarique, de Aldrich Chemical Co., Inc.
Mn:	poids moléculaire moyen en nombre (par GPC).
Mvpo:	poids moléculaire moyen en nombre (par tonométrie)
Mw:	poids moléculaire moyen en poids (par GPC)
MPa:	mégapascal
MSA:	anhydride méthylsuccinique ou anhydride pyrotartarique (PTA).
N·s/m <sup>2</sup> :	Newton X sec x (mètre) <sup>-2</sup> ou Pa·s
N-8:	Polyester-amine formé par la réaction de l'acide sébacique et le méthyl-N diéthanolamine.
Niax Polyol PCP 0 230:	diol polycaprolactone, poids moléculaire de 1250, de Union Carbide Co.



NON CLASSIFIE

vi

- Niax Polyol PCP 0 240: diol polycaprolactone, poids moléculaire de 2000, viscosité de 0,65 Pa·s à 50°C.
- Niax Polyol PCP 0 300: triol polycaprolactone, poids moléculaire de 540, viscosité de 22,5 Pa·s à 20°C.
- PA: anhydride phthallique, de Aldrich Chemical Co., Inc.
- PG: propylène glycol
- PGE: éther phénylglycidique, Shell Canada Ltd.
- PPG 1025: polyoxypropylène glycol de poids moléculaire 1000 de Union Carbide Co.
- PO: oxyde de propylène, de Union Carbide Co.
- PTA: anhydride pyrotartarique ou anhydride méthylsuccinique (MSA), de Aldrich Chemical Co., Inc.
- R45HT: polybutadiène à terminaisons hydroxyles de Arco Chemicals Corp.
- Tg: température de transition vitreuse déterminée par le calorimètre à balayage thermique différentiel.
- TOGT: titanate de tétraoctylène glycol, de Pfaltz and Bauer, Inc.
- γ-BL: γ-butyrolactone,  $O \text{---} \underbrace{(CH_2)_3}_{\text{---}} \text{CO}$ , de Aldrich Chemical Inc.
- γ-VL: γ-valérolactone,  $O \text{---} \underbrace{(CH_2) CH (CH_2)_2}_{\text{---}} \text{CO}$ , de Aldrich Chemical Co., Inc.
- δ-VL: δ-valérolactone,  $O \text{---} \underbrace{(CH_2)_4}_{\text{---}} \text{CO}$ , Aldrich Chemical Co. Inc.
- ε-CL: ε-caprolactone,  $O \text{---} \underbrace{(CH_2)_5}_{\text{---}} \text{CO}$ , ou hexanolactone-6 ou oxépanone-2, de Aldrich Chemical Co., Inc.

NON CLASSIFIF  
vii

$\epsilon_m$ : allongement à charge maximale en cm/cm

$\epsilon_r$ : allongement à la rupture en cm/cm

$\eta$ : viscosité en Pa.s

$\sigma_m$ : force à charge maximale en MPa

$\sigma_r$ : force à la rupture en MPa

## 1.0 INTRODUCTION

La formation de liants élastomériques au polyuréthane à partir de diols polycaprolactones et leur introduction dans les propergols solides présentent un intérêt particulier.

Suivant leur structure et leur poids moléculaire, ces polyesters sont des liquides visqueux, des résines solides ou des produits cireux (1 à 11). Certains polyesters à terminaisons hydroxyles, de poids moléculaire variant de 500 à 3000 et obtenus par polymérisation d'un mélange d' $\epsilon$ -caprolactone et d' $\epsilon$ -méthyl -  $\epsilon$ -caprolactone en présence de glycol d'éthylène ou de glycérol, ont déjà été utilisés dans les caoutchouc mousse au polyuréthane (1, 12 et 13). Les liants au polycaprolactone possèdent la propriété avantageuse d'être à la fois compatibles avec l'octogène (HMX), les plastifiants nitrés et la nitrocellulose. Ils sont utilisés dans les propergols à fumée réduite, non métallisés qui contiennent un mélange de perchlorate d'ammonium, d'octogène et de plastifiant nitré. Possédant une bonne stabilité hydrolytique, ils ne nécessitent pas d'antioxydant. Sans agent de surface, l'adhésion à la charge solide n'est toutefois pas très bonne (14, 15, 16).

Ces prépolymères sont de plus très peu acides et ont une très faible proportion d'humidité attribuable à la méthode de polymérisation. Ces propriétés permettent d'obtenir des compositions de propergols à 80 pour cent de solides qui fournissent une impulsion spécifique de 252 secondes (17).

Les nouveaux polyols polylactones donnent aux élastomères polyuréthanes, aux revêtements et aux adhésifs dans lesquels ils sont employés une excellente résistance aux solvants et aux agents chimiques. Les NIAX polyols PCP0240 et PCP0300 sont employés comme diol et triol respectivement dans les liants élastomériques pour propergols solides. Le Nix Polyol PCP0240, qui a une consistance cireuse à température ambiante, fond à une température supérieure à 50°C, tandis que le Nix Polyol PCP0300 est liquide à cette même température. La viscosité élevée de ces produits ne permet pas le malaxage des compositions de propergols aluminisés contenant plus de 80 pour cent de solides. De plus, ces diols polycaprolactones ne sont pas compatibles avec les plastifiants conventionnels. La température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des polylactones est d'environ -70°C, c'est-à-dire plus basse que celle des polyoxypropylènes (-40°C) et presque aussi basse que celle des polybutadiènes (-78°C).

Nous avons voulu faire la synthèse de copolymères de l' $\epsilon$ -caprolactone avec d'autres monomères dans le but d'abaisser la température de transition vitreuse, d'obtenir des copolyesters compatibles avec les plastifiants du type azélate ou adipate, et des composites qui contiennent au-delà de 80 pour cent de solides. L'emploi de comonomères possédant une structure différente de celle de l' $\epsilon$ -caprolactone, par introduction de groupes substitués, crée un certain désordre dans la chaîne polymérique et empêche la cristallisation du copolyester, vraisemblablement par abaissement des forces de Van der Waals des liaisons de l'hydrogène.

Ce travail a été effectué au CRDV entre juin 1974 et octobre 1977 dans le cadre du NCP 21C03 "Propergols Composites".

## 2.0 INSTRUMENTS ET METHODES

### 2.1 Tonométrie

Les mesures de tonométrie ont été effectuées dans le chloroforme à 37°C avec un appareil Hewlett-Packard (modèle 302B). Le benzyle a été utilisé comme produit d'étalonnage.

### 2.2 Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse des liants ou propergols a été mesurée à l'aide du calorimètre à balayage thermique différentiel de Perkin-Elmer (modèle DSC-2).

### 2.3 Viscosimétrie

Les viscosités ont été déterminées avec l'appareil Rotovisko (Gebruder Haade, Berlin) relié à un enregistreur Honeywell (modèle Elektronik 194). (Voir fig. 1).

### 2.4 Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Les analyses par GPC ont été effectuées à l'aide d'un appareil ANA-PREP de la firme Waters Associates, lequel fonctionne dans une pièce climatisée à 23°C. Le tétrahydrofurane a été utilisé comme solvant et les concentrations employées se situaient entre 0.1 et 0.2%.

Deux séries de colonnes remplies d'un gel de polystyrène ont été utilisées au cours de notre travail. La première série (série A) comprend 4 colonnes de porosités moyennes 0,7 x 10<sup>5</sup> nm, 1,5 - 5 x 10<sup>4</sup> nm, 70 - 200 nm et 8 - 10nm. La seconde série (série B) comprend également 4 colonnes de porosités moyennes: 200 - 500nm, 70 - 200nm, 70 - 200nm, 10 - 35nm.

NON CLASSIFIE

3

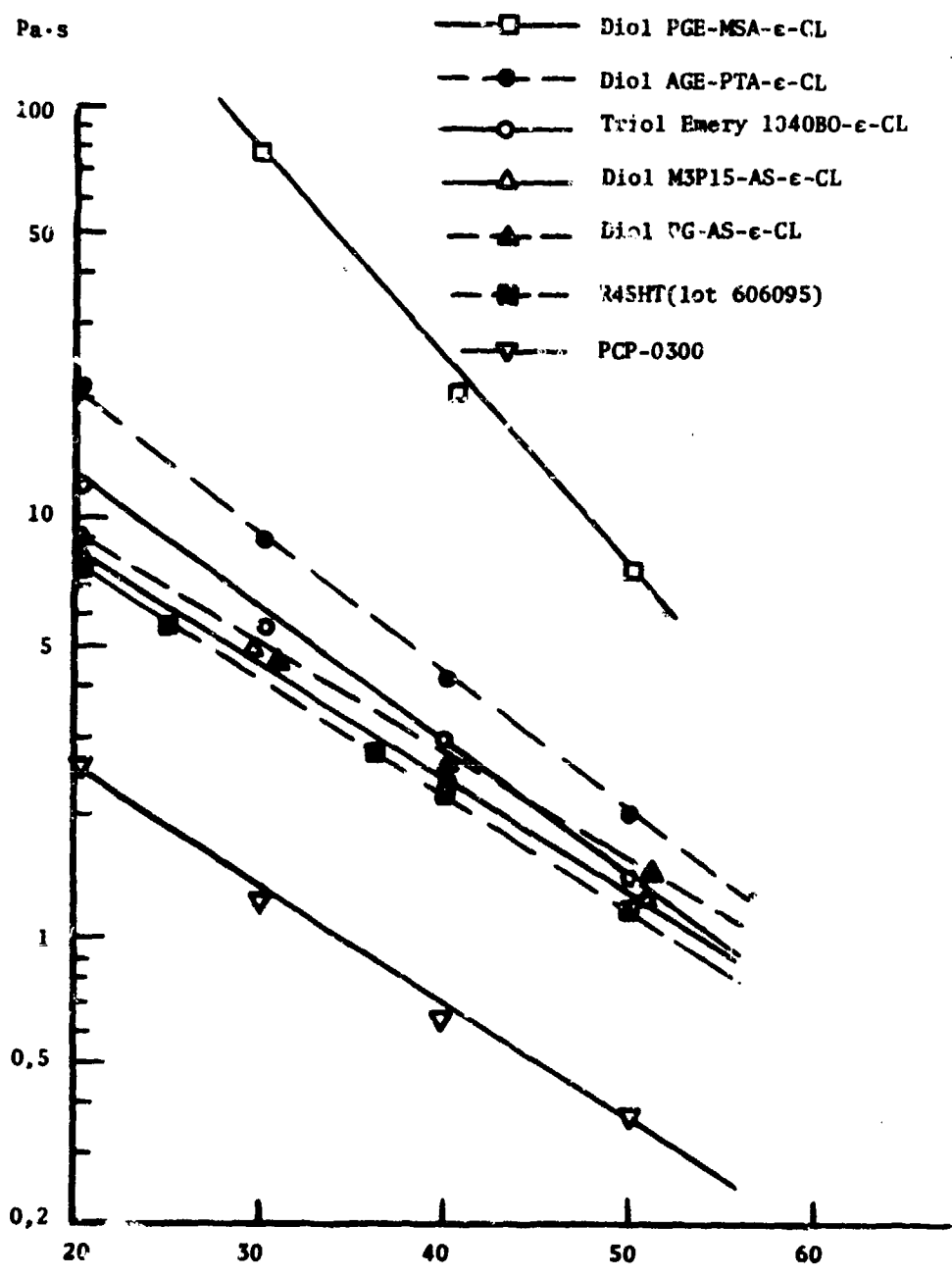


FIGURE 1 - Viscosité des diols ou triols copolyesters

Le chromatographe est muni d'un injecteur automatique et d'un transcripteur digital de courbes fabriqués par Waters Associates. Les résultats sont enregistrés sur un ruban perforé, puis lus et analysés par l'ordinateur à l'aide d'un programme Fortran.

Les courbes d'étalonnage pour les colonnes des séries A et B ont été tracées avec les étalons de polystyrène. Les colonnes de la série B ont une bonne résolution pour les faibles masses moléculaires tandis que les colonnes de la série A ont une bonne résolution pour les masses moléculaires élevées.

Ne possédant pas une courbe d'étalonnage pour les polycaprolactones, nous avons analysé les chromatogrammes obtenus pour les échantillons du tableau I avec les courbes d'étalonnage du polystyrène établies pour les colonnes des séries A et B. On obtient évidemment des valeurs apparentes pour  $M_w$  et  $M_n$  qui, divisées par le facteur " $f = 1,573$ ", donnent les valeurs réelles rapportées au tableau I pour les échantillons de polycaprolactone. Le facteur " $f$ " correspond au rapport entre la valeur apparente de  $M_n$  obtenue pour le polycaprolactone standard et la valeur de  $M_n$  (10,700) fournie par la compagnie pour ce même échantillon.

#### 2.5 Préparation d'élastomères

Les diols copolyesters sont transformés en polyuréthane élastomérique par réaction avec les diisocyanates. Utilisant une méthode déjà décrite, ces mélanges sont versés dans des moules en téflon et placés dans une étuve à  $60^{\circ}\text{C}$  jusqu'à ce qu'ils durcissent (18). Les propriétés mécaniques des liants ( $\sigma_m$ ,  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_r$ , et E) ont été mesurées à la température ambiante ( $23^{\circ}\text{C}$ ) à l'aide de l'appareil Instron (Instron Canada Ltd., Modèle TTC 1114) sur des anneaux fabriqués avec un poinçon, et ayant un diamètre intérieur de 3,17 cm. Les échantillons sont étirés à la vitesse de 0,212 cm/s. La longueur effective de l'éprouvette était de 3,50 cm.

#### 2.6 Préparation de propergols à partir des polyesters

Les échantillons de propergols sont préparés à partir du perchlorate d'ammonium (mélange de 400, 200 et  $17\mu\text{m}$  de proportion en poids de 1,7/2,7/1,0 respectivement), d'aluminium H-15 et des divers ingrédients employés dans les liants, d'après une méthode déjà décrite (18,19). Les divers ingrédients sont mélangés dans un malaxeur à hélices verticales de 500 g (Atlantic Research Corp. Alexandria, Virginia). Au mélange de diol et triol polyesters et de plastifiant on ajoute l'aluminium, le perchlorate d'ammonium et enfin le diisocyanate au cours d'une période de 3 heures, en malaxant constamment.

et à une température de 60°C sous vide. On fait couler la charge dans un moule en téflon qui est alors agité par un vibreur sous vide. La cuisson se fait dans une étuve à une température de 60°C, jusqu'à ce que la dureté de l'échantillon soit constante. Les éprouvettes de propergols sont alors usinées suivant les dimensions JANAF, et les propriétés mécaniques en traction sont déterminées suivant la méthode usuelle (19). Des éprouvettes JANAF usinées à partir de blocs de propergols ont servi à déterminer les propriétés mécaniques à 23 et -45°C. Le tablier mobile se déplaçait à une vitesse de 0,0847 cm/s et à un taux de déformation de 0,0123 s<sup>-1</sup>. L'éprouvette mesurait 8,43 cm. La charge maximale et l'allongement obtenu avec l'éprouvette sont déterminés à partir de la courbe tension-déformation qui sert à calculer l'effort ( $\sigma_m$ ) à allongement maximum ( $\epsilon$ ). On calcule le module initial à partir de la pente au début de cette même courbe.

TABLEAU I

## Caractérisation des diols polycaprolactones par GPC

	Echantillon	Equiv. OH	Mw	Mn	Mw/Mn
Polyactones					
Niax Polyol	PCP 0200	530	1 180	850	1,40
" "	PCP 0210	830	1 740	1 160	1,50
" "	PCP 0230	1 250	2 690	1 890	1,42
" "	PCP 0240	2 000	3 840	2 590	1,49
" "	PCP 0260	3 000	5 960	4 180	1,43
Polycaprolactone, standard			19 810	10 700	1,85

3.0 PARTIE EXPERIMENTALE3.1 Préparation de diols copolyesters-éthers à partir de l' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) et du polyoxypropylène glycol (PPG)

On chauffe un mélange de PPG 1025 (50 g, 0,05 mole), d' $\epsilon$ -CL (57 g, 0,5 mole) en présence d'un catalyseur (titanate de tétraoctylène glycol, 0,1%) à 160-180°C sous atmosphère d'azote jusqu'à ce que l'indice de réfraction du polymère formé soit constant. A température ambiante, le produit obtenu ressemble à une cire. Sa viscosité est de 0,33 Pa.s à 50°C et sa température de transition vitreuse (Tg), de -71°C. Son poids moléculaire par tonométrie est de 1630 et son poids équivalent par détermination du groupe hydroxyle, de 1190.

3.2 Préparation de diols copolyesters-éthers à partir d'époxydes et d' $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL)

On fait réagir un mélange de 1,0 mole d'époxyde, 1,0 mole d' $\epsilon$ -caprolactone et 0,125 mole d'éthylène glycol à 160-180°C sous atmosphère d'azote en présence d'un catalyseur (titanate de tétraoctylène glycol, 0,1%). On obtient des liquides dont la viscosité varie de 0,4 à 7,3 Pa.s à 50°C et la température de transition vitreuse, de -50 à -72°C. Le mélange réactionnel contenant l'époxy-1,2 cyclohexane est chauffé à 180°C dans un autoclave sous pression. Le même mélange est aussi chauffé sous reflux pendant plusieurs jours à 140-160°C. Les produits obtenus de ces deux différentes façons possèdent des poids moléculaires identiques mais des viscosités différentes (tableau II).

TABLEAU II

Propriétés des diols polyester-éthers obtenus à partir des époxydes et de l' $\epsilon$ -caprolactone

$\epsilon$ -caprolactone: 1,0 mole

Titanate de tétraoctylène glycol (TOGT): 0,1%

Essai	Monomère époxyde	Glycol d'éthylène		N° acide	Hydroxyle	Epoxyde	Eq.	M <sub>po</sub>	Viscosité	Tg
		Mole	Mole							
	Non	Mole	Mole	mgKOH/g	mEq/g	Eq/100g			Pa.s	°C
9	Epoxy-1,2 cyclohexane (reflux)	1,25	0,125	0	1,49	0,001	668	970	9,89 (20)	
10	" (pression)	1,25	"	"	1,57	0,008	637	940	0,58 (50)	-60
11	" "	1,25	"	0,1	1,65	0,016	676	820	0,46 (50)	-61
12	IRL 4206	1,0	"	0,15		0,09		1 190	6,58 (60)	-51
13	Epoxy-1,2 Vinyl-4 cyclohexane	1,0	"	nil		0,008		910	0,46 (50)	-66
14	DER 732	1,0	"	0,21				770		-72
15	DCR 732	0,2	0,046					1 310	0,75 (50)	
16	Ether phényl glycidique	1,0	0,125		1,71	0,002	584		7,27 (50)	



### 3.3 Préparation de diols copolyesters à partir du diol polyesteramine N-8 et l' $\epsilon$ -caprolactone

On chauffe sous atmosphère d'azote un mélange de 1,0 mole d' $\epsilon$ -caprolactone avec 0,05 mole de diol polyesteramine N-8 (produit par la réaction de l'acide sébacique avec la méthyl-N diéthanolamine) ou de méthyl-N diéthanolamine en présence d'un catalyseur (éthyl-2 hexanoate de plomb). A température ambiante, on obtient des produits solides qui ont une fonctionnalité variant de 1,52 à 1,55, un Tg d'environ  $-70^{\circ}\text{C}$  et une viscosité de 2,3 Pa·s à  $50^{\circ}\text{C}$  (tableau III).

### 3.4 Préparation d'un diol ou triol copolyester à partir du dimère Empol 1014 ou du trimère Empol 1040 et de l' $\epsilon$ -caprolactone

#### Le diol:

On fait réagir 1,0 mole d' $\epsilon$ -caprolactone avec 0,1 mole du dérivé de l'oxyde de butylène de l'acide Empol dimérique 1014 (Emery Industries Inc.). La réaction est complète après 24 heures, à  $180^{\circ}\text{C}$ , sous atmosphère d'azote et en présence de 0,06% d'éthyl-2 hexanoate de plomb. Le produit obtenu a un équivalent hydroxyle de 1018 et un poids moléculaire moyen en nombre (Mvpo) de 1950. Il a une apparence cireuse à température ambiante et une viscosité de 0,66 Pa·s à  $50^{\circ}\text{C}$ . La température de transition vitreuse (Tg) est  $-70^{\circ}\text{C}$ .

#### Le triol:

On remplace le dérivé de l'oxyde de butylène de l'Empol dimérique 1014 par le dérivé hydroxylé de l'Empol trimérique 1040 dans le mélange décrit au paragraphe précédent et on obtient un triol qui possède un équivalent hydroxyle de 783 et un Mvpo de 2190. La viscosité de ce produit à  $20^{\circ}\text{C}$  est 10,1 Pa·s et le Tg,  $-68^{\circ}\text{C}$  (tableau IV).

### 3.5 Préparation de diols copolyesters à partir de deux lactones

L'ester monocyclique formé d'un anneau à 7 chaînons, l' $\epsilon$ -caprolactone, est copolymérisé à  $180^{\circ}\text{C}$ , sous atmosphère d'azote, en présence de 0,1% de titanate de tétraoctylène glycol avec une lactone à 6 chaînons, la  $\delta$ -valérolactone et deux lactones pentagonales respectivement, la  $\gamma$ -butyrolactone et la  $\gamma$ -valérolactone.

NON CLASSIFIE

8

TABLEAU III

Propriétés des diols copolyester-amines

$\epsilon$ -caprolactone: 1,0 mole

EHPb:  $\delta$ thyl-2 hexanoate de plomb

Essai	Monomère	Catalyseur EHPb	N° acide	OH	Eq.	Mvpo	Viscosité à 50°C	T <sub>g</sub>	
	Nom								Mole
4	Polyesteramine (N8)	0,05	0,06	5,6	0,420	1 920	2 920	2,33	-71
8	Méthyl-N diéthanolamine	0,059	0,1	1,4	0,945	1 030	1 600	(solide)	-74

TABLEAU IV

Propriétés des diols ou triols copolyesters dérivés  
des produits Empol et de l' $\epsilon$ -caprolactone

$\epsilon$ -caprolactone: 1,0 mole

EHPb:  $\delta$ thyl-2 hexanoate de plomb (0,06%)

Essai	Monomère	N° acide	OH	Eq.	Mvpo	Viscosité (°C)	T <sub>g</sub>	
	Nom							Mole
5	Empol 1014B0	0,1	3,3	0,923	1 020	1 950	0,69 (50)	-72
6	Empol 1014B0	0,1	3,8	0,961	1 020	1 920	0,63 (50)	
7	Empol 1040B0	0,1	1,0	1,26	780	2 190	10,1 (20) 1,14 (50)	-68

Alors que la  $\delta$ -valérolactone copolymérise facilement avec l' $\epsilon$ -caprolactone pour donner un solide, les lactones pentagonales sont difficilement polymérisables seules; cependant, en présence de l' $\epsilon$ -caprolactone, ces deux lactones entrent suffisamment dans le copolyester pour abaisser la viscosité à 50°C. Le Niox Polyol PCPC230 est solide à 50°C contrairement aux copolyesters qui sont liquides à cette température. (voir tableau V).

### 3.6 Préparation de copolyesters à partir d'un mélange d'anhydride de diacide et d' $\epsilon$ -caprolactone

On chauffe à 180°C sous atmosphère d'azote un mélange d' $\epsilon$ -caprolactone (1,0 mole) et d'anhydride de l'acide cyclohexanedicarboxylique-1,2 (cis) (1,0 mole) en présence de glycol d'éthylène (0,12 mole) et de titanate de tétraoctylène glycol comme catalyseur (0,1% en poids des monomères). L'acidité du produit reste très élevée: 142,3. La viscosité est de 0,29 Pa.s à 50°C et le poids moléculaire par tonométrie est de 878.

### 3.7 Préparation d'un diol terpolyester à partir d'un anhydride, d'un époxyde et d' $\epsilon$ -caprolactone

Un mélange d'époxyde (1,0 mole), d'anhydride d'acide dicarboxylique (1,0 mole) et d' $\epsilon$ -caprolactone (1,0 mole) est chauffé dans un autoclave à 140-180°C sous atmosphère d'azote en présence de catalyseur (TOGT, DBSnDL ou EHPt 0,1% en poids des monomères) et de cocatalyseur (glycol d'éthylène 0,12 mole). On détermine le nombre acide et le nombre hydroxyle. Un mélange équimoléculaire d'époxyde et d'anhydride donne un nombre acide élevé et un polymère possédant des groupes carboxyles terminaux, alors qu'un excès d'époxyde donne un nombre acide bas et un polymère avec groupes hydroxyles terminaux (voir tableau VI). Le polymère obtenu par la réaction d'un excès d'éther phénylglycidique, de l'anhydride cyclohexanedicarboxylique-1,2 (cis) et de l' $\epsilon$ -caprolactone, soit le polycaprolactone-co-phenoxypropylène cyclohexylène-1,2 dicarboxylate est un seul produit (courbe 22, fig. 2), alors que le polymère obtenu à partir de AGE, PTA et de l' $\epsilon$ -caprolactone, soit le polycaprolactone-co-allyloxy-3 propylène-1,2 méthylsuccinate est un mélange de deux produits d'après les courbes obtenues par CPC (courbe 33, fig. 2).

Les essais rapportés au tableau VI et employant différents monomères ont donné des copolymères de poids moléculaire et de fonctionnalité variables.

NON CLASSIFIE  
10

TABLEAU V

Propriétés des diols copolyesters provenant de deux lactones

ε-caprolactone: 1 mole;  
éthylène glycol 0,12 mole;  
TOGT: 0,1% en poids

Essai	Monomère	N° acide	OH	Eq.	M <sub>vpo</sub>	Viscosité (50°)	Tg
	Nom	Mole	mg KOH/g	mEq./g		Pa.s	°C
18	λ-butyrolactone	0,74	2,07	1,24	783	1 180	0,49
19	λ-valérolactone	1,0		1,69	590	960	-74
20	λ-valérolactone	1,0	4,89	1,76	539		-78

TABLEAU VI

Propriétés des polyesters terpolymères

Essai	Monomère		Catalyseur 0,1%	Groupe terminal	N° acide	OH	Eq.	M <sub>v</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>vpo</sub>	Viscosité		Tg
	Nom	Proportion molaire									Pa.s	°C	
			Nom	mg KOH/g							20°C	50°C	
22	PGE-ACHD-ε-CL	1:1:1	TOGT	COOH	23,8		2 350	2770	1750	1680		114	-5
23	PGE-MEA-ε-CL	1:1:1	TOGT	COOH	29		1 930			1550		7,24	-22
24	PGE-MGA-ε-CL	1:1:1	TOGT	COOH	19		2 940				172	0,95	-26
25	PGE-PTA-ε-CL	1:1:1	TOGT	COOH	21,6		2 600	3140	1557	1690	219	9,6	-21
26	PGE-PIA-ε-CL	1:1:1	TOGT	COOH	27,8		2 010				298	9,03	
27	PGE-PTA-ε-CL	1:1:1	DBSnDL	COOH	21,1		2 650				538	1,0	
28	PGE-PTA-ε-CL	1,5:1:1	TUGT	OH	0,49					1500	323	11,3	
29	PGE-PTA-ε-CL	1,5:1:1	DBSnDL	OH	0,45					1660	357	12,2	-19
30	PGE-PTA-ε-CL	1,5:1:1	BNPb	OH	0,15					1610	284	9,3	
31	BCH-PTA-ε-CL	1:1:1	DBSnDL	COOH	69,1		810				185	7,79	
32	BCH-PTA-ε-CL	1,5:1:1	TOGT	COOH	22,8		2 460	1948	1029		580	14,5	-18
33	AGE-PTA-ε-CL	1:1:1	TOGT	OH	2,3	0,792	1 200	29270	3009	2100	21,6	2,3	-53
34	PGE-PA-ε-CL	1:1:1	TOGT	COOH	37,3		1 500					76,3	
35	AGE-PTA-ε-CL	1:1:1	TOGT	OH	2,9	0,926	1 070			1840	17,9	2,26	
36	AGE-PTA-ε-CL	1,5:1:1	TOGT	OH	3,1	1,27	750			1650	20,0	1,79	
143	PO-MEA-ε-CL	1,5:1:1	TOGT	OH	11,4	1,03	973			800	8,5		
147	BO-ACHD-ε-CL	1,5:1:1	TOGT	OH	0,83	1,65	600			870	39,5		

3.8 Préparation d'un diol copolyester en bloc à partir d'un diacide, d'un diol et d'un polycaprolactone dihydroxylé

Un mélange de diol (1,2-propanediol, 1,0 mole), d'acide dicarboxylique (adipique, sébacique, 2,0 moles) et de diol polycaprolactone (Niax Polyol PCP0530, 1,0 mole) est chauffé à 200-225°C sous atmosphère d'azote en présence de catalyseur (TOGT, 0,1%) jusqu'à élimination complète de l'acide. On évapore les monomères résiduels par chauffage sous pression réduite. On détermine le contenu en acide résiduel, la concentration du groupe hydroxyle, le poids moléculaire par tonométrie et chromatographie sur gel perméable, et la viscosité. Les résultats sont donnés au tableau VII (essais 52 et 53) et à la fig. 2.

3.9 Préparation d'un diol copolyester séquencé à partir d'un diacide, d'un diol et d'ε-caprolactone

Un mélange de diol (Propanediol-1,2, butanediol-1,2 ou méthyl-3 pentanediol-1,5, 1,1 mole) d'acide dicarboxylique (adipique, sébacique, 1,0 mole) et d'ε-caprolactone (1,0 mole) est chauffé à 200-250°C sous atmosphère d'azote en présence de catalyseur (TOGT). On évapore les produits volatils par chauffage sous vide à 225°C. On mesure l'étendue de la réaction par la détermination du groupe acide et de la quantité d'ε-caprolactone non polymérisée. On détermine la concentration hydroxyle, la masse moléculaire par tonométrie et chromatographie sur gel perméable et la viscosité (voir tableau VII, essai 54 et suivants et fig. 2).

3.10 Préparation de liants polyuréthanes à partir du diol copolyester Empol 1014B0/ε-CL et du triol copolyester Empol 1040B0/ε-CL

Un élastomère a été fait à partir de R45M (marque de commerce d'un polybutadiène vendu par Arco Chemical Corp.) pour fin de comparaison. Ce produit est transformé en polyuréthane élastomérique par réaction avec un diisocyanate. Les propriétés mécaniques sont données au tableau VIII (essais 45, 46, 47, 48). Les élastomères copolyesters ont une énergie comparable à celle des polybutadiènes.

3.11 Préparation de liants polyuréthanes à partir du diol terpolymère, du triol polycaprolactone et de diisocyanate

Un mélange du diol terpolymère (AGE/PA/ε-CL) et du triol Niax Polyol PCP0300 est réticulé avec un diisocyanate. Un mélange de Niax Polyol PCP0240 et de PCP0300 a été cuit avec le même isocyanate pour fin de comparaison. On obtient avec le diol terpolymère (essai 49 et suivants, tableau VIII) un élastomère qui a des propriétés similaires à celles provenant des polybutadiènes.

NON CLASSIFIE  
12

TABLEAU VII  
Diols copolyesters

Essai	Monomère	t max.	Temps h	N° acide mg. KOH/g	p <sup>0</sup> OH meq/g	Eq. OH	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	Hypo	Viscosité
		°C								à 20°C Pa·s
52	PCP 530, PG, AA	220	77	0,71	1,71	590				3,0
53	PCP 530, PG, AA	195	30	2,5						39,7
54	e-CL, Po, AA	230	90	0,39	0,22	4 550	16 350	9 090		229,0
55	e-CL, PG, AS	225	80	0,41	0,95	1 050	4 580	2 900	1 920	9,0
56	e-CL, PG, AS	250	140	0,54	0,440	2 270	11 800	6 870	3 270	52,8
57	e-CL, PG, AS	220	150	0,60	0,338	2 960	15 410	8 630	4 390	120,0
71	e-CL, PG, EMPOL 1014	220	120	0,51	0,161	6 210	24 090	12 630		329
78	e-CL, BD15, AS	220	140	1,16	0,432	2 210	8 490	5 170	2 160	28,4
113	e-CL, BD15, AS	220	140	0,35	0,427	2 340	12 260	6 820	2 740	88,4
79	e-CL, MSP15, AS	220	140	0,65	0,830	1 200	6 130	3 830	1 810	7,94
119	e-CL, MSP15, AS	215	140	1,3	1,02	979	4 170	2 830	1 480	7,85
113	0,5 e-CL, BD15, AS	220	150	5,8	1,0	940			1 060	4,93
135	0,5 e-CL, MSP15, AS	225	150	0,76	1,01	990				7,03

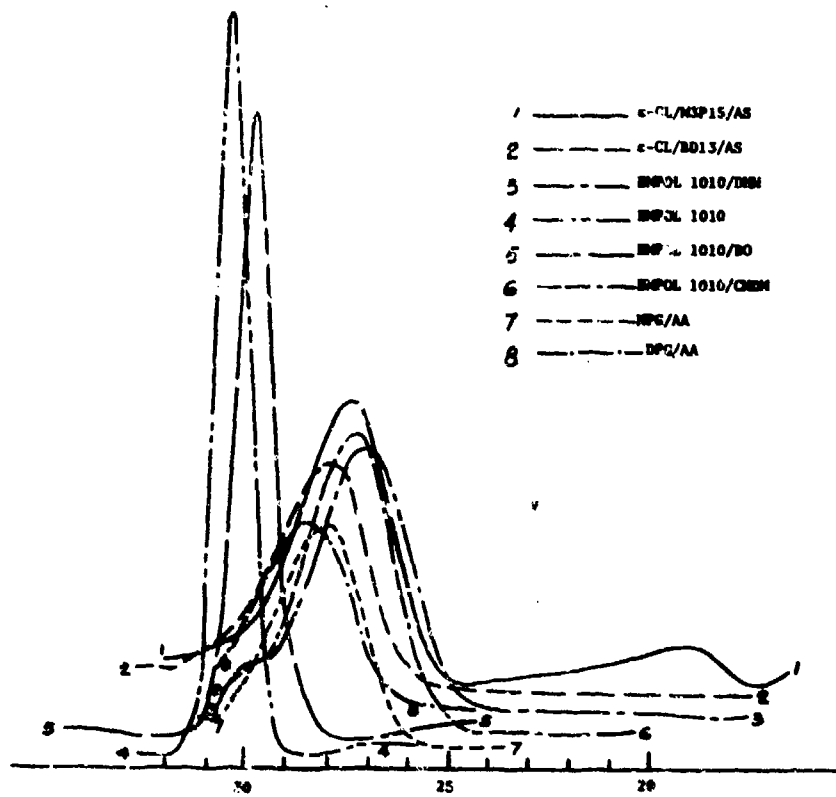


FIGURE 2 - Courbe GPC des diols copolyesters

### 3.12 Préparation de liants polyuréthanes à partir des diols copolyesters séquencés et de l'isonate 901

Les diols copolyesters obtenus à partir de l' $\epsilon$ -caprolactone, de l'acide sébacique et des diols (propylène, butanediol-1,3) sont réticulés avec l'isonate 901. Pour être utilisé dans un liant pour propergol, un polymère doit avoir une viscosité de préférence inférieure à 200 Pa·s à 20°C et une fonctionnalité voisine de 2. Les diols copolyesters provenant du propanediol-1,2 du butanediol-1,3, de l'acide sébacique et de l' $\epsilon$ -caprolactone possèdent des viscosités variant de 4,9 à 229 Pa·s (essai 54 et suivants, tableau VII et fig. 1). Ces polymères donnent avec l'isonate 901 des liants très résistants (tableau VIII).

### 3.13 Préparation des propergols

Au mélange de diol copolyester et de plastifiant, on ajoute l'aluminium, le perchlorate d'ammonium et enfin le diisocyanate au cours d'une période de 3 heures en malaxant à une température de 60°C sous vide.

Le mélange de diol et triol copolyesters obtenus aux essais 5,6 et 7 a servi à la préparation des propergols (essais 80 et 81, tableau IX). Grâce à leur faible viscosité et leur compatibilité avec le pélargonate d'isodécyle les deux liants copolyesters, le polycaprolactone-co-propylène sébacate et le polycaprolactone-co-méthyl pentadiène sébacate (essais 69,93,102,104 et 105) donnent des propergols contenant 88% de solides. Les propriétés mécaniques sont supérieures à celles obtenues avec les diols polycaprolactones (tableau IX).

## 4.0 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Quelques synthèses de diols copolyesters ont été faites dans le but d'obtenir des polymères peu visqueux et compatibles avec les plastifiants choisis. Nous décrivons ici quelques tentatives et rapportons les succès obtenus.

### 4.1 Les diols copolyesters-éthers

L'introduction d'un polyoxypropylèneglycol dans la chaîne polyester de l' $\epsilon$ -caprolactone produit l'effet recherché, soit l'amélioration de la flexibilité à basse température (20). Nous avons plutôt utilisé un époxyde comme comonomère de l' $\epsilon$ -caprolactone et obtenu ainsi un polyester-éther en bloc de la structure probable suivante, en particulier avec le DER 732 (le diol polycaprolactone-co-oxypropylène):

NON CLASSIFIE

14

TABLEAU VIII

Propriétés mécaniques des polyuréthanes à partir des diols copolyesters et terpolymères

Poids équivalent de R45M (Lot 006121): 1 420 g;

Temps de cuisson: jusqu'à dureté constante;

Température de cuisson: 60°C;

Pélargonate d'isodécyle: 25% du liant;

Rapport équivalent de diol à triol: 1,0;

\*Le mélange PCP 0240/PCP 0300 ne contient pas de pélargonate d'isodécyle (IDP)

Essai	Diol Nom	Triol Nom	Diisocyanate		$\sigma_L$ MPa	$\epsilon_m$ cm/cm	E MPa	Energie J
			Nom	Mole				
45	R45M		DDI	1,0	0,223	3,72	0,13	0,51
46	Empol 1014BO/e-CL	Empol 1040BO/e-CL	IPDI	1,0	0,167	7,88	0,037	0,52
47	Empol 1014BO/e-CL	Empol 1040BO/e-CL	IPDI	1,25	0,321	2,50	0,209	0,41
48	PCP 0 240	PCP 0 300	IPDI	1,00	11,7	7,50	8,43	31,4
49	AGE, PTA, e-CL (essai 33)	PCP 0 300	IPDI	1,00	0,404	1,35	0,344	0,21
44	PG, AS, e-CL (essai 41)		Isonate 901	0,80		8,20		
66	e-CL, PG, AS, (essai 57)		Isonate 901	0,80	0,260	15,9	0,20	0,87
86	e-CL, BD, AS, (essai 78)		Isonate 901	0,80	0,088	4,8	0,33	0,17
117	e-CL, BD, AS, (essai 113)		Isonate 901	1,20	0,330	3,7	0,19	0,59
147	e-CL, BD, M/PD (essai 137)		Isonate 901	1,20	0,306	3,8	0,11	0,40

TABLEAU IX

Propriétés mécaniques de prépolymères copolyesters et terpolyesters

Empol 1014 BO/e-CL: 0,5 mole; Empol 1040 BO/e-CL: 0,5 mole;

Poids équivalent d'hydroxyle sur isocyanate: 1,0; Temps de cuisson

jusqu'à dureté constante; Température de cuisson: 60°C; Solides:

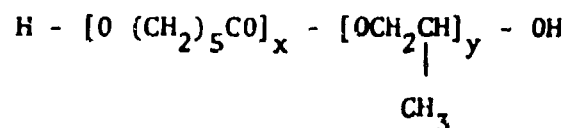
88% (79% AP de 400,200 et 17 um dans le rapport en poids respectivement

de 1,7/2,7/1,0 et 18% de AL N-15; Pélargonate d'isodécyle: 25% de

l'élastomère.

Essai	Prépolymère	Diisocyanate Nom (mole)	$\sigma_m$ MPa	$\epsilon_m$ cm/cm	E MPa	Energie J
80	e-CL/Empol 1014BO et e-CL/Empol 1040BO	IPDI	0,383	0,113	9,64	0,29
81	e-CL/Empol 1040BO	DDI	0,346	0,06	9,60	0,12
69	Diol e-CL/PG/AS (No 57)	Isonate 901	0,408	0,087	9,60	0,31
102	Diol e-CL/MSP15/AS (No 79)	Isonate 901	0,231	0,118	2,50	0,20
93	Diol e-CL/MSP15/AS (No 79)	IPDI(1)	0,188	0,192	2,80	0,34
104	Diol e-CL/MSP15/AS (No 119)	Isonate 901 (0,8)	0,199	0,087	2,43	0,122
105	Diol e-CL/MSP15/AS (No 119)	IPDI(1,2)	0,352	0,124	6,15	0,66





Les diols polyesters-éthers synthétisés à partir des époxydes et de l' $\epsilon$ -caprolactone possèdent des propriétés physiques attrayantes, mais ont une fonctionnalité (Mvpo/équivalent) trop basse pour donner des élastomères avec les isocyanates.

#### 4.2 Les diols copolyesters-amines

L'emploi de méthyl-N diéthanolamine ou du polyestersamine N-8 (formé de l'acide sélacique et du méthyl-N diéthanolamine) comme initiateur de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone a donné des polyestersamines à terminaisons hydroxyles qui sont solides à 50°C.

#### 4.3 Les diols ou triols copolyesters obtenus à partir des diols ou triols dimériques et de l' $\epsilon$ -caprolactone

La copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone et de l'Empol 1014E0 ou de l'Empol 1040B0 (dérivé de l'oxyde de butylène et du dimère Emery Empol 1014 ou trimère Emery Empol 1040) donne un diol ou un triol copolyester liquide.

Le diol copolyester dimère-caprolactone et le triol trimère-caprolactone sont moins visqueux que l'homopolyester du caprolactone et ont une fonctionnalité voisine de 2 pour le diol, ou 3 pour le triol. Le mélange égal de ces deux produits et l'addition de 25% en poids de pélargonate d'isodécyle donnent avec les isocyanates un polyuréthane qui a été utilisé dans les liants et les propergols solides.

#### 4.4 Les diols copolyesters obtenus à partir de deux lactones

La copolymérisation de deux lactones de structures différentes a été étudiée en premier lieu (21-25). La synthèse copolyester à partir de l' $\epsilon$ -caprolactone avec le  $\gamma$ -butyrolactone ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ) ou

le  $\gamma$ -valérolactone ( $\text{O-HC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}$ ) en présence du catalyseur

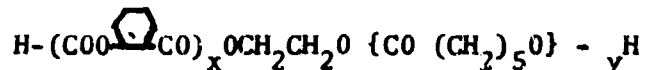
cationique, le titanate de tétraoctylène glycol et du cocatalyseur, le glycol d'éthylène, sous une pression de 0,7 MPa démontre qu'une faible

proportion de ces lactones entre dans le copolymère. Par contre, une lactone formée d'un anneau à six chaînons, la  $\delta$ -valérolactone semble copolymériser avec l' $\epsilon$ -caprolactone dans les mêmes conditions. Ce produit est toutefois aussi cristallin que l'homopolymère du caprolactone et fond à une température supérieure à 50°C.

Rien ne semble indiquer que la  $\gamma$ -butyrolactone ou la  $\gamma$ -valérolactone polymérisent. Les copolymères de ces lactones avec l' $\epsilon$ -caprolactone donnent des produits de viscosité légèrement plus basse que le diol polycaprolactone, mais de fonctionnalité (Mvpo/équivalent) trop faible pour être utilisés dans les polyuréthanes.

#### 4.5 Les copolyesters des anhydrides et de l' $\epsilon$ -caprolactone

On peut aussi empêcher cette tendance à durcir en formant les copolyesters de l' $\epsilon$ -caprolactone et des anhydrides des diacides. Parmi les quelques anhydrides étudiés, tels l'anhydride méthylglutarique (MGA), l'anhydride méthylsuccinique (MSA) ou l'anhydride cyclohexane dicarboxylique-1,2 (cis) en présence de glycol d'éthylène comme cocatalyseur, seul le dernier donne un liquide possédant une viscosité basse. Ces copolyesters ont la structure probable suivante:

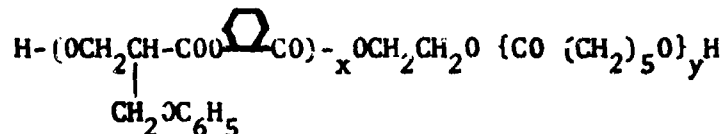


Selon toute vraisemblance, le groupe méthyle ou cyclohexyle dérange suffisamment la symétrie de la chaîne polyester pour prévenir la cristallisation; à température ambiante ce produit est liquide. En outre, il ne possède pas exclusivement des groupements hydroxyles et la teneur en groupements acides est très élevée.

La copolymérisation d'un anhydride et de l' $\epsilon$ -caprolactone donne un polymère avec groupes carboxyles terminaux; la formation d'élastomères à partir de ces produits n'a pas été étudiée.

#### 4.6 Les diols copolyesters obtenus à partir des époxydes, anhydrides de diacides et d' $\epsilon$ -caprolactone

La réaction d'un éther cyclique avec un anhydride cyclique forme un polyester (26-29). Une nouvelle famille de copolyesters obtenue à partir d'un mélange d' $\epsilon$ -caprolactone, d'éther cyclique et d'anhydride cyclique en présence du glycol d'éthylène et d'un initiateur tel que le titanate du tétraoctylène glycol, donne le diol copolyester de structure probable suivante, comme par exemple, le diol polycaprolactone-co-phénoxy-3 propylène-1,2 cyclohexène dicarboxylate:



Ces copolyesters possèdent une structure qui tend à prévenir la cristallisation et, par conséquent, ils sont liquides à température ambiante. Alors que l' $\epsilon$ -caprolactone polymérise en bloc et que sa vitesse de polymérisation est indépendante de la concentration de ce monomère, la vitesse de polymérisation du second monomère est fonction de la vitesse de condensation de l'anhydride avec l'époxyde.

L'emploi d'un excès d'époxyde favorise la formation de diols, l'acidité restant élevée lorsque les monomères sont en équivalence. Par contre, cet excès d'époxyde favorise aussi dans certains cas, comme par exemple avec l'emploi de l'éther allylglycidique, la formation d'homopolymère. La présence de produits secondaires dans le diol polycaprolactone-co-allyloxy-3 propylène-1,2 methyl succinate est démontrée par l'existence de deux pics en GPC (essai 33, fig. 2). Ce produit possède une viscosité faible, une fonctionnalité voisine de 1.8 (essai 33, tableau VI) et fournit des polyuréthanes avec différents isocyanates.

#### 4.7 Les diols copolyesters obtenus à partir des diols, diacides et de l' $\epsilon$ -caprolactone (ou de diol polycaprolactone)

La réaction d'un mélange de diacide, de diol et d' $\epsilon$ -caprolactone en présence d'un catalyseur à 220-260°C donne un diol copolyester séquencé alors que l'emploi de diol polycaprolactone à la place de l' $\epsilon$ -caprolactone dans le même mélange donne un diol copolyester en bloc.

L'homopolymérisation des époxydes nous a amenés à utiliser le mélange de diols et de diacides plutôt que des époxydes et des anhydrides. L'estérification se produit à une température plus élevée (220-250°C) et la réaction de copolymérisation avec l' $\epsilon$ -caprolactone est très lente. Cependant, les diols copolyesters obtenus ont une acidité très basse ce qui permet de supposer une estérification à peu près complète après 100 heures. Les diols copolyesters formés à partir de l'acide sébacique sont moins visqueux que ceux fournis par l'acide adipique. Le diol polycaprolactone-co-propylène sébacate séquencé (essais 55, 56 et 57) possède une viscosité variant de 9 à 120 Pa.s dépendant du degré de condensation. Le diol polycaprolactone-co-méthyl-3 pentadiène-1,5 sébacate possède une viscosité (variant de 7,8 à 1,4 Pa.s entre 20 et 50°C) très proche de R45HT (voir fig. 1). Les valeurs de  $M_w$  et  $M_n$

déterminées par GPC sont plus élevées que la masse  $M_{vpo}$  obtenue par tonométrie (tableaux VI et VII). On doit faire observer que la masse moléculaire déterminée par tonométrie est très fortement abaissée par la présence du tétraoctylèneglycol.

#### 4.8 Les liants polyuréthannes

Le mélange du dimère-caprolactone et du trimère-caprolactone avec les diisocyanates donne des élastomères de propriétés comparables à celles obtenues avec le R45M. Par contre le mélange de diol et de triol polycaprolactone commercial donne un polyuréthane beaucoup plus résistant. Les élastomères obtenus à partir du diol polycaprolactone-co-propylène-1,2 sébacate (ou du diol polycaprolactone-co-butylène-1,3 sébacate ou du diol polycaprolactone-co-méthyl-3 pentadiène-1,5 sébacate) et de l'isonate 901 possèdent des propriétés physiques attrayantes et sont de plus compatibles avec les plastifiants conventionnels (IDP, DEHA, DOA, etc). Des élastomères furent aussi obtenus avec les diols copolyesters formés à partir des époxydes, des anhydrides et de l' $\epsilon$ -caprolactone (essais 49 et 147, voir tableau VIII).

#### 4.9 Les propergols

Quelques-uns seulement des copolymères de synthèse ont été utilisés dans les propergols solides. Seuls les diols copolyesters Empol dimère- ou trimère-co-polycaprolactone, propylènesébacate, butylènesébacate et méthyl pentadiènesébacate-co-polycaprolactone sont compatibles avec les plastifiants et ont une fonctionnalité assez élevée et une viscosité assez basse, ce qui permet d'incorporer jusqu'à 88% de solides (voir tableau IX).

NON CLASSIFIE

19

## 5.0 CONCLUSIONS

Ce document a rapporté la synthèse de divers diols copolyesters et l'essai des produits moins visqueux dans les propergols solides.

Nous avons préparé un nouveau diol (ou triol) copolyester à partir de l'acide dimère Emery Empol 1014 (ou trimère Emery Empol 1040) modifié avec l'oxyde de butylène et copolymérisé avec l' $\epsilon$ -caprolactone.

Une autre famille de diols copolyesters a été obtenue à partir de trois monomères, d'un éther cyclique, d'un anhydride de diacide et de l' $\epsilon$ -caprolactone. Ces prépolymères possèdent différents substituents le long de la chaîne polymérique, et des viscosités variées.

D'autres diols copolyesters ont été préparés à partir de diols, de diacides et d' $\epsilon$ -caprolactone en présence du titanate de tétraocylèneglycol comme catalyseur.

Ces différents diols copolyesters ont des viscosités variant de 4,9 à 120 Pa.s à 20°C. La viscosité varie avec le diol utilisé au départ et la proportion d' $\epsilon$ -caprolactone employée dans la préparation du diol copolyester. Quelques-uns de ces produits sont moins visqueux que le R45HT ( $\approx 10$ Pa.s) et peuvent être utilisés avantageusement dans les liants pour propergols qui contiennent jusqu'à 88% de solides. De plus ces copolyesters sont compatibles avec les plastifiants esters, contrairement aux diols caprolactones qui sont miscibles seulement avec les plastifiants nitrés.

Quelques éprouvettes de propergol ont été préparées avec le prépolymère Empol 1014B0/1040B0, avec le polycaprolactone-co-propylène-1,2 sébacate et avec le polycaprolactone-co-méthyl-3 pentadiène-1,5 sébacate.

6.0 BIBLIOGRAPHIE

1. Smith Clifford D., "A Case Flexible Ester-Urethane Polymer" I and IC Product Res. and Dev., Vol. 4, pp. 9-15, 1965.
2. Hostettler, Fritz (to Union Carbide Corp.) U.S. 2,933,477, April 19, 1960.
3. Cherdron, Harold, Ohse, Hellmut and Korte, F., "The Polymerization of Lactones. I. Homopolymerization of 4-, 6- and 7- Membered Lactones with Cationic Initiators", Makromol. Chem. 56, pp. 179-186, 1962.
4. Thomas, C.R., "The Formation of Polyesters and Polyurethane Foams from Lactone Monomer", U.K. Energy Authority, At Weapons Res. Estab., Rept AWRE 0-93-64, 1964.
5. Magnus, G., "Poly- $\epsilon$ -Caprolactone based Urethans", Rubber Age 97, pp. 86-93, 1965.
6. Hostettler, F. and Lombardi, F.G., "Polyurethane Elastomers from Polyesters containing Hydroxyl End Groups", Fr. Demande 2,004, 564, 22 November 1969.
7. Baeder, E. and Rohe, L., "Possible Branched Polyester-polyols from Lactones", Ger. Offen. 1,955,648, 27 May 1971.
8. Stamicarbon, N.V., "Hydroxyl-Terminated Polyesters Prepared Using Bimetallic Alkoxide Catalysis", Neth. Appl. 7,003,377, 9 September, 1971.
9. Cook, W.H., Hostettler, F. and Lombardi, F.G., "Polyester Polyol", Ger. Offen. 1,996,166, 11 November 1971.
10. Jenkins, V.F. and Beeken, M.J., "Polymerization of Lactones", Brit. 1,262,102, 2 February 1972.
11. Kincaid, H.S., Hostettler, F. and Vinegard, Harry, (Union Carbide Corp.), "Ethylenically Unsaturated, Hydroxy-containing Lactone Polymers", U.S. 2,654,347, 4 April 1972.
12. Bode, G.L. et Koieske, J.V., "Lactone Polymerization and Polymer Properties", J. Macromol. Sci. Chem. A6 Vol. 6, pp. 1109-1144, 1972.

NON CLASSIFIE

21

13. Smith, Clifford D., "Rigid Urethane Foams from  $\epsilon$ -Caprolactone Polyester", I and EC Product Res. and Dev., Vol. 2, pp. 27-31, 1963.
14. Ward, R.J., "Urethane Adhesives based on Caprolactones Polyols", Adhes. Age 13, pp. 26-32, 1970.
15. Magnus, G., Dunleavy, R.A. and Critchfield, F.E., "Stability of Urethan Elastomer in Water, Dry Air and Moist Air Environments", Rubber Chem. Tech. 39: pp. 1328-1337, 1966.
16. Nakahara, Y. et Ichikawa, K., "Linear Polycaprolactone Diols", Japan 72, 14, 737, 2 May 1972.
17. Jackson, F., Communication privée.
18. Tremblay, M., Perrault, G. and Duchesne, G., "Solid Propellants Containing Polyethers or Polyester Binders", Can. Pat. Appln. No. 233, 243, 1975.
19. Boivin, J.L. and Tremblay, M., "Curing System for Polybutadiene Propellants", Can. Pat. 891,962, 25 January 1972; U.S. 3,758,426, 11 September 1973.
20. Seeger, N.V. et al "Polyurethane Elastomers from Caprolactones Polyesters and Polyester-Ethers", 2nd E. Chem. 45, pp. 2538-2540, 1953.
21. Noshay, A. and Tobeson, J.L., "Epoxy-Modifier Block Copolymer", J. of Polym. Sci., Vol. 12, pp. 689-705, 1974.
22. Goodman, I., "Polymerization of Cyclic Esters and Lactones", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. XI, pp. 98-101, Interscience Publishers 1969.
23. Smith, P.I. and Comstock, L.R., "Hardenable Preparations from Mixtures of Ethylenic Unsaturated Polyesters, Copolymerizable Ethylenic Unsaturated Compounds and a Linear Polymer of Cyclic Esters", Ger. Offen. 2,015,252, 8 Oct. 1970.
24. Luna de Prada, J., "Polyurethanes", Ger. Offen. 2,231,785, 25 Jan. 1973.
25. Secfried, C.G. and Koleske, J.V., "Lactone Polymers, VI Glass-Transition Temperatures of Methyl-Substituted  $\epsilon$ -Caprolactones and Polymer Blends", J. Poly. Sci. Ed. 13: pp 851-856, 1975.

NON CLASSIFIE

22

26. Fisher, R.F., "Polyesters from Epoxides and Anhydrides", J. of Poly. Sci., Vol. 44, pp.155-172, 1960.
27. Fisher, R.F., "Polyesters from Epoxides and Anhydrides", Ind. Eng. Chem., Vol. 52, pp.321-323, 1960.
28. Hsieh, H.L., "Terpolymerization of Cyclic Ethers with Cyclic Anhydrides", J. Macromol, Sci. Chem. A7, pp.1525-1535, 1973.
29. Burba, C. and Griebisch, E., " $\epsilon$ -Caprolactone Copolyesters", Ger. Offen. 2,115,072, 5 Oct. 1972.